

*Ярема ТЕВТУЛЬ<sup>1</sup>, Василь ТКАЧ<sup>2</sup>*

## **КОРОЗИЯ МІДІ В ДЕЯКИХ ОРГАНІЧНИХ РІДИНАХ**

<sup>1</sup> *Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58002. E-mail: tevtul41@gmail.com*

<sup>2</sup> *Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля НАН України  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074*

*Yarema TEVTUL<sup>1</sup>, Vasyl TKACH<sup>2</sup>*

## **CORROSION OF COPPER IN SOME ORGANIC LIQUIDS**

<sup>1</sup> *Yu Fedkovych National University of Chernivtsi,  
2, Kotsiubynskoho Str., Chernivtsi, 58002, Ukraine. E-mail: tevtul41@gmail.com*

<sup>2</sup> *V. Bakul Superhard Materials Institute of NAS of Ukraine  
2, Avtozavodska Str., Kyiv, 04074, Ukraine*

### **ABSTRACT**

Deterioration of the fossil hydrocarbon resources causes rising interest towards different technologies of engine fuels and fuel admixtures production from renewable vegetable materials. Biodiesel, bioethanol, high-octane oxygen-containing admixture (HOCA) and universal liquid “Gamayun” are known as representatives of such products. On the other hand, it is known that the rape seed oil esters exhibit high corrosion activity while ethanol can cause damage to the fuel system sealants and other plastic car details. Copper plates are used as corrosion activity/resistance indicators in the gasoline corrosive activity tests. Therefore, it seems topical to investigate a process of copper corrosion in some bioliquids. This investigation was realized using AAS, potentiometry, polarimetry, conductometry, visible light spectroscopy, metal gloss measuring and SEM.

Following organic liquids were investigated for their corrosive activity: universal car liquid “Gamayun”, HOCA, raw rape oil, biofuel and rectified ethanol. Following experimental methods were employed to evaluate the copper corrosion intensity: conductometry and surface gloss measuring after contacting with the liquids. Mass changes during the process of corrosion and the maximal electric current density derived from polarization curves processing were used as quantitative characteristics of corrosion.

The empirical regression equations ( $R=A+Bt$ ) were built from the experimental data. The coefficient R was recovered from electric resistance of ethanol (during  $t = 328$  days), universal car liquid and rape seed oil (both for duration  $t = 169$  days). Then the coefficient B was taken as a parameter representing the copper corrosion rate. It was found that the corrosive activity decreased at the temperature  $293\pm 3$  K in the sequence rape oil – ethanol – biofuel – universal car liquid.

Some soluble compounds of copper are being formed during copper corrosion, which also affects light absorbance of the solutions. This result is seen particularly clear for the case of biofuel used as copper corrosion medium. Corrosion processes also affect surface gloss. The data related to the copper surface gloss changes are in good agreement with changes in the corrosion medium conductivity caused by corrosion of copper. For instance, lower corrosion rate in universal car liquid agrees with less significant changes in surface gloss of the copper samples treated in that liquid.

The products formed by corrosion are fixed strongly on the metal surface. It has been found that corrosion results in decrease of the surface content of copper while contents of oxygen and carbon were increasing. Mass loss of copper (% weight) was same as mass increment of carbon and oxygen. The greatest mass increments of the two latter elements were determined for the samples treated in biofuel.

The changes in the surface molar contents of carbon ( $\Delta v(C)$ ), oxygen ( $\Delta v(O)$ ) and copper ( $\Delta v(Cu)$ ) were found for copper samples treated in all above mentioned corrosion agents. Then the ratios  $\Delta v(C)/\Delta v(O)$  have also been calculated for HOCA, ethanol and biofuel (they were 4.0; 4.0 and 3.5 correspondingly). It is supposed that copper undergoes corrosion according to the electrochemical mechanism in all the liquids mentioned in this investigation.

