



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

KEMIJSKA REAKCIJSKA TEHNIKA II

Navodila za opravljanje laboratorijskih vaj

**Darja Pečar
Andreja Goršek**

Maribor, 2019

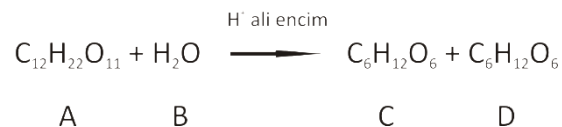
VSEBINA

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM	1
NAMEN VAJE	1
TEORETIČNE OSNOVE	1
PRIBOR IN KEMIKALIJE.....	3
IZVEDBA VAJE	3
IZRAČUN IN REZULTATI	7
2. vaja – KOROZIJSKA ODPORNOST GRADIV	9
NAMEN VAJE	9
TEORETIČNE OSNOVE.....	9
a) KLASIČNA METODA	12
PRIBOR IN KEMIKALIJE.....	12
IZVEDBA VAJE	12
IZRAČUN IN REZULTATI	12
b) ELEKTROKEMIJSKA METODA.....	12
PRIBOR IN KEMIKALIJE.....	12
IZVEDBA VAJE	12
IZRAČUN IN REZULTATI	13
c) KONTAKTNA KOROZIJA.....	13
PRIBOR IN KEMIKALIJE.....	13
IZVEDBA VAJE	13
IZRAČUN IN REZULTATI	13
d) EVTEKTIČNA ZMES.....	14
PRIBOR IN KEMIKALIJE.....	14
IZVEDBA VAJE	14
IZRAČUN IN REZULTATI	14
3. vaja – INHIBICIJSKI UČINEK NA KOROZIJSKO ODPORNOST GRADIV	15
NAMEN VAJE	15
PRIBOR IN KEMIKALIJE.....	15
IZVEDBA VAJE	16

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

NAMEN VAJE

Reakcija hidrolize saharoze ali inverzija saharoze je kislinsko katalizirana reakcija prvega reda, pri čemer nastajata glukoza in fruktoza v ekvimolarnem razmerju:



Namen te vaje je študija inverzije saharoze v katalitskem reaktorju z nasutim slojem. V takšnem reaktorju je katalizator imobiliziran na porozne okrogle delce nosilca (support matrix), ki so ujeti v reaktorju. Raztopina saharoze, ki jo črpamo v reaktor, se pomeša s katalizatorjem, kar vodi do nastanka produkta. Prednost uporabe katalitskega reaktorja z nasutim slojem je v tem, da se pri homogeni katalizi sukrozne raztopine izognemo ločevanju katalizatorja od produkta, kar je ugodneje iz ekonomskega vidika, in predvsem zaradi praktičnosti same izvedbe eksperimentov. Reakcijo inverzije saharoze bomo bodisi izvajali v kemijskem reaktorju ob prisotnosti kemijskega katalizatorja tipa Amberlite IR-120 ali v biološkem reaktorju z imobiliziranim encimom - invertazo.

TEORETIČNE OSNOVE

Presnova

Presnovo saharoze, X_A , v reaktorju s konstantno prostornino izračunamo:

$$X_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (1.1)$$

kjer je X_A presnova glede na saharozo, c_{A0} začetna koncentracija saharoze in c_A koncentracija saharoze.

Kinetični model – kemijski reaktor

Znano je, da je omenjena reakcija ireverzibilna reakcija prvega reda, zato lahko zapišemo:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A \quad (1.2)$$

kjer so r_A hitrost reakcije, c_A koncentracija saharoze, t čas in k konstanta proizvodnosti. Enačba velja za diskontinuirno obratovanje. Če v enačbi za izračun hitrosti reakcije (enačba (1.2)), čas reakcije zamenjamo z bivalnim časom dobimo enačbo, ki velja za pretočne reaktorje s stalno prostornino:

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

$$-r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A \quad (1.3)$$

kjer je τ bivalni čas.

Po t.i. integralni metodi določanja hitrosti reakcije lahko konstanto proizvodnosti določimo iz naklona premice, ki jo narišemo na diagramu $\ln(c_{A0}/c_A)$ v odvisnosti od bivalnega časa, τ :

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k \tau \quad (1.4)$$

kjer sta c_{A0} začetna koncentracija saharoze, c_A koncentracija saharoze v stacionarnem stanju in τ bivalni čas, izračunan glede na maso katalizatorja, m :

$$\tau = \frac{m}{q_V} \quad (1.5)$$

kjer sta q_V volumski pretok reakcijske raztopine skozi reaktor in m masa suhega katalizatorja.

Kinetični model – biološki reaktor

Za opis encimske kinetike običajno uporabimo Michaelis – Menten-ino enačbo:

$$r_0 = \frac{r_{\max} c_S}{K_M + c_S} \quad (1.6)$$

kjer so r_0 hitrost reakcije, r_{\max} maksimalna hitrost reakcije, c_S koncentracija substrata oziroma reakcijske raztopine in K_M Michaelis – Menten-ina konstanta.

Michaelis – Menten-in izraz za hitrost encimske reakcije vstavimo v izraz za hitrost reakcije prvega reda, ki velja za kemijsko reakcijo, integriramo in enačbo preuredimo:

$$\frac{c_{A0} - c_A}{\ln \frac{c_{A0}}{c_A}} = -K_M + k_3 \frac{c_{E0} \tau}{\ln \frac{c_{A0}}{c_A}} \quad (1.7)$$

kjer so c_{A0} začetna koncentracija saharoze, c_A koncentracija saharoze, c_{E0} začetna koncentracija encima in τ bivalni čas.

Grafični postopek nam omogoča določitev Michaelis – Menten-ine konstante, K_M in konstante reakcijske hitrosti, k_3 , iz naklona in odseka premice, ki jo opisuje enačba (1.7).

