

# Analiza korozijskog mehanizma u čeličnim vodovodnim cijevima s neizoliranom unutrašnjom stijenkom

---

Hriberski, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:728534>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ  
EKOINŽENJERSTVO

Sara Hriberski

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE  
ISPITE

Kandidatkinja Sara Hriberski

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. veljače

2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije  
Dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu  
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.  
Diplomski ispit održat će se dana: 23. veljače 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ  
EKOINŽENJERSTVO

Sara Hriberski

ANALIZA KOROZIJSKOG MEHANIZMA U ČELIČNIM VODOVODNIM CIJEVIMA S  
NEIZOLIRANOM UNUTRAŠNJOM STIJENKOM

ANALYSIS OF THE CORROSION MECHANISM IN STEEL WATER PIPELINES  
WITH NON-INSULATED INNER WALL

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Martinez  
prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković  
pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, veljača 2024.

*Diplomski rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za elektrokemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanja Martinez.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Sanji Martinez za susretljivost i povjerenje tokom eksperimentalnog dijela te na svim savjetima tokom pisanja rada.*

*Zahvaljujem se i drugim članovima Zavoda za elektrokemiju koji su uvijek bili spremni pomoći i stvoriti ugodnu radnu atmosferu.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima i prijateljima na strpljenju!!*

## SAŽETAK

Ovaj diplomski rad istražuje kompleksnu tematiku korozije vodoopskrbnih sustava, ključnog dijela urbane infrastrukture zaduženog za osiguranje sigurne opskrbe pitkom vodom. Očuvanje strukturalnog integriteta vodovodnih cijevi, posebice onih s neizoliranim unutarnjim stijenkama, predstavlja ključnu brigu kako bi se održala pouzdana opskrba vodom i spriječili štetni učinci unutarnje korozije.

Važno je naglasiti da svaki sustav opskrbe vodom predstavlja jedinstveno okruženje koje oblikuje nijanse procesa korozije. U ovom slučaju, fokus je na čeličnoj cijevi za vodu iz priobalnog područja sjeverne Hrvatske. Izgled cijevi otkriva uočljive znakove propadanja, uključujući vidljive promjene u profilu debljine na određenim mjestima, promjene u boji i prisutnost različitih naslaga. Nadalje, uočava se i ljuštenje heterogenog sloja korozijskih produkata cijevi, pridodajući kompleksnosti proučavanog fenomena.

Višeslojno istraživanje opaženog korozijskog fenomena uključilo je niz analitičkih tehnika, od infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), digitalne mikroskopije, skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), do energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS). Dodatno, provedeno je i ispitivanje na prisutnost sulfida/karbonata s indikatorskom trakicom od olovnog acetata i određivanje indeksa kvalitete vode te putem Langelierovog indeksa zasićenja (LSI).

Istraživanje svojim rezultatima pridonosi razumijevanju specifičnosti korozijskih oštećenja u vodovodima i parametara okoliša u kojem ta oštećenja nastaju. Razumijevanje uzroka u mehanizama unutrašnje korozije od vitalnog je značaja za pravilno upravljanje vodovodnim sustavima i produženje vijeka trajanja cijevi.

**Ključne riječi:** unutarnja korozija, vodovod, očuvanje integriteta

## **ABSTRACT**

This graduate thesis investigates the complex topic of corrosion of water supply systems, which are a key part of urban infrastructure responsible for ensuring a safe supply of drinking water. Preserving the structural integrity of water pipes, especially those with uninsulated inner walls, is a key concern in order to maintain a reliable water supply and prevent the harmful effects of internal corrosion.

It is important to emphasize that each water supply system represents a unique environment that shapes the nuances of the corrosion process. In this case, the focus is on a steel water pipe from the coastal area of northern Croatia. The appearance of the pipe reveals noticeable signs of deterioration, including visible changes in the thickness profile in certain places, changes in color and the presence of various deposits. Furthermore, the peeling of a heterogeneous layer of pipe corrosion products is observed, adding to the complexity of the studied phenomenon.

The multi-layered investigation of the observed corrosion damage included a number of analytical techniques, from Fourier-transform-infrared spectroscopy (FTIR), digital microscopy, and scanning electron microscopy (SEM), to energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In addition, a test for the presence of sulphides/carbonates was carried out with lead acetate indicator paper and the determination of the water quality index using the Langelier saturation index (LSI).

With its results, the research contributes to the understanding of the specifics of corrosion damages in water pipes and the parameters of the environment in which these damages occur. Understanding the causes of internal corrosion mechanisms is vital to properly manage and extend the life of water-transporting pipeline systems.

**Key words:** internal corrosion, pipeline, preservation of integrity

## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. OPĆI DIO .....   | 2  |
| 2.1. Vodovodne cijevi .....                                 | 2  |
| 2.2. Vijek trajanja vodovodnih cijevi .....                 | 3  |
| 2.3. Problemi korozije u vodovodnim cijevima .....          | 6  |
| 2.3.1. Utjecaj mikroba na koroziju.....                     | 9  |
| 2.3.2. Utjecaj dezinficijensa na koroziju.....              | 10 |
| 2.4. Langelierov indeks zasićenja (LSI).....                | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                | 13 |
| 3.1. Uzorkovanje cijevi na lokaciji oštećenja.....          | 13 |
| 3.2. Podaci o vodi na lokaciji oštećenja .....              | 14 |
| 3.3. Uzorkovanje korozijskih produkata u laboratoriju.....  | 17 |
| 3.3.1. Uzorkovanje na cijevi 1 .....                        | 18 |
| 3.3.3. Uzorkovanje na cijevi 3 .....                        | 23 |
| 3.1. ATR-FTIR mjerenja.....                                 | 25 |
| 3.2. Digitalna mikroskopija.....                            | 26 |
| 3.3. SEM/EDS mjerenja .....                                 | 27 |
| 3.4. Test na sulfide i karbonate .....                      | 28 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....                                | 29 |
| 4.1. Izračun Langelierovog indeksa zasićenja.....           | 29 |
| 4.2. Rezultati ATR-FTIR analize .....                       | 29 |
| 4.3. Rezultati digitalne mikroskopije .....                 | 31 |
| 4.4. Rezultati SEM/EDS analize .....                        | 36 |
| 4.5. Rezultati testa na prisutnost sulfida i karbonata..... | 46 |
| 5. ZAKLJUČAK.....   | 47 |
| 6. LITERATURA .....   | 48 |
| 7. POPIS ZNAKOVA I SIMBOLA .....                            | 51 |



## 1. UVOD

Korozija predstavlja nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala pod utjecajem fizičkih, kemijskih i bioloških čimbenika. Ovaj prirodni proces, iako neizbježan, može se djelomično kontrolirati kako bi se usporio. S obzirom na sve veću upotrebu metala u različitim sektorima, posebno u izgradnji, postaje ključno razumjeti i primjenjivati metode zaštite od korozije.

Vodovodni sustavi imaju ključnu ulogu u osiguravanju pristupa pitkoj vodi i distribuciji tekućina u današnjim urbanim i ruralnim sredinama. Čelične vodovodne cijevi često su odabir zbog svoje izdržljivosti, prilagodljivosti i sposobnosti očuvanja kvalitete vode tijekom transporta. Uz to, čelične cijevi široko se koriste u različitim industrijama, od naftne i plinske do energetske, čineći ih ključnim dijelom infrastrukture koja podržava suvremeni način života.

Unatoč svojim prednostima, čelične vodovodne cijevi suočavaju se s nizom izazova, a jedan od najvažnijih je korozija. Korozija može uzrokovati ozbiljne posljedice kao što su oštećenja cijevi, curenje, smanjenje protoka vode i kontaminacija vodovodnog sustava. Razumijevanje korozije, njezinih mehanizama i načina prevencije od ključne je važnosti za održavanje pouzdane opskrbe vodom i zaštitu infrastrukture vodovodnih sustava.

Cilj ovog diplomskog rada je dublje istražiti i analizirati koroziju prisutnu na vodovodnoj cijevi iz priobalnog dijela Hrvatske, analizirati korozijske produkte, usporediti podatke dobivene različitim analitičkim metodama te razumjeti uzroke i posljedice korozije.

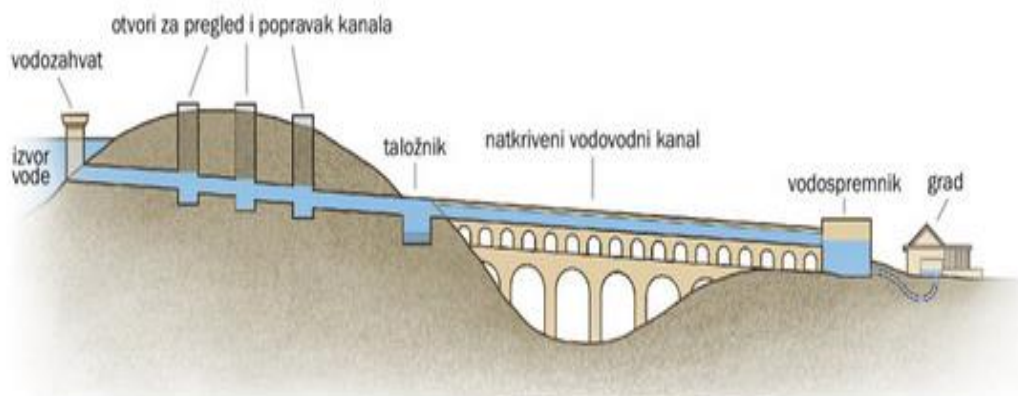
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Vodovodne cijevi

Vodovodne cijevi su ključni dio infrastrukture za opskrbu vodom u gradovima i naseljima. Njihova povijest, razvoj i materijali koji se koriste evoluirali su tijekom stoljeća. Koncept opskrbe vodom potječe iz drevnih civilizacija poput Rimskog Carstva i drevne Kine. Funkcionalnost i izdržljivost rimskog pristupa dovoda vode u gradove je vrlo zanimljiva jer ostaci koji su ostali iza njih u nekim su gradovima i danas funkcionalni i iskoristivi u (ne zbog praktičnih razloga nego zbog zaštićenosti baštine). Shema povijesnog vodovodnog objekta, rimskog akvadukta, prikazana je slikom 1. Rimljani nisu prvi počeli graditi tu vrstu vodovoda. Prije njih to su činili drevni narodi kao što su bili Asirci, Egipćani, Indijci i Perzijanci [1].

Tijekom srednjeg vijeka uporaba vodovodnih sustava smanjila se, a mnogi gradovi su koristili otvorene bunare i pumpe za opskrbu vodom. Industrijska revolucija te sve veća upotreba i razumijevanje metala, posebno lijevanog željeza, omogućila je masovnu proizvodnju vodovodnih cijevi. Lijevano željezo postalo je popularan materijal za vodovodne cijevi, no ubrzana urbanizacija i razvoj iznjedrili su i određene nedostatke koji će biti spomenuti kasnije.

Danas se vodovodne cijevi proizvode od različitih materijala, uključujući čelik, bakar, plastiku (polietilen, PVC), duktilno lijevano željezo i druge materijale, svaki sa svojim karakteristikama, prednostima i nedostacima.



**Slika 1.** Shema akvadukata, većinski dio je bio pod zemljom [1].

Kako bi se naglasilo i osvijestilo koliko su zapravo veliki vodovodni mrežni sustavi pokazuje informacija iz Amerike koja kaže da se infrastrukturni sustav pitke vode sastoji od 2,2 milijuna milja podzemnih cijevi koje isporučuju vodu milijunima ljudi. Nažalost, sustav stari i nedovoljno je financiran. Vodovodna poduzeća poboljšavaju svoju otpornost razvojem i ažuriranjem procjene rizika i planovima hitnog odgovora, kao i implementacijom inovativnih tehnologija za vodu poput senzora i pametnog praćenja kvalitete vode [2].

