

Karakterizacija metalurškog i petrokemijskog koksa kao punila za anode u sustavu katodne zaštite

Bubaš, Dino

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:540015>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dino Bubaš

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dino Bubaš

**KARAKTERIZACIJA METALURŠKOG I PETROKEMIJSKOG
KOKSA KAO PUNILA ZA ANODE U SUSTAVU KATODNE
ZAŠTITE**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT
2. izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT
3. prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

Diplomski rad izrađen je u tvrtki PA-EL d.o.o. "Katodna zaštita - zaštita ukopanih/uronjenih konstrukcija od korozije" 49214 Veliko Trgovišće, Dubrovčan 33 B.

Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnim savjetima i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se dipl. kem. ing. Krešimiru Kekezu na vodstvu pri vizualizaciji i realizaciji ovog diplomskog rada i svim ostalim zaposlenicima na susretljivosti i pomoći.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji, prijateljima i Ivani B. na svom razumijevanju i podršci tijekom studiranja.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je karakterizacija električnih svojstava dvije vrste koksa (metalurški i petrokemijski) različitog porijekla, te njihovih mješavina, sa svrhom usporedbe zaštitne djelotvornosti koksnog punila za inertne MMO anode u sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom struje. Metalurški koks (MET) je konačni produkt dobiven suhom destilacijom kamenog ugljena u anaerobnim uvjetima, tj. bez pristupa zraka, a petrokemijski koks (PET) se dobiva kao sporedni produkt rafinerijskog procesa toplinskog koksiranja teških ostataka nafte.

Pripremljeni ispitni uzorci 100% MET i 100% PET koksa, te njihovih mješavina s različitim udjelima, 70% MET - 30% PET i 50% MET - 50% PET koksa su obloženi oko četiri MMO anode istih dimenzija i ukopani u zasebna anodna ležišta. Iz pojedinačnih anodnih ležišta anode su spojene s vanjskim izvorom struje, tj. s četiri spojene napojne stanice koje su održavale konstantnu prolaznu istosmjernu struju do anodnih ležišta, izazvavši posljedično različitu degradaciju koksnih punila oko MMO anoda.

Rezultati ispitivanja su pokazali da najbolju djelotvornost zaštite za inertne anode u anodnom ležištu pruža kokсно punilo sa 100% udjelom PET koksa, budući da dvostruko smanjuje otpor rasprostiranja MMO anode s vremenom i dugoročno produljuje vijek trajanja anode, ali za 3,7x višu cijenu od koksnog punila sa 100% udjelom MET koksa koji je udvostručio otpor rasprostiranja MMO anode u anodnom ležištu s vremenom mjerenja, te pokazao najslabije apsorpcijsko svojstvo upijanja vode iz tla. Nasuprot tome, izvrsno zaštitno hidroskopno svojstvo apsorpcije vode iz tla, odnosno, bolju otpornost na degradaciju uslijed konstantne prolazne istosmjerne struje, pokazalo je 100% PET koks punilo prateći vremenske oscilacije u izmjerenim vrijednostima električne otpornosti tla, nudeći tako primarnu površinu za odvijanje anodne reakcije oksidacije C do CO ili CO₂. Mješavine punila dvije vrste koksa s različitim udjelima: 50% MET - 50% PET i 70% MET - 30 % PET koksa su pokazale električna svojstva obje vrste koksa, ali bolju djelotvornost zaštite MMO anode u anodnom ležištu je ipak pokazala mješavina s većim udjelom PET koksa.

Ključne riječi: katodna zaštita, metalurški koks, petrokemijski koks, punilo za MMO anode

SUMMARY

The main purpose of this work is the characterization of electrical properties of two types of coke (metallurgical and petrochemical) of different origin and their mixtures for comparison of the coke coating filler efficiency for inert MMO anodes in the cathode protection system with external current source. Metallurgical coke (MET) is the final product obtained by dry distillation of coal in anaerobic conditions, that is without the access of air, and petrochemical coke (PET) is obtained as a secondary product of the refinery process of heat coking of heavy petroleum residues.

Prepared test samples of 100% MET and 100% PET coke and their mixtures with different proportions, 70% MET - 30% PET and 50% MET - 50% PET coke encased four MMO anodes of same dimensions and are buried in separate anode reservoirs. Anodes with an external source of current are connected from the individual anode deposits, that is with four connected power stations which maintained constant direct current to the anode reservoirs, causing the consequent degradations of coke fillers around the MMO anodes.

The test results showed that the best protection efficiency for an inert anode in an anodised bed provides a coke filler with 100% PET coke since it doubles the grounding resistance of an anode MMO over time and prolongs the longevity of the anode, but at a 3.7x higher price than coke fillers with 100% MET coke content, which doubled the grounding resistance of the MMO anode in the anode reservoir with the time of measurement and showed the lowest absorption of soil water. In contrast, the high water absorption from the ground, i.e., better resistance to degradation due to the constant transient direct current, showed 100% PET coke filler following the time oscillation in the measured electrical resistance of the soil, thus providing a primary surface for conducting the anode oxidation reaction C to CO or CO₂. Mixed fills of two types of coke: 50% MET - 50% PET and 70% MET - 30% PET coke showed the electrical properties of both types of coke, but improved efficacy of the MMO anode protection in the anode reservoir has nevertheless shown a mixture with a higher proportion of PET coke.

Key words: cathodic protection, metallurgical coke, petrochemical coke, MMO anodes filler

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Korozija.....	2
2.2. TEHNIKE ZAŠTITE OD KOROZIJE	3
2.2.1. Tehnika zaštite od korozije obradom korozivne sredine	3
2.2.2. Tehnika zaštite od korozije prevlakama	4
2.2.3. Tehnike elektrokemijske zaštite od korozije	5
2.3. KATODNA ZAŠTITA	7
2.3.1. Uvjeti korozije za primjenu katodne zaštite	7
2.3.2. Elektrokemijske osnove katodne zaštite.....	8
2.3.3. Kriterij zaštitnih potencijala	10
2.3.4. PODJELA TEHNIKA KATODNE ZAŠTITE	11
2.3.4.1. Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom	11
2.3.4.2. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje	13
2.4. ANODNO LEŽIŠTE.....	17
2.4.1. Izvedba anodnog ležišta	17
2.4.2. Kontinuirano horizontalno anodno ležište.....	18
2.4.3. Vertikalno anodno ležište s pojedinačnim anodama	18
2.4.4. Duboko anodno ležište	19
2.4.5. Mjerenje električne otpornosti tla.....	20
2.4.6. Otpor rasprostiranja anode i anodnog ležišta	22
2.5. PUNILO ZA ANODE	26
2.5.1. Koks.....	26
2.5.2. Metalurški (MET) koks	29
2.5.3. Petrokemijski (PET) koks.....	30

2.5.4. Koksno punilo za anode	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	34
3.1. Priprema MMO anoda.....	34
3.2. Priprema koksnog punila.....	35
3.3. Priprema anodnog ležišta	36
3.4. Shema sustava katodne zaštite.....	39
4. REZULTATI I RASPRAVA	40
5. ZAKLJUČAK	51
6. POPIS SIMBOLA.....	52
7. LITERATURA.....	53
8. ŽIVOTOPIS	56

1. UVOD

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.

Katodna zaštita je jedna od najprimjenjivijih elektrokemijskih tehnika zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na zaštiti metalne konstrukcije katodnom polarizacijom na potencijal kod kojeg proces otapanja metala prestaje ili se odvija prihvatljivo malom brzinom tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala prema negativnijim vrijednostima od korozijskog potencijala. Jedan od načina katodne zaštite je pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje, zaštita metalne konstrukcije spajanjem na negativni pol istosmjerne struje, čime se postiže da je štice metalne konstrukcije katoda. Za ovaj način zaštite primjenjuju su anode otporne na koroziju i inertne na tijek anodne struje, uz dugi vijek trajanja. Vijek trajanja inertnih anoda produljuje se oblaganje koksnom posteljicom u anodnom ležištu, budući da koks smanjuje prijelazni otpor prolasku zaštitne struje s anode u elektrolit tj. smanjuje otpor rasprostiranja anode, te povećava efektivnu površinu anode za izmjenu naboja i time osigurava stabilnost cijelog sustava anodnog ležišta. Također, poroznost koksnog granulata omogućuje prozračnost anodnog ležišta, tj. odvođenje razvijenih plinova i kao hidroskopna čvrsta tvar apsorbira vlagu iz tla što za posljedicu ima povećanje električne vodljivosti elektrolita u blizini anode.

Metal - metalni oksid (MMO) anode su inertne anode koje se sastoje od metalnog supstrata na koji je nanoseno više slojeva metalnih oksida (Ti supstrat s TaO_x - IrO_x slojevima metalnih oksida). Slojevi metalnih oksida su nanijeti elektrokemijskim ili termičkim postupkom u kontroliranom okolišu prije polaganja anoda u elektrolit pa one ne ovise o formiranju zaštitnog sloja uslijed anodne polarizacije. Titanove anode s miješanim slojem metalnih oksida imaju malu potrošnju s vremenom i velike radne gustoće struje, dugovječne su i lagane te mogu biti različitih oblika pa su dugoročno vrlo ekonomične te uz ferosilicijske anode su najprimjenjivije inertne anode u sustavu aktivne katodne zaštite.

U ovom radu ispitivanja su provedena na terenu primjenom tehnike katodne zaštite s vanjskim izvorom konstantne istosmjerne struje, galvanostatski, na četiri zasebno ukopane MMO inertne anode istih dimenzija ($L = 0,10$ m i $d = 0,025$ m) u tlu, obložene koksnim posteljicama (100% metalurški i 100% petrokemijski koks) te njihovim mješavinama (70% metalurški - 30% petrokemijski i 50% metalurški - 50% petrokemijski koks) u svrhu karakterizacije električnih svojstava punila za anode u sustavu katodne zaštite.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

Korozijski procesi predstavljaju pretvaranje i degradiranje velikog broja uporabnih metalnih materijala u nekorisne spojeve. Jedni su od najštetnijih pojava redoks reakcija u okolišu što se odražava negativno na primarnu namjenu metala. Mehanizam korozijskog procesa sastoji se od najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje ne utječu jedna na drugu, ali su međusobno povezane i odvijaju se istodobno na metalnoj površini, što u interakciji s okolinom uzrokuje da metal oksidira (anodna reakcija), a tvar iz okoline reducira (katodna reakcija). Na taj način su korozija i okoliš međusobno povezani i mijenjaju jedno drugo. Korozijski proces čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, a to su ioni, soli, oksidi i hidroksidi predstavljajući spontani proces koji se ne može spriječiti, već se može samo usporiti. S termodinamičkog stajališta, prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i uz oslobađanje energije prijeđu u stabilnije stanje, stanje niže energije, tj. vezano stanje. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije. Korozijski proces je ireverzibilan proces i suprotan je pirometalurškim procesima proizvodnje metala iz ruda koji zahtijevaju ulaganje energije.

Korozija smanjuje uporabnu vrijednost metala, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, ekološke katastrofe, propadanje kulturne baštine te ugrožava zdravlje ljudi [1,2].

Ekonomski utjecaj korozije je velik i raste s napretkom industrijalizacije sve češćom primjenom skupih i rijetkih metala osjetljivih na koroziju. Za uklanjanje i popravak oštećenja uzrokovanih korozijom potrebno je puno novaca, stoga su postupci primjene suvremene tehnologije zaštite od korozije od velikog značaja. Tehnike zaštite metalnih materijala od korozije, najčešće primjenjive u kombinaciji [3]:

- 1.** zaštita obradom korozijske sredine (uklanjanje aktivatora i primjena inhibitora)
- 2.** zaštita prevlakama
- 3.** elektrokemijska zaštita (katodna i anodna)

2.2. TEHNIKE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Metalni konstrukcijski materijali i njihove legure u okolišu pod utjecajem atmosferilija (O_2 iz zraka, H_2O iz vlage ili elektrolita, agresivnih Cl^- iona iz morskog aerosola) stvaraju korozijske produkte (okside, hidrokside, sulfide, karbonate) tj. prirodne spojeve u kojima je metal u vezanom, prirodnom stanju. U nekim slučajevima ovi korozijski produkti mogu predstavljati prirodnu zaštitnu barijeru („*patina*“ $CuCO_3 \times Cu(OH)_2$) daljnjem razvoju korozije, dok se u većini slučajeva korozija nastavlja i u prisutnosti korozijskih produkata pa je potrebno aktivnom intervencijom usporiti njen razvoj primjenom različitih suvremenih tehnika zaštite od korozije [4].

2.2.1. Tehnika zaštite od korozije obradom korozijske sredine

Brzina korozije metalnih konstrukcija se u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju može smanjiti obradom korozijske sredine. Ova metoda zaštite primjenjuju se za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora te cisterni za držanje ili transport kiselina i drugih agresivnih otopina. Smanjenje korozivnosti vanjske sredine se provodi na dva načina: uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u korozivnu sredinu [3].

Inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje dodane u malim koncentracijama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Brzina korozije, B_k izražena u mjernoj jedinici $\mu m/god$ do 25 predstavlja vrlo slabu koroziju u sustavima u kojima ne smije biti onečišćenja proizvoda korozijskim produktima. Brzina korozije do 250 $\mu m/god$ predstavlja slabu koroziju karakterističnu za procesnu opremu tankih stijenki, a do 500 $\mu m/god$ srednje slabu koroziju što je i najčešći zahtjev kod kemijske opreme. Brzina korozije, B_k do 1250 $\mu m/god$ i više je primjer jake i ekstremno jake korozije koja se rijetko može prihvatiti, osim kod opreme debelih stijenki gdje je kontrolirano onečišćenje proizvoda. Inhibitori se dodaju povremeno ili kontinuirano u zatvorene ili iznimno u otvorene sustave [1].

Prema kemijskom sastavu inhibitori su anorganski ili organski spojevi. Prema osnovnim obilježjima to su ionski, molekularni spojevi. Adsorbiraju se na površinu korodirajućeg metala slabim elektrostatskim van der Waalsovima ili jakim kemijskim vezama.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitore dijelimo na anodne, katodne i miješane, prema tome usporavaju li ionizaciju metala (anodnu reakciju), depolarizaciju (katodnu reakciju) ili oba procesa.

Anodni inhibitori kao oksidativne tvari sprječavajući ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona: kromati (CrO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-), molibdati (MoO_4^{2-}), volframati (WO_4^{2-}) i vanadati (VO_3^-) koji u otopinama s $\text{pH} = 5 - 9$ prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje snažno usporavajući proces korozije. Takvi se inhibitori često nazivaju „*opasni*” jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu već dolazi do povećanja omjera katodnih i anodnih površina, pa se na preostalim anodnim mjestima korozija odvija većom brzinom nego u sustavima bez inhibitora što dovodi do jamičaste korozije. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na - silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata.

Katodni inhibitori izravno usporavaju katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka, koriste se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu „*opasni*” [5].

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, tj. i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnog monosloja, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar - agar, škrob, tanin, K - glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani) i sulfidi [1,5].

2.2.2. Tehnika zaštite od korozije prevlakama

Najveći dio metalnih konstrukcija (više od 80%) izložen je atmosferskom korozijskom djelovanju. Najčešće se zaštićuju organskim premazima. Premazi se nanose u zaštitne, dekorativne ili obje svrhe. Sustav zaštite premazom se obično sastoji od temeljnog sloja i jednog ili više pokrivnih slojeva, od kojih svaki ima svoju ulogu. Osnovni cilj nanošenja premaza je razdvajanje metalne podloge i okoliša.

Zaštitno djelovanje premaza je višestruko: premaz povećava električku otpornost u krugu anode i katode korozijskog članka na površini metalne konstrukcije, povećava otpor difuziji kisika prema površini metala i time usporava katodnu reakciju te usporava difuziju metalnih iona od aktivnih mjesta na površini metala tj. usporava anodnu reakciju [1].

Prije zaštite metala prevlakama potrebno je dobra priprema njegove površine. S površine je potrebno ukloniti nečistoće kao što su produkti korozije ili masnoće. Postupci pripreme površine prije zaštitnog prevlačenja su: mehanički (brušenje, četkanje i mlazom abraziva (sačmarenje i pjeskarenje)), kemijski (dekapiranje kiselinama i lužinama), elektrokemijski (elektrokemijsko nagrizanje i poliranje) i odmašćivanje. Nakon pripreme površine na metal se nanose prevlake koje mogu biti metalne, anorganske (metalne i nemetalne) i organske koje predstavljaju fizičku barijeru difuziji agresivnih iona klorida, kisika i vode [3].

Najprimjenjivnije prevlake su organski premazi. Organski premazi su disperzije pigmenta, punila, aditiva i otapala u matrici veziva, najčešće na polimernoj osnovi, koje je ujedno i najvažnija strukturna komponenta svakog dobrog zaštitnog premaza. Vezivo čini opnu premaza, otapalo otapa vezivo i smanjuje viskoznost, dok netopljivi praškovi (pigmenti i punila) daju nijansu, poboljšavaju reološka svojstva i čine premaze neprozirnim [2].

Postoji više klasifikacija premaza. Premazi se klasificiraju kao jednokomponentni (1K) ili dvokomponentni (2K). Prema normi ISO 12944 - 5, zavisno o trajnosti zaštite, premazi mogu biti: kratkotrajni - do 5 godina, srednje trajni - 5 do 10 godina i dugotrajni - 10 do 20 godina. Ovisno o načinu sušenja (očvršćivanja) premaza, dijele se na: konvertibilne, koji očvršćuju oksidacijom ili polimerizacijom pri čemu nastaje ireverzibilno umrežen sloj netopljiv u otapalu, te na nekonvertibilne koji se suše isparavanjem otapala i nakon nanošenja ne prolaze znatnije kemijske promjene [1,2].

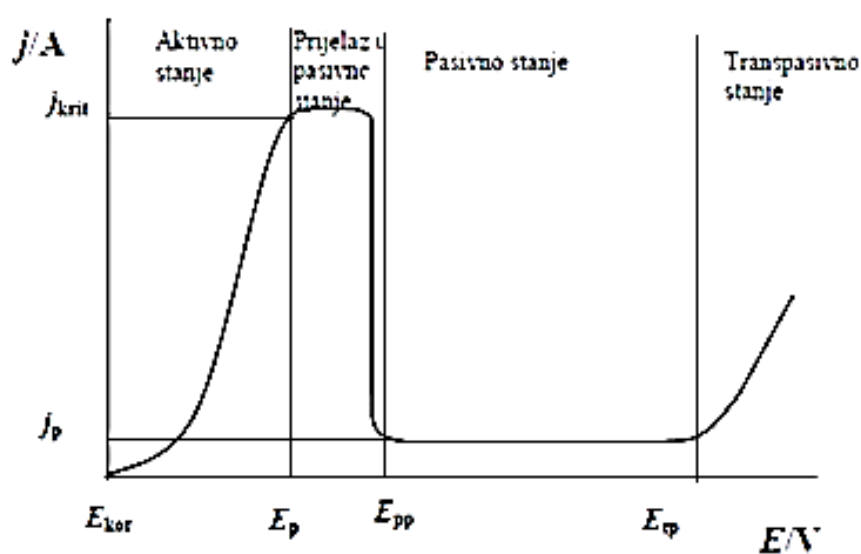
2.2.3. Tehnike elektrokemijske zaštita od korozije

Elektrokemijske tehnike zaštite od korozije upotrebljavaju se za zaštitu ukopanih i uronjenih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje zaštitom premazima ili ona nije dovoljna, pa se metode zaštite često kombiniraju za zaštitu npr: cjevovoda (vodovodi, naftovodi i plinovodi), plovila i uronjenih morskih metalnih objekata, naftnih rezervoara, bojlera za toplu vodu, izmjenjivača topline, te različitih uređaja u kemijskoj industriji, građevini i strojarstvu. Temelje se na polarizaciji štícene metalne konstrukcije, a ovisno o načinu polarizacije elektrokemijska zaštita može biti anodna i katodna [3,6].

2.2.3.1. Anodna zaštita

Anodna zaštita metala postiže se na način da se korozijski potencijal metala pomakne prema pozitivnijim vrijednostima potencijala, u područje pasivnog stanja. Pasivno stanje je privremeno stanje povećane korozijske otpornosti neplemenitih metala (npr. Cr, Fe, Ni, Al) ili legura, uzrokovano usporavanjem anodnog dijela procesa.

Za razliku od aktivnog stanja, pasivno stanje karakteriziraju pozitivniji potencijali, bliski potencijalima plemenitih metala. Općenito, pasivnim se naziva metal koji ne ulazi u kemijsku reakciju. Proces pasiviranja metala može se prikazati krivuljom anodne polarizacije neplemenitog metala na slici 1.



Slika 1. Krivulja anodne polarizacije pasivirajućeg metala [1]

Anodnom polarizacijom neplemenitog metala od korozijskog potencijala E_{kor} , prema pozitivnijim potencijalima raste gustoća struje otapanja metala do maksimuma j_{krit} , kod potencijala pasiviranja E_p , kada počinje stvaranje zaštitnog sloja na metalu. Struja opada sve do uspostave pasivnog sloja na cijeloj površini metala kod potencijala potpunog pasiviranja E_{pp} . U pasivnom stanju, struja je neovisna o potencijalu i zadržava vrijednost j_p tj. gustoću struje potpunog pasiviranja sve do potencijala transpasivnog stanja E_{tp} . U transpasivnom stanju odvija se reakcija oksidacije metala uz razvijanje kisika, zajedno s oštećenjem zaštitnog sloja pa struja otapanja metala ponovno raste [1].

Pasivnost se postiže anodnom polarizacijom na dva načina. Anodna zaštita ostvaruje se spajanjem metalnih konstrukcija s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje ili s metalom, tj. katodnim protektorom, čiji je elektrokemijski potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. U oba slučaja, štićene metalne konstrukcije se ponašaju kao anode.

