

KORROSIE VAN VER-
GASSERKONSTRUKSIEMAT-
ERIALE IN KONTAK
MET
ETANOL-PETROL-BRAND-
STOFMENGSELS

VILJOEN H. J.

M ING

UP

82

KORROSIE VAN VERGASSERKONSTRUKSIEMATERIALE

IN KONTAK MET

ETANOL-PETROL-BRANDSTOFMENGSELS

HENDRIK JACOBUS VILJOEN

VOORGELÊ TER VERVULLING VAN 'N DEEL VAN DIE

VEREISTES VIR DIE GRAAD

MING (CHEMIES)

IN DIE

FAKULTEIT INGENIEURSWESE
UNIVERSITEIT VAN PRETORIA
PRETORIA

OKTOBER 1981

SAMEVATTING

Dit is bekend dat aluminiumalloeie wat meer as 4,5% koper bevat korrosieprobleme ondervind wanneer dit in kontak met enkelfasige petrol-alkoholmengsels is, mits die temperatuur hoër as 60°C is.

Hierdie ondersoek het getoon dat ernstige korrosieprobleme hul ook met aluminiumalloeie in kontak met petrol-alkoholmengsels voordoen, wanneer 'n aqua-fase as tweede fase uitskei. 'n Aqua-fase skei uit wanneer die waterinhoud die maksimum watertoleransie van die petrol-alkoholmengsel vir die heersende bedryfstoestande oorskry. Korrosietempo's is onder meer 'n funksie van bimetaalkoppeling aan koperlegerings en die teenwoordigheid van isobutanol en chloried.

Voorsorgmaatreëls behels eerstens die beperking van wateropname deur die petrol-alkoholmengsel. Verder kan geskikte stremmiddels soos bensotriazol en Preventol CI-2 ('n Bayer-produk) wat korrosie in die aqua-fase beperk, gebruik word.

ii.

SYNOPSIS

Aluminium alloys, containing 4,5% Cu or more, are subject to corrosion when in contact with petrol-alcohol mixtures at temperatures of 60°C and higher.

Aluminium alloys are also subject to serious corrosion when they are in contact with the aqueous phase of petrol-alcohol mixtures. Copper content and the temperature are important parameters, but are not prerequisites for a corrosion system. Phase separation occurs when the water content exceeds the maximum water tolerance of the petrol-alcohol mixture for prevailing conditions. Corrosion rates are determined by the bimetallic coupling to copper alloys, and by the presence of isobuthanol and chlorides.

Phase separation of fuels must be prevented by effectively limiting water content. Suitable corrosion inhibitors like benzotriazole and Preventol CI-2 (Bayer product) can be added to reduce corrosion in the aqueous phase.

iii/...

iii.

ERKENNING

Die skrywer wil mnr W Skinner bedank vir sy waardevolle raad en leiding, waarsonder die ondersoek nie sou geslaag het nie.

Die skrywer wil ook Krygkor bedank vir finansiële steun, Metal Sales Co vir die verskaffing van monsters en Bayer Chemical Products vir die voorsiening van sommige van die stremmiddels.

I N H O U D

1.	<u>OPSOMMING</u>	...1
2.	<u>TEORIE EN LITERATUUROORSIG</u>	...4
	2.1 Die teorie van meerfasige sisteme	...4
	2.2 Literatuuroorsig van petrol-alkohol= sisteme	...6
	2.3 Elektrochemiese en chemiese reaksies	...8
	2.4 Die meganisme van die elektrochemiese reaksie Al-Etanol-Water	...9
	2.5 Die chemiese reaksie tussen aluminium= alloeie en etanol	..13
	2.6 Polarisasiediagramme	..14
	2.7 Die teorie van bimetaalkorrosie	..18
	2.8 Die teorie van stremmiddels	..21
	2.9 Literatuuroorsig van moontlike geskikte stremmiddels	..24
3.	<u>APPARAAT</u>	..28
	3.1 Watertoleransie	..28
	3.2 Korrosie	..29
	3.3 Ekstraksie	..33
4.	<u>EKSPERIMENTELE PROSEDURE</u>	
	4.1 Watertoleransie	..34
	4.2 Sisteemanalise	..35
	4.3 Opstelling	..39
	4.4 Ekstraksie	..41

v/...

v.

5.	<u>RESULTATE</u>	..42
5.1	Watertoleransie	..42
5.2	Mediumanalises	..43
5.3	Massaverliestoetse	..43
5.4	Polarisasieondersoeke van aluminium in aqua-fase	..46
5.5	Polarisasieondersoeke van geelkoper in die belugte sisteem	..53
5.6	Die bimetaalkoppeling van geelkoper en aluminium	..56
5.7	Stremmiddels	..57
5.8	Ekstraksievermoë van stremmiddels	..64
6.	<u>BESPREKING</u>	..65
6.1	Watertoleransie	..65
6.2	Massaverliestoetse	..67
6.3	Invloed van die hoeveelheid alkohol in die aqua-fase	..70
6.4	Tydstudie	..70
6.5	Korrosiemeganisme van die vergasser	..71
6.6	Stremmiddels	..73
7.	<u>GEVOLGTREKKINGS</u>	..74
8.	<u>VERWYSINGS</u>	..75
9.	<u>BYLAE</u>	..78
9.1	Standaardisasie van die potensioostaat	..78
9.2	Aansuiwering van die medium vir die die polarisasieondersoek	..79

vi/...

vi.

9.3	Bepaling van die aqua-fase samestelling met behulp van 'n gaschromatograaf	..81
9.4	Foto van gekorrodeerde vergasser=onderdeel	..82
9.5	Foto 1 : Aluminium blootgestel aan Krygkor-brandstof	..83
	Foto 2 : Aluminium blootgestel aan Krygkor-brandstof se aqua-fase	
9.6	Die meting van pH in organiese media	..84
9.7	Foto 1 : Geelkoper blootgestel aan etanol-water	..86
	Foto 2 : Geelkoper blootgestel aan etanol-water versadig met NaCl	

1.

1. OPSOMMING

In 1979 het Krygkor, as 'n eksperiment, 'n brandstof van 85 persent petrol (Sasol) en 15 persent alkohol, vir sommige van die motors gebruik.

Daar is in Julie 1979 begin met die eksperiment en in November van dieselfde jaar het verskeie van die motors reeds probleme getoon. Die motors het moeilik aangesit en dikwels het stollings voorgekom. 'n Ondersoek het getoon dat 'n waterige tweede fase in een van die petroltenks teenwoordig was. Die motor se vergasser was gekorrodeer. Dit was die aluminiumdele wat in kontak met die geelkoper was, wat erg geaffekteer was.

Die korrosiemeganisme(s) is bepaal met behulp van massaverliestoetse en polarisasiediagramme. Die brandstof self het by 25°C geen nadelige invloed op aluminium nie. 'n Aqua-fase, wat uitskei, is die aggressiewe medium wat die elektrochemiese reaksies onderhou.

Alkohol-petrolmengsels se watertoleransie word deur die temperatuur, die hoeveelheid en tipe alkohol en die hoeveelheid aromatiese verbindings in die petrol, bepaal. Wanneer die limiet van watertoleransie oorskry word, skei die brandstof 'n aqua-fase uit wat baie van die alkohole en al die water bevat.

2/...

2.

Aluminium wat in kontak is met die aqua-fase, ondergaan uniforme korrosie. Die katodiese reaksie is die suurstofreaksie en die aluminium vorm aluminiumalkoksiede wat hidroliseer in die teenwoordigheid van water om aluminiumhidroksiede te vorm. Hierdie korrosietempo's is tipies 20 - 35 μm per jaar.

Die aluminium is egter in kontak met geelkoper (Bylaag 9.4). 'n Bimetaalkoppel ontstaan; die geelkoper onderhou die suurstof katodiese reaksie en die aluminium anodiese reaksie se tempo is tipies 60 - 90 μm per jaar.

Die teenwoordigheid van hoër alkohole soos isobutanol en verlaagde pH lei tot hoër korrosietempos. Die aluminium se passiveringsvermoë word verswak.

Die gebruik van stremmiddels vir korrosiebepanking is ondersoek. Stremmiddels wat goeie resultate getoon het, was bensotriasol en Preventol CI-2. Die korrosietempo's van aluminium gekoppel aan geelkoper, was nou 21,2 μmpj en 13,8 μmpj respektiewelik.

Preventol CI-2 en bensotriasol kos in die orde van R3 per kg. Dit sal 'n verhoging in die bestaande brandstofprys van 0,26 c/liter meebring.

Tot tyd en wyl hierdie middels bygevoeg word, moet voorsorg getref word om die opname van water deur die petrol-alkoholmengsel te alle tye te vermy.

3/...

3.

Anhidriese stoor- en vervoergeriewe moet verseker word.
Vermy ook aanvulling met laer of geen alkoholbevattende
brandstowwe. (Dit verlaag die watertoleransielimiet van
die brandstof).

4/...

4.

2. TEORIE EN LITERATUUROORSIG

2.1 Die teorie van meerfasige sisteme

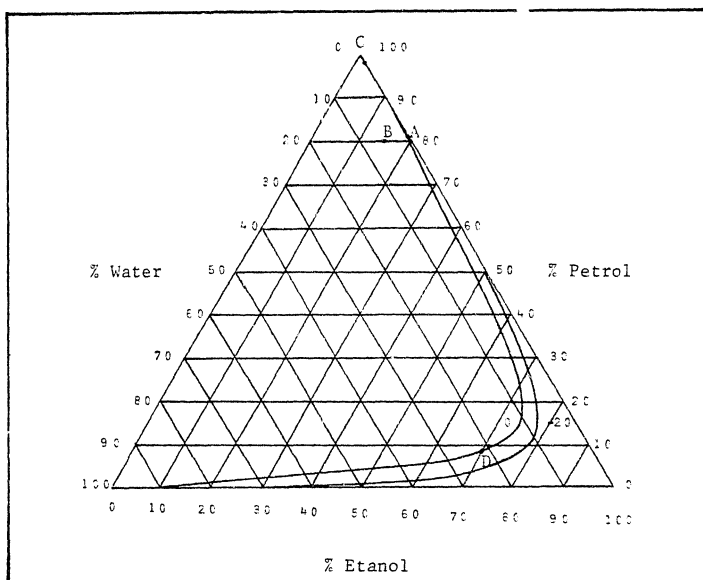
Ewesigsamestellings van 'n drie-komponent sisteem kan op 'n ternêre diagram voorgestel word. Wanneer hier= die sisteem onder sekere toestande tweefasig word, word die fasegebiede met 'n lyn aangedui. In figuur 2.1 word 'n ternêre diagram van die sisteem etanol-water-petrol by 0°C en -20°C getoon.⁶⁾

Aangesien petrol nie 'n unieke samestelling het nie, word bogenoemde diagram as voorbeeld getoon. Verder word petrol beskou asof dit slegs uit een komponent bestaan. Indien 'n brandstofmengsel van 80% petrol en 20% alkohol berei sou word (geen water nie), word die samestelling deur punt A aangedui. Punt A lê feitlik op die ewewigslyn. Die petrol-alkoholmengsel kan dus slegs 'n geringe hoeveelheid water in die organiese fase hou.

Indien 'n mengsel van 85% petrol, 15% etanol en 5% water berei sou word (punt B) val die ewewigsamestelling in die tweefasige gebied. Daar vind faseskeiding plaas en twee fases met samestellings C (organiese fase) en D (agua-fase) resulteer.

5/....

5.



Figuur 2.1 : Ternêre diagram petrol-etanol-water (vol %)

Die posisie van die faseskeidingslyn word bepaal deur :

- temperatuur
- samestelling van die petrol
- tipe alkohol

Die samestelling van punt D is 68% etanol en 24% water (massabasis). Hierdie fase se volume is dus meer as die volume water wat oorspronklik toegevoeg is en die digtheid is ook kleiner as water s'n. Dit kan dus as 'n emulsie in die brandstof opgeneem word. Verder los vuiligheid en sediment op, wat via latere presipitasie verstoping in die vergasser kan veroorsaak.¹¹⁾ Dit kan dus ook gereedelik in die vergasser akkumuleer.

'n Aqua-fase in die vergasser skep toestande vir die voorkoms van 'n elektrochemiese korrosiereaksie.

6 / ...

2.2 Literatuuroorsig van petrol-alkoholsisteme

Cox⁶⁾ onderskei vier fisiese veranderings van 'n brandstofsisteem tydens vermenging met alkohol, naamlik watertoleransie, dampdrukke, distillasie karakteristieke en oktaangehalte.

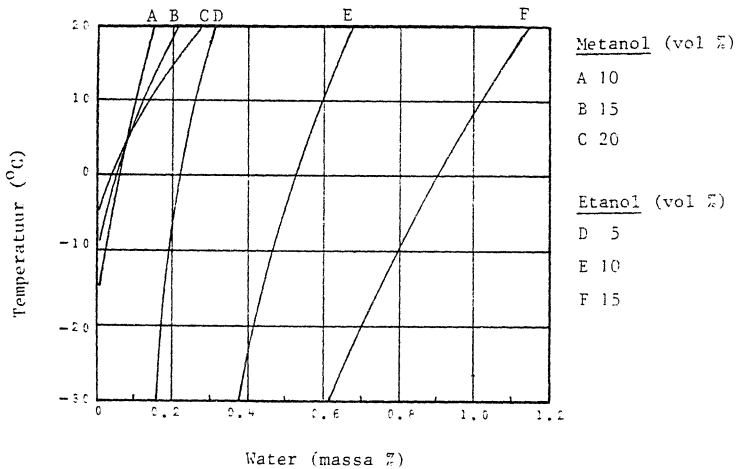
In figuur 2.2 word die invloed van variërende waterkonsentrasies op die faseskeidingstemperatuur getoon.¹¹⁾ Bridgeman et al¹⁰⁾ het watertoleransie ondersoek vir drie-en-twintig brandstowwe gedoen. Vir 'n konstante etanol-petrol verhouding is gevind :

$$\log S = a + b/T$$

a, b = konstantes

S = water as volume persentasie

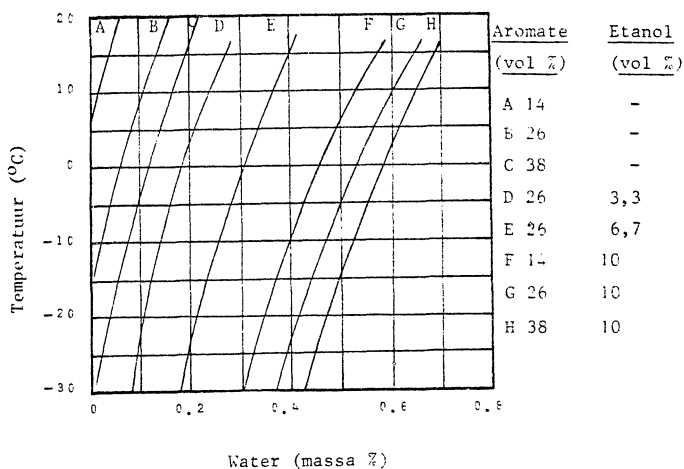
T = faseskeidingstemperatuur in Kelvin



Figuur 2.2 : Watertoleransies van petrol-alkoholmengsels.

7.

Keller¹¹⁾ het die invloed van die brandstofsamestelling op die faseskeidingstemperatuur bepaal (figuur 2.3).



Figuur 2.3 : Die invloed van brandstofsamestelling op die faseskeidingstemperatuur.

'n Algemene verskynsel is die snyding van die lyne van konstante etanol-petrol verhouding, waar watertoleransie afneem met toenemende alkoholinhoud by lae temperatuur.

Die American Automobile Association⁸⁾ het blootstellingstoetse met 'n brandstofmengsel van 90% petrol en 10% etanol gedoen. Die relatiewe humiditeit was 47% en die omgewingstemperatuur was 28°C. Daar is gevind dat genoegsaam vog vanuit die atmosfeer geabsorbeer word, om 'n mengsel van etanol en water uit te skei.

Bauer et al¹²⁾ het die waterabsorpsie van verskillende alkohol-petrolmengsels met die van etanol vergelyk.

8/...

8.

In tabel 1 word van die resultate getoon. Die omgewingstemperatuur was 25°C en die relatiewe humiditeit was 100%.

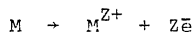
Tipe mengsel	Etanol (vol %)	Massa water (gram / 100cc mengsel na		Tydsduur vir fase= skeiding (dae)
		1 dag	5 dae	
Vorstandard= benzin	10	0,41	-	3
Vorstandard= benzin	20	0,31	-	4
Vorstandard= benzin/bensol	10	0,33	0,52	11
Zol Vorstan= dardbenzin/ bensol	20	0,28	0,78	12
Leuna-benzin	10	0,29	-	4
Leuna-benzin	20	0,24	0,61	7
Etanol	100	1,1	3,0	

Tabel 1: Waterabsorpsie van alkohol-petrolmengsels

2.3 Elektrochemiese en chemiese reaksies

Habashi¹⁹⁾ onderskei tussen 'n elektrochemiese en 'n chemiese reaksie as volg :

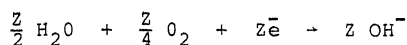
'n Elektrochemiese reaksie behels twee oorgangstoestand, naamlik 'n anode toestand;



9 / ...

9.

en 'n katode toestand, byvoorbeeld



Elektrongeleiding vind in die metaal plaas enioon=
geleiding in die elektroliet waarmee die metaal in
kontak is. Wanneer die anodiese en katodiese stappe
gelyktydig plaasvind op afstande kleiner as een metaal=
atoomdiameter, is die reaksie chemies.

