

Article citation info:

Bukrejewski P, Wardzińska D, Skolniak M. Corrosive properties of LPG and problems with their determination. The Archives of automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji. 2016; 74(4): 7-18, <http://dx.doi.org/10.14669/AM.VOL74.ART1>

Corrosive properties of LPG and problems with their determination

Właściwości korozyjne LPG oraz problemy w ich określaniu

**Paweł Bukrejewski¹, Dorota Wardzińska²,
Marta Skolniak³**

Przemysłowy Instytut Motoryzacji

Summary

The corrosiveness of gaseous fuels is a known and frequently encountered problem, but the methods employed to explore this issue not always lead to the obtaining of reliable results. This article presents results of interlaboratory comparisons carried out to verify the method of evaluation of the corrosiveness of liquefied petroleum gas (LPG) according to Standard PN-EN ISO 6251. The corrosiveness of LPG to copper was tested for four different samples of the LPG fuel.

Streszczenie

Problem korozyjnego oddziaływania paliw gazowych jest problemem znanym i często występującym, ale metody badań tego oddziaływania nie zawsze dają miarodajne wyniki. W artykule przedstawiono wyniki porównań międzylaboratoryjnych mających na celu weryfikację metody oceny oddziaływania korozyjnego LPG według normy PN-EN ISO

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Polska; e-mail: p.bukrejewski@pimot.eu

² Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Polska; e-mail: d.wardzinska@pimot.eu

³ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Polska; e-mail: m.skolniak@pimot.eu

6251. Badania działania korozyjnego na miedź zostały przeprowadzone dla czterech różnych próbek paliwa LPG.

Keywords: LPG, copper corrosion, degree of corrosion

Słowa kluczowe: LPG, korozja miedzi, stopień korozji

1. Wprowadzenie

Skroplony gaz węglowodorowy LPG (liquefied petroleum gas) jest najpopularniejszym w Polsce paliwem alternatywnym [3]. Zarówno w procesie produkcji, jak i transportu paliwo to narażone jest na oddziaływanie wielu niekorzystnych czynników. Szczególnie niebezpieczne dla jakości LPG są procesy przeładunkowe podczas jego transportu, podczas których na paliwo to mogą oddziaływać czynniki takie jak, woda czy związki siarki. Obecne w LPG zanieczyszczenia mogą powodować korozję materiałów konstrukcyjnych, z którymi kontakt ma LPG np. elementów układu paliwowego, zbiorników oraz instalacji przesyłowych. Powstające w procesach korozyjnych stałe produkty stanowią zanieczyszczenia mechaniczne. Te z kolei przedostając się z paliwem do gazowego systemu zasilania pojazdu mogą powodować uszkodzenia jego elementów [1, 6]. Skroplony gaz węglowodorowy LPG jest gazem składającym się głównie z alkanów, zawierających trzy lub cztery atomy węgla w cząsteczce, alkenów lub ich mieszaniny. Składniki te nie powodują korozji. W większości przypadków za zmiany korozyjne odpowiedzialne są występujące w LPG w wartościach śladowych związki siarki takie jak H_2S (siarkowodór), merkaptany, COS (siarczek karbonylu), siarka elementarna (w postaci cząsteczek pierścieniowych ośmioatomowych, C_8) oraz woda i tlen pochodzący z powietrza [1, 3, 6, 8]. Korozja różnych metali przebiega odmienne w zależności od rodzaju związku chemicznego zawierającego siarkę. Przykładowo szybkość korozji miedzi wywołanej siarką elementarną jest 3,7 razy wyższa niż szybkość korozji spowodowana merkaptanem etylowym (etanotiolem) [2]. Mogący pochodzić z procesów przeróbki siarkowodór (H_2S) ma właściwości korozyjne, szczególnie w obecności wody. Przeprowadzone badania dowodzą, że obecność siarkowodoru w LPG, już w stężeniu 5 ppm, powoduje zmiany na płycie miedzianej w postaci wielokolorowych, zielono-różowo-fioletowych produktów korozji. Produkty te to przede wszystkim siarczek miedzi (I) i siarczek miedzi (II). Obecny w LPG siarkowodór może zostać również utleniony do siarki elementarnej (S_8) [8]. W tym przypadku już przy stężeniu 5 ppm S_8 na powierzchni miedzi powstaje czarny nalot siarczku miedzi (II). Inaczej jest w przypadku siarczku karbonylu (COS), który w stężeniu do 100 ppm nie powoduje korozji płytek miedzianych, jednak w obecności wody hydrolizuje do H_2S i CO_2 , co może przyspieszyć procesy korozyjne. Dytlenek węgla (CO_2) w przedziale stężeń 10-1000 ppm w LPG również nie przyczynia się do wystąpienia zmian korozyjnych, jednak powyżej tego stężenia obserwuje się zmianę barwy miedzi na kolor zielonkawy. Co ciekawe, mieszanina związków siarki obecna w LPG, jest bardziej korozyjna niż każdy ze związków oddzielnie, nawet w przypadku gdy pojedynczy związek występuje w wyższych stężeniach [6, 8].