Za čelik se kao katodni protektori mogu koristiti plemeniti metali (Pt, Pd, Ag, Cu) ili grafit. Tako formirane anode se u početku otapaju, a kasnije dolazi do njihovog pasiviranja. Period otapanja metala treba biti što kraći kako bi se što prije stvorio zaštitni sloj. Anodna zaštita ima ograničenu oblast primjene i susreće se samo u nekim specijalnim slučajevima. Najčešće se primjenjuje za zaštitu čeličnih konstrukcija u jakoj oksidacijskoj sredini (npr. H_2SO_4) u kojoj nisu prisutni ioni koji djeluju kao aktivatori. Pri anodnoj zaštiti prijete opasnost da se polarizacijskim naponom prijeđe gornja granica iznad koje dolazi do razaranja formiranog zaštitnog sloja i razvoja intenzivne korozije metala [6].

2.3. KATODNA ZAŠTITA

2.3.1. Uvjeti korozije za primjenu katodne zaštite

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih elektrokemijskih metoda zaštite metala od korozije. Po svojoj djelotvornosti ubraja se u tehnike zaštite sa stupnjem pouzdanosti do 95%. Katodnom zaštitom mogu se uspješno štiti i neizolirane tj. gole metalne konstrukcije, ali se ekonomičniji rezultati postižu u kombinaciji s kvalitetnom izolacijskom prevlakom, organskim premazom. Na taj se način troši znatno manje električne energije i postiže se bolja distribucija zaštitne struje. Struja se troši samo na mjestima oštećenja izolacije koja neminovno postoje kod svake vrste zaštite [2,6].

Princip rada katodne zaštite vrlo je jednostavan, a proizlazi iz osnovnog mehanizma korozije. Do korozije metala može doći samo ako su ispunjena tri osnovna uvjeta:

1. da postoji razlika elektrodnih potencijala između anode i katode
2. da postoji električna veza između anode i katode
3. da postoji elektrolit u kojem su ukopane/uronjene anoda i katoda

Eliminiranjem bilo kojeg od ovih uvjeta eliminira se i mogućnost korozije. Ako se radi o ukopanom cjevovodu, uvijek su ispunjena sva tri uvjeta pa je korozija neminovna. Naime, konstrukcije su metalne i spajaju se uglavnom zavarivanjem, pa postoji električni kontinuitet što nalaže uvjet br. 2. Iz brojnih razloga (diferencijalna aeracija, vlaga u tlu, nehomogeno tlo, pH tla, defekti u materijalu konstrukcije) dolazi do razlike elektrodnih potencijala, tj. pojave anodnih i katodnih mjesta duž trase konstrukcije pa je ispunjen i uvjet br. 1. U tlu u kojem je položen npr. cjevovod, uvijek postoji određena količina vlage, pa se svako tlo može smatrati elektrolitom i time je ispunjen 3. uvjet korozije.

2.3.2. Elektrokemijske osnove katodne zaštite

Katodna zaštita je elektrokemijska tehnika zaštite metalnih konstrukcija od korozije koja se zasniva na katodnoj (negativnoj) polarizaciji štice konstrukcije na potencijale pri kojima na cijeloj površini konstrukcije nastaje višak elektrona koji ubrzavaju katodnu reakciju, a usporavaju ili sprječavaju anodnu reakciju, tj. koroziju. Katodnom zaštitom se uklanja razlika elektrodnih potencijala između anodnih i katodnih mjesta na površini metala koji se štiti. To je iskustveno provjerena i pouzdana tehnika zaštite od korozije koja ostvaruje odlične rezultate, ali samo ako je pravilno dimenzionirana, postavljena i održavana [7].

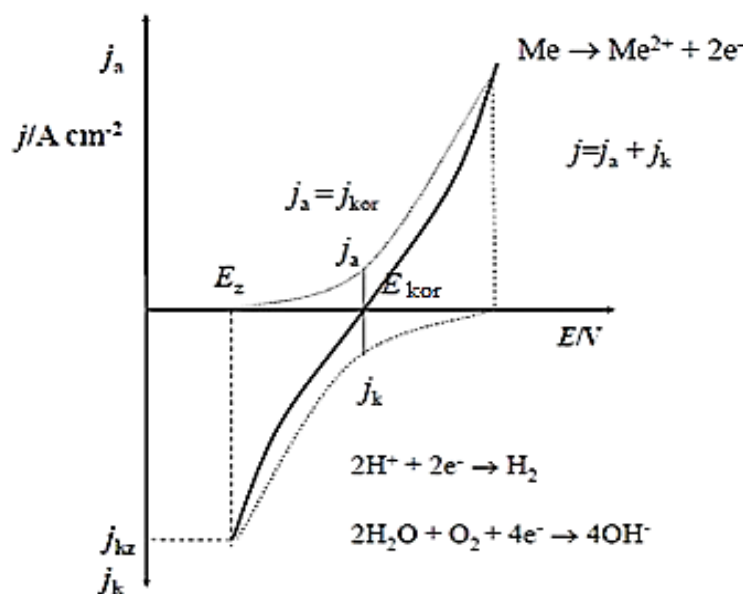
Projektiranjem sustava katodne zaštite uspostavlja se razlika elektrodnih potencijala između ukopane/uronjene, inertne ili galvanske anode (ovisno o načinu primjene sustava katodne zaštite), uvedene u sustav zaštite koja štiti, te metala koji se zaštićuje, budući da je potencijal anode negativniji od potencijala štice metalnog objekta. Također, u sustav katodne zaštite se uvodi i referentna elektroda, najčešće Cu/CuSO₄ u odnosu na koju se mjeri zaštitni potencijal štice metalne konstrukcije s kojom se ujedno i zatvara strujni krug. Dakle, katodna zaštita moguća je samo onda kada su konstrukcija koja se želi zaštititi i pomoćna (galvanska ili inertna) elektroda istovremeno i u električnom i u elektrolitnom kontaktu. Električni kontakt konstrukcije i anode ostvaruje se metalnim vodičima, a elektrolitni kontakt elektrolitom. Tok elektrona traje sve dokle između dva metala postoji razlika potencijala. To znači da se u sustavu katodne zaštite mora osigurati kontinuirani izvor elektrona prema metalu koji se želi zaštititi što se postiže ili električnim kontaktom dva metala različite plemenitosti ili spajanjem na vanjski izvor istosmjerne struje [7,8].

Korozijski proces je u većini slučajeva elektrokemijski proces, a to znači da odvijanje reakcije na granici faza metal/elektrolit uključuje izmjenu elektrona na površini metala s ionima u elektrolitu. Elektroni oslobođeni u anodnoj troše se u katodnoj reakciji budući da se te reakcije odvijaju simultano.



U obje reakcije sudjeluju elektroni pa se brzina odvijanja tih reakcija, tj. broj elektrona u jedinici vremena može mjeriti kao električna struja I/A , a podijeljena s površinom katode P_k dobiva se gustoća struje j/Am^{-2} u ovisnosti o elektrodnom potencijalu metala, E/V [8].

Katodna zaštita se temelji na održavanju štice metala u imunom stanju pri potencijalima nižim od korozivnog E_{kor} , kada metal ne korodira, što prikazuje polarizacijska krivulja.



Slika 2. Polarizacijska krivulja [3]

Na slici 2. prikazane su parcijalna anodna krivulja otapanja metala i parcijalna katodna krivulja redukcije O_2 i H^+ iona tj. razvijanje H_2 . Kod jednakih brzina anodnog otapanja metala j_a i katodne reakcije redukcije (O_2 ili H^+ iona) j_k , na metalu se uspostavlja korozivni potencijal E_{kor} , a ukupna gustoća struje j , jednaka je nuli. Održavanje metala na bilo kojem drugom potencijalu od korozivnog E_{kor} , zahtjeva dovod elektrona na ili odvođenje elektrona od metalne površine. Brzina anodnog otapanja metala j_a , kod korozivnog potencijala E_{kor} , odgovara brzini korozije metala j_{kor} .

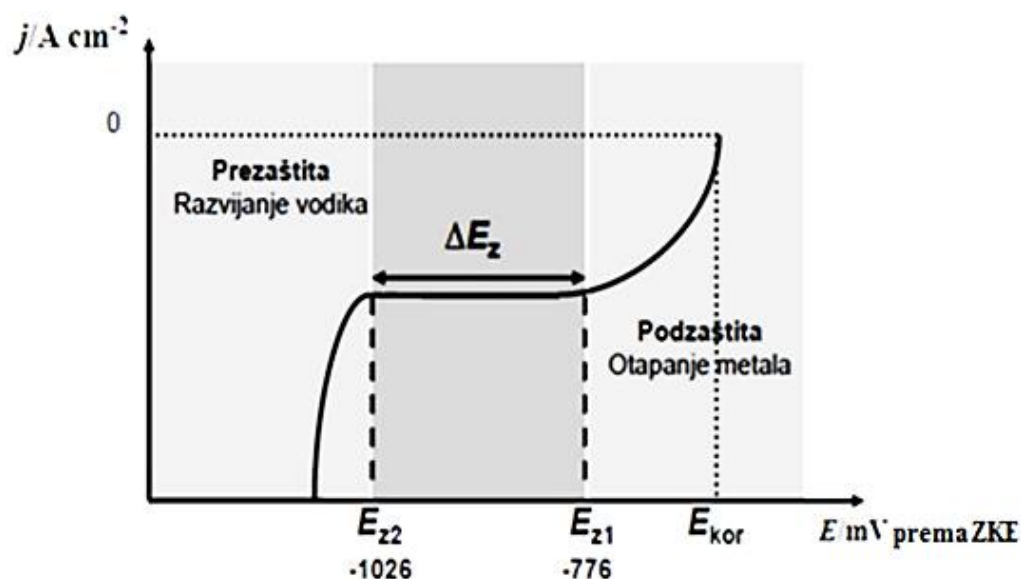
Povećanjem katodne polarizacije brzina otapanja metala se smanjuje. Najmanja gustoća zaštitne struje j_{kz} , za sprječavanje korozije metala tj. kod koje je anodna struja j_a , jednaka nuli je gustoća struje katodne zaštite. Ova gustoća struje je veća od gustoće katodne struje j_k , pri korozivnom potencijalu E_{kor} [3].

Brzina sporije reakcije određivat će ukupnu brzinu procesa korozije što ovisi o stanju metalne površine koja će utjecati na oblik parcijalnih j - E polarizacijskih krivulja te shodno tome određivanje mjerodavnog korozivnog potencijala, E_{kor} . Ukoliko anodna reakcija otapanja metala ima veću gustoću struje j_a od gustoće struje katodne reakcije redukcije j_k , tada katodna reakcija određuje brzinu procesa, a ako je gustoća struje reakcije otapanja metala j_a , manja od gustoće struje reakcije redukcije j_k , tada anodna reakcija određuje brzinu korozije.

2.3.3. Kriterij zaštitnih potencijala

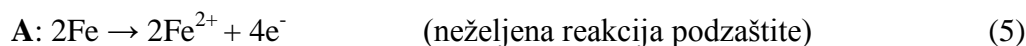
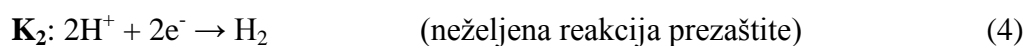
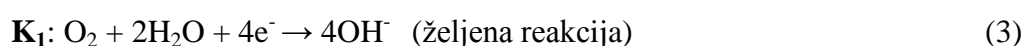
Mjerenjem katodne polarizacijske krivulje za metal koji se štiti, dobiva se krivulja kao mjerilo zaštite iz koje se može odrediti područje zaštitnih potencijala. Djelotvorna zaštita postiže se ako je konstrukcija katodno polarizirana na vrijednosti elektrodnog potencijala koji se nalaze unutar intervala zaštitnih potencijala, ΔE_z .

U slučaju čelika, najčešće se za uzima da je $E_{z1} \approx -776$ mV prema zasićenoj kalomel referentnoj elektrodi (ZKE). Također, ponekad se koristi kriterij prema kojem se uzima da E_{z1} odgovara potencijalu koji je za 200 mV negativniji od korozijskog E_{kor} . Za djelotvornu zaštitu, potrebno je da se konstrukcija polarizira na negativnije vrijednosti elektrodnog potencijala od potencijala E_{z1} , jer se pri pozitivnijim vrijednostima odvija reakcija otapanja metala tj. ostvaruje se podzaštita. Kod negativnijih elektrodnih potencijala od E_{z2} , katodni proces nije samo redukcija O_2 već i razvijanje H_2 pri čemu dolazi do difuzije H_2 u metal što dovodi do oštećenja samog metala, tj. pojave vodikove krtosti ili mjehurenja prevlake koja je nanosena na metal pa se postiže prezaštita. U slučaju čelika, najčešće vrijedi da je $E_{z2} \approx -1026$ mV prema referentnoj zasićenoj kalomel elektrodi (ZKE) što prikazuje slika 3. [1,3,4].



Slika 3. Katodna polarizacijska krivulja za čelik [1]

Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini katode (Fe):



2.3.4. PODJELA TEHNIKA KATODNE ZAŠTITE

U praksi se upotrebljavaju dva postupka primjene katodne zaštite:

1. katodna zaštita u kojoj se metalna konstrukcija štiti katodnom polarizacijom pomoću *vanjskog izvora istosmjernje struje*
2. katodna zaštita u kojoj se štice metalna konstrukcija katodno polarizira kontaktom neplemenitim metalom, tj. *galvanskom anodom (žrtvovanim protektorom)*

Između dva primjenjiva postupka katodne zaštite nema bitne teorijske razlike jer se oba temelje na istim elektrokemijskim osnovama. Izbor sustava katodne zaštite se razmatra pojedinačno za svaki slučaj, uzimajući u obzir ekonomske čimbenike, tehničke i izvedbene mogućnosti te temeljne prednosti i nedostatke oba postupka [3].

Katodno se mogu štiti vanjske površine ukopanih, podvodnih ili uronjenih metalnih konstrukcija, te unutarnje površine raznih konstrukcija koje sadrže korozivni elektrolit. Uobičajena je praksa da se kod stacionarnih objekata (npr. naftovodi, plinovodi, rezervoari), primjenjuje zaštita s vanjskim izvorom struje, dok se galvanske anode montiraju na pokretnim objektima (brodovi, ploveći dokovi) i mjestima gdje prijeti opasnost od požara ili eksplozije (npr. trafostanice, dalekovodi, bojleri za toplu vodu, cisterne za gorivo i platforme) [8].

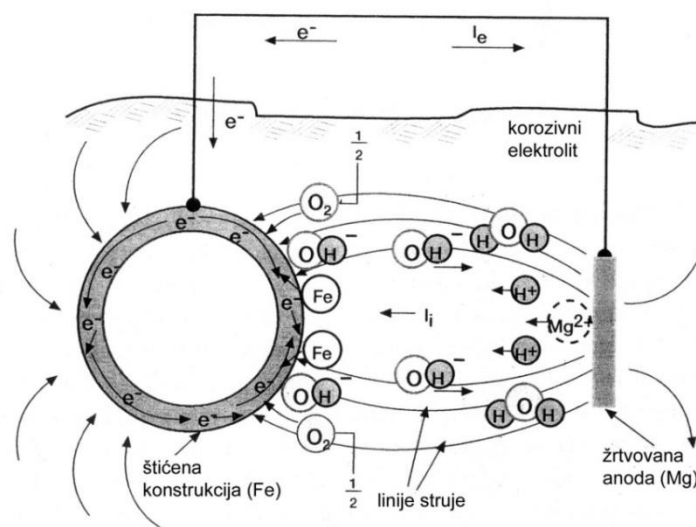
2.3.4.1. Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom

Tehnika katodne zaštite s galvanskom (žrtvovanom) anodom temelji se na izravnom električnom kontaktu dva metala različitih elektrodnih potencijala uronjena ili ukopana u isti korozivni elektrolit. Ovakav sustav je s elektrokemijskog stajališta sličan galvanskom članku zbog povezanosti štice katode i galvanskog protektora, tj. žrtvovane anode koja se s vremenom troši u svrhu zaštite plemenitijeg metala od korozije s kojim je povezana, bez potrebe napajanja iz vanjskog izvora.

Što je metal manje plemenitiji, tj. elektronegativnijeg potencijala, to će imati veću tendenciju otpuštanja kationa. Takav metal postaje još više negativan i sve više se troši. Manje plemenitiji metal galvanskog para, tj. elektropozitivnijeg potencijala, postat će pretežno ili u cijelosti anoda i biti će anodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozivnom okolišu. Suprotno, što je metal plemenitiji, to ima manju tendenciju otpuštanja pozitivnih iona. Plemenitiji metal galvanskog para postat će pretežno ili u cijelosti katoda i biti će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozivnom okolišu.

Zaštita je ostvarena na temelju razlike korozijskih potencijala u vanjskom strujnom krugu zbog čega između elektroda električnim kontaktom teče električna struja, a kroz elektrolit ionska struja. U elektrolitu ne postoje slobodni nosioci naboja tj. elektroni, već kationi i anioni koji vode struju, pa je ionska struja kroz elektrolit jednaka struji u vanjskom strujnom krugu. Dakle, sustav je taj koji sam sebi predstavlja izvor struje, prikazano na slici 4.

Kako je dogovoreno, smjer ionske struje suprotan je toku elektrona, pa u elektrolitu struja teče od anode prema katodi. Struja koja teče između anode i katode ubrzava otapanje tj. koroziju anode pa se žrtvovana anoda mora s vremena na vrijeme zamijeniti [3,6,8].



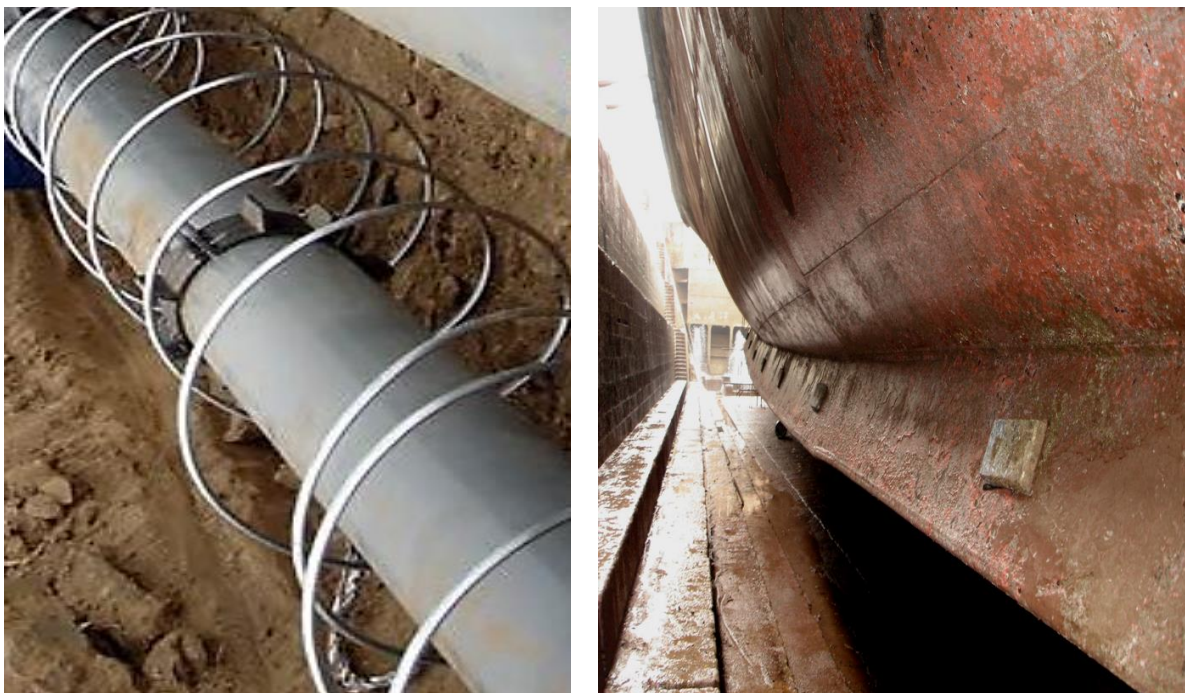
Slika 4. Katodna zaštita cjevovoda u tlu galvanskom anodom [8]

Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini katode (Fe) i anode (npr. Mg) su:



Jakost zaštitne struje pri zaštiti anodnim protektorom ovisi o razlici elektrodnih potencijala i na granici faza plemenitijeg metala od kojeg je načinjena konstrukcija koja se zaštićuje i žrtvovane anode, te o električnom otporu elektrolita. Djelotvorna zaštita se postiže većom razlikom potencijala između metala koji se štiti i anodnog protektora. U tu svrhu se odabiru anode, metali sa što negativnijim standardnim elektrodnim potencijalom, (Mg, Al i Zn protektori) u odnosu na isti od željeza ili čelika, a vodljivost elektrolita u kojem su elektrode ukopane se može dodatno povećati dodatkom soli. Uređaj za zaštitu galvanskom anodom sadrži anodni protektor, ugrađen na određenoj udaljenosti od objekta koji se štiti, te kabele i mjerni sustav za kontrolu zaštite.

Žrtvovane anode se postavljaju u ležište pojedinačno ili u grupama što bliže objektu koji štite zbog smanjenja otpora rasprostiranja anode, ali i električne otpornosti elektrolita. U vodenom mediju, galvanske anode se postavljaju izravno na konstrukciju zavarivanjem ili lemljenjem, a u tlu se ukopavaju na udaljenosti od 3 do 4 m od objekta i na dubini od 2 do 4 m ili se u obliku tanke metalne žice omotaju duž trase šticeog cjevovoda, prikazano na slici 5 [3,8].



