

Ny teknik för att förhindra korrosion av metaller i havsvatten

Laborativ studie av möjligheten att skapa biologiskt rostskydd för metaller i havsmiljö

Kandidatarbete inom civilingenjörsprogrammen Bioteknik och Kemiteknik (BMTX01-16-71)

VIKTOR WALL ENGSTRÖM LORENA IDELMAR HUBER SARA JONASSON LISA LATORRE KATHERINE MUWEKE

Institutionen för Bygg- och miljöteknik Avdelningen för Vatten Miljö Teknik CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA Göteborg, Sverige 2016 Ny teknik för att förhindra korrosion av metaller i havsvatten.

V. Wall Engström, L. Huber, S. Jonasson, L. Latorre, K. Muweke

© Viktor Wall Engström, Lorena Idelmar Huber, Sara Jonasson, Lisa Latorre, Katherine Muweke, 2016.

Chalmers Tekniska Högskola

Göteborg 2016.

New technology to prevent corrosion of metals in seawater – A laboratory study of the possibility of creating biological corrosion protection of metals in marine environment

V. Wall Engström, L. Huber, S. Jonasson, L. Latorre, K. Muweke

© Viktor Wall Engström, Lorena Idelmar Huber, Sara Jonasson, Lisa Latorre, Katherine Muweke, 2016.

Bachelors Thesis

Department of Chemistry and Chemical Engineering Department of Biology and Biological Engineering Department of Civil and Environmental Engineering

Chalmers University of Technology

Written in Swedish

SAMMANDRAG

Korrosion är ett stort problem i det moderna samhället, inte bara för kostnaden som det innebär men också för att det utgör ett säkerhetsproblem med tanke på att många strukturer, byggnader, transportmedel och utrustningar kan påverkas av korrosion. Katodiskt korrosionsskydd är en metod för att minska korrosionshastigheten, vilket innebär att ett flöde av elektroner går till föremålet som ska skyddas via ett elektrokemiskt system.

Denna rapport behandlar en laborativ studie om möjligheten att använda en nedgrävd kolfiberfilt där det residerar bakterier som kan producera elektrisk ström. Kolfiberfilten grävdes ner i havssediment och användes som katodiskt korrosionsskydd för metallkonstruktioner så som armeringsjärn i vatten. Målet var att undersöka om det är möjligt att kontrollera eller minska korrosionshastigheten av metaller i en konstgjord havsvattenmiljö. Både cementbelagda armeringsjärn samt armeringsjärn utan beläggning undersöktes.

Laborationerna som utfördes under projektet verkställdes i småskaliga reaktorer innehållande artificiellt havsvatten och en slam/sandblandning. Tre olika experiment gjordes där avsikten med försök 1 var att göra en enkel uppsättning för att undersöka om korrosion hos armeringsjärn kunde kontrolleras eller minskas med hjälp av biologisk ström.

Resultatet från försök 1 visade att oxidationsreaktionen påskyndades istället för att minskades. Som utveckling gjordes ett andra försök där katodens potential skulle tryckas ned för att skapa ett elektronflöde till den med hjälp av en generator. Det andra försöket fokuserade endast på att framkalla en biologisk ström och resultatet gav små strömmar i rätt riktning. Det konstaterades genom anodens potential som befann sig vid lämpliga värden för biologisk nedbrytning.

I försök 3 testades möjligheten att reducera korrosion på armeringsjärn med och utan cement genom att använda strömmen genererad av de biologiska anoderna. Det visade sig att korrosion kan förhindras med hjälp av biologisk ström. Men för att få den biologiska strömmen att flöda behövs en extern spänningskälla till kretsen. För att skala upp metoden till verklig användning som till exempel broar skulle det krävas en orimligt stor anod.

Nyckelord: korrosion, korrosionsskydd, mikrobiellt elektrokemiskt system, elektrokemi, potential, sediment, armeringsjärn, cement

ABSTRACT

Corrosion is a major problem in modern society, not only for the cost it implies but also since it is a security issue given that many structures, buildings, vehicles and equipment are affected by corrosion. The method of cathodic corrosion protection reduces the corrosion rate, which means that a flow of electrons go to the object to be protected via an electrochemical system.

This report investigates, via an experimental study, the possibility of using a buried piece of carbon fiber felt where bacteria that can produce electrical power reside. The carbon fiber felt was buried in marine sediment and used as the cathodic corrosion protection for metal structures such as rebar in water.

The aim was to investigate whether it is possible to control or reduce the rate of corrosion of metals in an artificial marine environment. Both cement coated rebar and rebar without coating were investigated. The laboratory work carried out during the project was implemented in small-scale reactors containing artificial seawater and a sludge/sand mixture.

Three different experiments were conducted and the purpose of experiment 1 was to make a simple set-up to examine the corrosion of rebar could be controlled or reduced by biological power.

The results from experiment 1 showed that the oxidation reaction is accelerated instead of decreased. As a development a second attempt in which the cathode potential would be depressed to create an electron flow to it using a generator. The second experiment focused solely on eliciting a biological power, and the result gave small currents in the correct direction. It was found that the anode potential was at appropriate values for biodegradation. In experiment 3 the possibility of reducing the corrosion of reinforcing bars with and without cement by using the power generated by the biological anodes was tested. It was found that corrosion can be prevented by means of biological power. In order to get the biological current an external power supply to the circuit was necessary. If the method used were to be scaled to real structures, such as a bridge, an unreasonably large anode would be required.

Keywords: corrosion, cathodic corrosion protection, microbial fuel cell, electrochemistry, potential, sediment, reinforcing bar, cement

FÖRORD

Den här rapporten är ett resultat av ett kandidatarbete på Chalmers Tekniska Högskola på Institutionen för Bygg- och miljöteknik och Avdelningen Vatten Miljö Teknik. Arbetet utfördes under vårterminen 2016 av tre kemiteknologer och två bioteknologer. Intresset grundade sig i förhoppningen att kunna få konstruktioner av metaller i havsvatten att få bättre hållbarhet samt minska kostnaderna för korrosion.

Ett stort tack riktas till Oskar Modin, docent på Avdelningen för Vatten Miljö Teknik på Chalmers, som har varit vår handledare under kandidatarbetets gång. Tack för ditt stöd, vägledning och entusiasm.

Även tack till Luping Tang, biträdande professor på Avdelningen för Byggnadsteknologi på Chalmers, och Marek Machowski, tekniker på Avdelningen för Byggnadsteknologi på Chalmers, som hjälpte oss med att utföra den delen av experimentet som behandlade cement.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANDRAG	I
ABSTRACT	II
FÖRORD	III
1. INLEDNING	1
1.1. Korrosion i dagens samhälle	1
1.2. Forskning	1
2. SYFTE	2
3. TEORI	
3.1. Potentialer och redoxreaktioner	3
3.2 Korrosion och korrosionshastighet	5
3.4. Metoder för att förhindra korrosion	6
3.5. Korrosion och bakterier - Mikrobiella elektrokemiska system	7
4. LABORATIV STUDIE - METODER OCH RESULTAT	9
4.1. Försök 1 - Kan bakterier hämma korrosion?	9
4.1.1. Utförande	9
4.1.3. Resultat och analys	
4.1.4. Slutsats	14
4.2. Försök 2 – Starta Biologiska Anoder	
4.2.1. Utförande – steg 1 av 3	
4.2.2. Utförande – steg 2 av 3	
4.2.3. Utförande – steg 3 av 3	16
4.2.4. Resultat och analys	16
4.2.6. Slutsats	
4.3. Försök 3	
4.3.2. Utförande	
4.3.3. Resultat och analys	
4.3.4. Slutsats	
5. DISKUSSION OCH SLUTSATSER	
6. KÄLLFÖRTECKNING	
BILAGA 1 – RECEPT	.BILAGA 1. Sid 1 <u>(1)</u>
BILAGA 2 - BILDER	. BILAGA 2. Sid 1 <u>(4)</u>
BILAGA 3 – T-TEST	. BILAGA 3. Sid 1 <u>(2)</u>
BILAGA 4 - DATA FRÅN LOGGER	. BILAGA 4. Sid 1 <u>(3)</u>
BILAGA 5 - MÄTVÄRDEN	. BILAGA 5. Sid 1(2)

V

1. INLEDNING

1.1. Korrosion i dagens samhälle

Metaller korroderar normalt i havsvatten eftersom metaller strävar efter att återgå till sin naturliga form som mineraler (1). Ordet korrosion kommer från latinska "corrodere" och betyder att gnaga sönder. Korrosion kan definieras som en kemisk eller elektrokemisk reaktion mellan ett material, vanligtvis en metall och dess miljö som vardagligt kallas för rost. Korrosionen resulterar i en försämring av materialet och dess egenskaper. Alla sedvanliga metaller tenderar att reagera med den omgivande miljön i olika omfattningar och hastigheter. (2) Eftersom att dagens samhälle är beroende av metaller i många olika former som exempelvis fordon, byggnader och broar skapar korrosionen ett samhällsproblem. (3,4)

Korrosion riskerar strukturers bärkraft och är en ledande felfaktor som kan vålla olyckor med allvarliga konsekvenser. (4–6) I maj 2015 i Santa Barbara California, USA, hade korrosion förstört nästan hälften av en metallvägg hos en pipeline. Resultatet var att den sprack och således förspillde 101 000 liter råolja längs Santa Barbaras kust, vilket hade förödande konsekvenser. (7)

Ytterligare en aspekt av korrosionsproblemet är kostnaderna. Korrosion kostar lite över fyra procent av världens BNP. Den årliga kostnaden för korrosion i Sverige uppgick till runt 100 miljarder svenska kronor under året 2008 (8). Korrosion kan skildras i direkta kostnader som kapitalkostnader, kostnader för att ersätta delar, underhåll och reparation samt extra kostnader för användning av korrosionsresistanta legeringar. (2–4) Samtidigt är tillgången till metaller begränsad. Forskningen inom detta område är avsevärd stor eftersom problemet är en hållbarhetsfråga som påverkar områden från allmänhetens säkerhet till ekonomin. (3,5)