W świetle badań jakie prowadziła Inspekcja Handlowa na zlecenie Urzędu Ochrony Konkurencji i Konsumentów w 2015 roku wzrosła liczba stacji, na których stwierdzono nieprawidłowości podczas kontroli jakości sprzedawanego LPG. Przekroczenia dotyczyły dwóch parametrów: zawartości siarki oraz własnie korodującego działania na miedz [7]. Problem korozyjnego oddziaływania paliw gazowych jest problemem znanym i często występującym. Określenie oddziaływania korozyjnego LPG nie zawsze jest łatwe oraz jednoznaczne, co potwierdzają przedstawione w pracy wyniki badań międzylaboratoryjnych, organizowanych przez PIMOT. Porównania międzylaboratoryjne to badania, w których co najmniej dwa laboratoria wykonują badania i ocenę tego samego obiektu (próbki) zgodnie z wcześniej określonymi warunkami [4]. Celem badań, które przedstawiono w niniejszym artykule było porównanie otrzymanych przez uczestniczące w badaniach laboratoria wyników oraz weryfikacja przydatności metody oznaczenia oddziaływania korodującego LPG na miedz według PN-EN ISO 6251 [5].

2. Materiały i metodyka badań

Porównania międzylaboratoryjne przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy ISO 17043. W badaniach porównawczych LPG wzięło udział 8 laboratoriów. Każde z laboratoriów otrzymało do przebadania cztery próbki LPG (LPG/01, LPG/02, LPG/03 oraz LPG/04). Skład chemiczny poszczególnych próbek przedstawiono w tabeli 1. W tabeli 2 zebrano wybrane właściwości fizykochemiczne analizowanych próbek. Partie LPG do badań dobrano tak, aby charakteryzowały się różną klasą korozji. Każda próbka została pobrana do nowej 11-to kilogramowej butli wykonanej ze stali kwasoodpornej zgodnej z normą PN-EN ISO 4257:2004.

Próbki pobrano w drugiej połowie kwietnia. Termin zakończenia badań przez laboratoria wyznaczono na pierwszą połowę maja. Zgodnie z wymogami porównań międzylaboratoryjnych badanych partii LPG wykonano badania jednorodności i stabilności w czasie, których wyniki potwierdziły, że laboratoria otrzymały jednakowy materiał badawczy.

Tabela 1. Skład chemiczny próbek LPG

Składnik % (m/m)	Próbka			
	LPG/01	LPG/02	LPG/03	LPG/04
metan	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
etan	1,59	0,11	1,07	1,12
eten	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
propan	44,93	12,73	49,67	47,73
propen	1,03	34,53	6,41	3,9
n-butan	24,49	9,22	17,69	20,42
trans - 2 - buten	<0,1	6,5	0,96	0,57

cis - 2 - buten	<0,1	4,36	0,66	0,4
i-butan	27,72	21,63	22,26	25,09
1-buten	<0,1	5,88	0,87	0,52
i-buten	<0,1	4,93	0,41	0,24
1,3-butadien	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2-butadien	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
n-pentan	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
i-pentan	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Oznaczenie wykonywane wg normy PN-ISO 7941. Metoda ma zastosowanie do oznaczania tych składników LPG, których stężenia są wyższe od 0,1 %m/m. Metodę można stosować przy analizie propanu, butanu i ich handlowych mieszanin zawierających nasycone i nienasycone węglowodory od C2 do C5 włączając metan.