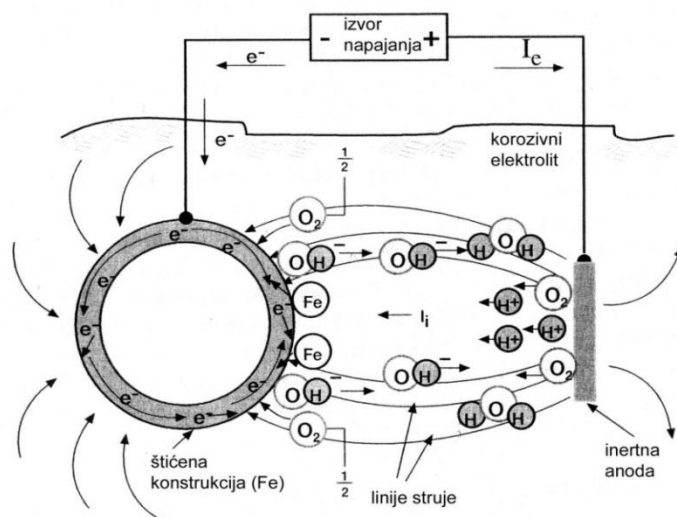
Slika 5. Mg protektor za zaštitu cjevovoda [9] i Zn protektor za zaštitu broda [10]

Prednosti tehnike zaštite su: jednostavnost instalacije i neovisnost sustava zaštite o izvoru struje, manja potreba nadzora izvedbene tehnike zaštite kao i racionalnija potrošnja te iskoristivost zaštitne struje. Nedostaci tehnike zaštite su: relativno male zaštitne struje, neprimjenjivost u okolišu s većim otporom elektrolita (suho tlo ili pijesak), te zagađivanje okoliša korozivnim produktima uslijed nepovratnog trošenja protektora i potreba za povremenom zamjenom iste [3,6].

2.3.4.2. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje

Tehnika katodne zaštite s vanjskim izvorom struje se temelji na zaštiti metalnih konstrukcija u tlu, morskoj vodi i u drugim korozivnim sredinama primjenom vanjskog izvora (napojna stanica, transformator - ispravljački uređaj) kojim se regulacija i kontrola zaštite provodi na dva načina: konstantnim potencijalom (potenciostatskom metodom) ili konstantnom strujom (galvanostatskom metodom). Kao izvor struje služi ispravljač koji izmjeničnu, AC struju, pretvara u istosmjernu, DC. Ta istosmjerna struja je zaštitna gustoća struje j_z , koja pomiče potencijal šticeog metala prema vrijednostima zaštitnog potencijala, E_z .

Sustav katodne zaštite sa vanjskim izvorom struje se uspostavlja na način da se metalna konstrukcija i inertna anoda urone/ukopaju u isti elektrolit, te se štice metal spaja na negativni pol vanjskog izvora struje, a inertna anoda na pozitivni pol [11,12]. Istosmjerna struja, dobivena iz napojne stanice teče preko inertne anode u elektrolit i iz elektrolita na konstrukciju koja se štiti. Budući da je zaštitni potencijal E_z , kriterij katodne zaštite, povremeno se mjeri potencijal između konstrukcije i referentne Cu/CuSO₄ elektrode na tlu. Takvom provedbom katodne zaštite na granici faza metal/elektrolit uspostavlja se razlika elektrodnih potencijala pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na inertnoj anodi. Gibanje elektrona u vanjskom strujnom krugu uzrokuje tok električne struje, a kroz elektrolit paralelno teče ionska struja nošena kationima i anionima, prikazano na slici 6.



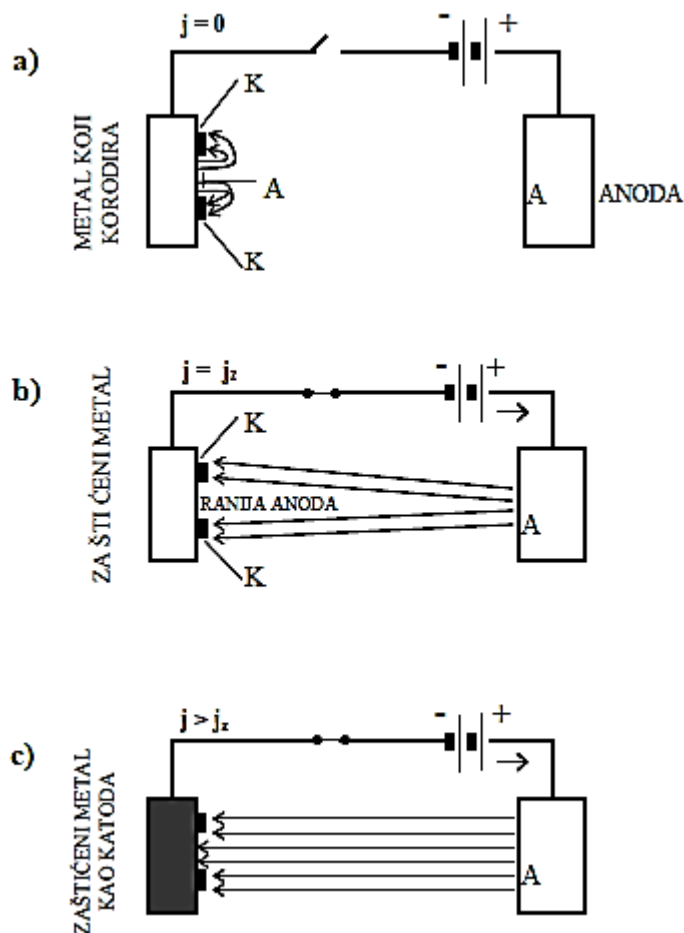
Slika 6. Katodna zaštita cjevovoda u tlu s vanjskim izvorom struje [8]

Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini katode (Fe) i inertne anode su:



Kada se površina štice konstrukcije djelotvorno zaštiti iz vanjskog izvora, tj. katodno polarizira, metalni objekt postaje katoda u nastalom korozijskom članku i zaštićen je od korozije jer se tada povećava koncentracija elektrona koji će ubrzati odvijanje željene katodne reakcije redukcije O₂ (3,8), blokirajući neželjenu reakciju razvijanja H₂ (4) na štice konstrukciji i u konačnici zaustavljajući time brzinu anodne reakcije korozije metala, Fe (5). Anoda je od inertnog materijala pa se ne otapa, nego se na njoj odvija oksidacija H₂O (9) [13,14].

Kriteriji katodne zaštite su zaštitni potencijal E_z i zaštitna gustoća struje j_z . Veličine ovih kriterija teorijski proizlaze iz polarizacijskih krivulja $j-E$, ali se izmjerene vrijednosti znatno razlikuju u različitim uvjetima korozivnosti okoliša i samom izvedbom sustava katodne zaštite.



Slika 7. Prikaz djelovanja katodne zaštite s vanjskim izvorom struje [4]

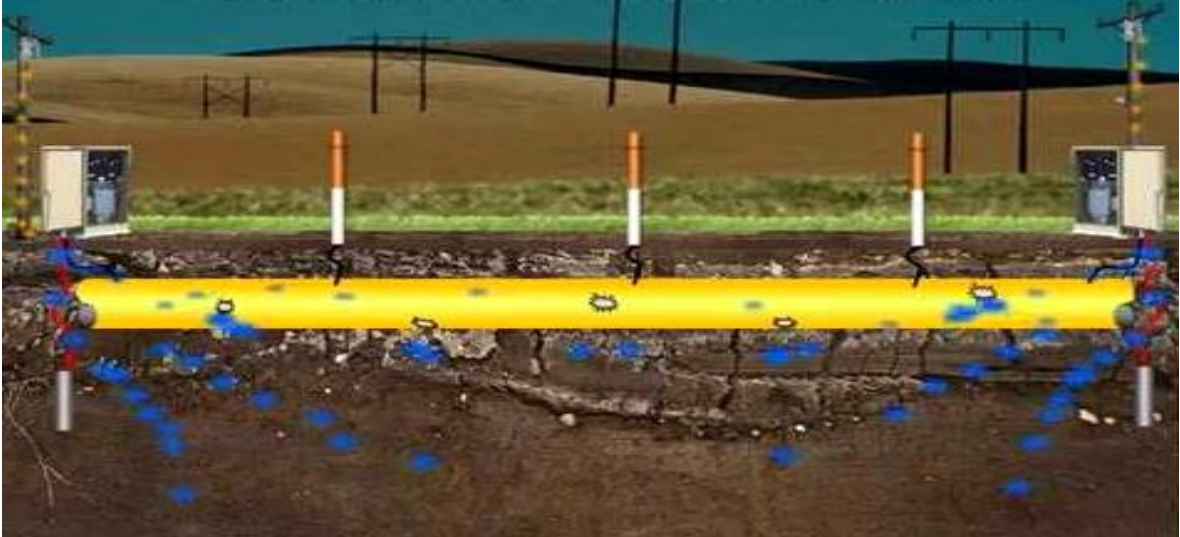
Na slici 7. prikazani su slučajevi djelovanja katodne zaštite s vanjskim izvorom struje:

a) otvoreni strujni krug ($j = 0$), **b)** minimalna gustoća struje ($j = j_z$) i **c)** sigurna zaštita ($j > j_z$)

U slučaju **a)** prikazan je otvoreni strujni krug u kojem metal korodira, budući da sustavom katodne zaštite s vanjskim izvorom istosmjerne struje, struja ne teče, zbog prekinutog električnog kontakta.

U slučaju **b)** je metal zaštićen budući da kroz zaštitni sustav protječe gustoća struje j , koja je jednaka zaštitnoj gustoći struje j_z .

U slučaju **c)** je prikazan zaštićen metal koji u cijelosti djeluje kao katoda jer kroz zaštitni sustav protječe gustoća struje j , koja je veća od zaštitne gustoće struje j_z [4].



Slika 8. Prikaz raspodjele zaštitne gustoće struje j_z , u tlu do cjevovoda iz napojne stanice [15]

Prednosti tehnike zaštite su: mogućnost ručne ili automatske regulacije konstantne zaštitne struje (galvanostatska metoda) ili konstantnog zaštitnog potencijala (potenciostatska metoda) podešavanjem izlaznog napona iz napojne stanice, jednostavnost nadzora, stabilnost i dugotrajnost zaštitnog sustava, mogućnost izvedbe u korozivnom okolišu s velikim otporom (pjeskovito i suho tlo), ekološki prihvatljiva tehnika zaštite jer nema štetnih korozivskih produkata, te postizanje velike zaštitne gustoće struje j_z . Nedostaci tehnike zaštite su: kompleksna instalacija, nužan izvor energije, mogućnost prezaštite metala, opasnost od pojava interferencija i lutajućih struja, te relativno visoki investicijski troškovi [6,14].

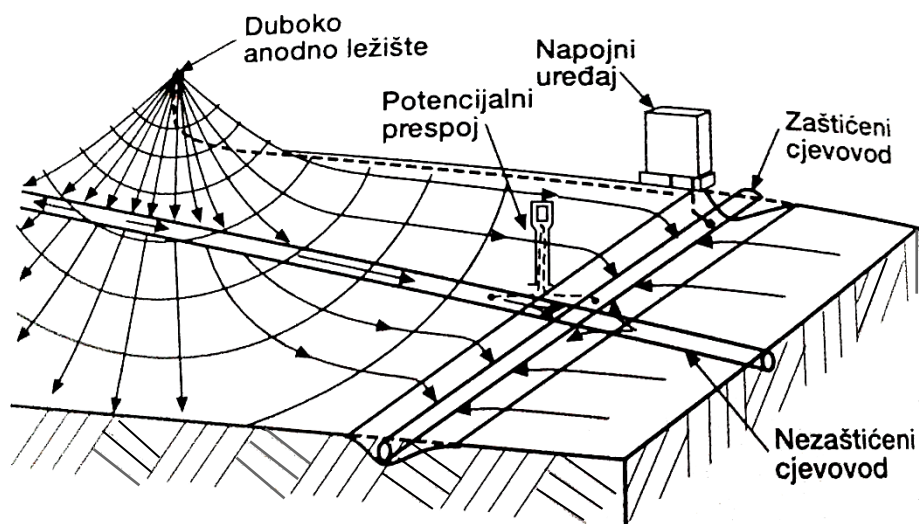


Slika 9. Armiranobetonski stupovi u moru [16] i cjevovod katodno šticeći s vanjskim izvorom [17]

2.4. ANODNO LEŽIŠTE

2.4.1. Izvedba anodnog ležišta

Katodna zaštita dugačkih cjevovoda, cjevovodnih mreža i industrijskih podzemnih instalacija izvodi se s vanjskim izvorom struje i inertnim anodama (MMO ili FeSiCr). Otpor rasprostiranja anodnog ležišta je najveći otpor u strujnom krugu katodnog zaštitnog sustava. Posebno je važno da pri velikim zaštitnim strujama on bude što manji, jer manja vrijednost otpora rasprostiranja anoda daje bolji energetska učinak tj. veća je distribucija struje od napojne stanice preko inertne anode kroz elektrolit do štice konstrukcije, pa su time manji i pogonski troškovi. Otpor rasprostiranja anode, R/Ω , direktno je proporcionalan električnoj otpornosti tla, $\rho/\Omega m$, te se zbog toga anode postavljaju u horizontalni rov ili u vertikalne bušotine i oblažu s kontinuiranom posteljicom od koksa. Takva međusobno električki povezana grupa anoda se naziva anodno ležište. Preko anodnog ležišta se zaštitna struja ravnomjerno po principu naponskog lijevka širi u tlo iz kojeg prelazi na štice metalnu konstrukciju, prikazano na slici 10 [6,8].

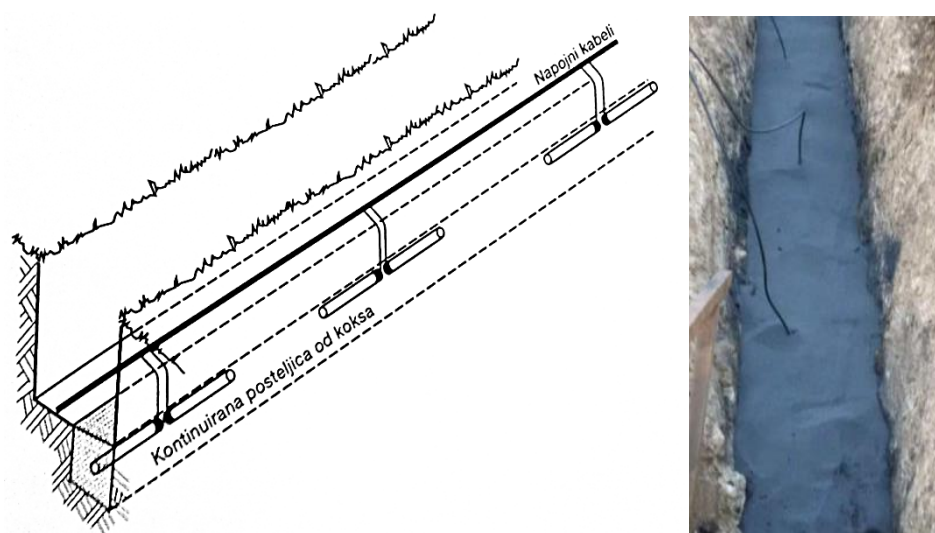


Slika 10. Katodno štice cjevovod zaštitnom strujom iz anodnog ležišta [8]

Najveći dio energije iz napojne stanice se troši na protjecanje zaštitne struje kroz anodno ležište u tlo. Ako je anodno ležište izvedeno za samo nekoliko anoda, troškovi izgradnje bit će mali, ali će zbog velikog otpora rasprostiranja anodnog ležišta troškovi električne energije biti veliki. Obrnuto, anodno ležište s puno anoda bit će skupo, ali će potrošak energije biti mali. Gubici energije u kabelima i napojnoj stanici su mali i stoga zanemarivi, osim ako nisu potrebne velike zaštitne struje i dugački kabeli [8].

2.4.2. Kontinuirano horizontalno anodno ležište

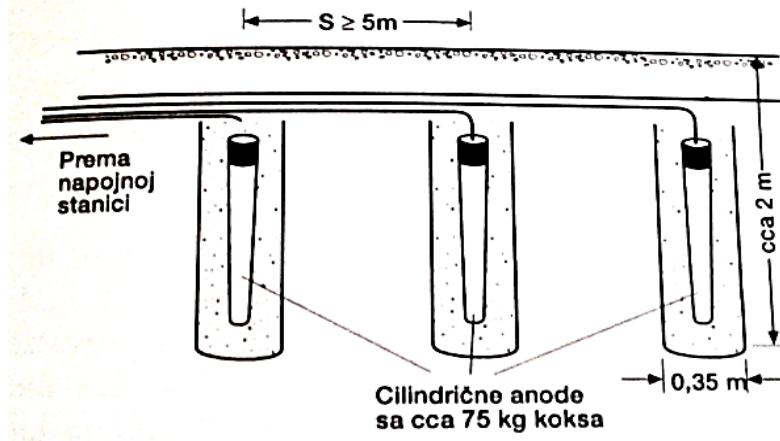
Anodno ležište se postavlja horizontalno ako postoji dovoljno velik slobodni prostor s niskom električnom otpornošću tla u gornjem sloju, $\rho = 10 \Omega\text{m}$. Najčešće se iskopa rov širine 0,3 do 0,5 m i dubine 1,5 do 1,8 m. Na dno rova se naspe sloj koksa debljine 0,2 m te se na koksu posteljicu postave inertne anode i prekriju slojem koksa debljine 0,2 m, nakon čega se cijeli instalirani sustav u rovu zalije vodom radi postizanja kompaktnosti koknog punila i inertnih anoda, te ispuni rahlom zemljom iz iskopa. Po metru dužine rova postavlja se oko 50 kg koksa granulacije 5 do 15 mm. Inertne anode se međusobno paralelno povezuju tako da se tri do četiri anode spajaju preko kableske spojnice s glavnim katodnim kabelom iz napojne stanice ili se kabeli od svake anode pojedinačno uvode u spojnu kutiju, a spojna kutija se pak spaja s napojnom stanicom tj. vanjskim izvorom struje, katodnim kabelom [8]. Anodno ležište s kontinuiranim punilom od koksa u kojem su anode položene sučelno se konstruira tako da se od svake anode ostvari električni vodljivi kontakt do napojne stanice ili spojne kutije, prikazano na slici 11.



Slika 11. Polaganje inertnih anoda u horizontalno anodno ležište [8,18]

2.4.3. Vertikalno anodno ležište s pojedinačnim anodama

Anodno ležište s pojedinačno ukopanim inertnim anodama primjenjuje se uglavnom za male zaštitne struje ili kad nije moguće postavljanje kontinuiranog ležišta npr. u šumi ili u močvarnom području. Pri vertikalnoj ugradnji najčešće se primjenjuju inertne anode duljine 1,2 m koje se ugrađuju u bušotinu dubine 2 m i promjera 0,3 m. Dno bušotine se prekrije slojem koksa debljine 0,2 m i na to se postavi inertna anoda. Prostor se zapuni s otprilike 75 kg koksa, tako da iznad anode bude sloj oko 0,2 m. Kabeli svake anode se pojedinačno uvode u spojnu kutiju, a spojna kutija se spaja s napojnom stanicom, katodnim kabelom [8].



Slika 12. Anodno ležište s zasebnim vertikalnim anodama [8]

2.4.4. Duboko anodno ležište

Duboka anodna ležišta se postavljaju gdje je električna otpornost površinskog sloja tla vrlo velika, $\rho = 250$ do $500 \Omega\text{m}$. Električna otpornost tla s dubinom opada jer sadržaj vlage u tlu s dubinom raste, dok električna otpornost morske vode u površinskom sloju iznosi $\rho = 0,2$ do $0,3 \Omega\text{m}$ i raste s dubinom jer se smanjuje udio otopljenog kisika od zone zapljuskivanja prema dubini. Razlog tome je što je morska voda homogeni elektrolit, dok je tlo po sastavu izrazito heterogene strukture što utječe na varijacije mjerene električne otpornosti. Za duboka anodna ležišta potreban je mali i uski prostor budući da bušilica prodire u dubinu gdje se postavlja vertikalno anodno ležište pa je time naponski lijevak mali. Duboko anodno ležište se sastoji od paralelno spojenih pojedinačnih inertnih anoda ugrađenih u kolonu s koksnim punilom u bušotinu 50 do 100 m dubine, promjera 0,3 m ili uronjenih s morske platforme koja se štiti, prikazano na slici 13 [8].



Slika 13. Duboko anodno ležište s koksnim punilom u tlu [19,20] i bez punila u moru [21]

2.4.5. Mjerenje električne otpornosti tla

Električna otpornost elektrolita je jedan od najvažnijih mjerljivih parametara djelotvornosti katodne zaštite. Jedinica za električnu otpornost, ρ je Ωm . To je otpor između dvije suprotne stranice kocke s bridom duljine 1 m, ispunjen elektrolitom. Električna otpornost je karakteristika materijala i ne ovisi o geometrijskim veličinama tj. obliku mjernih ploha, nego o njihovoj površini pa je moguće za mjerenje električne otpornosti upotrijebiti prizmu. Iz izmjenog otpora i dimenzija prizme moguće je odrediti električnu otpornost iz izraza (10), gdje je: R izmjereni otpor u Ω , L udaljenost suprotnih stranica prizme u m između kojih se mjeri otpor i P presjek uzorka u m^2 :

$$\rho = R \times P/L \quad (\Omega\text{m}) \quad (10)$$

Električna otpornost tla najvažniji je ulazni podatak prilikom proračuna otpora rasprostiranja anodnog ležišta, stoga se vrlo često mjerenje otpornosti tla provodi na površini tla i na dubini gdje će se položiti anodno ležište. Vrijednosti otpornosti tla mogu biti izmjerene od nekoliko Ωm do nekoliko tisuća Ωm .