## 2.2. Vijek trajanja vodovodnih cijevi

Podzemne vodovodne cijevi izložene su raznovrsnim čimbenicima koji vode do njihovog propadanja. To uključuje fizičke, mehaničke, ekološke i društvene faktore. Ključno je unaprijed predviđati kvarove ovih cijevi kako bi se razvile proaktivne strategije upravljanja vodoopskrbnim mrežama. U mnogim slučajevima, preventivna zamjena vodovodnih cijevi nakon određenog broja godina postala je neophodna kako bi se izbjegli problemi i curenja. Vijek trajanja vodovodnih cijevi može značajno varirati ovisno o različitim čimbenicima, uključujući materijal cijevi, uvjete okoliša, kvalitetu instalacije, i druge čimbenike. Procjena i predviđanje vijeka trajanja vodovodnih cijevi složen je proces koji uključuje analizu materijala, ispitivanje okoliša, kvalitetu instalacije, praćenje i održavanje, eksperimentalne studije, iskustvo i povijest.

Važno je napomenuti da vijek trajanja vodovodnih cijevi nije konstantan i da se može produžiti primjenom odgovarajućih održavanja i popravaka. Također, napredak u materijalima i tehnologijama može dovesti do produženja vijeka trajanja novih instalacija. Dakle precizna procjena vijeka trajanja cijevi obično zahtijeva multidisciplinarni pristup koji uključuje inženjerstvo, kemiju, statistiku i iskustvo iz prakse.

Održavanje i praćenje stanja vodovodnih cijevi igra presudnu ulogu u osiguranju pouzdane opskrbe vodom u gradovima i naseljima. Međutim, kao što je već spomenuto, nagla urbanizacija je donijela i poneku lošu stranu, naime brzi urbani rast 1960-ih je rezultirao lošijom kvalitetom materijala i tehnika instalacije.

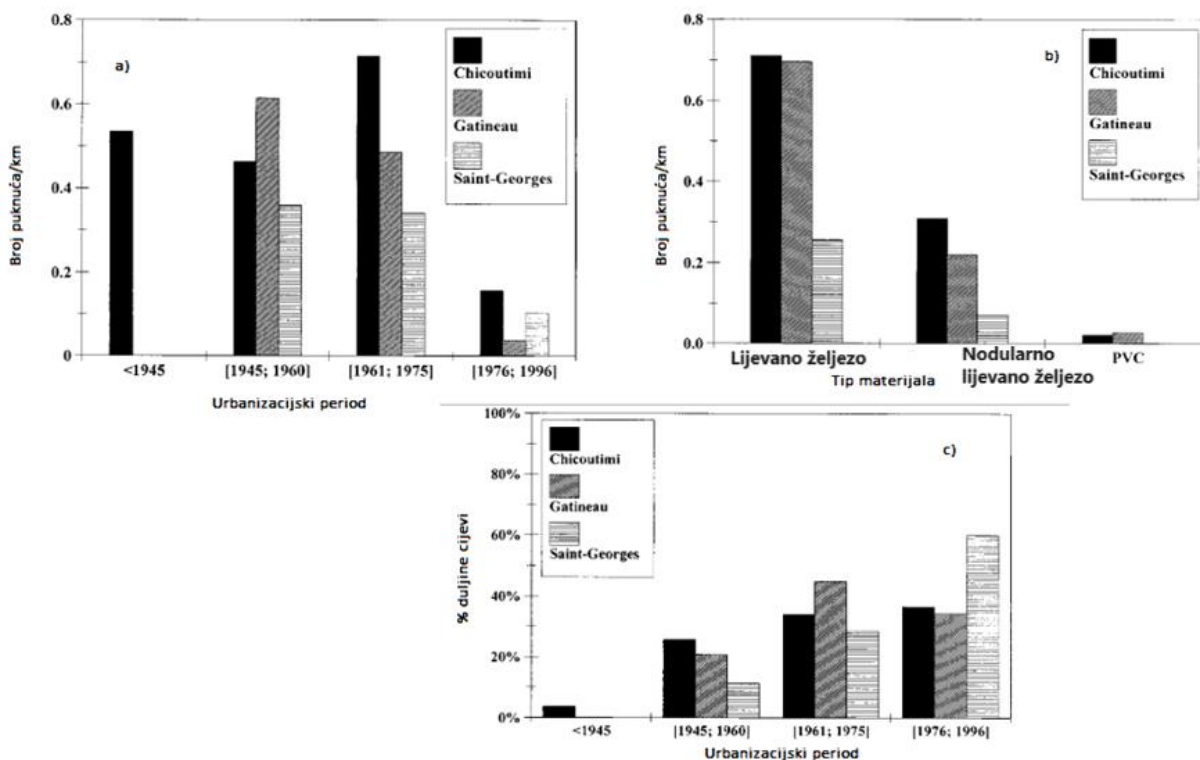
Primjeri stvarnih situacija, kao što su Chicoutimi, Gatineau i Saint-Georges u Kanadi, naglašavaju važnost praćenja stanja vodovodnih sustava kroz godine. Grafikoni prikazani na slici 2 pružaju uvid u različite aspekte tih vodovodnih mreža, uključujući starost cijevi, broj puknuća i vrste materijala koji su korišteni za njihovu izgradnju.

Slika 2 a) prikazuje postotke duljine cijevi postavljenih tijekom različitih

urbanizacijskih razdoblja, odražavajući time starost cijevi i vrste materijala korištenih u različitim vremenskim razdobljima. Primjerice, Chicoutimi sadrži dijelove cijevi postavljene prije 1945. godine, dok su ostali gradovi uglavnom koristili cijevi iz kasnijih razdoblja.

Slika 2 b) prikazuje stope puknuća za tri vrste materijala: lijevano željezo, nodularno i PVC. Važno je napomenuti da postoji snažna korelacija između vrste materijala i razdoblja urbanizacije, budući da su različiti materijali korišteni u različitim razdobljima. Lijevano željezo bilo je korišteno isključivo tijekom prva dva razdoblja urbanizacije (prije 1945. i period 1945.–1960.) u sve tri općine. PVC cijevi korištene su tijekom posljednjeg razdoblja u Chicoutimiju i Gatineauu, dok su azbestno-cementne cijevi korištene u Saint-Georgesu. Vidljivo je da su stope puknuća najveće za cijevi od lijevanog željeza, a najmanje za PVC cijevi.

Slika 2 c) prikazuje stope puknuća cijevi postavljenih tijekom različitih razdoblja urbanizacije. Gatineau pokazuje smanjenju stopu puknuća za novije cijevi (cijevi postavljene 1979.-1996.), što bi trebalo biti i očekivano s obzirom na proces propadanja i vijek trajanja cijevi. Cijevi koje češće puknu nisu ujedno i najstarije promatrane cijevi. Cijevi postavljene u razdoblju 1961.–1975. pokazuju najviše puknuća, a slijede ih one postavljene u razdoblju 1945.–1960. u Chicoutimiju. Brzi urbani rast 1960-ih mogao je rezultirati lošijom kvalitetom materijala i tehnika instalacije [3].



**Slika 2.** Grafički prikaz puknuća cijevi postavljenih u različitim razdobljima urbanizacije te duljina cijevi [3].

Današnja predviđanja u velikim vodovodnim mrežama često se temelje na modelima strojnog učenja (ML), koji koriste prikupljene podatke kako bi identificirali potencijalne probleme i rizike u budućnosti. ML modeli su postali ključan alat u održavanju i upravljanju vodovodnim sustavima, omogućujući proaktivno djelovanje kako bi se spriječili kvarovi i osigurala stabilna opskrba vodom [4].

Unatoč znatnim ulaganjima u obnovu i zamjenu cjevovoda, čelik i ljevano željezo i dalje čine značajan udio u distribucijskim sustavima pitke vode. Podaci dobiveni istraživanjem infrastrukture u Sjedinjenim Američkim Državama navode da svake dvije minute dolazi do puknuća vodovodnih cijevi, što rezultira zabrinjavajućim gubitkom od otprilike 6 milijardi galona obrađene vode svakodnevno [2]. Ovi podaci ističu hitnu potrebu za sveobuhvatnim ulaganjima i održavanjem infrastrukture kako bi se osigurala otpornost i održivost ključnih sustava. Razumijevanje fizikalno-kemijskih i mikrostrukturnih obilježja korozivnih naslaga ima ključnu ulogu u razvoju tehnoloških strategija s ciljem sprječavanja problema s kvalitetom vode u distribucijskim sustavima [5].

### 2.3. Problemi korozije u vodovodnim cijevima

Unutarnja korozija predstavlja ozbiljan problem u održavanju vodovodnih cijevi. Ova vrsta korozije nastaje kada su metalne cijevi izložene različitim kemijskim reakcijama i vanjskim čimbenicima koji mogu uzrokovati njihovu degradaciju. Korozija se može javiti pod utjecajem čimbenika poput kisika, kemijskog i biološkog zagađenja u vodi, visoke temperature ili vibracija. Uzroci unutarnje korozije su brojni i često uključuju odabir neprikladnih materijala, varijacije u hidrostatskom tlaku i kontaminaciju vode. U istraživanju korozije u vodoopskrbnim sustavima, ističu se dvije osnovne kategorije; korozija uzrokovana biološkim procesima i korozija uzrokovana kemijsko-fizičkim čimbenicima. Biotska korozija potiče od djelovanja živih organizama poput bakterija, gljivica i algi, koji potiču korozivne procese proizvodnjom kiselina, enzima i drugih tvari. Primjer biotske korozije uključuje bakterijsku generaciju sulfida koji potiču koroziju željeza ili čelika. S druge strane, abiotska korozija proizlazi iz kemijskih ili fizikalnih djelovanja, neovisnih o živim organizmima. Oksidacija metala, potaknuta atmosferskim uvjetima, vlagom, kisikom ili kemijskim tvarima, primjer je abiotske korozije.

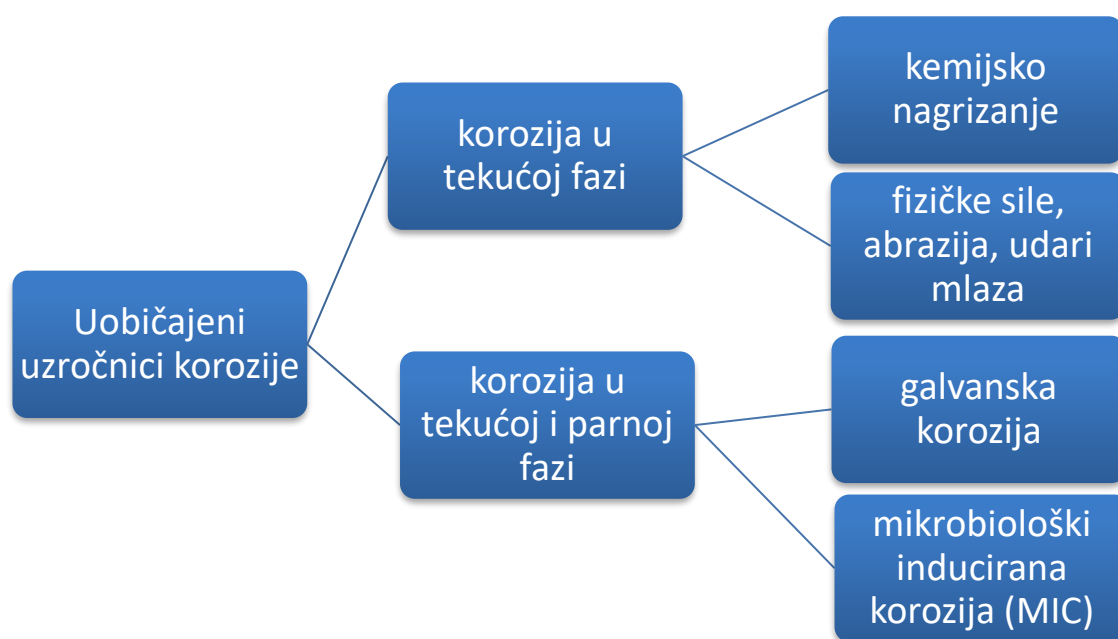
Biotska korozija može rezultirati proizvodnjom vodikovog sulfida, organskih kiselina i bakterijskih eksudata, dok abiotska korozija često stvara željezne okside, aluminijske okside i karbonate metala. Ovi nusproizvodi igraju ključnu ulogu u razumijevanju mehanizama korozije, pružajući temelj za daljnje strategije održavanja i prevencije unutarnjih oštećenja u vodoopskrbnim sustavima. Važno je napomenuti da ovi nusprodukti nisu jedini koji se mogu pojaviti, značajno se razlikuju ovisno o specifičnim uvjetima i reakcijama tijekom procesa korozije.