Tabela 2. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych próbek

	Rodzaj badania	LPG/01	LPG/02	LPG/03	LPG/04
1	Liczba oktanowa motorowa, MON	94,3	86,9	93,4	93,8
2	Temperatura, w której względna prężność par jest nie mniejsza niż 150 kPa; Określenie gatunku	-10,A	-10,A	-10,A	-10,A
3	Względna prężność par w temp. 40°C	971,7	982,8	1049,6	992,1
4	Badanie działania korodującego na miedzi (1h w temp. 40°C)	klasa 2	klasa 1	klasa 1	klasa 3

Liczba oktanowa motorowa próbki obliczana jest na podstawie sumy iloczynu cząstkowych liczb oktanowych składników gazu i ich stężeń oznaczonych na podstawie analizy

3. Ocena działania korodującego na płytce miedzianej

Oznaczenie korodującego działania na miedź laboratoria wykonywały zgodnie z normą PN-EN ISO 6251:2001 [5]. W metodzie tej wypolerowane płytki miedziane zanurza się na 1 h w temp. 40°C w 100 ml próbki LPG nasyconej wodą, znajdującej się w bombie do badania korozji. Po tym czasie wyjmuje się płytkę miedzianą i ocenia korodujące działanie próbki LPG na miedź przez porównanie z korozją na wzorcowej płytce miedzianej (rys. 1) i określenie klasy korozji wg tabeli 3.



Rys. 1 Wzorce korozji przytaczane przez normę PN-EN ISO 6251, według których określany może być stopień korozji płytki miedzianej

Tabela 3. Opis stopnia korozji płytek miedzianych znajdujący się w normie PN-EN ISO 6251 [5]

Stopień korozji	Określenie	Opis
Płytką świeżo wypolerowaną	Brak zmatowienia	
1	Nieznaczne zmatowienie	Barwa jasnopomarańczowa, prawie taka sama, jak płytki świeżo wypolerowanej; barwa ciemnopomarańczowa
2	Średnie zmatowienie	Barwa bordowoczerwona; barwa jasnofioletowa; wielobarwna, z fioletowoniebieskim i/lub srebrnym nalotem na tle barwy bordowoczerwonej; barwa srebrna; barwa mosiądzu lub złota
3	Silne zmatowienie	Nalot purpurowy na tle barwy mosiądzu; wielobarwna, z plamami czerwonymi i zielonymi („pawia”), ale nie szarymi
4	Korozja	Barwa czarna przeświecająca, ciemnoszara lub brązowa z plamami zielonymi („pawia”); barwa czarna grafitowa lub czarna matowa; barwa czarna połyskująca lub kruczoczarna

Ocenę oddziaływania dokonuje wykonawca metodą wizualną i jest to ocena subiektywna. Na uzyskany wynik mogą wpływać m.in.: sposób przygotowania płytki do badania, zetknięcie płytki miedzianej ze ścianką bomby, dokładność wypełnienia bomby fazą ciekłą LPG, rodzaj oświetlenia, kąt padania światła, rozpoznawanie kolorów przez obserwatora i jego doświadczenie w tego typu badaniach. Laboratoria biorące udział w porównaniach międzylaboratoryjnych oprócz określenia klasy korozji według wspomnianej normy, przesyłały również zdjęcia ilustrujące stan powierzchni próbek miedzianych bezpośrednio po zakończeniu badania.

4. Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 4 zestawiono nadesłane przez laboratoria wyniki oznaczeń poszczególnych próbek. Na potrzeby porównań międzylaboratoryjnych wyznacza się tzw. wynik odniesienia. W przypadku parametrów jakościowych, kiedy nie otrzymuje się wyniku liczbowego będącego rezultatem pomiaru, za wynik odniesienia uznaje się wartość tekstową, która powtarza się min. w 70% oznaczeń. Duży rozrzut wyników podanych przez laboratoria uczestnicząc w badaniach porównawczych uniemożliwił poprawne wyznaczenie wyniku odniesienia.