Tablica 1. Električne otpornosti za različite vrste tla [22]

VRSTE TLA	ELEKTRIČNA OTPORNOST TLA $\rho/\Omega\text{m}$
močvarno tlo	5 do 40
ilovača, glina, humus, crnica	20 do 200
pijesak	200 do 2500
šljunak	2000 do 3000
kamenito tlo	do 1000
pješčenjak	2000 do 3000
granit	do 50000
naplavina šljunka	do 30000

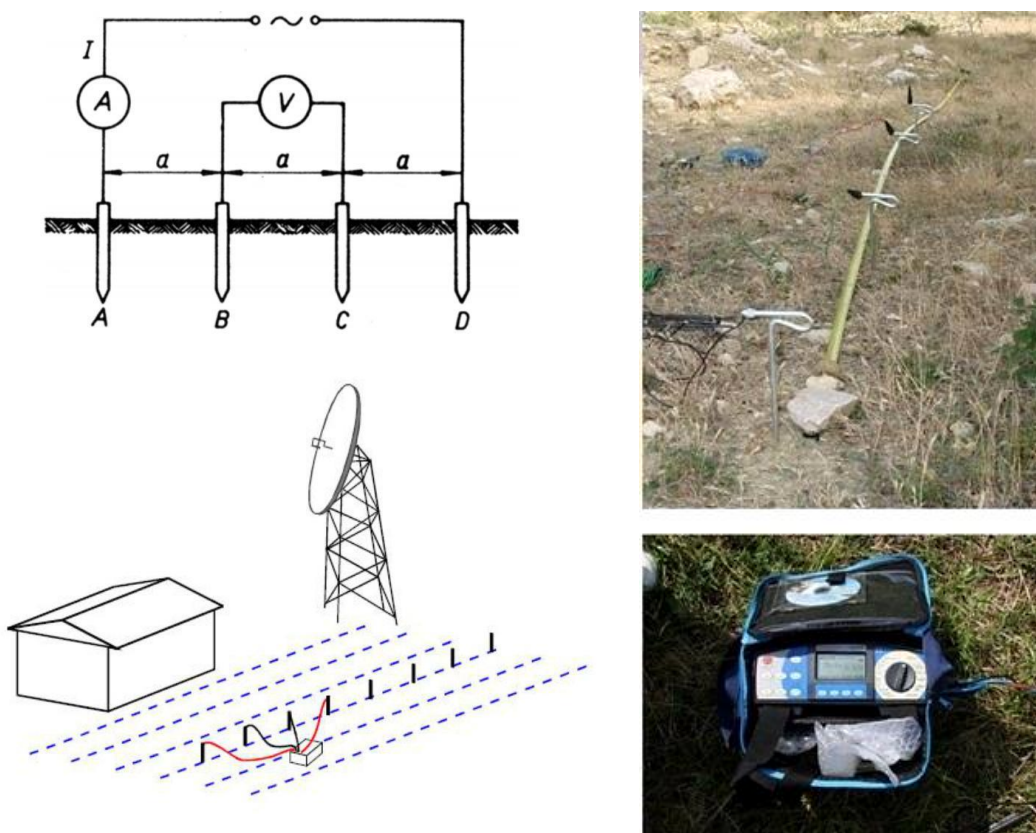
Procjena električne otpornosti tla na temelju klasifikacije tla (glina, šljunak, pijesak, kamenito, itd.) daju samo grubu aproksimaciju, te se zbog velike mjerodavne važnosti ovog podatka mora obaviti niz mjerenja kako bi se ustanovila što točnija vrijednost.

Prije samog mjerenja potrebno je izvršiti dobru procjenu karakteristike tla, ustanoviti postoje li ukopane metalne konstrukcije koje će utjecati na rezultate mjerenja, te imati uvid u zemljopisne i meteorološke podatke o području na kojem se vrši mjerenje [8,22].

Za mjerenje električne otpornosti tla na terenu se najčešće koristi Wennerova 4 - pinska metoda. Mjerenje otpornosti tla Wennerovom 4 - pinskom metodom se provodi tako da se četiri sonde ili pina zabodu u zemlju na međusobno jednakim razmacima a , jedna od druge, npr. po trasi cjevovoda gdje se planira polaganje anodnog ležišta kako je prikazano na slici 14.

Upravo ova metoda je jedna od najčešće korištenih metoda za mjerenje električne otpornosti tla. Najčešće se izvodi kao četveropolna metoda, odnosno uz pomoć četiri sonde. Sonde manjih dimenzija se postavljaju u zemlju na jednaku dubinu, te na međusobno jednaki razmak, ali u istom pravcu. Na vanjske dvije sonde (strujne sonde) se postavlja izmjenični izvor napona, a pomoću voltmetra s velikim unutarnjim otporom izmjeri se pad napona između dvije unutarnje sonde (naponske sonde). Između dvije vanjske sonde se mjeri struja koja prolazi kroz njih.

Promjenom razmaka između sondi obuhvaća se veći volumen tla kojemu se određuje električna otpornost. Ako se mjerenje provodi na jednoslojnom tj. homogenom tlu, dobiveni rezultat otpornosti tla je konstantan i izravno se određuje. U praksi to gotovo nikada nije slučaj jer je tlo nehomogeni sustav, tj. sastoji se od slojeva različitih električnih otpornosti, pa se zato provodi niz uzastopnih mjerenja i uzima srednja vrijednost izmjerenih kao mjerodavna i statistički prihvatljiva vrijednost električne otpornosti tla [23,24].



Slika 14. Mjerenje otpornosti tla Wenner metodom i mjerni uređaj Eurotest - Metrel 61557 [23,24]

Mjerenje električne otpornosti tla provodi se na temelju Ohmovog zakona tako da se na vanjske dvije strujne sonde postavi izmjenični izvor napona, a pomoću voltmetra s velikim unutarnjim otporom se izmjeri pad napona između dvije unutarnje naponske sonde B i C. Između dvije vanjske sonde A i D se mjeri struja koja prolazi kroz njih ampermetrom. Poznavajući vrijednosti struje i napona računa se vrijednost izmjenjenog otpora iz kojeg se dobiva vrijednost električne otpornosti tla izražene u Ωm , iz izraza (11):

$$\rho = 2\pi \times a \times R \quad (\Omega\text{m}) \quad (11)$$

gdje je: a razmak između ukopanih sondi, a omjer U/I je izmjereni otpor R , između sondi. Profiliranje električne otpornosti tla na razmacima po 1 m do 4 m dubine, obično se provodi kod projektiranja uzemljenja i plitkih anodnih ležišta, a na većim dubinama kod postavljanja dubokih anodnih ležišta i zbog određivanja tehnički i ekonomski optimalne dubine. Otpornost izmjerena Wennerovom 4 - pinskom metodom predstavlja integralnu otpornost tla do dubine mjerenja.

Za mjerenje električne otpornosti tla koriste se gotovi komercijalni uređaji s četiri elektrode koji omogućuju direktno očitavanje električne otpornosti tla kao što je *Eurotest - Metrel 61557*, prikazan na slici 14 [24].

2.4.6. Otpor rasprostiranja anode i anodnog ležišta

Ukopavanjem ili uranjanjem dvije metalne elektrode u vodljivi elektrolit te mjerenjem otpora između njih, izmjereni otpor tvore tri komponente [25]:

1. Otpor električnih kabela do elektroda i otpor metalnih elektroda. Ti otpori su najčešće tako mali da ih se može zanemariti osim kada su elektrode vrlo izdužene u obliku žice, ili ako su električni kabeli dugački i malog presjeka, tada te otpore treba uzeti u obzir.
2. Prijelazni otpor na granici faza elektroda/elektrolit. Gole metalne površine imaju mali otpor na granici faza koji se može znatno povećati uz prisutnost korozivskih produkata ili premaza.
3. Otpor rasprostiranja anode i cijelog anodnog ležišta koji je u cjelini povezan s elektrolitom i dimenzijama električki povezanih elektroda, ali i pojedinačnih, utječe na katodnu zaštitu.

Ukupni otpor dvije elektrode povezane električki izoliranim vodičem se izražava izrazom (12):

$$R = \frac{\rho}{4\pi \times k} \quad (\Omega) \quad (12)$$

gdje je: k faktor koji ovisi o dimenzijama i obliku elektrode, pa će otpor svake elektrode određen iz zajedničkog potencijala i struje koja teče posebno iz svake elektrode biti prema izrazu (13):

$$R = \frac{\rho}{2\pi \times k} \quad (\Omega) \quad (13)$$

U tehnici katodne zaštite, posebice za izvedbu anodnih ležišta, najčešće se primjenjuju cilindrične elektrode u obliku štapa kod kojih je jako mali promjer d u odnosu na duljinu elektrode L , tj. vrijedi uvjet ($L > d$), pa se stoga za taj oblik elektrode u literaturi nalazi najviše podataka.

Općeniti izraz za otpor rasprostiranja dugačkog cilindra tj. štapne elektrode duljine $2L$ i polumjera r , prema beskonačnosti dan je izrazom (14):

$$R = \frac{\rho}{4\pi \times L} \times \left\{ \ln \left(\frac{4L}{r} \right) - 1 \right\} \quad (\Omega) \quad (14)$$

gdje je: R otpor rasprostiranja anode u Ω , ρ električna otpornost tla u Ωm , $2L$ duljina elektrode u m, i r polumjer elektrode u m.

Prema zrcalnoj slici 15 i izrazu (13) i (14), izraz za otpor rasprostiranja cilindrične elektrode duljine L i promjera d , koja je vertikalno ukopana u tlo ima dvostruku vrijednost veličine otpora od one u izrazu (14) i poznat je kao Dwightova jednadžba za izračunavanje otpora rasprostiranja jedne cilindrične anode vertikalno položene uz površinu tla (15):

$$R_{v1} = \frac{\rho}{2\pi \times L} \times \left\{ \ln \left(\frac{4L}{d} \right) - 1 \right\} \quad (\Omega) \quad (15)$$

gdje je: R_{v1} otpor rasprostiranja anode u Ω , ρ električna otpornost tla u Ωm , $2L$ duljina elektrode u m, i d promjer elektrode u m.

Isti izraz se može primijeniti na izraz (14) tj. polucilindar duljine $2L$, čija se ravna ploha nalazi u ravnini s površinom tla, prikazano na slici 15, čime se dobiva se izraz (16):

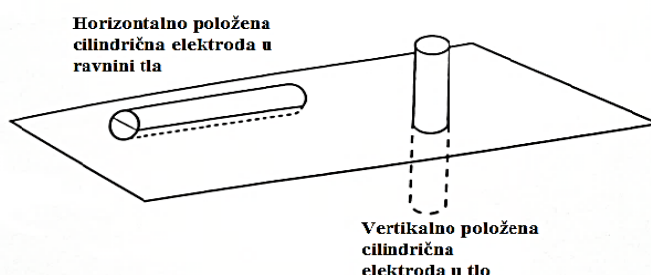
$$R = \frac{\rho}{2\pi \times L} \times \left\{ \ln \left(\frac{4L}{r} \right) - 1 \right\} \quad (\Omega) \quad (16)$$

gdje je: R otpor rasprostiranja anode u Ω , ρ električna otpornost tla u Ωm , $2L$ duljina elektrode u m, i r polumjer elektrode u m.

Iz izraza (16) izvedena je jednadžba za horizontalnu cilindričnu anodu koja vrijedi za izračunavanje otpora rasprostiranja jedne anode horizontalno položene uz površinu tla (17):

$$R_{h1} = \frac{\rho}{\pi \times L} \times \left\{ \ln \left(\frac{2L}{d} \right) - 1 \right\} \quad (\Omega) \quad (17)$$

gdje je: R_{h1} otpor rasprostiranja anode u Ω , ρ električna otpornost tla u Ωm , $2L$ duljina elektrode u m, i d promjer elektrode u m [8,25].



Slika 15. Otpor rasprostiranja elektrode u beskonačnom i polu - beskonačnom elektrolitu [8]

Iz izraza (15) slijedi izraz (18) koji vrijedi za izračunavanje otpora rasprostiranja jedne cilindrične anode vertikalno položene u tlo na nekoj dubini t :

$$R_{v1} = \frac{\rho}{2\pi \times L} \times \left\{ \ln \left(\frac{2L}{d} \times \sqrt{\frac{4t + 3L}{4t + L}} \right) - 1 \right\} \quad (\Omega) \quad (18)$$

gdje je: R_{v1} otpor rasprostiranja anode u Ω , ρ električna otpornost tla u Ωm , L duljina elektrode u m, d promjer elektrode u m i dubina ukopavanja anode t .

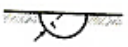
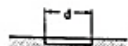

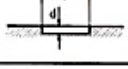
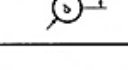
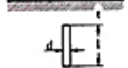

Iz izraza (17) slijedi izraz (19) koji vrijedi za izračunavanje otpora rasprostiranja jedne cilindrične anode horizontalno položene u tlo na nekoj dubini t :

$$R_{h1} = \frac{\rho}{2\pi \times L} \times \left\{ \ln \left(\frac{L^2}{t \times d} \right) - 1 \right\} \quad (\Omega) \quad (19)$$

gdje je: R_{h1} otpor rasprostiranja anode u Ω , ρ električna otpornost tla u Ωm , L duljina elektrode u m, d promjer elektrode u m i dubina ukopavanja anode t .

Anode u anodnim ležištima, koje se ukopavaju na malu dubinu, mogu se promatrati kao da leže u polu - beskonačnom elektrolitu [8]. U tablici 2, dani su izrazi za izračunavanje otpora rasprostiranja za razne oblike anoda i za razne dubine polaganja u tlo.

Tablica 2. Formule za izračunavanje otpora rasprostiranja jednostavnih oblika anoda [8]

	Oblik anode	Postavljanje	Otpor pružanja	Uvjet
1	Polukugla promjer d		$R = \frac{\rho}{\pi d}$	
2	Kružna ploča promjer d		$R = \frac{\rho}{2d}$	
3	Štapasta anoda duljina l promjer d		$R = \frac{\rho}{2\pi d} \ln \frac{4l}{d}$	$l \gg d$
4	Horizontalna anoda duljina l promjer d		$R = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{2l}{d}$	$l \gg d$
5	Kugla promjer d dubina ukapanja t		$R = \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{4t} \right)$	$t \gg d$
6	Vertikalna anoda duljina l promjer d dubina ukapanja t		$R = \frac{\rho}{2\pi d} \ln \left(\frac{2l}{d} \sqrt{\frac{4t + 3l}{4t + l}} \right)$	$t \ll d$ $d \ll l$
7	Vertikalna anoda		$R = \frac{\rho}{2\pi d} \ln \left(\frac{2l}{d} \right)$	$t \gg l$
8	Horizontalna anoda duljina l promjer d dubina ukapanja t		$R = \frac{\rho}{2\pi d} \ln \left(\frac{l^2}{t \cdot d} \right)$	$d \ll l$ $t \ll l$
9	Horizontalna anoda		$R = \frac{\rho}{2\pi d} \ln \left(\frac{2l}{d} \right)$	$t \gg l$

Rijetko će se u sustavu katodne zaštite s jednom anodom postići zadovoljavajući otpor rasprostiranja. Zbog toga se ukopava u tlo veći broj anoda, koje su međusobno povezane električnom vezom tvoreći anodno ležište.

Ako su elektrode duljine L , postavljene u tlu na međusobno vrlo velikom razmaku S , tj. uz uvjet ($S > L$), tako da ne dolazi do deformacije električnog polja u blizini elektroda, tada će otpor rasprostiranja grupe od nekoliko električki povezanih anoda biti jednak izrazu (20):

$$R_n = \frac{R}{n} \times F \quad (\Omega) \quad (20)$$

gdje je: R_n otpor rasprostiranja povezane grupe anoda u Ω , R otpor rasprostiranja jedne anode u Ω , n broj anoda, a F faktor međudjelovanja ili zasjenjenja (bezdimenzijska veličina). Međutim, u praksi će razmak između anoda biti takav da će doći do međudjelovanja anoda što može uzrokovati izraženije električne i kemijske promjene površine anoda u vidu razvijanja plinova s posljedičnim utjecajem na pH tla, pa će otpor rasprostiranja zbog toga biti uvećan za faktor korekcije F .

Faktor zasjenjenja ovisi o međusobnom razmaku između elektroda i u praksi iznosi između 1,2 i 1,4. Ako se izračuna međusobni utjecaj dvije anode u grupi od n anoda, dobije se ukupni faktor zasjenjenja koji za uvjet ($S > L$) vrijedi, prema izrazu (21):

$$F = 1 + \frac{\rho}{\pi \times S \times R} \times \ln(0,66 \times n) \quad (21)$$

Za vertikalno anodno ležište otpor rasprostiranja dvije paralelno električki povezane anode vrijedi izraz (22), izveden iz izraza (15), koji uzima u obzir faktor zasjenjenja F , međusobni razmak između anoda $2S$ i uvjet ($L > d$):

$$R_{v2} = \frac{\rho}{4\pi \times L} \times \left\{ \ln\left(\frac{4L}{d}\right) - 1 + \ln\left[\frac{2L + \sqrt{4S^2 + 4L^2}}{2S}\right] + \frac{2S}{2L} - \frac{\sqrt{4S^2 + 4L^2}}{2L} \right\} \quad (\Omega) \quad (22)$$

Za kontinuirano horizontalno anodno ležište otpor rasprostiranja dvije paralelno električki povezane anode vrijedi izraz (23), izveden iz izraza (17), koji uzima u obzir koji uzima u obzir faktor zasjenjenja F , međusobni razmak između anoda $2S$ i uvjet ($L > d$):

$$R_{h2} = \frac{\rho}{2\pi \times L} \times \left\{ \ln\left(\frac{4L}{d}\right) - 1 + \ln\left[\frac{L + \sqrt{4S^2 + L^2}}{2S}\right] + \frac{2S}{L} - \frac{\sqrt{4S^2 + L^2}}{L} \right\} \quad (\Omega) \quad (23)$$

Izrazi (22) i (23) su poznati kao Sunde jednadžbe za izračunavanje otpora rasprostiranja anoda u anodnom ležištu koje su paralelno električki povezane na razmaku $2S$ [26,27]. Formule su korigirane u odnosu na Dwightove izraze (16) i (17) uzimajući u obzir korekcijski faktor, tj. faktor zasjenjenja elektroda koje međusobno utječu jedna na drugu električnim poljem, pa je taj efekt minimiziran uz uvjet ($2S > L$) [28,29].

2.5. PUNILO ZA ANODE

2.5.1. Koks

Koks je tvrda, krta i porozna tvar metalno sive boje koja sadrži od 83 do 90% C. Ostatak sastava koksa čine jalovinske mineralne komponente (pepeo, sumpor i hlapljive tvari). Proizvodi se suhom destilacijom tj. koksiranjem kamenog ugljena lignita bez prisutnosti zraka. Koks može biti crne do metalno sive boje, prikazano na slici 16.



Slika 16. Crni i sivi koks [30,31]

Koksiranje, tj. zagrijavanje kamenog ugljena bez prisutnosti zraka na temperaturu od 950 do 1000 °C, pri čemu dolazi do toplinske razgradnje, provodi se u komornim tj. koksničkim pećima koje su organizirane u koksnu bateriju. Koksna baterija sastoji se od većeg broja koksničkih peći pravokutnog oblika, koje se zagrijavaju koksničkim ili visokopećnim plinom, prikazana na slici 17. Velike koksne baterije sadrže i do 80 koksničkih peći [32,33].



Slika 17. Koksna baterija i rad koksne peći [32]

Metalurška vrijednost koksa ocjenjuje se na osnovi udjela ugljika (C_{fiks}), pepela, hlapljivih tvari, sumpora i vlage. Što je viši udio C u koksu to je veća metalurška vrijednost koksa.

Udio pepela u koksu treba biti što niži. Pepeo u koksu ovisi o udjelu pepela u ugljenu za koksiranje i uvijek je za 3 do 3,5 % veći od udjela pepela u ugljenu zbog izdvajanja hlapljivih tvari tijekom koksiranja. Udio pepela u koksu kreće se od 8 do 12 % i kiselog je karaktera. Prosječni sastav pepela u koksu: 35 do 45 % SiO_2 , 20 do 30 % Al_2O_3 , 15 do 25 % Fe_2O_3 , 5 do 8 % CaO + Mg , 2 do 3 % SO_3 , 0,3 do 0,8 % P_2O_5 , 2 do 3 % $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$.

Udio sumpora u koksu ovisi o vrsti ugljena za koksiranje. Obično je $\Sigma S_{\text{koks}} = 0,82 \cdot \Sigma S_{\text{ugljen}}$. Tijekom proizvodnje sirovog željeza u koksnoj peći, 60 do 90 % ukupnog sumpora dolazi iz koksa za koksiranje. Povećanje udjela sumpora u koksu zahtijeva trošku veće lužnatosti u koksnoj peći, što rezultira povećanjem potrošnje koksa.

Udio hlapljivih tvari u koksu kreće se od 0,6 do 1,8 %. Prosječan sastav hlapljivih tvari u koksu je: 50 % CO , 30 % H_2 , 10 % CO_2 , 2 % CH_4 i 3 % N_2 . Kod ocjene metalurške vrijednosti koksa hlapljive komponente služe kao važan pokazatelj stupnja prepečenosti koksa. Viši udio hlapljivih tvari u koksu ukazuje da koksiranje nije provedeno u potpunosti, a odražava se na mehanička svojstva koksa. Niži udio hlapljivih tvari ukazuje na prepečenost koksa, što također negativno utječe na čvrstoću koksa zbog povećanja pukotina.

Koks se nakon izbacivanja iz koksne peći gasi. Vlaga u koksu ovisi o načinu gašenja. Ako je provedeno mokro gašenje koksa, vlaga u koksu kreće se od 1 do 8 %. Kod suhog gašenja udio vlage u koksu iznosi od 0,2 do 0,4 %. Pri tome je važnija raspodjela vlage u koksu od njenog udjela. Neravnomjernost udjela vlage u koksu rezultira promjenom količine suhog koksa, a time i toplinskog i temperaturnog režima koksne peći.

Pored kemijskog sastava, koks koji se primjenjuje u koksnoj peći mora imati odgovarajuću čvrstoću, poroznost, i granulometrijski sastav. Poroznost koksa utječe na njegovu čvrstoću i reaktivnost, a trebala bi biti u granicama od 45 do 55 %. Granulometrijski sastav koksa mora biti ujednačen da bi se postigla dobra propusnost za plinove [32,34].