Organiese oplossings is swak of geen elektroliete nie.
Die reaksie van sulke oplossings met metale is meestal
chemies. Neufeld et al⁴⁾ het gevind dat aluminium en
anhidriese fenol volgens 'n chemiese reaksiemeganisme
reageer. In 'n waterige oplossing van etanol en water
vind 'n elektrochemiese reaksie met aluminium plaas⁵⁾.

2.4 Die meganisme van die elektrochemiese reaksie

A&-Etanol-Water

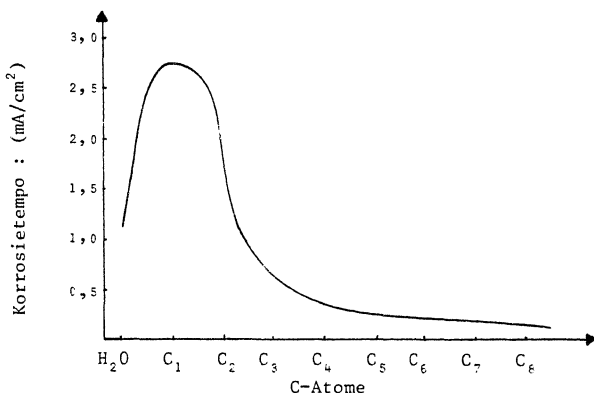
Die volgende stappe word onderskei.

- i) Beweging van oksiderende spesies na die metaal/
medium tussenvlak
- ii) Reaksies op die tussenvlak
- iii) Beweging van reaksieprodukte van die tussenvlak af

Stappe i) en iii) is diffusieprosesse. Die kinematiese
viskositeit en die diffusiekoëffisiënte van die diffun=
derende spesies bepaal die tempo's van hierdie prosesse.

10/...

In alkohol media is die waterstofioon gesolveerd. Indien die katodiese reaksie diffusiebeheerd is, word dit dikwels toegeskryf aan die grootte van die gesol-
veerde aggremaat. In figuur 2.4 word die afname in die korrosietempo met toename in alkoholkettinglengte getoon.³⁾



Figuur 2.4 : Korrosietempo vs kettinglengte van die primêre alkohole.

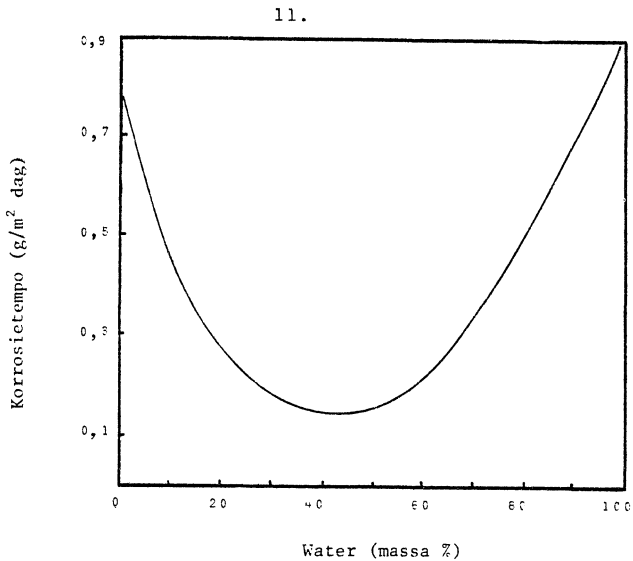
Die oplosbaarheid van suurstof is vyf tot sewe maal hoër in etanol as in water⁷⁾. Aansuiwering van suurstof tot die tussenvlak is dan dikwels nie diffusiebeheerd nie.

Stap ii vir die etanol-watersisteem is baie kompleks⁵⁾.

Indien water tot die anhidriese etanol toegevoeg word, adsorbeer meer water op die tussenvlak. Die water passiver die aluminium en die korrosietempo daal.

Indien die water 50% (vol) oorskry, neem die korrosie-tempo toe. (figuur 2.5)

1 1/...



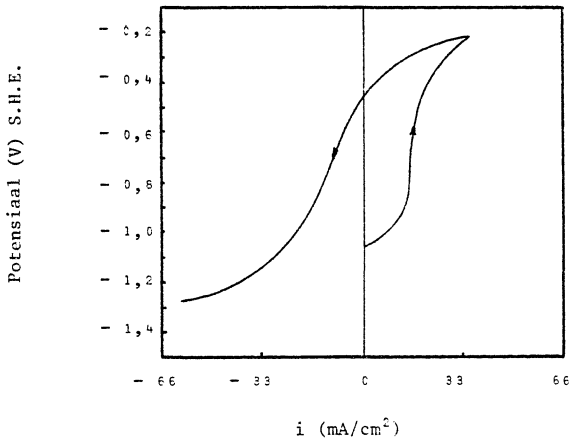
Figuur 2.5 : 'n Kwalitatiewe voorstelling van korrosietempo vs waterinhoud.

Persiantseva et al ⁵⁾ sien 'n moontlike verklaring in die feit dat die korrosieprodukte meer oplosbaar word met 'n toename in die etanolinhoud (bo 50% etanol) en 'n toename in die waterinhoud (onder 50% etanol).

Die beskermende film wat op die metaal/medium tussenvlak vorm, is 'n passiveringsfilm. Daar word onderskei tussen passiveringsfilms en diffusieskeidingsfilms. Indien die film elektronegeleidend is, kan dit die katodiese reaksie op die film/medium tussenvlak onderhou - 'n passiveringsfilm. Diffusieskeidingsfilms is swak elektronegeleiers, oksideermiddels diffundeer deur die film en reageer met die metaal op die metaal/film tussenvlak.

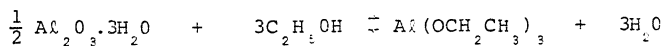
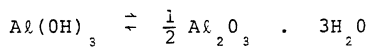
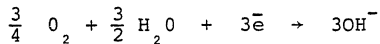
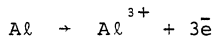
12.

Potensiodinamiese studies deur Persiantseva et al ⁵⁾ het getoon dat die film 'n genoegsame elektronegeleidingsvermoë het om die katodiese reaksie by potensiale meer onedel as -0,4 V (S H E) te onderhou. (figuur 2.6)



Figuur 2.6 : Die karakteristieke van die Al passiveringsfilm.

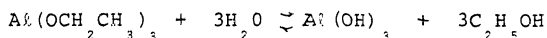
Die reaksies wat in Stap ii) plaasvind, is ⁵⁾ :



13/...

13.

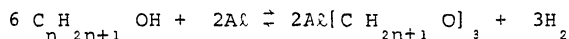
In die teenwoordigheid van water hidroliseer die aluminiumetielaat om aluminiumhidroksied te lewer.



2.5 Die chemiese reaksie tussen aluminiumalooie en etanol

Sasol²⁴⁾ het in die vyftigerjare gevind dat aluminiumalooie wat meer as 4,5% Cu bevat, deur die organiese fase geaffekteer word. Die organiese fase was weer eens 'n petrol-alkoholmengsel van 85/15 (vol %).

Die koper kan ook fisies aan die aluminium gekoppel word, om die chemiese reaksie te inisieer. Koper dien as katalis vir die reaksie :



Die alkoholate is onstabiel in die teenwoordigheid van water. Dit hidroliseer onmiddellik om aluminiumhidroksied te vorm, wat 'n jelagtige voorkoms het. Die byvoeging van HgCl_2 en CCl_4 versnel die reaksie tempo.

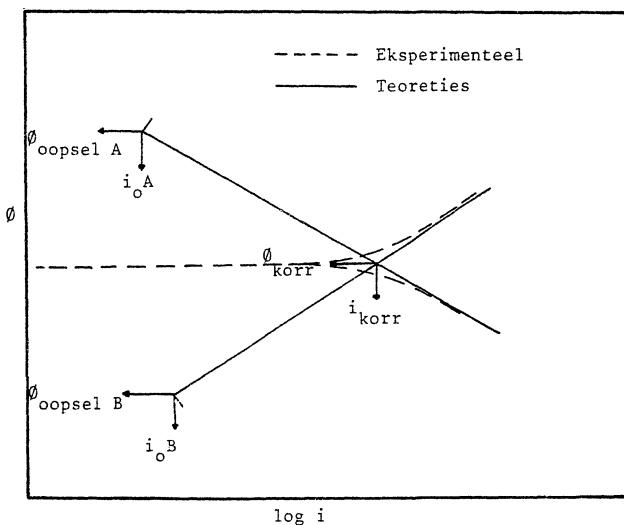
Vir die reaksies om teen geredelike tempo's te verloop, moet die temperatuur hoër as 60°C wees. Daar is gevind dat water, wat in die organiese fase opgeneem word, as stremmiddel dien via die promoterings van 'n passieve ringsfilm op die aluminiumoppervlak.

14/...

2.6 Polarisasiediagramme

'n Elektrochemiese reaksie bestaan uit minstens een anodiese en een katodiese reaksie. Elke halfsel= reaksie het 'n oopselpotensiaal waar dit in dinamiese ewewig is en beide anodies en katodies reageer teen 'n tempo bekend as die uitruilstroomdigtheid.

'n Polarisasie van die anode en katode potensiale na die gemeenskaplike korrosiepotensiaal vind plaas wanneer die twee halfselle gekoppel word. Met behulp van 'n potensiostaat kan daar nou vanaf die korrosiepotensiaal weggepolariseer word. 'n Voorstelling van die oorspotensiaal en die korresponderende stroom, word 'n polarisasiediagram genoem. In figuur 2.7 word 'n tipiese polarisasiediagram getoon.



Figuur 2.7 : 'n Polarisasiediagram

15.

$\phi_{\text{oopsel A}}$	=	Oopselpotensiaal
$\phi_{\text{oopsel B}}$	=	Oopselpotensiaal
i_{oA}	=	Uitruilstroomdigtheid
i_{oB}	=	Uitruilstroomdigtheid
ϕ_{korr}	=	Korrosiepotensiaal
i_{korr}	=	Stroomdigtheid by korrosiepotensiaal

Die oopselpotensiale is 'n skaalvoorstelling van die vrye energieë van die anodiese en katodiese halfselreaksies.

Sodra daar vanaf 'n ewewigstoestand weggepolariseer word, begin verskeie kinetiese faktore 'n rol speel.

Aktiveringspolarisasie (figuur 2.7) dui op die verskaffing van aktiveringsenergie aan 'n halfsel om die reaksie teen 'n hoër tempo te laat verloop. Die volgende verband geld :

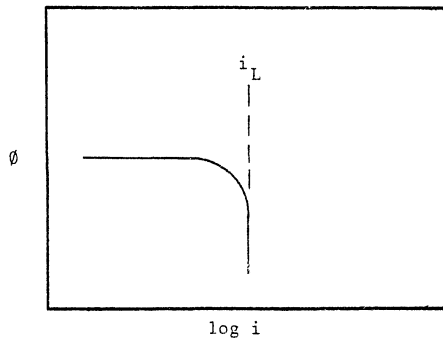
$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

waar,

η	=	die oorpotensiaal
β	=	tafelkonstante ($\beta > 0$ vir anodiese en < 0 vir katodiese reaksies)
i	=	die stroomdigtheid by oorpotensiaal η
i_0	=	die stroomdigtheid by $\eta = 0$

16/...

Wanneer die aansuiwering van reagerende spesies tot die aktiewe intervlak, of die beweging van produkte weg van die vlak die tempobepalende stap word, geld die volgende polarisasieverband, (figuur 2.8).



Figuur 2.8 : Polarisasiediagram - konsentrasiebeheer

Die verband tussen oorpotensiaal en stroomdigtheid vir 'n konsentrasiebeheerde proses is :

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ 1 - \frac{i}{i_L} \right\}$$

waar

η = oorpotensiaal

R = ideale gaskonstante

T = sisteemtemperatuur in Kelvin

n = aantal elektrone afgegee per atoom
wat reageer

F = Faraday se getal

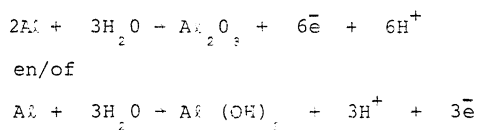
i = stroomdigtheid by oorpotensiaal η

i_L = limietstroomdigtheid i7/...

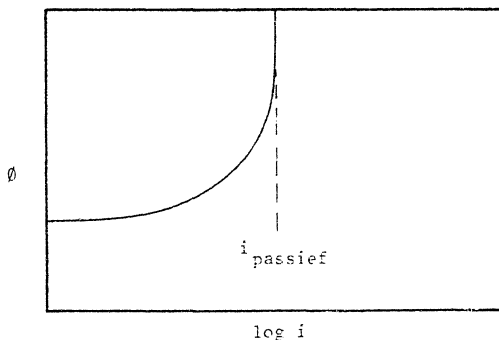
17.

In 'n eksperimentele opstelling kan slegs karakteristieke regs van die punt $(\phi_{\text{korr}}, i_{\text{korr}})$ gemeet word. Met behulp van ekstrapolasie word karakteristieke links van hierdie punt gevind. Die potensiostaat meet slegs die verskil tussen 'n anode en 'n katode stroom by 'n sekere potensiaal en nie die absolute anode of katode stroom nie. In figuur 2.7 word die verskil tussen 'n werklike en teoretiese polarisasiediagram getoon.

Aluminium ondergaan geredelik die anodiese reaksie :



'n Baie effektiewe passiveringsfilm vorm op die metaal, wat verdere reaksie beperk. 'n Tipiese polarisasie= diagram vir aluminium word in figuur 2.9 getoon.

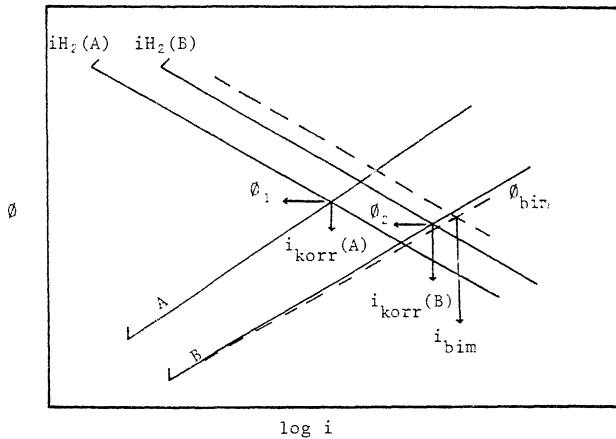


Figuur 2.9 : Polarisasiediagram van Al in H₂O.

18/...

2.7 Die teorie van bimetaalkorrosie

Wanneer 'n metaal in kontak is met 'n elektroliet, stabiliseer dit by 'n potensiaal bekend as die korrosiepotensiaal. Indien 'n tweede metaal in dieselfde elektroliet geplaas word, stabiliseer dit by 'n ander potensiaal. As die twee metale elektries gekoppel word, ontstaan daar dus 'n potensiaalverskil tussen die twee. In figuur 2.10 word tipiese polarisasiekarakteristieke getoon.

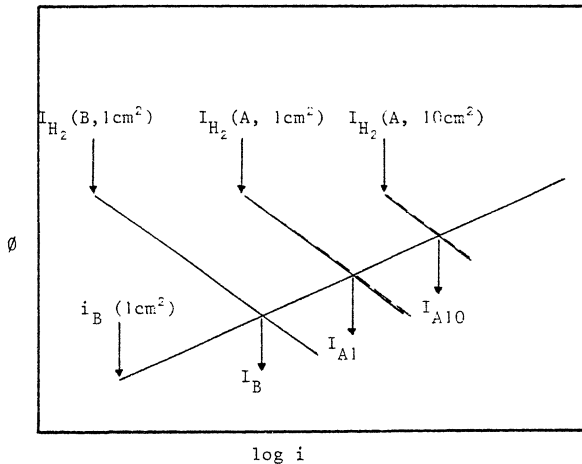


Figuur 2.10 : 'n Polarisasiediagram van 'n bimetaalkoppeling

Metaal A se korrosiepotensiaal (ϕ_1) is meer elektropositief as dié van metaal B (ϕ_2). Indien die metale gekoppel word, polariseer dit tot 'n gemeenskaplike potensiaal (ϕ_{bim}). Metaal B korrodeer teen 'n hoër tempo, terwyl metaal A meer katodies reageer.

19/...

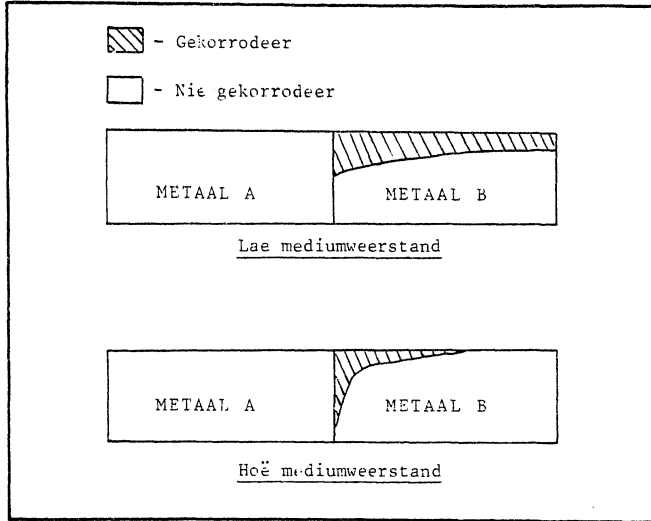
Verskillende oppervlakverhoudings ($A : B$) speel 'n belangrike rol. In figuur 2.11 word die verskil in korrosietempo's van metaal B getoon waar die oppervlakverhouding respektiewelik 1:1 en 10:1 is.