1.2. Forskning

Forskningen inom området behandlar tillverkningen av skyddande ytbehandlingar samt korrosionsinhibitorer som kan ersätta miljöovänliga metaller. Att kunna uppskatta livslängden på metaller med hjälp av experimentella data från tidigare korrosionsmätningar är också önskvärt. (4) Forskningen av korrosionshastigheten hos metallarmering i betong är en viktig grund för att kunna förutsäga livslängden hos betongkonstruktioner och möjligtvis kunna undvika faror. (9)

Eftersom korrosion involverar flödet av elektroner från en metall skulle ett mikrobiellt elektriskt system teoretiskt kunna användas för att motverka förstöring av metallkonstruktioner. Det är en teknik som använder vissa bakteriers förmåga att oxidera oorganiskt och organiskt material för att skapa en ström. (10)

Exempelvis har L. M. Tender et. al undersökt hur en mikrobiell bränslecell kan användas som ett alternativ till batterier för att kunna driva små mätinstrument i havet i artikeln *The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy.* Med en mikrobiell bränslecell lyckades de få tillräckligt mycket energi till mätinstrumentet, en boj, för att den skulle lyckas mäta temperatur i både vatten och luft, tryck, samt den relativa luftfuktigheten. Deras bränslecell fanns i havsbotten där organiskt material oxiderades. (11)

2. SYFTE

Målet var att undersöka om det är möjligt att kontrollera eller minska korrosionshastigheten av metaller i en konstgjord havsvattenmiljö. Förhoppningarna var att kunna få konstruktioner av metaller i havsvatten att få bättre hållbarhet samt minska kostnaderna för korrosion. En bättre hållbarhet kan ge möjligheter till nya och mer kreativa konstruktioner i vatten. Om den nya tekniken fungerar kan detta leda till fortsatt forskning i en större och mer realistisk skala.

Ett mikrobiellt elektrokemiskt system nyttjandes för att se om det är möjligt att producera den nödvändiga mängd elektrisk ström som krävs för att förhindra korrosion. Armeringsjärn kopplades via titantråd till en anod i sediment och stoppades ner i en reaktor fylld med konstgjort havsvatten för att skapa det mikrobiella elektrokemiska systemet enligt Figur 1.



Figur 1: Schematisk översikt över projektets mikrobiella elektrokemiska system, sett från sidan.

För att analysera resultaten beräknades möjliga korrosionsströmmar och korrosionshastigheter genom beräkningar på viktförändringar hos armeringsjärnen. Potentialer på anod och armeringsjärn mättes regelbundet. Eftersom att armeringsjärn ofta används i samband med cement undersöktes också hur cementbetäckta stavar påverkas av en eventuell biologisk ström.

3. TEORI

Följande avsnitt kommer att behandla de områden som är viktiga för denna studie. Detta innebär att grundläggande kemi så som potentialer och redoxreaktioner kommer att förklaras, tillsammans med korrosion och korrosionshastiget för att koppla till elektrokemi. Vidare beskrivs verktyg och metoder för att förhindra korrosion, för att avsluta med mikrobiella elektrokemiska system.

3.1. Potentialer och redoxreaktioner

En elektrisk ström är flödet av elektroner genom en strömslinga. Det går att skapa ström kemiskt genom en kombination av oxidation- och reduktionsreaktioner. Tillsammans kallas processen för en redoxreaktion men oxidation- och reduktionsreaktioner kan observeras separat. Oxidation sker då elektroner lämnar ett ämne. Ett exempel på detta är när zink oxideras till zinkjoner enligt följande reaktion i Ekvation (6):

$$Zn(s) \to Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$$
 (1)

På samma sätt sker reduktion då elektroner tillförs ett ämne till exempel då koppar reduceras enligt reaktion i Ekvation (6):

$$Cu^{2+}(ag) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s) \tag{2}$$

I en elektrokemisk cell sker en spontan kemisk reaktion, vilket leder till en elektrisk ström. Den består av två halvor, halvceller, vilka visualiseras i Figur 2. Dessa halvceller innehåller två komponenter vardera. En elektrod, ett elektriskt ledande ämne och en elektrolyt, en elektriskt ledande vätska, i direktkontakt med elektroden. De två elektroderna kallas anod och katod och de är sammankopplade via en elektriskt ledande tråd.



Figur 2: En elektrokemisk cell. Bild hämtad ur: "Chemical principles: The Quest for Insight." 7 utg., av Peter Atkins, Loretta Jones och Leroy Laverman, Copyright 2016, WH Freeman and Company. Används med tillstånd från utgivaren. (12)

Elektroderna har olika standardpotentialer, E_0 [V], vilket är ett mått på dess förmåga att dra åt sig elektroner. I en elektrokemisk cell utnyttjas detta faktum varpå elektroner

vandrar från det ena ämnet till det andra. Ett mer negativt värde på standardpotentialen hos en elektrod innebär att den donerar elektroner lättare och detta orsakar en oxidation på den nämnda elektroden. (13)

Det pågår två simultana strömmar av elektroner mellan en elektrod och dess närliggande elektrolyter. En ström av elektroner från de oxiderande elektrolyterna in till den reducerande elektroden, kallad anodisk ström, samt en ström till de reducerande elektrolyterna ut från den oxiderande elektroden, kallad katodisk ström. (14)

I Tabell 1 redovisas standardpotentialerna för olika halvreaktioner. Reaktionen för väte ger standardpotentialen 0,00 och är den elektrod som används för att definiera alla andra standardpotentialer. Vid standardbetingelser kallas denna för "standard hydrogen electrode" som förkortas SHE.

Tabell 1: Standardpotentialer för olika halvreaktioner, bland annat de för koppar och zink som visas i Ekvation (1), Ekvation (6) samt i Figur 3.

Ämnen	Halvreaktion	E ° [V]
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
Fe ^{2+/} Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
$H_2O/H_2, OH^-$	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	pH 7: -0,42
H^+/H_2 (SHE)	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$O_2, H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
Pt ²⁻ /Pt	$Pt^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+1,20
Ti ²⁺ /Ti	$Ti^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ti(s)$	-1,63

Standardpotentialen för zink är lägre än för koppar och därför skapas ett flöde av elektroner från zinkelektroden till kopparelektroden i den elektrokemiska cellen i Figur 3.



Figur 3: Daniellcell med anod av zink och katod av koppar. Bild hämtad ur: "Chemical principles: The Quest for Insight." 7 utg., av Peter Atkins, Loretta Jones och Leroy Laverman, Copyright 2016, WH Freeman and Company. Används med tillstånd från utgivaren. (12)

Cellpotentialen varierar med koncentrationen av de olika jontyperna enligt *Nernst ekvation* (6):

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \tag{3}$$

Beräkning med ekvationen ger halvreaktionens potential och utgår från standardvärdet E^0 . *R* och *F* är gaskonstanten respektive Faradays konstant. *lnQ* är logaritmen av reaktionskvoten mellan koncentrationen av reaktanter och produkter, *n* är antalet mol elektroner som överförs i cellen och *T* är temperaturen i kelvin. (13)

3.2 Korrosion och korrosionshastighet

Metaller med lägre standardpotential än -0,42 V oxideras av vatten vid pH 7. Denna standardpotential har räknats ut med Nernst ekvation (3). En elektronvandring sker från järn till vatten via följande halvreaktion på järnets yta som visas i Ekvation (6):

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{4}$$

En reduktion av vatten sker sedan enligt följande halvreaktion i Ekvation (5):

$$2H_2O(l) + 2e^- \to H_2(g) + 2OH^-$$
(5)

Järnet reagerar med hydroxidjoner för att bilda järnhydroxid, även kallat rost, enligt halvreaktionen i Ekvation (6):

$$Fe^{2+} + 20H^- \to Fe(OH)_2 \tag{6}$$

När järnjonerna lämnar järnet sker en urgröpning i metallen vilket gör den svagare. (13) En korrosionshastighet kan beräknas, med hjälp av enhetsanalys, vid uppmätning av den viktskillnad som uppstått vid korrosion under en viss tid enligt följande ekvation (7):

$$I = \frac{nF}{t} \tag{7}$$

där *I* är strömmen i ampere, *n* är antal mol elektroner som lämnat järnet, *F* är Faradays konstant och *t* är tiden i sekunder. Strömmen *I* hos en elektrisk krets kan också beskrivas med *Ohms lag* (8):

$$I = \frac{U}{R} \tag{8}$$

där *R* är resistansen i ohm (Ω) och *U* är spänningen i volt (V). (15) Nettoströmmen kan också beräknas som skillnaden mellan den anodiska och katodiska strömmen enligt *Butler Volmerekvationen* (9): (16)

$$i_{net} = \vec{i} - \vec{i} = i_0 \left[\exp \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right]$$
(9)

där den vänstra termen motsvarar oxidationsströmdensiteten enligt ekvation (10):

$$\vec{i} = i_0 \left[\exp \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right]$$
(10)

och den högra termen motsvarar reduktionsströmdensiteten enligt ekvation (11):

$$\tilde{i} = i_0 \left[-\exp \frac{-\propto z F \eta}{RT} \right]$$
(11)

(.)

Här är η skillnaden mellan den uppmätta potentialen och den teoretiska potentialen enligt ekvation (12):

$$\eta = E - E_{eq} \tag{12}$$

z är laddningstalet på den jonen som transporteras i processen, *F* är Faradays konstant, *R* är den allmänna gaskonstanten och *T* är temperaturen i kelvin. Ofta uppskattas symmetrifaktorn α till 0,5 under normala omständigheter vilket är då de potentiella strömrelationerna är samma både framåt och bakåt.