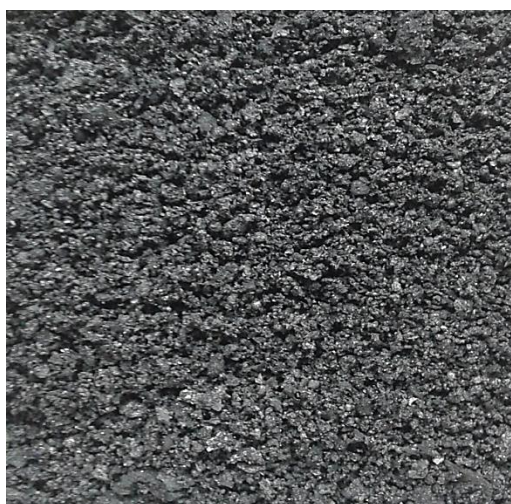
2.5.2. Metalurški (MET) koks

Metalurški koks je čvrsti produkt visokotemperaturnog isplinjavanja ugljena tj. proizvodnog procesa koksiranja, dobiven suhom destilacijom kamenog ugljena bez pristupa zraka, pri čemu dolazi do toplinske razgradnje, a postupak je opisan u prethodnom poglavlju. Proizvodnja metalurškog koksa opisanim postupkom ekološki je vrlo nepovoljan proces i najčešće dovodi do značajnog zagađenja tla, vode i zraka, te zahtijeva posebne i stroge mjere zaštite okoliša. Prvenstveno se koristi kao sirovina u procesu proizvodnje sirovog željeza i čelika u koksnoj peći.

Osnovnu strukturu metalurškog koksa čini nekoliko aromatskih prstenova međusobno povezanih metilnom i eterskom skupinom. Kondenzacijom ovih prstenova nastaju blokovi aromatskih struktura koje sadrže heteroatome (S, N, O) i različite funkcionalne skupine (karbonilne, fenolne i tioeterske) [35,38]. Metalurški koks je prosječnog promjera od 1 do 10 mm, crne do srebrno sive boje, metalnog sjaja, tvrd i čvrst. U svom sastavu ne smije sadržavati više od 1% sumpora, a obično sadrži od 0,5 do 0,9%, te mora imati količinu pepela manju od 12%, u prosjeku do 10%. Udio vlage koji sadrži prosječni metalurški koks iznosi od 0,6 do 7,5% što ovisi postupku gašenja koksa, tj. mokrom ili suhom gašenju koksa. Hlapljive tvari čine uglavnom spojevi ugljika, sumpora i kisika u maksimalnom udjelu od 1,8%, iako se stvarni udio kreće od 0,6 do 1,4% u komercijalnoj upotrebi metalurškog koksa. Najvažniji je udio C_{fiks} , koji je mjerilo metalurške kvalitete koksa, a varira od proizvođača do proizvođača u rasponu od 83 do 90% [36,38]

Komercijalni uzorak metalurškog koksa korišten pri izradi ovog diplomskog rada i ispitan u svrhu punila za anode u sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom struje, uvezen je od proizvođača GIKIL iz Bosne i Hercegovine.

Sastav ispitanog uzorka MET koksa, granulacije do 1 mm, čini: udio C_{fiks} od 83 do 90%, hlapljivih tvari do 0,6%, pepela do 10,25%, sumpora do 0,5% i vlage do 0,6% [37].



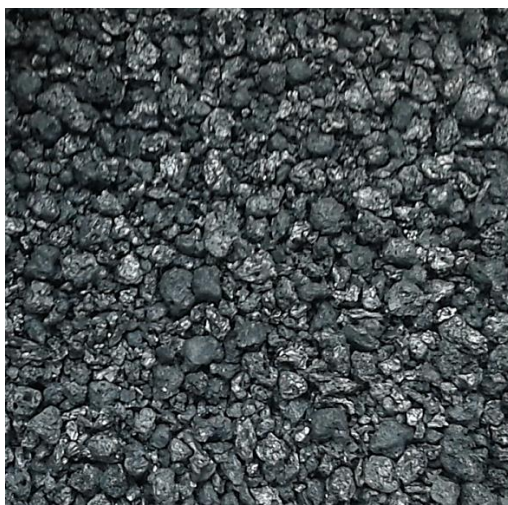
Slika 19. Ispitani uzorak MET koksa

2.5.3. Petrokemijski (PET) koks

Petrokemijski ili naftni koks nastaje kao konačni proizvod termičke razgradnje naftnih ostataka koji sadrže visokomolekularne ugljikovodike. Petrokemijski koks se dobiva kao sporedni produkt s masenim udjelom od oko 20 do 25% rafinerijskog procesa toplinskog koksiranja sirovina dobivenih iz teških ostataka (atmosferski ostatak, vakuumski ostatak, ostatak pirolize benzina), tj. primarnih i sekundarnih destilacijskih procesa prerade nafte [35,40]. Budući da petrokemijski koks pripada grupi materijala s visokim udjelom ugljika, za dobivanje koksa, naftna sirovina treba sadržavati što više aromatskih spojeva. Reakcije hidrogenacije i polimerizacije dovode do stvaranja aromatskih planarnih makromolekula pri temperaturi od 400 do 450 °C [41]. Sadržaj sumpora u petrokemijskom koksu je značajan pokazatelj svojstava važnih za njegovu primjenu i većinom je prisutan u organskom obliku tiofena, sulfida, merkaptana i disulfide tj. u izravnoj je vezi sa sadržajem sumpora u naftnoj sirovini za koksiranje. Također, mjerilo kvalitete petrokemijskog koksa predstavlja i prisutnost metalnih elemenata koji su uglavnom sastavni dio strukture asfaltena. Asfaltenske komponente su velike molekule porfirinske strukture u čijem središtu se nalaze atomi metala (Ca, Fe, Ni, V) okruženi heteroatomima (S, N, O). [42,43,44]. Petrokemijski koks je crne ili tamno sive boje, prosječnog promjera od 2 do 8 mm. Tipični sastav petrokemijskog koksa čini: maksimalni udio C_{fiks} do 99%, a minimalni do 98%, udio pepela do 0,8%, udio hlapljivih tvari do 0,8%, sumpora do 7% i vlage do 0,5% [36].

Komercijalni uzorak petrokemijskog koksa korišten pri izradi ovog diplomskog rada i ispitan u svrhu punila za anode u sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom struje, uvezen je od proizvođača ASBURY iz Velike Britanije.

Sastav ispitanog uzorka PET koksa, granulacije do 5 mm, čini: udio C_{fiks} do 99,87%, hlapljivih tvari do 0,09%, pepela do 0,13%, sumpora do 1,75% i vlage do 0,03% [39].



Slika 20. Ispitani uzorak PET koksa

2.5.4. Koksno punilo za anode

Otpor rasprostiranja anode u anodnom ležištu se može mijenjati nezavisno od katode tj. metalne konstrukcije koja se štiti, kada se veličina, oblik i broj anoda prilagode tako da mogu određivati potrebnu zaštitnu izlaznu struju u određenom elektrolitu. Važan faktor za određivanje vijeka trajanja anode je brzina potrošnje volumena anodnog metala jer otpor rasprostiranja anode u elektrolitu više ovisi o obliku i broju anoda nego o njihovoj masi. Za određeni oblik anode, omjer otpora rasprostiranja anode i mase elektrode određuje vijek trajanja anode koji se može očekivati. U istim korozivnim uvjetima elektrolita, anoda u obliku cilindra imati će dulji vijek trajanja od anode u obliku žice, iste mase.

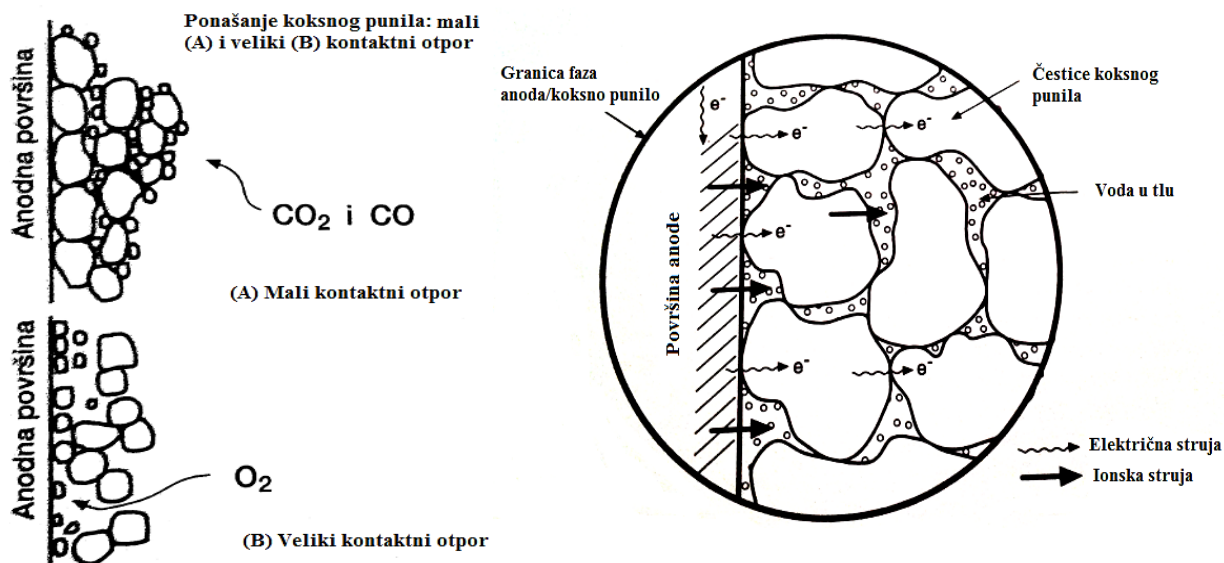
Općenito, elektrode velikih dimenzija se primjenjuju u tlu niske električne otpornosti, a dugačke i tanke anode u tlu visoke električne otpornosti. Potrošak anode proporcionalan je ukupnoj količini naboja koji se na površini anode izmjeni i predaje elektrolitu, ali potrošnja anode nije jednolika, te je na pojedinim dijelovima anodne površine veća jer ovisi o gustoći struje na tom mjestu tj. na rubovima, uglovima i ostalim oštrim mjestima na anodi, gdje su gustoće struje najveće.

Vijek trajanja inertnih anoda u funkciji katodne zaštite se u praksi produljuje koksom punilom za anode manjih dimenzija ili koksom posteljicom za anode velikih dimenzija tako da se koksni materijal lagano sabije oko anode da se postigne što bolji električni, vodljivi kontakt. Upravo to uvjetuje da se efektivna dimenzija inertne anode povećá, što za posljedicu ima da se anodna reakcija pretežito odvija na česticama punila umjesto na anodi, pa je time potrošak anode zamijenjen potroškom punila [8,25].

Anodna reakcije na površini čestica koksno punila kada su inertne anode obložene koksom je reakcija (A₁) nepotpune oksidacije C do CO ili reakcija (A₂) potpune oksidacije C do CO₂ [8]:



Na dobro pakiranom koksom punilu anodna reakcija se pretežito odvija na granici faza koksno punilo/elektrolit, dok se na loše pakiranom koksom punilu dio anodne reakcije odvija na anodi što može uzrokovati brzu potrošnju anode zbog prevelike količine izlučenog O₂, budući da u tom slučaju dolazi do blokade anode plinovima i povećanja otpora rasprostiranja anode te posljedično, prekida funkcije anodnog ležišta, prikazano na slici 21.



Slika 21. Granica faza anoda/kokso punilo/elektrolit [25,8]

Petrokemijski koks u upotrebi punila za inertne anode u sustavu katodne zaštite je sitne granulacije i u obliku je malih sferičnih kuglica tako da je kompaktnost tj. pakovanje s površinom anode puno bolje što je velika prednost naspram pravilnih i plosnatih čestica punila metalurškog koksa koje slabije prijanjaju uz anodnu površinu. Pretežito se koristi koks koji sadrži 83 do 95% C, električne otpornosti $\rho = 0,2$ do $0,5 \Omega\text{m}$, granulacije od 1 do 10 mm. Uz takvu granulaciju se dobro odvede plinovi koji se razvijaju na anodi (O_2 , CO_2 i Cl_2 u tlu s puno Cl^-) pa se ne povećava otpor rasprostiranja anode uslijed razvijanja plinova. Zato otpor rasprostiranja anode u koksnom punilu kroz dugi niz godina ostaje otprilike jednak, dok se anodi ukopanoj izravno u tlo bez koksnog punila zbog elektroosmotskog isušivanja za par godina otpor udvostručuje. Za dobar kontakt anode s tлом, vrlo je važno odvođenje plinova koji se razvijaju na anodi ili česticama koksnog punila u toku anodne reakcije. Vrlo sitni grafitni prah i čestice vapna koje se naknadno dodaju mogu spriječiti oslobađanje plinova u atmosferu ili se u anodno ležište ugrađuju cijevčice za odvod razvijenih plinova [25].

Otpor rasprostiranja anode, ovisi najviše o električnoj otpornosti tla podložnoj promjenama godišnjih doba i to u najvećoj mjeri u neposrednoj okolini anode. U tlu se inertne anode okružuju s koksnim punilom koji smanjuje polarizaciju anode i snižava otpor rasprostiranja anode, tj. prijelazni otpor na granici faza anoda/tlo jer punilo ima veću električnu vodljivost od tla tj. manju električnu otpornost od tla. Kako kokso punilo ima manju električnu otpornost od tla, povećava se efektivna površina anode jer koks kao čvrsta hidroskopska tvar zadržava vlagu iz tla te povećava vodljivost elektrolita u blizini anode, posljedično pospješujući ravnomjerniju raspodjelu zaštitne struje do štice katode.

Punilo se stavlja oko anode u iskopani rov ili se anoda zajedno s punilom stavlja u poroznu platnenu vreću u kojoj se anoda postavlja u sredinu da se postigne jednoliki volumen punila oko anode, prikazano na slici 22, te se zatim polaže u tlo, zalijeva vodom i zapunjava sa rahlom zemljom iz iskopa. Suho koksno punilo povećava volumen pri upijanju vlage iz tla i zapunjava praznine u tlu koje okružuju anodu i time osigurava stabilnost cijelog sustava anodnog ležišta [8,25].



Slika 22. Inertna elektroda obložena koknim punilom u platnenoj vreći i nabavni koks [45]

Karakteristike koksnog punila su vrlo važne za dugotrajno očuvanje inertne anode. Punilo mora imati malu električnu otpornost ρ , do $0,5 \Omega\text{m}$, što obično ima metalurški koks koji se prosijava i potom miješa na željenu granulaciju od 1 do 10 mm po cijeni 0,35 € za 1kg MET koksa koju po specifikaciji određuje GIKIL proizvođač iz Bosne i Hercegovine. Ukoliko se ne može postići željena električna otpornost s metalurškim koksom, koristi se petrokemijski koks granulacije od 2 do 8 mm koji ima pet puta manju električnu otpornost ρ , i to $0,1 \Omega\text{m}$, ali cijena koju određuje po specifikaciji proizvođač ASBURY iz Velike Britanije je skoro tri puta veća od cijene metalurškog koksa i iznosi 1,03 € za 1kg PET koksa [37,39].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

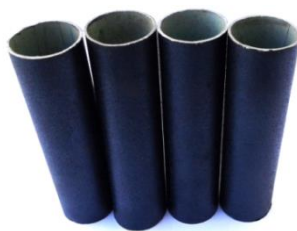
Ekperimentalni dio ovog rada sastoji se od izrade četiri inertne MMO anode, pripreme koksnog punila od dvije različite vrste koksa (metalurški i petrokemijski) i njihovih mješavina za zaštitu MMO anoda, te ukopa u pripremljena anodna ležišta. Ispitivanje djelotvornosti koksnog punila provedeno je primjenom sustava katodne zaštite uz vanjski izvor struje, galvanostatski, tj. održavanjem konstantne protjerane, istosmjerne struje od napojne stanice do pojedinačno ukopane anode u anodnom ležištu. Cilj rada je ispitati električne karakteristike 100% MET i 100% PET koksa, te njihovih mješavina; 70% MET - 30% PET, 50% MET - 50% PET koksa u svrhu primjene koksa kao punila za anode u katodnoj zaštiti.

3.1. Priprema MMO anoda

Četiri inertne MMO anode, istih dimenzija ($L = 0,10$ m i $d = 0,025$ m), pripremljene su od velike MMO anode u obliku cijevi, dimenzije ($L = 1$ m i $d = 0,025$ m). Po specifikaciji proizvođača *Chemical Newtech*, MMO anoda se sastoji od Ti supstrata na koji je nanesen sloj miješanih metalnih oksida, ($TaO_x - IrO_x$) debljine, $l = 0,9$ mm.



Slika 23. Priprema malih MMO anoda



Slika 24. Četiri male MMO anode

U svaku MMO anodu stavljena je čelična pločica na kojoj je pri vrhu fiksirana metalna stopica kroz koju je ostvaren vodljivi kontakt elektrode s izoliranim električnim kabelom, nakon čega su anode učvršćene epoksidnom smolom kao sredstvom za stabilizaciju električnog kontakta i cijelog sustava tako pripremljenih MMO anoda. MMO anode su potom izvagane i iznose: $m_1 = 179$ g $m_2 = 175$ g, $m_3 = 177$ g i $m_4 = 176$ g.



Slika 25. MMO anode s kontaktom učvršćene epoksidom



Slika 26. Završni oblik pripremljenih MMO anoda

3.2. Priprema koksnog punila

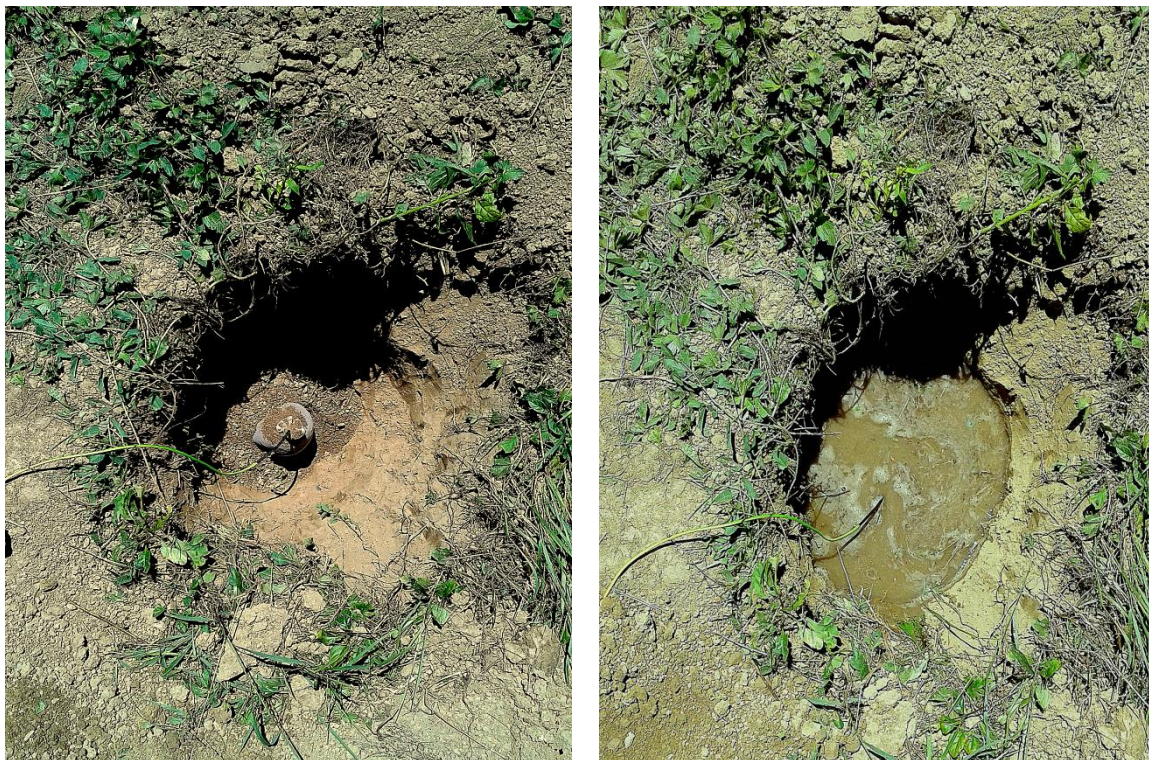
Dvije vrste koksa (metalurški, MET i petrokemijski, PET) su pripremljene u omjerima 1:0 i 0:1, tj. u 100%-tnom udjelu svakog koksa, $m = 800$ g, za svaku od prve dvije MMO anode. Njihove mješavine su pripremljene u omjerima 1:1 i 7:3 za druge dvije MMO anode, tako da je za 50% MET - 50% PET mješavinu, izvagano: $m_1 = 400$ g MET i $m_2 = 400$ g PET, a za drugu je mješavinu 70% MET - 30% PET, izvagano: $m_3 = 560$ g MET i $m_4 = 240$ g PET.

Četiri iste odvage koksa su potom dodane u porozne vreće u kojima su MMO anode postavljene u središte kako bi se postigla ravnomjerna raspodijela koksnog punila oko njih. Prije nego što su četiri uzorka MMO anoda istih dimenzija s različitim vrstom i udjelom koksnog punila ukopana u zasebna anodna ležišta, izvagani su: $m_1(70\% \text{ MET}-30\% \text{ PET})= 1122 \text{ g}$, $m_2(50\% \text{ MET}-50\% \text{ PET})= 1098 \text{ g}$, $m_3(100\% \text{ PET})= 1225 \text{ g}$ i $m_4(100\% \text{ MET})= 1001 \text{ g}$.