Rezultati unutarnje korozije manifestiraju se kroz formiranje slojeva korozijskih nusprodukata, oštećenja strukture metala, deformaciju cijevi i slične probleme. Konkretno, korozija u čeličnim vodovodnim cijevima, posebno onima s neizoliranom unutarnjom stijenkom, može ozbiljno utjecati na kvalitetu vode i integritet samih cijevi [6].

Postoji niz faktora koji utječu na proces unutarnje korozije, a među njima su pH vrijednost, alkalnost vode i stupanj puferiranja. pH vrijednost ima značajan utjecaj na brzinu gubitka željeza i stvaranje tuberkula. Na primjer, u rasponu pH vrijednosti od 7 do 9, primjećuje se povećanje brzine gubitka željeza iz stijenke i formiranje više naslaga (tuberkula) s rastom pH vrijednosti. Međutim, istraživanja sugeriraju da ovo pravilo može varirati ovisno o specifičnim uvjetima. Alkalnost vode također igra važnu ulogu, a povećanje alkalnosti obično rezultira smanjenjem korozije. Stupanj puferiranja, koji je povezan s

alkalnošću, također može utjecati na koroziju, iako postoje različita mišljenja o tome kako točno utječe na proces [7].

Na slici 3 je shematski prikaz nekih od glavnih uzročnika korozije na određenim mjestima u cijevi. Međutim, važno je napomenuti da je unutarnja korozija složen proces koji ovisi o mnogim varijablama.



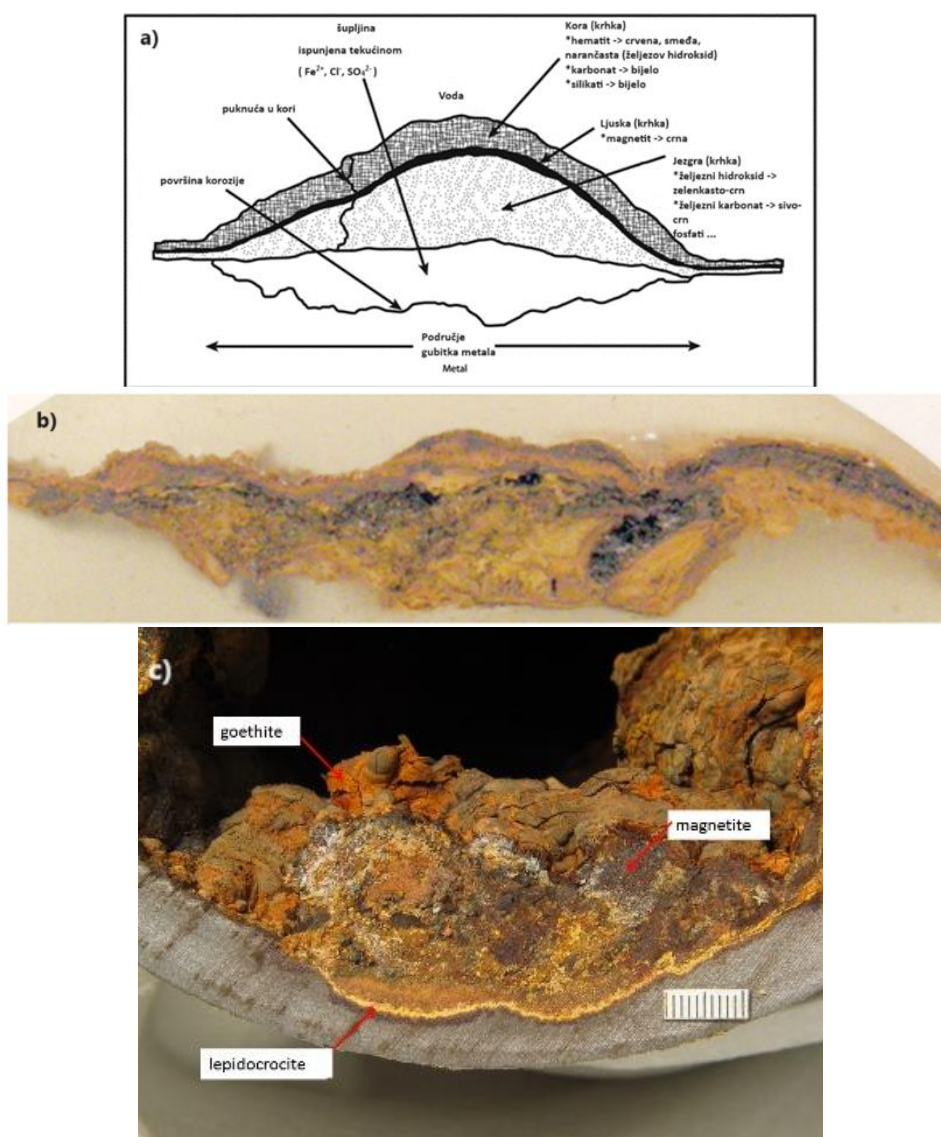
**Slika 3.** Shematski prikaz najčešćih uzročnika korozije u vodovodnim cijevima.

Kako bismo spriječili ili kontrolirali koroziju u čeličnim vodovodnim cijevima, ključno je redovito provoditi inspekcije, testiranja i održavanje. Također, primjena zaštitnih premaza na unutarnjoj stijenci cijevi ili korištenje materijala otpornijih na koroziju, poput bakra ili plastičnih cijevi, može značajno smanjiti rizik od korozije. Pravilno praćenje parametara vode i kontrola njezine kvalitete također su od suštinskog značaja za identifikaciju potencijalnih problema s korozijom i poduzimanje odgovarajućih mjera zaštite i održavanja [8].

Kada se govori o koroziji u unutrašnjosti vodovodnih cijevi potrebno je spomenuti tuberkule. Tuberkule su česta posljedica korozije vodovodnih cijevi. Njihova prisutnost može ukazivati na stanje i zdravlje cijevi. Analiza njihovog sastava, otkriva da su tuberkule često bogate željezovim (III) oksihidroksidima, kao što su  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH i kalcijevim karbonatom,  $\text{CaCO}_3$ . Njihova morfologija obično uključuje vanjski sloj, tvrdi omotač i jezgru, a obično se formiraju na specifičnim mjestima unutar cijevi. Shematski prikaz te

fotografija morfologije tuberkula je prikazan na slici 4 a), dok je skenirajući elektronski mikroskop, dalje u tekstu kao SEM, fotografija tuberkula prikazana na slici 4 b) i c).

Ono što tuberkule čini posebnim jest činjenica da se jezgra tuberkule poklapa s unutarnjim dijelom cijevi. Također, bakterije igraju ključnu ulogu u formiranju tuberkula, posebno kroz proces biomineralizacije željeza. Bakterije i enzimi služe kao jezgra za taloženje željeza i oblikovanje tuberkula. Tuberkuli također imaju sposobnost akumulacije teških metala, poput bakra, što ukazuje na njihov potencijal za zadržavanje i koncentraciju metala u vodoopskrbnim sustavima. Osim toga, tuberkule imaju reaktivne površine koje im omogućuju da djeluju kao sorbenti za otopljene metalne ione [9].



**Slika 4.** a) Shematski prikaz morfologije tuberkule b) fotografija tuberkule c) presjek tuberkule sa označenim nusproduktima korozije [9,10].

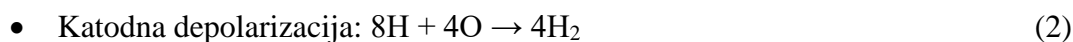


### 2.3.1. Utjecaj mikroba na koroziju

Unutarnja mikroba korozija vodovoda je stanje kada se bakterije, gljivice, alge i drugi mikroorganizmi nalaze unutar vodovodnih cijevi. Prisutnost mikroba može uzrokovati promjene u okusu i mirisu vode, zamućenje, stvaranje naslaga u cijevima te rezultirati povećanjem brzine korozije ili uništavanjem cijevi. Otpadne tekućine, taložne čestice, kemikalije koje mijenjaju pH i druge štetne čestice u vodi mogu dovesti do unutarnje mikrobiološke korozije. Osim toga, uništavanje gljivica i bakterija u cijevima može dovesti do stvaranja agresivnih vrsta što može rezultirati dodatnom korozijom. Stoga je potrebno redovito održavanje vodovoda, kako bi se spriječio razvoj unutarnje mikrobiološke korozije u vodovodnim cijevima [11].

Najčešći mikroorganizmi koji uzrokuju koroziju su gljivice i bakterije. Gljivice, poput *Sclerotinia minor*, i bakterije, poput *Pseudomonas aeruginosa* i *Acetobacter aceti*, mogu stvarati kiseline i oksidanse koji utječu na metalne površine i uzrokuju koroziju.

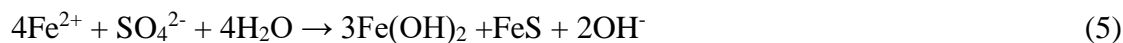
Npr., u parnoj fazi, ovaj problem često se pogoršava visokim razinama vlage koja dopušta razvoj mikroorganizama, što rezultira dodatnim oštećenjem metalnih površina [12]. Velik dio korozije u fazi pare (prostor iznad vode) ili iznad vodene linije može se pripisati koroziji pod mikrobiološkim utjecajem (MIC), koja se također obično naziva biogena korozija. U svom najjednostavnijem obliku, MIC u parnoj fazi nastaje kada mikrobi ili bakterije koje oksidiraju sumpor uzmu oslobođeni sumporovodik ( $H_2S$ ) i raspoloživi kisik ( $O_2$ ) kako bi stvorili vodenu otopinu sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ). Sumporna kiselina napada metal, a shema takvog mehanizma korozivnog utjecaja bakterija je prikazana slikom 6. Takve bakterije nazivamo bakterije koje reduciraju sulfat (engl. *Sulfate-Reducing Bacteria* ili SRB bakterija). Bakterijska aktivnost može se iskazati reakcijama:



gdje  $S^{2-}$  i  $OH^-$  zajedno sa  $Fe^{2+}$  stvaraju talog korozijskog produkta:

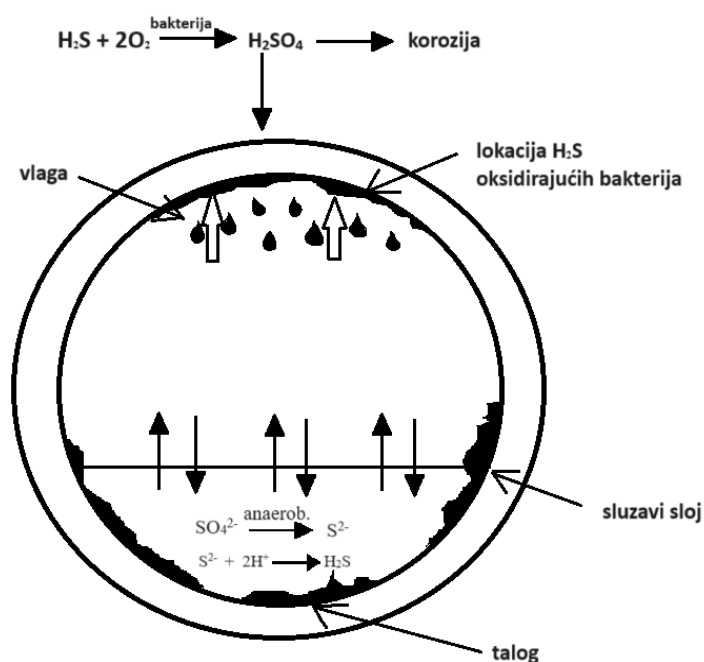


Ukupna reakcija:



Mikrobiološka korozija se često ne može lako dokazati jednostavnim uzorkovanjem korozijskih produkata. U slučaju da se mikroorganizmi u uzorku potvrđeno nalaze u stanju mirovanja ili su mrtvi, mogućnost uspješnog uzgoja živih mikroorganizama iz tog uzorka znatno je ograničena. Ovakav scenarij stvara izazove u analizi mikrobnih kultura, koje se tradicionalno temelje na sposobnosti mikroorganizama da rastu i razmnožavaju se [13].