Aktivacijska energija

Za določanje aktivacijske energije izbrane reakcije je potrebno to reakcijo izvesti pri najmanj treh različnih temperaturah. Velja, da temperatura vpliva na konstanto reakcijske hitrosti. Aktivacijsko energijo in predeksponentni faktor dobimo iz Arrhenius-ove enačbe:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.8)$$

kjer je E_a aktivacijska energija, k_0 predeksponentni faktor in T temperatura.

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

Po logaritmiranju enačbe (1.8) dobimo enačbo premice, iz katere lahko po grafičnem postopku določimo oba parametra. Rišemo odvisnost $\ln k$ od $1/T$.

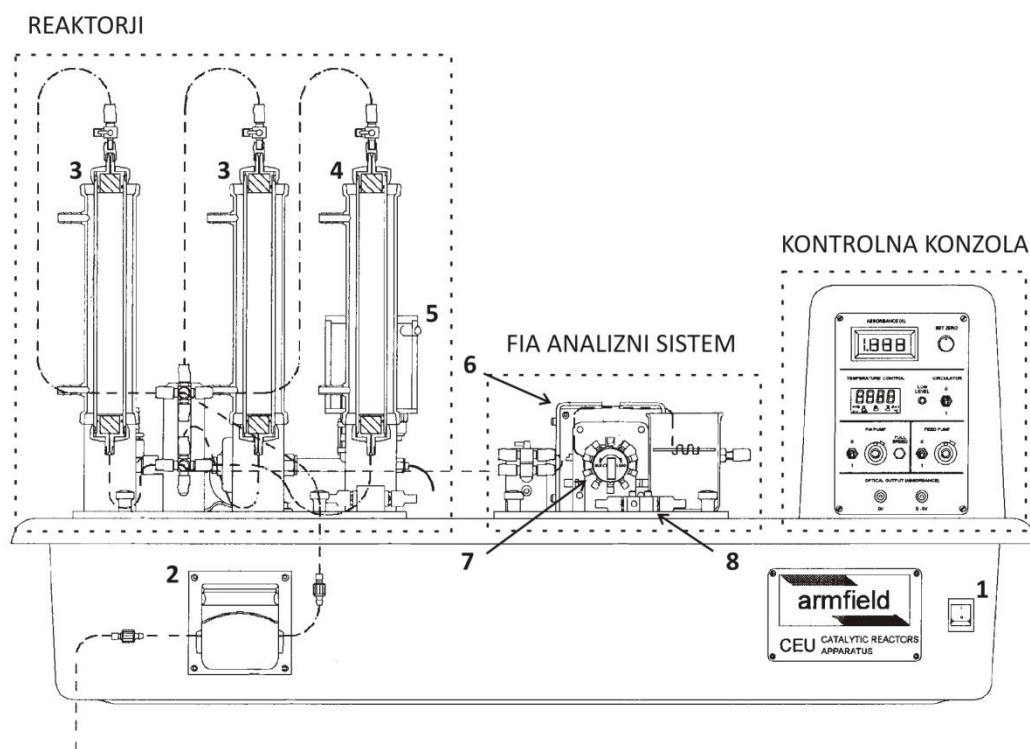
PRIBOR IN KEMIKALIJE

- bučke,
- kationski izmenjevalec,
- encim invertaza,
- saharoza,
- glukoza,
- glukozni reagent,
- eppendorf epruvete,
- magnetni mešalnik.

IZVEDBA VAJE

Presnovo saharoze določimo z merjenjem koncentracije nastale glukoze. V ta namen si pripravimo standardne raztopine glukoze ($\gamma = (1, 2, 3, 4) \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), ter raztopino saharoze s koncentracijo $\gamma = 7,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Za izvajanje poskusov biološkem reaktorju je potrebno raztopini saharoze dodati razredčeno očetno kislino s katero uravnamo pH na 4,6.

Shema Armfield CEU laboratorijskega reaktorskega sistema, na katerem izvajamo reakcijo inverzije saharoze, je prikazana na sliki 1.1.



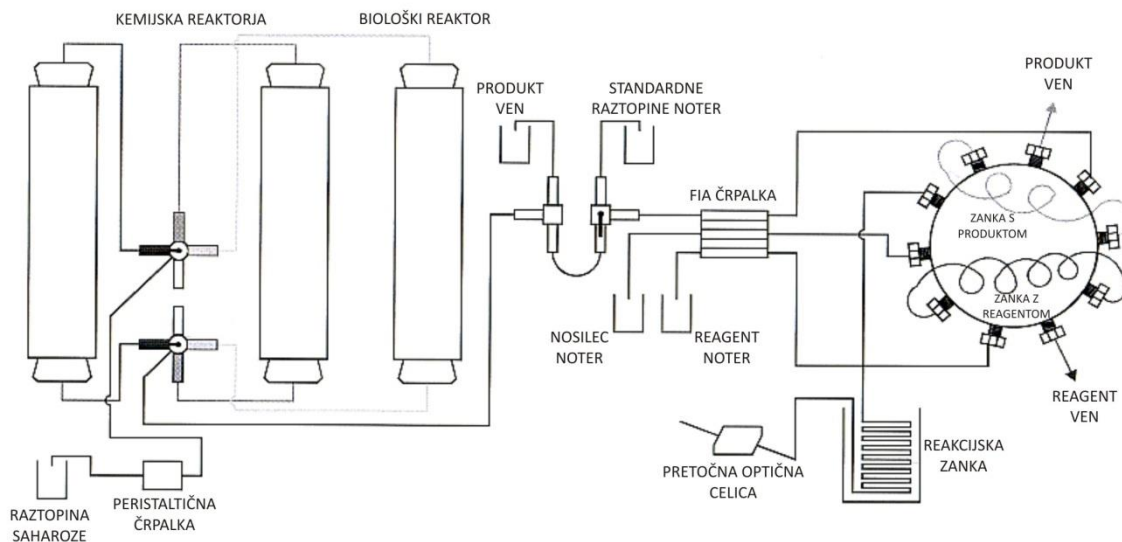
1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

Slika 1.1: Armfield CEU laboratorijski reaktorski sistem (1 – stikalo za vklop/izklop, 2 – peristaltična črpalka, 3 – kemijska reaktorja, 4 – biološki reaktor, 5 – termostar, 6 – FIA črpalka, 7 – FIA ventil, 8 – pretočna optična celica).