Figuur 2.11 : Oppervlakeffek by bimetaalkorrosie

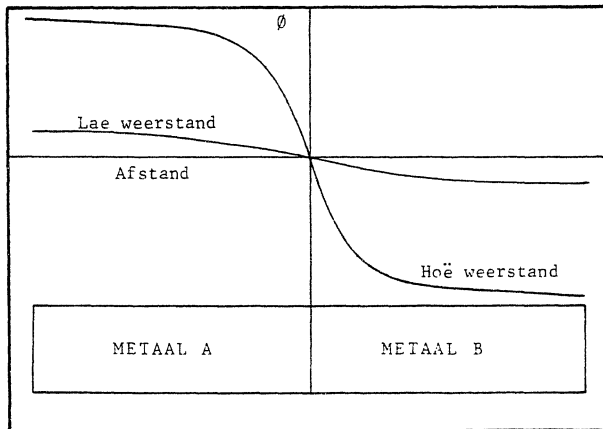
Bogenoemde bespreking is slegs geldig vir 'n sisteem met 'n baie lae mediumweerstand. Indien die medium 'n groot weerstand het, vind daar nie polarisasie tot 'n gemeenskaplike potensiaal plaas nie. In figuur 2.12 word die effek van IR-verliese getoon.

20.



Figuur 2.12 : Effek van mediumweerstand

Die weerstand neem toe met afstand vanaf die lasvlak tussen die metale. In figuur 2.13 word die potensiaal vs afstand getoon vir 'n lae en 'n hoë weerstand medium.



Figuur 2.13 : Polarisasie vir hoë en lae weerstand
media

21/...

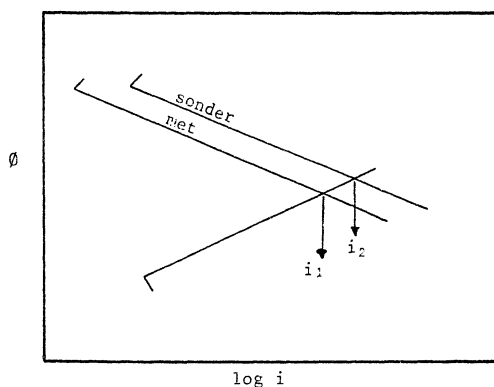
2.8 Die teorie van stremmiddels

Stremmiddels is chemikalieë wat by 'n korrosiewe medium gevoeg word om die anodiese en/of katodiese reaksies direk of indirek te beperk.

Daar bestaan verskillende klassifikasies²⁾ van stremmiddels. 'n Indeling van anodiese en katodiese stremmiddels dui op die stremmingseffek op die anodiese en katodiese areas respektiewelik.

2.8.1 Katodiese stremmiddels

Die meganisme is adsorptief via elektrostatiese aantrekkingskragte tussen dipole, beskikbare elektronpare ens. Die katodiese stremmiddel adsorbeer op die metaaloppervlak wat katodies reageer. Dit kan 'n verskuiwing van die uitruilstroomdigtheid van die katodiese reaksie teweegbring (figuur 2.14) van i_2 na i_1 .

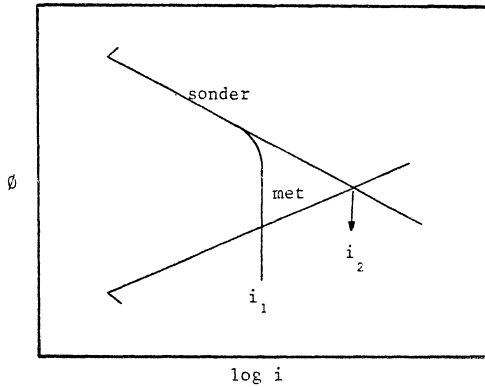


Figuur 2.14 : Verskuiwing in uitruilstroomdigtheid van die katode-reaksies.

22/...

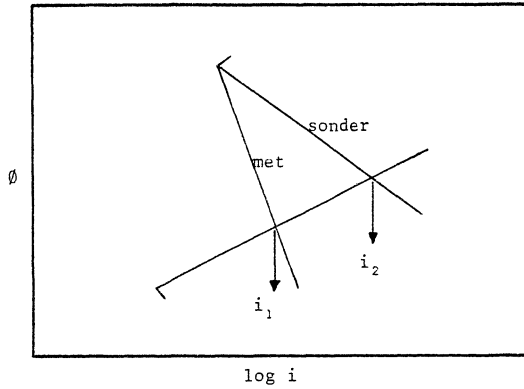
22.

Katodiese stremmiddels kan ook as 'n massa-oordrag= versperring optree en die aansuiwering van katodiese reagentse tot die metaal/film intervlak beperk. (figuur 2.15).



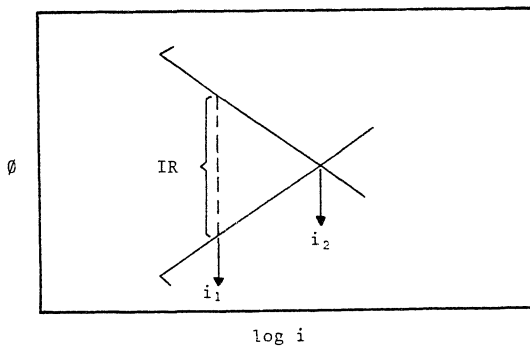
Figuur 2.15 : Invloed van 'n diffusieskeidingsfilm

Die geadsorbeerde molekule kan ook halfselreaksies dermate vertraag dat die aktiveringsenergie vir die katodiese reaksie toeneem ('n aansuiwering in die E_k -waarde - figuur 2.16).



Figuur 2.16 : Aansuiwering in Tafelhelling vir 'n aktiveringsbeheerde reaksie

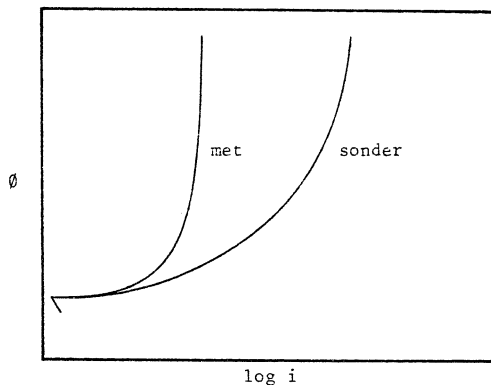
Die metaaloksiedfilms is baie swak geleiers van elektrone; dus vind die reaksies op die metaal/film intervlak plaas. Dit kan dus as 'n weerstand in 'n elektriese baan gesien word. In figuur 2.17 word die invloed van sulke IR-verliese getoon.



Figuur 2.17 : Invloed van IR-verliese op korrosietempo

2.8.2 Anodiese stremmiddels

Anodiese stremmiddels is soms geassosieerd met die vorming van 'n baie dun metaalsout-film. Meganismes behels die promovering van die suurstof adsorpsie tot chemisorpsie, of tree self op as oksideermiddels. In figuur 2.18 word die aansuiwering in aluminium se anode-karakteristiek getoon.



Figuur 2.18 : Anode-karakteristiekaansuiwering van Al

2.9 Literatuuroorsig van moontlike geskikte stremmiddels

Moontlike geskikte stremmiddels se werking behels óf die beperking van die katodiese reaksie op die geelkoper, óf die anodiese reaksie op die aluminium óf 'n kombinasie daarvan.

25.

Rother et al¹³⁾ het elektrochemiese ondersoek en massa=verliesoetse met Preventol CI-2 gedoen. Die sisteem was etileenglikol-watremengsels en aluminium. Daar is ook toetse met die aluminium-koper-koppel gedoen en in alle gevalle was die stremmiddel baie effektief.

Cerisola¹⁴⁾ het die stremmingseffek van bensotriasol op koper ondersoek. Die rol wat -asol derivate speel is die adsorpsie van komplekse om 'n diffusieskeidings=film te vorm wat verdere katodiese reaksies strem.

Chadwick et al¹⁶⁾ het gevind dat veral Cu(I)-bensotriasol=komplekse vorm. Filmdiktes wissel tussen 400 en 1400 nm. Die komplekse kom voor as lineêre polimeerkettings. Cu(II)-bensotriasolkomplekse kom slegs in 'n mindere mate voor.

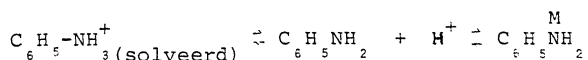
In gevalle waar die Cu_2O film stabiel is, vorm die Cu(I)-bensotriasol as 'n dun bedekkingslaag, terwyl die kompleksvorming op 'n CuO oppervlak baie stadig plaas=vind. 'n Pourbaix-diagram behoort dus handige inlig=ting vir die geskiktheid van bensotriasol as 'n strem=middel vir koper te verskaf.

Chander et al¹⁵⁾ het natriumdietielditiokarbonaat (NaDTK) as 'n koperstremmiddel ondersoek. Die korro=sieprodukt is $Cu(DTK)_2$. By voldoende hoë konsentrasies vorm 'n effektiewe diffusieskeidingsfilm. Indien die NaDTK konsentrasie egter te laag daal, presipiteer die $Cu(DTK)_2$ -produkt uit in die bulkmedium en vind daar geen beskerming plaas nie.

26/...

26.

Talati et al^{17,18)} het anilien en anilienderivate as 'n stremmiddel vir aluminium ondersoek. Amiene tree as elektronskenkers op en binding vind op die oppervlak plaas via 'n beskikbare elektronpaar. Anilien en anilien=derivate kan dus as volg adsorbeer op 'n metaal M :

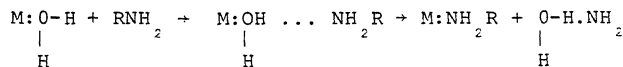


Die aniliniumioon kan ook direk op negatiewe gedeeltes van die oppervlak bind en 'n adsorbsie-film vorm.

Indien die benseenring deur 'n alkielgroep (RCH_3) vervang word, word die elektronpaar op die stikstof nie gedelokaliseer nie en is dit meer geredelik beskikbaar vir binding en word sterker bindings gevorm.

Tirbonod²⁰⁾ het gevind dat aso-derivate soos metielrooi en metieloranje met Al^{3+} verbind via die stikstof van die asoverbinding. Hierdie komplekse bestaan egter slegs as die medium se pH laer is as 5, aangesien 'n meer stabiele $\text{Al}(\text{OH})_3$ vorm by hoër pH's.

Water ding mee met organiese spesies om op die oppervlak te adsorbeer²³⁾. Die adsorbsie-meganisme van amiene, volgens die watersubstitusie teorie²¹⁾, is :



Tributielamien is 'n sterker basis²¹⁾ as dibutielamien en dus sal 'n sterker binding vorm.

27/...

27.

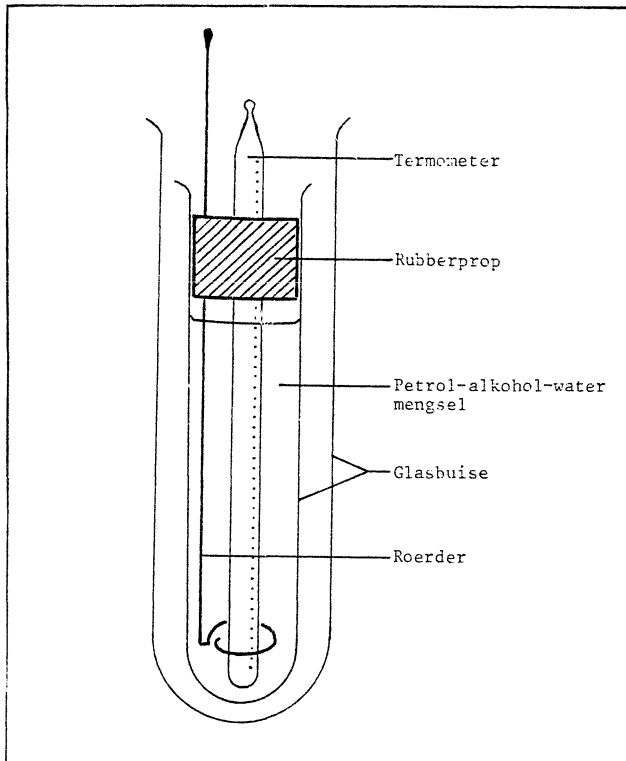
Amiene vorm diffusieskeidingsfilms; Talati et al²²⁾
het gevind dat die byvoeging van amiene as stremmiddel,
die korrosiepotensiaal in die elektronegatiewe rigting
verskuif. Steriese faktore speel ook 'n rol; wanneer
molekule te groot word, word dit steries verhinder om
te adsorbeer en kom gevalle voor waar 'n swakker
Lewisbasis 'n beter stremmiddel is.

28/...

3. APPARAAT

3.1 Watertoleransie

Die apparaat bestaan uit 'n glasbuis wat afgeseël word met 'n rubberprop. Die rubberprop maak voorsiening vir 'n kwik-in-glas termometer (0,2°C indeling) en 'n roermeganisme. Die glasbuis word in 'n groter buis, wat 'n geskikte hittegeleidingsmedium bevat, geplaas. Figuur 3.1 toon die opstelling.

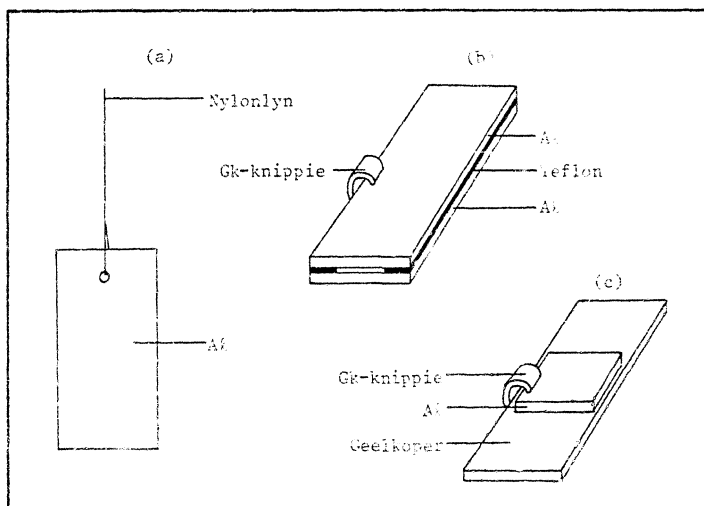


Figuur 3.1 : Apparaat vir watertoleransie-
ondersoek

3.2 Korrosie

3.2.1 Massaverliestoerusting

Een liter glashouers met opskroefdeksels is gebruik. Die aluminium is tot monsters van 20 x 20 x 2 mm afgewerk. Vir bimetaalopstellings is geelkoperplate tot monsters van 40 x 20 x 2 mm verwerk. Teflon= strokies (20 x 2 x 0,2 mm) is gebruik om gleuwe te simuleer. In figuur 3.2 word die montering van 'n uniforme-, gleuf- en bimetaalondersoek getoon.



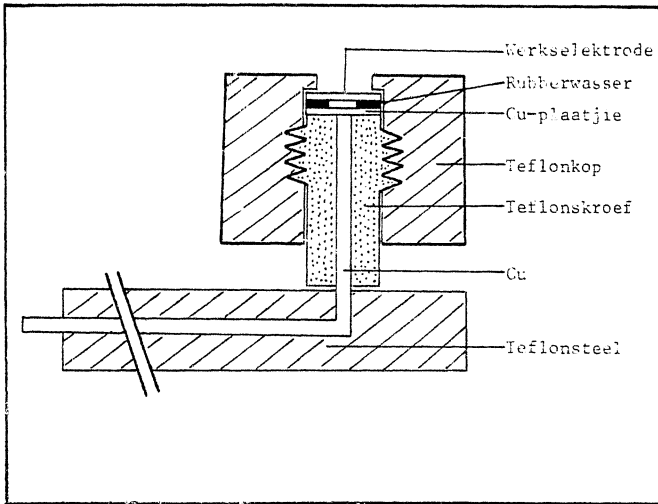
Figuur 3.2 : Montering van monsters vir uniforme- (a),
gleuf- (b) en bimetaalondersoek (c)

3.2.2 Elektrochemiese toerusting

(a) Werkselektrode houer

Die voorbereide werkselektrode word gemonteer soos in figuur 3.3 getoon.

30/...

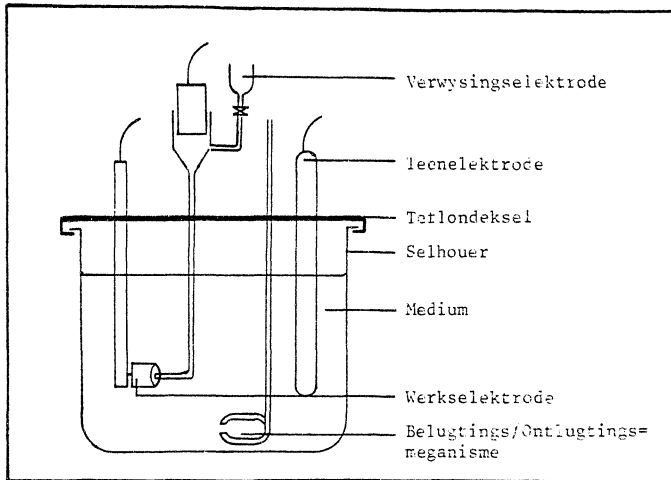


Figuur 3.3 : Werkselektrode houer

(b) Selopstelling

Die sel het uit 'n glasbak bestaan met 'n teflondeksel wat voorsiening maak vir die montering van die werks=elektrode, die verwysingselektrode en die teenelektrode en 'n deurborrelingsmeganisme (figuur 3.4). Die ver=wysingselektrode was 'n Metrohm 414 Kalomel (vers KCl) tipe. Die teenelektrode was 'n platinum tipe Metrohm EA 211.