U takvim situacijama, preporučljivo je razmotriti alternative i usredotočiti se na druge metode analize koje omogućuju identifikaciju i karakterizaciju prisutnih mikroorganizama. Primjerice, mikroskopija i molekularne genomske analize nude mogućnosti za proučavanje strukture i genetske informacije mikroorganizama bez potrebe za njihovim živim kultiviranjem. U takvim situacijama, suradnja s mikrobiolozima ili stručnjacima u području mikrobiologije može biti ključna za odabir najprikladnijih metoda analize za suhi uzorak.



**Slika 6.** Shematski prikaz djelovanja SRB – bakterije.

### 2.3.2. Utjecaj dezinficijensa na koroziju

Zahrđale željezne cijevi mogu reagirati s ostacima dezinficijensa u distribucijskim sustavima pitke vode i proizvesti kancerogeni šestovalentni krom u pitkoj vodi.

Krom je metal koji se prirodno pojavljuje u tlu i podzemnim vodama. Željeznim materijalima se često dodaje krom kako bi ih učinili otpornijim na koroziju. Količine

trovalentnog kroma u tragovima na kraju se pojavljuju u pitkoj vodi i hrani i smatra se da imaju neutralne učinke na zdravlje. Određene kemijske reakcije mogu promijeniti atome kroma u šesterovalentni oblik koji stvara genetske mutacije u stanicama koje zatim uzrokuju rak. Ovaj kancerogeni oblik kroma bio je u središtu tužbe u kalifornijskoj Centralnoj dolini koju je pokrenula Erin Brockovich, a koja je postala tema filma nagrađenog Oscarom.

Haizhou Liu, profesor kemijskog inženjerstva i inženjerstva okoliša na Tehničkom koledžu Marlan i Rosemary Bourns, proučavajući kemiju obrade vode, pretpostavio je da dio kroma koji se nalazi u vodi za piće može potjecati iz kemijskih reakcija između sredstava za dezinfekciju vode i kroma, slika 7.

Prethodni eksperimenti pokazali su da sredstva za dezinfekciju vode mogu transformirati trovalentni krom u otrovni šesterovalentni krom, ali skupina znanstvenika bila je iznenađena kada se elementarni krom koji je otkriven u zahrđalim željeznim cijevima brže transformirao u otrovni oblik. Slijedili su eksperimenti modeliranja koji su pokazali niz mogućnosti kako šesterovalentni krom može izaći iz slavine u stvarnim uvjetima. Najgori mogući scenarij dogodio se u pitkoj vodi s visokim razinama bromida [14].



**Slika 7.** Zahrđala unutrašnjost vodovodne cijevi koja sadrži krom koji reagira s ostacima dezinfekcijskih sredstava za vodu i stvara kancerogeni šesterovalentni krom.

(Laboratorij za kemiju i tehnologiju vode/UCR) [14].

## 2.4. Langelierov indeks zasićenja (LSI)

Langelierov indeks zasićenja (LSI) se koristi za procjenu sklonosti vode prema taloženju kalcijeva karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) ili njegovom otapanju. Ovaj indeks pruža informacije o zasićenju vode kalcijevim karbonatom, što je važno za razumijevanje procesa taloženja kamenca na metalnim površinama koje dolaze u kontakt s vodom. Taloženje kalcijeva karbonata stvara zaštitni sloj koji smanjuje rizik od korozije.

Osnovna ideja Langelierovog indeksa zasićenja leži u utjecaju pH vrijednosti vode na topivost kalcijeva karbonata. Indeks se izračunava kao razlika između izmjerene pH-a vode (pH) i hipotetičke pH vrijednosti (pH<sub>s</sub>) koju bi ista voda imala kad bi bila zasićena s kalcijevim karbonatom pri istoj temperaturi. LSI se može izračunati pomoću slijedećih jednadžbi, gdje je TDS jednak ukupno otopljenjnoj tvari (engl. *Total Dissolved Solids*):

$$LSI = pH - pH_s \quad (6)$$

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (7)$$

$$A = \frac{(\log_{10}[TDS]-1)}{10} \quad (8)$$

$$B = -13,12 * \log_{10}(^{\circ}\text{C} + 273) + 34,55 \quad (9)$$

$$C = \log_{10}(\text{Ca}^{2+} \text{ kao } \text{CaCO}_3) - 0,4 \quad (10)$$

$$D = \log_{10}(\text{alkalitet kao } \text{CaCO}_3) \quad (11)$$

Pozitivne vrijednosti LSI ukazuju na vodu koja je prezasićena kalcijevim karbonatom i sklonija taloženju kamenca, dok negativne vrijednosti ukazuju na vodu koja nije zasićena i može otapati kalcijev karbonat.

Indeks se izračunava koristeći niz matematičkih formula koje uzimaju u obzir pH, temperaturu i koncentracije relevantnih iona u vodi.

- $pH - pH_s > 0 \rightarrow$  Voda koja taloži kamenac.
- $pH = pH_s \rightarrow$  Neutralna voda.
- $pH - pH_s < 0 \rightarrow$  Korozivna voda.

Ovaj indeks pomaže u procjeni sklonosti vode prema taloženju kamenca i koristi se za optimizaciju vodoopskrbnih sustava radi smanjenja rizika od naslaga na cijevima i opremi te korozije[15,16].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Uzorkovanje cijevi na lokaciji oštećenja

Uzimanje uzoraka cijevi na mjestima oštećenja predstavljalo je ključni korak u analizi unutarnje korozije. Pažljivo dokumentirane fotografije vanjske stijenke stare cijevi, prikazane na slikama 8 a), b) i c), ukazuju na odsutnost značajnih vanjskih korozijskih oštećenja, što je poticalo dodatnu pozornost na unutarnju strukturu. Detaljna analiza unutarnje stijenke, kao što je prikazano na slici 8 d), otkrila je prisutnost korozije i naslaga, što je bilo ključno za razumijevanje stupnja oštećenja cijevi. Osim toga, izrezani segmenti cijevi, prikazani na slici 8. c), jasno su pokazali lokalizirano smanjenje debljine stijenke, što je nedvosmisleni rezultat korozivnih procesa. Ovakva analiza unutarnjeg stanja cijevi pružila je vrijedne uvide u prirodu i opseg korozije te njihov utjecaj na strukturnu integritet cijevi. Razumijevanje ovih procesa ključno je za donošenje odluka o potrebnim popravcima ili zamjeni cijevi u vodoopskrbnim sustavima.



**Slika 8.** Vanjski izgled, a), b) i c) te unutrašnji izgled cijevi i d).

### 3.2. Podaci o vodi na lokaciji oštećenja

Voda koja prolazi kroz ispitivanu cijev potječe iz Vranskog jezera, prirodnog fenomena na otoku Cresu. Ovo jezero služi kao crpilište vode za područje otoka Cresa i Lošinja. Područje karakterizira prisutnost trošnih krednih dolomita, čime je voda visoke kvalitete. Važno je napomenuti da voda iz ovog jezera ne prolazi kroz dodatnu obradu kondicioniranja, već se vrši samo proces dezinfekcije [17].

Jezero Vransko predstavlja najveću kriptodepresiju u Hrvatskoj, s razinom od 13,13 metara iznad razine mora, dok se dno jezera spušta na dubinu od 61,3 metra ispod razine mora. Fascinantno je da je na određenom dijelu promjera od otprilike 100 metara jezero naglo duboko, dosežući dubinu od 61,3 metra ispod razine mora. Postoji pretpostavka o mogućoj vezi s podzemnim vodama koje opskrbljuju jezero, s obzirom da nema stalnih izvora ili vodotoka koji se ulijevaju u jezero. Jezero redovito doživljava izmjene vode, održavajući ravnotežu između isparavanja i otjecanja [18].

Tablica 1 sadrži podatke o analizi vode iz vodovoda Cres – Lošinj u 2019. godini.

**Tablica 1.** Analiza vode iz vodovoda Cres – Lošinj u 2019. godini, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije [19]:

| Pokazatelji                           | Mj.jedinica            | Ukupn<br>o | Min.  | Max. | MDK  | Neis<br>. |
|---------------------------------------|------------------------|------------|-------|------|------|-----------|
| Temperatura vode                      | °C                     | 54         | 7,4   | 23,6 | 25,0 | 0         |
| Slobodni klor                         | mg/L                   | 54         | <0,02 | 0,37 | 0,50 | 0         |
| Boja                                  | jedinica Pt            | 54         | <5    | 18   | 20   | 0         |
| Okus                                  |                        | 54         | bez   | bez  | bez  | 0         |
| Miris                                 |                        | 54         | bez   | bez  | bez  | 0         |
| Mutnoća                               | NTU                    | 54         | 0,30  | 2,10 | 4,00 | 0         |
| pH vrijednost                         | pH jedinica            | 54         | 7,7   | 9,3  | 9,5  | 0         |
| Vodljivost                            | uS/cm/20°C             | 54         | 358   | 541  | 2500 | 0         |
| Temp. vode<br>pri mjerenju<br>pH i EV | °C                     | 54         | 11,3  | 27,0 |      | 0         |
| Utrošak KMnO4                         | mg/L O2                | 54         | 0,33  | 1,30 | 5,00 | 0         |
| Tvrdoća-ukupna                        | mg/L CaCO <sup>3</sup> | 8          | 22    | 145  |      | 0         |
| Kalcij                                | mg/L                   | 8          | 5,9   | 40,0 |      | 0         |

|   |                                    |    |         |         |            |   |
|---|------------------------------------|----|---------|---------|------------|---|
| <b>Magnezij</b>                                   | mg/L                               | 8  | 1,80    | 11,00   |            | 0 |
| <b>Natrij</b>                                     | mg/L                               | 8  | 32,4    | 106,1   | 200,0      | 0 |
| <b>Kalij</b>                                      | mg/L                               | 8  | 0,88    | 3,20    | 12,00      | 0 |
| <b>Kloridi</b>                                    | mg/L                               | 54 | 51,4    | 172,0   | 250,0      | 0 |
| <b>Sulfati</b>                                    | mg/L                               | 8  | 3,4     | 17,3    | 250,0      | 0 |
| <b>Fluoridi</b>                                   | mg/L                               | 8  | 0,019   | 0,063   | 1,500      | 0 |
| <b>Hidrogenkarbonati</b>                          | mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 8  | 28      | 141     |            | 0 |
| <b>Amonij</b>                                     | mg/L NH <sub>4</sub>               | 8  | <0,004  | 0,030   | 0,500      | 0 |
| <b>Nitriti</b>                                    | mg/L NO <sub>2</sub>               | 8  | <0,003  | <0,003  | 0,500      | 0 |
| <b>Nitrati</b>                                    | mg/L NO <sub>3</sub>               | 54 | <0,06   | 0,40    | 50,00      | 0 |
| <b>Fosfati</b>                                    | µgP/L                              | 8  | <3      | 6       | 300        | 0 |
| <b>Ugljikovodici</b>                              | µg/L                               | 8  | <2      | <2      | 50         | 0 |
| <b>Detergenti neionski</b>                        | µg/L                               | 8  | <100,0  | 100     | 200        | 0 |
| <b>Fenoli</b>                                     | µg/L                               | 8  | <2,0    | <2,0    |            | 0 |
| <b>Anionski detergentski</b>                      | µg/L                               | 8  | <30,0   | <30,0   | 200,0      | 0 |
| <b>Organoklorni<br/>pesticidi<br/>ukupni</b>      | µg/L                               | 8  | <0,001  | <0,001  | 0,100<br>0 | 0 |
| <b>Organofosforni<br/>pesticidi, ukupni</b>       | µg/L                               | 8  | <0,02   | <0,02   | 0,100      | 0 |
| <b>Herbicidi- Atrazin</b>                         | µg/L                               | 8  | <0,02   | <0,02   | 0,100      | 0 |
| <b>Herbicidi- Simazin</b>                         | µg/L                               | 8  | <0,02   | <0,02   | 0,100      | 0 |
| <b>Poliaromatski<br/>ugljikovodici<br/>ukupni</b> | µg/L                               | 8  | <0,01   | <0,01   | 0,100<br>0 | 0 |
| <b>Benzo(b)fluoranten</b>                         | µg/L                               | 8  | <0,002  | <0,002  |            | 0 |
| <b>Benzo(k)fluoranten</b>                         | µg/L                               | 8  | <0,001  | <0,001  |            | 0 |
| <b>Benzo(a)piren</b>                              | µg/L                               | 8  | <0,002  | <0,002  | 0,010<br>0 | 0 |
| <b>Benzo(g,h,i)perilen</b>                        | µg/L                               | 8  | <0,0003 | <0,0003 |            | 0 |
| <b>Indeno(1,2,3-cd)piren</b>                      | µg/L                               | 8  | <0,0003 | <0,0003 |            | 0 |
| <b>1,2-dikloreten</b>                             | µg/L                               | 8  | <0,75   | <0,75   | 3,00       | 0 |
| <b>Triklloreten</b>                               | µg/L                               | 8  | <0,1    | <0,1    |            | 0 |
| <b>Tetrakloreten</b>                              | µg/L                               | 8  | <0,1    | <0,1    |            | 0 |
| <b>Suma</b>                                       | µg/L                               | 8  | <0,1    | <0,1    | 10,00      | 0 |

