

Unutarnja katodna zaštita u naftnoj industriji

Raguž, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:705869>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Raguž
UNUTARNJA KATODNA ZAŠTITA U NAFTNOJ INDUSTRIJI
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković,

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković,
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić,
dr. sc. Suzana Sopčić

Zagreb, rujan 2018.

ZAHVALE

Najveću zahvalu dugujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković jer mi je prenošenjem svojih znanja pobudila interes za ovo područje, jer je prilikom odabira teme vodila računa o mojim željama i interesima i jer je vrlo pažljivo, strpljivo i stručno odgovarala na sva moja pitanja.

Vrlo veliku zahvalu dužan sam i dipl. ing. cheming. Krešimiru Kekezu na ukazanom povjerenju i stručnom vodstvu kroz eksperimentalni dio ovog rada, na prenošenju svojih znanja i na omogućavanju ove prilike.

Zahvaljujem se i djelatnicima tvrtke PA-EL d.o.o. iz Velikog Trgovišća i Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije-u Zagrebu bez čijeg znanja i pomoći ovaj rad također ne bi mogao biti moguć.

I na kraju, posebno se zahvaljujem svojim kolegama, prijateljima, obitelji i rodbini na bezgraničnoj potpori, ljubavi i razumijevanju.

SAŽETAK

Cilj ovoga rada bio je utvrditi učinkovitost provođenja unutarnje katodne zaštite čeličnih separatora slojne vode s vanjskim izvorom struje u odnosu na češće primjenjivane inhibitore korozije.

Stjenke čeličnih separatora slojne vode oponašale su dvije pločice od ugljičnog željeza uronjene u realni uzorak slojne vode. Jedna od njih bila je katodno zaštićena, a druga nije. Eksperiment se provodio 40 dana bez prekida pri temperaturi od oko 55 °C i uz miješanje otopine. Brzina korozije određena je na temelju metode gubitka mase.

Dobiveni rezultati pokazuju da katodna zaštita doista smanjuje brzinu korozije ugljičnog čelika u slojnoj vodi i to već pri blagoj katodnoj polarizaciji.

Ključne riječi: ugljični čelik, korozija, unutarnja katodna zaštita, naftna industrija, slojna voda

ABSTRACT

The main goal of this work was to determine the viability of using cathodic protection, as a replacement for a more common use of corrosion inhibitors, in order to inhibit the corrosion of the inner walls of carbon steel-based formation water separator tanks.

In this work, the steel walls were represented by two carbon steel plates, where one of them was under impressed current cathodic protection. Both plates were immersed in a sample of oilfield formation water for forty days. The system was heated to 55 °C and was constantly stirred using a magnetic stirrer, thus simulating real-life industrial conditions. The rate of corrosion was determined by measuring the weight loss.

Results indicate that the impressed current cathodic protection does indeed lower the corrosion rate of carbon steel in formation water, even at a lower cathodic polarisation,

Key words: carbon steel, corrosion, internal cathodic protection, formation water, oil industry

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Korozija	2
2.2. Korozija u naftnoj industriji	3
2.2.1. Slojna voda	5
2.3. Zaštita od korozije	6
2.3.1. Elektrokemijska zaštita	6
2.3.2. Zaštita obradom korozivne sredine	8
2.3.3. Zaštita prevlakama	10
2.3.4. Zaštita oplemenjivanjem	12
2.4. Katodna zaštita	13
2.4.1. Katodna zaštita pomoću žrtvovane anode	14
2.4.2. Katodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
5. ZAKLJUČAK	35
6. POPIS SIMBOLA	36
7. LITERATURA	37
8. ŽIVOTOPIS	38

1. UVOD

Korozija je prirodni fenomen koji se definira kao razaranje materijala (obično metala) uslijed kemijske ili elektrokemijske reakcije s njegovim okolišem.^[1]

Prema studiji koju je 2002. godine objavio američki NACE International procijenjeno je da izravni troškovi korozije iznose 276 milijardi dolara godišnje, što je otprilike 3,1% njihovog nacionalnog BDP-a. Od toga se 1,4 milijarde dolara potroši prilikom proizvodnje nafte i zemnog plina, dok se samo prilikom rafinacije nafte na prevenciju i sanaciju korozije potroši 3,7 milijarde dolara.^[2]

Uzimajući u obzir tolike razmjere troškova te sveprisutnost upotrebe metalnih materijala u svakodnevnom životu i utjecaj korozije na njih, velika pažnja mora se posvetiti njenom sprječavanju i kontroliranju kako bi se izbjegla mogućnost ugrožavanja ljudskog zdravlja i okoliša te materijalna šteta. Međutim, sprječavanje i kontroliranje korozije vrlo je kompleksno budući da ona može poprimiti puno različitih oblika i da na nju utječe veliki broj vanjskih faktora (npr. otpornost i vlažnost medija u kojem se nalazi taj materijal, izloženost slanim vodama, lutajućim strujama i drugim uzročnicima korozije...)^[1]

Sukladno tome, postoji više različitih načina suzbijanja korozije; ovisno o vrsti materijala zahvaćenog korozijom, vrsti korozije te ekonomskim i ekološkim aspektima zaštite. Konkretno, ovaj rad će se baviti katodnom zaštitom čeličnih separatora slojne vode.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

Korozija je prirodni fenomen koji se definira kao razaranje materijala (obično metala) uslijed kemijske ili elektrokemijske reakcije s njegovim okolišem.^[1] Moguće ju je klasificirati na tri načina: prema mehanizmu djelovanja, prema izgledu korozijskog oštećenja i prema korozivnim sredinama.^[3]

Prema mehanizmu djelovanja dijeli se na kemijsku i elektrokemijsku. Kemijska korozija odvija se prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija. To znači da će se kemijska reakcija korozije $x \text{ Me} + \frac{y}{2} \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_x\text{O}_y$ spontano odvijati samo u slučaju negativne promjene Gibbsove energije:^[3]

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{produkata}} - \Sigma G_{\text{reaktanata}} = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad (1)$$

Brzina kemijske korozije ovisi o svojstvima metala (npr. elektrodni potencijal, stanje metalne površine, sklonost pasiviranju...), svojstvima korozivne okoline (npr. temperatura, tlak, pH, koncentracija otopljenog kisika, vrsta i koncentracija iona, brzina protjecanja medija, mogućnost nastajanja naslaga, naprezanja, kontakt s drugim metalima, prisutnost mikroorganizama...) i svojstvima korozijskih produkata (npr. debljina i kemijska stabilnost zaštitnog sloja...). Elektrokemijska korozija odvija se u elektrolitu prema zakonima elektrokemijske kinetike. To znači da je za spontano odvijanje korozijske reakcije, tj. oksidacije ili otapanja metala potrebno odvijanje suprotne reakcije, tj. redukcije neke tvari iz elektrolita radi očuvanja principa elektroneutralnosti. Drugi uvjet je da promjena Gibbsove energije opet bude negativna.^[3]

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot (E_k - E_a) \quad (2)$$

E_k i E_a su potencijali katode, odnosno anode i računaju se prema Nernstovoj jednadžbi:^[3]

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (3)$$

Na anodi se odvija oksidacija metala: $\text{Me} (\text{s}) \rightarrow \text{Me}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{ e}^-$. Na katodi se može odvijati niz različitih reakcija ovisno o uvjetima u kojima se metal nalazi. Ako se metal nalazi u

kiselini na katodi će se odvijati sljedeća reakcija: $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$ ili $4 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ u slučaju prisutnosti kisika. U neutralnim uvjetima odvijat će se sljedeća reakcija: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$.^[3]

Prema izgledu korozijskog oštećenja korozija se dijeli na jednoliku, jamičastu, procijepnu, interkristalnu, transkristalnu, kontaktnu ili galvansku, napetosnu, tarnu, erozijsku i biokoroziju te korozijski zamor, selektivno otapanje i vodikovu krtost.^[3]

Prema korozivnim sredinama razlikuju se: korozija u tlu, korozija zbog lutajućih struja, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitima, korozija u elektrolitima, korozija u moru, korozija u betonu, korozija u ljudskom tijelu te atmosferska i kontaktna korozija.^[3]

U današnje vrijeme koroziji se posvećuje puno više pažnje nego u prošlosti zbog povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologije, upotrebe rijetkih i skupih metala za specijalnu primjenu čija zaštita zahtijeva posebne mjere opreza, trenda stanjivanja metalnih konstrukcija čime se smanjuje njihova tolerancija na korozijske napade i pojačanja korozivnosti okoline uslijed sve većeg zagađenja vode, zraka i tla. Stoga je potrebno redovito vršiti korozijska ispitivanja, bilo to u laboratoriju, industrijskim pogonima ili na terenu, primjenom različitih metoda: analitičkih, gravimetrijskih, volumetrijskih, elektrokemijskih, konduktometrijskih i ubrzanih metode te kontrole površine metala i mjerenja dubine pitinga. Korozijska ispitivanja provode se u svrhu odabira i razvoja optimalnih konstrukcijskih materijala, utvrđivanja agresivnosti nekog medija i ponašanja konstrukcijskog materijala u tom mediju, dijagnostike oštećenja, kontrole kvalitete materijala ili provedene zaštite, odabira pogodnih zaštitnih postupaka, istraživanja mehanizama korozije i zaštite te određivanja primjenjivosti materijala za određenu granu industrije.^[3]

2.2. Korozija u naftnoj industriji

Šteta koju izaziva korozija u naftnoj industriji predstavlja ozbiljan problem budući da je najveći dio infrastrukture, poput naftnih platformi, spremnika i cijevi naftovoda i plinovoda, izgrađen od ugljičnog čelika. Ugljični čelici i ostali niskolegirani čelici vrlo su ekonomski isplativi, ali su i vrlo podložni korozijskim procesima.^[4, 5]

Obzirom da je sprječavanje korozije gotovo nemoguće, njeno kontroliranje čini se kao jedino ekonomski isplativo rješenje, stoga je potrebno poznavati uzročnike i mehanizme korozije u ovoj grani industrije i znati kako pravilno primijeniti zaštitu od korozije.^[6]

Na naftnim platformama najozbiljnija korozija zbiva se u zoni zapljuskivanja. U toj zoni metalna konstrukcija naizmjenice dolazi u kontakt s morskom vodom i zrakom. Prisutnost klorida u morskoj vodi otapa zaštitne premaze i korozijske produkte i konstantno izlaže metalnu konstrukciju njenoj korozivnoj okolini. Nadalje, ciklički naponi koje izazivaju valovi i plima te rad na platformi čine ovu metalnu konstrukciju podložnijom napetosnoj koroziji i korozijskom zamoru. U uronjenoj zoni uzročnici napetosne korozije i korozijskom zamora su naslage školjkaša i algi koje otežavaju konstrukciju, dok su dijelovi koji se nalaze pri morskom dnu podložni mikrobiološkoj koroziji koju uzrokuju sulfat-reducirajuće bakterije metaboliziranjem sulfata u sulfide pri čemu dolazi do ubrzavanja korodiranja površine čeličnih struktura. Svi dijelovi konstrukcije koji su izloženi zraku također su podložni i atmosferskoj koroziji.^[3, 6]