Celotni reaktorski sistem je sestavljen iz treh delov: osrednjega dela, ki ga predstavljajo trije reaktroji z nasutim slojem (dva kemijska in eden biološki), FIA analiznega sistema in kontrolne konzole.

Raztopino saharoze s pomočjo peristaltične črpalke (2) vodimo skozi želeni reaktor. Del izhodne raztopine vodimo do FIA analiznega sistema, kjer posredno z merjenjem absorbanca, ki se izpiše na kontrolni konzoli (podatki se istočasno shranjujejo tudi na računalniku), določimo koncentracijo nastale glukoze.

Na sliki 1.2 je prikazana procesna shema Armfield CEU laboratorijskega reaktorskega sistema z dvema kemijskima in enim biološkim reaktorjem z nasutim slojem.



Slika 2: Procesna shema Armfield CEU reaktorskega sistema.

Iz procesne sheme na sliki 1.2 so razvidni vtoki v reaktorje, v katere s peristaltično črpalko vodimo raztopino saharoze. Saharozna v reaktorju z nasutim slojem reagira in produkt, ki nastane vodimo do FIA analiznega sistema. S FIA črpalko črpamo v desetpotni FIA ventil standardne raztopine ali del produkta (ostanek zavržemo), nosilec (v našem primeru destilirano vodo) in glukozni reagent. Delovanje FIA ventila je podrobneje opisano v nadaljevanju. Iz ventila teče raztopina skozi reakcijsko zanko do pretočne optične celice, kjer se izmeri absorbanca.

Kemijski reaktor

Za pripravo kemijskih reaktorjev uporabimo kationski izmenjevalec Amberlit IR-120, ki ga predhodno presejemo. Za nasuti sloj uporabimo dve različni velikosti delcev. Frakcijo s povprečno velikostjo delcev, $d = 0,86$ mm, dobimo tako, da uporabimo siti z velikostjo por 1 mm in 0,71 mm, drugo frakcijo s povprečno velikostjo delcev, $d = 0,31$ mm, dobimo s siti z velikostjo por 0,355 mm in 0,25 mm. Oba reaktorja napolnilmo z omočenim katalizatorjem.

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

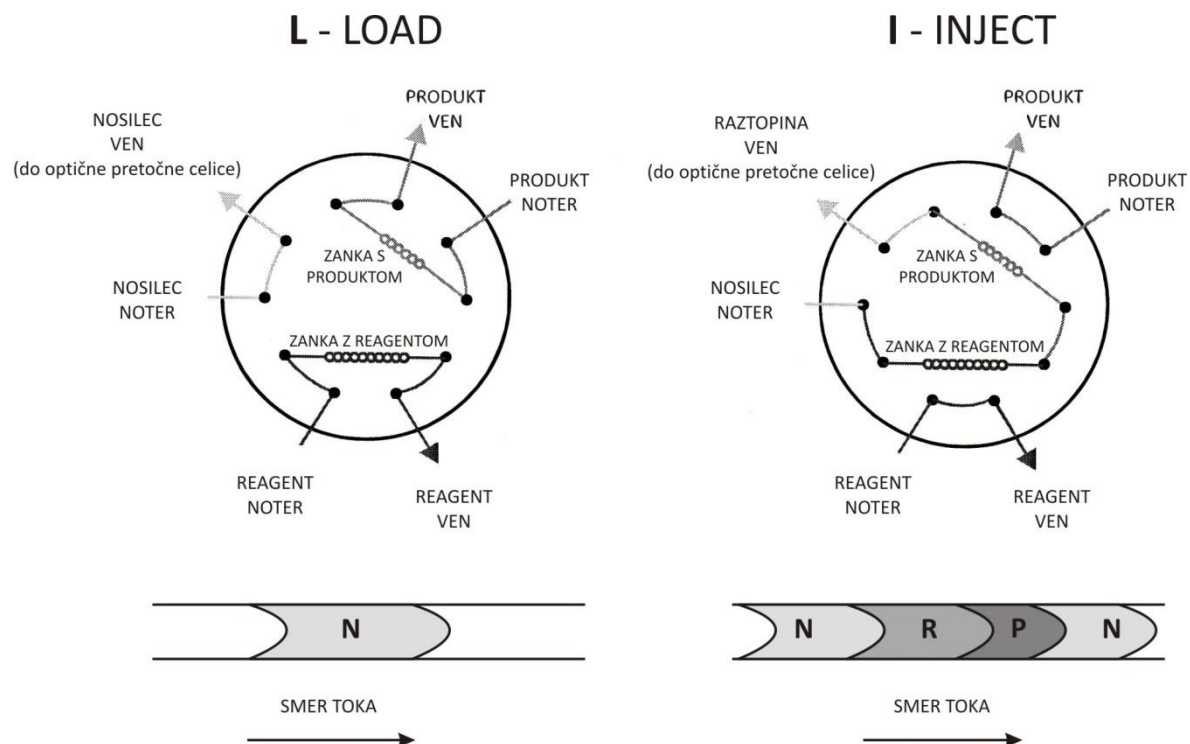
Pred izvedbo eksperimentov katalizator aktivirali tako, da skozi reaktor prečrpamo 500 mL klorovodikove kisline s koncentracijo, $c = 2 \text{ mol/L}$ in volumskim pretokom, $q_V = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Med spiranjem katalizatorja s 500 mL razplinjene destilirane vode reaktor segrejemo na želeno temperaturo ($\vartheta = (50, 55, 60, 65, 70) \text{ }^\circ\text{C}$). Z razplinjenjem destilirane vode in vhodne raztopine saharoze preprečimo tvorbo zračnih mehurčkov v nasutem sloju katalizatorja. Raztopino saharoze črpamo skozi reaktor z volumskim pretokom, $q_V = (8, 10, 12, 14) \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Biološki reaktor