Slika 27. Četiri uzorka MMO anoda istih dimenzija s različitim koksnim punilom

3.3. Priprema anodnog ležišta



Slika 28. Polaganje četiri uzorka MMO anoda s različitim koksnim punilom u tlo

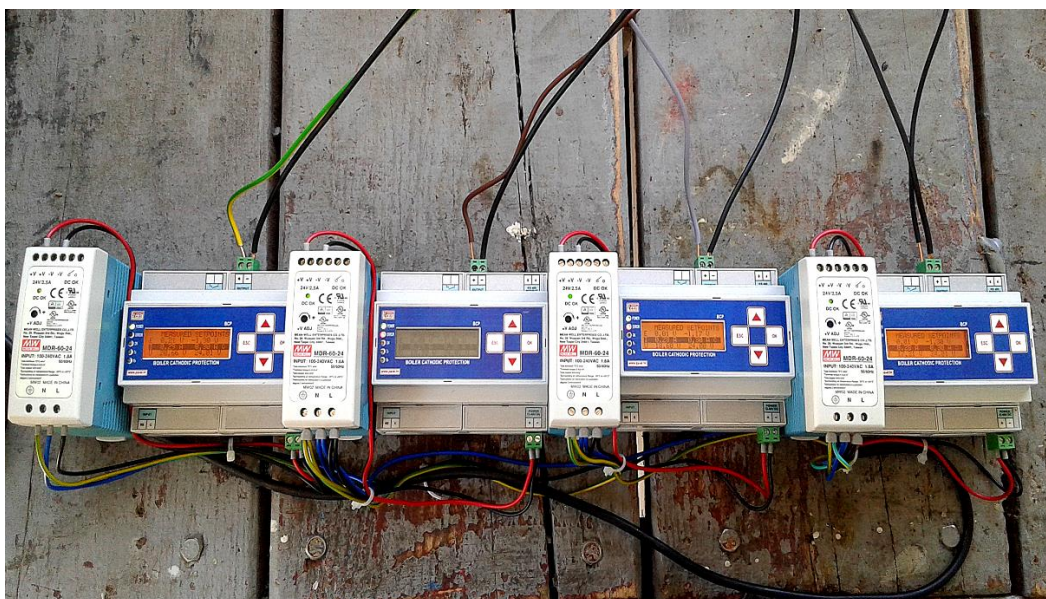
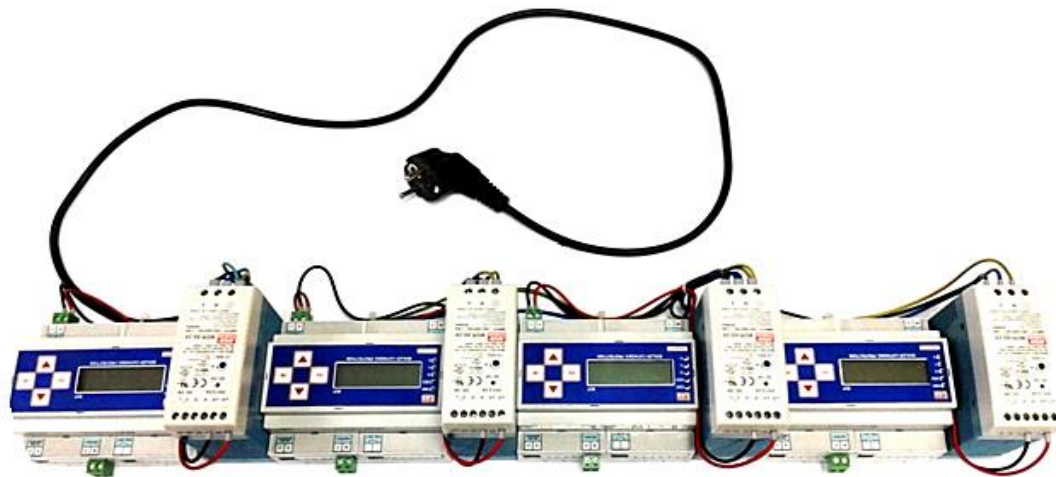
Na terenu privatnog posjeda tvrtke PA-EL d.o.o. provedeno je ispitivanje djelotvornosti četiri različita uzorka koksnog punila, obloženog oko četiri MMO inertne anode istih dimenzija, koje su vertikalno položene u prethodno iskopane četiri rova u tlu, približno iste dubine, $D = 0,4$ m na međusobno istoj udaljenosti, $S = 1$ m. Nakon polaganja uzorka: 1, 2, 3 i 4 u zasebno mjesto ukopa, anodno ležište se dobro natopi vodom i prekrije rahlom zemljom iz iskopa. Električni kabeli od svakog anodnog ležišta se pojedinačno uvode u spojnu kutiju, a spojna kutija se spaja s napojnom stanicom katodnim kabelom. Katodno šticeći objekt je metalni sustav uzemljenja zgrade tvrtke PA-EL d.o.o..



Slika 29. Teren ukopa četiri pojedinačna vertikalna anodna ležišta



Slika 30. Spojna kutija



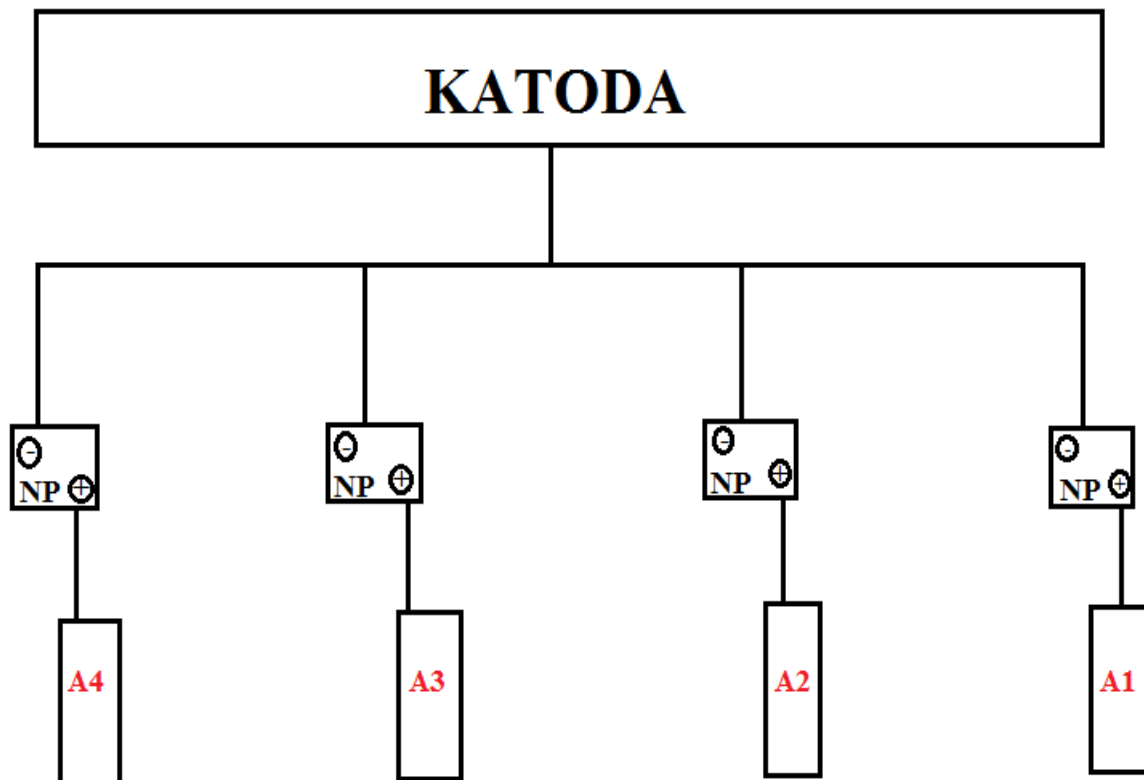
Slika 31. Napojna stanica za održavanje konstantne istosmjerne struje

Mjerenje je provedeno povremenim umjeravanjem i kontrolom konstantno protjerane istosmjerne struje, galvanostatski, iz četiri spojene napojne stanice od kojih je električnim kabelima, struja dovedena do svakog anodnog ležišta zasebno. U razdoblju mjerenja od 16 dana, pomoću mjernog uređaja *Eurotest - Metrel 61557*, Wennerovom 4 - pinskom metodom, mjerena je električna otpornost tla, $\rho/\Omega\text{m}$ i otpor rasprostiranja MMO anoda s različitim koksnim punilima, R/Ω . Za mjerenje električne otpornosti tla, zabodena su u tlo četiri pina na istoj međusobnoj udaljenosti od 5 m. Za mjerenje otpora rasprostiranja MMO anoda, dva su pina zabodena u tlo na istoj udaljenosti od 5 m, međusobno, kao i od pojedinačnog anodnog ležišta gdje su na električnom kabelu postavljena dva kontakta. Mjerni instrument radi na principu da između vanjskog pina i kontakta na vodiču izmjeri struju, a između unutarnjeg pina i drugog kontakta izmjeri pad napona te izračuna vrijednost otpora koja se onda očita.



Slika 32. Mjerni uređaj Eurotest - Metrel 61557

3.4. Shema sustava katodne zaštite

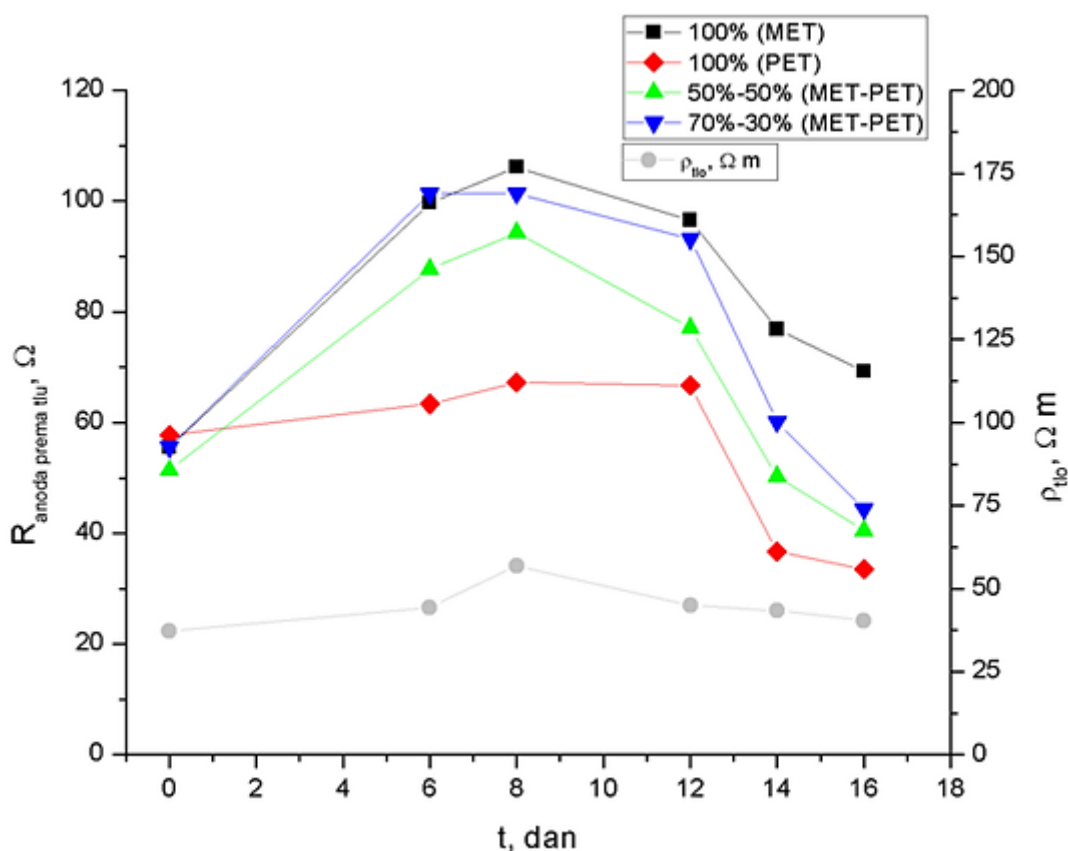


Slika 33. Shematski prikaz sustava katodne zaštite

4. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati mjerenja otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim koksnim punilima, R/Ω , i električne otpornosti tla, $\rho/\Omega m$ izmjereni na terenu Wennerovom 4 - pinskom metodom, obrađeni su u programskom paketu *Origin*.

Slika 34. prikazuje graf vremenske ovisnosti otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim udjelima dvije vrste koksa (MET i PET) i njihovim mješavinama u pojedinačnim anodnim ležištima, te vremensku ovisnost električne otpornosti tla.



Slika 34. Grafički prikaz vremenske ovisnosti otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim udjelima MET i PET koksa i vremenske ovisnosti električne otpornosti tla

Iz grafičkog prikaza na slici 34. vidljivo je da su otpori rasprostiranja MMO anoda s različitim udjelima dvije vrste koksa u prvom mjerenju približno jednaki, kada sustav od četiri povezane napojne stanice nije u funkciji rada. Mjerenje provedeno šestog dana, već pokazuje razliku u djelotvornosti koksnog punila pri istosmjernoj prolaznoj struji, $I = 0,21$ A, koja je regulirana da se za sva četiri anodna ležišta održi ista konstantna struja, budući da je maksimalna vrijednost izlaznog napona koju stanica može držati fiksnom, $U = 24$ V.

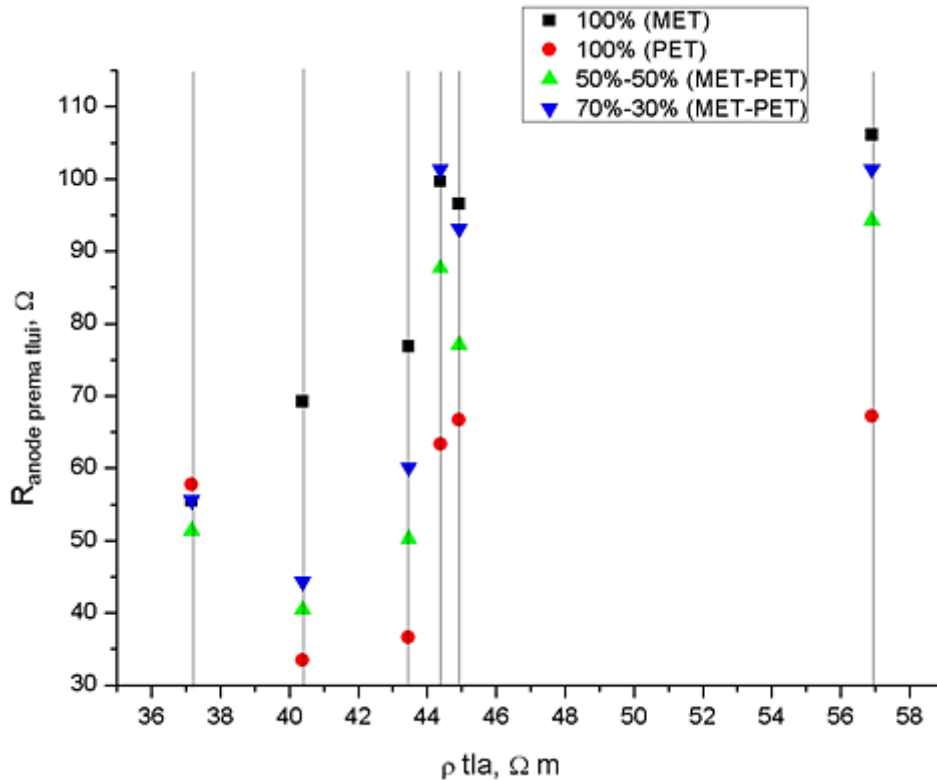
Otpor rasprostiranja MMO anode s udjelom 100% MET koksa u drugom mjerenju iznosi: $R_4 = 99,66 \Omega$ i za 1,5 reda veličine otpora je veći od vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anode s udjelom 100% PET koksa koji iznosi $R_3 = 63,36 \Omega$. Izmjerene vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anoda s mješavinama dvije vrste koksa različitog udjela, R_1 i R_2 , su unutar intervala izmjerenih vrijednosti R_3 i R_4 što je u skladu s očekivanjima budući da literaturni podaci upućuju na manju devijaciju otpora, tj. izraženije smanjenje otpora rasprostiranja inertne anode ukoliko je ona položena u posteljicu od petrokemijskog koksa. Iz toga slijedi da što je veći udio PET koksa, to je manja oscilacija otpora rasprostiranja inertne anode, što je poželjno jer to mjerilo kvalitete koksnog punila.

U daljnjim izmjerenim vrijednostima otpora rasprostiranja MMO anoda iz pojedinačnih anodnih ležišta vidi se pravilni trend porasta otpora koji prati trend porasta električne otpornosti tla što je izravna posljedica isušivanja tla. Dakle, otpor rasprostiranja MMO anoda ovisi o električnoj otpornosti tla i degradacijskim efektima nastalim stalnim izlaganjem i opterećenjem koksa, uslijed konstantne prolazne, istosmjerne struje. Jedan od degradacijskih efekata je efekt trošenja koksa tj. reakcija oksidacije C do CO ili CO₂, što znači da je kokso punilo u slučaju 100% PET koksa, željene granulacije u obliku sferičnih kuglica, ravnomjerno obložilo površinu MMO anode na granici faza anoda/koks, vidljivo u maloj varijaciji izmjerenog otpora rasprostiranja, te tako pružilo primarnu površinu za odvijanje anodne reakcije oksidacije ugljika iz koksa. U slučaju 100% MET koksa, pravilne čestice koksnog punila manjeg promjera su uzrokovale veće varijacije u izmjerenim vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anode zbog manje kompaktnosti s površinom anode.

Izmjereni otpori tijekom dvanaestog, četrnaestog i šesnaestog dana mjerenja, u vremenskim razmacima od 2 dana, ukazuju na trend opadanja otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim vrstama i udjelima koksa, koji prati trend smanjivanja električne otpornosti tla, pri konstantnoj prolaznoj struji, $I = 0,18 \text{ A}$, što je izravna posljedica kišnog razdoblja. U tom vremenskom periodu, 100% PET koks je pokazao najbolju apsorpciju vode iz tla budući da bilježi najmanju vrijednost otpora rasprostiranja MMO anode: $R_3 = 33,5 \Omega$, a 100% MET koks najveću vrijednost: $R_4 = 69,26 \Omega$, tj. najmanje pokazuje svojstvo vodoupojnosti iz tla.

Na temelju izmjerenih vrijednosti električne otpornosti tla i otpora rasprostiranja četiri MMO anode u njihovim punilima od dvije različite vrste koksa i njihovih mješavina, ukopanim u zasebna anodna ležišta može se zaključiti da je Wennerova 4 - pinska metoda pouzdana izvedbena mjerna tehnika otpora uzemljenja, budući da daje izvrsnu korelaciju izmjerenih otpora s literaturnim podacima otpora inertnih anoda s metalurškim i petrokemijskim koksnim punilom od proizvođača.

Slika 35. prikazuje grafičku ovisnost grupacije izmjerenih vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim udjelima MET i PET koks punila o izmjerenim vrijednostima električne otpornosti tla.

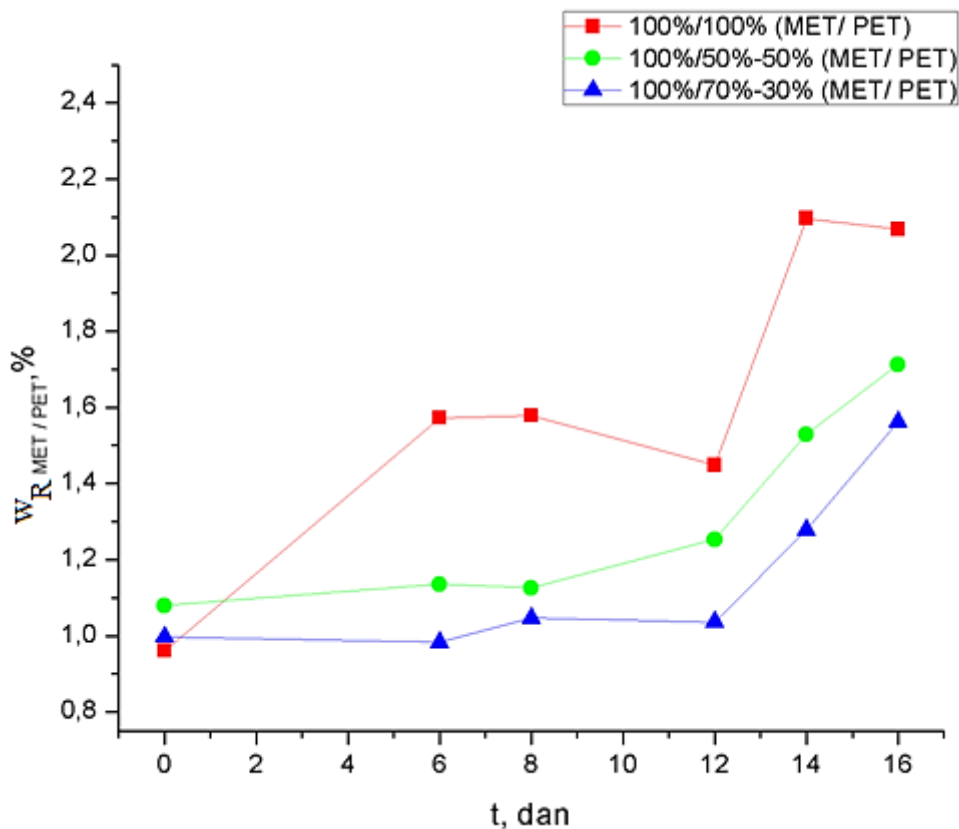


Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti grupacije otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim udjelima MET i PET koks mješavina o električnoj otpornosti tla

Iz grafičkog prikaza sa slike 35. se vidi najbolje grupiranje vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anode s udjelom 100% PET koks punila koji dugoročno ima najveću ovisnost o električnoj otpornosti tla zato što puno manje ovisi o prolasku struje, tj. najmanje degradira, dok je kod drugih sustava efekt degradacije značajniji i raste s udjelom MET koks punila koji je više podložan trošenju uslijed prolaska struje.

Najbolju linearnu ovisnost izmjerenih vrijednosti otpora rasprostiranja o električnoj otpornosti tla, pokazuje MMO anoda s udjelom 100% MET koks punila iz čega se zaključuje da MET koks punilo najbolje prati vremensku oscilaciju električne otpornosti tla zbog dobre kompatibilnosti sa strukturom tla.

Slika 36. prikazuje vremensku ovisnost otpora rasprostiranja sustava MMO anoda s omjerom 100% MET/ mješavina MET - PET različitih udjela.