Oprema za bušenje je izložena vjerojatno najopasnijim korozivnim sredinama kao što su slojne vode i bušotinski mulj, pored toga što su izložene cikličkim naporima koji mogu dovesti do korozijskog zamora.^[6]

Cjevovodi su konstantno izloženi korozivnom djelovanju fluida koji njima teku i koji su uglavnom višefazni. Osim erozijske korozije koja nastaje zbog protoka fluida kroz cijevi, svaka pojedina faza višefaznog fluida drugačije doprinosi odvijanju korozijskih procesa. Naftna faza se najvećim dijelom sastoji od organskih komponenti, odnosno ugljikovodika. Ugljikovodici nisu agresivni prema metalima i legurama pri normalnim uvjetima, međutim, praksa pokazuje da oprema (spremnici, cjevovodi i pumpe) koja je u kontaktu s naftnim destilatima korodira. To je najviše posljedica prisutnosti slobodne vode, otopljenog kisika, soli i mikroorganizama u vodenoj fazi te se za njih smatra da su glavni uzročnici korozije tijekom skladištenja i transporta. Plinovitu fazu najvećim dijelom čini zrak uz neke industrijske plinove koji mogu uzrokovati koroziju zbog diferencijalne aeracije.^[3, 4, 5]

U sustavu ugljikovodik-voda vrlo često se javlja elektrokemijska korozija, tzv. galvanska korozija, a do same korozije dolazi u pukotinama naftnih bušotina. Između dva različita metala u vodenom mediju stvara se razlika potencijala pri čemu je jedan metal anoda, a drugi katoda. Na početku reakcije, metal se nalazi u otopini na anodnom mjestu, a kisik se reducira do hidroksidnih iona na katodnom mjestu. Kako korozija napreduje u pukotini, tako se

manjuje količina kisika i prestaje njegova redukcija. Metalni kationi se i dalje nastavljaju otapati na anodi unutar pukotine stvarajući višak pozitivnog naboja u otopini. Kako bi se zadržala elektroneutralnost, negativno nabijeni anioni odlaze do anode te počinju katalizirati koroziju, dok se anodna reakcija nastavlja odvijati s Fe^{2+} ionima.^[6]

2.2.1. Slojna voda

Volumno najzastupljeniji nusprodukt koji nastaje prilikom eksploatacije nafte i zemnog plina je slojna voda. Prema podacima, koje je 2009. godine objavio Argonne National Laboratory, u SAD-u se iz oko 900 000 izvora nafte proizvede otprilike 3,34 milijarde m^3 slojne vode godišnje, što je otprilike 9 milijuna m^3 dnevno.^[7]

Slojna voda je smjesa koja može sadržavati vodu zarobljenu u podzemnim ležištima nafte koja izlazi na površinu zajedno s naftom, vodu koja se upumpava u ležište zemnog plina kako bi se on izvukao na površinu te razne druge organske ili anorganske spojeve koji se mogu dodavati prilikom eksploatacije ili se već nalaze u ležištu. Njena fizikalna i kemijska svojstva također znatno ovise i o geografskoj lokaciji nalazišta, geološkom sastavu ležišta i kemijskom sastavu ondje pronađenih ugljikovodika, ali i o vremenu provedenom unutar ležišta.^[8]

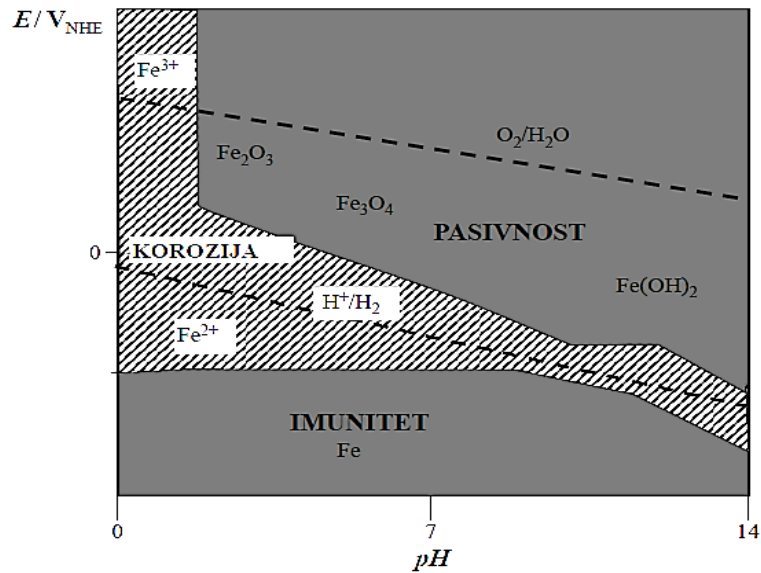
Preradom slojne vode, koja se smatra otpadnom vodom, omogućuje se ne samo smanjenje onečišćenja okoliša i potrošnje čiste vode, što je od posebno velikog značaja u onim dijelovima svijeta u kojima je ona oskudna, nego i potpuni povratak utrošene toplinske energije.^[9] Međutim, u ovom slučaju veća ekološka dobrobit za sobom povlači manju ekonomsku korist. Troškovi upravljanja slojnom vodom igraju značajnu ulogu prilikom proizvodnje nafte i zemnog plina, a uključuju: troškove izgradnje i opremanja postrojenja za preradu i odlaganje slojne vode, troškove upravljanja tim postrojenjima, troškove tretiranja nusprodukata nastalih prilikom tretiranja slojne vode, troškovi traženja dozvola, vršenja nadzora i podnošenja izvješća te troškove transporta. Jednom kada ti troškovi prijeđu vrijednost ugljikovodika koji se ondje eksploatiraju, to se nalazište obično zatvara.^[8]

2.3. Zaštita od korozije

Zaštita materijala od korozije provodi se u svrhu očuvanja željenih svojstava i produžavanja radnog vijeka svakodnevno upotrebljivanih metalnih konstrukcija kako ne bi došlo do njihovog propadanja koje onda može dovesti do ugrožavanja ljudskog zdravlja i okoliša te materijalne štete.^[1] Zaštitu materijala od korozije moguće je provesti na četiri načina: elektrokemijski, obradom korozivne sredine, prevlakama i oplemenjivanjem.^[3]

2.3.1. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita uključuje metode katodne i anodne zaštite.^[3] Prilikom donošenja odluke o primjeni pojedine metode zaštite, potrebno je utvrditi uvjete u kojima će se nalaziti metalna konstrukcija koju treba zaštititi. Radi lakšeg snalaženja koriste se Pourbaixovi dijagrami koji grafički prikazuju ovisnost potencijala o pH vrijednosti elektrolita u koji je neophodno uroniti konstrukciju. Na slici 1. prikazan je primjer Pourbaixovog dijagrama za željezo. Iz njega se može iščitati da pri negativnim potencijalima željezo prelazi u stanje imuniteta u kojem je odvijanje korozije termodinamički nemoguće. Pri većim pH vrijednostima i pozitivnijim potencijalima željezo prelazi u stanje pasivnosti u kojem je odvijanje korozije termodinamički moguće, ali je spriječeno stvaranjem zaštitnog sloja oksida na površini tog metala. Područje između dva spomenuta područja naziva se aktivno područje i unutar njega korozija se odvija nesmetano. Također, dijagram karakteriziraju i dvije isprekidane linije koje predstavljaju gornju i donju granicu stabilnosti vode. Pri pozitivnijim potencijalima od gornje granice dolazi do oksidacije vode u kisik, a pri negativnijim potencijalima od donje granice dolazi do redukcije vode u vodik.^[3, 10]



Slika 1. Primjer Pourbaixovog dijagrama za željezo.^[3]

Katodna zaštita se zasniva na polarizaciji štice konstrukcije na potencijale pri kojima se ona nalazi u području imuniteta. Tada se na cijeloj konstrukciji odvija katodna reakcija, a anodna reakcija se ne odvija ili se odvija zanemarivo malom brzinom. To se može postići na dva načina: pomoću žrtvovane anode i pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje.^[3] Budući da se ovaj rad konkretno bavio katodnom zaštitom, njena obilježja i primjena detaljnije su opisani u poglavlju 2.4.

S druge strane, anodna zaštita je relativno nedavno razvijena elektrokemijska metoda zaštite metalnih konstrukcija od korozije koja se zasniva na polarizaciji štice konstrukcije na potencijale pri kojima se ona nalazi u području pasivnosti. To se može postići spajanjem s elektropozitivnijim metalom ili spajanjem na pozitivni pol vanjskog izvora istosmjerne struje. Tada se na cijeloj konstrukciji odvija anodna reakcija sve dok se ne stvori zaštitni sloj oksida na površini štice metala. Nastali pasivni sloj sprječava odvijanje korozije dokle god se konstrukcija nalazi u području pasivnosti. Pri pozitivnijim potencijalima štice metal prelazi u transpasivno područje, a pri negativnijim potencijalima natrag u aktivno stanje. U oba slučaja dolazi do otapanja zaštitnog sloja metala i ponovno omogućavanje odvijanja korozije.^[3, 10] Anodna zaštita primjenjuje se kad primjena katodne zaštite nije praktična (npr. u jako kiselim i lužnatim medijima), za zaštitu čelika, aluminija, kroma, titanija i njihovih legura i za zaštitu izmjenjivača topline i spremnika koncentrirane sumporne kiseline. Primjenjivost ove metode ovisi o sastavu elektrolita koji utječe na stvaranje pasivnog sloja.^[3]

2.3.2. Zaštita obradom korozivne sredine

Postoje dvije metode obrade korozivne sredine: uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenje inhibitora korozije u agresivnu sredinu.^[3]

Uklanjanje aktivatora korozije moguće je provesti neutralizacijom kiselina u vodenim otopinama, uklanjanjem kisika iz vode termičkim (povišenje temperature vode), desorpcijskim (propuhivanje inertnim plinom) ili kemijskim postupkom (reduciranje kisika hidrazinom ili natrijevim sulfitom), uklanjanjem soli iz vode ionskim izmjenjivačima, uklanjanjem vlage iz zraka, sniženjem relativne vlažnosti zraka povišenjem temperature i uklanjanjem čvrstih čestica (najčešće filtracijom).^[3]

Inhibitori korozije metala su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Postoje brojni načini njihove klasifikacije, ali niti jedan od njih nije cjelovit jer se uzajamno ne isključuju i jer nema uvijek sveopće suglasnosti oko načina i razloga svrstavanja inhibitora u pojedine skupine. Neke od glavnih klasifikacija su: prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti upotrebe i prema mehanizmu djelovanja.^[11]

