

Stanovení korozní rychlosti v bioethanolu

1. ÚVOD

Ethanol jako biopalivo lze využít v několika variantách. Přímo, jako čistě bioetanolové palivo (E100), nebo ve směsi s benzínem (E5 - E85) může být použit jako palivo pro zážehové motory. Dále může sloužit jako surovina pro výrobu dalších paliv - reakcí s izobutenem je možné jej převést na ethyl-terciální butyl ether (ETBE), nebo z něj lze vyrobit ethylestery rostlinných olejů (například ethylester řepkového oleje - EEŘO), které jsou základem tzv. bionafty.

S uhlovodíky je ethanol mísitelný v jakémkoliv poměru. Ve světě nejvíce používané směsi ethanolu a benzínu jsou uvedeny v tabulce I.

Tab. I Používané směsi ethanolu a benzínu

| Označení | E5 | E10 | E22 | E85 | E100 |
|-------------------------|--------|---------|---------|---------|------|
| Obsah ethanolu (% obj.) | max. 5 | max. 10 | 20 - 24 | 70 - 85 | 100 |

Ethanol je polární sloučenina, která je velmi dobře rozpustná ve vodě. Rozpustnost vody se proto ve směsi ethanolu a benzínu výrazně zvětšuje. Ethanol přidávaný do benzínu významně ovlivňuje vlastnosti výsledné směsi. To souvisí s jejich rozdílnými fyzikálně - chemickými vlastnostmi. Ethanol v benzínech zvyšuje oktanové číslo, rozpustnost vody, mění polaritu paliva, zvyšuje výparné teplo, ovlivňuje tlak par, snižuje výhřevnost, emise CO a uhlovodíků, na druhou stranu zvyšuje emise aldehydů a mírně zvyšuje celkový objem při mísení s uhlovodíky.

Největším problémem lihobenzinových směsí je jejich zvýšená korozivita, která je daná schopností ethanolu zvyšovat rozpustnost vody. Vyšší polarita vede dále ke zvýšení rozpustnosti možných polárních kontaminantů (soli, kyseliny), které korozivitu dále zvyšují. Korozivitu dále zvyšuje podstatně vyšší rozpustnost kyslíku v lihobenzinových směsích než ve vodě. Korozivní účinky se projevují především na kovových součástech palivové soustavy a vnitřních součástech motoru (palivová nádrž, palivové potrubí, palivové čerpadlo, stěny válců). Kromě toho, spalováním ethanolu vznikají kyselé organické produkty, které mohou působit korozivně ve válci a výfukových cestách.

2. ELEKTROCHEMICKÉ METODY

Vzhledem k polárnímu charakteru ethanolu má koroze v biopalivech, které jej obsahují ve vyšší míře (E60-E100), elektrochemický charakter a ke stanovení korozní rychlosti materiálů v tomto prostředí i v jeho směsích lze použít elektrochemických metod. Výhodou těchto metod je rychlost a schopnost stanovit i relativně nízké korozní rychlosti. Základním problémem jejich aplikace je naopak vysoká rezistivita prostředí. To lze řešit užitím malého množství vodivostních přísad (používají se například tetraalkylamonium tetrafluoroboritaný nebo chloristany). Přidání malého množství těchto složek způsobí zvýšení vodivosti nevodného prostředí, aniž by tím byla významněji ovlivněna korozní rychlost.

2.1 Měření elektrochemického potenciálu

Elektrodotový potenciál je definovaný jako množství práce, která je potřeba dodat nebo odebrat k přenosu náboje ze sledované elektrody na potenciál referenční elektrody. Elektrodotový potenciál je přímo vztažen ke Gibbsové energii, a tedy vypovídá o hnací síle procesů, které na dané elektrodě probíhají. Elektrodotový potenciál kovu v daném korozním systému se nazývá korozní potenciál (podle ČSN ISO 8044). Klidový potenciál (potenciál otevřeného obvodu, OCP – open circuit potential) je pak definován jako potenciál elektrody bez přítomnosti polarizace z vnějšího zdroje.

2.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Základním kinetickým korozním parametrem je korozní proud. Lze ho zjistit několika způsoby (měření polarizačních křivek, měření elektrochemického šumu atd.). V prostředích o vysoké rezistivitě je výhodné použít elektrochemickou impedanční spektroskopii, která během jediného měření umožní stanovení jak rezistivity prostředí, tak i polarizačního odporu, který je ke koroznímu proudu vztažen tzv. Stern-Gearyho rovnicí:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p}$$

konstantu B, lze stanovit:

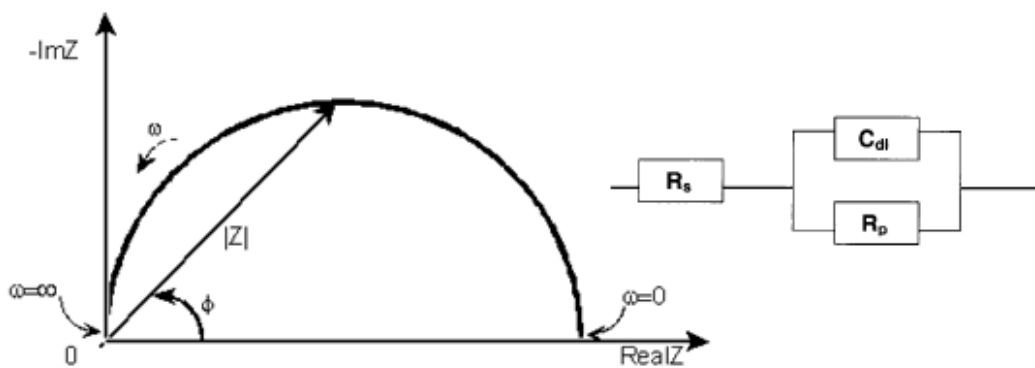
$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3(b_a + b_k)}$$

kde j_{kor} je korozní proudová hustota, b_a a b_k jsou směrnice anodické a katodické části Tafelovy křivky (viz. Kap. 2.3), tedy Tafelovy koeficienty a R_p polarizační odpor.

Elektrochemická impedanční spektroskopie je založena na perturbaci měřeného elektrochemického systému napět'ovým signálem sinusového tvaru o malé amplitudě. Odpor, který klade systém průchodu střídavého proudu je vyjádřen jako impedance Z, která má reálnou a imaginární část.

$$Z(\omega) = Z_{real} + jZ_{imag} = |Z| \cdot (\cos\varphi + j \cdot \sin\varphi)$$

kde ω je úhlová frekvence, φ značí posun proudu vůči napětí, Z_{real} představuje reálnou složku impedance a Z_{imag} imaginární složku impedance. Grafickým výstupem elektrochemické impedanční spektroskopie je Nyquistův diagram, který zobrazuje vztah imaginární složky a reálné složky impedance při různých frekvencích. Při průchodu proudu o programově řízené frekvenci se jednotlivé prvky projevují při různých frekvencích různě. Děje v elektrochemické cele můžeme aproximovat (fitovat) modelem ekvivalentního obvodu, přičemž jednotlivým prvkům obvodu je přiřazen fyzikální význam. Zjednodušený Randlesův obvod je uveden na obr. 1. Tento model je složen z odporu elektrolytu R_s v sériovém zapojení s paralelní kombinací polarizačního odporu (odpor přenosu náboje) R_p a kapacity elektrické dvojvrstvy Cdl. Tento model je výchozím modelem pro ostatní komplexnější modely.



Obr. 1: Nyquistův diagram pro Randlesův obvod R(QR)

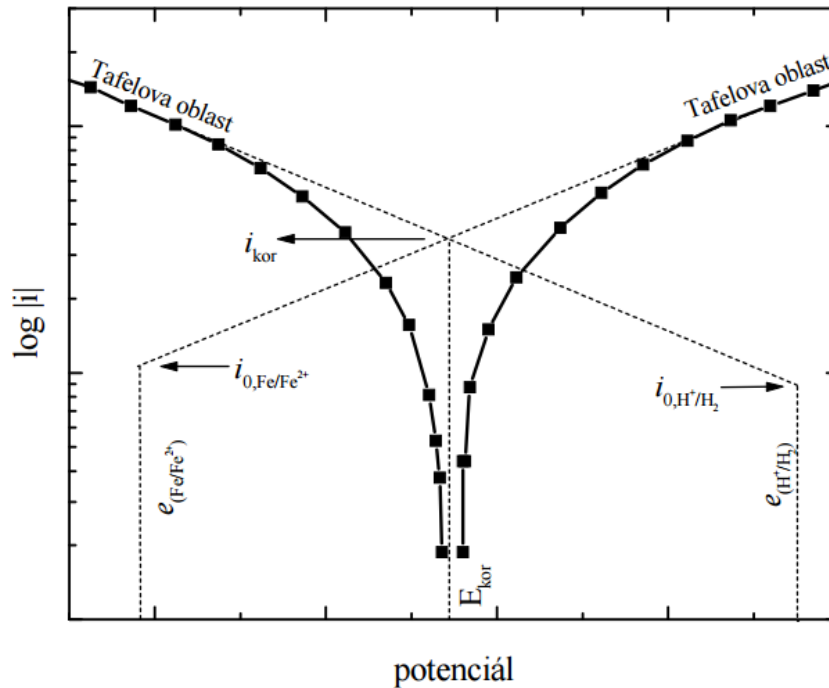
2.3 Potenciokinetická polarizace

Při měření polarizační křivky se většinou postupuje tak, že se nejdříve naměří katodická část křivky a poté anodická část, neboť anodická křivka odpovídá vlastnímu rozpouštění, a tedy při jejím měření může docházet ke změnám na povrchu elektrody. Polarizujeme-li elektrodu katodicky, dodáváme elektrodě přebytek elektronů z vnějšího zdroje, tj. měníme potenciál elektrody z korozního potenciálu směrem k zápornějším hodnotám.