I många fall kan Butler Volmerekvationen (9) förenklas då polarisationen är anodisk med $\eta > +0,1 V$, vilket medför att \tilde{i} blir mycket liten. Detta leder till approximationen $i_{net} \approx \tilde{i}$ och ekvation (13): (16)

$$i_{net} \approx \vec{i} = i_0 \left[\exp \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right]$$
 (13)

3.4. Metoder för att förhindra korrosion

Korrosionshastigheten hos en metall beror bland annat på den kringliggande miljön som den befinner sig i. Miljön kan ha olika kemiska och fysiska förutsättningar som temperatur, pH, och fukt som kan påskynda eller fördröja korrosionen. (2) Korrosionshastigheten kan minskas exempelvis genom sänkning av luftfuktighet eller minskning av luftföroreningar. Detta uppnås genom höjd temperatur eller med avfuktningsaggregat alternativt filter. När möjligheten att ändra på egenskaper hos miljön inte finns kan andra väl utvecklade korrosionsskydd så som inhibitorer, beläggningar och katodiskt korrosionsskydd användas. (17)

Vissa kemiska ämnen som salter kan i närvaro av metaller främja och påskynda deras korrosion medan andra kemiska ämnen kan hämma och hindra korrosionen. De sistnämnda ämnena kallas för korrosionsinhibitorer.(17) Anodiska inhibitorer verkar genom att de blockerar anodreaktionen och bildar en ogenomtränglig film på basmetallen. Katodiska korrosionsinhibitorer förhindrar, under korrosionsprocessen, uppkomsten av katodreaktionen av metallen. Organiska inhibitorer är filmbindande och de som används har god affinitet för metallytor och bygger upp en skyddande hydrofob film som fungerar som en barriär för basmetallen mot elektrolyten. Inhibitorerna måste vara lösliga och dispergerbara i mediet som omger metallen för att fungera. (17,18)

Ett annat sätt att hindra korrosion är att täcka basmetallen, metallen som skall bevaras, med en skyddande beläggning. Då förhindras korrosion genom att basmetallen isoleras från den korrosiva omgivningen. Valet av beläggning görs utifrån materialets ytegenskaper. Det kan vara organiskt så som färg eller oorganiskt material som zink eller tenn, som i sin tur kan vara en offerbeläggning eller ädelbeläggning. (1,17,19,20)

Vid offerbeläggning läggs en negativ laddning på basmetallen genom att metallen som skyddar basmetallen är mer benägen att lämna ifrån sina elektroner och dessa kommer då att "fastna" på basmetallens yta. Elektronerna från offerbeläggningen ersätter

basmetallens och beläggningen rostar istället. Ett exempel på en offerbeläggning är förzinkning av järn, där järnet är täcks av ett tunnare lager zink. Dock är det endast områden som ligger nära beläggningen som är skyddade. Sker en större urgröpning är basmetallen inte längre skyddad. (1,17,19,20)

En ädelbeläggning fungerar endast om basmetallen inte får kontakt med den korrosiva omgivningen. Ett exempel är förtenning av järn. Korrosion påbörjas när det underliggande järnet får kontakt med den yttre miljön vilket sker då tennbeläggningen inte längre är intakt. Ett problem med ädelbeläggningen är då elektroner frigörs från järnet och koncentreras i tennbeläggningen vilket gör denna mer anodisk efter hand. Samtidigt blir järnet mer katodiskt vilket påskyndar korrosionen. (1,17,19,20)

Katodiskt korrosionsskydd används ofta vid strukturer i vatten. Skyddet uppnås genom ett flöde av elektroner till föremålet som ska skyddas. Syret i vattnet kommer att reagera med elektronerna från det pålagda flödet istället för de elektroner som frigörs då metallen oxideras. Det finns två olika sorters metoder för att uppnå katodiskt korrosionsskydd och de är genom offeranod eller påtryckt ström. (2)

Vid användning av offeranod så kopplas en metall som är mer reducerande till den skyddade metallen. Offeranoden är alltså mindre ädel och har lägre elektrodpotential och lämnar lättare ifrån sig elektroner än den ädlare metallen. Elektroner skickas till den skyddande metallen och förhindrar korrosion av denna. Tillslut finns det inga fler elektroner att ta från offeranoden och då byts den ut. (1) Vid tillagd ström eller pålagd spänning kommer en ström gå från skyddsföremålet, vilket betyder att elektroner även hos denna metod transporteras. (2)

3.5. Korrosion och bakterier - Mikrobiella elektrokemiska system

Mikrobiella elektrokemiska system, eller en mikrobiell bränslecell, är en anordning som producerar elektricitet när bakterier oxiderar organiskt material så som glukos och acetat, eller oorganiskt material som sulfider. (10,21) Standardpotentialen för oxidation av acetat, som sker vid anoden, är -0,28 V enligt följande halvreaktion som visas i Ekvation (14): (22)

$$\frac{1}{8}CO_2 + \frac{1}{8}HCO_3^- + H^+ + e^- \to \frac{1}{8}CHCOO^- + \frac{3}{8}H_2O(l)$$
(14)

Vid katoden sker följande halvreaktion som visas i Ekvation (15):

$$O_2 + 4H^+ + 3e^- \to 2H_2O \tag{15}$$

Vilket gör att elektronerna flödar från anoden till katoden via en elektrisk krets där man kan få ut elektrisk energi. (13) En ström upprätthålls genom att oxidation av beståndsdelar från det marina sedimentet sker vid anoden och reduktion av beståndsdelar från havsvattnet sker vid katoden. (23) Det biologiska sedimentet tillåter jonflöde mellan elektronerna på grund av separation mellan reduktanter och oxidanter. (24) Systemet är beroende av temperatur, sedimentets komposition, och elektrodernas design. (25)

Det finns olika typer av system som nyttjar bakterier, exempelvis för att behandla avloppsvatten samtidigt som energi genereras. (26) Vidare finns även system där sediment nyttjas, där en icke-korrosiv men konduktiv anod är omsluten i sediment och en katod flyter i havsvatten. (21,24)

Ett sedimentbaserat system består av en anod som placeras ytligt i det marina sedimentet, medan katoden placeras i havsvattnet. De kopplas via en extern last, resistans, till varandra. (25) En saltbrygga eller ett jonbytarmembran kan också användas för att koppla samman systemet. (10) Anodiska material måste vara konduktiva, biokompatibla, och kemiskt stabila i reaktorlösningen för att kunna generera elektricitet i systemet. En variation av material som kolpapper, kolfilt eller partiklar av grafit kan användas

Mängden organiskt kol i sedimentet varierar mellan 0,1 till 10 vikt-% medan mängden organiskt material varierar mellan 0,4 till 2,2 vikt-% och det sker reduktion av syre, nitrat, mangan, järn och sulfat. (21) Substrat som oxideras vid anoden måste kunna förnyas kontinuerligt eller återkommande. (10) I annat fall kan addition av substrat ske, så som acetat, (21) som förhindrar systemet från att få slut på oxiderbart bränsle om inte regeneration sker. (27)

Ström ökar med intern ytarea i ordningen: kolfilt, kolskum, grafit. Syre är den mest lämpliga elektronacceptorn eftersom den har en hög oxidationspotential. Vidare skapas inga kemiska avfallsprodukter utan endast vatten skapas som slutprodukt. Katoden kan vara en skiva av grafit som läggs ovanpå sediment, nedsänkt i havsvatten. (10)

I mikrobiella bränsleceller kan flera olika bakterier användas. *Geobateraceae* är ett bakteriesläkte som har klassificerat som Fe(III) reducerande bakterier som har setts producera effekt, energi per tid, i sedimentella mikrobiella bränsleceller. Vidare återfinns arten *Desulfuromonas* på elektroder i marina sediment. (21) Mer specifikt fanns mikroorganismer närbesläktade med *Desulfuromonas acetoxidans* vid sedimentytan, tillsammans med *Desulfocapsa* och *Synthophus* som är δ -proteobakterier och även ε -proteobakterier. (24) Vidare så nämns även *Proteus vulgaris* som en bra men möjligtvis toxisk bakterie att använda. (27,28)

4. LABORATIV STUDIE - METODER OCH RESULTAT

Följande avsnitt behandlar den laborativa studien som delades upp i tre olika försök. Resultat och analys av dessa redovisas i anslutning till varje enskilt försök. Samtliga försök utfördes i småskaliga reaktorer innehållandes artificiella representationer av en havsmiljö.

4.1. Försök 1 - Kan bakterier hämma korrosion?

Avsikten med försök 1 var att göra en enkel uppsättning för att undersöka om korrosion hos armeringsjärn kunde kontrolleras eller minskas med hjälp av biologisk ström.

4.1.1. Utförande

Två småskaliga reaktorer, kallat för A och B, bestående av mätcylindrar med volymen 1 liter med konstgjort sediment och konstgjort havsvatten användes. Det konstgjorda sedimentet förbereddes genom att blanda 1,5 liter sand med 1 liter slam. Havsvatten förbereddes enligt recept, se BILAGA 1. Titantråd från kolfiberfilten kopplas till järnstavarna. Anoden i respektive reaktor bestod av en bit elektriskt ledande kolfiberfilt med dimensionen $5 \times 21 \times 0.5$ cm som veks och lindades med en titantråd.

Kolfiberfiltarna täcktes med 215 ml sediment i botten av de två reaktorerna och 530 ml av det framställda havsvattnet hälldes ovanpå. I vardera reaktorn lades sex armeringsjärn med 5 mm i diameter. De doppades dock först i 18,5 % saltsyra (HCl) för att ta bort existerande rost och sedan i 0,1 M natriumhydroxid (NaOH) för att stoppa den rostborttagande effekten av syran.

Järnen märktes med tejp som A1 till A6 och B1 till B6. A1, A2 och A3 samt B1, B2 och B3 var kopplade till kolfiberfilten där förhoppningarna var att de skulle ha bakterier som strömkälla. I reaktor B hade armeringsjärnen B1, B2 och B3 en tillagd spänning på 0,3 V för att driva ström ifall det inte skulle ske spontant mellan kolfiberfilt och järnstav.

A4, A5 och A6 samt B4, B5 och B6 lämnades utan strömkälla för att påvisa hur korrosion sker utan påverkan av bakterierna i sedimentet. För att elektroner spontant skall vandra från kolfiberfilt till järnstav krävs att järnstavens potential är högre än kolfiberfiltens. Om inte detta händer behöver en extern spänning tillsättas för att driva elektroner från kolfiberfilt till järnstav. Då drivs kolfiberfiltens potential till ett värde där oxidation sker och driver ner järnstavens potential så att reduktion sker.