Tabela 4. Zestawienie dat i wyników klas korozji wykonanych przez różne laboratoria biorących udział w badaniach międzylaboratoryjnych

PRÓBKA LPG/01		PRÓBKA LPG/02		PRÓBKA LPG/03		PRÓBKA LPG/ 04	
Data	Wynik	Data	Wynik	Data	Wynik	Data	Wynik
22 kwietnia	Klasa 2	22 kwietnia	Klasa 1	22 kwietnia	Klasa 4	22 kwietnia	Klasa 3
23 kwietnia	Klasa 4	23 kwietnia	Klasa 2	23 kwietnia	Klasa 1	23 kwietnia	Klasa 3
26 kwietnia	Klasa 2	26 kwietnia	Klasa 3	26 kwietnia	Klasa 4	26 kwietnia	Klasa 2
28 kwietnia	Klasa 4	28 kwietnia	Klasa 2	28 kwietnia	Klasa 1	28 kwietnia	Klasa 3
06 maja	Klasa 4	06 maja	Klasa 4	06 maja	Klasa 1	06 maja	Klasa 4
10 maja	Klasa 1	09 maja	Klasa 1	10 maja	Klasa 3	09 maja	Klasa 1
13 maja	Klasa 2	10 maja	Klasa 2	13 maja	Klasa 2	10 maja	Klasa 2
14 maja	Klasa 2	13 maja	Klasa 1	13 maja	Klasa 2	13 maja	Klasa 1

W przypadku próbki LPG/01 otrzymane wyniki charakteryzowały się dużą rozbieżnością. Klasę korozji 1 podało tylko jedno laboratorium, co stanowi 12,5% wszystkich wyników. Klasę 2 podały cztery laboratoria, co stanowiło 50% wszystkich wyników. Oddziaływanie korozyjne badanej próbki, jako klasę 4 zakwalifikowały trzy laboratoria (37,5% uczestników). Otrzymane wyniki znalazły potwierdzenie w nadesłanych przez uczestników zdjęciach ilustrujących stan powierzchni płytek miedzi po badaniach korozyjnych (tabela 5)

W przypadku próbki LPG/02: po 37,5% laboratoriów jako wynik oznaczenia podało klasę korozji 1 oraz klasę korozji 2. Pozostałe laboratoria określiły klasę korozji jako 3 i 4 (po 12,5%).

Wygląd płytek miedzi po ekspozycji w próbce LPG/02 i uzyskane przez laboratoria wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 5. Zdjęcia klas korozji dla próbki LPG/01










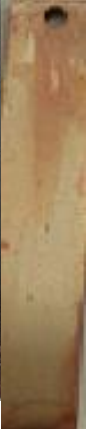














Kod uczestnika	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	LAB 5	LAB 6	LAB 7	LAB 8
Zdjęcie								
Ocena uczestnika	klasa 1	klasa 2e	klasa 4	klasa 2	klasa 2	klasa 4	klasa 2	klasa 4

Tabela 6. Zdjęcia klas korozji dla próbki LPG/02

Kod uczestnik a	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	LAB 5	LAB 6	LAB 7	LAB 8
Zdjęcie								
Ocena uczestnik a	klasa 2	klasa 3a	klasa 2	klasa 1	klasa 1	klasa 2	klasa 1	klasa 4









W przypadku próbki LPG/03 trzy laboratoria przypisały zmiany na powierzchni miedzi do klasy 1 świadczącej o małym oddziaływaniu korozyjnym LPG. W tym przypadku uczestnicy zaobserwowali jedynie nieznaczne zmatowienie płytek. Co ciekawe, dwa inne laboratoria badające próbki pochodzące z tej samej partii gazu LPG zaobserwowały na powierzchni eksponowanych płytek ciemnoszare przebarwienia, które odpowiadają już 4 klasie (tabela 7)