Prema sastavu i svojstvima inhibitori korozije mogu se dijeliti na anorganske ili organske, topljive ili netopljive, alkalne ili neutralne, hlapljive ili nehlapljive, oksidirajuće ili neoksidirajuće...^[3, 11]

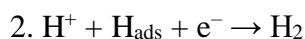
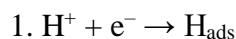
Prema sigurnosti upotrebe inhibitori se dijele na sigurne i opasne. Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod kritične vrijednosti, tj. minimalne koncentracije inhibitora koja je potrebna za njegovo djelovanje. U slučaju nedovoljne koncentracije sigurnih inhibitora samo će se nastaviti odvijanje jednolikog tipa korozije s brzinom korozije ne većom od one u neinhibiranom sustavu. Međutim, prisutnost opasnih inhibitora u nedovoljno visokoj koncentraciji povećava brzinu korozije (najčešće lokalizirane) i vrlo često čini situaciju gorom od one u neinhibiranom sustavu.^[11]

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori se dijele na anodne, katodne i mješovite.^[3]

Anodni inhibitori koče anodnu reakciju na način da se površina štice metala izolira od korozivne okoline stvaranjem vrlo tankih, oku nevidljivih filmova oksida ili slabo topljivih soli. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje i pojačavanje već postojećeg

oksidnog filma na metalima i legurama. Na djelotvornost anodnih inhibitora utječe koncentracija samog inhibitora (mnogi anodni inhibitori ubrajaju se u opasne inhibitore) i sastav korozivne okoline (prisutnost halogenih i vodikovih iona povećava agresivnost korozivne okoline i otežava pasiviranje metala zbog povećanja gustoće struje pasivacije pa je potrebno koristiti više anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima metal uopće nije moguće pasivirati). Neki od anodnih inhibitora su: NaNO_2 , Na_2SiO_3 , Na_2HPO_4 i Na_2CO_3 .^[11]

Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije kočenjem katodne reakcije, koja može biti izdvajanje vodika ili redukcija kisika, i smanjenjem površine katodnih dijelova štice metalna koja se očituje stvaranjem debljih, kompaktnijih, gelu sličnih i oku vidljivih filmova koji slabije prijanjaju za površinu štice metalna od onih koje stvaraju anodni inhibitori. Ako se na katodi odvija izdvajanje vodika, postoji opasnost da adsorbirani vodikov atom, u nemogućnosti da se oslobodi kao plin, difundira u kristalnu rešetku metala i izazove pucanje po granicama njenih ploha. Opisani fenomen naziva se vodikova krutost i odvija se u dva stupnja:^[11]



Redukcija kisika ne izaziva ovakav problem. U kiselom mediju u kojem se kao katodni inhibitori primjenjuju organski spojevi poput agar-agara, dekstrina i aldehida odvija se sljedeća reakcija: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. U neutralnom mediju u kojem se, kao i u lužnatim medijima, primjenjuju anorganski katodni inhibitori poput polifosfata i soli cinka i nikla s pripadajućim topljivim hidroksidima odvija se sljedeća reakcija: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su u ekvivalentnim koncentracijama manje učinkoviti, ali se uglavnom smatraju sigurnima jer ne uzrokuju lokaliziranu koroziju.^[11]

Mješoviti inhibitori su pretežito heterociklički organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atom sa slobodnim elektronskim parom koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu. Njihova djelotvornost kočenja i katodne i anodne reakcije ovisi o vrsti i veličini metalne površine na koju se adsorbiraju, veličini, sastavu i strukturi molekula inhibitora, njihovoj gustoći elektronskog naboja i prirodi njihovih funkcionalnih skupina. Strukturne promjene molekule inhibitora kao što su različiti položaji supstituenata mogu utjecati na elektronsku gustoću i inhibitorsku sposobnost spojeva.^[11]

Pri odabiru inhibitora treba voditi računa o svojstvima šticeenog metala i uvjetima okoline u kojoj se provodi njegova zaštita. Tako se inhibitori mogu primjenjivati za zaštitu od atmosferske korozije, u vodenim sustavima, kao što su prirodne vode, vodovodi i industrijske rashladne vode te vodene otopine kiselina u industrijskim procesima čišćenja metala, i u procesima proizvodnje i rafinacije nafte.^[11] Istovremenom primjenom dvaju ili više inhibitora u višemetalnim sustavima postiže se sinergistički efekt zaštite.^[3]

2.3.3. Zaštita prevlakama

Princip zaštite prevlakama temelji se na sprječavanju odvijanja korozijskih procesa na način da se aktivna površina metala prekrije zaštitnom prevlakom i samim time izolira od korozivne okoline.

Prije nanošenja zaštitnih prevlaka potrebno je odmastiti i obraditi površinu šticeenog metala mehaničkim, kemijskim ili elektrokemijskim putem. Mehanička obrada uključuje brušenje, poliranje, obradu u bubnjevima, četkanje i pjeskarenje, kemijska obrada znači nagrizanje ili dekapiranje u otopinama kiselina, lužina i soli, dok se elektrokemijska obrada odnosi na anodno ili katodno elektrokemijsko nagrizanje i elektrokemijsko poliranje. Odmašćivanje se može provoditi elektrokemijski i ultrazvukom ili pomoću lužnatih otopina i organskih otapala. Elektrokemijskom odmašćivanje može biti katodno i anodno. U slučaju katodnog odmašćivanja, predmeti koje treba odmastiti su katode i na njima se izdvaja vodik i na taj način mehanički odvaja masnoću s površine metala. Ako se radi o anodnom odmašćivanju, predmeti koje treba odmastiti su anode na kojima dolazi do izdvajanja kisika čime se masnoća također mehanički odvaja od površine metala. Reakcija izdvajanja kisika odvija se sporije nego izdvajanje vodika, ali je zato i manje agresivna metoda. Odmašćivanje ultrazvukom podrazumijeva širenje ultrazvučnog vala otopinom pri čemu visoka frekvencija ultrazvuka uzrokuje titranje uronjenog predmeta i ponovno mehaničko odvajanje masnoće od površine šticeenog metala.^[3]

Po kemijskom sastavu zaštitne prevlake se mogu podijeliti na organske i na anorganske koje se onda dalje dijele na metalne i nemetalne.^[3]

Metalne prevlake mijenjaju mehanička i fizikalna svojstva površine predmeta kojeg prekrivaju (npr. izgled, tvrdoću, električnu vodljivost...) i mogu biti katodne i anodne. Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala

kojeg zaštićuju, dok anodne prevlake imaju negativniji elektrodni potencijal od metala kojeg zaštićuju i pružaju ne samo mehaničku nego i elektrokemijsku zaštitu. Metalne prevlake moguće je dobiti platiranjem, elektroplatiranjem, metalizacijom vrućim postupcima i ionskom izmjenom.^[3]

Platiranje ili oblaganje metala kojeg treba zaštititi provodi se njegovim zagrijavanjem u peći zajedno s metalom koji će ga obložiti. Oba metala zatim se propuštaju kroz valjke gdje se pod pritiskom međusobno zavare. Ovakav način oblaganja koristi se za poluproizvode jednostavnog oblika.^[3]

Elektroplatiranje ili galvanizacija je obrada metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu istosmjernje električne struje malog napona. Metalna prevlaka stvara se uslijed redukcije hidratiziranih iona metala na katodi i njihovog uklapanja u kristalnu rešetku metala. U ovom sustavu predmet na koji se želi nanijeti prevlaka je katoda, anoda je najčešće metal koji stvara metalnu prevlaku, a elektrolit je spoj metala koji daje prevlaku, najčešće u obliku kompleksne metalne soli. Na kvalitetu i izgled prevlake utječu sastav i pH vrijednost elektrolita, koji ovise o izmiješanosti sustava, gustoća struje i temperatura. Veća gustoća struje daje sitnije metalne kristale koji jednolikije pokrivaju metal koji se želi zaštititi, ali prevelika struja dat će spužvastu strukturu prevlake zbog izdvajanja vodika. Pri većim temperaturama nastaju veći kristali.^[3]

Metalizacija vrućim postupcima može se provesti uranjanjem u rastaljeni metal, prskanjem i difuzijom. Uranjanje u rastaljeni metal vrlo je jednostavna i lako primjenjiva metoda koja zahtijeva visoku temperaturu kupke u koju se uranja metal kojeg treba zaštititi. Temperatura kupke ovisi o visini tališta zaštitnog metala koje bi trebalo biti niže od tališta štice metal. Metalizacija prskanjem je postupak našpricavanja taline metala pomoću komprimiranog zraka koja omogućuje brzu i jednostavnu zaštitu velikih gotovih proizvoda od bilo kojeg materijala uz veliki gubitak zaštitnog metala i veću poroznost i manju čvrstoću spajanja prevlake za površinu štice predmeta. Metalizacija difuzijom je postupak spontanog miješanja nekog metala s kemijskim elementom ili spojem čiji udio u prevlaci opada s udaljenošću, a obično se provodi dužim grijanjem u praškastoj smjesi s velikim udjelom kemijskog elementa ili spoja koji difundira.^[3]

Ionska izmjena podrazumijeva redukciju elektropozitivnijeg metala iz vodene otopine njegovih soli elektronegativnijim metalom. Zaštitna moć prevlaka dobivenih ovim postupkom je slaba pa se one koriste samo u dekorativne svrhe.^[3]

Anorganske nemetalne prevlake mogu se dobiti termomehaničkim putem ili kemijskim putem. Termomehanički način podrazumijeva emajliranje, tj. prevlačenje metala specijalnim vrstama stakla, čime nastaju keramičke zaštitne prevlake koje štite površinu alata ili konstrukcijskih dijelova od trošenja, a karakterizira ih velika tvrdoća, visoko talište, kemijska otpornost i mali faktor trenja. Nanose se toplinskim naštrcavanjem, PVD i CVD postupkom, galvanskim postupkom i sol-gel postupcima. Kemijskim putem nastaju oksidne prevlake i fosfatne prevlake koje daju osrednju zaštitu od korozije, ali dobru podlogu za nanošenje organskih premaza.^[3]

Nanošenje organskih premaza je najrašireniji postupak zaštite metala od korozije koje se može provesti premazivanjem, uranjanjem, prskanjem, elektrostatskim prskanjem ili elektroforetski. Procjenjuje se da se u SAD-u na organske premaze potroši oko 6 milijardi dolara godišnje budući da su relativno su jeftini i dugotrajni. Organski premazi sastoje se od veziva, pigmenata, otapala, punila i dodataka. Veziva su organske tvari koje povezuju sve komponente premaznog sredstva. Pigmenti su netopive organske ili anorganske praškaste tvari prirodnog ili umjetnog podrijetla koje selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost te imaju pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i imunizirajuće djelovanje. Otapala ili razrjeđivači su organski spojevi (alifatski, aromatski i klorirani ugljikovodici te alkoholi, ketoni, esteri i glikoli) u kojima se vezivo otapa, a da pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Punila su mineralne tvari koje se dodaju premazu umjesto jednog dijela pigmenata čime se ujedno poboljšavaju mehanička i toplinska svojstva premaza te mu se snižava cijena. Da bi se dobio kvalitetan premaz, punila moraju biti kompatibilna s vezivima. Dodaci ili aditivi su tvari koje se dodaju premazima u cilju poboljšanja određenih ciljanih svojstava.^[3]