Experimentálně nelze změřit anodickou a katodickou křivku zvlášť, ale pouze součtovou křivku. Při malé polarizaci, tj. při malém rozdílu potenciálů, je i_k (katodický proud) jen o málo větší než i_a (anodický proud), tedy proud protékající systémem i_{pol} (polarizační proud) je nízký. S rostoucí katodickou polarizací se zvyšuje i_k a snižuje i_a ; dostatečně daleko od korozního potenciálu je již i_a zanedbatelné oproti i_k a součtová křivka, kterou měříme, v podstatě odpovídá katodické křivce vylučování vodíku. V semilogaritmických souřadnicích je tedy experimentálně naměřená křivka v blízkosti korozního potenciálu zakřivená, při vyšších potenciálech má lineární průběh. Lineární oblast na křivce se nazývá Tafelova oblast (obr. 3).

Postup při měření anodické křivky je analogický měření katodické křivky. Posun potenciálu se děje směrem ke kladnějším hodnotám potenciálu a je způsoben odebráním elektronů z elektrody. Rychlost anodického děje (vlastního rozpouštění) se zvyšuje na úkor rychlosti katodického děje. Experimentální anodická křivka často nemá ideální průběh jako na obr. 3. Většinou je v celém rozsahu potenciálů zakřivená, a je tedy obtížné najít lineární oblast. Tato nelinearita může být způsobena kontaminací elektrolytu rozpustnými korozními produkty, geometrie povrchu může být změněna vlivem rozpouštění nebo precipitace nerozpustných korozních produktů na povrchu elektrody apod.

Extrapolací Tafelových oblastí lze získat korozní potenciál E_{kor} a sklony Tafelových oblastí β_a a β_k . Délka lineární Tafelovy oblasti na katodické křivce je většinou omezena na přibližně jednu proudovou dekádu, při vyšších proudových hustotách dochází k zakřivení experimentální polarizační křivky, které může být způsobeno vyčerpáním H^+ iontů v okolí elektrody (koncentrační polarizací) nebo gradientem odporu prostředí. Vyšší koncentrace iontově rozpuštěných látek snižuje koncentrační polarizaci, zvyšuje vodivost prostředí, tj. rozšiřuje Tafelovu oblast.



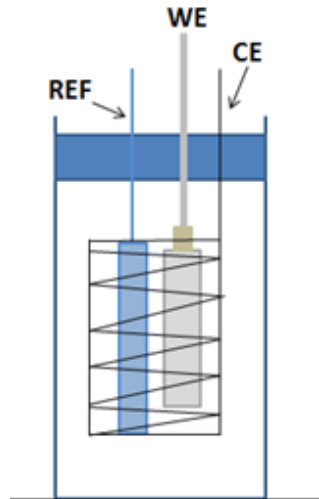
Obr. 2: Experimentální polarizační křivka železa s vyznačením Tafelových oblastí

3. POSTUP PRÁCE

3.1 Příprava měřicí aparatury

Pracovní elektrodu (vzorek oceli) před každým měřením pečlivě obruste za sucha brusným papírem hrubosti 600 a 1000. Opláchněte destilovanou vodou, etanolem a osušte buničinou. Povrch prohlédněte, nesmí na něm být skvrny.

Měřicí celu vypláchněte a naplňte příslušným elektrolytem. Dle pokynů vyučujícího zapojte pracovní, pomocnou a referenční elektrodu. Referenční elektroda musí být orientována k pracovní elektrodě fritou. K měření je použit integrovaný elektrochemický multisystém Gamry, řízený programem Gamry Framework.



Obr. 3: Schéma zapojení elektrochemické cely: REF – referenční elektroda (Ag/AgCl/KCl), WE – pracovní elektroda, CE – pomocná elektroda (drát z oceli 304)

2.2 Úkoly

1. V programu Gamry Framework měřte korozní potenciál, impedanční spektrum a polarizační křivky u dvou různých vzorků oceli v prostředí etanolu a modelového biopaliva E100. Impedanční spektrum měřte v rozsahu frekvencí 1 kHz - 1 mHz s amplitudou 20 mV. V programu Chem Analyst vyhodnoťte impedanční spektra pomocí modelu ekvivalentního obvodu. Největší získaná hodnota odporu odpovídá polarizačnímu odporu. Z polarizačních křivek odečtěte konstanty Tafelových oblastí.
2. Ze získaných hodnot polarizačního odporu a konstant Tafelových oblastí vypočítejte podle Stern-Gearyho rovnice korozní proudovou hustotu j_{kor} .
3. Z korozní proudové hustoty vypočítejte podle Faradayova zákona hmotností úbytek.

$$m = \frac{j_{kor} \cdot M \cdot t \cdot A}{n \cdot F}$$

4. Přepočítejte korozní rychlost na mm/rok.
5. Srovnejte a okomentujte korozní rychlosti jednotlivých měření.