**KEY WORDS:** *copper; universal car liquid; high-octane oxygen-containing admixture for gasoline; rape oil; biofuel; ethanol; corrosion.*

## ФОРМУЛЮВАННЯ ЗАВДАННЯ

Зменшення кількості викопних вуглеводневих речовин примушує людство звернути увагу на можливість виготовлення палив для двигунів внутрішнього згоряння та додатків до них з відновлюваної рослинної сировини. Такими моторними паливами й додатками до них є «біодизель», «біоетанол», високооктановий кисневомісний додаток (ВКД), рідина універсальна (РУ) «ГАМАЮН» тощо. Згадані біопалива і додатки до них продукують, як правило, з рослинної сировини першого покоління.

Існують перспективи виготовлення і використання біопалив із відновлюваних сировинних джерел – рослинних олій, твердої біомаси енергетичного землеробства, відходів виробництва цукру, цукрової тростини, кукурудзи тощо [1, 2]. Твердження, що альтернативні джерела енергії небезпечніші для екології і клімату Землі, ніж традиційні – нафта, природний газ і вугілля, дуже дискусійні [3]. Світові тенденції до збільшення використання відновлюваних джерел енергії, зокрема біопалива, незаперечні. Відомо, що естери ріпакової олії володіють значною корозійною активністю. Етанол у складі палива для автомобілів пошкоджуватиме ущільнюючі прокладки та інші пластичні деталі. Відомі факти корозії мідних деталей під час виробництва етилового спирту; мідні пластини застосовують для оцінювання корозійної активності бензинів. Це спонукає до дослідження руйнування міді в деяких органічних рідинах.

## МЕТОДОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

Для експериментальних досліджень корозії міді у деяких біорідинах застосовують методи атомно-абсорбційної спектроскопії, потенціометрії, поляризаційних залежностей, кондуктометрії, спектроскопії у видимій області спектру, вимірювання блиску металів, растрової електронної мікроскопії.

За результатами атомно-абсорбційної спектроскопії зразки міді М1 містять (mass. %): залізо < 0.01, кобальт < 0.01, цинк – 0.024, нікель < 0.01, решта – мідь.

Для дослідження корозії міді застосовано такі рідини:

- рідина універсальна (РУ) для автомобілів «ГАМАЮН»; ТУ У24.6-00333380-006-2005. Рідина універсальна – це різновид зневодненого (99.85 %) біоетанолу, виготовленого із м'яси бурякової;
- високооктановий кисневомісний додаток (ВКД) до бензинів, призначений для використання у суміші з бензинами для збільшення їх октанового числа;
- ріпакова олія (РО) – сировина для виготовлення «біодизелю» [1]. Ріпакову олію використовують у харчовій промисловості й техніці. Ріпакова олія містить сполуки жирних кислот (у mass. %): пальмітинової (1,0...3,0), стеаринової (0,2...3,0), бегенової (0,6...2,5), лігноцеринової (0,5...2,0), олеїнової (15,0...32,0), лінолевої (13,0...25,0), ліноленової (7,0...10,0), ейкозенової (8,0...15,0) і ерукової (40,0...54,0).
- біопаливо (БП) із ріпакової олії;
- спирт етиловий ректифікований (ЕСП).

Якісне оцінювання руйнування міді в обраних рідинах здійснено, використовуючи методи кондуктометрії (дослідження електричного опору корозивних середовищ під час їх взаємодії із міддю) і контролю блиску поверхні зразків міді після їх контакту з біорідинами (для цього застосовано блискомір марки ФБ-2).

Кількісними характеристиками швидкості корозії слугували максимальна густина сили електричного струму (наприклад, в  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), визначена за результатами обробки поляризаційних діаграм, а також масова характеристика швидкості корозії:

$$[V_{\text{соп}}] = \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}.$$

Для досліджень корозивних середовищ в області спектру 220...1100 nm використано спектрофотометр СФ-46.