2.3.4. Zaštita oplemenjivanjem

Zaštita oplemenjivanjem temelji se na smanjenju afiniteta metala prema koroziji legiranjem tog metala s plemenitijim metalom.^[3]

Željezo i čelik najčešće se legiraju s elementima kao što su: krom, mangan, molibden, nikal, niobij, tantal, silicij, titanij, vanadij, volfram itd. Krom povećava otpornost na koroziju,

plamen, trošenje i djelovanje vodika ako je njegov udio u leguri iznad 12%. Mangan poboljšava čvrstoću i žilavost čelika te služi kao dezoksidator i desulfurizator tijekom proizvodnje čelika. Molibden povećava čvrstoću čelika i otpornost na trošenje, a u kombinaciji s kromom povećava otpornost prema jednolikoj i jamičastoj koroziji. Nikal povećava žilavost i korozijsku otpornost čelika u kombinaciji s kromom. Niobij i tantal povećavaju otpornost čelika na djelovanje kiselina tvoreći karbide. Silicij povećava čvrstoću, granicu razvlačenja, otpornost prema trošenju i otpornost prema djelovanju topline te služi kao sredstvo za dezoksidaciju. Titanij se koristi za stabilizaciju nehrđajućih čelika jer veže ugljik, kisik i sumpor. Vanadij i volfram povećavaju otpornost na trošenje tvoreći karbide.^[3]

Primjese nečistoća poput dušika, kisika, fosfora, sumpora i vodika uzrokuju degradaciju svojstava željeza i čelika. Dušik se, međutim, ponekad dodaje kao legirni element jer već u udjelu od 0,01% povisuje granicu razvlačenja i čvrstoću čelika, ali mu smanjuje žilavost i deformabilnost. Kisik u legurama željeza dovodi do nastajanja krhkih željeznih oksida. Udio fosfora u legurama željeza treba zadržati ispod 0,06% jer prilikom skrućivanja legure dolazi do segregacije fosfora čime se uzrokuje krhkost čelika. Sličan problem predstavlja i prisutnost sumpora i vodika.^[3]

2.4. Katodna zaštita

Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite metalnih konstrukcija od korozije koja se zasniva na polarizaciji štíćene konstrukcije na potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija katodna reakcija, a anodna reakcija se ne odvija ili se odvija zanemarivo malom brzinom.^[3]

Veliku važnost treba pridati određivanju jakosti struje zaštite. Preslaba struja neće u dovoljnoj mjeri smanjiti brzinu korozije, a prejak struja dovodi do prezaštite: oštećivanja i odvajanja premaza i vodikove krtosti; stoga je potrebno empirijski utvrditi uvjete primjene katodne zaštite. Za ukopane čelične strukture predloženi su sljedeći kriteriji katodne zaštite (NACE Standard RP0169-83 i British Standard CP 1021:1973): potencijal strukture mora biti ≤ -850 mV prema zasićenoj Cu/CuSO₄ referentnoj elektrodi u aerobnim uvjetima, odnosno ≤ -950 mV prema zasićenoj Cu/CuSO₄ referentnoj elektrodi u anaerobnim uvjetima kada postoji mogućnost da mikroorganizmi uzrokuju koroziju. Prilikom uključivanja struje zaštite

potencijal se treba sniziti za ≥ 300 mV, a prilikom prekidanja i ponovnog zatvaranja strujnog kruga, potencijal treba sniziti za ≥ 100 mV u odnosu na korozijski potencijal konstrukcije. Naravno, primjenjivost tih kriterija ovisi o okolišu u kojem se konstrukcija nalazi te o samom materijalu od kojeg je izgrađena. Za druge metale poput bakra, aluminijska, olova i dr. vrijede drugačiji kriteriji. ^[12]

Također valja uzeti u obzir i činjenicu da korodirajuće strukture nemaju jednake korozijske potencijale preko cijele svoje površine, stoga je s vremena na vrijeme potrebno isključiti zaštitu kao bi se mogao kontrolirati potencijal konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. Isključni potencijal (E_{off}) predstavlja potencijal konstrukcije prema elektrolitu mjeren neposredno nakon prekida svih izvora struje za katodnu zaštitu. Uključni potencijal (E_{on}) predstavlja potencijal konstrukcije prema elektrolitu mjeren za vrijeme djelovanja zaštitne struje. ^[3]

Postoje dvije vrste katodne zaštite: pomoću žrtvovane anode i pomoću vanjskog izvora istosmjernje struje. ^[3]

2.4.1. Katodna zaštita pomoću žrtvovane anode

Katodna zaštita pomoću žrtvovane anode ili protektora temelji se na principu stvaranja galvanskog članka. Na zaštićenu metalnu konstrukciju spaja se neplemenitiji metal, tj. metal koji ima negativniji elektrodni potencijal. To znači da će se umjesto metalne konstrukcije oksidirati, tj. otapati metal žrtvovane anode. ^[12]

Da bi anoda bila pogodna za katodnu zaštitu, njen radni potencijal mora biti stabilan u rasponu jakosti struja u kojem će se ona nalaziti tijekom svog radnog vijeka, mora biti vrlo blizu njenom korozijskom potencijalu i na njega ne smije utjecati struja koja teče kroz anodu. U idealnom slučaju trebalo bi doći do jednolike korozije anode čime se dostiže njena teoretska učinkovitost. Pasivacija anode ovdje nije nikako poželjna. ^[12]

Upotreba žrtvovanih anoda pruža zaštitu pokretnih objekata (npr. brodovi) ili stacionarnih objekata kod kojih postoji opasnost od izazivanja požara (npr. zakopani telefonski kablovi i kablovi za struju, plinovodi, unutrašnjosti izmjenjivača topline i bojlera, naftne platforme itd.). U industrijskoj primjeni anode se stavljaju u vrećice napunjene pogodnim materijalom

(punilom) koji, jednom kad se pokvasi, omogućuje stabilnost anodnog potencijala i sprječava nastanak lokalizirane korozije.^[3, 12]

Njihova primjena odlikuje se, između ostalog, jednostavnošću postavljanja, niskom cijenom održavanja, izostankom potrebe za vanjskim izvorom struje, samoregulacijom, relativno niskim rizikom od prezaštite i relativno jednolikom raspodjelom potencijala, ali i nemogućnošću regulacije jakosti struje, kratkim i nepredvidivim vijekom trajanja anode, ovisnošću njene učinkovitosti o vodljivosti medija u kojem se nalazi i povećanjem mase konstrukcije u slučaju direktnog spajanja na strukturu.^[3, 12]

Najčešće primjenjivane anode za zaštitu čeličnih konstrukcija su legure cinka i magnezija visokih čistoća. Cinkove anode imaju iskoristivost od oko 90%, ali zbog manje razlike potencijala nisu prikladne za upotrebu u jako otpornim medijima. Tada se koriste magnezijske anode, ali one imaju znatno nižu iskoristivost od oko 50%.^[12]

2.4.2. Katodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje

Za razliku od katodne zaštite pomoću žrtvovanih anoda koja se oslanja na razliku potencijala između štice konstrukcije i žrtvovane anode, katodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje koristi, kako joj i samo ime kaže, vanjski izvor struje za postizanje struje zaštite. I dok se katodna zaštita pomoću žrtvovane anode zasniva na galvanskom članku, katodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje koristi troelektrodni sustav.

Radnu elektrodu ili katodu čini štice konstrukcija. Reakcija koja se odvija na katodi ovisi o uvjetima u okolišu štice konstrukcije. Referentna elektroda napravljena je obično od nekog plemenitog metala, a koristi se za mjerenje potencijala katode kako bi se primjenom istosmjernje struje njen potencijal zadržao u području zaštite. Protuelektroda ili anoda služi za zatvaranje strujnog kruga i na njoj se odvija elektrokemijska reakcija suprotna onoj na katodi. U ovom slučaju anoda ne mora nužno biti manje plemenita od metala štice konstrukcije, pa tako postoje topive i polutopive anode te anode stabilnih dimenzija. U topive anode ubrajaju se anode od aluminija i starog željeza i čelika, u polutopive anode ubrajaju se grafitne anode i kromirane željezne anode s visokim sadržajem silicija, a u anode stabilnih dimenzija ubrajaju se polimerne anode, platinizirane anode i anode od miješanih metalnih oksida (obično titanijskih, niobijskih i tantalnih). Otapanje anode ovisi još i o gustoći primijenjene struje i vodljivosti elektrolita u kojem se nalazi. Ako je anoda potpuno pasivirana, umjesto njenog

otapanja doći će do razvijanja plinova: kisika u vodi ili klora u otopinama klorida, a kod pasiviranih grafitnih anoda, do razvijanja ugljikovog dioksida. Ako je površina anode djelomično pasivirana, odvijaju se i reakcija otapanja anode i razvijanje plinova. ^[3, 12]

Shreir i Hayfield definirali su da anoda idealna za primjenu u katodnoj zaštiti pomoću vanjskog izvora struje mora posjedovati sljedeća svojstva: niska brzina otapanja bez obzira na okolišne uvjete i produkte nastale reakcijom, niska razina polarizacije bez obzira na različite reakcije koje se odvijaju na anodi, visoka električna vodljivost i niska otpornost na granici faza anode i elektrolita, visoka pouzdanost, visoka otpornost na mehanička oštećenja prilikom postavljanja, upotrebe i održavanja, lakoća oblikovanja i niska cijena. Naravno, praksa pokazuje da je potrebno napraviti određene kompromise glede zahtijevanih svojstava i cijene materijala. ^[12]

Anode se u tlo mogu postaviti okomito ili vodoravno, a oko anoda se potom stavljaju punila koja povećavaju specifičnu površinu anoda, jer se reakcija oksidacije prenosi s anode na punilo, te snižavaju otpornost tla ovisno o vrsti i raspodjeli veličina njihovih čestica. Prilikom postavljanja treba voditi računa o udaljenostima između anoda kako zbog otpora same konstrukcije, tako i zbog lokalne promjenjivosti otpora tla, a sve u svrhu osiguravanja homogene raspodjele struje zaštite. Homogena raspodjela struje zaštite iznimno je važna budući da dijelovi konstrukcije koji se nalaze u području manjih otpora tla, prikupljaju veću gustoću struje. To znači da se može dogoditi da neki dijelovi konstrukcije ne budu dovoljno zaštićeni, a da neki drugi dijelovi budu prezaštićeni. Oba slučaja postižu kontraefekt zaštite od korozije. ^[12]