Nasuti sloj v biološkem reaktorju predstavlja imobiliziran encim. Z že pripravljenimi kroglicami, v katere je imobiliziran encim, napolnimo reaktor. Med spiranjem katalizatorja s 500 mL razplinjene destilirane vode reaktor segrejemo na želeno temperaturo ($\vartheta = (40, 45, 50, 55) \text{ }^\circ\text{C}$). Raztopino saharoze črpamo skozi reaktor z volumskim pretokom $q_V = (8, 10, 12, 14) \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

FIA analizni sistem (Flow Injection Analysis)

Presnovo raztopine saharoze določamo posredno tako, da z on-line metodo Flow Injection Analysis (FIA) merimo absorbanco. FIA ventil (slika 3) je skonstruiran tako, da med seboj pomeša točno določeno količino produkta in glukoznega reagenta, pri čemer se tvori barvilo, ki absorbira svetlobo pri 510 nm. Raztopina barvila teče skozi pretočno optično celico, kjer se izmeri absorbanca. Koncentracijo glukoze določimo na osnovi umeritvene krivulje, ki jo predhodno pripravimo z merjenjem absorbanc glukoznih raztopin znanih koncentracij.



Slika 1.3: Shema FIA ventila v dveh različnih položajih.

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

Na sliki 1.3 je prikazana shema desetpotnega FIA ventila. Ko je vetil v položaju L – load, se polnijo zanke s produktom (ali standardno raztopino) in z reagentom. Produkt, ki teče iz ventila zavržemo medtem, ko reagent zbiramo v posebni steklenički za ponovno uporabo. Nosilec (destilirana voda) teče iz ventila skozi reakcijsko zanko do pretočne optične celice. Ko je ventil v položaju I – inject, nosilec pred seboj iz ventila izpira reagent in produkt iz obeh zank. Ta raztopina teče skozi reakcijsko zanko in naprej do pretočne optične celice, kjer se izmeri absorbanca nastalega barvila.

Analiza s statično optično celico

Koncentracijo nastale glukoze lahko določimo tudi posredno z merjenjem absorbance nastalega barvila s statično optično celico. Absorbanco merimo pri 510 nm. Koncentracijo glukoze določimo na osnovi umeritvene krivulje, ki jo predhodno pripravimo z merjenjem absorbanc glukoznih raztopin znanih koncentracij.

Potek dela

Za določitev koncentracije nastalega produkta si moramo pripraviti po 100 mL vsake standardne raztopine glukoze s koncentracijami, $\gamma = (1, 2, 3, 4) \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, izmeriti absorbanco in narisati umeritveno krivuljo. Ko imamo raztopine pripravljene, damo v bučke magnetne mešalčke, saj jih moramo med merjenjem mešati.

S stikalom 1 (slika 1.1) vklopimo reaktorski sistem. Na računalniku zaženemo program CEU Catalitic Reactor. Preverimo, ali je zajemanje podatkov vrednosti absorbance nastavljeno na 2 sekundi. Na sliki 2 je prikazano mesto, kjer v FIA analizni sistem črpamo standardno raztopino, nosilec (v našem primeru destilirano vodo) in glukozni reagent. FIA ventil nastavimo v položaj L. Vrednost absorbance, ko teče skozi optično pretočno celico le destilirana voda, mora biti približno nič. To vrednost lahko nastavimo z gumbom na kontrolni konzoli (Set zero). Vpišemo vrednost koncentracije prve standardne raztopine. Zajemanje podatkov pričnemo s klikom na ikono GO. Ko smo prepričani, da skozi FIA ventil črpamo prvo standardno raztopino, obrnemo ventil v položaj I. Počakamo, da absorbanca naraste na najvišjo vrednost in takoj, ko začne padati, obrnemo ventil v položaj L, hkrati pa približno 40 s pritiskamo na gumb za maksimalno hitrost FIA črpalke (Full speed). Pred ponovno meritvijo mora biti vrednost absorbance približno nič. Ventil obrnemo v položaj I in ponovno počakamo na maksimalno vrednost absorbance. Ventil obrnemo v položaj L in 40 s črpamo z najvišjo hitrostjo. Če sta maksimalni vrednosti absorbanc podobni, zamenjamo standardno raztopino, če nista podobni postopek ponovimo. Ko zamenjamo standardno raztopino, vpišemo vrednost koncentracije v program. Približno 2 min črpamo z najvišjo hitrostjo, da se zanka v FIA ventilu napolni z novo standardno raztopino. Po že opisanem postopku izmerimo absorbanco te standardne raztopine in nato še vseh ostalih. Meritve si shranimo.

Pred začetkom reakcije je potrebno z destilirano vodo umeriti peristaltično črpalko (2), s katero kasneje skozi reaktor črpamo raztopino saharoze. Ko je črpalka umerjena, stikalo nastavimo na zeleni pretok in med črpanjem destilirane vode na kontrolni konzoli vklopimo grelec (Circulator). Temperaturo reguliramo tako, da z levim gumbom nastavimo na SP (set point), s sredinskim in/ali desnim pa želeno vrednost v °C. Z levim gumbom z nastavitvijo na PROC (proces value) potrdimo nastavitve temperature.

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

Pripravimo si 1 L raztopine saharoze s koncentracijo $\gamma = 7,6 \text{ g L}^{-1}$. Kadar izvajamo hidrolizo saharoze v biološkem reaktorju, je potrebno raztopini saharoze dodati razredčeno očetno kislino do $pH = 4,6$. V bučko damo magnetni mešalček in aktiviramo mešanje. Na novo zaženemo program CEU Catalitic Reactor. Preklopimo ventil, ki ločuje reaktorje od FIA analiznega sistema tako, da lahko nastali produkt črpamo skozi FIA analizni sistem. Preverimo, ali je FIA ventil v položaju L. Ko pričnemo s črpanjem raztopine saharoze skozi reaktor, vklopimo štoparico in istočasno s klikom na ikono GO pričnemo zajemati podatke. Po približno dveh minutah pričnemo meriti absorbanco nastalega produkta tako, da obrnemo FIA ventil v položaj I. Počakamo na maksimalno vrednost absorbance, ko prične vrednost padati, obrnemo ventil v položaj L in 40 s črpamo z najvišjo hitrostjo. Ventil obrnemo v položaj I, počakamo do maksimalne vrednosti in ponavljamo postopek tako dolgo, da se vzpostavi stacionarno stanje. V stacionarnem stanju se maksimalna vrednost absorbance več ne spreminja. Ko dobimo tri približno enake maksimalne vrednosti absorbance, z reakcijo zaključimo.