|                                  |      |   |            |            |            |   |
|----------------------------------|------|---|------------|------------|------------|---|
| <b>trikloreten+tetrakloreten</b> |      |   |            |            |            |   |
| <b>Benzen</b>                    | µg/L | 8 | <0,4       | <0,4       | 1,0        | 0 |
| <b>Cijanidi</b>                  | µg/L | 8 | <10        | <10        | 50         | 0 |
| <b>Silikati</b>                  | mg/L | 8 | 0,45       | 0,95       | 50,0<br>0  | 0 |
| <b>Vodikov sulfid</b>            | mg/L | 8 | <0,01<br>0 | <0,01<br>0 | 0,05<br>0  | 0 |
| <b>Klorit</b>                    | µg/L | 8 | <0,05<br>0 | 174        | 400        | 0 |
| <b>Klorat</b>                    | µg/L | 8 | 68         | 167        | 400        | 0 |
| <b>Trihalometani ukupni</b>      | µg/L | 2 | <1         | 2          | 100        | 0 |
| <b>Kloroform</b>                 | µg/L | 2 | <0,75      | <0,75      |            | 0 |
| <b>Bromdiklormetan</b>           | µg/L | 2 | <2,0       | <2,0       |            | 0 |
| <b>Dibromklormetan</b>           | µg/L | 2 | <2,0       | <2,0       |            | 0 |
| <b>Bromoform</b>                 | µg/L | 2 | <1,0       | 2,3        |            | 0 |
| <b>Ukupne suspenzije</b>         | mg/L | 8 | <2         | <2         | 10,0       | 0 |
| <b>Živa</b>                      | µg/L | 8 | <0,25      | <0,25      | 1,00<br>0  | 0 |
| <b>Bakar</b>                     | µg/L | 8 | <0,3       | 1,0        | 2000<br>,0 | 0 |
| <b>Cink</b>                      | µg/L | 8 | 2,0        | 7,0        | 3000<br>,0 | 0 |
| <b>Kadmij</b>                    | µg/L | 8 | <0,02      | 0,06       | 5,00       | 0 |
| <b>Krom</b>                      | µg/L | 8 | <0,3       | 2,00       | 50,0       | 0 |
| <b>Nikal</b>                     | µg/L | 8 | <0,8       | <0,8       | 20,0<br>0  | 0 |
| <b>Olovo</b>                     | µg/L | 8 | <0,3       | <0,3       | 10,0       | 0 |
| <b>Željezo</b>                   | µg/L | 8 | <10        | 57,9       | 200,<br>0  | 0 |
| <b>Mangan</b>                    | µg/L | 8 | <1,5       | 1,7        | 50,0       | 0 |
| <b>Bor</b>                       | mg/L | 8 | <0,05      | 1,300      | 1,00<br>0  | 1 |
| <b>Vanadij</b>                   | µg/L | 8 | <1,0       | 1,8        | 5,0        | 0 |
| <b>Arsen</b>                     | µg/L | 8 | 1          | 1          | 10         | 0 |
| <b>Selen</b>                     | µg/L | 8 | <0,5       | 2,0        | 10,0       | 0 |
| <b>Antimon</b>                   | µg/L | 8 | <1,2       | <1,2       | 5,00       | 0 |



|                                |             |    |            |            |      |   |
|--------------------------------|-------------|----|------------|------------|------|---|
| <b>Aluminij</b>                | µg/L        | 8  | <20        | 70         | 200  | 0 |
| <b>Barij</b>                   | µg/L        | 8  | <8         | 11         | 700  | 0 |
| <b>Srebro</b>                  | µg/L        | 8  | <1         | <1         | 10,0 | 0 |
| <b>Kobalt</b>                  | µg/L        | 8  | <1         | <1         |      | 0 |
| <b>Berilij</b>                 | µg/L        | 8  | <0,5       | <0,5       |      | 0 |
| <b>Bromati</b>                 | µg/L        | 8  | <2         | <2         | 10   | 0 |
| <b>Akrilamid</b>               | µg/L        | 8  | <0,04<br>0 | <0,04<br>0 | 0,10 | 0 |
| <b>Epiklorhidrin</b>           | µg/L        | 8  | <0,03<br>0 | <0,03<br>0 | 0,10 | 0 |
| <b>Vinilklorid</b>             | µg/L        | 8  | <0,03<br>0 | <0,03<br>0 | 0,50 | 0 |
| <b>Koliformne bakterije</b>    | broj/100 mL | 54 | 0          | 0          | 0    | 0 |
| <b>Escherichia coli</b>        | broj/100 mL | 54 | 0          | 0          | 0    | 0 |
| <b>Enterokoki</b>              | broj/100 mL | 54 | 0          | 0          | 0    | 0 |
| <b>Pseudomonas aeruginosa</b>  | broj/100 mL | 54 | 0          | 0          | 0    | 0 |
| <b>Broj kolonija na 36°C</b>   | broj/1 mL   | 54 | 0          | 36         | 100  | 0 |
| <b>Broj kolonija na 22°C</b>   | broj/1 mL   | 54 | 0          | 100        | 100  | 0 |
| <b>Clostridium perfringens</b> | broj/100 ml | 54 | 0          | 0          |      | 0 |
| <b>Enterovirusi</b>            | broj/5000mL | 3  | 0          | 0          |      | 0 |

Na području otoka, voda se dezinficira klorovim dioksidom. Iz tablice 1 utvrđene su koncentracije nusprodukata, klorita i klorata koje se nalaze unutar granica propisanih Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN125/2017) [20]. Granice koje su propisane tim Pravilnikom su navedene u tablici 1, u stupcu MDK (maksimalno dozvoljena koncentracija). Koncentracije klorita su varirale u rasponu od <0,05 do 174 µg/l, dok su vrijednosti klorata išle od 68 do 167 µg/l, i sve su bile manje od maksimalno dozvoljene koncentracije. Na otocima Malom Lošinju i Susku, gdje se voda dezinficira hipokloritom, također su analizirani nusproizvodi trihalometana, i njihova vrijednost bila je niska, ne prelazeći 2 µg/l [19].

### 3.3. Uzorkovanje korozivskih produkata u laboratoriju

Uzorci cijevi dobiveni na analizu, pažljivo su transportirani i sukladno pravilima

laboratorijskog postupanja, čuvani su na suhom mjestu, izbjegavajući izravnu sunčevu svjetlost i nagla kolebanja temperature kako bi se očuvala njihova struktura i svojstva.

Prilikom pripreme uzoraka korozijskih produkata, koji su uzimani sa svakog od tri cilindrična isječka cijevi, posebna pažnja je posvećena raznovrsnosti. Cilj je bio prikupiti što više različitih uzoraka, oblikom, bojom i morfologijom kako bi se dobila cjelovita slika o korozijskim procesima. Svako mjesto na cijevi koje je bilo uzorkovano pažljivo je označeno crnim markerom u obliku kruga, a svaki označeno područje dodatno je numerirano radi preciznosti.

Nakon uzorkovanja, prikupljeni materijali su temeljito usitnjeni te pažljivo pohranjeni u plastičnu vijalicu s čvrstim poklopcem, koja osiguravala njihovu stabilnost tijekom daljnje analize.

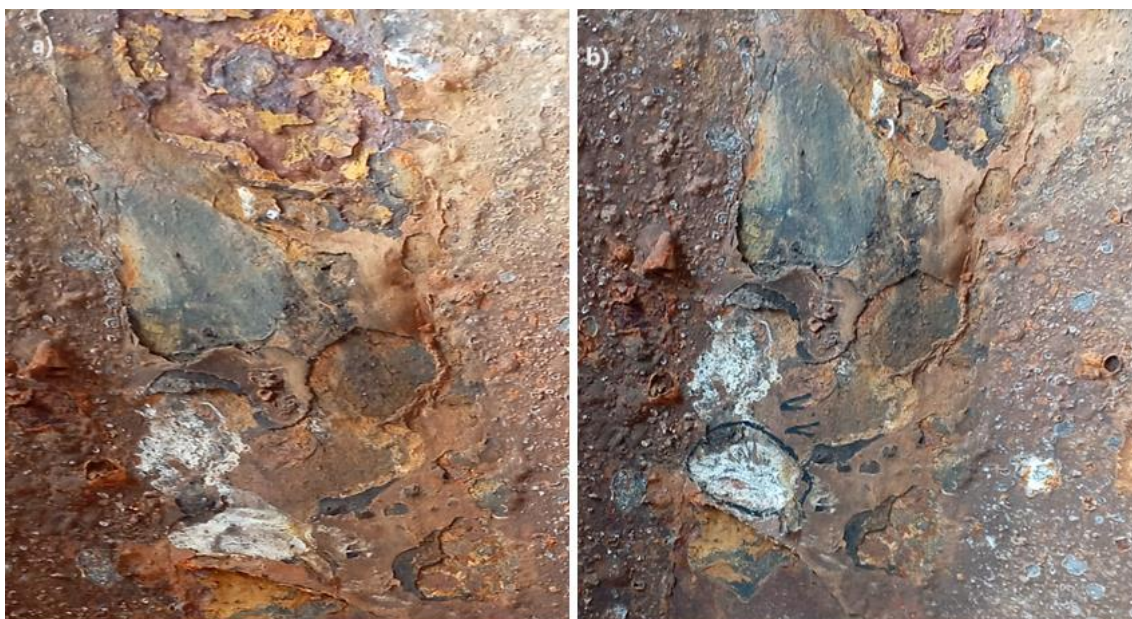
### *3.3.1. Uzorkovanje na cijevi 1*

Slike 9 do 14 pružaju zapaženi vizualni prikaz promjena na cijevi prije i nakon uzorkovanja, naglašavajući posebno mjesto uzorkovanja uzorka 1.1 prikazano na slici 9. Fokus analize je usmjeren na promjene boje i morfologije cijevi prije (pod a) i nakon (pod b) procesa uzorkovanja.