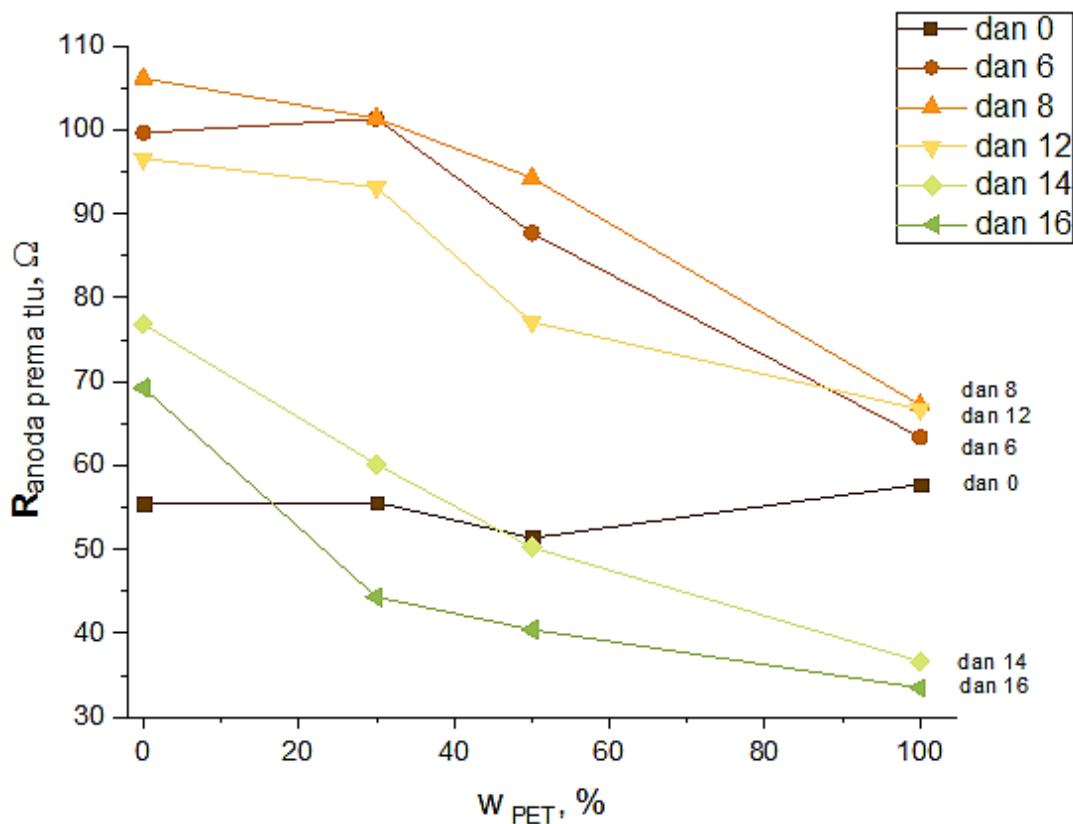


Slika 36. Prikaz vremenske ovisnosti omjera otpora 100% MET/ mješavina MET - PET

Iz grafičkog prikaza sa slike 36. se vidi da je početni omjer otpora 100% MET koksa i otpora njegovih mješavina s različitim udjelima MET - PET koksa ≈ 1 , te od tada s eksploatacijom slijedi rastući trend vremenske ovisnosti. Od dvanaestog dana mjerenja, omjer otpora 100% MET/ mješavina MET - PET koksa eksponencijalno raste i šesnaestog dana za mješavinu omjer otpora 100% MET/ 70% MET - 30% PET iznosi $\approx 1,6$, a za drugu mješavinu omjer otpora 100% MET/ 50% MET - 50% PET iznosi $\approx 1,7$ dok omjer otpora 100% MET/ 100% PET iznosi ≈ 2 .

Vrijednosti omjera otpora 100% MET/mješavina MET - PET koksa ukazuju da na porast otpora rasprostiranja MMO anode značajno utječe veći udio MET koksa punila, a na pad otpora rasprostiranja MMO anode utječe veći udio PET koksa punila u mješavini.

Slika 37. prikazuje kako udio PET koks punila utječe na otpor rasprostiranja MMO anoda u zasebnim anodnim ležištima s vremenom mjerenja.

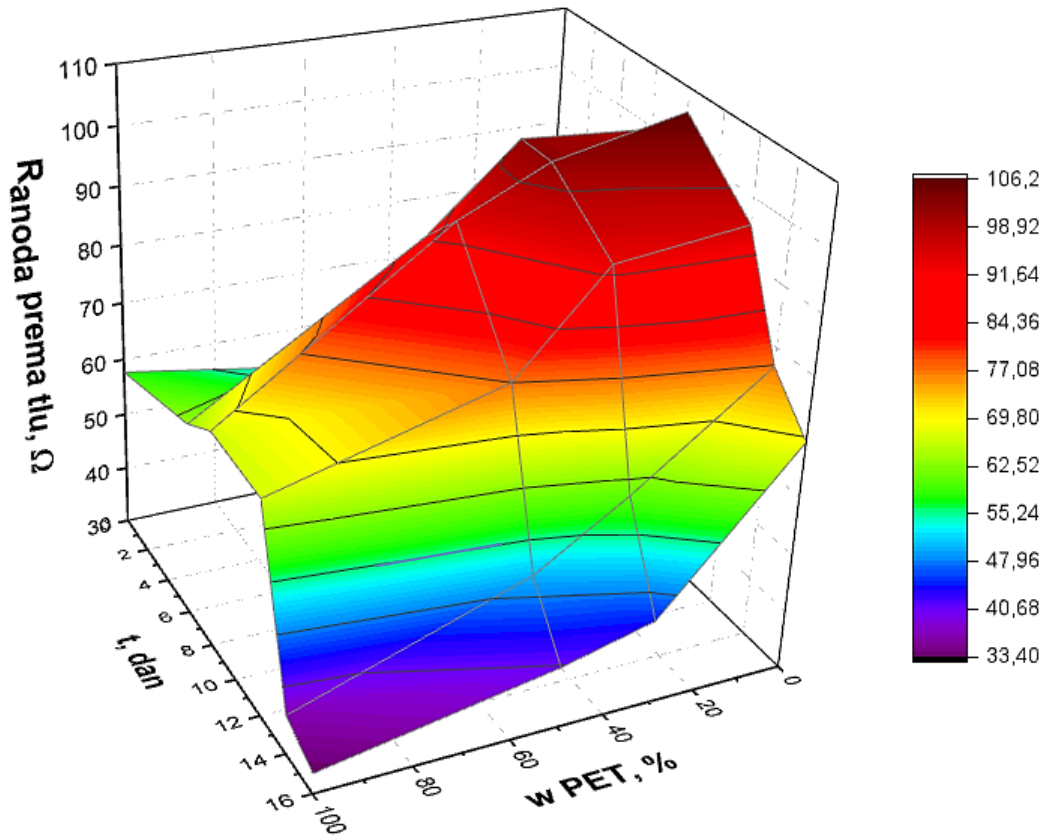
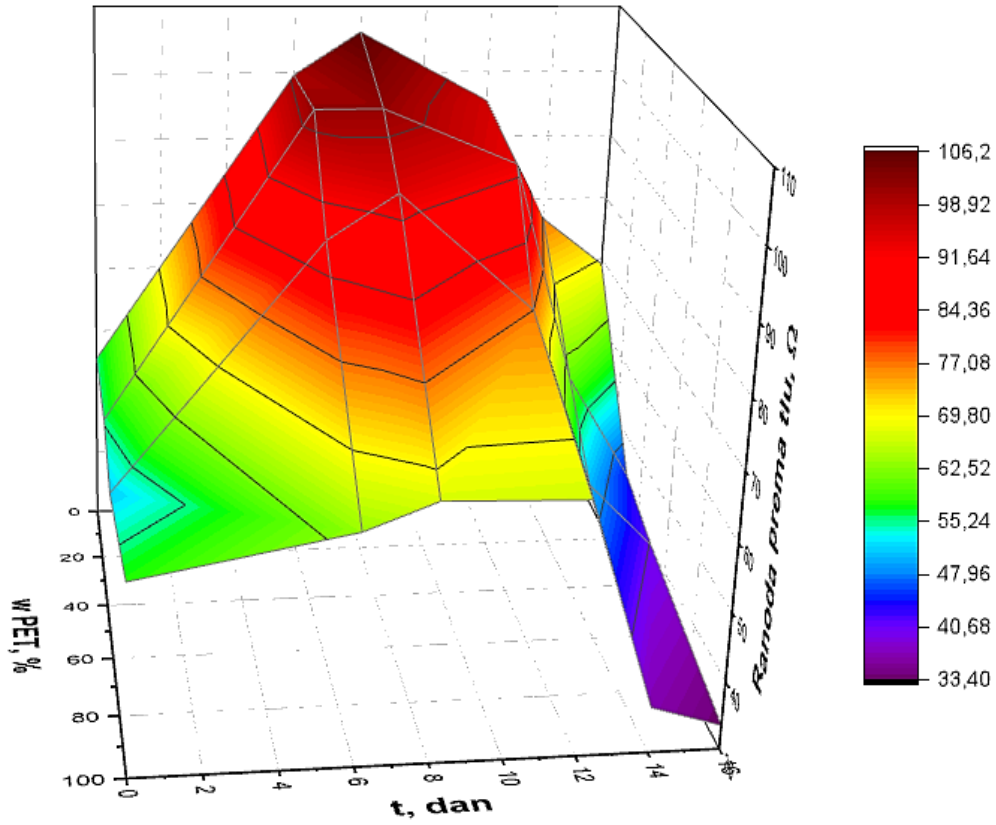


Slika 37. Grafička vremenska ovisnost otpora rasprostiranja MMO anoda o udjelu PET koks

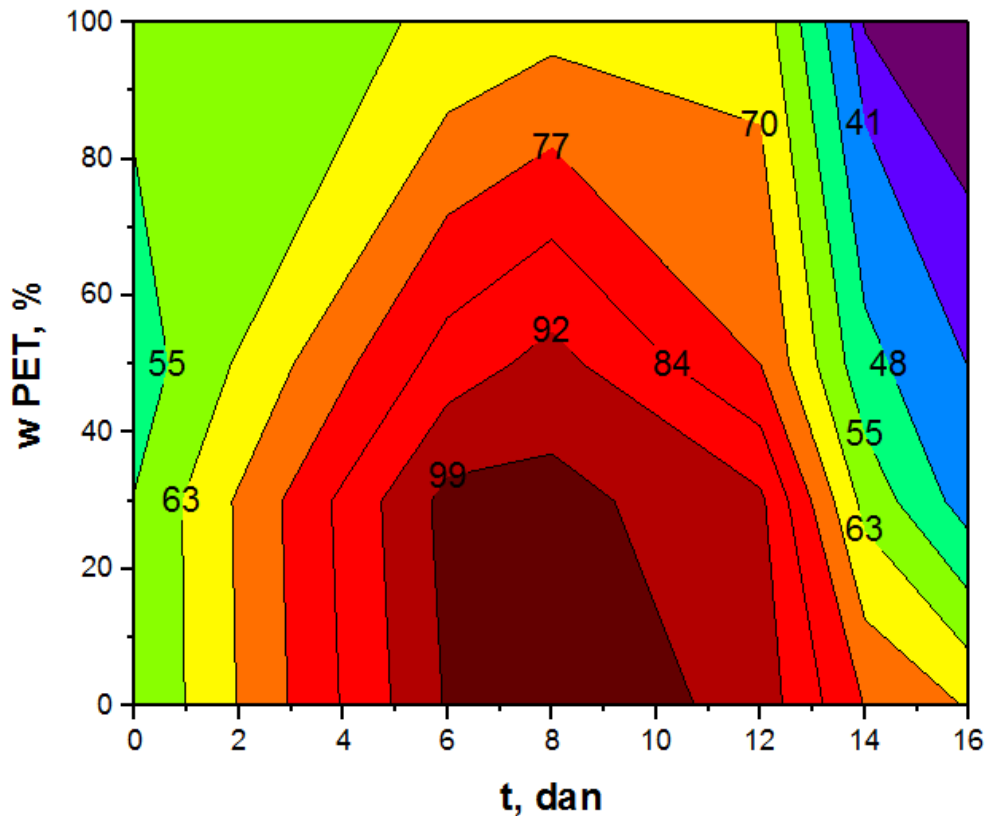
Na grafičkom prikazu sa slike 37. iz ovisnosti otpora rasprostiranja MMO anoda o udjelu PET koks punila vidi se padajući trend otpora anoda s porastom udjela PET koks punila u mješavinama, tijekom vremena eksploatacije.

Pravilni trend ovisnosti otpora o udjelu PET koks punila prati 4 od 5 krivulja. Jedino krivulja nultog dana mjerenja ne prati trend međusobne ovisnosti. Razlog tomu je što nultog dana, sustav od četiri povezane napojne stanice nije bio uključen u funkciju rada, tj. nije protjerana konstantna istosmjerna struja iz napojnih stanica do pojedinačnih anodnih ležišta, budući da uslijed prolaska struje, koksno punilo pokazuje svoju djelotvornost, tj. otpornost na degradiranje, posljedično više smanjujući otpor rasprostiranja MMO anoda s vremenom što je veći udio PET koks punila.

Istosmjerna struja osim električne otpornosti tla, utječe na degradaciju koksno punila s vremenom, a time i gubitak zaštitne uloge anodnog ležišta u cijelosti.



Slika 38. 3D prikaz ploha raspodjele vremenske međuovisnosti otpora rasprostiranja MMO anoda s različitim udjelima PET koks punila



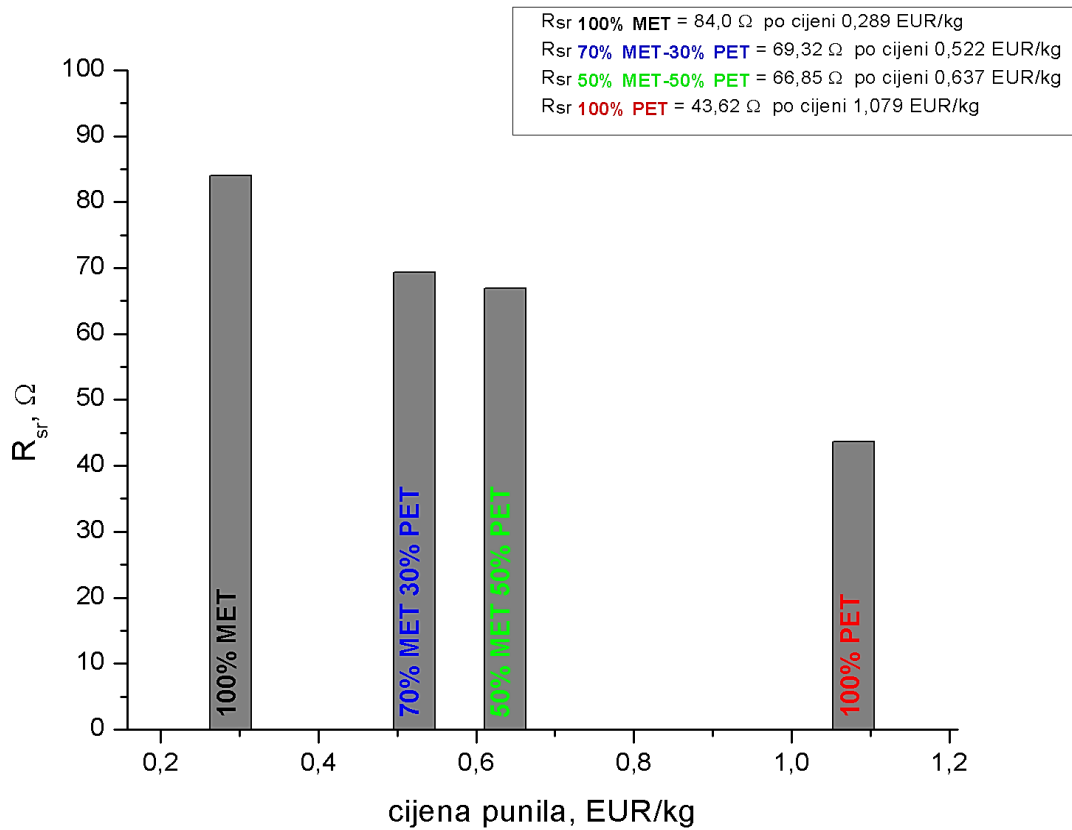
Slika 39. 2D prikaz ekvipotencijalnih ploha raspodjele otpora rasprostiranja MMO anoda u ovisnosti o udjelu PET koks punila s vremenom mjerenja

Slike 38. i 39. zorno prikazuju 2D i 3D plohe raspodjele izmjenjenih vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anoda u ovisnosti o udjelu PET koks punila s vremenom mjerenja.

Iz 3D i 2D grafičkog prikaza se jasno vidi da hladnije nijanse plave i ljubičaste boje ploha raspodjele, predstavljaju najniže vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anoda koje padaju u korelaciji s porastom udjela PET koks punila u mješavinama s vremenom. Te vrijednosti otpora rasprostiranja, izmjerene su četrnaestog i šesnaestog dana mjerenja kada je uslijed kišnog razdoblja, električna otpornost tla pala na najniže vrijednosti, čije varijacije su po mjerenjima proporcionalno pratile varijacije u otporu rasprostiranja MMO anoda.

Toplije nijanse crvene i smeđe boje ploha raspodjele, predstavljaju najviše vrijednosti otpora rasprostiranja MMO anoda, izmjerene šestog i osmog dana mjerenja, kada je električna otpornost tla bilježila najviše vrijednosti kao izravna posljedica razdoblja isušivanja tla. U tom sušnom razdoblju kod najviših vrijednosti otpora, prevladava najniži udio PET koks punila u mješavinama iz čega proizlazi da udio PET koksa izravno smanjuje otpor rasprostiranja MMO anoda u anodnom ležištu.

Slika 40. prikazuje ovisnost srednjeg izračunatog otpora rasprostiranja anodnog ležišta, R_{sr}/Ω , o nabavnoj cijeni u €/kg koju određuje proizvođač, za svaki od četiri sustava (MMO anoda i koksno punilo mješavina MET - PET različitog udjela), tijekom 16 dana mjerenja.



Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti R_{sr}/Ω o cijeni koksnog punila u €/kg

Grafički prikaz na slici 40. prikazuje pravilni trend ovisnosti izračunatog R_{sr}/Ω rasprostiranja o nabavnoj cijeni koksnog punila u €/kg za četiri sustava MMO anoda istih dimenzija ($L = 0,10$ m i $d = 0,025$ m) s različitim udjelima MET - PET koksnih mješavina ukopanih u zasebna anodna ležišta na međusobnoj udaljenosti od 1 m, dimenzija ($D = 0,4$ m i $d = 0,4$ m).

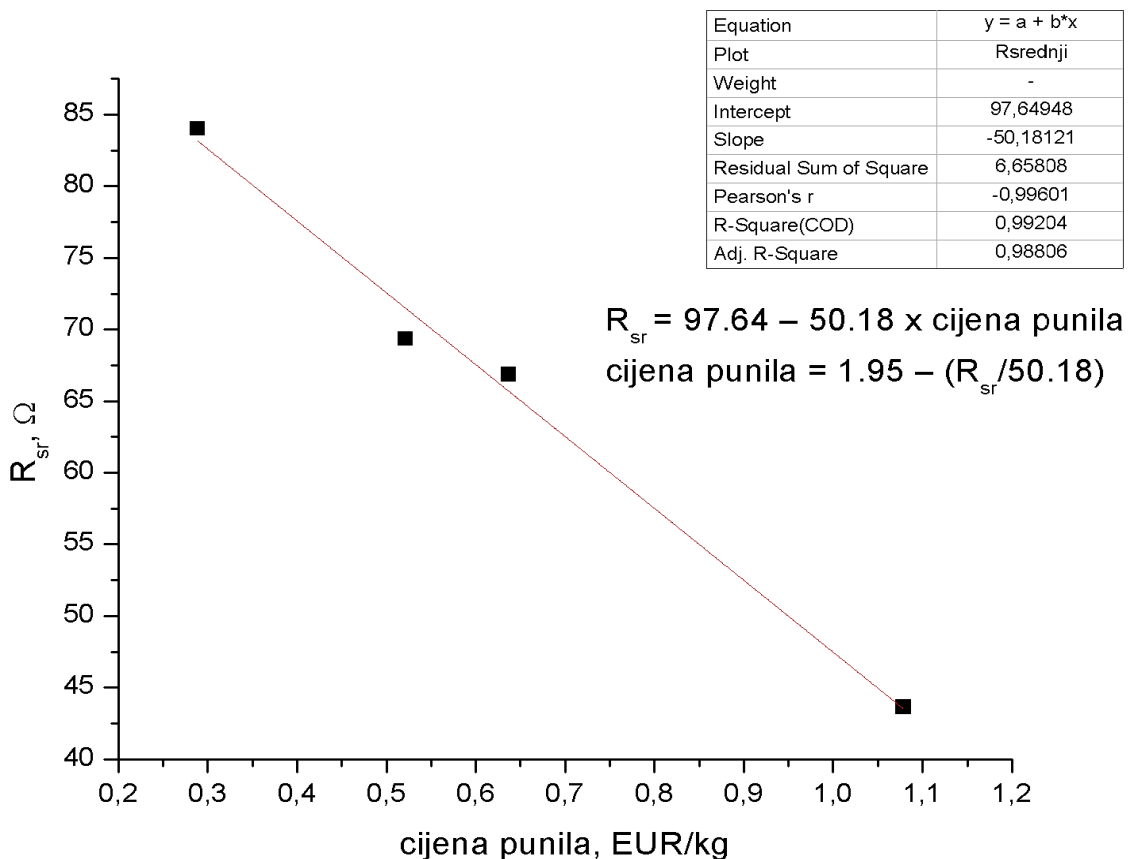
Za 100% čisti MET koks je nabavna cijena 0,35 €/kg, a za 100% čisti PET koks je nabavna cijena 1,03 €/kg, a za njihove mješavine, 70% MET - 30% PET i 50% MET - 50% PET, napravljen je izračun cijene s obzirom na izvaganu masu koksa.

Za izvaganu masu uzorka 4; $m_{4(100\% \text{ MET})} = 0,825$ kg, cijena je 0,289 €, a za izvaganu masu uzorka 3; $m_{3(100\% \text{ PET})} = 1,048$ kg, cijena je 1,079 €. Ovisno o udjelima MET i PET koksa u njihovim mješavinama s obzirom na izvagane mase, korigirana je cijena punila.