Prije primjene ove vrste katodne zaštite potrebno je napraviti procjenu korozivnosti okoliša, odrediti domet djelovanja i utvrditi odgovarajuću jačinu struje zaštite. ^[12] Katodna zaštita zatim se provodi pomoću skupa uređaja koji se sastoji od izvora istosmjerne struje, anodnog uzemljenja i kablova, a naziva se stanica katodne zaštite. ^[3] Izvori struje mogu biti različiti generatori struje: na unutarnje izgaranje, termoelektrični, solarni i eolski; a vrlo često potrebni su i transformatori za pretvaranje nastale izmjenične struje u istosmjernu. ^[12]

Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje koristi se za zaštitu stacionarnih metalnih konstrukcija u vlažnom tlu, morskoj vodi i drugim vodljivim sredinama te se gotovo uvijek kombinira s drugim vrstama zaštite, najčešće s premazima. ^[3] Kao što je spomenuto ranije, prejak struja zaštite može oštetiti zaštitni premaz. Na tom oštećenju onda se može nakupljati

voda koja pokreće proces korozije, a ovakav sustav katodne zaštite može zaštititi izloženu površinu konstrukcije jedino ako ta voda ima visoku vodljivost, tj. sadrži otopljene soli.^[12]

Primjena katodne zaštite pomoću vanjskog izvora struje daje mogućnost regulacije struje i dometa zaštite, mogućnost primjene u slabije vodljivim medijima i mogućnost zaštite i loše premazanih konstrukcija, ali i potrebu za vanjskim izvorom struje, visoke troškove i kompleksnost upotrebe i održavanja, mogućnost pogrešnog spajanja koja uzrokuje intenzivno korodiranje i mogućnost oštećivanja zaštitnih premaza u slučaju prejake struje zaštite.^[3, 12]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

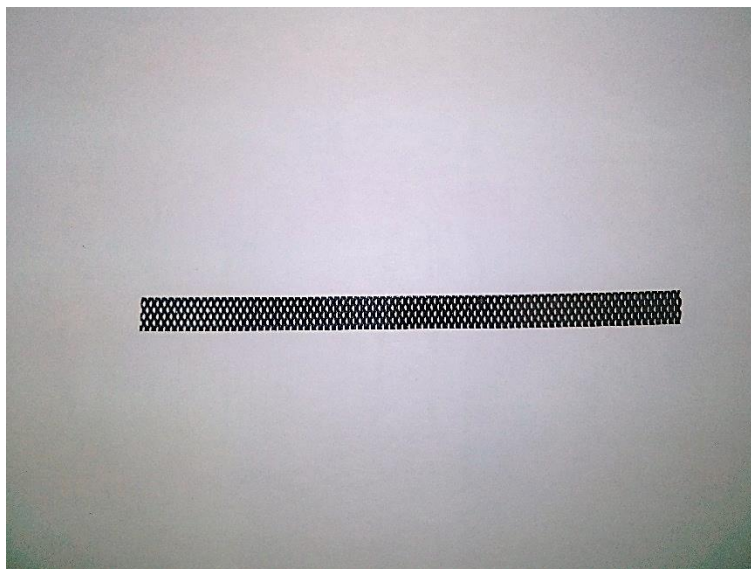
Eksperimentalni dio ovog rada proveden je u tvrtki PA-EL d.o.o. iz Velikog Trgovišća. Dodatna mjerenja provedena na Zavodu za elektrokemiju FKIT-a.

Cilj ovog rada bio je utvrditi učinkovitost provođenja unutarnje katodne zaštite čeličnih separatora slojne vode. Stjenke reaktora oponašale su dvije pločice od konstrukcijskog ugljičnog čelika približno jednakih veličina. Jedna od njih je bila katodno zaštićena i njene dimenzije (d x š x v) u cm bile su 16,24 x 1,00 x 0,27. Druga pločica je bila kontrolna, tj. bez katodne zaštite i njene dimenzije (d x š x v) u cm bile su 16,01 x 0,98 x 0,26. Prije upotrebe čelične pločice postavljene su u plastičnu vodilicu, koja se onda ispunila epoksidnom smolom. Kada se smola osušila i stvrdnula, pločice su izbrušene grubim brusnim papirom (profil 240). Na jednom kraju pločice se kroz za to predviđeni otvor umetnula bakrena žica, koja se onda pričvrstila vijkom i maticom te se cijeli spoj onda izolirao teflonskom trakom da bi se izbjeglo moguće nastajanje galvanske korozije. Na kraju svega toga izmjerena je kontaktna površina koja je iznosila 14,71 cm² za katodno zaštićenu pločicu, odnosno 13,92 cm² za kontrolnu pločicu.



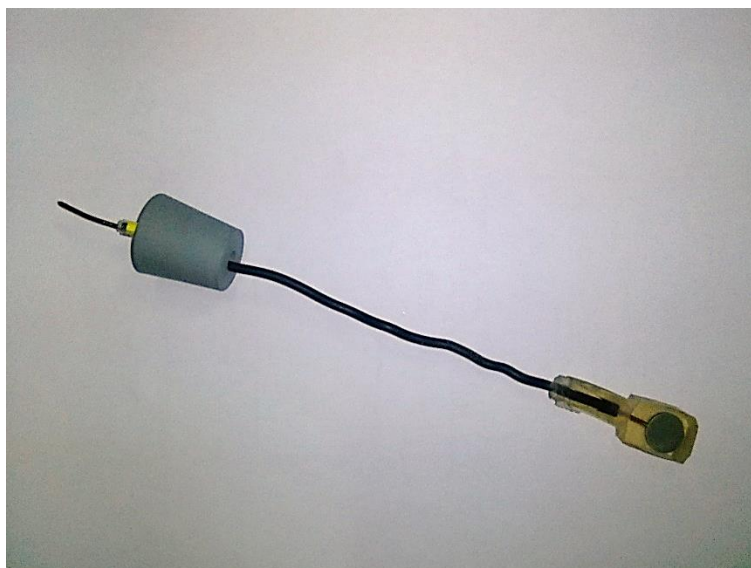
Slika 2. Izbrušena čelična pločica.

Kao protuelektroda (u ovom slučaju anoda) koristila se tanka, perforirana pločica od titanijske osnove sa slojem iridijevog oksida kao elektrokatalitičkog materijala. Njena dužina iznosi 16,17 cm, a širina 1,00 cm.



Slika 3. *Protuelektroda.*

Kao referentna elektroda koristila se pločica od legure bakra i nikla promjera 1,31 cm izolirana epoksidnom smolom.



Slika 4. *Referentna elektroda.*

Uzorak slojne vode uliven je u tikvicu s pet grla volumena 2000 mL koja je postavljena na magnetsku miješalicu s grijačem Tehnica MM 510. Kroz dva nasuprotna grla provučene su čelične pločice, kroz srednje grlo provučena je protuelektroda, a kroz preostala dva grla referentna elektroda, usmjerena prema čeličnoj pločici koja će biti katodno zaštićena, te termometar kao što je prikazano na slici 5.



Slika 5. Prazna aparatura postavljena na magnetsku miješalicu s grijačem.



Slika 6. Aparatura neposredno nakon ulijevanja uzorka slojne vode postavljena na magnetsku miješalicu s grijačem.

Zatim je bilo potrebno priključiti aparaturu na multimeter kako bi se izmjerio potencijal otvorenog kruga za pojedinu pločicu. Nakon priključivanja aparature na napojnu stanicu katodne zaštite, na jednu čeličnu pločicu narinuo se i održavao potencijal za ~350 mV negativniji od njenog korozijskog potencijala kako bi se osigurala katodna zaštita.



Slika 7. *Priključena aparatura.*

Pokus se provodio 40 dana bez prekida pri temperaturi od ~55 °C i uz magnetsko miješanje brzinom u rasponu od 270 do 350 okretaja/min kako bi se osigurali turbulentni hidrodinamički uvjeti slični onima u realnom sustavu. Za održavanje navedenih uvjeta bilo je potrebno zabrtviti aparaturu gumenim čepovima te teflonskom trakom oko grla kroz koja su provučeni čelični uzorci.



Slika 8. *Priključena aparatura netom prije isključivanja.*

Po završetku pokusa, izmjeren je isključni potencijal i proveden je depolarizacijski test.

Uzorci su potom izvađeni i oprani od nafte: prvo u vodovodnoj vodi, potom u izopropanolu i naposljetku u razrjeđivaču koji je sadržavao toluen, aceton, metil-acetat i etil-acetat.



Slika 9. *Uzorci čelika nakon pranja. Lijevi uzorak je bio pod katodnom zaštitom, a desni nije.*

Zatim je bilo potrebno mehanički ukloniti veće korozijske produkte pomoću brusnog papira i nakon toga izvagati uzorke.

U tu svrhu je pripremljena 18%-tna otopina klorovodične kiseline volumena 100 mL u kojoj će se korozijski produkti otopiti, a da ne bi došlo i do otapanja metala, otopini je dodano 0,080 g tiouree koja se koristila kao inhibitor. Uzorci su se potom uronili u otopinu i svakih nekoliko minuta vadili van i vagali sve dok se njihova masa nije ustalila. Iz razlike masa uzoraka prije i nakon eksperimenta izračunat će se brzina korozije za pojedini uzorak.



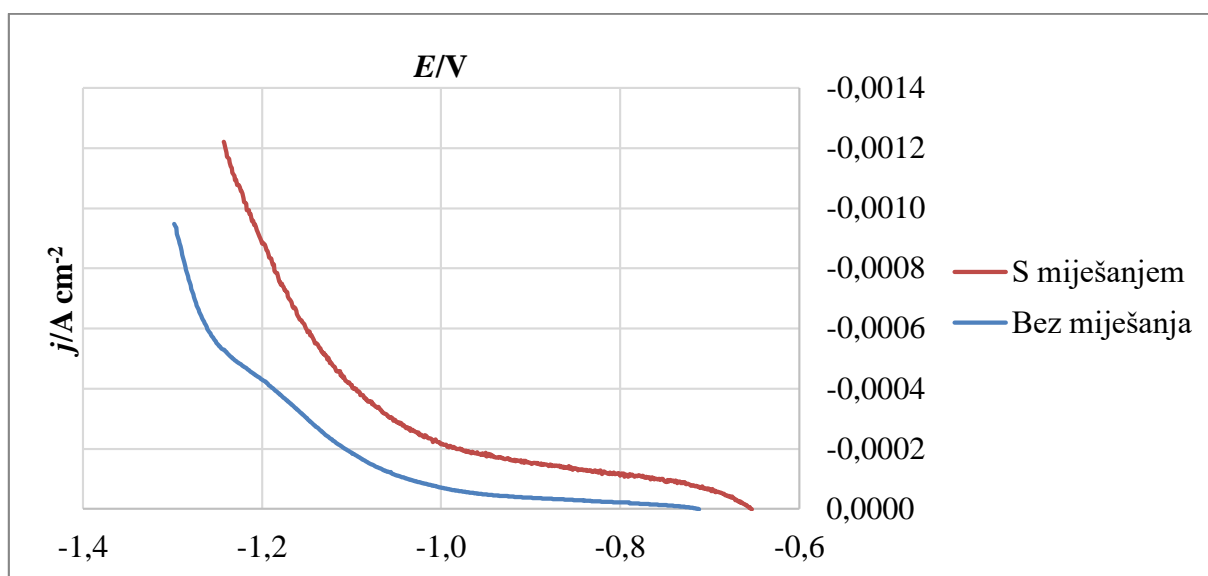
Slika 10. *Reakcija otapanja korozivskih produkata očituje se pojavom mjehurića i bojanjem otopine u svjetložutu boju.*



Slika 11. *Uzorci čelika nakon otapanja korozivskih produkata. Lijevi uzorak je bio pod katodnom zaštitom, dok desni uzorak nije.*

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prije početka provođenja eksperimenta, utvrđena je vodljivost uzorka slojne vode od 2,52 S/m, odnosno otpornost od 0,3968 Ωm , te da ima pH vrijednost jednaku 7,9. Uslijedili su katodni i anodni polarizacijski testovi na probnim čeličnim elektrodama površine 1,13 cm^2 uronjenima u uzorak slojne vode uz miješanje na 300 okretaja/min ili bez miješanja. Katodnim polarizacijskim testom utvrdile su se gustoće struje u području potencijala od -0,8 do -1,0 V prema zasićenoj kalomel elektrodi unutar kojeg se provodi katodna zaštita čelika.