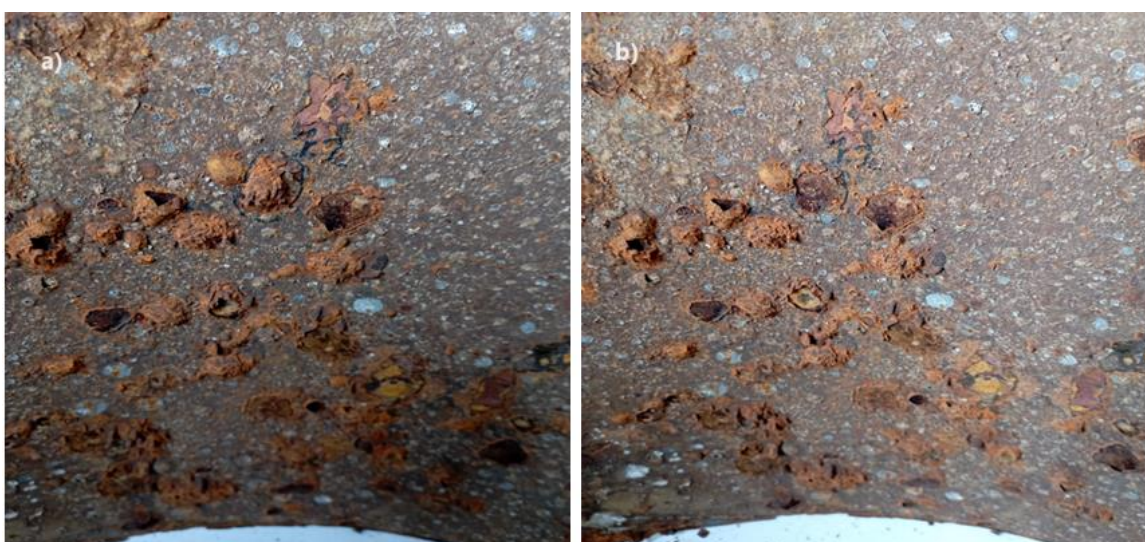
Uzorak 1.1 nakon uzorkovanja otkriva značajne transformacije, istaknute bijelom bojom i kristalnom morfologijom. Bijela boja često upućuje na prisutnost karbonatnih soli, što može biti specifično za različite tipove voda.

Na slici 10, predstavljen je uzorak 1.2. s bojom karakterističnom za hidratizirane željezne korozijske produkte (hrđu), lako odvojiv od površine zbog svojeg mjehurastoga oblika. Slika 11 prikazuje uzdignuti sloj crnih korozijskih produkata, označenih kao uzorak 1.3. Slika 12 prikazuje smečkastu izbočinu, koja, kada se ukloni, otkriva izrazito crnu boju ispod, uzorak 1.4. Slika 13 predstavlja uzorak 1.5. s karakterističnom bojom hrđe i značajnim uzdignućem od površine.

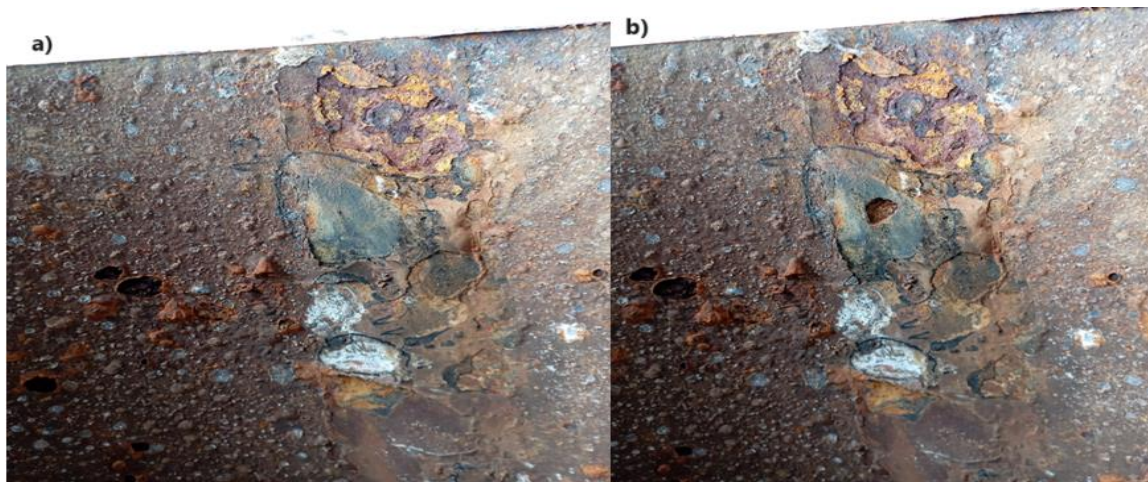
Uzorak 1.6., slika 14, sastoji se od bijelih kuglastih nakupina nejednoliko raspoređenih na dijelu cijevi, metalnog izgleda bez značajnih tragova hrđe. Važno je napomenuti da crna boja može sugerirati prisutnost bakterija sumpornog ciklusa (SRB), što smo već spomenuli u općem dijelu.



**Slika 9.** Mjesto prikupljanja uzorka 1.1. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



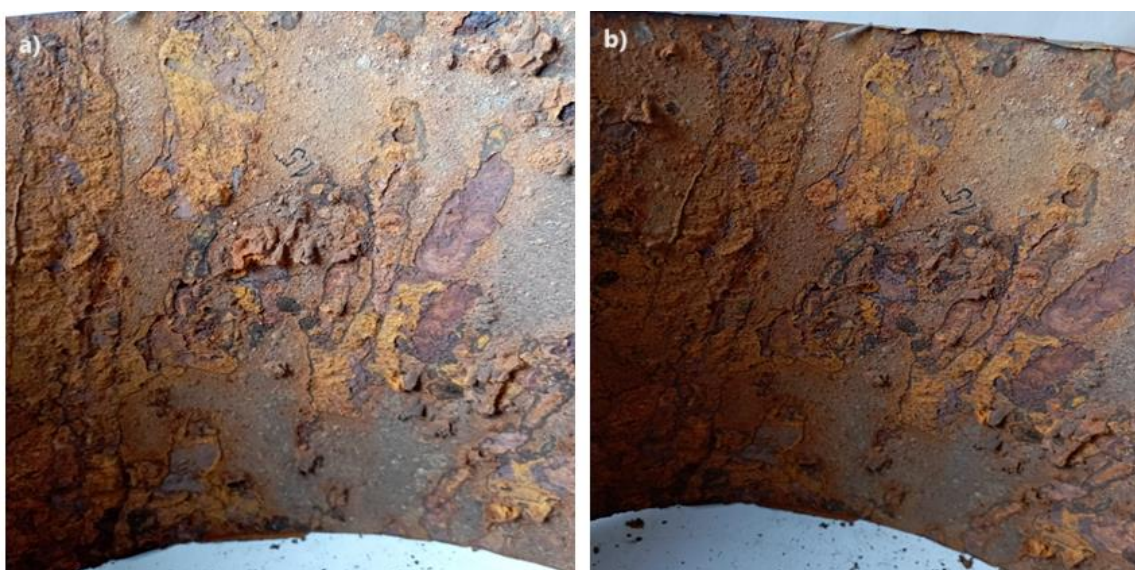
**Slika 10.** Mjesto prikupljanja uzorka 1.2. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



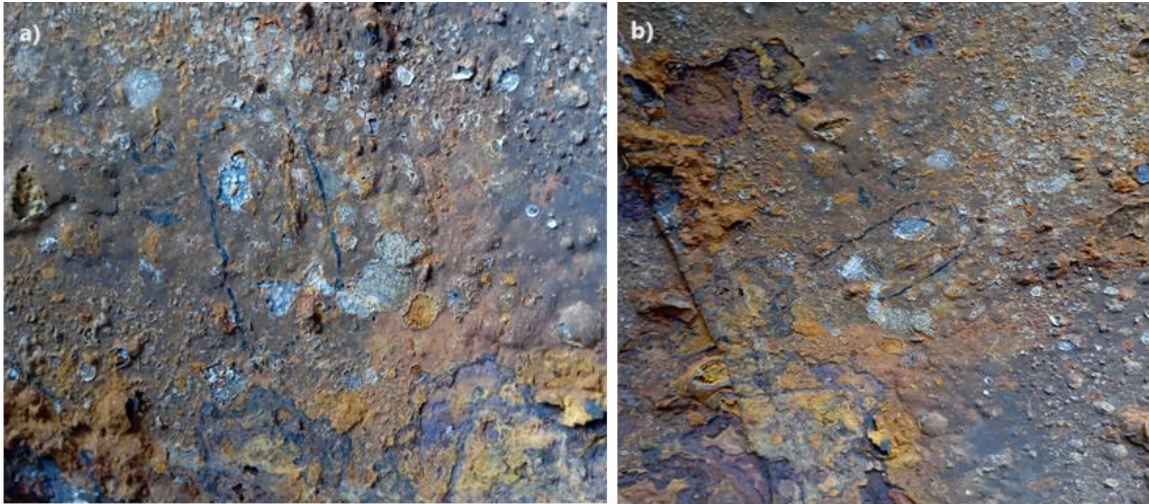
**Slika 11.** Mjesto prikupljanja uzorka 1.3. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



**Slika 12.** Mjesto prikupljanja uzorka 1.4. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



**Slika 13.** Mjesto prikupljanja uzorka 1.5. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



**Slika 14.** Mjesto prikupljanja uzorka 1.6. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.

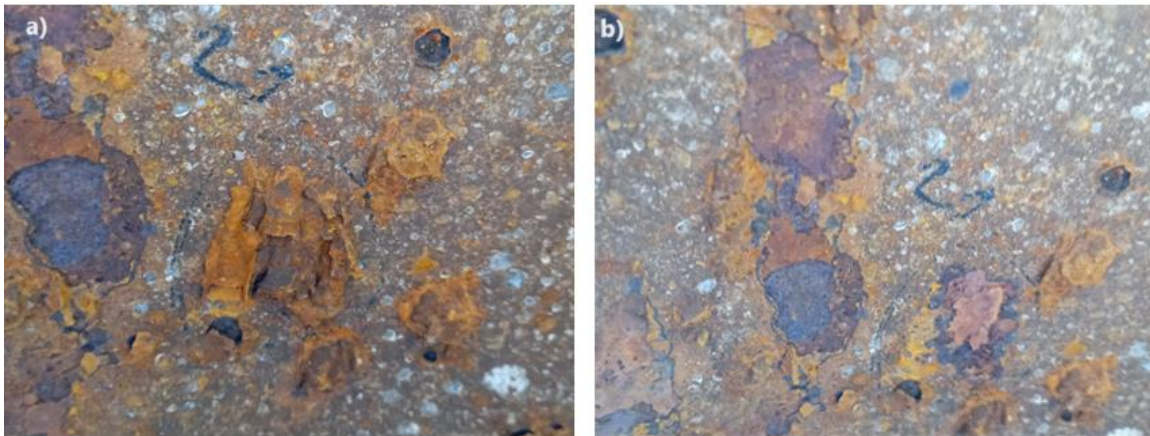
### 3.3.2. Uzorkovanje na cijevi 2

Nakon pažljivog odvajanja uzorka 2.1., primijećena je prisutnost crvene i crne mrlje, vrlo slične onima kod uzorka 1.4. Ovaj uzorak se isticao po svojoj čvrstoći u usporedbi s ostalima, zadržavajući kompaktnu strukturu čak i nakon uklanjanja s površine, slika 15.

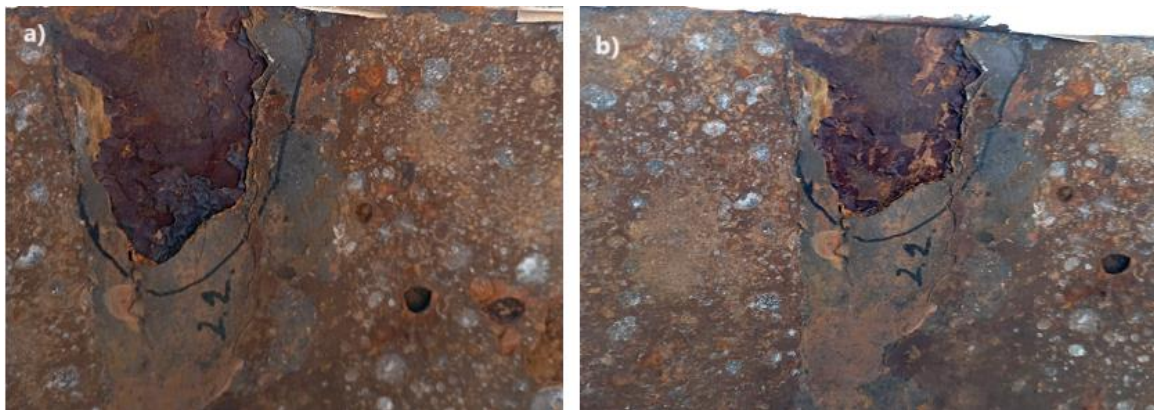
Uzorak 2.2. predstavljao je korozijski produkt crne boje, iznimno lako lomljiv tanke strukture poput listića. Ova fragilnost ukazivala je na specifičnosti kemijskih promjena koje su se događale na tom području, slika 16.