Tabela 7. Zdjęcia klas korozji dla próbki LPG/03

Kod uczestnik a	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	LAB 5	LAB 6	LAB 7	LAB 8
								
Ocena uczestnik a	klasa 3	klasa 4a	klasa 1	klasa 2	klasa 2	klasa 1	klasa 4	klasa 1

W przypadku próbki LPG/04 najwięcej laboratoriów zakwalifikowało zmiany na powierzchni miedzi, jako zmiany odpowiadające 3 klasie korozji, co stanowiło 37,5% wszystkich wyników (tabela 8). Pozostali uczestnicy określili oddziaływanie korozyjne badanej próbki LPG jako: klasę 2 - dwa laboratoria (25% wszystkich wyników), klasę 1 - dwa laboratoria (25% wszystkich wyników) oraz klasę 4 - jedno laboratorium (12,5% wszystkich wyników).

Tabela 8. Zdjęcia klas korozji dla próbki LPG/04

Kod uczestnika	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	LAB 5	LAB 6	LAB 7	LAB 8
								
Ocena uczestnika	klasa 2	klasa 2c	klasa 3	klasa 1	klasa 1	klasa 3	klasa 3	klasa 4

Laboratoria przesłały informację o dacie wykonania oznaczenia. W poszukiwaniu informacji o przyczynach tak dużego rozrzutu wyników brano pod uwagę możliwość zmiany stopnia korozji w czasie. Na podstawie przesłanych przez uczestników informacji można stwierdzić, że data wykonania oznaczenia (do 3 tygodni od momentu pobrania próbki) nie miała wpływu na wynik. Nie zaobserwowano żadnej zależności wyznaczonej klasy korozji od czasu. Potwierdzają to również badania stabilności próbek przeprowadzone po zakończeniu badań biegłości gwarantujące niezmiennosc parametrów LPG w czasie.

Dodatkowo, przeprowadzono badania mające na celu ustalenia ewentualnego wpływu zawartości siarki, obecności siarkowodoru oraz wody na zjawisko występowania korozji na miedzi. Dla różnych próbek LPG wykonano badania zawartości siarki wg metody ASTM D 6667, obecności siarkowodoru wg PN-EN ISO 8819 oraz obecności wody wg PN-EN 15469. Wyniki przedstawia tabela 9.

Tabela 9. Wyniki klas korozji, zawartości siarki, obecności siarkowodoru i wody

Numer próbki	Klasa korozji	Zawartość siarki [mg/kg]	Obecność siarkowodoru	Obecność wody
Próbka 1	1	91	brak	brak
Próbka 2	1	67	brak	brak
Próbka 3	1	5,0	brak	brak
Próbka 4	1	33	brak	brak
Próbka 5	2	47	brak	brak
Próbka 6	2	75	brak	brak
Próbka 7	2	42	brak	brak
Próbka 8	2	34	brak	brak
Próbka 9	2	70	brak	brak
Próbka 10	2	50	brak	brak

Próbka 11	2	199	brak	brak
Próbka 12	3	44	brak	brak
Próbka 13	3	24	brak	brak
Próbka 14	3	99	brak	brak
Próbka 15	3	54	brak	brak
Próbka 16	4	73	brak	brak
Próbka 17	4	183	obecny	brak
Próbka 18	4	37	brak	brak
Próbka 19	4	44	brak	brak