Для оцінювання складу продуктів корозії на поверхні металевих зразків застосовано растровий електронний мікроскоп (РЕМ) Zeiss EVO'50, укомплектований енергодисперсійним аналізатором INCA450.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вельми наглядним показником руйнування металу є значення електричного опору корозивного середовища ( $R$ , Ohm) та його зміна. Значення електричного опору етилового спирту  $R(\text{ЕСП})$  і біопалива  $R(\text{БП})$ , після їх контакту з міддю протягом 328 days, описують рівняннями  $R(\text{ЕСП}) = 1000000 - 2940,8 \cdot t$  і  $R(\text{БП}) = 750337 - 1292,7 \cdot t$  відповідно, де  $t$  – тривалість (day) контакту металу з корозивним середовищем. Під час перебування міді в рідині універсальній і ріпаковій олії протягом 169 days значення електричного опору рідин описуються рівняннями  $R(\text{РУ}) = 319041 - 1287,6 \cdot t$  і  $R(\text{РО}) = 756303 - 3142,4 \cdot t$  відповідно. Числові значення  $\Delta R/\Delta t$  застосовано для відносного оцінювання швидкості руйнування міді. За температури  $293 \pm 3$  К зменшення швидкості руйнування міді виявлено в такі послідовності середовищ: РО – ЕСП – БП – РУ.

Корозійне руйнування міді в обраних рідинах і утворення розчинних сполук Купруму призводить до зміни оптичної густини розчинів. Цей факт яскраво відображений у результатах корозії міді в біопаливі; чіткий максимум оптичної густини виявлено для довжин хвиль випромінювання  $680 \div 690$  nm.

Руйнування поверхні зразків призводить до зменшення їх блиску, і це використано для оцінювання корозійної тривкості міді. Після контакту міді протягом 169 days з РО, БП і РУ блиск поверхні металу зменшився на 85, 79 і 49 % відповідно. Наслідки контролю блиску поверхні міді, після її контакту з використаними рідинами і оцінка швидкості руйнування металу за результатами вимірювання значення електричного опору корозивного середовища узгоджуються між собою.

Для кількісного оцінювання швидкості корозії використано метод визначення густини максимального корозійного струму, а також масових втрат зразків металу. Наприклад, швидкість руйнування міді у ВКД і РУ дорівнює 10 і 20  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{year})$  відповідно. .

Продукти корозії міді за участі органічних рідин добре зчеплені з поверхнею металу. Протягом терміну спостереження (до 328 days) не відбулося відлучення продуктів корозії від металевої поверхні. Для визначення вмісту Купруму, Карбону, Оксигену, Алюмінію, Силіцію, Хлору, Кальцію, Хрому і Цинку у поверхневому шарі зразків міді застосовано растрову електронну мікроскопію (РЕМ). У процесі корозії у поверхневому шарі металу суттєво змінювався вміст Купруму, Карбону і Оксигену. Зміни вмісту інших згаданих вище елементів знаходяться в межах похибки методу. Аналіз результатів РЕМ дозволяє говорити, що продукти корозії містять фрагменти органічних сполук корозивних середовищ. За результатами РЕМ визначено зменшення на поверхні вмісту (mass. %) Купруму ( $-\Delta \text{Cu}$ ), а також збільшення вмісту Карбону ( $+\Delta \text{C}$ ) і Оксигену ( $+\Delta \text{O}$ ) внаслідок корозії металу. Встановлено, що зменшення вмісту (mass. %) Купруму в поверхневому шарі металу корелює зі збільшенням (mass. %) Карбону і Оксигену. Найбільші прирости вмісту Карбону і Оксигену виявлено після перебування зразків міді у біопаливі. Наприклад, після перебування міді протягом 328 days у біопаливі ( $+\Delta \text{C}$ ) = 32,3 mass. %, ( $+\Delta \text{O}$ ) = 12,5 mass. %, а ( $-\Delta \text{Cu}$ ) = 45,2 mass. %. Менші зміни вмісту Купруму, Карбону і Оксигену після контакту (328 days) міді з ВКД. Для ( $+\Delta \text{C}$ ) і ( $+\Delta \text{O}$ ) вони дорівнюють 11,7 і 3,8 mass. % відповідно, а ( $-\Delta \text{Cu}$ ) = 16,4 mass. %. Після перебування міді в етиловому спирті протягом 328 днів ( $+\Delta \text{C}$ ) = 4,9 mass. %, ( $+\Delta \text{O}$ ) = 1,7 mass. %, а ( $-\Delta \text{Cu}$ ) = 6,3 mass. %. Зменшення вмісту Купруму на поверхні міді корелює зі збільшенням вмісту Карбону і Оксигену.