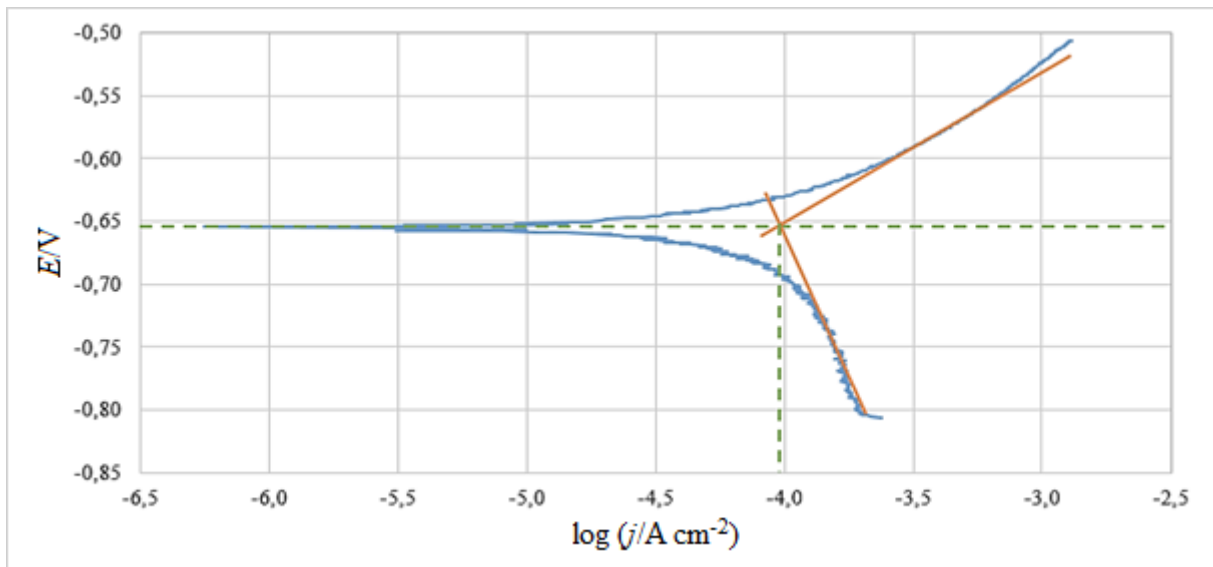
Slika 12. Grafički prikaz krivulja katodne polarizacije probne čelične elektrode u uzorku slojne vode dobivenih uz miješanje i bez miješanja.

Tablica 1. Pregled gustoća struja prilikom katodne polarizacije probne čelične elektrode pri potencijalima od -0,8, -0,9 i -1,0 V dobivenih uz miješanje i bez miješanja.

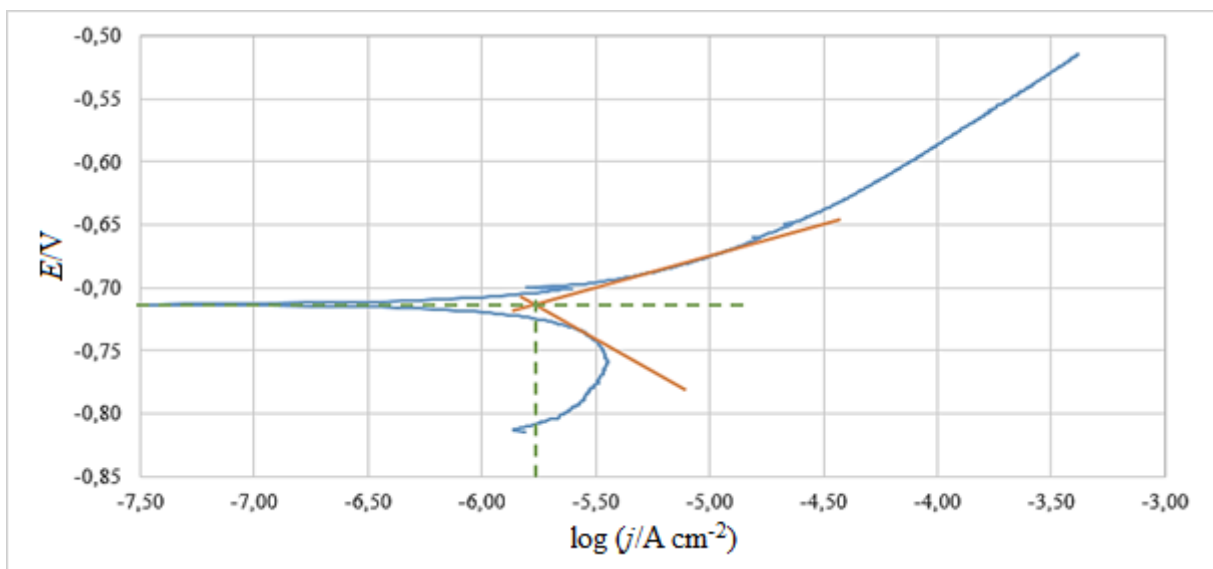
S miješanjem		Bez miješanja	
E/V	j/A cm ⁻²	E/V	j/A cm ⁻²
-0,8	-1,11 · 10 ⁻⁴	-0,8	-2,17 · 10 ⁻⁵
-0,9	-1,54 · 10 ⁻⁴	-0,9	-3,73 · 10 ⁻⁵
-1,0	-2,15 · 10 ⁻⁴	-1,0	-7,07 · 10 ⁻⁵

Anodna polarizacija probne čelične elektrode u uzorku slojne vode koristila se za utvrđivanje potencijala korozije (E_{kor}) i gustoće struje korozije (j_{kor}) čelika koje su se dobile

ekstrapolacijom iz Tafelovih tangenti povučenih kroz linearna područja krivulja. Mjerenja su posebno provedena uz miješanje i bez miješanja te pri sobnoj temperaturi i temperaturi od 55 °C na kojoj se nalazi realni sustav.



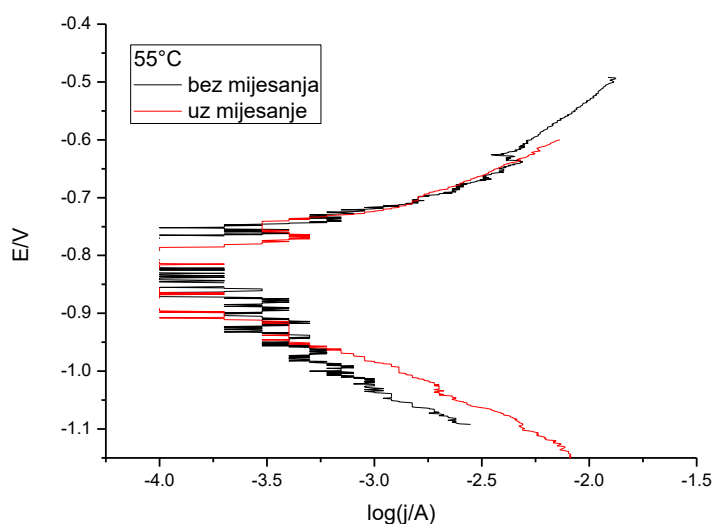
Slika 13. Grafički prikaz krivulje ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje dobivene prilikom anodne polarizacije probnih čeličnih anoda u uzorku slojne vode uz miješanje i pri sobnoj temperaturi. Narančasti pravci predstavljaju Tafelove tangente.



Slika 14. Grafički prikaz krivulje ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje dobivene prilikom anodne polarizacije probnih čeličnih anoda u uzorku slojne vode bez miješanja i pri sobnoj temperaturi. Narančasti pravci predstavljaju Tafelove tangente.

Tablica 2. Pregled korozijskih potencijala i gustoća struja korozije dobivenih anodnom polarizacijom probne čelične anode u uzorku slojne vode pri sobnoj temperaturi.

Uz miješanje		Bez miješanja	
E_{kor}/V	$j_{kor}/A\ cm^2$	E_{kor}/V	$j_{kor}/A\ cm^2$
-0,655	$9,18 \cdot 10^{-5}$	-0,714	$1,67 \cdot 10^{-6}$



Slika 15. Grafički prikaz krivulje ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje dobivene prilikom anodne polarizacije probnih čeličnih anoda u uzorku slojne vode s miješanjem i bez miješanja i pri temperaturi od 55 °C.

Tablica 3. Pregled korozijskih potencijala i gustoća struja korozije dobivenih anodnom polarizacijom probne čelične anode u uzorku slojne vode pri temperaturi od 55 °C.

Uz miješanje		Bez miješanja	
E_{kor}/V	$j_{kor}/A\ cm^2$	E_{kor}/V	$j_{kor}/A\ cm^2$
-0,881	$1 \cdot 10^{-4}$	-0,825	$9 \cdot 10^{-5}$

Zatim su se određivali potencijali otvorenog kruga za uzorke ugljičnog čelika koji će se koristiti u eksperimentalnom dijelu i anode. Svi određeni potencijali odredili su se prema Cu-Ni referentnoj elektrodi čiji je potencijal $-0,200$ V prema zasićenoj kalomel elektrodi. Potencijal otvorenog kruga za kontrolni uzorak iznosi $-0,534$ V, dok za uzorak koji će se katodno štititi iznosi $-0,537$ V. Potencijal otvorenog kruga anode iznosi $+0,345$ V.

Nakon priključivanja katode, na nju je narinut napon za $0,350$ V negativniji od njenog korozijskog potencijala te je izmjeren njen uključni potencijal koji je iznosio $-0,868$ V, a po završetku procesa izmjeren je njen isključni potencijal koji je iznosio $-0,870$ V te je napravljen depolarizacijski test katode u trajanju od 2 sata. Nakon 1 sata potencijal se snizio na $-0,251$ V, a nakon 2 sata na $-0,232$ V.