31.



Figuur 3.4 : Selopstelling

(c) Globale opstelling

Die volgende apparaat is gebruik :

Wenking model 68 TS10 potensiostaat (Bylaag 9.1)

Wenking model PPT69 potensiaalmeter

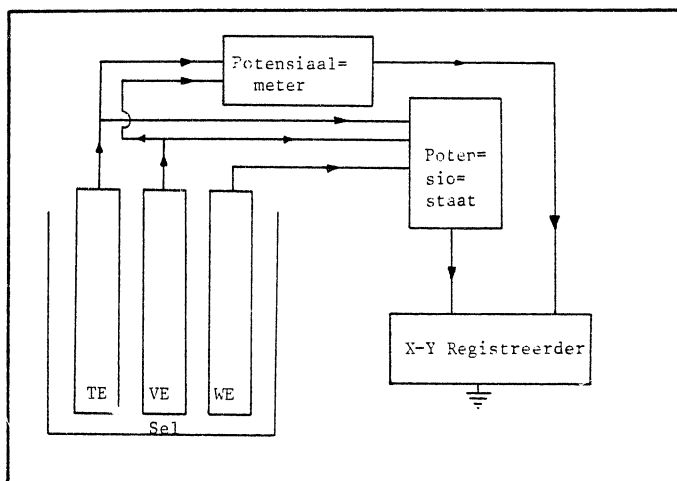
Wenking model SMP68 skandeermotor

Yokogawa model 3078 xy plotter

Die opstelling word in figuur 3.5 getoon.

32/...

32.



Figuur 3.5 : Opstelling vir elektrochemiese ondersoek

3.2.3 Belugting en ontlugting

Voorafbelugting is in 'n 1 dm³ maatsilinder met 'n sinters-glassproeistuk gedoen. Na opstelling is belugting / ontlugting in die sel voortgesit. Ontlugting was analoog met stikstof as deurborrelingsmedium. In laasgenoemde geval is die teflondeksel met maskeerband afgedig.

3.2.4 pH Meting

Media pH is voor verwante ondersoekes met 'n Zeiss model 300 pH-meter gemeet (bylaag 9.6).

3.2.5 Temperatuurbeheer

'n Labotec model 101 termiese bad met 'n aan/af reëlbaar is gebruik.

33/...

3.2.6 Mediumanalise

'n Hewlett-Packard model 5840A gaschromatograaf is vir die kwantitatiewe analise van die aqua-fase gebruik. (Bylaag 9.3)

3.3 Ekstraksie

'n Hewlett-Packard model 5840A gaschromatograaf is gebruik om die ekstraksievermoë van sekere stremmingsmiddels te bepaal.

4. EKSPERIMENTELE PROSEDURE

4.1 Watertoleransie

Vir petrol-alkohol verhoudings wat varieer van 85 - 15 tot 90 - 10 (vol %), is SASOL-petrol en alkohol opge= maak in maatsilinders. 'n Bekende hoeveelheid water is bygevoeg. Indien die versadigingstemperatuur hoër as kamertemperatuur was, is die mengsel verhit in 'n geslote houer om 'n homogene oplossing te kry.

Afkoeling vind plaas deur die hulsmedium. Vir lae temperature is die huls met CO₂ (s)-asetoon gevul. Die temperatuur waar die mengsel mistig word, is gerapporteer. Na faseskeiding is die sisteem verhit en die fase-oorgangstemperatuur is weer gemonitor. Gedurende die hele proses, is die mengsel met tussen= poses geroer om 'n homogene temperatuur te verseker.

KRYGKOR-ALKOHOL	KOMPONENT	VOLUME PERSENTASIE
	Etanol	95
	Isobutanol	3,5
	Sasol-petrol	1,5

Tabel 4.1 : Samestelling van Krygkor-alkohol

4.2 Sisteemanalise

4.2.1 Mediumanalises

Media wat ondersoek is, behels :

- (a) Media gebaseer op Krygkor-alkohol
 - i) Die brandstof soos ontvang
 - ii) Die organiese fase na faseskeiding
 - iii) Die aqua-fase na faseskeiding

Die Krygkor-alkohol en die aqua-fase se samestellings word in tabel 4.1 en tabel 4.2 getoon.

Komponent	Volume persentasie
Etanol	88,3
i-Butanol	3,3
Sasol-petrol	1,4
Water	7,0

Tabel 4.2 : Samestelling van Krygkor-alkohol
se verwante aqua-fase

- (b) Media gebaseer op kommersiële alkohol.
Slegs die aqua-fase wat na faseskeiding resulteer, is betrek. Die samestellings van die kommersiële alkohol en die gesintetiseerde aqua-fase word in tabelle 4.3 en 4.4 respektiewelik getoon.

Komponent	Massa persentasie
Etanol	66,9
n-Propanol	20,4
i-Propanol	7,8
n-Butanol	2,6
i-Butanol	0,5
Ander	1,8

Tabel 4.3 : Samestelling van die kommersiële alkohol

Komponent	Volume persentasie
Etanol	63
n-Propanol	24
Water	13

Tabel 4.4 : Samestelling van die kommersiële alkohol
se verwante aqua-fase

37/...

4.2.2 Mediumvoorbereiding

Die Krygkor petrol-alkoholmengsels is gesintetiseer met behulp van SASOL-brandstof en Krygkor-alkohol, verskaf deur NCP. SASOL het van die kommersiële brandstofmengsels beskikbaar gestel.

Aqua-fases van die Krygkor petrol-alkoholmengsel is gesintetiseer met water, etanol en iso-butanol. Aqua-fases van die kommersiële brandstof is met n-propanol, etanol en water gesintetiseer. Vir die massaverliestoetse is 'n Krygkor-aqua-fase wat slegs etanol en etanol-water versadigde Cl-oplossing bevat, ook betrek.

Aqua-fases wat gebruik was in die polarisasie ondersoek se geleidingsvermoë is verhoog deur 500 mg/liter NaCl toe te voeg. (Bylaag 9.2) Die pH-invloed is ook ondersoek deur HCl of NaOH toe te voeg. Vir die stremmingsmiddel ondersoek is konsentrasies van 500 dpm en 1 000 dpm gebruik.

4.2.3 Monsters

Die bulk van die vergasser is 'n aluminiumalloy. 'n Geelkopersproeistuk pas styf in die vergasser via 'n bussie wat van 'n tweede tipe aluminiumalloy vervaardig is.

Die SABS het die geelkoper geanaliseer. Metal & Chemical Industries het die aluminiumalloy geanaliseer. In tabel 4.5 word die resultate getoon.

38/...

38.

Twee addisionele aluminiumtipes is ook gebruik, naamlik Al-Cu allooi en 'n suiwer aluminium.

Komponent	Bulkmateriaal	Busmateriaal	Sproei-stuk	Al-Cu	Suiwer Al
Cu	0,89	0,01	57,95	4,5	-
Zn	0,89	0,01	18,70	-	-
Fe	0,54	0,20	0,17	-	-
Si	12,45	0,15	-	-	-
Mn	0,28	0,01	-	-	-
Mg	0,09	0,50	-	-	-
Sn	-	-	0,17	-	-
Ni	-	-	0,09	-	-
Pb	-	-	2,81	-	-
Al	Res	Res	20,02	Res	99,99

Tabel 4.5 : Samestelling van monsters (massa %)

4.2.4 Monstervoorbereiding

Die Afdeling Tegnie van die Universiteit van Pretoria het die plaat en gietstukke tot monsters verwerk. Aluminiummonsters van 20 x 20 x 2 mm en geelkopermonsters van 40 x 20 x 2 mm is gemaak. Monsters vir polarisasie ondersoek was silinders van 12 mm deursnee en 2 mm dikte.

Die verdere voorbereiding van monsters het behels :

39/...

39.

Skuur met 120 grint skuurpapier en gedistilleerde water tot 'n blink metaal voorkoms.

Skuur met 600 grint skuurpapier en gedistilleerde water tot 'n gladde voorkoms.

Spoel met asetoon (indien die monster eers later gebruik word, word dit in 'n dessikator gestoor).

Finale skuur met 1200 grint skuurpapier, gevolg deur 'n asetoonspoel en 'n finale was met gedistilleerde water.

4.3 Opstelling

4.3.1 Massaverliestoetse

(a) Uniforme korrosie

Aluminiummonsters van 20 x 20 x 2 mm van vier tipes allooie (tabel 4.5) is in belugte media, by kamer=temperatuur, met behulp van nylonlyn gesuspendeer. Na dertig dae blootstelling is die monsters skoongemaak. Alle korrosieprodukte is verwyder met 'n draadborsel, daarna geskuur met 'n rubberprop en gewas in gedistil=leerde water. Die monsters is geweeg en die massa=verlies is bereken.

(b) Bimetaalkorrosie

Aluminiummonsters van 20 x 20 x 2 mm is op geelkoper=plaatjies (40 x 20 x 2 mm) bevestig met behulp van geelkoperknippies. Die opstelling is in belugte media gesuspendeer vir dertig dae.

40/...

40.

(c) Gleufkorrosie

Twee aluminiummonsters (20 x 20 x 2 mm) is met behulp van twee teflonstrokies (20 x 20 x 0,2 mm) geskei. Om gunstige gleuftoestande te skep, is die opstelling horisontaal gesuspendeer met behulp van teflonband.

(d) Alkoholkonsentrasie

Die alkoholinhoud van die Krygkor aqua-fase is met 2% volume geïnkrementeer vanaf 90% tot 100%. Suiwer aluminiummonsters is gebruik.

(e) Tydstudie

Bimetaalopstellings is vir tydperke van 2, 4, 6, 8, 9 en 10 dae blootgestel aan 'n Krygkor petrol-alkohol-mengsel se aqua-fase.

4.3.2 Potensiostatiese ondersoek

Die voorbereide monsters is in die werkselektrode houër gemonteer en die sel is opgestel. Die sisteem is een uur gelaat om te stabiliseer; 'n skanderingstempo van 30 mV/min is deurgaans gebruik.

Vir die evaluering van die stremmiddels is anodiese en katodiese polarisasies van ± 100 mV uitgevoer.

41.

4.4 Ekstraksie

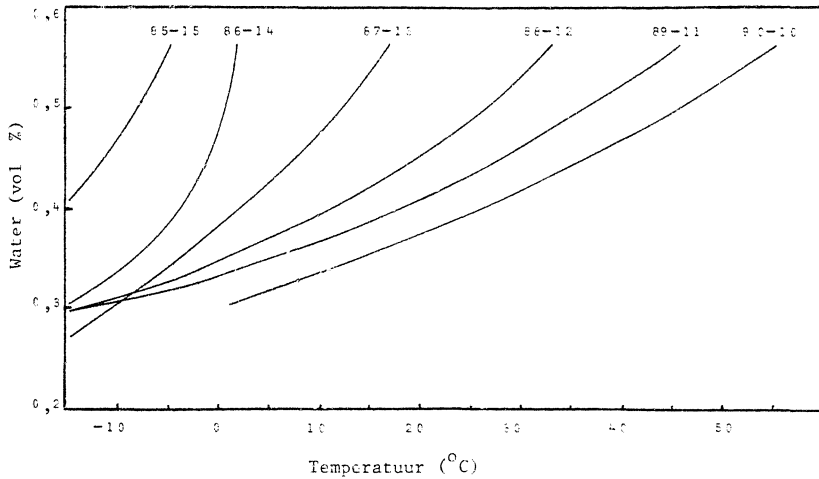
Sensotriaseel en Tributielamien is in konsentrasies van 1 000 ppm by kommersiële brandstof gevoeg. 0,5% Water by 25°C is bygevoeg en die konsentrasie van die stremmiddel in die resulterende aqua-fase is bepaal.

42/...

5. RESULTATE

5.1 Watertoleransie

Die verhouding van petrol tot alkohol is 'n belangrike faktor wat die watertoleransie van 'n brandstofmengsel bepaal. In figuur 5.1 word die temperature aangetoon waar faseskeiding net plaasgevind het. Verskillende verhoudings van petrol tot Krygkor alkohol is gebruik.



Figuur 5.1 : Watertoleransies van Krygkor alkohol-
petrolmengsels

5.2 Mediuanalises

Die samestelling van die Krygkor brandstof se resulterende aqua-fase by 25°C is 93% Krygkor-alkohol en 7% water (volume %).

Die samestelling van die kommersiële brandstof se aqua-fase (25°C) is 13% water, 24% n-propanol en 63% etanol (volume %). Hierdie is 'n genormaliseerde analise; die ander komponente, minder as 3%, is geïgnoreer.

5.3 Massaverliestoetse

5.3.1 Aqua-fases

Drie media is gebruik, naamlik :

Medium A : 93/7 (volume) Krygkor-alkohol/water

Medium B : 93/7 etanol/water

Medium C : 93/7 etanol/water versadig met NaCl.

5.3.1.1 Unifforme korrosie

Medium A : Busmateriaal : 20 umpsj

Bulkmateriaal : 35 umpsj

Suiwer Al : 18 umpsj

Al-Cu (4,5%) : 38 umpsj

Medium B : Busmateriaal : 3 umpsj

Bulkmateriaal : 7 umpsj

Suiwer Al : 4 umpsj

Al-Cu (4,5%) : 5 umpsj

44.

Medium C	:	Busmateriaal	:	245	µmpj
		Bulkmateriaal	:	258	µmpj
		Suiwer Al	:	238	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	272	µmpj

5.3.1.2 Bimetaalkorrosie

Medium A	:	Busmateriaal	:	60	µmpj
		Bulkmateriaal	:	90	µmpj
		Suiwer Al	:	54	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	93	µmpj

Medium B	:	Busmateriaal	:	15	µmpj
		Bulkmateriaal	:	18	µmpj
		Suiwer Al	:	13	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	22	µmpj

Medium C	:	Busmateriaal	:	377	µmpj
		Bulkmateriaal	:	450	µmpj
		Suiwer Al	:	340	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	480	µmpj

5.3.1.3 Gleufkorrosie

Medium A	:	Busmateriaal	:	23	µmpj
		Bulkmateriaal	:	34	µmpj
		Suiwer Al	:	20	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	41	µmpj

Medium B	:	Busmateriaal	:	5	µmpj
		Bulkmateriaal	:	7	µmpj
		Suiwer Al	:	4	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	7	µmpj

45/...

Medium C	:	Busmateriaal	:	266	µmpj
		Bulkmateriaal	:	260	µmpj
		Suiwer Al	:	244	µmpj
		Al-Cu (4,5%)	:	289	µmpj

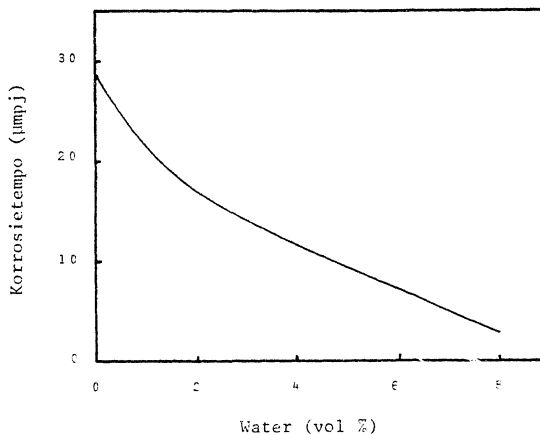
5.3.2 Organiese fases

Organiese fases wat versadig was met water en chloried, water alleen en sonder enige water, is gebruik vir uniforme, bimetaal- en gleufkorrosie-ondersoeke. Geen korrosie is ondervind nie.

Uniforme korrosietoetse met suiwer aluminium in die organiese fase alleen, by 40°C, 60°C en 70°C het geen korrosie getoon nie.

5.3.3 Die hoeveelheid alkohol in die aqua-fase

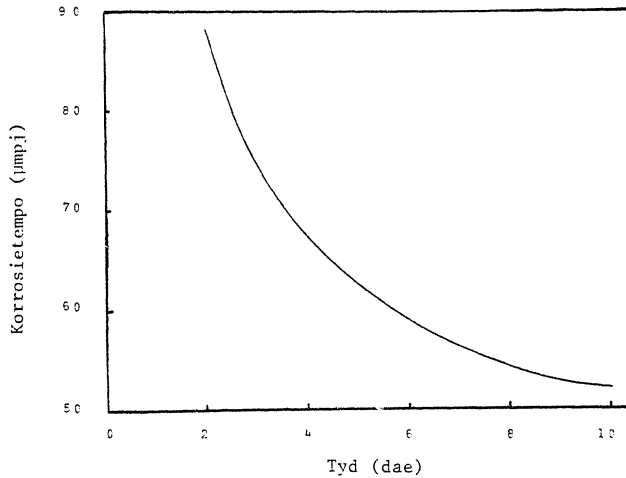
In figuur 5.2 word die korrosietempo's van die suiwer aluminium getoon.



Figuur 5.2 : Korrosietempo van Al vs Krygkor-alkoholinhoud

5.3.4 Tydstudie

Die korrosietempo verander met blootstellingstyd. In figuur 5.3 word die korrosietempo teen tyd getoon. Die tempo is die gemiddelde vir die blootstellingsperiode.