Uzorak 2.3. sa slike 17, pokazao je bijele nakupine koje su vizualno podsjećale na uzorak 1.6. Ukupno, ova sličnost ukazuje na određene konzistentnosti u korozijskim procesima na različitim dijelovima cijevi.

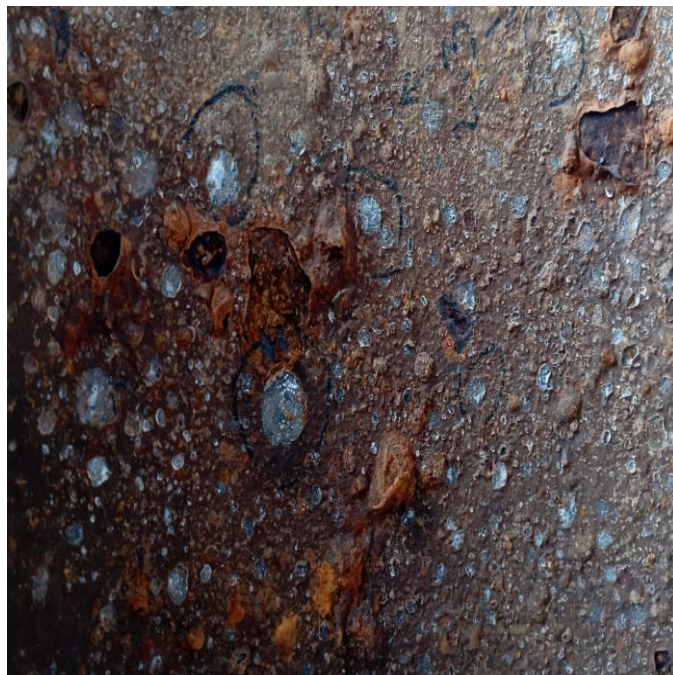
Uzorak 2.4. bio je podijeljen na dvije komponente. Dio 2.4 a) imao je srebrenkastu boju i bio je označen svijetloplavim x-om na slici 18. Suprotno tome, dio 2.4 b) bio je crne boje i označen tamnoplavim x-om na istoj slici. Ova podjela omogućila je detaljniju analizu različitih kemijskih sastava i morfoloških karakteristika prisutnih na cijevi.



**Slika 15.** Mjesto prikupljanja uzorka 2.1. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



**Slika 16.** Mjesto prikupljanja uzorka 2.2. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



**Slika 17.** Mjesto prikupljanja uzorka 2.3.



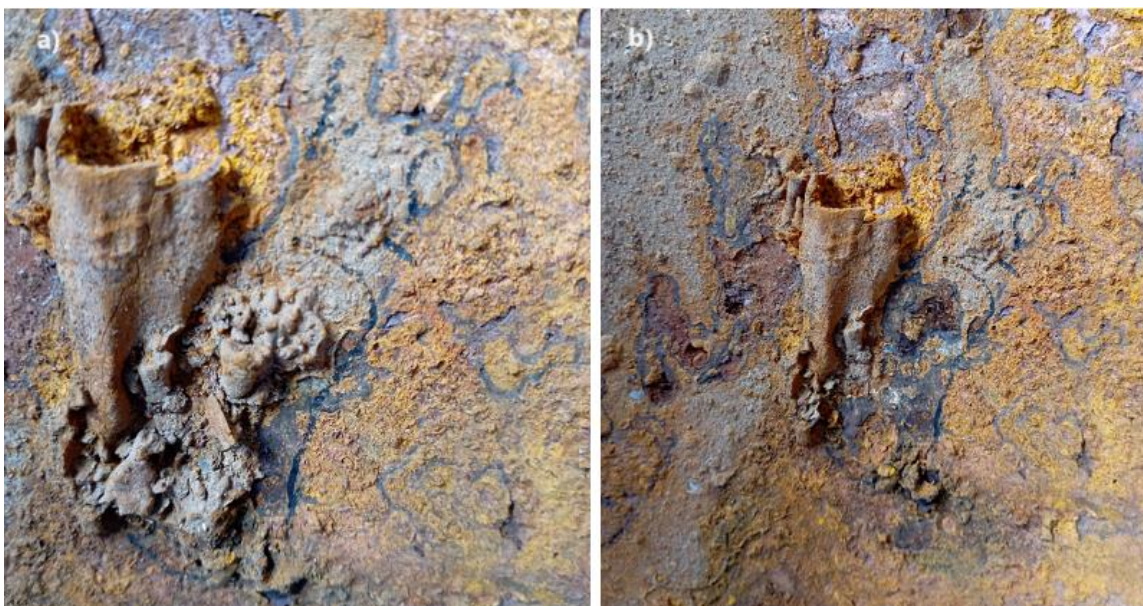
**Slika 18.** Mjesto prikupljanja uzorka 2.4. a) označeno svjetlo plavom oznakom X i 2.4 b) označeno tamno plavom oznakom X.

### 3.3.3. Uzorkovanje na cijevi 3

Uzorci 3.1. i 3.2., prikazani na slici 19, odabrani su zbog svoje jedinstvene valovite strukture i izdignutosti od podloge. Njihova izražena crna boja može ukazivati na prisutnost sulfida. S druge strane, uzorak 3.3., predstavljen na slici 20, također je odabran zbog svoje značajne izdignutosti od podloge.

Posebno zanimljiv je uzorak 3.4. Dok su svi ostali uzorci uklonjeni izravno s površine cijevi, uzorak 3.4. dobiven je tako da je prvo je odlomljen, a zatim su prikupljeni korozivski produkti s tog odvojenog dijela. Ovaj uzorak ističe se svijetlo narančasto-smeđom bojom i izuzetno krhkom teksturom.

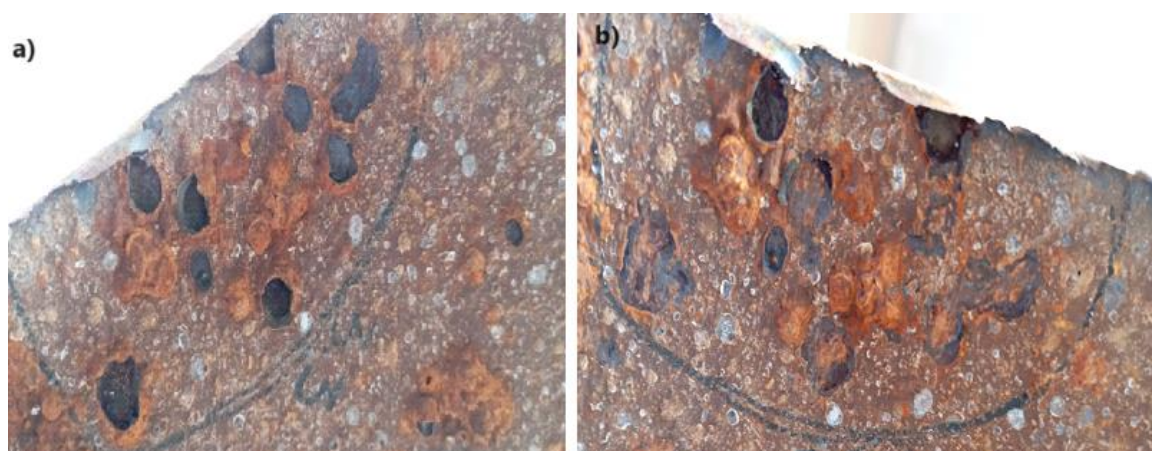
Odabrana metoda uzorkovanja pridonosi raznolikosti prikupljenih podataka već i osmišljena je da potiče dublje razumijevanje korozivnih procesa i omogućuje nam bolje sagledavanje složenosti korozivskih fenomena u analiziranom sustavu.



**Slika 19.** Mjesto prikupljanja uzorka 3.1. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.

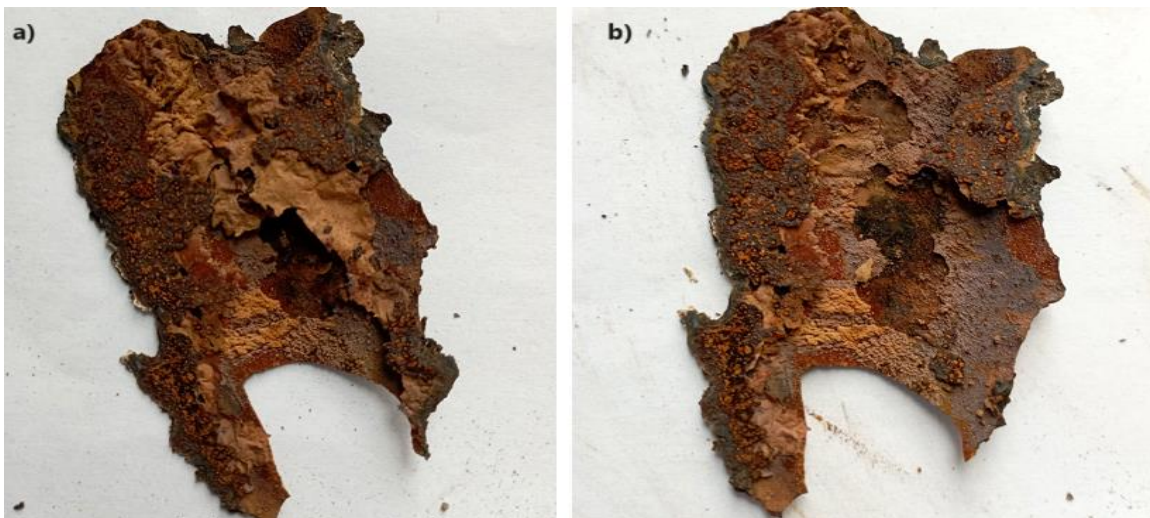


**Slika 20.** Mjesto prikupljanja uzorka 3.2. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.



**Slika 21.** Mjesto prikupljanja uzorka 3.3. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja.





**Slika 22.** Uzorak 3.4. a) prije uzorkovanja i b) nakon uzorkovanja segmenata.

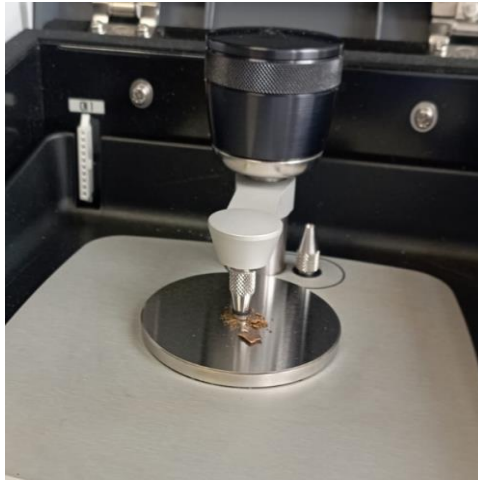
### 3.1. ATR-FTIR mjerenja

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ili FTIR) je tehnika koja se koristi za detekciju karakterističnih funkcionalnih skupina prisutnih u strukturi molekule. Metoda se temelji na apsorpciji infracrvenog zračenja od strane uzorka, što rezultira vibracijskim pobuđivanjem atoma unutar molekule. Do apsorpcije zrake dolazi kada je frekvencija emitirane infracrvene zrake jednaka kao i vibracijska frekvencija veze. Položaj apsorpcijskih vrpca ovisi o vrsti funkcionalnih skupina i uobičajeno se opisuje recipročnom vrijednošću valne duljine (valni broj,  $\text{cm}^{-1}$ ). Vibracija povezanih atoma ovisi o jačini veze između njih kao i o molekulskoj masi atoma. Tako se apsorpcija kod atoma nižih molekulskih masa povezanih jakim vezama javlja na većem valnom broju i obrnuto. Razlikuju se vibracije istezanja koje uključuju promjenu duljine veze te vibracije savijanja koje uključuju promjenu veličine kuta veze. Vibracije savijanja uglavnom su nižeg intenziteta [21].