Powyższe wyniki badań świadczą o braku korelacji pomiędzy zawartością siarki, obecnością siarkowodoru i wody a oddziaływaniem korozyjnym na miedź. Dla niektórych próbek nawet wartości siarki przekraczające 50 mg/kg nie przyczyniły się do zajścia procesów korozyjnych na płytce miedzianej. Z drugiej jednak strony, dla wybranych próbek, gdzie wystąpiła korozja (np. klasa korozji 3) nie zaobserwowano przekroczonej dopuszczalnej zawartości siarki wynoszącej 50 mg/kg. Nie zaobserwowano również obecności siarkowodoru oraz wody. Jedynie w jednym przypadku zaobserwowano obecność siarkowodoru dla próbki, która wykazywała oddziaływanie korozyjne na miedź na poziomie klasy 4. Dla wytypowanych próbek do badań największą zawartość siarki wynoszącą 199 mg/kg miała próbka dająca klasę korozji 2 w czterostopniowej skali wg PN-EN ISO 2160, przy jednoczesnym braku obecności siarkowodoru i wody. Może to świadczyć o nie do końca rozpoznanym mechanizmie zachodzenia procesów korozji na płytkach miedzianych. Brak jednoznacznej korelacji powyższych parametrów na negatywne oddziaływanie gazu propan-butan na miedź może świadczyć o obecności w gazie LPG składników, które nie są oznaczane w standardowych kontrolach przeprowadzanych na stacjach. Norma PN-EN 590 nie wskazuje badań, które pozwoliłyby przewidzieć wystąpienie zjawiska korozji na miedzi.

Podsumowanie

Przeprowadzone porównania międzylaboratoryjne potwierdziły występowanie problemu w ocenie korozyjnego oddziaływania LPG na miedź zgodnie z normą PN-EN ISO 6251. Dla tej samej partii materiału badanej w różnych laboratoriach odnotowano duże rozbieżności w otrzymanych wynikach. Należy podkreślić, że problematyczny jest już sam sposób oceny stanu płytki po badaniu. Ocena wizualna jest oceną subiektywną, a niejednokrotnie problemem jest właściwe dopasowanie charakteru zaobserwowanych zmian do wyglądu próbek z wzornika wprowadzonego przez normę ASTM D 130. Używany wzorzec korozji nie zawsze dokładnie pokrywa się z opisem zawartym w normie PN-EN ISO 6251. Na wyniki badań mogły mieć również wpływ błędy proceduralne np. niewłaściwe przygotowanie płytek miedzi, różnice w samych ich wymiarach, nieprawidłowo napełniona bomba badawcza. Być może znaczenie mogły mieć same pojemniki, z których wykonane zostały próbki do przechowywania LPG i różnice w interakcji pomiędzy zanieczyszczeniami obecnymi w próbce a składnikami materiału próbki. Nie stwierdzono również korelacji pomiędzy występowaniem zjawiska korozji na miedzi a zawartością siarki i obecnością siarkowodoru oraz wody. Wskazane jest podjęcie prac mających na celu opracowanie alternatywnej metody oznaczania właściwości

korozyjnych LPG, która pozwoliłaby jednoznacznie i wiarygodnie określić korozyjność produktu.

Literatura

1. H₂S Scavenger improves LPG copper corrosion rating In world's largest refinery [cited 2 Nov 2016] Available from: http://www.dorfketal.com/case_studies/Cs%20for%20fuel%20additives/Cs%20for%20fuel%20additives/RPL_LPG_H2S%20Scavenger.pdf
2. Holmes J W, Spears M L, Bullin J A. Sweetening LPG's with Amines, [cited 2 Nov 2016] Available from: <http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Sweetening%20LPG's%20with%20Amines.pdf>
3. Jędrychowska S. Badanie wpływu dodatku różnych związków siarki na działanie korodujące na miedź w paliwie LPG, NAFTA-GAZ, ROK LXIX, Nr 9/2013.
4. Korol W, Bielecka G, Rubaj J. Statystyczna ocena wyników porównań międzylaboratoryjnych nowe wymagania; http://www.statsoft.pl/Portals/0/Downloads/Porownania_miedzylaboratoryjne.pdf
5. Norma PN-EN ISO 6251: Skroplone gazy węglowodorowe -- Korodujące działanie na miedź - Badanie na płytce miedzianej, PKN 2001.
6. Surygała J, Bugaj Cz. Vademecum rafinera, rozdz. 21 Gaz płynny, WN-T, Warszawa, 2006.
7. UOKiK Kontrola stacji paliw (LPG) [cited 2 Nov 2016] Available from: https://uokik.gov.pl/kontrola_stacji_paliw_lpg.php
8. Westbrook S R, Totten G E, Shah R J. Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing, ASTM Intl, 2003.