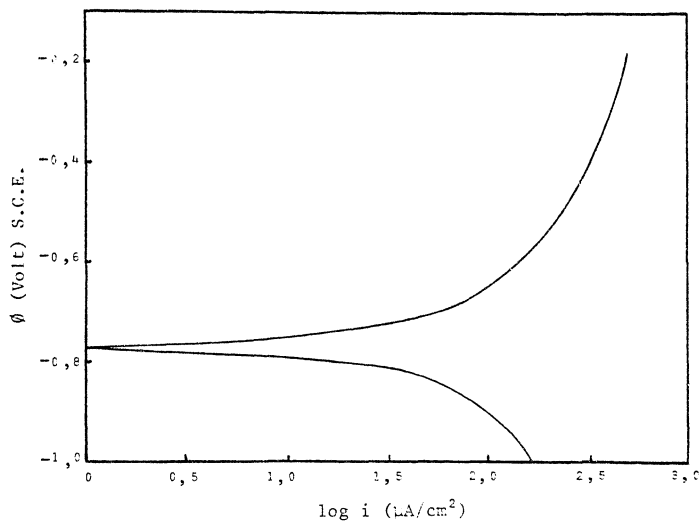
Figuur 5.3 : Korrosietempo van Aluminium vs blootstellingstyd.

5.4 Polarisasieondersoek van aluminium in aqua-fase

5.4.1 Katodiese en anodiese reaksies

Die polarisasiekarakteristieke van aluminium in 'n belugte kommersiële brandstof se aqua-fase, word in figuur 5.4 getoon. Die pH van die medium is 8,9.

47.

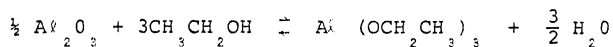


Figuur 5.4 : Aluminium se polarisasiekarakteristiek in belugte aqua-fase

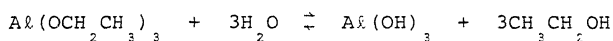
Die aluminium toon 'n passiveringsgeneigdheid en via ekstrapolering is i_{passief} benaderend $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Die identiteit van die katodiese reaksie kan nie sondermeer vasgestel word nie. Weens die afwesigheid van ander oksideermiddels, is dit óf die waterstof- óf die suurstofreaksie. Die waterstof se oopselpotensiaal is $-0,77$ V (pH 8,9). Die teoretiese waterstofopselpotensiaal en die aluminium se korrosiepotensiaal is prakties dieselfde. Tensy die waterstof katodiese reaksie 'n baie klein Tafelkonstante het, is die suurstof reaksie die mees waarskynlike katodiese reaksie.

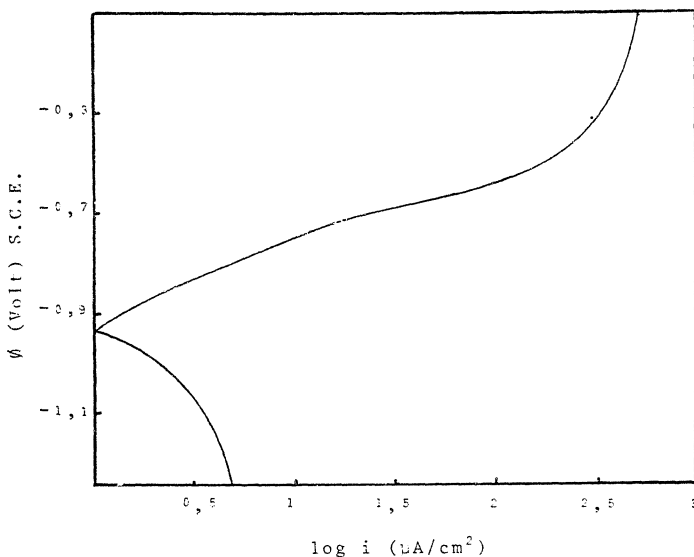
Die reaksie :



word gevolg deur die hidrolise stap :



Die aluminium word met 'n jellagtige lagie bedek wat via 'n infrarooianalise as aluminiumhidroksied geïdentifiseer is. Hierdie jellagie beperk die aansuiwering van oksideermiddel tot die metaaloksied/medium intervlak. Die katodiese reaksie raak diffusie-beheerd, soos blyk uit figuur 5.4. In figuur 5.5 word die polarisasiekarakteristiek van 'n ontlugte sisteem getoon.

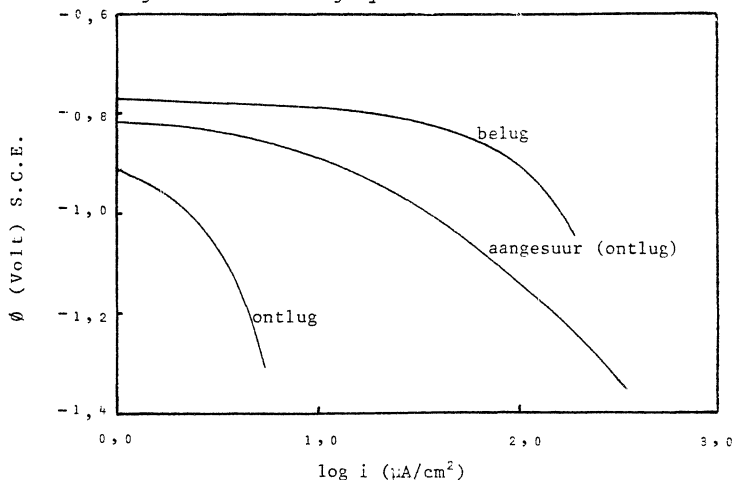


Figuur 5.5 : Aluminium in ontlugte aqua-fase

43.

Die katodiese reaksie is nou sterk diffusiebeheerd. Die aluminium toer ook 'n swakker passivering as in die belugte medium. Suurstof, soos water, speel dus 'n belangrike rol in die passivering van die aluminium en vorm die beheerende katodiese reaksie.

'n Ontlugte sisteem, aangesuur tot pH 1,1 se katodiese karakteristiek word in figuur 5.6 met dié van 'n belugte sisteem vergelyk.



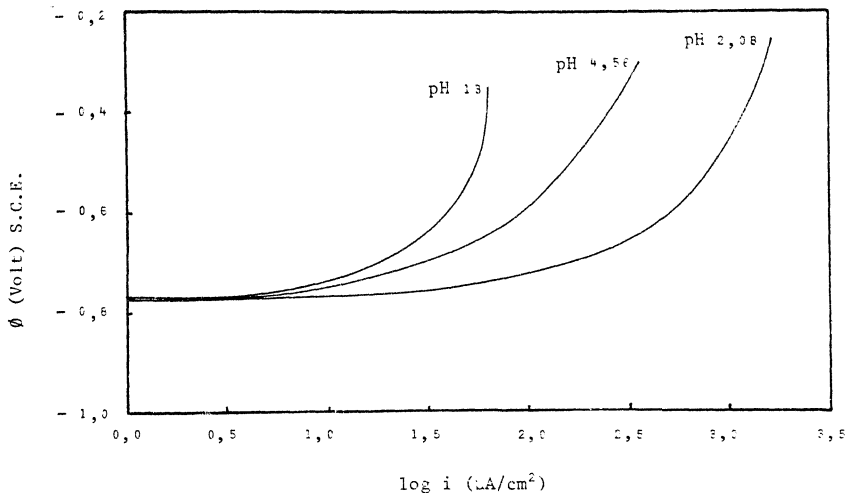
Figuur 5.6 : Katodekarakteristieke van Al in aangesuurde, belugte en ontlugte sisteme

5.4.2 Die invloed van pH op Al se anodekarakteristiek

Die aluminium het sy korrosiebestandheid te danke aan 'n effektiewe $Al_2O_3/Al(OH)_3$ film wat vorm. In figuur 5.7 word die effek van die pH op aluminium se anodekarakteristieke in belugte media getoon.

50/...

50.



Figuur 5.7 : Die effek van pH op Al se anode= karakteristiek in belugte aqua-fase

Die aluminium toon 'n swakker passivering in laer pH-gebiede. Daar is nie groot potensiaalverskuiwings in die korrosiepotensiaal van die sisteem nie.

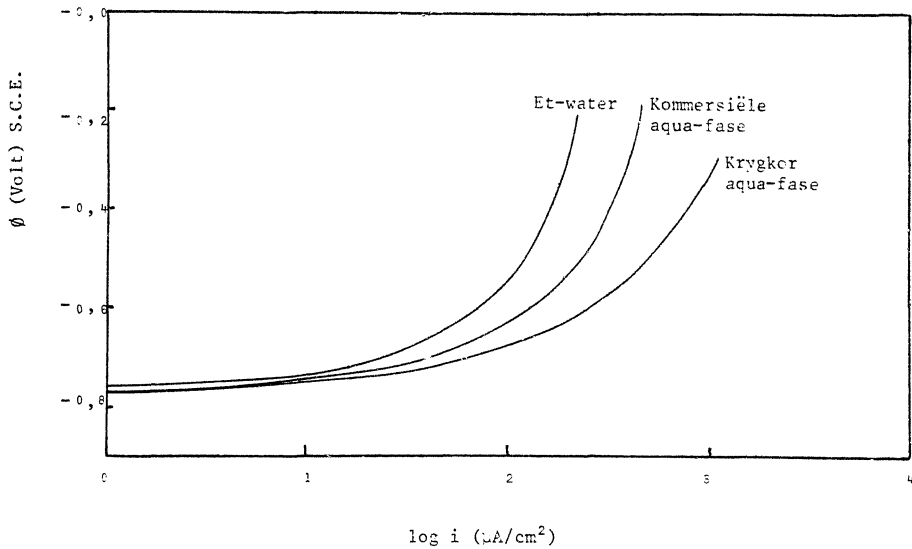
ϕ_{korr} daal van -0,77V vir pH 8,9 tot -0,76V vir pH 2,0. Die sisteem is dus katodies beheerend.

5.4.3 Die invloed van iso-butanol op aluminium anode= karakteristieke

Vir hierdie ondersoek is vergelykender studies van die aqua-fases etanol/water (93/7), Krygkor-alkohol/water (93/7) en kommersiële alkohol/water gedoen.

Die tipe alkohol wat in die aqua-fase ekstraheer, beïnvloed ook die aluminium se anodiese karakteristieke. Die Krygkor-alkohol bevat iso-butanol en die kommersiële alkohol n-propanol. In figuur 5,8 word die aluminium se anodiese karakteristieke getoon.

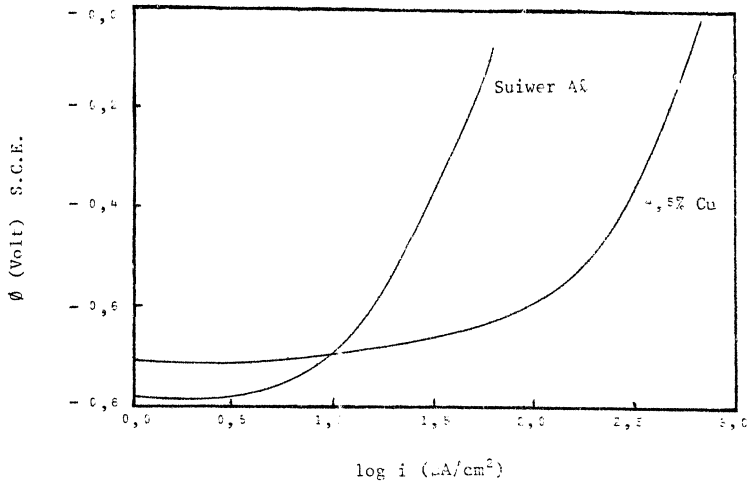
51/...



Figuur 5.8 : Die invloed van iso-butanol en i-propanol op aluminium se anodekarakteristiek

5.4.4 Die invloed van koper bylegering op aluminium se passiveringsvermoë

Die polarisasiekarakteristiek van 'n 4,5% Cu bylegering tot Al word in figuur 5.9 getoon. Die verskuiwing van die anodiese kromme na regs volg duidelik uit figuur 5.9

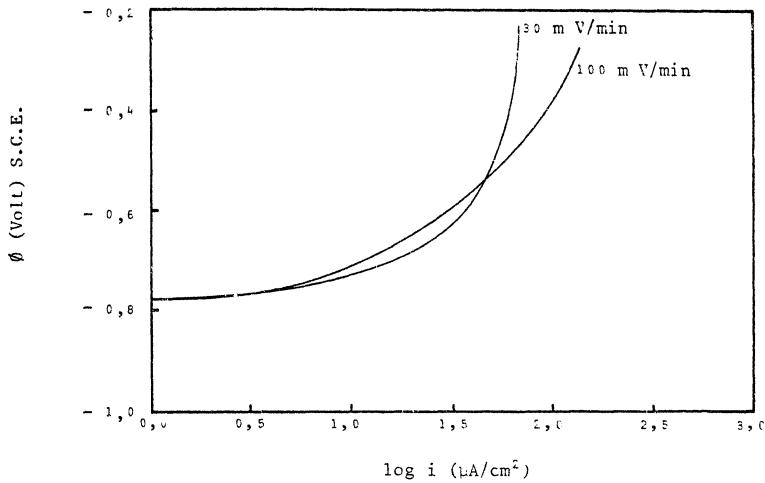


Figuur 5.9 : Die invloed van Cu as bylegering
tot Al op Al se anodekarakteristiek

5.4.5 Skanderingstempo

Die passivering van aluminium vind teen 'n eindige tempo plaas. In figuur 5.10 word die anode polarisasiekrommes van aluminium vir twee verskillende skanderingstempo's getoon.

53.

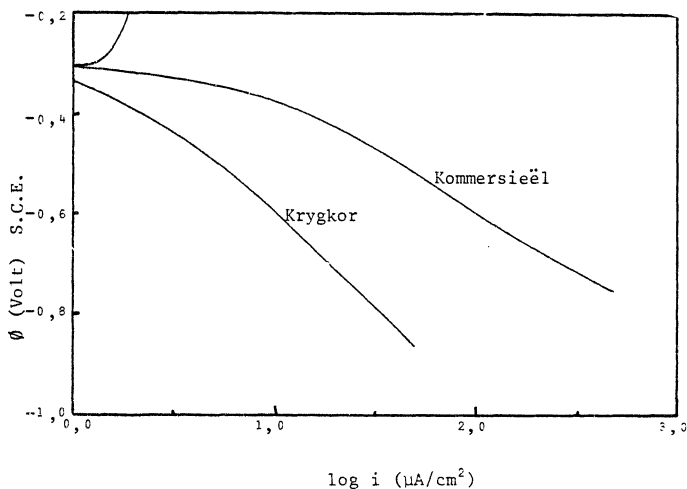


Figuur 5.10 : Skanderingstempo se invloed op Af
se anodekarakteristiek

Wanneer die oorpotensiaal vinnig verander, het die passiveringslaag nog nie volledig gevorm nie. Die anodiese kromme toon 'n verskuiwing na regs.

5.5 Polarisasie-onderzoek van geelkoper in die belugte
sisteem

In figuur 5.11 word geelkoper se polarisasiekarakteristieke getoon in aqua-media van die Krygkor-brandstof en die kommersiële brandstof.

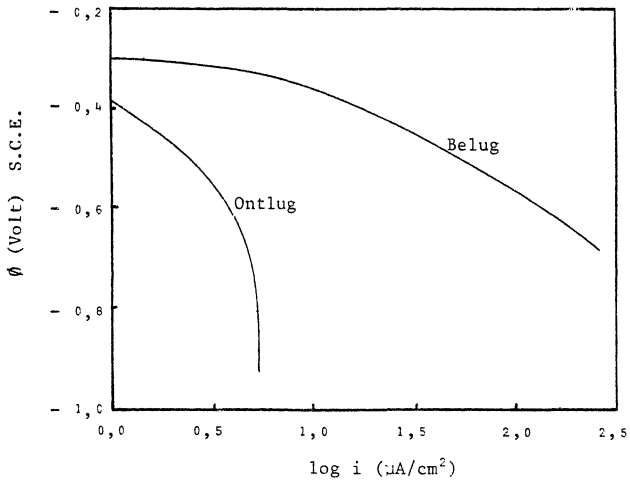


Figuur 5.11 : Polarisasiekarakteristieke van geel= koper in belugte aqua-media

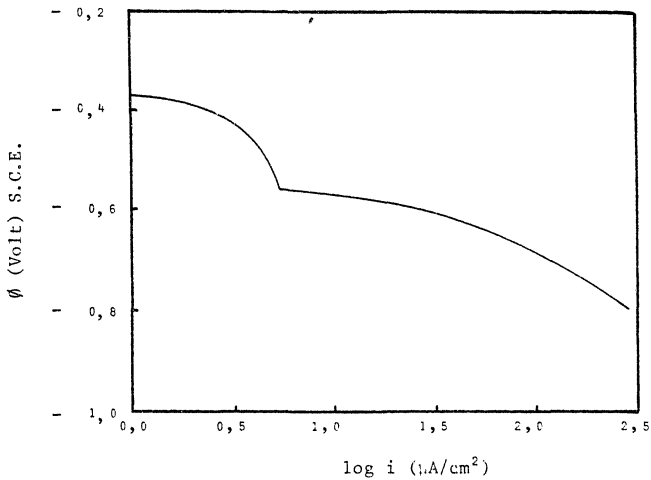
Die katodiese reaksie toon nie enige diffusiebeheer nie. Geen diffusieskeidingsfilm vorm op die geel= koper nie. Geelkoper passiver in die media, soos blyk uit die anodekarakteristiek. Suurstof se oplosbaarheid is ongeveer 290 mg/liter in etanol. Massaordrag vanuit die bulkmedium raak ook nie beherend ~ en 'n aktiveringsbeheerde sisteem resulteer. Indien hier ~ e sisteem ontlug word, behoort massaordrag van suurstof vanaf die bulkmedium na die film/metaal tussenvlak, die beherende reaksie te word.