Vidare tejpades hela titantråden för att förhindra att strömmen går till järnet och kortsluter systemet. En schematisk illustrering på hur reaktorerna var uppsatta kan ses i Figur 4 och ett foto över uppsättningen i försök 1 syns i BILAGA 2, Figur 8.



Figur 4: Schematisk översikt över det första försöket.

Ett antagande som gjordes var att en viss typ av bakterie, som kan alstra ström genom nedbrytningen av organiskt material, fanns i sedimentet.

Mängden organiskt material i sedimentet undersöktes genom att ett prov togs från sedimentet och lades i en vägd skål. Vattnet avdunstades sedan i en ugn i 105 C° . Därefter vägdes den torra substansen och brändes i 550 C°. Massan som försvunnit efter förbränningen anses vara det organiska materialet.

Potentialerna på armeringsjärnen och kolfiberfiltarna uppmättes en gång per vardag. En referenselektrod av typen Ag/AgCl med standardpotential +0,197 V mot SHE, användes för att mäta de olika potentialerna.

4.1.3. Resultat och analys

I Tabell 2 redovisas massorna hos skålarna samt massorna efter de olika behandlingarna av sedimentet. Procent organiskt material i sedimentet presenteras också i Tabell 2.

Tabell 2: Massan hos skålar med och utan sediment efter torkning och bränning i det första försöket, samt mängd organiskt material i proverna.

Skål	m _{skål} (mg)	m105C° inkl. _{skål} (mg)	m550C° inkl. _{skål} (mg)	m _{torr} (mg)	m _{organiskt} (mg)	vikt% organiskt
1	40560	50170	49920	9610	250	2,602
2	45170	58680	58340	13510	340	2,517
3	43420	59640	59210	16220	430	2,651
Medel	$43050~\pm$	$56163 \pm$	$55823 \pm$	$13113 \pm$	$340 \pm$	$2,590 \pm$
	2327	5213	5131	3323	90	0,0678

Här följer en beräkning för att erhålla halten organiskt material i reaktorerna med hjälp av medelvärden som visas i Tabell 2:

 $m_{105C^{\circ}inkl.\ skål} - m_{skål} = 56163 - 43050 = 13113\ mg$

 $m_{105C^{\circ}inkl.\ skål} - m_{550C^{\circ}inkl.\ skål} = 56163 - 55823 = 340\ mg$

 $\frac{m_{organiskt}}{m_{105C^{\circ}}} = \frac{340}{13113} = 2,590 \ \%$

Procent av organiskt material i sedimentet verkade vara relativt högt då det typiska värdet för organiskt material i sediment ligger mellan 0.4 till 2.2 vikt%. (21) Detta visar på att slammet som användes innehöll tillräckligt mycket organiskt material för att kunna innehålla bakterier som kan gynnas av att leva på ytan hos kolfiberfilten.

I Tabell 3 redovisas massorna hos armeringsjärnen efter att de vägts både före och efter 14 dagar i reaktorerna.

Stav	m _{före} (mg)	m _{efter} (mg)	Skillnad (efter-före) (mg)
A1	22090	22070	-20
A2	22210	22180	-30
A3	21970	21940	-30
A4	20630	20630	0
A5	20670	20660	-10
A6	20530	20520	-10
B1	21890	21840	-50
B2	21250	21220	-30
B3	20890	20860	-30
B4	21460	21420	-40
B5	21910	21920	10
B6	20190	20180	-10

Tabell 3: Skillnaden i armeringsjärnens massor efter försök 1.

Skillnaderna i massa beräknades enligt följande exempel för stav A1:

$$m_{efter} - m_{f\"ore} = 22070 - 22090 = -20 \ mg$$

Det har skett en minskning av massa på alla stavar förutom två. Detta indikerar att korrosion förmodligen har skett. På staven där en viktökning skett kan järnoxiden som bildas vid korrosion av järn i vatten lagt sig på ytan av armeringsjärnet. Värdena indikerar på att de stavar som har varit kopplade till kolfiberfilt har tappat mer massa än de som har hängt fritt.

P-värdena var >0,001 för reaktor A och cirka 0,002 för reaktor B. Standardgränsen för signifikans är 0,05 vilket innebär att dessa p-värden uppger en mycket stark evidens på signifikant skillnad mellan de stavar som har hängt fritt och de som har varit kopplade till kolfiberfilten i sedimentet. Även de hängande stavarna B4-B6 i reaktor B tappade mer massa än de hängande stavarna A1-A6. Detta tyder på att armeringsjärnen i reaktor B rostar snabbare.

Bild på armeringsjärnens utseende efter experimentet var avklarat finns att observera i BILAGA 2, Figur 10.

Från järnens viktförändringar kunde en korrosionsström beräknas. Dessa strömmar redovisas i Tabell 4.

Stav	Ström (mA)
A1	0,062
A2	0,092
A3	0,092
A4	0,0
A5	0,031
A6	0,031
B1	0,154
B2	0,092
B3	0,092
B4	0,123
B5	-0,031
B6	0,031

Tabell 4: Korrosionsströmmar för de olika armeringsjärnen under försök 1.

Här följer en exempelberäkning av korrosionsströmmen för stav A1 genom att först beräkna antal mol elektroner som lämnar järnet enligt följande:

$$n = \frac{(massa_{A,1\,f\"ore} - massa_{A,1\,efter})[g\,Fe(s)] * 2\left[\frac{mol\,e^-}{mol\,Fe(s)}\right]}{M_{Fe(s)}\left[\frac{g}{mol}Fe(s)\right]}$$
$$n = \frac{(22.09 - 22.07) * 2}{55.845} = 7,16 * 10^{-4} mol\,e^-$$

Från antal mol elektroner användes Ekvation (7) för att beräkna korrosions-strömmen för A1:

$$I = n * \frac{96485}{1123200} = 6,15 * 10^{-5} A$$

Notera att korrosionsströmmarna är små. Det kan också konstateras att B1-B3 har högst korrosionsström då de har tappat mest vikt.

Genom de uppmätta potentialerna kunde en medelpotential hos varje armeringsjärn beräknas. De beräknade medelpotentialerna redovisas i Tabell 5.

Tabell 5: Medelpotentialerna för både armeringsjärn och kolfiberfiltar i de båda reaktorerna A och B samt standardavvikelse för dess medelvärden.

Stav	Medelpotential (mV)
A1	$-425,9 \pm 13,2$
A2	$-424,9 \pm 11,8$
A3	$-425,5 \pm 12,6$
A4	$-424,4 \pm 6,3$
A5	$-425,8 \pm 5,6$
A6	$-422,5 \pm 8,1$
B1	$-420,1 \pm 8,4$
B2	$-419,8 \pm 7,6$
B3	$-419,8 \pm 7,6$
B4	$-421,7 \pm 8,2$
B5	$-424,9 \pm 8,6$
B6	$-424,9 \pm 8,9$
Anod A	$-400,2 \pm 15,0$
Anod B	$-135,0 \pm 39,4$

Potentialerna hos de två "anoderna" var högre än järnstavarna kopplade till dem i respektive reaktor. Då teorin säger att en elektrod med hög potential drar åt sig elektroner från elektroden med låg potential har det förmodligen uppstått en ström av elektroner från järnet till kolfiberfilten i sedimentet. Målet med försöket var att producera en ström av elektroner till järnstavarna och resultaten visar att elektronerna möjligen har vandrat motsatt håll än vad som önskats.

De potentialer på järnstavarna som redovisas i Tabell 5 ligger relativt nära standardpotentialen för järn vilken ligger på -440 mV enligt Tabell 1. Det betyder att stavarna rostar i normal takt.

Däremot låg potentialen hos kolfiberfilten inte som väntat då det förmodades att det skulle finnas en acetatnedbrytning där potentialen ligger vid -280 mV. Istället ligger kolfiberfiltarna vid -400 mV och -135 mV vilket kan betyda att ingenting har hänt eller att en reduktion har skett. Precis vad som har hänt kan inte bestämmas då potentialen kan vara en medelpotential på alla reaktioner som har skett runt kolfiberfilten.

Med hjälp av skillnaden mellan potentialen av ett armeringsjärn och standardpotentialen hos järn kan Butler Volmerekvationen (9) nyttjas för att få fram ett förhållande mellan oxidationsströmdensiteten samt reduktionsströmdensiteten för reaktionen där järnjoner reduceras till solitt järn som i Tabell 1. Då ett värde på i_0 saknas kan inte ett specifikt värde på nettoströmmen beräknas utan endast ett förhållande mellan oxidation- samt reduktionsströmdensiteten. Resultaten redovisas i Tabell 6. Tabell 6: Medelpotentialer för de fyra grupperna av armeringsjärn i försök 1 samt deras förhållande mellan oxidations- samt reduktionsström-densiteten erhållna via Butler Volmer.

Stavar	Medelpotential för grupp (mV)	Förhållande ox:red
A1-A3	$-425,43 \pm 0,41$	3,12
A4-A6	$-424,23 \pm 1,35$	3,43
B1-B3	$-419,90 \pm 0,14$	4,81
B4-B6	$-423,83 \pm 1,51$	3,54

Först beräknades en medelpotential för de olika grupperna av stavar enligt följande exempel för gruppen A1-A3.

$$\frac{\sum_{i=1}^{i=3} (medelpotential_{A,i})}{3} d\ddot{a}r \ i = 1, 2, 3(1)$$
$$\frac{-(425,9 + 424,9 + 425,5)}{3} = -425,43 \ mV$$

Medelpotentialerna för grupperna av armeringsjärn används sedan i Butler Volmerekvationens två termer, ekvation (10) samt ekvation (11), som ställs mot varandra i ett bråk för att få fram ett förhållande enligt:

$$Ox: red (A1 - A3) = \frac{oxidationsström}{reduktionsström} = \frac{i_0 \left[\exp \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right]}{i_0 \left[\exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right]} = 3,12$$

Oxidationsströmmen överstiger reduktionsströmmen påtagligt i samtliga fall och det stämmer överens med att järnstavarna rostade i båda reaktorerna.