Spremenimo pretok in reakcijo izvedemo še pri ostalih pretokih. Pri vseh pretokih izmerimo maksimalne vrednosti absorbance v stacionarnem stanju. Podatke shranimo. Ko smo dobili podatke pri vseh pretokih, pričnemo skozi reaktor črpati destilirano vodo. Med črpanjem spremenimo temperaturo in ponovno zaženemo program CEU Catalitic Reactor in izmerimo absorbanco pri vseh pretokih. Postopek ponovimo še pri ostalih temperaturah.

Opcijsko lahko koncentracijo nastale glukoze določimo z uporabo statične optične celice. Koncentracijo glukoze določimo na osnovi umeritvene krivulje, ki jo predhodno pripravimo z merjenjem absorbanc glukoznih raztopin znanih koncentracij, $\gamma = (1, 2, 3, 4) \text{ g L}^{-1}$. Reakcijske raztopine v tem primeru ne vodimo preko FIA analiznega sistema, temveč vzorčimo kar na iztoku iz reaktorja. V eppendorf epruvete zajamemo nekaj kapljic vzorca. Pripravimo si 1 mL epruvete s pokrovčkom. Izmerimo in zabeležimo si absorbanco praznih epruвет. V vsako izmed epruвет damo 990 μL glukoznega reagenta. Nato z 30 s razmikom dodamo 10 μL vzorca ali standardne raztopine glukoze v posamezno epruveto. Epruvete zamašimo in dobro premešamo. Točno čez 10 min po dodatku vzorca oziroma standardne raztopine izmerimo absorbanco pri 510 nm. Od dobljene vrednosti absorbance odštejemo vrednost absorbance prazne epruvete.

IZRAČUN IN REZULTATI

Kemijski reaktor

- narišite umeritveno krivuljo,
- v tabeli podajte bivalni čas (g min mL^{-1}), koncentracijo glukoze in saharoze v stacionarnem stanju (mol/L) in presnovo pri različnih temperaturah,
- narišite $\ln(c_{A0}/c_A)$ v odvisnosti od τ pri vseh temperaturah in iz naklona premic določite konstante proizvodnosti, ki jih v odvisnosti od temperature podajte v tabelarični obliki,
- narišite Arrheniusov graf,
- Arrheniusovo zvezo podajte v obliki enačbe (enačba (8)).

Biološki reaktor

1. vaja - DOLOČANJE PRESNOVE V KATALITSKEM REAKTORJU Z NASUTIM SLOJEM

- narišite umeritveno krivuljo,
- v tabeli podajte bivalni čas (min), koncentracijo glukoze in saharoze v stacionarnem stanju (mol/L) in presnovo pri različnih temperaturah,
- narišite $\ln(c_{A0}/c_A)$ v odvisnosti od τ pri vseh temperaturah in iz naklona premic določite konstante proizvodnosti, ki jih v odvisnosti od temperature podajte v tabelarični obliki,
- narišite Arrheniusov graf,
- Arrheniusovo zvezo podajte v obliki enačbe (enačba (8)).

2. vaja – KOROZIJSKA ODPORNOST GRADIV

NAMEN VAJE

Nerjavna jekla so pomembna gradiva v kemični, naftni in procesni industriji. V kemični procesni industriji povzroči 50 % škode korozija nerjavnih jekel in drugo polovico mehanske poškodbe. S pravilno izbiro gradiva lahko zmanjšamo korozijo, vendar moramo poznati njegovo korozijsko odpornost pri danih pogojih. Odgovoriti moramo na vprašanje, kakšna bo hitrost korozije in ali bo gradivo korodiralo v aktivnem ali v pasivnem stanju. V večini primerov nam da odgovor na ta vprašanja klasična metoda, kjer potopimo vzorec v izbrani medij, vendar je ta metoda dolgotrajna. Hitrejša je elektrokemijska (potenciodinamična) metoda. Pri tej metodi dobimo polarizacijske krivulje, ki podajajo korozijske značilnosti kovine ali zlitine v danem mediju ter pogoje za anodno zaščito.

Pri vaji spoznamo tudi kontaktno korozijo z njenimi značilnostmi in primer evtektične zmesi pri sobni temperaturi.

TEORETIČNE OSNOVE

Klasična metoda

Hitrost korozije, r , po klasični metodi izračunamo kot izgubo mase materiala na določeni površini:

$$r = \frac{\Delta m}{A t} \quad (2.1)$$

kjer je t čas izpostavljenosti, A površina vzorca in Δm izguba mase, ki jo izračunamo kot:

$$\Delta m = m_0 - m \quad (2.2)$$

kjer je m_0 začetna masa vzorca in m masa vzorca po izpostavljenosti v korozivnem mediju. Površino kovinskega vzorca (obročja) izračunamo:

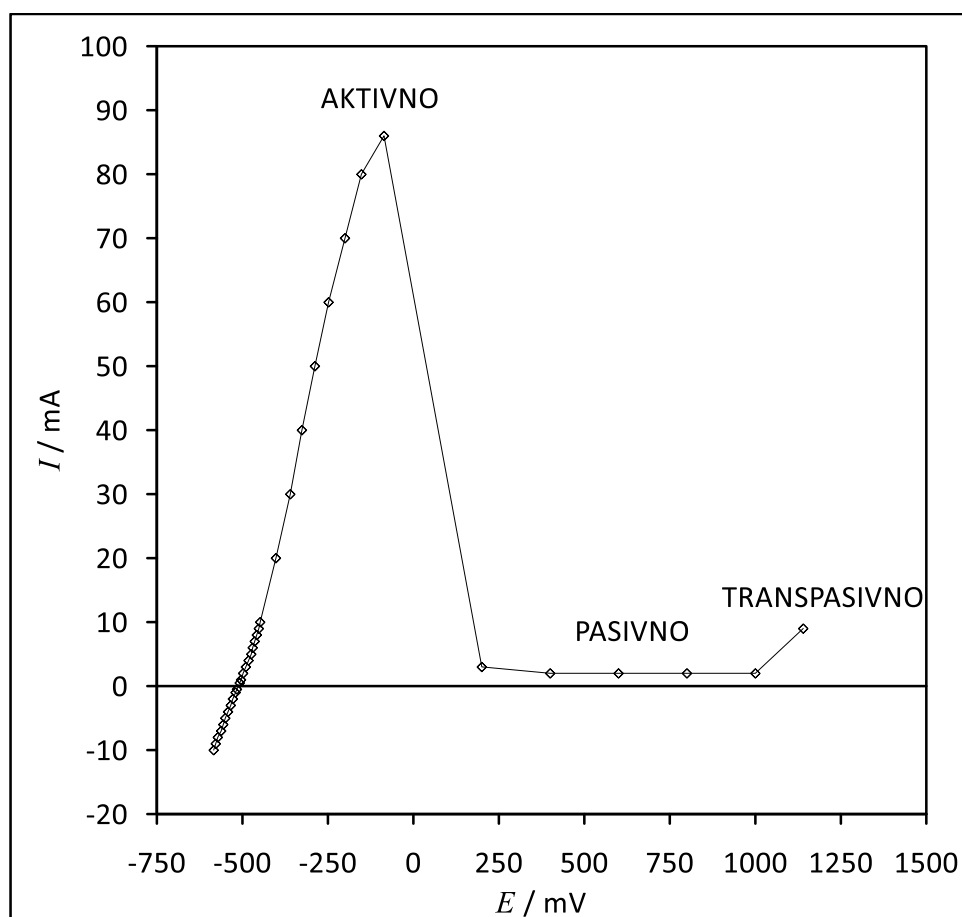
$$A = \frac{\pi}{2} (D^2 - d^2) + b \pi D + b \pi d \quad (2.3)$$

kjer je D premer vzorca, d premer odprtine za držalo, b debelina vzorca.

Elektrokemijska metoda

Elektrokemijsko metodo uporabljamo za določanje hitrosti in načina korozije (totalna ali lokalna) ter pogojev za anodno zaščito. Osnova tej metodi je teorija mešanih potencialov, ki sta jo v sodobni obliki podala Wagner in Traud. Po tej teoriji je skupna hitrost vseh reakcij oksidacije enaka skupni hitrosti reakcij redukcije na korodirajoči površini. Oksidacija poteka na anodnih mestih kovine in elektroni, ki se pri tem sproščajo, se porabljajo pri redukciji na katodnih delih kovine.

2. vaja – KOROZIJSKA ODPORNOST GRADIV

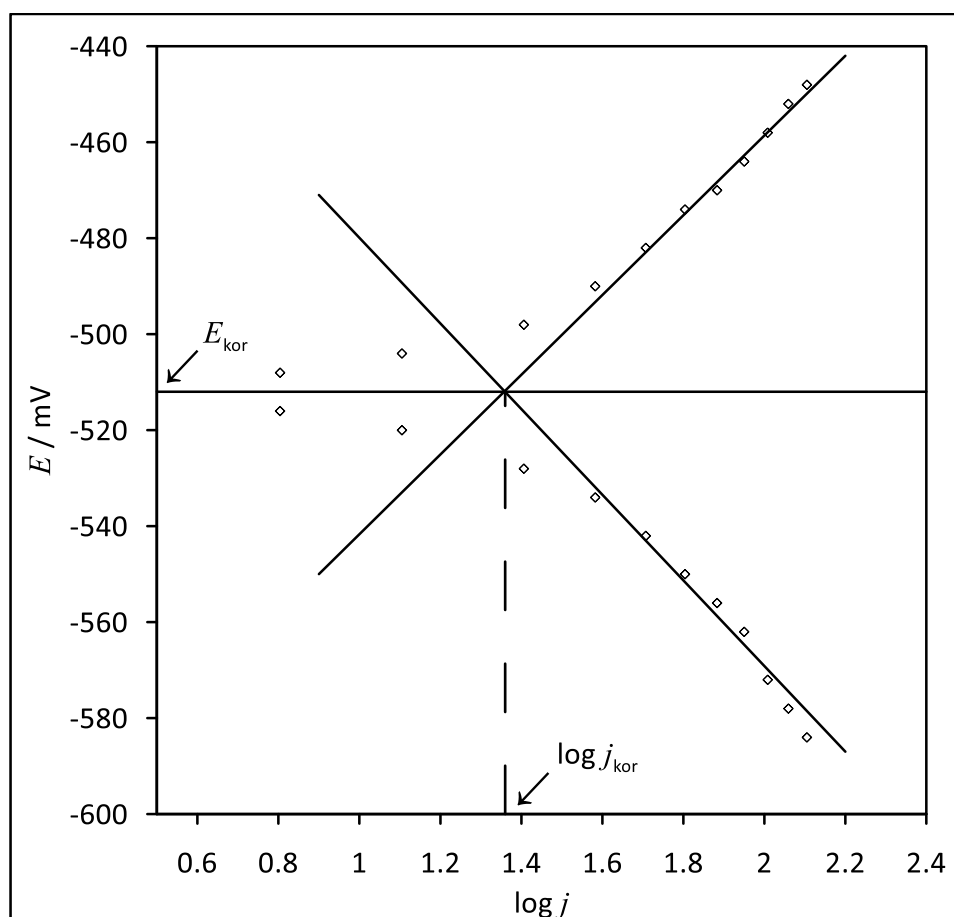


Slika 2.1: Tokovno napetostni graf.