In figuur 5.12 word die katodiese reaksie se polarisa= siekarakteristiek getoon. Die reaksie toon nou sterk diffusiebeheer. Die zerostroompotensiaal is nou -0,37V (SCE). Indien hierdie sisteem aangesuur sou word, word die katodiese waterstofreaksie waargeneem. (figuur 5.13)

55.



Figuur 5.12 : Katodiese polarisasiekarakteristiek
van geelkoper in ontlugte aqua-fase

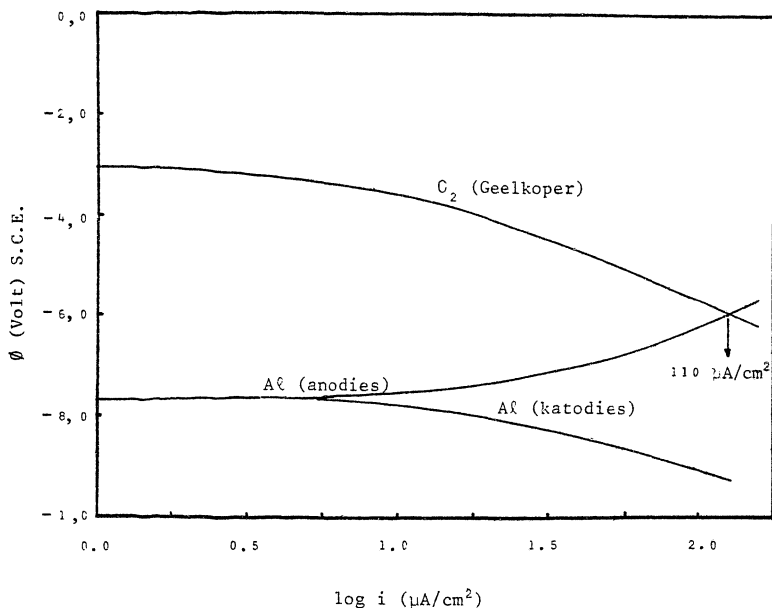


Figuur 5.13 : Katodiese polarisasiekarakteristiek
van geelkoper in 'n aangesuurde ontlugte
sisteem (pH 1.1)

56/...

5.6 Die bimetaalkoppeling van geelkoper en aluminium

In figuur 5.14 word die saamgestelde krommes getoon.



Figuur 5.14 : Die bimetaalkoppeling van geelkoper en aluminium in 'n belugte aqua-fase

Die stroom wat vloei na koppeling is $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Volledige polarisasie vind egter nie oor die hele aluminiumoppervlak plaas nie, want die IR-verliese in die swakgeleidingsmedium is hoog. Visuele waarnemings van massaverliestoetse het aangetoon dat aluminiumoppervlaktes wat naasliggend aan die geelkoper was, die meeste gekorrodeer het.

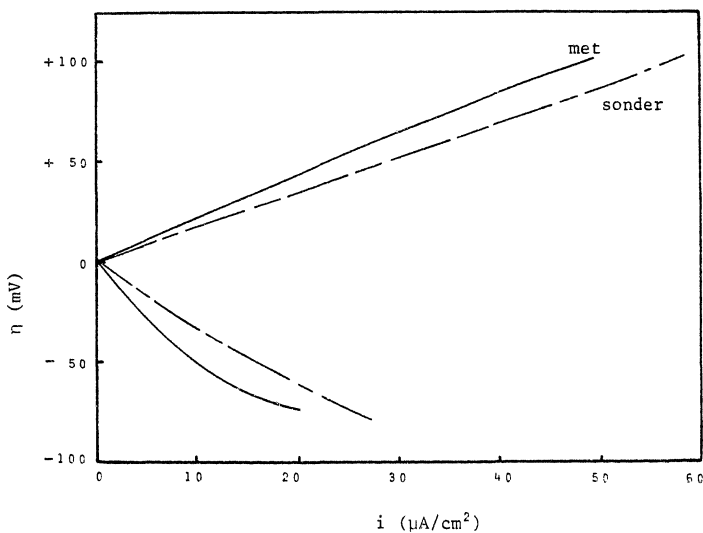
57/...

In die praktyk is die bimetaalkoppel waarskynlik die grootste enkele hydraende faktor tot die verhoogde korrosietempo van die aluminium.

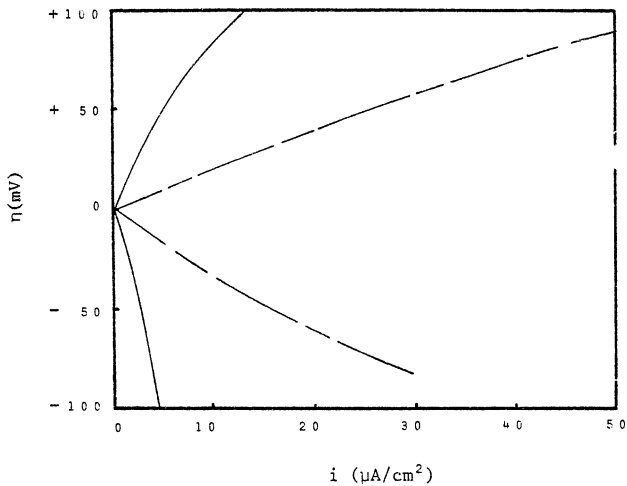
5.7 Stremmiddels

Stremmiddels word geklassifiseer volgens die aansuiwering van die korrosiepotensiaal van aluminium in 'n katodiese of anodiese rigting.

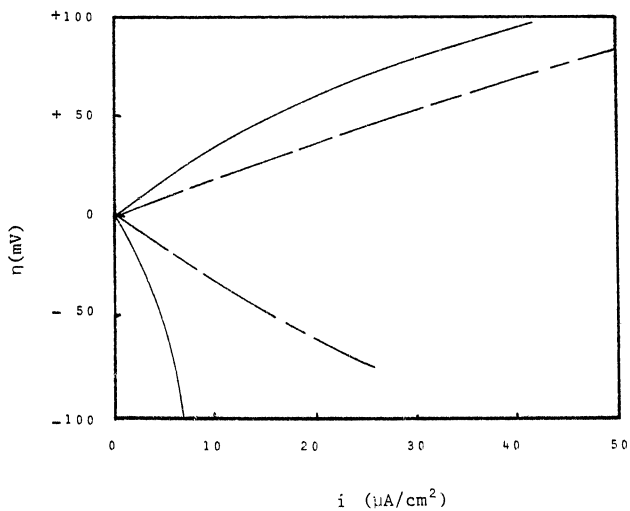
Geskikte anodiese stremmiddels is met behulp van polarisasieondersoeke ge-evalueer. In figure 5.15 - 5.21 word die resultate getoon. Beide die anodiese en katodiese karakteristieke is ondersoek. Dit word telkens met die ongestremde sisteem vergelyk.



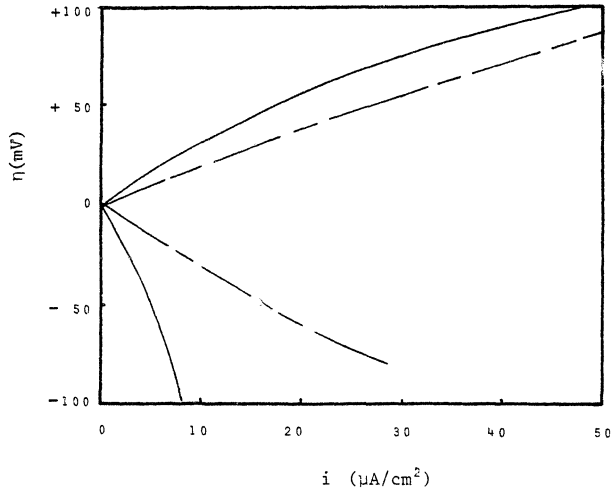
Figuur 5.15 : p-Toluïdien



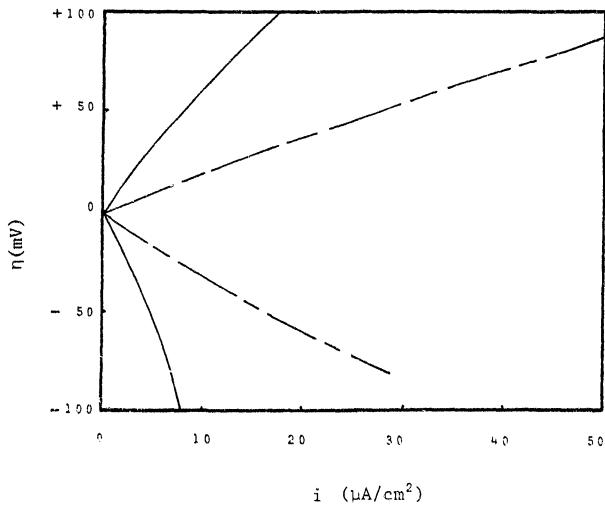
Figuur 5.16 : Tri-n-butielamien



Figuur 5.17 : Fenol



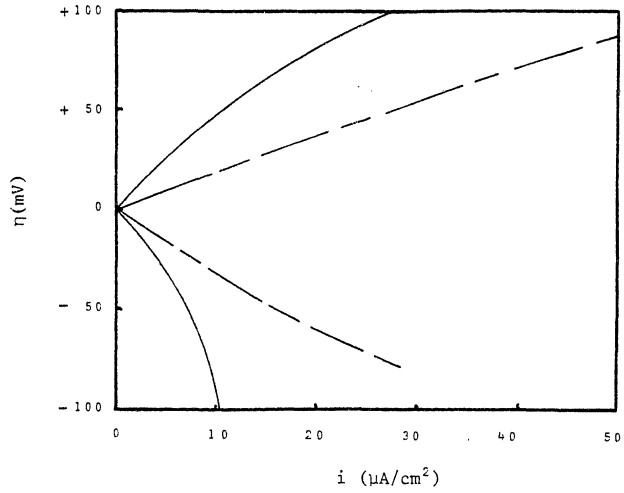
Figuur 5.18 : Aminofenol



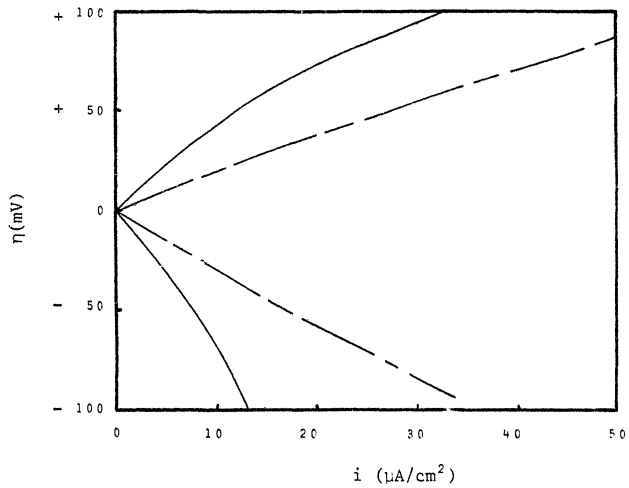
Figuur 5.19 : Etileendiamien

60/...

60.



Figuur 5.20 : Preventol CI-2

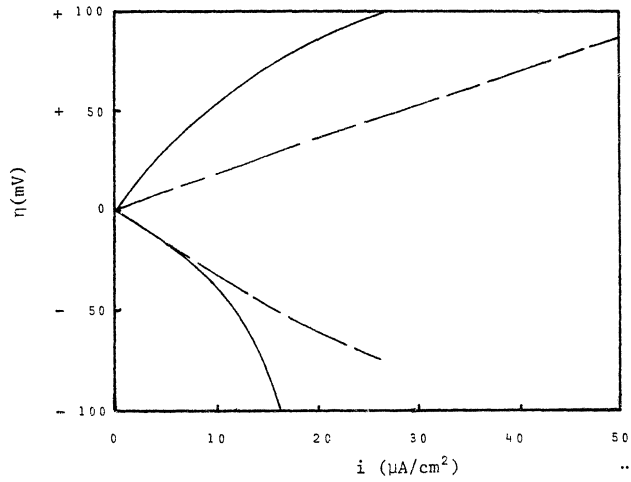


Figuur 5.21 : Hidroquinoon

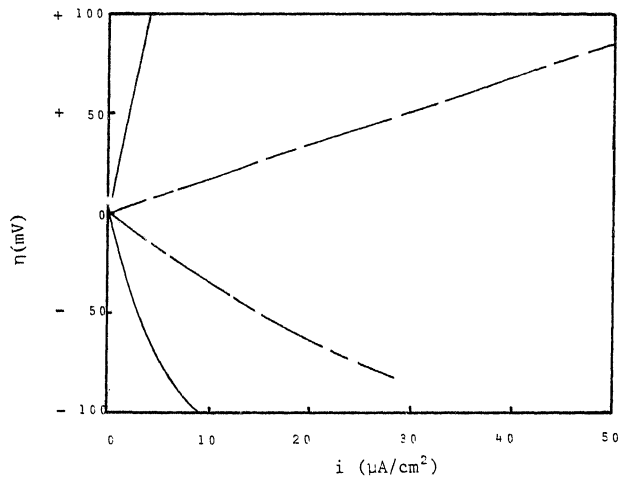
61/...

61.

Die polarisasiekarakteristieke van sisteme wat met katodiese stremmiddels behandel is, word in figure 5.22 - 5.25 getoon.



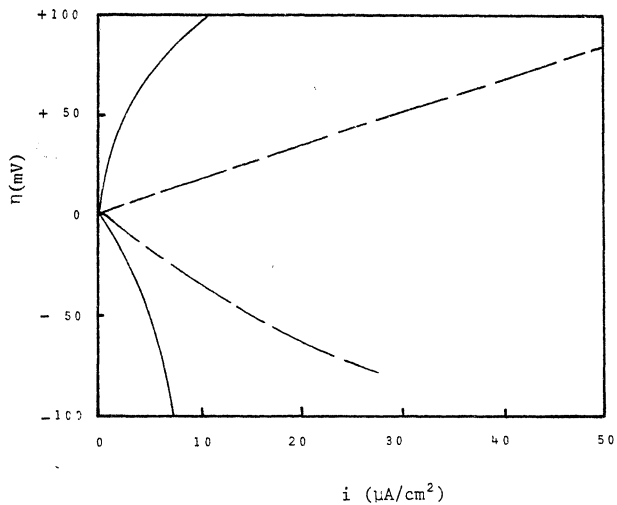
Figuur 5.22 : Preventol CI-6



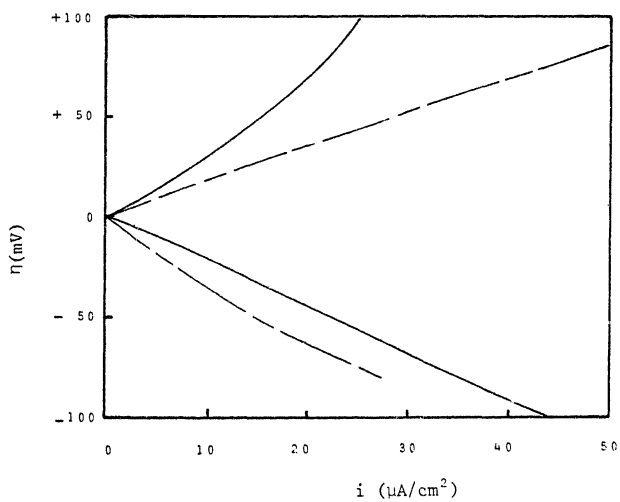
Figuur 5.23 : Preventol CI-4

62/...

62.



Figuur 5.24 : Bensotriasol



Figuur 5.25 : Natrium-dietielditiokarbonaat

63/...

Massaverliestoetse is gedoen met die stremmiddels wat die beste behoort te vaar. Uit figure 5.15 - 5.25 het bensotriazol, Preventol CI-4, Preventol CI-2 en n-tributielamien die grootste verskuiwing in polarisasiekrommes na links getoon. In tabel 5.2 word die resultate van die massaverliestoetse met die geske stremmiddels getoon.

Bensotriazol en Preventol CI-2 het die korrosietempo van aluminium die meeste beperk, soos blyk uit die resultate van tabel 5.2.

Stremmiddel= konsentrasie	Blanko	n-Tribu= tielamien	PCI-2	PCI-4	Benso= triasol
0 dpm	54				
500 dpm	-	39,5	19	36	27
1000 dpm	-	21	14	35	21

Tabel 5.2 : Massaverliestoetse met stremmiddels (µmpj)

Die media wat vir bogenoemde massaverliestoetse gebruik was, was gesintetiseer. Alhoewel dit benaderd dieselfde as die praktykoplossing is, is dit raadsaam geag om 'n praktykoplossing te vervaardig vir verdere toetse.

0,5% Water by 25^oC is by kommersiële brandstof gevoeg en massaverliestoetse is in die resulterende aqua-fase uitgevoer. Die stremmiddels, Preventol CI-2 en bensotriazol is in konsentrasies van 1000 dpm tot die aqua-fase toegevoeg. Die toetse met Preventol CI-2

64/...

het korrosietempo's van 18,7 μ mpj, bensotriasol 29 μ mpj en die blanko 51 μ mpj opgelewer. Hierdie waardes korroleer goed met die gesintetiseerde mediese waardes. (Tabel 5.2)

5.8 Ekstraksievermoë van stremmiddels

In die praktyk sal 'n geskikte stremmiddel by die brandstof gevoeg word. Indien faseskeiding sou plaasvind, moet die stremmiddel in genoegsame hoeveelhede in die aqua-fase kan ekstraheer om voortgesette beskerming in die aggressiewer aqua-medium te kan bied.