4.1.4. Slutsats

Mycket påvisar att B1-B3 rostat mest, med antagandet att järnoxiden lämnar järnets yta och därmed minskar massan på järnstaven. Då B1-B3 var kopplad till både anod B och generatorn på 0.3 V ger detta resultatet att försök 1 har misslyckats med funktionen att förhindra rost. Snarare har försöket påskyndat oxidationsreaktionen. En större pålagd spänning kan förmodligen behövas för att initiera att elektroner når armeringsjärnen.

4.2. Försök 2 – Starta Biologiska Anoder

Försök 1 visade att katodens potential låg högre än sin standardpotential. Som utveckling bestämdes det att katodens potential skulle tryckas ned för att skapa ett elektronflöde till den med hjälp av en generator. Laborationsuppsättningen förändrades för att fokusera primärt på att skapa en ström mellan kolfiberfiltarna i sedimentet och järnstavarna i vattnet. De tidigare två reaktorerna ersattes med en ny, större reaktor med en större mängd av både sediment och konstgjort havsvatten. Under försök 2 ändrades spänningen från generatorerna två gånger, vilket resulterade i att försök 2 består av tre olika delsteg. De tre delstegen inom försök 2 består av att ändra potentialen hos generatorerna A och B:

- 1. Generator A har ingen output, generator B har en output på 0,3 V
- 2. Generator A har ingen output, generator B har en output på 0,5 V
- 3. Generator A har en output på 1,0 V, generator B har en output på 0,5 V

4.2.1. Utförande – steg 1 av 3

I den nya uppsättningen användes en större reaktor med en större mängd av både sediment och konstgjort havsvatten. Katoderna bestående av titantråd var kopplade direkt till kolfiberfilten i sedimentet. En resistorer på 200 Ω placerades mellan båda anod- och katodparen för att kunna mäta upp en spänning över resistorn för att via Ohms lag beräkna strömmen. En schematisk bild av detta visas i Figur 5 och ett foto visas i BILAGA 2, Figur 11.



Figur 5: Schematisk översikt för det andra försöket och dess tre delsteg.

Tio liter havsvatten skapades enligt recept, se BILAGA 1. Sedimentet skapades av en liter sand, två liter slam samt sedimenten från det tidigare försöket. En omrörare användes för att undvika brist på syre längst ned i reaktorn.

Mängden organiskt material i sedimentet undersöktes på samma sätt som i försök 1, det vill säga genom att ett prov togs från sedimentet och lades i en vägd skål. Vattnet avdunstades sedan i en ugn i 105 C°. Därefter vägdes den torra substansen och brändes i 550 C°. Massan som försvunnit efter förbränningen anses vara det organiska materialet.

Mätningar av potentialer och spänningsskillnader togs samtliga vardagar på referenselektrod (+197 mV) mot anod A och B och katod A och B samt spänningen över

resistanserna som sitter mellan anod A och katod A samt anod B och katod B. Spänningen mellan katoderna och referenselektroden mättes var tionde sekund under en minut då spänningen sjönk stadigt efter att katoderna kopplades ur från kretsen vid mätning.

4.2.2. Utförande – steg 2 av 3

Efter ett fåtal mätningar ökades generatorns output i krets B från tidigare använda 0,3 V till 0,5 V för att driva ström liknande försök 1. Samtidigt kopplades titantråden till en platinatråd som då verkade som katod. Dessa ändringar gjordes för att främja katodernas reduktion av vatten till vätgas då det befarades att en långsam katodreaktion begränsade de biologiska anoderna förutsättningar att börja generera ström.

4.2.3. Utförande – steg 3 av 3

För att ytterligare motivera vandringen av elektroner från kolfiberfilt till titantråd lades det via generatorn till en spänning även från generator A på 1,0 V. Den tillagda spänningen från generator B kvarstod på 0,5 V. Dessutom kopplades en datalogger till båda resistanserna för att mäta spänningen kontinuerligt två gånger per minut.

4.2.4. Resultat och analys

I Tabell 7 redovisas massorna hos skålarna samt massorna efter de olika behandlingarna av sedimentet. Procent organiskt material i sedimentet presenteras också.

Tabell 7: Massan hos skålar med och utan sediment efter torkning och bränning i försök 2, samt mängd organiskt material i proverna.

Skål	m _{skål} (mg)	m105C° inkl. skål (mg)	m550C° inkl. skål (mg)	m _{torr} (mg)	m _{organiskt} (mg)	vikt% organiskt
1	40570	56420	55700	15850	720	4,54
2	43430	61740	60950	18310	790	4,31
3	45160	67090	66100	21930	990	4,51
Medel	$43053 \pm$	$61750 \pm$	$60917 \pm$	$18697 \pm$	$833 \pm$	4,45 \pm
	2318	5335	5200	3058	140	0,125

Här följer en exempelberäkning på mängden organiskt material i en skål, med siffror tagna från medelvärdena i Tabell 7 ovan:

$$\begin{split} m_{105C^{\circ}inkl.\ skål} &- m_{skål} = 61750 - 43053 = 18697\ mg\\ m_{105C^{\circ}inkl.\ skål} &- m_{550C^{\circ}inkl.\ skål} = 61750 - 60917 = 833\ mg\\ \frac{m_{organiskt}}{m_{105C^{\circ}}} &= \frac{833}{18697} = 4,45\ \% \end{split}$$

Samtliga potentialer som uppmätts i försök 2, steg 1 listas upp i Tabell 8. Medelvärdena på potentialerna hos Katod A beräknades från potentialerna som visas i BILAGA 5, Tabell 14.

Tabell 8: Potentialer mot tid i försök 2, steg 1. Ingen spänning från generator A, 0,3 V från generator B.

Datum	Anod A (mV)	Katod A (mV)	Ström A (mA)	Anod B (mV)	Katod B (mV)	Ström B (mA)
2016-02-15	-166	-156,14 ± 6,22	-0,0005	-198	-192,8	0,0005
2016-02-16	-181	-150,71 ± 1,67	-0,0005	-188	-181,0	0,0005
2016-02-17	-188	-186,71 ± 1,03	0	-187	-184,4	0
Medel	-178,3 ± 9,18	-164,52 ± 15,8	-0,00033 ± 0,00024	-191 ± 4,97	-186,1 ± 4,98	0,00033 ± 0,00024

I kretsen utan pålagd spänning fanns det inga stora potentialskillnader mellan "anod" och "katod". Strömmen som uppmättes var näst intill obefintlig. Alltså vandrade inte många elektroner mellan elektroderna. Dock kan det ha skett en vandring av elektroner från titantråden till kolfiberfilten.

I försök 2 sänktes inte katod B, titantrådens, potential som väntat och därför flödade ingen ström i systemet. Till titantråden dit 0,3 V var pålagt minskade inte potentialen mycket. En liten ström kunde beräknas från spänningen över resistorn, som kan ses i Tabell 8. På grund av detta kunde det behövas en större spänning från generator B för att trycka ner katoden ytterligare. Detta kan leda till en större ström. Därför gjordes en utökning av experimentet där generatorns pålagda spänning ändrades till 0,5 V.

I Tabell 9 redovisas de potentialer som uppmättes under försök 2 där spänningen från generator B sattes till 0,5 V. Medelvärdena på potentialerna hos Katod A beräknades från potentialerna som visas i BILAGA 5, Tabell 15.

Tabell 9: Potentialer mot tid i försök 2, steg 2. Ingen spänning från generator A, 0,5 V från generator B.

Datum	Anod A (mV)	Katod A (mV)	Ström A (mA)	Anod B (mV)	Katod B (mV)	Ström B (mA)
2016-02-22	-171	-173,9 ±1,35	0.0	9	-474	0,05
2016-02-23	-191	-179,4 ± 1,11	-0,003	14	-469	0,05
2016-02-24	-175	-178,6 ± 0,79	-0,002	-2	-485	0,05
2016-02-25	-182	-181,6 ± 0,54	-0,002	-20	-504	0,04
2016-02-26	-177	-176,3 ± 0,49	-0,002	-25	-510	0,04
Medel	-179,2 ± 7,69	-178,0 ± 3,01	-0,002 ± 0,001	-4,8 ± 17,25	-488,4 ± 18,06	0,046 ± 0,005

Generatorn ökades till 0,5 V och då minskade potentialen för katod B. Ström kunde beräknas och var högre jämfört med när 0,3 V var pålagt. I Tabell 9 visas ingen stor skillnad mellan potentialen hos anod A och katod A. För att få en ström i krets A tillsattes en spänning på 1,0 V.

I Tabell 10 redovisas de potentialer som uppmättes under experiment 2 där generator B sattes på 0,5 V och generator A till 1,0 V. Notera att strömmen är mycket större i steg 3 än i de tidigare stegen.

_			~			~ ~ ~
Datum	Anod A	Katod A	Ström A	Anod B	Katod B	Ström B
	(mV)	(mV)	(mA)	(mV)	(mV)	(mA)
2016-02-29	-263	-356	0,185	152	-335	0,150
2016-03-01	-212	-416	0.16	162	-329	0,115
2016-03-02	-262	-364	0,145	173	-319	0,110
2016-03-03	-133	-465	0,135	180	-310	0,115
2016-03-07	-29	-553	0,135	154	-361	0,155
2016-03-08	-111	-476	0,16	157	-400	0,065
2016-03-09	-66	-524	0,13	157	-402	0,035
2016-03-10	-81	-500	0,13	167	-387	0,055
Medel	-144,6	-456,8	0,148	162,8	-355,4	0,100
	± 90.4	± 72.2	± 0.019	± 9.85	± 37.2	± 0.044

Tabell 10: Potentialer mot tid i försök 2, steg 3. 1,0 V från generator A, 0,5 V från generator B.