Pri koroziji poteka hkrati več katodnih in anodnih reakcij. Mešani potencial navadno imenujemo korozijski potencial (E_{kor}). To je potencial, pri katerem je celotna hitrost vseh anodnih reakcij enaka skupni hitrosti katodnih reakcij. Gostoto toka pri korozijskem potencialu imenujemo korozijska gostota toka j_{kor} in je merilo za hitrost korozije.

Gostote korozijskega toka ne merimo direktno, ker tok, ki ga merimo, teče med številnimi mikroskopsko majhnimi katodnimi in anodnimi mesti na površini. Za merjenje uporabimo "potenciostat" v povezavi z referenčno nasičeno kalomelovo elektrodo. S potenciostatom povzročimo, da teče med delovno in protielektrodo tok, s čimer dosežemo spremembo potenciala delovne elektrode proti nasičeni kalomelovi elektrodi. Polarizacijske krivulje prikazujemo s tokovno napetostnim grafom, pri čemer rišemo tok v logaritemskem merilu - slika 2.2.

2. vaja – KOROZIJSKA ODPORNOST GRADIV



Slika 2.2: Polarizacijska krivulja.

Pri poskusu je vzorec najprej katoda in sicer do E_{kor} , kjer je gostota toka nič. Nato postopoma spreminjamo potencial na vzorcu še v anodno območje. Po teoriji bi dobili linearno odvisnost v katodnem in anodnem območju. Testne krivulje nekoliko odstopajo od linearnosti, vendar imajo linearna območja, imenovana Tafel-ova območja. Z ekstrapolacijo teh območij na E_{kor} dobimo j_{kor} in to vrednost pretvorimo v korozijsko hitrost po Faraday-evem zakonu:

$$r = \frac{M}{z} \frac{j_{kor}}{F} \quad (2.4)$$

kjer je M molska masa, z število elektronov, j gostota toka in F Faradayev naboj. Gostoto toka izračunamo kot:

$$j = \frac{I}{A} \quad (2.5)$$

kjer je I tok in A površina vzorca, ki je izpostavljena korodirajočemu mediju.

a) KLASIČNA METODA

PRIBOR IN KEMIKALIJE

- 1000 mL erlenmajerica,
- povratni hladilnik,
- 1 M H₂SO₄,
- razredčena HNO₃ (1:10),
- aceton,
- stekleno držalo za vzorce.

IZVEDBA VAJE

Erlenmajerico v kateri imamo 900 mL 1 M H₂SO₄ potopimo v termostat. Kovski vzorec premerimo, da mu lahko določimo površino. Očiščen vzorec stehtamo obesimo na stekleno držalo, ki je pritjeno na povratni hladilnik in potopimo za 30 minut v H₂SO₄. Po 30 minutah vzorec kemijsko očistimo tako, da ga za par sekund potopimo v razredčeno HNO₃, in nato za par sekund v aceton. Vzorec posušimo in stehtamo. Postopek ponovimo trikrat.

IZRAČUN IN REZULTATI

- v tabeli podajte čas, maso vzorca pred in po eksperimentu ter izgubo mase,
- narišite diagram odvisnost izgube mase od časa,
- izračunajte hitrost korozije v g·m⁻²·d⁻¹.

b) ELEKTROKEMIJSKA METODA

PRIBOR IN KEMIKALIJE

- smirkov papir,
- 1 M H₂SO₄,
- polarizacijska celica,
- referenčna kalomelova elektroda,
- nasičena raztopina KCl,
- potenciometer,
- ampermeter,
- pinceta,
- aceton.

IZVEDBA VAJE

Polarizacijska celica je standardne oblike. Celica ima prostornino 1 L in je opremljena s petimi koničnimi obrusi in enim krogelnim brusom za namestitev elektrolitskega ključa. Dva obrusa sta namenjena za protielektrodi. En brus omogoča prepričavanje s plini, srednji, večji brus pa je namenjen za držalo vzorca (delovna elektroda). En nastavek je namenjen za termometer. Držalo za delovno elektrodo je iz PTFE (teflona). Referenčna elektroda je nasičena kalomelova elektroda. Nameščena je zunaj polarizacijske celice v čaši z nasičeno raztopino KCl. V isto čašo sega stekleni elektrolitski ključ napolnjen z 1 M H₂SO₄.

2. vaja – KOROZIJSKA ODPORNOST GRADIV

S potenciostatom spreminjamo potencial delovne elektrode proti nasičeni kalomelovi elektrodi. Pri vsaki spremembi odčitamo ustrezní tok.

IZRAČUN IN REZULTATI

- v tabeli podajte tok, potencial in gostoto toka,
- narišite diagram odvisnost toka od potenciala,
- narišite polarizacijski diagram, ki prikazuje odvisnost gostote toka od potenciala,
- iz polarizacijskega diagrama odčitajte korozijsko gostoto toka, j_{kor} ,
- izračunajte hitrost korozije v $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$.

c) KONTAKTNA KOROZIJA

PRIBOR IN KEMIKALIJE

- žičke iz Zn, Al, Fe, Cu in Pt,
- petrijevka,
- 0,1 M HCl,
- mikroskop.

IZVEDBA VAJE

Stik dveh različnih kovin - žlahtne in nežlahtne - v 0,1 M HCl povzroča kontaktno korozijo in s tem katodno razvijanje plinskih mehurčkov.