За результатами РЕМ досліджень визначено зміни кількості Карбону ( $\Delta v(\text{C})$ ), Оксигену ( $\Delta v(\text{O})$ ) і Купруму ( $\Delta v(\text{Cu})$ ) у поверхневому шарі зразків металу, а також відношення  $\Delta v(\text{C})/\Delta v(\text{O})$ . Для поданих вище випадків перебування міді у ВКД, етиловому спирті і біопаливі значення  $\Delta v(\text{C})/\Delta v(\text{O})$  дорівнюють 4,0, 4,0 та 3,5 відповідно. На основі цих даних можливо висловлювати чисельні гіпотези щодо хімічного складу продуктів корозії міді. Ми не будемо на цьому зосереджувати свою увагу.

Корозійне руйнування відбувається за електрохімічним механізмом. Анодний процес призводить до утворення іонів купрум (II). Утворення купрум (I) малоймовірно, адже більшість сполук  $\text{Cu(I)}$  малорозчинні, а під час контакту міді з використаними рідинами утворюються розчинні сполуки, про що свідчать результати вимірювання електричного опору і оптичної густини розчинів.

Допущення щодо катодного і супутніх процесів зроблено такі. Якщо у короивному

середовищі є спирт етиловий, то можлива його самодисоціація і утворення етоксоній-аніону. Ймовірне каталітичне електрохімічне відновлення іонів Гідрогену, які сольватовані молекулою етилового спирту. Молекули спирту етилового і етоксоній-іони з купрум (II) іонами здатні утворювати комплексну сполуку  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4](\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ . Якщо після синтезу метилових естерів ріпакової олії і відокремлення від суміші гліцерину невелика частка цієї речовини залишиться у біодизельному паливі, то можлива взаємодія гліцерину з іонами купрум (II). Про ймовірність такого перетворення й утворення купрум гліцерату свідчать характерний блакитний колір розчину й наявність чіткого максимуму оптичної густини біопалива, після його контакту з міддю. Адсорбовані на поверхні металу атоми Гідрогену здатні приймати участь у реакціях відновлення подвійних зв'язків фрагментів хімічних сполук біодизельного палива – метилових естерів ненасичених кислот. За наявності у біодизельному паливі невеликої кількості води можливий гідроліз метилових естерів з утворенням кислот і метилового спирту. Ці продукти здатні приймати участь у хімічних перетвореннях, які згадано вище. За присутності в біопаливах розчиненого кисню і води можливе утворення солей купрум(II) з органічними кислотами, що також призводить до корозії міді.

### ВИСНОВКИ

За температур 291...296 К відбувається корозія міді у спирті етиловому, високооктановому кисневовмісному додатку, рідині універсальній, ріпаковій олії і біопаливі, виготовленому з ріпакової олії. Із використаних нами органічних рідин найбільшою корозійною активністю володіє ріпакова олія; малу корозійну здатність виявляють рідини універсальна і високооктановий кисневовмісний додаток. Продукти корозії міді у використаних середовищах добре зчеплені з поверхнею металу, зменшують її блиск, змінюють електричну провідність і оптичну густину рідин.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Вінклер І.А., Тевтуль Я.Ю. Екологічна безпека джерел енергії. – Львів: Новий Світ – 2000, 2012. – 276 с.
2. Біоенергетичні проекти: від ідеї до втілення / За ред. Р.Ю.Тормосова. – К.:ТОВ «Поліграф плюс», 2015. – 208 с.
3. Красінько В.О. Біоенергетика та охорона довкілля. – К.: НУХТ, 2013. – 88 с.