Budući da su različiti dijelovi pločice bili različito uronjeni u pojedine, međusobno segregirane faze sustava (plinsku, naftnu i vodenu fazu) kao što je vidljivo na slikama 7 i 8, i imajući na umu da svaka faza ima vlastita korozivna svojstva, potrebno je svaki dio promotriti zasebno.

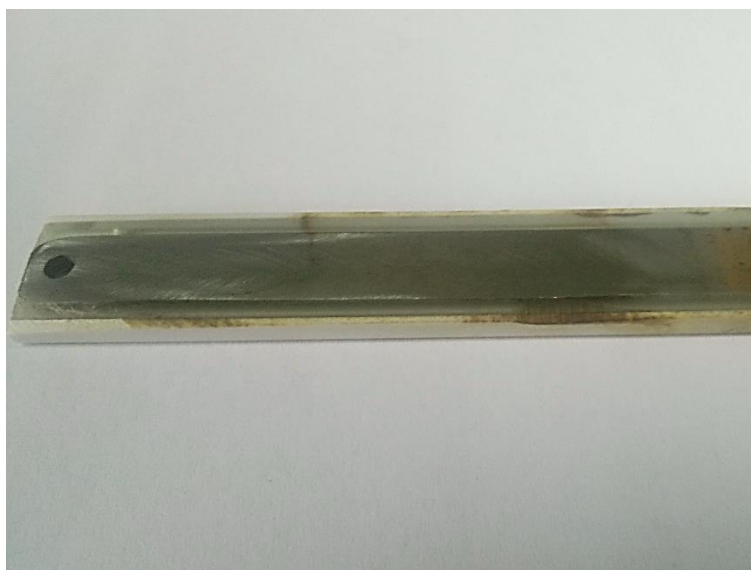


Slika 16. Mjerenje duljine dijelova pločice koji su bili uronjeni u uzorak slojne vode.



Slika 17. Dio katodno zaštićene čelične pločice koji se nalazio na zraku.

Iz slike 17. vidljivo je da na dijelu pločice koji nije bio uronjen u uzorak slojne vode nema značajnih znakova korozije osim nekoliko točkica koje su posljedica zapljuskivanja pločice naftom tijekom ulijevanja uzorka slojne vode. Duljina tog dijela iznosi 6,1 cm.



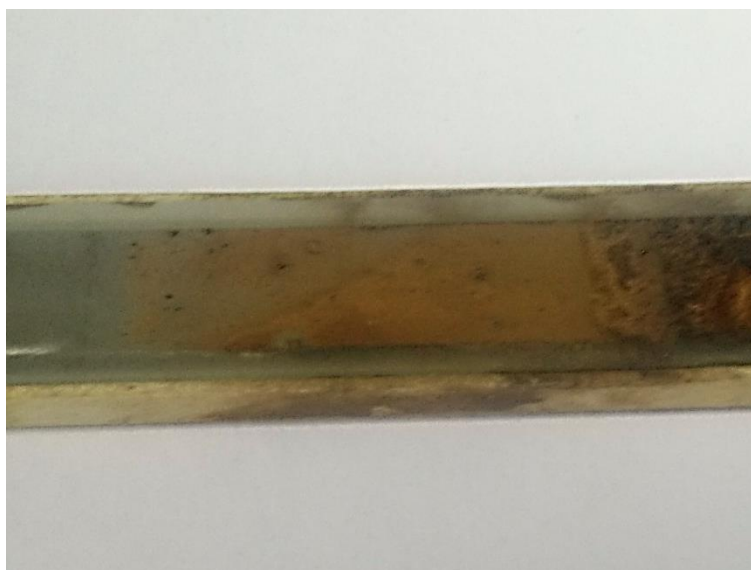
Slika 18. Dio kontrolne čelične pločice koji se nalazio na zraku.

Kao i kod katodno zaštićene pločice, u dijelu kontrolne pločice koji se nalazio na zraku nema znakova korozije. Duljina tog dijela iznosi 6,0 cm.



Slika 19. Dio katodno zaštićene čelične pločice koji se nalazio u naftnoj fazi.

Iz slike 19. vidljivo je da je na dijelu pločice koji je bio uronjen u naftnu fazu došlo do najznačajnije korozije. Duljina ovog dijela iznosi 2,8 cm. Na slici 11. vidljivo je da je ovaj dio ostao oštećen i nakon uklanjanja korozijskih produkata.



Slika 20. Dio kontrolne čelične pločice koji se nalazio u naftnoj fazi.

Za razliku od katodno zaštićene pločice, kod kontrolne pločice nije toliko jaka korozija u naftnoj fazi. Duljina ovog dijela iznosi 3,3 cm. Na slici 11. vidljivo je da ispod korozijskih produkata nema značajnih oštećenja.



Slika 21. Dio katodno zaštićene čelične pločice koji se nalazio u vodenoj fazi.

Iz slike 21. vidljivo je da je u dijelu pločice koji se nalazio u vodenoj fazi također došlo do korozije koja izgleda ujednačeno preko cijelog promatranog dijela. Također je evidentno i da je ovaj oblik korozije blaži nego onaj zabilježen u dijelu koji se nalazio u fazi nafte. Uklanjanjem korozijskih produkata vidljivo je da nema velikih oštećenja kao što je prikazano na slici 11. Duljina ovog dijela iznosi 5,8 cm.



Slika 22. Dio kontrolne čelične pločice koji se nalazio u vodenoj fazi.

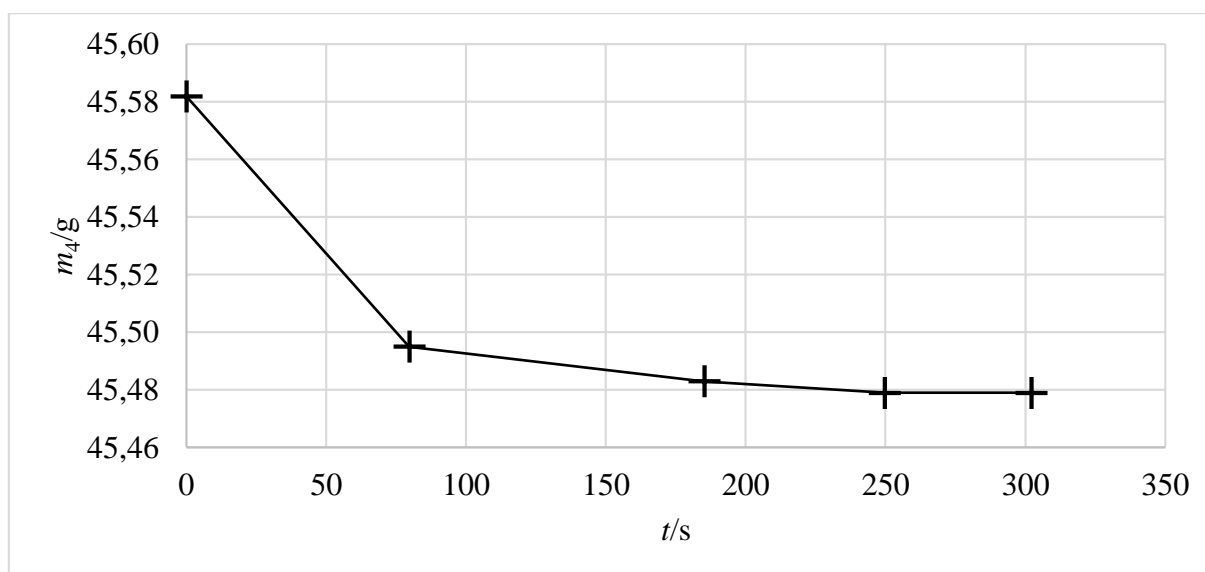
Na slici 22. jasno se vidi da je na dijelu kontrolne pločice koji je bio uronjen u vodenu fazu nastala velika količina korozijskog produkta, a nakon njihovog uklanjanja ostala su velika oštećenja na pločici kao što je vidljivo na slici 11. Duljina ovog dijela je 5,0 cm.

Tablica 4. Pregled masa uzoraka prije i poslije provođenja eksperimenta te nakon mehaničkog uklanjanja korozivskih produkata.

uzorak	m_1 (prije provođenja eksperimenta)/g	m_2 (poslije provođenja eksperimenta)/g	m_3 (nakon meh. uklanjanja korozivskih prod.)/g
katodno zaštićeni	46,426	45,619	45,582
kontrolni	43,699	42,980	42,613

Tablica 5. Pregled promjena masa katodno zaštićene pločice u ovisnosti o vremenu tijekom kemijskog uklanjanja korozivskih produkata.

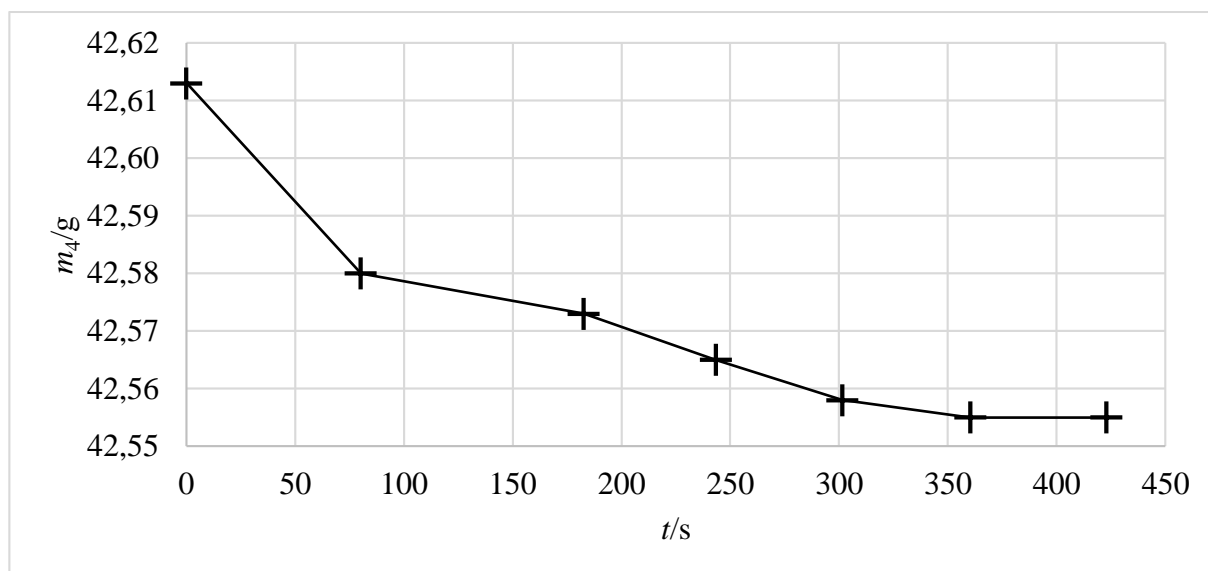
uzorak s katodnom zaštitom	
t/s	m_4/g
0	45,582
80	45,495
185	45,483
250	45,479
302	45,479



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti mase katodno zaštićene pločice o vremenu tijekom kemijskog uklanjanja korozivskih produkata.