Za izvaganu masu uzorka 2; $m_{2(50\% \text{ MET-50\% PET})} = 0,923 \text{ kg}$, cijena je 0,637 €, a za izvaganu masu uzorka 1; $m_{1(70\% \text{ MET-30\% PET})} = 0,943 \text{ kg}$, cijena je 0,522 €.

Analiza troškova i koristi je pokazala da najveći prosječni otpor rasprostiranja MMO anode u koksnom punilu od 100% MET koksa, $R_{sr} = 84,0 \Omega$ košta najmanje, po cijeni od 0,289 €, dok najmanji otpor rasprostiranja MMO anode u koksnom punilu od 100% PET koksa, $R_{sr} = 43,62 \Omega$ košta najviše, po cijeni od 1,079 €. Iz provedene analize proizlazi da se tijekom razdoblja mjerenja od 16 dana, prosječni otpor rasprostiranja MMO anode u koksnom punilu od 100% MET koksa udvostručio za 3,7x nižu cijenu u usporedbi s prosječnim otporom rasprostiranja MMO anode u koksnom punilu od 100% PET koksa koji dugoročno osigurava dvostruko niže otpore rasprostiranja MMO anode u anodnom ležištu, ali po 3,7x višoj cijeni.

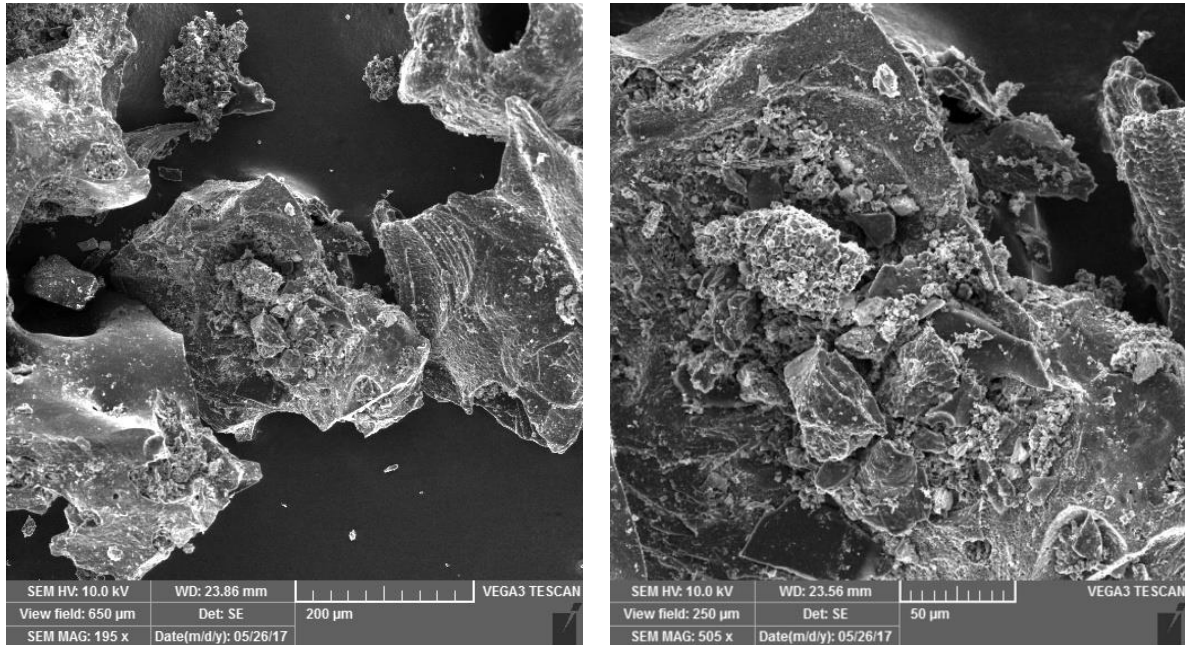
Slika 41. prikazuje linearnu ovisnost R_{sr}/Ω o cijeni koksnog punila u €/kg s izvedenom formulom za sustav četiri MMO anode s različitim vrstama i udjelima koksnih punila u zasebnim anodnim ležištima za koji je dobiven koeficijent determinacije: $r^2 = 0,98$.



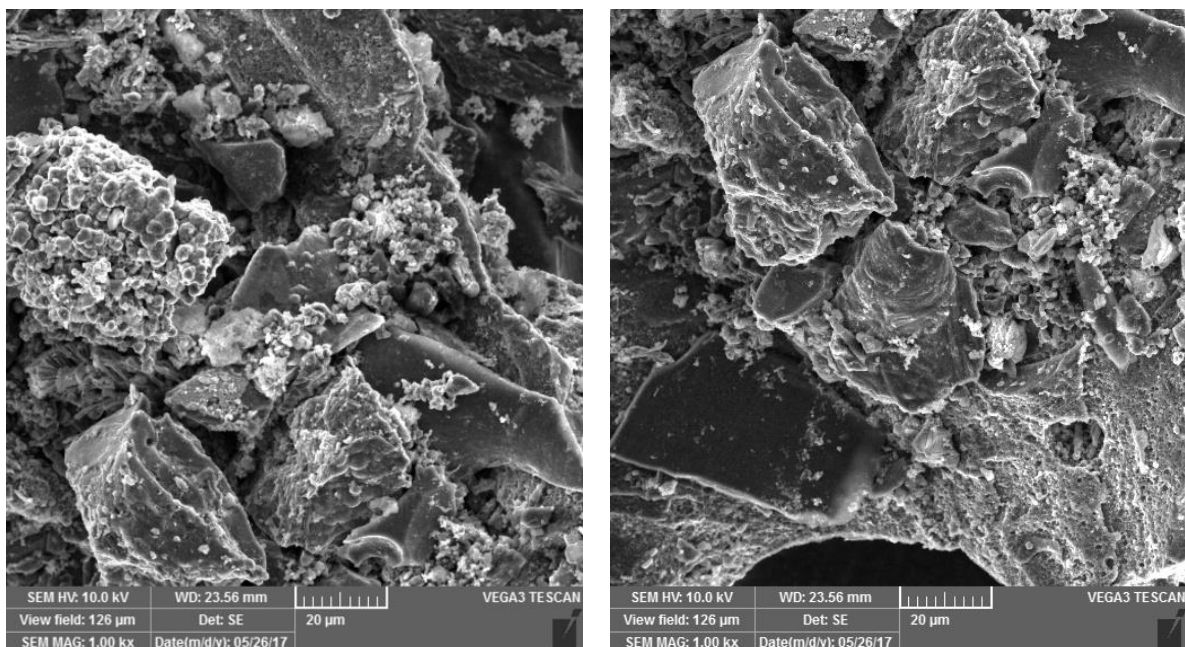
Slika 41. Grafički prikaz linearne ovisnosti R_{sr}/Ω o cijeni koksnog punila u €/kg

Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-om), snimljeni su uzorci MET i PET kokska pri različitim uvećanjima.

Uzorak MET kokska snimljen je pri uvećanjima: 195x, 505x i 1000x, prikazanim na slikama 42. i 43.

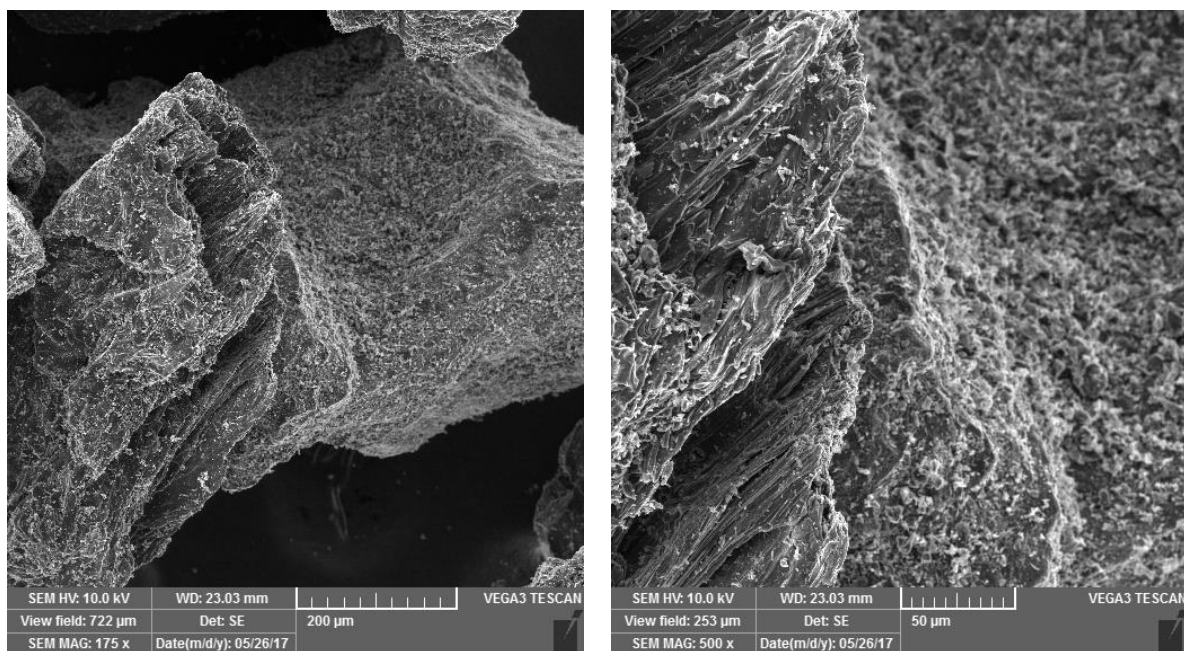


Slika 42. SEM snimak MET kokska pri uvećanju 195x (200 µm) i pri uvećanju 505x (50 µm)

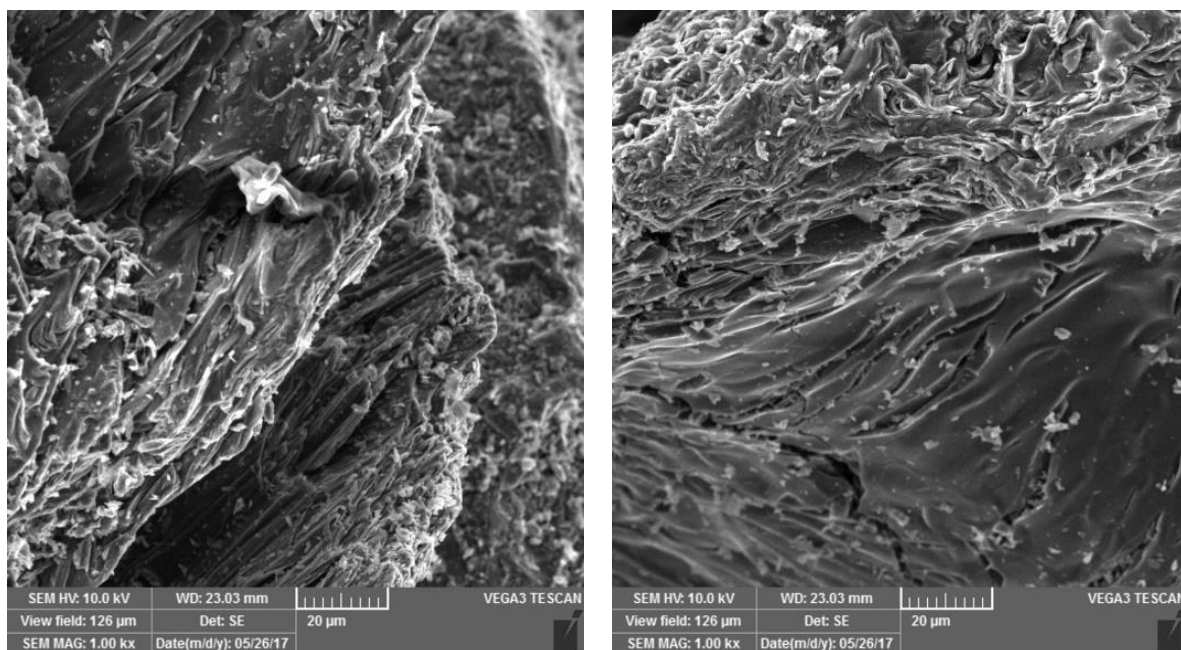


Slika 43. SEM snimak MET kokska pri uvećanju 1000x (20 µm)

Uzorak PET koksa snimljen je pri uvećanjima: 175x, 500x i 1000x, prikazanim na slikama 44. i 45.



Slika 44. SEM snimak PET koksa pri uvećanju 175x (200 µm) i pri uvećanju 500x (50 µm)



Slika 45. SEM snimak PET koksa pri uvećanju 1000x (20 µm)

Dobiveni snimci ukazuju na razliku u morfologiji PET i MET koksa. Kod PET koksa uočava se homogenija, ali i poroznija struktura, što se može povezati s povećanom hidroskopnošću PET koksa u odnosu na MET koksa.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata ispitivanja zaštitne djelotvornosti koksnog punila od dvije vrste koksa (MET i PET) i njihovih različitih udjela u mješavinama 50% MET - 50% PET i 70% MET – 30 % PET za četiri inertne MMO anode dimenzija ($L = 0,10$ m i $d = 0,025$ m), ukopane u četiri zasebna anodna ležišta, sa svrhom karakterizacije električnih svojstava koksa, primjenom katodne zaštite s vanjskim izvorom struje na metalno uzemljenje zgrade tvrtke PA-EL d. o. o. izvedeni su slijedeći zaključci:

- 100% MET koks punilo je udvostručilo otpor rasprostiranja MMO anode u anodnom ležištu tijekom vremena mjerenja, što se povezuje sa slabijom apsorpcije vode iz tla koja rezultira povećanjem prijelaznog otpora pri prolasku zaštitne struje s anode u tlo do katode. Ipak, njegova trostruko niža cijena u odnosu na cijenu 100% PET koksa opravdava njegovu široku primjenu u praksi.
- 100% PET koks punilo je pratilo oscilacije u električnoj otpornosti tla tijekom sušnih i kišnih razdoblja mjerenja iz čega proizlazi da je pokazalo izvrsno svojstvo apsorpcije vode iz tla, povećavajući električnu vodljivost medija u blizini anode, tj. dvostruko smanjujući prijelazni otpor pri prolasku struje u odnosu na 100% MET koks punilo. Također, pokazalo je veću otpornost na degradaciju uslijed konstantne prolazne istosmjerne struje, nudeći pritom veću površinu (zbog svojstva dobre apsorpcije) i mogućnost za odvijanje anodne reakcije oksidacije C do CO ili CO₂.
- 50% MET - 50% PET i 70% MET - 30 % PET koks mješavine su pokazale električna svojstva obje vrste koksa, ali bolju djelotvornost zaštite MMO anode u anodnom ležištu je ipak pokazala mješavina s većim udjelom PET koksa.

6. POPIS SIMBOLA

Bk – brzina korozije ($\mu\text{m}/\text{god}$)

D – dubina polaganja anode (m)

d – promjer (m)

E_{kor} – korozijski potencijal (V)

E_{pp} – potencijal pasiviranja (V)

E_{tp} – potencijal transpasivacije (V)

E_z – zaštitni potencijal (V)

F – faktor međudjelovanja ili faktor zasjenjenja (bezdimenzijska veličina)

j_a – gustoća anodne struje (A/m^2)

j_k – gustoća katodne struje (A/m^2)

j_{kor} – gustoća korozijske struje (A/m^2)

j_z – gustoća zaštitne struje (A/m^2)

L – duljina anode (m)

R – otpor rasprostiranja anode (Ω)

R_{h1} – otpor rasprostiranja jedne horizontalno položene anode u tlu (Ω)

R_{v1} – otpor rasprostiranja jedne vertikalno položene anode u tlu (Ω)

R_{h2} – otpor rasprostiranja dvije horizontalno povezane anode u tlu (Ω)

R_{v2} – otpor rasprostiranja dvije vertikalno povezane anode u tlu (Ω)

r – polumjer (m)

$S = a$ – razmak između anoda (m)

ρ – električna otpornost tla (Ωm)

7. LITERATURA

1. Martinez, S., Štern, I., Korozija i zaštita: Eksperimentalne metode, Zavod za elektrokemiju, FKIT, Zagreb, (1999)
2. Martinez, S., Zaštita od korozije organskim premazima, interna skripta, Zavod za elektrokemiju, FKIT, Zagreb, (2015)
3. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, (2007)
4. Otmačić Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, interna skripta, Zavod za elektrokemiju, FKIT, Zagreb, (2008)
5. Huljev, B., Primjena hlapivih inhibitora korozije u maloj brodogradnji, Diplomski rad, FSB, Zagreb, (2008)
6. Alar, V., Šimunović, V., Juraga, I., Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Katedra za zaštitu materijala, FSB, Zagreb, (2011)
7. Fitzgerald, J. H., Engineering of Cathodic Protection Systems, Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, Hoboken, John Wiley and Sons, (2011)
8. Jarić B., Rešetić A., Korozija: Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, (2003)
9. <http://www.cathodicprotection-anodes.com/supplier-103934p3-magnesium-anode> (Pristup: 10.07.2017.)
10. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dry_docking.9.JPG (Pristup: 10.07.2017.)
11. Pavliša, S., Samaržija, J., Katodna zaštita i prostori koji su potencijalno ugroženi eksplozivnom atmosferom, Ex-Bilten, Zagreb, (2013)
12. Kaličanin, I., Šestka, Ž., Main pipeline cathodic protection with case studies, Naftaplin- ISSN 1330-2434. -32, Zagreb, (2012)
13. Marić, A., Katodna zaštita cjevovoda za plin, vodu, vruću vodu i paru, Plin- ISSN 1333-1132. -5, Zagreb, (2005)
14. Pavliša, S., Održavanje sustava katodnih zaštita, Održavanje i eksploatacija- ISSN 1330-6197. -5, Zagreb, (2001)
15. <https://www.youtube.com/watch?v=E6htOGjjFic> (Pristup: 18.07.2017.)
16. <http://www.corrocell.co.uk/news.html> (Pristup: 18.07.2017.)
17. <http://www.matcor.com/impressed-current-cathodic-protection/> (Pristup: 18.07.2017.)
18. <https://www.slideshare.net/AlbertoDelMoro/installing-a-shallow-horizontal-cp-groundbed-in-west-georgia> (Pristup: 18.07.2017.)

19. <http://eei.com/cathodic-protection/services/ground-bed-installation/>
(Pristup: 25.07.2017.)
20. <http://www.matcor.com/resources/technical-papers/deep-well-anode-system-design/>
(Pristup: 25.07.2017.)
21. <https://www.slideshare.net/AbinashPadhy2/cathodic-protection-fundamentals-65764819> (Pristup: 25.07.2017.)
22. Majdandžić, F., Uzemljivači i sustavi uzemljenja, Graphis, Zagreb, (2004)
23. Leniček I., Mjerenje otpora uzemljenja, interna skripta, FER, Zagreb, (2016)
24. <http://korozija.fkit.hr/mjerenja/Wenner.pdf> (Pristup: 01.08.07.2017.)
25. Lewis Jr, T. H., Deep anode systems: Design, Installation, and Operation, LORESCO INTERNATIONAL, Hattiesburg, MS, SAD, (1997)
26. Casas, R., Resistance equation for multiple horizontal anode groundbed, NACE INTERNATIONAL, Woodridge, Illinois, SAD, (2010)
27. Worthingham, R., Jack, T., Ikeda Cameron, K., Bludell, M., ENVIRONMENTAL IMPACT OF CP GROUNDBEDS, CORROSION, Calgary, Alberta, Canada, (2000)
28. Mohammad, A. M., Rashwan, S. A., Al-Harbi. S. A., PROBLEMS ASSOCIATED WITH REMOTE ANODE BED IN A VERY LOW RESISTIVITY SOIL FOR THE PROTECTION OF PIPING NETWORK IN THE CONGESTED AREAS OF A PETROCHEMICAL COMPLEX, CORROSION, Yanbu, Saudi Arabia, (2003)
29. Khan, N. A., Sirola, T., Improved CP Anode Bed Performance Using Conductive Cement Backfill Material, CORROSION, Barrie, ON, Canada, (2014)
30. https://sh.wikipedia.org/wiki/Kameni_ugljen (Pristup: 16.08.2017.)
31. <http://imexpiechota.pl/portfolio-item/wegiel-i-koks-1/> (Pristup: 16.08.2017.)
32. Glavaš, Z., Dolić, N., Metalurgija željeza, Metalurški fakultet, Sisak, (2014)
33. Štrumberger, N., Tehnologija materijala, Fakultet prometnih znanosti, Zagreb, (1996)
34. Udovičić, B., Energetika, Školska knjiga, Zagreb, (1993)
35. Jukić, A., Stručno mišljenje o tehnologiji obrade teških ostataka prerade nafte u rafineriji nafte Rijeka, Zagreb, (2009)
36. <http://www.gcp.de/index.php/en/datasheets.html> (Pristup: 17.08.2017.)
37. <http://www.gikil.ba/home/index/1012> (Pristup: 17.08.2017.)
38. Rađenović, A., Studij promjene kemijskih i strukturnih parametara metalurškog koksa na visokim temperaturama, Doktorska disertacija, Metalurški fakultet, Zagreb, (1983)
39. <https://asbury.com/materials/cokes/> (Pristup: 18.08.2017.)

40. Kosić, D., Analiza tržišta naftnih derivata u RH u razdoblju od 2007. do 2012. godine, Diplomski rad, RGN, Zagreb, (2015)
41. Sertić- Bionda, K., Procesi prerade nafte, interna skripta, FKIT, Zagreb, (2006)
42. Rađenović, A., Legin-Kolar, M., Naftni koks kao sredstvo za naugljičavanje u ljevarstvu, Nafta: exploration, production, processing, petrochemistry.- 55, 10, Zagreb, (2004)
43. Rađenović, A., Izdvajanje sumpora toplinskom obradom naftnog koksa, Nafta- ISSN 0027-755X.- 60, 3, Zagreb, (2009)
44. Rađenović, A., Svojstva toplinski obrađenog zelenog naftnog koksa, Nafta- ISSN 0027-755X.- 58, 7/8, Zagreb, (2007)
45. <http://www.directcp.com.au/products/anode-backfill/> (Pristup: 20.08.2017.)