Högre ström uppmättes i båda kretsarna under andra delen av försök 2. Anod A ligger på normala värden för en biologisk anod vilket innebär att en biologisk ström skapades i krets A eftersom det är osannolikt att andra oxidationsreaktioner än de som utförs av bakterier kan ske på anoder vid de potentialerna. (22) I krets B ökade strömmen markant jämfört med steg 2, trots att kretsen ej var medvetet förändrad. Detta kan möjligtvis bero på att både krets A och krets B delar elektrolyt.

Tidigare undersöktes halten organiskt material i reaktorn, vidare följer flera beräkningssteg där den faktiska mängden organiskt material i reaktorn tas fram. Volymen sediment i reaktorn är en sammanslagning av de 0,4 liter från försök 1 samt 3 liter från försök 2, vilket gör att totalvolymen blev 3,4 liter. Viktprocenten hos det organiska materialet var större vid detta experiment jämfört med försök 1.

Ett antagande görs att sedimentet har samma densitet som blöt sand, 1922 gL⁻¹ (29). För att beräkna hur mycket organiskt material som finns i sedimentet med hjälp av medelvärden från Tabell 7 gjordes följande:

Densitet (blöt sand) * volym (sediment) = $1922 \times 3,4 = 6523 g$

 $Massa (sediment) * vikt\% (organiskt) = 6523 \times 0,0445 = 290 g$

Vidare beräkning kan göras för att ta reda på hur mycket organiskt material konsumerats under försökets gång. Eftersom spänningen från generator B ökades från 0,3 V till 0,5 V görs två beräkningar. Först beräknas antalet mol elektroner som strömmat under experimentets gång när 0,5 V var tillsatt från generatorn:

$$Ström \times Tid \times \frac{Mol \ e^-}{Coulomb} = 0,000046 \times 432000 \times 1,036 \times 10^{-5}$$
$$= 0,000206 \ mol$$

Enligt Ekvation (9) krävs det åtta elektroner per acetat vilket ger antalet mol acetat som brutits ned enligt:

$$\frac{Antal\ mol}{8} = \frac{0,000206}{8} = 2,57\ \times 10^{-5}\ mol$$

Med hjälp av molmassan hos acetat beräknas sedan antalet gram acetat som konsumerats vid 0,5 V generatorspänning:

Antal mol × Molmassa (acetat) = 2,57 × 10⁻⁵ × 59,04 = 0,00152 g

$$\frac{Massa \ acetat}{Massa \ organiskt \ material} \times 100 = \frac{0,00152}{290} \times 100 = 0,000524 \%$$

Via liknande steg beräknas sedan antalet gram acetat som konsumerats vid 1,0 volts generatorspänning:

$$Ström \times Tid \times \frac{Mol \ e^{-}}{Coulomb} = 0,0001 \times 950400 \times 1,036 \times 10^{-5}$$

= 0,000985 mol
$$\frac{Antal \ mol}{8} = \frac{0,000985}{8} = 0,000123 \ mol$$

Antal mol × Molmassa (acetat) = 0,000123 × 59,04 = 0,00727 g
$$\frac{Massa \ acetat}{Massa \ organiskt \ material} \times 100 = \frac{0,00727}{290} \times 100 = 0,00251 \ \%$$

Detta innebär att totalt 0,00879 gram organiskt material har konsumerats i reaktorn. Eftersom strömmarna som visas i Tabell 9 och 10 är små så överensstämmer detta resultat. Bakterierna i sedimentet kräver organiskt material för att kunna alstra ström, och eftersom så små mängder försvunnit har små mängder ström skapats.

4.2.6. Slutsats

I försök 2 lyckades en biologisk ström produceras genom att genom att öka den tillkopplade generatorns pålagda spänning. Detta konstaterades genom kolfiberfiltens potential som befann sig vid lämpliga värden för biologisk nedbrytning samt den potential som mättes över resistorn.

4.3. Försök 3

I försök tre testades möjligheten att reducera korrosion på armeringsjärn med och utan cement genom att använda strömmen genererad av de biologiska anoderna. Eftersom försök 2 visade att de biologiska anoderna kunde producera ca 0,1 mA så kontrollerades strömmen till detta värde i försök 3 genom att lägga på en 22 V spänning över en 220 k Ω resistor i serie med reaktorn.

4.3.2. Utförande

För detta experiment användes samma reaktor som från försök 2 utan att förändra mängd vatten eller mängd sediment. Armeringsjärnen från de tidigare försöken rengjordes och förbereddes genom att de tvättades i syra för att få bort smuts och rost. I cementblandningen användes en sand som silats genom 0,5 mm för att avlägsna större partiklar. 10 stycken ungefär lika stora stavar valdes för att doppas i cementen och de torkade i en relativt fuktig miljö för att undvika sprickor. Se Bilaga 1 för cementrecept.

Tre armeringsjärn som blivit täckta med cement valdes, tillsammans med två armeringsjärn utan cement, för att kopplas i reaktorn. Två av de cementbetäckta stavarna, kallat C1 och C2, kopplades till en generator med en spänning på 22 V samt Anod B. Den tredje, kallat CU3, hängde fritt i reaktorn utan att vara kopplad till varken kolfiberfilt eller generator. Detsamma gällde en utav armeringsjärnen utan cement, kallat U2. Det femte armeringsjärnet, kallat 1, kopplades till Anod A samt samma generator med en spänning på 22 V. En resistor på 220 k Ω fanns också i kretsen tillsammans med generatorn. Eftersom 0,1 mA kunde produceras från de biologiska anoderna från försök 2 kontrollerades detta med generatorn och resistorn genom seriekoppling.

En schematisk bild över uppsättningen syns i Figur 6. För ett fotografi över uppsättningen, se BILAGA 2, Figur 13.



Figur 6: Schematisk översikt för det tredje försöket som fokuserar på cement.

Både anod A och anod B undersöktes vidare med hjälp av cyklisk voltammetri där spänningen varierades från -1 volt till +0,5 volt och sedan tillbaka till -1 volt. Spänningen ändrades stegvis en gång var 1000 ms. Senare upprepades mätningen med spänningsändring var 500 ms. Avsikten med den cykliska voltammetrin är att avgöra

huruvida det är anodisk respektive katodisk ström som är den mer prevalenta i kretsarna A och B.

Armeringsjärnen vägdes före och efter de sattes i reaktorn, se resultat i Tabell 11.

4.3.3. Resultat och analys

I Tabell 311 redovisas massorna hos armeringsjärnen med och utan cement efter att de vägts både före och efter 14 dagar i reaktorerna.

Stav	mföre (mg)	minkl. vatten (mg)	mexkl. vatten (mg)	Skillnad (mg)
1	22010	14950	14940	-14940
U2	20720	20780	20750	30
C1	23820	24070	23900	80
C2	23910	24170	24030	120
CU3	24610	24840	24710	100

Tabell 11: Massan på samtliga armeringsjärn i försök 3, före och efter torkning.

Här följer en exempelberäkning på viktskillnaden för armeringsjärn "1":

 $m_{exkl. vatten} - m_{f\"ore} = 14940 - 22010 = -14940 mg$

Armeringsjärnet 1 är det enda som minskade i massa eftersom den gick av på mitten. Möjligtvis kan detta bero på korrosion. Samtliga armeringsjärn med cement väger mer efter experimentet än innan. Det kan bero på att vattnet tar lång tid att torka bort från cementet. För ett fotografi av armeringsjärnen efter att de plockats ut ur reaktorn, se BILAGA 2, Figur 14.

I Tabell 12 redovisas den data som samlats in för det tredje och sista försöket.

Tabell 12: Samtliga potentialer och medelvärden för armeringsjärnen i försök 3.

Datum	C1 (mV)	C2 (mV)	CU3 (mV)	1 (mV)	U2 (mV)	Anod A (mV)	Anod B (mV)
2016-04-01	-658	-658	-289	-566	-497	-	-
2016-04-08	-753	-753	-183	-580	200	-	-
2016-04-13	-802	-802	-225	-617	-312	-	-
2016-04-15	-690	-690	-329	-583	-487	1097	225
2016-04-19	-699	-699	-343	-600	-450	1111	254
Medel	-720,4	-720,4	-273,8	-589,2	-309,2	1104	239,5
	$\pm 57,0$	$\pm 57,0$	$\pm 68,3$	$\pm 19,7$	$\pm 294,1$	$\pm 9,9$	$\pm 20,5$

I Tabell 12 ses att stavarna som var kopplade till en kolfiberfilt samt generator hade lägre potential än de som hängde fritt. Enligt Butler Volmerekvationen (9) kommer oxidationstermen bli relativt liten då den uppmätta potentialen hos stavarna är mer negativ än ekvilibriumpotentialen för järnoxidation (-440 mV). Det ger ett negativt η enligt Ekvation (12) varpå de kopplade stavarna bör ha rostat till en mindre grad än de ickekopplade.

Anod A hade höga potentialer vilket indikerar att den biologiska reaktionen upphörde. Istället generades strömmen från andra oxidationer. Anod B visar dock större tendenser till biologisk ström då den hade lägre potentialer.

Dock visar massorna i Tabell 311 motsatsen mot vad potentialerna i Tabell 12 visar. Potentialmätningarna utgör dock mer tillförlitliga data än vad vägningarna gör på grund av de stora avvikelserna som uppenbarats vad gäller massorna. Därför läggs det mer vikt på analysen av potentialerna.

I Figur 7 redovisas resultaten ifrån den cykliska voltammetrin.



Figur 7: cyklisk voltammetri för de två kolfiberfiltarna i försök 3

En brantare lutning på kurvan innebär en större ström per tillsatt spänning till kretsen. En brant lutning vid positiv spänning motsvarar en stark anodisk ström och på samma sätt motsvarar en brant lutning vid negativ spänning en stark katodisk ström. För att främja en ström mellan kolfiberfilten i sedimentet och järnstavarna i vattnet, och för att förhindra oxidation av järnstavarna, krävs det att kolfiberfilten erhåller elektroner från de närliggande bakterierna. Detta kräver en anodisk ström till "anoden" i sedimentet och således även oxidation av det organiska materialet i sedimentet.

Figur 7 påvisar dock att den katodiska strömmen är starkare än den anodiska på grund av den brantare lutningen vid negativ spänning. Detta motarbetar målet att kolfiberfilten skall ge elektroner till järnstavarna och kolfiberfilten kommer istället att reducera ämnen.