Tablica 6. Pregled promjena masa kontrolne pločice u ovisnosti o vremenu tijekom kemijskog uklanjanja korozivskih produkata.

uzorak bez katodne zaštite	
<i>t/s</i>	<i>m/g</i>
0	42,613
80	42,580
183	42,573
243	42,565
302	42,558
360	42,555
423	42,555



Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti mase kontrolne pločice o vremenu tijekom kemijskog uklanjanja korozivskih produkata.

Masa katodno zaštićene pločice prije eksperimenta iznosila je 46,426 g, a nakon eksperimenta iznosila je 45,479 g, što znači da je izgubila 0,947 g mase na ukupnu površinu od 16,24 cm². Za usporedbu, masa kontrolne pločice prije eksperimenta iznosila je 43,699 g, a nakon eksperimenta 42,555 g, što znači da je izgubila 1,144 g mase na ukupnu površinu od 15,69 cm². Kada se to podijeli s gustoćom ugljičnog čelika koja iznosi 7,86 g/cm³ i s vremenskim

periodom od 40 dana, koliko su te pločice provele u korozivnom mediju, dobije se brzina korozije prema jednadžbi:

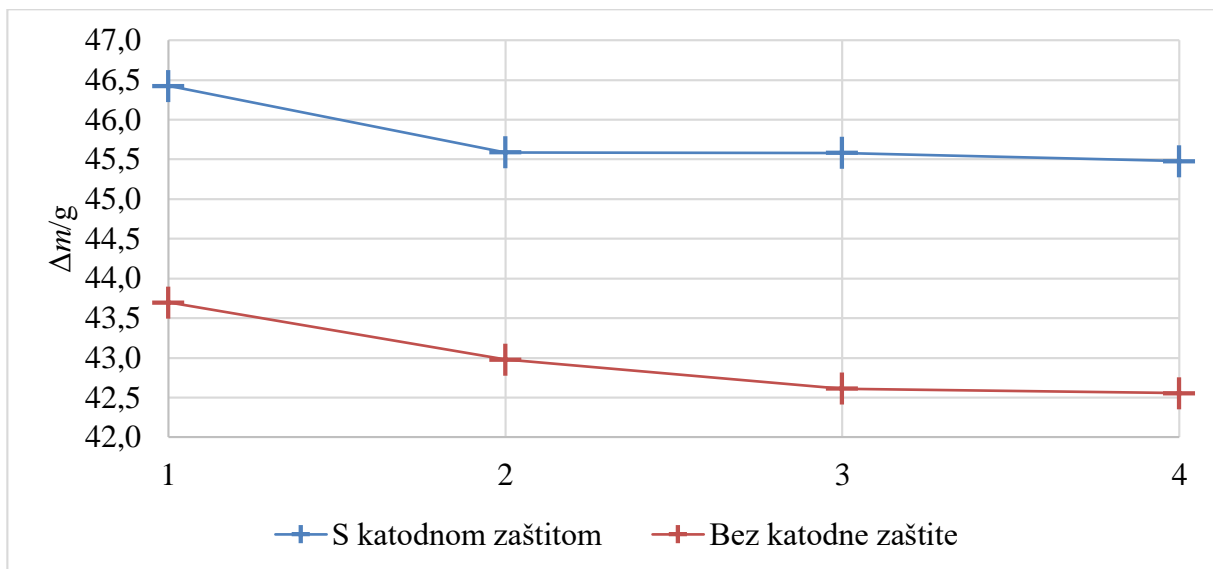
$$r = \frac{\Delta m}{\rho(\text{čelik}) \cdot S(\text{uzorak}) \cdot t} \quad (4)$$

Tako za kontrolnu pločicu brzina korozije iznosi:

$$r_{\text{kp}} = \frac{m_1 - m_4}{\rho(\text{čelik}) \cdot S(\text{uzorak}) \cdot t} = \frac{43,699 \text{ g} - 42,555 \text{ g}}{7,86 \text{ g/cm}^3 \cdot 15,69 \text{ cm}^2 \cdot 40 \text{ d}} \cdot \frac{10 \text{ mm}}{\frac{1 \text{ cm}}{\frac{1 \text{ god}}{365 \text{ d}}}} = 0,846 \text{ mm/god}$$

Za katodno zaštićenu pločicu brzina korozije iznosi:

$$r_{\text{kzp}} = \frac{m_1 - m_4}{\rho(\text{čelik}) \cdot S(\text{uzorak}) \cdot t} = \frac{46,426 \text{ g} - 45,479 \text{ g}}{7,86 \text{ g/cm}^3 \cdot 16,24 \text{ cm}^2 \cdot 40 \text{ d}} \cdot \frac{10 \text{ mm}}{\frac{1 \text{ cm}}{\frac{1 \text{ god}}{365 \text{ d}}}} = 0,677 \text{ mm/god}$$



Slika 25. Grafički prikaz promjena mase čeličnih uzoraka kroz 4 koraka: 1. prije pokretanja eksperimenta, 2. poslije zaustavljanja eksperimenta, 3. nakon mehaničkog uklanjanja korozijskih produkata i 4. nakon kemijskog uklanjanja korozijskih produkata.

5. ZAKLJUČAK

Obradom podataka dobivenih prilikom provođenja eksperimenta utvrđeno je da je najzastupljeniji oblik korozije za nezaštićenu pločicu od ugljičnog čelika jednolika korozija koja se odvijala u vodenoj fazi. Nastalo je puno korozijskog produkta čija je debljina veća na jednoj strani nego na drugoj što je vjerojatno posljedica miješanja. U naftnoj fazi postoje mali, praktički zanemarivi znakovi lokalizirane korozije. Na zraku nije bilo korozijskih oštećenja.

Kod pločice koja je bila pod katodnom zaštitom došlo je do znatno manje korozije. Površinski najzastupljeniji oblik korozije je tanak sloj produkata jednolike korozije koja se odvijala u vodenoj fazi. U naftnoj fazi došlo je do značajnijih i dubljih oštećenja zbog lokalizirane korozije, pretežito na granici nafte i vodene faze. Ovakva oštećenja vjerojatno su posljedica vezanja nečistoća iz nafte na površinu metala. Moguće je da se radi o sulfidima, no to je teško vizualno odrediti jer je boja željezovog (II) sulfida slična boji nafte. Slična oštećenja opažena su i u zračnoj fazi na onim dijelovima koji su bili poprskani naftom prilikom ulijevanja uzorka slojne vode. Osim toga, na zraku nije bilo drugih oštećenja.

Nadalje, izračunato je da brzina korozije uzorka ugljičnog čelika bez katodne zaštite iznosi 0,846 mm/god. Tolika brzina označava jaku koroziju. Uvođenjem katodne zaštite s blagom katodnom polarizacijom, brzina korozije smanjila se na 0,677 mm/god što pokazuje dobar trend. Na kraju svega ostaje za zaključiti da je potrebno provesti daljnja istraživanja na jačem strujnom režimu, tim više što se cijela reakcija katodne zaštite i dalje može nalaziti u području redukcije kisika kao poželjne katodne reakcije.

6. POPIS SIMBOLA

Me – metal

ΔG – promjena Gibbsove energije, J

ΔG^0 – standardna promjena Gibbsove energije, J

$\Sigma G_{\text{produkata}}$ – suma Gibbsovih energija produkata, J

$\Sigma G_{\text{reaktanata}}$ – suma Gibbsovih energija reaktanata, J

R – opća plinska konstanta, J/K mol

T – temperatura, K

K_p – ravnotežna konstanta

z – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta, C/mol

a – aktivitet

a_{oks} – aktivitet oksidansa

a_{red} – aktivitet reducensa

E – elektrodni potencijal, V

E^0 – standardni elektrodni potencijal, V

E_k – potencijal katode, V

E_a – potencijal anode, V

E_{kor} – korozijski elektrodni potencijal, V

E_{oc} – potencijal otvorenog kruga, V

E_{on} – uključni potencijal, V

E_{off} – isključni potencijal, V

j – gustoća struje, A/m²

j_{kor} – gustoća korozijske struje, A/m²

r – brzina korozije, m/god

r_{kp} – brzina korozije kontrolne pločice, m/god

r_{kzp} – brzina korozije katodno zaštićene pločice, m/god

Δm – promjena mase uzrokovana korozijom, g

m_1 – masa uzorka ugljičnog čelika prije pokretanja eksperimenta, g

m_2 – masa uzorka ugljičnog čelika poslije zaustavljanja eksperimenta, g

m_3 – masa uzorka ugljičnog čelika nakon mehaničkog uklanjanja korozijskih produkata, g

m_4 – masa uzorka ugljičnog čelika nakon kemijskog uklanjanja korozijskih produkata, g

ρ – gustoća materijala, kg/m³

S – površina materijala, m²

t – vrijeme, s

7. LITERATURA

1. <https://www.nace.org/Corrosion-Basics/> (pristup 24. svibnja 2018.)
2. <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf> (pristup 24. svibnja 2018.)
3. H. Otmačić Ćurković, Predavanja iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, Zagreb, 2017.
4. D. Doležal, V. Alar, T. Borko, Inhibition of carbon steel corrosion by imidazoline in carbon dioxide saturated oilfield brine solution, *Materialwissenschaft un Werkstofftechnik*, 44 (2013) 626-632
5. A. Groysman, *Corrosion for Everybody*, Springer, 2010., str. 134-145
6. D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, D. Hill, S. Mehta, T. Semerad, *Corrosion in Oilfield Industry*, *Oilfield Review*, 6 (1994) 4-18
7. http://www.evs.anl.gov/publications/doc/ANL_EVS__R09_produced_water_volume_report_2437.pdf (pristup 30. kolovoza 2018.)
8. http://aqwatec.mines.edu/produced_water/intro/pw/ (pristup 30. kolovoza 2018.)
9. X. Wang, J. Xu, C. Sun, M. Yan, Effect of Oilfield Produced Water on Corrosion of Pipeline, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 8656-8667
10. C. Edeleanu, Corrosion Control by Anodic Protection, *Platinum Metals Review* vol. 4, 3 (1960), str. 86-91
11. H. Otmačić Ćurković, Interna skripta za vježbe iz kolegija Konstrukcijski materijali i zaštita, Zagreb, 2008.
12. Pierre R. Roberge, *Cathodic Protection*, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw Hill, SAD, 1999.

8. ŽIVOTOPIS

Filip Raguž [REDACTED] od 2002.-2010. pohađao Osnovnu školu Vladimira Nazora, a od 2010.-2014. Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića.

2014. godine upisao je studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odradio je 2018. godine na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za biomolekularne interakcije i spektroskopiju.