Preventol CI-2 is 'n industriële produk en dus nie as 'n enkele komponent identifiseerbaar nie. Die ekstraksievermoë van bensotriasol en n-tributiëlamien kon wel met behulp van 'n gaschromatograaf bepaal word. In tabel 5.3 word die konsentrasie van die stremmiddel in die oorspronklike organiese fase vergelyk met die konsentrasie in die resulterende aqua-fase (hyvoeging van 0,5% water by 25°C).

Konsentrasie in:	Bensotriasol	n-Tributiëlamien
Organiese fase	830 mg/liter	830 mg/liter
Aqua-fase	4900 mg/liter	310 mg/liter

Tabel 5.3 : Ekstraksievermoë van bensotriasol en n-tributiëlamien

6. BESPREKING

6.1 Watertoleransie

Die alkohol wat by die petrol gevoeg word, verhoog die watertoleransie van die brandstoffase. In figuur 5.1 word die effek van 'n hoër alkoholinhoud duidelik aangetoon. 'n Eienaardige verskynsel is die laer watertoleransie van hoër alkoholmengsels by lae temperature ($< 0^{\circ}\text{C}$). Dit is in ooreenstemming met die literatuur.¹¹⁾

Etanol is die hoofkomponent van alkoholmengsels. Etanol en water is oneindig oplosbaar in mekaar; dus ekstraheer die grootste fraksie etanol in die aqua-fase, tydens faseskeiding. Hoër alkohole (C_4 en hoër) ekstraheer in 'n mindere mate, maar verhoog weer die stabiliteit van water in die organiese fase. Dit kan dus bydra om brandstofmengsels se watertoleransie te verhoog.

Aromatiese verbindings verhoog ook brandstofmengsels se watertoleransie. Die hoeveelheid aromate in Sasol-petrol is laer as 10% (vol %). Indien hierdie persentasie verhoog word, sal dit brandstofmengsels met hoër watertoleransies lewer.

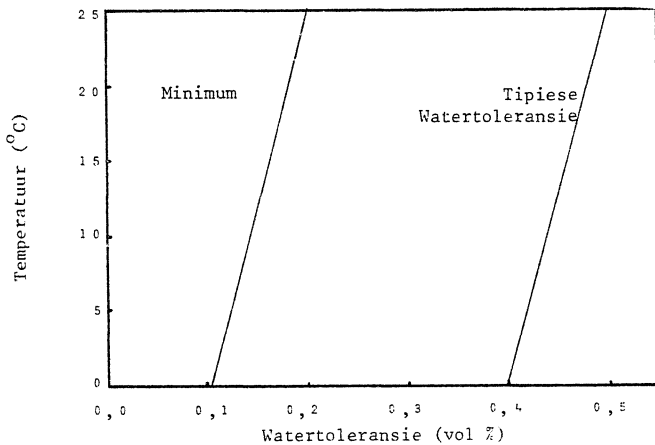
Potensiële bronne van waterberoeiding is residuele water in die alkohol. 'n Tipiese waterinhoud van die alkohol wat in kommersiële mengsels bygemeng word, is 0,12% (massa).²⁴⁾ Dit op sigself sal nie onder Suid-Afrikaanse toestande tot faseskeiding aanleiding gee nie. Indien die brandstof nie onder droë toestande

66/...

geberg word nie, kan verdere vog vanuit die atmosfeer geabsorbeer word. Stoortenks by motorhawens bevat soms water. ¹¹⁾ Al hierdie faktore kan bydra om die waterinhoud van die brandstofmengsels te verhoog. Die temperatuur van 'n motor se vergasser kan onder wintertoestande laag genoeg daal om faseskeiding van geakkumuleerde water mee te bring. Voorsorg teen uitermatige afkoeling moet getref word.

Petrol-alkoholmengsels is slegs in sekere gebiede van die Witwatersrand beskikbaar. Indien brandstofaanvulling buite hierdie area geskied, word die alkohol-petrol verhouding verlaag en soos blyk uit figuur 5.1, word die watertoleransie verlaag.

Kommersiële brandstofmengsels moet egter aan sekere standaarde voldoen. In figuur 6.1 word die minimum en tipiese watertoleransies getoon.



Figuur 6.1 : Watertoleransies en laer limiete van kommersiële brandstofmengsels

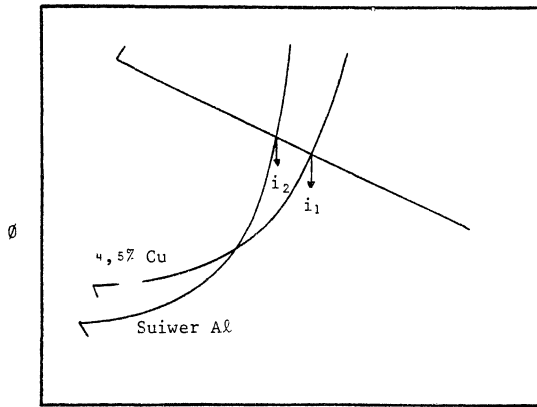
6.2 Massaverliestoets

Massaverliestoets is gedoen om die korrosiemeganisme te bepaal en kwantitatief te evalueer. Die konstruksie van die vergasser (bylaag 9.4) het hom verleen tot uniforme, gleuf of bimetaal korrosiemeganismes of kombinasies van die drie. Die korrosie van die vergassermateriaal was tot die dele naasliggend aan die geelkoper beperk. Opstellings wat al drie toestande simuleer, is gemaak.

Die uniforme- en gleufkorrosie-opstellings het benaderd dieselfde korrosietempo's getoon. Bimetaalopstellings het hoër korrosietempo's getoon. Geen korrosie is met enige opstelling ondervind, wat aan die organiese faseblootgestel was nie. Die geleidingsvermoë van die organiese fases is baie klein en ionomobiliteite is baie laag. Die temperatuur was 25°C en te laag vir die chemiese reaksie om plaas te vind.

'n Aqua-fase moes dus teenwoordig wees. Selfs in hierdie fase het die korrosie tot dele naasliggend aan die geelkoper, beperk gebly. In bylae 9.5 en 9.7 word foto's getoon. Die byvoeging van iso-butanol verhoog die korrosietempo aansienlik; dit verander die aluminium se anodekarakteristiek. Die byleging van koper tot die aluminium toon 'n verswakking van die metaal se korrosiebestandheid. Dit kan verklaar word aan die hand van figuur 6.2

68.



log i

Figuur 6.2 : Die invloed van Cu-bylegering op Al

Die koper veredel die metaal en 'n meer elektropositiewe oopselptensiaal resulteer. Die anodekarakteristiek dui op 'n swakker passiveringsvermoë. Indien die katodiese reaksie aktiveringsbeheerd is (bv H_2 reaksie) is i_1 groter as i_2 .

Die byvoeging om 'n hoë konsentrasie chloried medium te skep veroorsaak 'n dramatiese toename in die korrosie-tempo. Chloried lei tot 'n verhoging van die medium se di-elektriese konstante (ϵ). Die kragte tussen ione is omgekeerd eweredig aan die di-elektriese konstante ϵ , dit wil sê, hoe groter ϵ , hoe groter is die ionisasievermoë van molekule. Dit dui ook op 'n groter ioonmobiliteit en spesies diffundeer meer geredelik na en van die metaal/medium intervlak af.

69/...

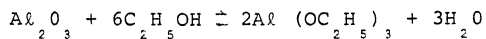
In tabel 6.1 word die di-elektriese konstantes van 'n paar alkohole met die van water vergelyk.

Oplosmiddel	ϵ by 25°C	Suurstof= oplos= baarheid ($p_0 = 1 \text{ atm}$) ₂	Spesi= fieke geleiding (mhos)	Diffusie= koeffi= siënte (cm^2s^{-1}) van H^+
Water	78,5	0,027	0,56	$8,7 \times 10^{-5}$
Metanol	32,6	0,227	0,16	$1,3 \times 10^{-5}$
Etanol	24,3	0,221	0,043	$4,1 \times 10^{-5}$
n-Butanol	17,1	0,193	0,0059	$1,1 \times 10^{-6}$
n-Heksanol	13,3	0,18	0,0014	$4,9 \times 10^{-7}$

Tabel 6.1 : Di-elektriese konstantes en diffusie=
koëffisiënte van alkohole en water by 25°C
(Bevat 1N LiCl + 0,01N HCl)

Die tempo waarteen spesies aangesuiwer word, word aansienlik verhoog met hoër chloriedkonsentrasies, omdat ioonmobiliteite soveel groter is. Die sekondêre solveringseffek verhoog ook die dissosiasie van die alkohol (protolise) om alkoksiede (gesolveerd) te vorm, wanneer ϵ toeneem.

Die reaksie



verloop dus meer geredelik.

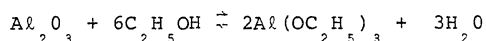
70/...

70.

In ooreenstemming met Bauer et al^{1,2}, toon aluminium geen korrosie in die organiese fase nie. Die meganisme is slegs chemies van aard en die reaksie begin eers by 60°C in die teenwoordigheid van 'n katalis (koper of kwikchloried) teen noemenswaardige tempo's verloop. Die aluminium passiver goed in die organiese medium en die bestandheid is uitstekend.

6.3 Invloed van die hoeveelheid alkohol in die aqua-fase

Die stremmingseffek van water is meer prominent wanneer daar klein hoeveelhede water teenwoordig is. Die korrosietempo daal van 28,5 μmpj vir 100% etanol tot 3 μmpj vir 90% etanol. Aangesien klein hoeveelhede water 'n groot rol in die passivering van die aluminium speel, kan daar oor die bydrae van water wat vorm uit



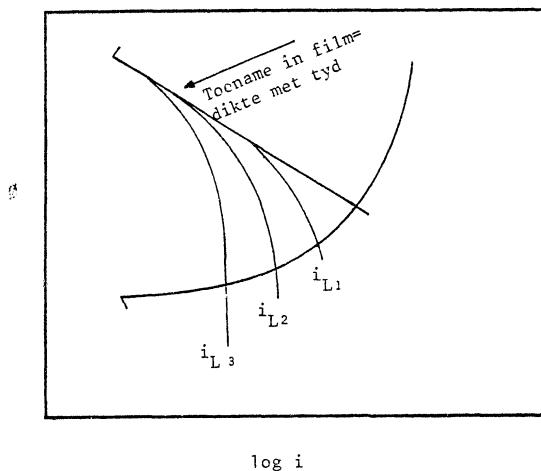
bespiegel word⁵. Indien aluminium in 100% etanol teen 28,5 μmpj reageer, word 8 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ jaar gevorm.

6.4 Tydstudie

Die korrosietempo neem af van 87 μmpj na 51 μmpj . 'n Diffusieskeidingsfilm vorm met die tyd en dien as 'n versperring. In figuur 6.3 word die meganisme verduidelik. ($i_{L3} < i_{L2} < i_{L1}$)

71/...

71.



Figuur 6.3 : Invloed van 'n diffusieskeidingsfilm op die korrosietempo

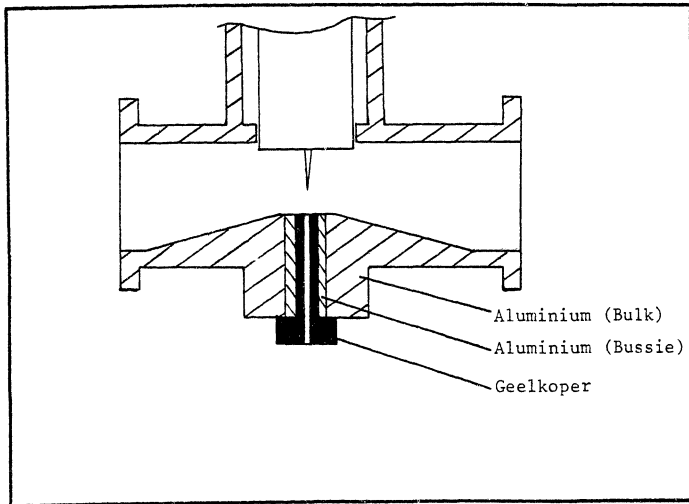
In die praktyksituasie is staanperiodes tipies twaalf tot veertien uur. Wanneer die vergasser in werking is, beweeg brandstof met 'n hoë turbulensie daardeur. Stroping van die diffusiefilm vind plaas en korrosie-tempo's is in die orde van 85 - 90 μmpj .

6.5 Korrosiemeganisme van die vergasser

'n Deursnee skets van die vergasser word in figuur 6.4 getoon. Die geelkoper en die aluminium is in elektriese kontak. Wanneer die brandstofmengsel in die vergasser watertoleransielimiete oorskry, skei 'n aqua-fase uit. Hierdie fase bedek die geelkoper / aluminium kontak. 'n Elektroliet is dus nou beskikbaar vir 'n elektrochemiese reaksie om plaas te vind.

72/...

72.



Figuur 6.4 : Deursnit van die vergasser

Die suurstof katodiese reaksie vind op die geelkoper- en aluminiumoppervlakte plaas. Die reaksie op die geelkoper toon geen diffusiebeheer nie en hierdie oppervlak onderhou die katodiese reaksie, terwyl die anodiese reaksie op die aluminium plaasvind. Die aluminium gedeeltes naasliggend aan die geelkoper polariseer meer volledig na die bimetaalkoppel se potensiaal toe en die anodiese reaksie vind hier teen 'n hoër tempo plaas.

Indien die medium gestroop word, raak die katodiese reaksie diffusiebeheerd en laer korrosietempo's resulteer. Wanneer die ontlugte sisteem aangesuur word, word die waterstof reaksie waargeneem.

73/...

6.6 Stremmiddels

Stremmiddels kan die anodiese of die katodiese reaksie strem. Soos blyk uit die meganisme, moet 'n strem-middel wat die katodiese reaksie strem, die geelkoper bedek. Dit sal die suurstof katodiese reaksie en dus die bimetaal verklein. Hoe groter die konsentrasie van die stremmiddel word, hoe meer effektief is die beperking. Daar word egter 'n stadium bereik waar die suurstof reaksie maksimaal beperk word. Daar is egter geen gevaar in die byvoeging van onvoldoende hoeveelhede nie. Bensotriasol adsorbeer op die geelkoper en vorm 'n Cu(I)-bensotriasol kompleks. Dit vorm 'n weerstand vir die suurstofreaksie.

Bensotriasol is goed oplosbaar in petrol. Dit kan in die brandstofmengsel opgeneem word. Wanneer fase-skeiding plaasvind, ekstraheer dit in genoegsame mate in die aqua-fase om voortgesette beskerming te verleen. 'n Geskikte konsentrasie is 1000 dpm.

Die ander stremmiddel wat gunstige resultate getoon het, was Preventol CI-2. Die produk sal eers in die alkohol opgelos moet word, alvorens dit by die brandstof gevoeg word. In hierdie konsentrasies behoort die stremmiddels nie 'n invloed op die verbrandingsprosesse te hê nie.

7. GEVOLGTREKKINGS

In praktyk sal die probleem voortduur solank as daar faseskeiding plaasvind en dit in kontak kom met die bestaande konstruksiemateriale. Die teenwoordigheid van iso-butanol, chloriede en die elektriese kontak met geelkoper vererger die probleem.

Op hierdie stadium lê die enigste oplossing in die beperking van wateropname deur die brandstofmengsel. Die volgende maatreëls word aan die hand gedoen :

- i) Die gebruik van korrosiebestande vergasser=
materiale.
- ii) Die gebruik van teflonbussies om die elektriese
kontak tussen aluminium en geelkoper te elimineer.
Dit sal egter nie uniforme korrosie uitkakel nie.
- iii) Die byvoeging van hoër alkohole en/of aromate om
die brandstofmengsel se watertoleransie te
verhoog.
- iv) Die byvoeging van Preventol CI-2 of bensotriazol.

8. VERWYSINGS

- 1) Fontana, M G, et al; Corrosion Engineering.
McGraw Hill, 1978.
- 2) Shreir, L L, et al; Corrosion. Newness-
Butterworths, 2de uitgawe, 1978.
- 3) Fontana, M G; Advances In Corrosion Science And
Technology. Plenum Press. New York.
- 4) Neufeld, P. Corrosion Science. V12,
p 517-525 (1972).
- 5) Persiantseva, V.P, et al; A Study Of Al
Corrosion And It's Protection With Corrosion
Inhibitors In Neutral Aqueous Ethanol Solutions.
5th European Symposium On Corrosion Inhibitors.
p 529 - 643.
- 6) Hubendick, E. Spiritusmotoren. Klasing & Co,
1930.
- 7) Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie,
V15, p 91 - 98.
- 8) Cox, F; Proc Of The Third Eur.Symp On Alcohol
Fuels Tech, II-22, Mei 1979.
- 9) Facts About An Alcohol Gasoline Blend, American
Automobile Association, 1930.
- 10) Bridgeman, O; Industrial & Engineering Chemistry.
Mei 1933.
- 11) Keller, J L ; Hydrocarbon Processing. Mei 1979.
- 12) Bauer, O ; Automobil Technische Zeitschrift,
Des 1932.
- 13) Rother, N J ; Corrosion Inhibitor With A Broad
Spectrum Of Effectiveness For Aqueous And
Aqueous Alcoholic Heat Transfer Data.

76/...