Izbrane pare kovin najprej potopimo v raztopino in opazujemo cca. 1 minuto. Nato žičke staknemo in ponovno opazujemo. Uporabimo naslednje kombinacije kovin:

Zn - Pt	Al - Pt
Zn - Cu	Al - Cu
Zn - Fe	Al - Fe

IZRAČUN IN REZULTATI

- v tabeli opišite spremembe na kovinah in naravo reakcije (kvalitativno),
- zapišite reakcije, ki potekajo na katodi in anodi za vsak par kovin,
- izračunajte standardni potencial člena, E^0 :

$$E^0 = E_K^0 - E_A^0 \quad (2.6)$$

kjer je E_K^0 standardni potencial katode in E_A^0 standardni potencial anode,

- izračunajte spremembo standardne Gibbsove energije, ΔG^0 , za vsak člen,

$$\Delta G^0 = -z F E^0 \quad (2.7)$$

kjer je z število elektronov, ki se med reakcijo izmenja in F Faradejev naboj.

d) EVTEKTIČNA ZMES

PRIBOR IN KEMIKALIJE

- kristali mentola (tališče pri 44 °C),
- kristali fenola (tališče pri 41 °C),
- urno steklo,
- mikroskop.

IZVEDBA VAJE

Dvokomponentni sistemi zlitin so lahko enofazni (trdne raztopine) ali dvofazni (če presežemo mejo topnosti). Za študij dvokomponentnih sistemov so najprimernejši fazni diagrami, ki prikazujejo razmerje med sestavo gradiva, sestavo faze in temperaturo pri ravnotežnih pogojih in konstantnem tlaku.

S pojmom evtektika se srečamo pri diagramu dveh kovin, ki sta med seboj popolnoma netopni. Primeri evtektika so večinoma izvedeni pri visokih temperaturah. Uporaba sistema NaCl - led je primerna za preizkus pri sobni temperaturi. Zaradi preprostega prikaza bomo za naš namen uporabili sistem mentol-fenol.

Kristale fenola in mentola združimo na urnem steklu. Postopek opazujemo pod mikroskopom. V trenutku kontakta se kristali utekočinijo. Opazujemo prehod iz trdnega v tekoče stanje. Z eksperimentalno določenimi ohlajevalnimi krivuljami različnih zmesi obravnavanega sistema so določili evtektično sestavo pri 50 mol % mentola in evtektično temperaturo pri 30 °C.

IZRAČUN IN REZULTATI

- na osnovi podanih podatkov skiciramo približni fazni diagram in razložimo pojav.

3. vaja – INHIBICIJSKI UČINEK NA KOROZIJSKO ODPORNOST GRADIV

NAMEN VAJE

Nerjavna jekla se uporabljajo na različnih področjih tako pri eksperimentalnem delu, kot v industriji, pri čemer so izpostavljena korozivnim medijem. Do korozije ne prihaja samo v proizvodnem procesu tamveč tudi med čiščenjem, odstranjevanjem vodnega kamna ter jedkanjem procesne opreme. Najbolj primerna, učinkovita in ekonomsko sprejemljiva metoda zaviranja oziroma preprečevanja korozijskih procesov je dodajanje inhibitorjev h korozivnim medijem. Inhibitorji so kemijske substance, ki se s fizično ali kemijsko absorbirajo na površino kovinskega vzorca in preprečujejo reakcije pri korozivnem procesu (anodne, katodne ali oboje hkrati). Poznamo anorganske in organske inhibitorje. Izbira inhibitorja je povezana z namenom uporabe. Nekateri inhibitorji so namreč toksični (kromati in dikromati) zato se vse več uporabljajo alternativni inhibitorji (nitriti, nitrati, fosfati, silikati ali molibdati).

TEORETIČNE OSNOVE

Hitrost korozije, r , po klasični metodi izračunamo kot izgubo mase materiala na določeni površini:

$$r = \frac{\Delta m}{A t} \quad (3.1)$$

kjer je t čas izpostavljenosti, A površina vzorca in Δm izguba mase, ki jo izračunamo kot:

$$\Delta m = m_0 - m \quad (3.2)$$

kjer je m_0 začetna masa vzorca in m masa vzorca po izpostavljenosti v korozivnem mediju. Učinkovitost izbranega inhibitorja, IE , izračunamo:

$$IE = \frac{r - r_{inh}}{r} 100 \quad (3.3)$$

kjer je r hitrost korozije brez dodanega inhibitorja in r_{inh} hitrost korozije z dodanim inhibitorjem.

PRIBOR IN KEMIKALIJE

- kovski vzorci,
- brusni papir (400, 600, 1000, 2000),
- čaše,
- steklena držala za vzorce,
- eksikator,
- 0,1 M H₂SO₄,
- aceton,
- NaNO₂,

3. vaja – INHIBICIJSKI UČINEK NA KOROZIJSKO ODPORNOST GRADIV

- Na_3PO_4 ,
- boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

IZVEDBA VAJE

Kovinske vzorce zbrusimo pod tekočo vodo tako, da začnemo z najbolj grobim brusnim papirjem, končamo pa s finim brušenjem (220, 400, 600, 1000, 2000). Po brušenju vzorce premerimo, da jim lahko določimo površino. Nato jih speremo z destilirano vodo, za par sekund potopimo v aceton, posušimo in damo za 5 minut v eksikator. Vzorce stehtamo. Pripravimo si 0,1 M H_2SO_4 . Štiri čaše napolnimo s 500 mL pripravljene kisline. V prvo časo ne dodamo inhibitorja, v drugo čašo dodamo boraks - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ((1, 2,5, 5, 8) g) v tretjo Na_3PO_4 ((0,25, 1, 2,5, 5) g) in v četrto NaNO_2 ((0,25, 0,5, 1, 2) g). V vsako čašo potopimo en pripravljen vzorec. Vklopimo prepihanje z zrakom. Po 2 urah vzorce pod tekočo vodo skrtačimo, speremo z destilirano vodo, za par sekund potopimo v aceton, posušimo in damo za 5 minut v eksikator. Vzorce stehtamo.

IZRAČUN IN REZULTATI

- v tabeli podajte maso vzorca pred in po eksperimentu, izgubo mase, hitrost korozije brez in z dodanim inhibitorjem ter učinkovitost inhibitorjev,
- narišite diagram odvisnost hitrosti korozije od koncentracije inhibitorja,
- narišite diagram odvisnost učinkovitosti inhibitorja od koncentracije inhibitorja.