I Tabell 13 redovisas resultaten från beräkningarna över hur stor area som krävs på anod A respektive anod B för att skydda 1 m^2 av järn från korrosion. För fullständiga beräkningar, se Bilaga (6). Den korrosionshastighet som användes i beräkningarna hämtades från Tabell 4 i försök 1. Strömmarna i kretsarna hämtades från dataloggern som mätt spänningsfallet över resistorerna i försök 3, se Bilaga (4), Figur 17.

Grupp	Area (m ² anod/m ² katod)
A1-A3	13,23
A4-A6	3,36
B1-B3	17,30
B4-B6	13,23

Tabell 13: Den nödvändiga arean som krävs på anod A respektive anod B för att skydda 1 m^2 av de fyra olika grupperna av järnstavarna mot korrosion.

Enligt Tabell 13 krävs det ca 17 m² kolfiberfilt för att skydda 1 m² järn. Då mätvärdena är hämtade från både försök 1 och försök 3 blir resultatet förmodligen större än vad de hade blivit om samtliga värden vore hämtade från försök 3. Detta då det borde krävas mer ström att skydda de järnstavar i försök 1 som inte är täckta av cement än att skydda de cementtäckta stavarna i försök 3.

4.3.4. Slutsats

Resultaten i försök 3 visar att det går att förhindra korrosion av armeringsjärn med hjälp av biologisk ström som alstras med hjälp av generator. Dock påvisar den cykliska voltamerin att vi har en relativt stark katodisk ström vilket motverkar målet. Eftersom massorna ökat vid cementbeläggning men potentialerna visar på en minskad korrosion är en samlad slutsats att det är oklart om cement påverkar strömtillförseln. Ett längre experiment skulle behövas för att påvisa hur cementen tillsammans med biologisk ström verkar för att förhindra korrosion. Det verkar dessutom som att det kommer kräva en mycket stor area på kolfiberfilten för att kunna skydda 1 m² järn. Det gör att stora konstruktioner kommer kräva orimligt stora anoder.

5. DISKUSSION OCH SLUTSATSER

Det går att förhindra korrosion med hjälp av biologisk ström. Men för att få den biologiska strömmen att flöda behövs en extern spänningskälla till kretsen som får elektronerna att flöda åt rätt håll. Även anoden bör ligga på rimliga nivåer för biologisk ström. Dock slösas energi när en så hög spänning som 22 V används tillsammans med en så kraftig resistor som i försök 3. Istället går det att få liknande resultat med en lägre spänning och en svagare resistor, liknande det som gjordes i försök 2. Det skulle däremot kräva många försök och mycket optimering för att få en ur mätsynpunkt stadig ström. Varje enskilt experiment kräver med fördel ett större tidsspann då korrosion är ett tämligen långsamt fenomen.

Då systemen uppvisade en relativt stark katodisk ström kan det ha krävts en högre tillsatt spänning under experimenten än om systemen istället uppvisat en relativt stark anodisk ström. Även om avsaknaden av en relativt stark anodisk ström motverkar målet i dessa experiment finns det förmodligen andra användningsområden där katodisk ström från en biologisk anod är attraktivt. Ett annat utvecklingsområde för detta projekt vore därför att undersöka vilka användningsområden katodisk ström kan ha.

Det är oklart hur en cementbeläggning tillsammans med en biologisk ström påverkade korrosion. För att utreda detta bör ett längre experiment med cement utföras.

Generellt har resultaten från beräkningar av strömmarna i försök 2 och 3 gett små värden. Detta visar på att försöken inte har varit effektiva och kan därför inte användas som lämplig ersättare för korrosionsskydd. Ett annat resultat som också påvisar samma slutsats är att det krävs en mycket stor anod för att skydda 1 m² järn, vilket gör skydd av stora konstruktioner mycket svårt med liknande förutsättningar.

Inför framtida studier bör ett större fokus läggas på utformningen av den artificiella havsvattenmiljön. Sedimentet bör optimeras för att få ut den största strömmen via verifiering av rätt sorts bakterier som kan alstra ström. Detta kan göras genom att odla ett prov från sitt sediment eller genom att använda betingelser så att maximal mängd ström alstras. Syrehalten bör hållas hög med hjälp av en omrörare eller tillförsel av syrgas. Saltvatten kan tas från havet men då bör det kontinuerligt ske ett utbyte mellan gammalt och nytt vatten för att behålla samma komponenter. För en fullkomligt realistisk uppsättning går det att göra experimentet i havet.

Även pH-värdet i systemet bör kontrolleras samtidigt som potentialerna mäts för att kunna veta vilka potentialvärden eftersom att ämnens standardpotentialer varierar med pH.

Om optimering av metoden utvecklas kan den nya tekniken användas som hjälpmedel för att skapa mer hållbara byggnadskonstruktioner. I dagens utvecklingsstadier skulle andra korrosionsskydd vara mer lönsamma och effektiva.

6. KÄLLFÖRTECKNING

- Hihara LH. Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings. [Internet]. Corrosion Science journal. Woodhead Publishing; 2014. 1-15 s. Tillgänglig från: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00001-5
- 2. Asia S, Richman P, Davis JR. Corrosion: Understanding the Basics. ASM International; 2000. 273 s.
- 3. Stansbury EE, Buchanan RA. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. 1a uppl. ASM International Technical Books Commitee (1999-2000), editor. Ohio: ASM International; 2000.
- 4. Mccafferty E. Introduction to Corrosion Science. Springer; 2010.
- 5. Popov BN. Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. 2015.
- 6. Schweitzer PA. Fundamentals of Metallic Corrosion. Corrosion. Taylor & Francis Group, LLC; 2006.
- Panzar J, Cart J. Ruptured oil pipeline was corroded, federal regulators say. Los Angeles Times [Internet]. Los Angeles; 2015 jun 3; Tillgänglig från: http://www.latimes.com/local/lanow/la-me-ln-oil-spill-pipeline-20150603story.html
- 8. Sparr M. Korrosion [Internet]. Swerea Swedish Research. [hämtad 2016 jan 1]. Tillgänglig från: http://www.swerea.se/kompetensomraden/korrosionytteknik/korrosion
- 9. Cabrera JG. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. Cem Concr Compos [Internet]. 1996 jan [hämtad 2016 maj 16];18(1):47–59. Tillgänglig från: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0958946595000437
- Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Keller J, Freguia S, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology. Environ Sci Technol. 2006;40(17):5181–92.
- Tender LM, Gray SA, Groveman E, Lowy DA, Kauffman P, Melhado J, et al. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy. J Power Sources. 2008;179(2):571–5.
- 12. Atkins P, et al. Chemical Principles: the Quest for Insight. 6e uppl. W.H. Freeman and Company; 2013.
- 13. Atkins P, et al. Chemical Principles: the Quest of Insight. 5e uppl. W.H. Freeman and Company; 2010.
- 14. Bard AJ, Faulkner LL. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2e uppl. John Wiley & Sons, Inc.; 2001. 6 s.
- 15. Borgström S, Jönsson G, Kullberg R. Elektricitetslära med tillämpningar. 1:15 uppl. Studentlitteratur; 1996. 66 s.
- 16. Talbot DEJ, Talbot JDR. Corrosion Science and Technology. CRC Press; 2010.

- 17. Zarras P, Stenger-Smith JD. Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. Handb Smart Coatings Mater Prot [Internet]. 2014;3–28. Tillgänglig från: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857096807500012
- 18. Aliofkhazraei M, editor. Developments in Corrosion Protection. InTech; 2014.
- Natrup F, Graf W. Sherardizing: corrosion protection of steels by zinc diffusion coatings [Internet]. 2014. 737 s. Tillgänglig från: https://books.google.se/books?id=8IuAwAAQBAJ&lpg=PA737&hl=sv&pg=PA737#v=onepage&q&f=false
- Lower S. Electrochemical Corrosion: Corrosion cells and reactions [Internet].
 2005 [hämtad 2016 maj 16]. Tillgänglig från: http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/ec7.html
- 21. Rezaei F, Richard TL, Brennan RA, Logan BE. Substrate-Enhanced Microbial Fuel Cells for Improved Remote Power Generation from Sediment-Based Systems. Environ Sci Technol [Internet]. American Chemical Society; 2007 jun 1;41(11):4053–8. Tillgänglig från: http://dx.doi.org/10.1021/es070426e
- 22. Thorkild H-J, Jes Vollertsen AHN. Biological Wastewater Treatment: Principles, modelling and design [Internet]. 2008. Tillgänglig från: https://books.google.se/books?id=41JButufnm8C&lpg=PA23&dq=HCO3-%2BH%2Be-%E2%86%92 CH3COO-%2Bh2O&hl=sv&pg=PA23#v=onepage&q=HCO3-+H+e-%E2%86%92 CH3COO-+h2O&f=false
- 23. Tender LM, Reimers CE, Stecher H a, Holmes DE, Bond DR, Lowy D a, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor. Nat Biotechnol [Internet]. 2002;20(8):821–5. Tillgänglig från: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12091916
- 24. Reimers CE, Girguis P, Stecher HA, Tender LM, Ryckelynck N, Whaling P. Microbial fuel cell energy from an ocan cold seep. Geobiology. 2006;4:123–36.
- 25. Reimers CE, Tender LM, Fertig SJ, Wang W. Harvesting energy from the marine sediment-water interface. Environ Sci Technol. Nature Publishing Group; 2001;35:192–5.
- 26. Logan B, Cheng S, Watson V, Estadt G. Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. Environ Sci Technol [Internet]. American Chemical Society; 2007 maj 1;41(9):3341–6. Tillgänglig från: http://dx.doi.org/10.1021/es062644y
- 27. Bennetto HP. Electricity generation by microorganisms. Biotechnol Educ. 1990;1(4):163–8.
- 28. Allen RM, Bennetto HP. Microbial fuel cells: Electricity production from carbohydrates. Appl Biochem Biotechnol. 1993;39:27–40.
- 29. SImetric. Density of Materials [Internet]. 2016 [hämtad 2016 maj 16]. Tillgänglig från: http://www.simetric.co.uk/si_materials.htm

BILAGA 1 – RECEPT Konstgjort havsvatten

X liter avjoniserat vatten

Samtliga mängder nedan är per liter avjoniserat vatten.