- 5th European Symposium On Corrosion Inhibitors.
p 989 - 1009.
- 14) Cerisola, G; Corrosion Inhibition Of Copper &
Copper Alloys In Water Solution : Influence
Of Suspended Particles & Pollutants.
5th European Symposium On Corrosion Inhibitors,
p 1011 - 1023.
- 15) Chander, S, et al; Corrosion Science, V19,
p 405 - 416, 1979.
- 16) Chadwick, D; Corrosion Science, V18, p 39 - 51.
1978.
- 17) Talati, J D; Corrosion Science, V19, p 35 - 48.
1979.
- 18) Talati, J D; Corrosion Science, V16, p 603 - 612.
1976.
- 19) Habashi, F; Extractive Metallurgy, V1. Garden &
Breach, New York.
- 20) Tirbonod, F. Corrosion Science, V18. p139 - 149.
1978.
- 21) Salem, T M; Corrosion Science, V18. p363 - 369.
1978.
- 22) Talati, J D; Effect Of Amines On The Cathodic
Protection Of 3S Al In Trichloroacetic Acid.
5th European Symposium On Corrosion Inhibitors.
p 539 - 560.
- 23) Bockris, J O'M; Modern Electrochemistry. V2.
Plenum Press, NY
- 24) SASOL, Persoonlike kommunikasie. Maart 1981.
- 25) Perry, R H; Chilton, C H; Chemical Engineer's

77.

Handbook, 5 ed. McGraw-Hill, Kogakusha Ltd.

26) Farina, C A; Corrosion Science. V18.

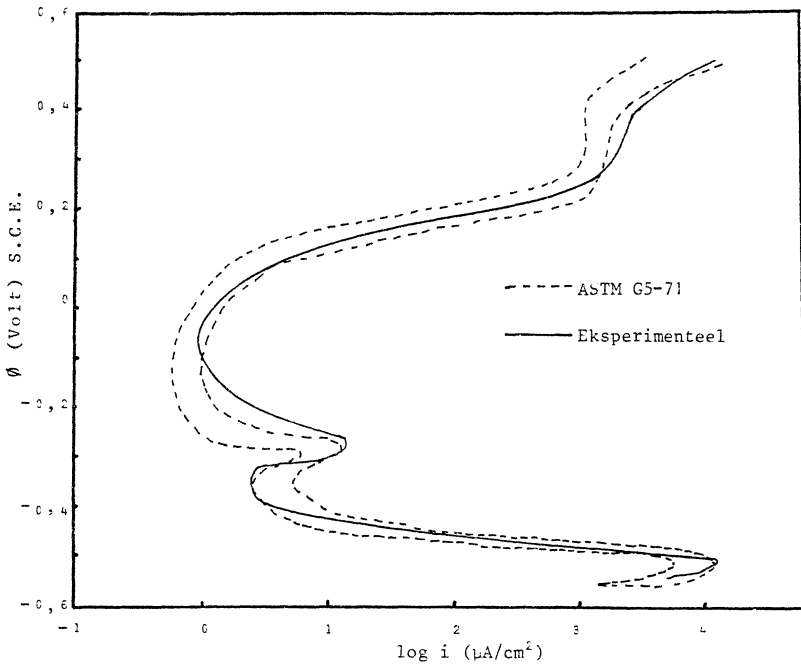
p 465 - 479. 1978.

78/...

BYLAAG 9.1

Standaardisasie van die potensiostaat

'n Standaard werkselektrode van 430 vlekvrystaal, volgens ASTM G5-71 voorskrif is gebruik. 'n Skanderingstempo van 30 mV/min is gebruik. Die resultaat word in figuur 9.1 getoon. Goeie korrelasie is gevind.



Figuur 9.1 : Polarisasiediagram van 430 vlekvrystaal

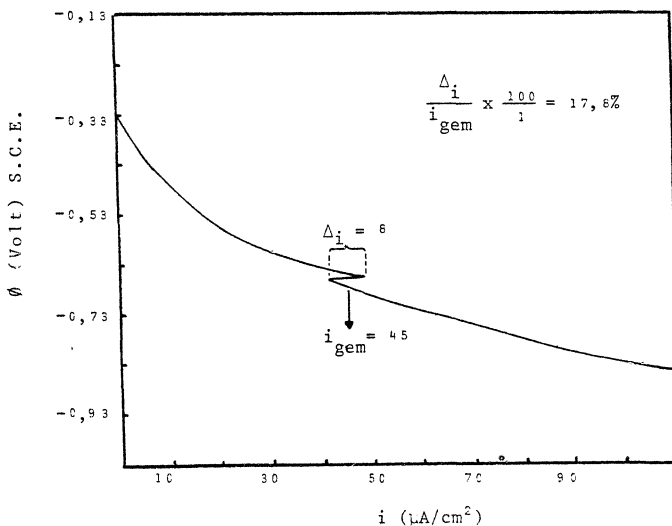
BYLAAG 9.2

Aansuiwing van die medium vir die polarisasieondersoek

Die Krygkor-brandstof se aqua-fase is gesintetiseer. Die opstelling, beskryf in paragraaf 4.3.2 is gedoen. Die polarisasiekromme vir geelkoper is getrek. Die Lugginbuis is 5mm weggeskuif vanaf die werkselektrode en die polarisasiekromme is verder getrek.

Daar is op 5mm besluit om 'n veilige speling te laat vir afwykings van die opstelling (werkselektrode afstand vanaf Lugginbuispunt).

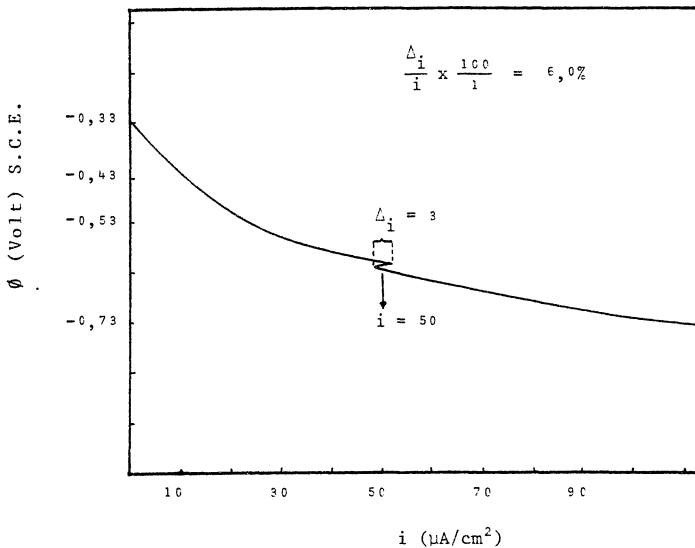
Daar is inkrementele hoeveelhede van 50mg NaCl bygevoeg tot 'n afwyking binne 10% verkry is. In figuur 9.2 en 9.3 word die polarisasiekrommes vir 200mg NaCl/dm³ en 500mg NaCl/dm³ getoon.



Figuur 9.2 : Sensitiwiteit vir 200mg NaCl aangepaste oplossing

80/...

Daar is geen kwantitatiewe korrosietempo's met behulp van die polarisasiediagramme bereken nie; daarom kon NaCl gebruik word. Farina et al²⁶⁾ het LiClO₄ gebruik om die geleidingsvermoë van metanoloplossings te verhoog. Aangesien die identiteit van die katodiese reaksie bepaal moet word, kon geen oksideermiddel bygevoeg word nie.



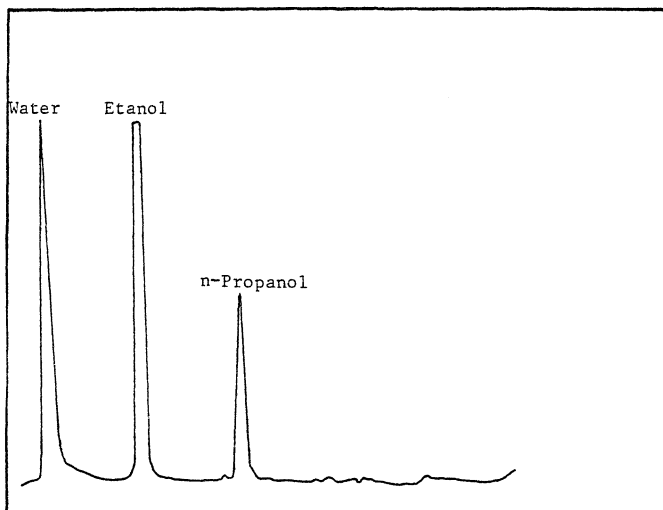
Figuur 9.3 : Sensitiwiteit vir 'n 500mg NaCl
aangepaste oplossing.

BYLAAG 9.3

Bepaling van die aqua-fase samestelling met behulp van 'n gaschromatograaf

Die hoofkomponente van die aqua-fase was bekend, naamlik water, etanol en n-propanol. Monsters van hierdie komponente is in die kolom ingespuut, om dit te karakteriseer.

Monsters van die werklike aqua-fase is ingespuut en die pieke in die chromatogram wat met die suiwer monsters ooreenkom, kon nou geïdentifiseer word. In figuur 9.4 word die chromatogram getoon.



Figuur 9.4 : Chromatogram van aqua-fase

Van Perry²⁵), kan die digtheid van al drie komponente by 25°C verkry word. Die volume samestelling kon nou bereken word as :

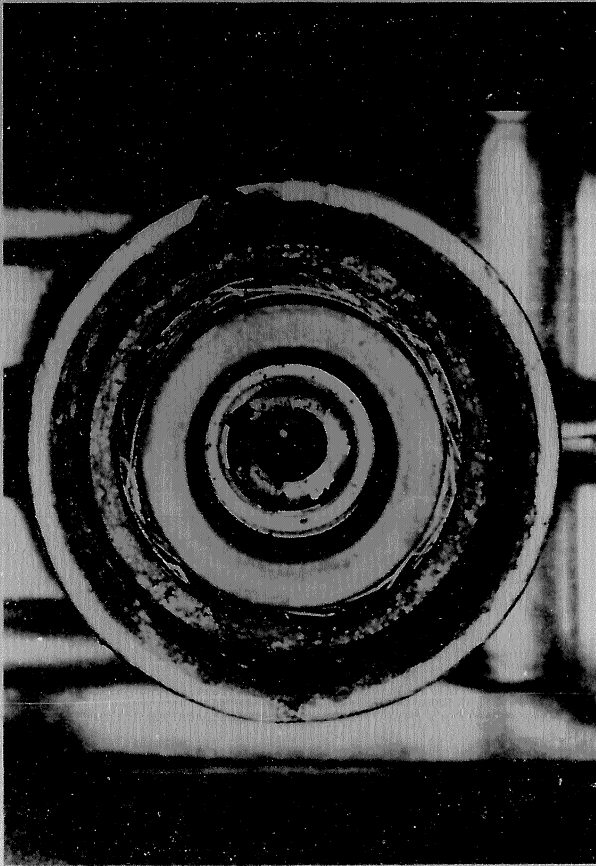
Water : 13% n-Propanol : 24% Etanol : 63%

(Die volume afname tydens vermenging is geïgnoreer)

82/...

BYLAAG 9.4

Foto van die gekorrodeerde vergasseronderdeel



BYLAAG 9.5

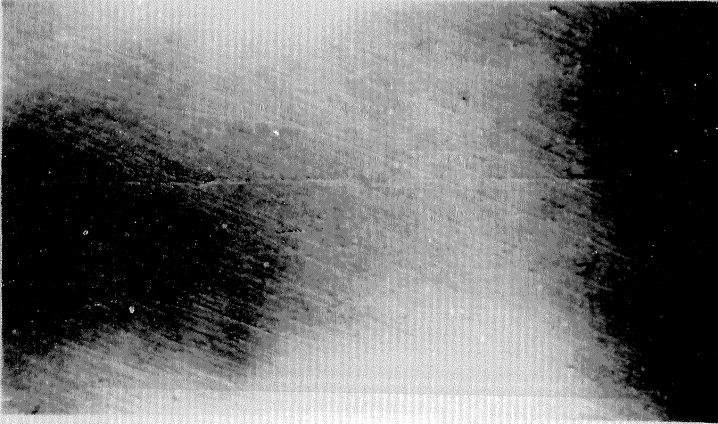


Foto 1 : Aluminium blootgestel aan Krygkor-brandstof
Vergroting - 40 maal.

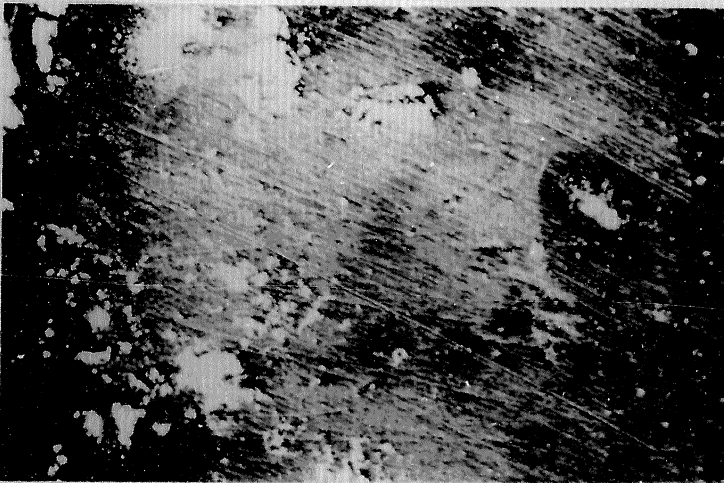
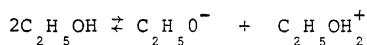


Foto 2 : Aluminium blootgestel aan Krygkor-brandstof
se aqua-fase. Vergroting - 40 maal.

BYLAAG 9.6Die meting van pH in organiese media

Etanol is amfiproties, dit wil sê :



Die ewewigsvergelykings is

$$K = a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-} \cdot a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+} / a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2$$

Indien die etanol se aktiwiteit geneem word as gelyk aan 1,0 volg :

$$K = a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-} \cdot a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+}$$

Analoog waterige oplossings, bly die definisie van pH dieselfde.

$$\text{pH} = \log (\text{waterstofioon se aktiwiteit})$$

Hierdie aktiwiteit kan egter slegs by benadering gemeet word.

Wanneer twee waterstofelektrodes, via 'n soutbrug verbinding, in kontak is met die organiese medium en 'n bufferoplossing, sal die gemete potensiaalverskil 'n aanduiding wees van die verhouding van die waterstofioon se aktiwiteite. Die resultaat is nie eksak nie, omdat die vloeistof koppelpotensiaal^{2 3)} geïgnoreer is.

$$E = E_{\text{O}} - \frac{nRT}{F} \log a_{\text{H}^+} + \Sigma E$$

$$\Sigma E = \text{Vloeistof koppelpotensiaal}$$

Die ewewigsvergelyking kan ook geskryf word as :

85.

$$\log K = \log a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-} + \log a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+}$$

In die geval van waterige oplossings, is $-\log K = 14$ en die ewewigspunt (neutrale punt) is :

$$\begin{aligned}\log a_{\text{A}^+} &= \log a_{\text{OH}^-} \\ &= -7\end{aligned}$$

Vir etanol is $-\log K = +19,1$; dus is die neturale punt 8,55 wat baie naby is aan die gemete waarde van 8,90.

Die konvensionele skaal van pH <7 is suur en vice versa is dus nie vir die sisteem van toepassing nie.

86 / ...

BYLAAG 9.7

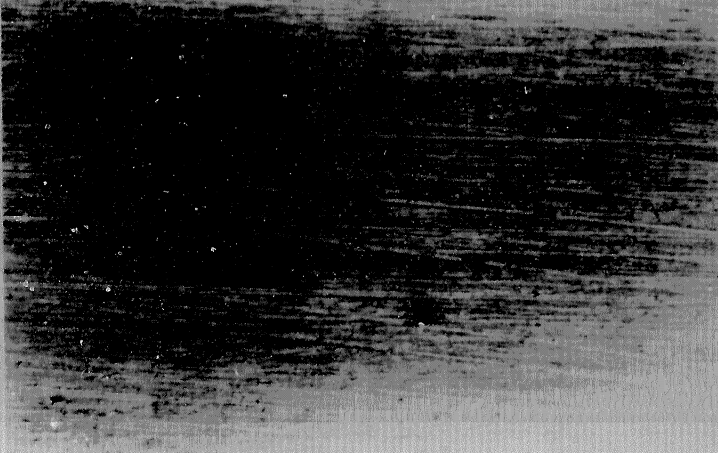


Foto 1 : Geelkoper blootgestel aan etanol-water
Vergroting - 40 maal

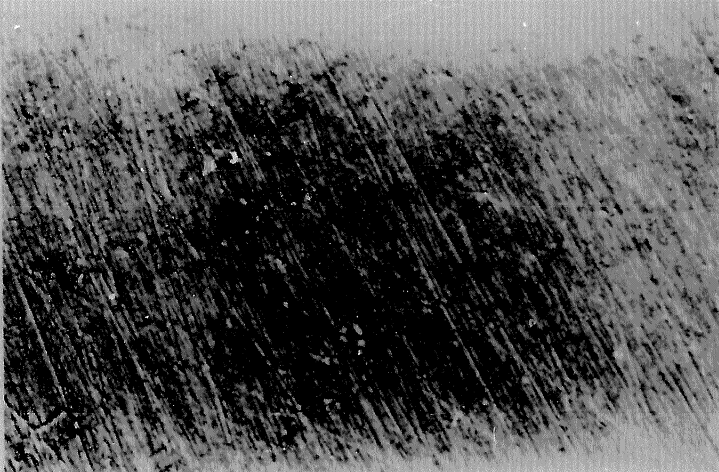


Foto 2 : Geelkoper blootgestel aan etanol-water,
versadig met NaCl. Vergroting - 40 maal.