NaCl
Na_2SO_4
KCl
NaHCO ₃
MgCl ₂ F2H ₂ O
CaCl ₂ *2H ₂ O
CH ₃ COONa

Recept: cement

Anläggningscement 100 g Fin sand (0-0,5) 120 g Vatten 35 g Flytmedel (Glenium 51 eller Sika 56): ca 1 g

BILAGA 2 - BILDER



Figur 8: Uppsättningen från försök 1. Till vänster syns reaktor A och till höger syns reaktor B. Sladdarna som kopplas till varje armeringsjärn användes för att mäta potentialer.



Figur 9: Armeringsjärnen A1-A4 och B1-B4 innan de användes i försök 1.



Figur 10: Järnstavarna efter försök 1 var avslutat.



Figur 11: Uppsättningen från försök 2. En ny reaktor med en större mängd av både sediment och konstgjort havsvatten.



Figur 12: Den stora reaktorn tre veckor efter dess uppsättning.



Figur 13: Uppsättningen från försök 3. Järnstavarna med och utan cement kopplas till generatorn och två stavar hänger fritt i vattnet.



Figur 14: Järnstavarna med och utan cement efter försök 3 var avslutat.

BILAGA 3 – T-TEST Reaktor A

Testa $H_0: \mu_x = \mu_y \text{ mot } H_A: \mu_x \neq \mu_y$

Data
x: 20, 30, 30
y: 0, 10, 10

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (m_2 - 1)S_2^2}{n + m - 2} = \frac{(3 - 1)4,714052 + (3 - 1)4,714052}{3 + 3 - 2}$$

$$S_p = \sqrt{4,71052} = 2,1712$$
Under H_0 är $\frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_p(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}})} \sim t_{m+n-2}$

För signifikansnivån
 \propto finns Z_{\propto} så att

$$P_{H_0}\left(-Z_{\alpha} \leq \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_p\left(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}\right)} \leq Z_{\alpha}\right) = 1 - \alpha$$

P-värdet är precis det \propto sådant att

$$\begin{aligned} Z_{\alpha} &= \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{p}\left(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}\right)} \\ &\frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{p}\left(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}\right)} = \frac{26,6667 - 6,6667}{2,1712} = 13,82 \\ &\alpha < 0,001 \end{aligned}$$

Reaktor B

Testa $H_0: \mu_x = \mu_y \mod H_A: \mu_x \neq \mu_y$

Dat

Data x: 50, 30, 30
y: 40, -10, 10

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (m_2 - 1)S_2^2}{n + m - 2} = \frac{(3 - 1)9,2480904 + (3 - 1)20,548047}{3 + 3 - 2}$$

$$S_p = \sqrt{14,898} = 3,8598$$
Under H_0 är $\frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_p(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}})} \sim t_{m+n-2}$

För signifikansnivån \propto finns Z_{\propto} så att

$$P_{H_0}\left(-Z_{\infty} \leq \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_p\left(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}\right)} \leq Z_{\infty}\right) = 1 - \infty$$

P-värdet är precis det \propto sådant att

$$Z_{\alpha} = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{p}\left(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}\right)}$$
$$\frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{p}\left(\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}\right)} = \frac{36,6667 - 13,3331}{3,8598} = 7,42$$

 $\alpha \approx 0,002$

BILAGA 4 - DATA FRÅN LOGGER



Figur 15: Data från datalogger för tidsramen 2016-02-26 till 2016-03-04.



Figur 16: Data från datalogger för tidsramen 2016-03-04 till 2016-03-30.



Figur 17: Data från datalogger för tidsramen 2016-03-30 till 2016-04-19.

BILAGA 5 - MÄTVÄRDEN

Tabell 14: Potentialen för katod A i försök 2, steg 1.

Datum	0 s	10 s	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s
	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
15/02/2016	-167	-162	-158	-155	-153	-150	-148
16/02/2016	-153	-152	-152	-151	-150	-149	-148
17/02/2016	-188	-188	-187	-187	-186	-186	-185

Tabell 15: Potentialen för katod A i försök 2, steg 2.

Datum	0 s	10 s	20 s	30 s	40s	50s	60s
	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
2016-02-22	-176	-175	-174	-174	-173	-173	-172
2016-02-23	-181	-181	-180	-180	-179	-179	-178
2016-02-24	-180	-179	-179	-178	-178	-178	-178
2016-02-25	-182	-182	-182	-182	-181	-181	-181
2016-02-26	-177	-177	-176	-176	-176	-176	-176

BILAGA 6 – BERÄKNINGAR

Area på anod för skydd av 1 m² järn

Först beräknas arean på kolfiberfilten (anoden).

$$Area_{anod} = 2 \, sidor * (bredd * höjd + längd * höjd + längd * bredd) = 2 * (0,05 * 0,005 + 0,21 * 0,005 + 0,21 * 0,05) = 0,0236 \, m^2$$

Sedan användes potentialskillnaderna över resistorerna på 220 k Ω i försök 3 för att beräkna strömmen i kretsarna A och B med hjälp av Ohms lag i Ekvation (8). Potentialskillnaderna över resistorerna hämtades via dataloggern som medelvärdena i kanal 1 och 3 i diagrammet som redovisas i Figur 17.

$$Ström_{krets A} = \frac{19,51 [V]}{220 000 [\Omega]} = 8,87 * 10^{-5} A$$
$$Ström_{krets B} = \frac{20,51 [V]}{220 000 [\Omega]} = 9,32 * 10^{-5} A$$

Strömdensiteterna för både anod A och anod B beräknas sedan genom att dela strömmarna i de två kretsarna med areorna på anoderna enligt följande:

$$Strömdensitet_{anod A} = \frac{Ström_{krets A} [A]}{Area_{anod} [m^{2}]} = 0,0038 \frac{A}{m^{2}}$$
$$Strömdensitet_{anod B} = \frac{Ström_{krets B} [A]}{Area_{anod} [m^{2}]} = 0,0039 \frac{A}{m^{2}}$$

På liknande sätt görs dessa tre beräkningssteg för katoden. Först beräknas arean på en järnstav. Det antas att längden på den del av järnstaven som doppas i vattnet och som därmed utgör katoden är 10 cm, vilket inte faktiskt mättes upp under försöken.

$$Area_{katod} = diameter * längd + radie^{2} * \pi = 0,005 * 0,10 * \pi + \left(\frac{0,005}{2}\right)^{2} * \pi$$
$$= 0.0016 \ m^{2}$$

Det saknas mätningar av korrosionsström hos katoderna för försök 3 så därför används korrosionsströmmarna ifrån försök 1 istället där katoderna inte var täckta av cement som de var i försök 3. Snittströmmar för grupperna A1-A3, A4-A6, B1-B3 och B4-B6 beräknades med hjälp av data ifrån Tabell 4 enligt följande:

$$Korrosionsström_{A1-A3} = 10^{-3} * \frac{0,062 + 0,092 + 0,092}{3} = 8,20 * 10^{-5} [A]$$

$$Korrosionsström_{A4-A6} = 10^{-3} * \frac{0,000 + 0,031 + 0,031}{3} = 8,20 * 10^{-5} [A]$$

$$Korrosionsström_{B1-B3} = 10^{-3} * \frac{0,154 + 0,092 + 0,092}{3} = 8,20 * 10^{-5} [A]$$

$$Korrosionsström_{B4-B6} = 10^{-3} * \frac{0,123 + 0,031 + 0,031}{3} = 8,20 * 10^{-5} [A]$$

Strömdensiteter för de fyra olika grupperna beräknades på liknande sätt som för anoderna:

$$\begin{aligned} Strömdensitet_{A1-A3} &= \frac{Korrosionsström_{A1-A3} \left[A\right]}{Area_{katod} \left[m^2\right]} = 0,0497 \frac{A}{m^2} \\ Strömdensitet_{A4-A6} &= \frac{Korrosionsström_{A4-A6} \left[A\right]}{Area_{katod} \left[m^2\right]} = 0,0125 \frac{A}{m^2} \\ Strömdensitet_{B1-B3} &= \frac{Korrosionsström_{B1-B3} \left[A\right]}{Area_{katod} \left[m^2\right]} = 0,0683 \frac{A}{m^2} \\ Strömdensitet_{B4-B6} &= \frac{Korrosionsström_{B4-B6} \left[A\right]}{Area_{katod} \left[m^2\right]} = 0,0249 \frac{A}{m^2} \end{aligned}$$

Med hjälp av strömdensiteterna för både anod A och B samt strömdensiteterna för de fyra olika grupperna av järnstavar kan det till slut beräknas hur stor kolfiberfilt som krävs för att ge järnstavarna den ström av elektroner som krävs för att förhindra att stavarna rostar. Detta görs enligt följande:

Area hos anod A som krävs för att skydda 1 m² järnstav i grupp A1 - A3

$$=\frac{Strömdensitet_{A1-A3}}{Strömdensitet_{anod A}} = 13,23 \frac{m^2 anod}{m^2 katod}$$

Area hos anod A som krävs för att skydda 1 m^2 järnstav i grupp A4 – A6

$$=\frac{Strömdensitet_{A4-A6}}{Strömdensitet_{anod A}}=3,335\frac{m^2anod}{m^2katod}$$

Area hos anod B som krävs för att skydda 1 m^2 järnstav i grupp B1 – B3

$$=\frac{Str{\"o}mdensitet_{B1-B3}}{Str{\`o}mdensitet_{anod B}} = 17,30\frac{m^2anod}{m^2katod}$$

Area hos anod B som krävs för att skydda 1 m^2 järnstav i grupp B4 – B6

$$=\frac{Strömdensitet_{B4-B6}}{Strömdensitet_{anod B}} = 13,23\frac{m^2anod}{m^2katod}$$