FTIR spektroskopija ima prednost nad ostalim metodama IC spektralne analize iz nekoliko razloga: nedestruktivna je i precizna metoda koja ne zahtijeva vanjske kalibracije, jednostavna je, a rezultat se može prikupiti uz podešavanje brzine skeniranja [22]. Kombinacija FTIR analize s drugim tehnikama, kao što su mikroskopija i elektronska mikroskopija, omogućuje sveobuhvatan uvid u kemijske i strukturalne promjene na površini čelične cijevi tijekom korozivskih procesa.

ATR-FTIR (engl. *Attenuated Total Reflectance Fourier Infrared Spectroscopy* ili ATR-FTIR) spektri su snimljeni tako da je mala količina uzorka stavljena u uređaj kao što je

prikazano na slici 23. korištenjem spektrometra Shimadzu uređaj IRTracer-100. Spektri su snimljeni u rasponu od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ , svaki spektar je prosjek od deset skeniranja s rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 23.** Prikaz ATR-FTIR mjerenja na uzorcima korozivskih produkata.

### 3.2. Digitalna mikroskopija

Digitalni mikroskop je popularan i vrlo koristan alat za mikroskopsku analizu površina i objekata, uključujući analizu korozivskih produkata. Ova metoda temelji se na upotrebi digitalnom mikroskopa koji omogućavaju snimanje i analizu površina uz visoko povećanje i visoku razlučivost. Mikrografije korozivskih produkata napravljene su Dino-Lite Mikroskopom povećanja 60-250 $\times$ , model AM7515MT8A na način prikazan na slici 24.



**Slika 24.** Prikaz upotrebe digitalnog mikroskopa na korozivskim produktima.

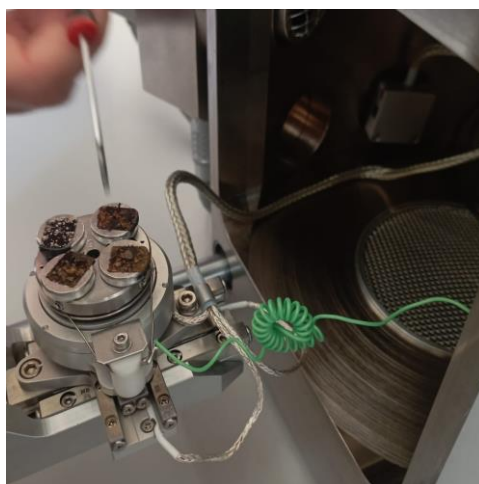
### 3.3. SEM/EDS mjerenja

Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy* ili SEM) je moćna i široko korištena mikroskopska tehnika koja se koristi za vizualizaciju i analizu površina materijala na mikro i nano razini. Ova metoda koristi snop elektrona za skeniranje površine uzoraka i stvaranje detaljnih visokorazlučivih slika. S obzirom na svoje mogućnosti, SEM je ključan alat za proučavanje morfologije korozivskih produkata [23].

Energetska disperzivna spektroskopija (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ili EDS) je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata prisutnih na površini materijala. Ova metoda temelji se na fenomenu disperzije rentgenskih zraka koji se javlja kada se materijal izloži snopu elektrona visoke energije.

Ključne značajke EDS metode u analizi korozivskih produkata uključuju: identifikaciju elemenata, kvantitativnu analizu elemenata, mikroskopsku razlučivost, analiza površine i dubine te mogućnost izrade elementarnih mapa [23].

U ovom radu uzorci su usitnjeni te zalijepljeni na gornju stranu dvostruko ljepljive vodljive trake (slika 25) nakon čega su slabo prijanjajuće čestice uklonjene ispuhivanjem dušikom i koja je s donje strane zalijepljena za metalni SEM držač. SEM i EDS analize napravljene su u visokom vakuumu, koristeći Tescan Vega III, SBU EasyProbe skenirajući elektronski mikroskop s ubrzavajućim naponom od 10 kV pri različitim povećanjima.

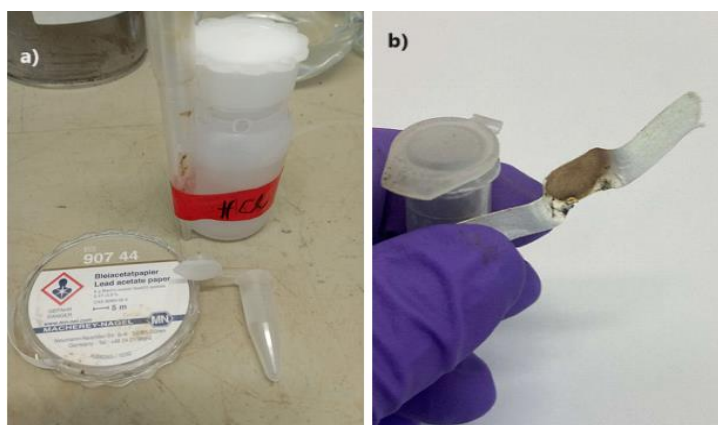


**Slika 25.** Prikaz stavljanja uzorka u SEM uređaj.

### 3.4. Test na sulfide i karbonate

Test na sulfide i karbonate nije napravljen na svim uzorcima, nego su uzorci eliminirani i izabrani na temelju svog fizičkog izgleda i crne boje. Odabrani uzorci su bili: 1.4., 2.2., 2.4. b), 3.1. i 3.3.

Test se provodio tako da je usitnjeni uzorak stavljen u plastičnu vijalicu s poklopcem. U uzorak je dodano je oko 1 ml 2M HCl kiseline te je Macherey-Nagel, 90744, olovo-acetatna indikatorska trakica stavljena na vrh vijalice koja se potom zatvara poklopcem. Aparatura i kemikalije prikazani su na slici 26 a). Razvijanje mjehurića bez promjene boje indikatorske trakice nakon 10 minuta ukazuje na prisutnost karbonata ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Razvijanje mjehurića uz promjenu boje indikatorske trakice u smeđu ili smeđe-crnu dokazuje prisutnost sulfida ( $\text{S}^{2-}$ ), ali ne isključuje prisutnost karbonata. Primjer pozitivnog testa za sulfid je prikazan na slici 26. b).



**Slika 26.** Kemikalije i indikatorska trakica a) te pozitivan rezultat na sulfide b).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Izračun Langelierovog indeksa zasićenja

U okviru ovog istraživanja, provedeni su izračuni Langelierovog indeksa zasićenja (engl. *Langelier Saturation Index* ili LSI) i ukupne otopljene tvari (engl. *Total Dissolved Solids* ili TDS) s ciljem detaljnog razumijevanja kvalitete vode. Za izračun LSI korišten je online kalkulator Lenntech [24]. Za izračun TDS-a, korišten je online kalkulator Omni [25]. Pri izračunu su korišteni podaci iz tablice 1 koja obuhvaća minimalne i maksimalne vrijednosti relevantnih parametara. Kako bi se dobile reprezentativne vrijednosti TDS-a, u kalkulator je uvrštena aritmetičku sredinu za podataka iz tablice.

Kod podataka koji nisu precizno definirani brojevima, već su označeni kao "manje od" određene vrijednosti, preuzete su vrijednosti koje su neposredno prethodile oznaci "manje od," npr. za  $< 0,01$  uzeta je vrijednost 0,01.

Izračunate vrijednosti za LSI i TDS prikazane su tablici 2.

**Tablica 2.** Izračunate vrijednosti LSI i TDS.

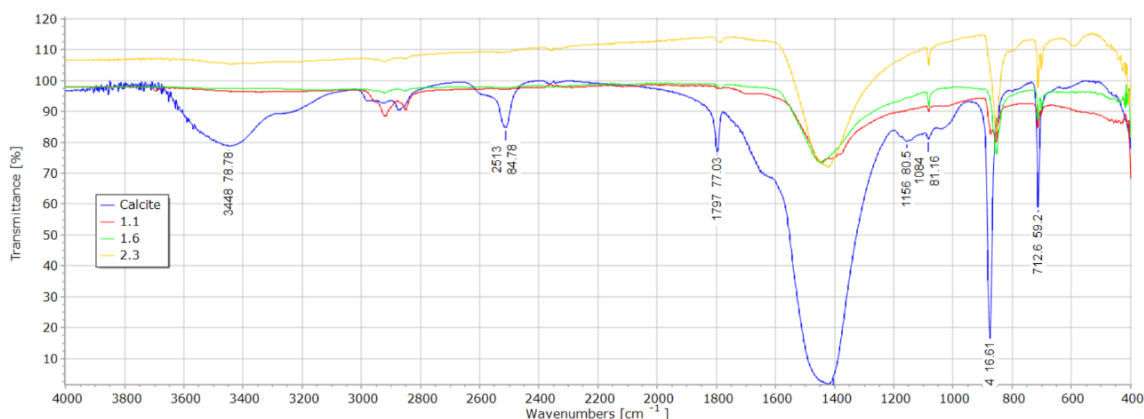
| Pokazatelji     | Mjerna jedinica | Izračunata vrijednost |
|-----------------|-----------------|-----------------------|
| TDS             | mg/L            | 239                   |
| pH <sub>s</sub> | /               | 9,0                   |
| LSI             | /               | -0,50                 |

Rezultat  $LSI < 0$  govori da je voda nezasićena s obzirom na kalcijev karbonat. Nezasićena voda ima tendenciju uklanjanja postojećih naslaga od kalcijevog karbonata u cijevima što potiče otapanje metala i nastanak korozivskih produkata. Za  $-2,0 < LSI < -0,5$  može se očekivati značajna korozija [26].

### 4.2. Rezultati ATR-FTIR analize

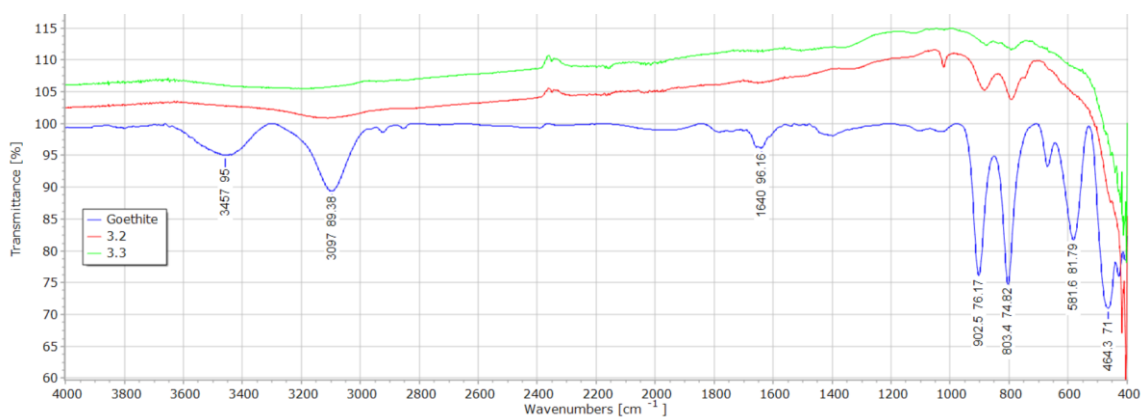
U okviru provedenog istraživanja, fokus je bio na identifikaciji tipičnih spojeva koji ukazuju na moguću abiotsku koroziju, s posebnim naglaskom na željezne hidrokside, oksihidrokside i karbonate.

FTIR analiza uzoraka potvrdila je prisutnost kalcita, što je bilo u skladu s očekivanjima s obzirom na geokemijski sastav podzemne vode koja se koristi u vodoopskrbnom sustavu. Primjer preklapanja spektara uzoraka 1.1., 1.6. i 2.3. s referentnim spektrom kalcita prikazan je na slici 27.



**Slika 27.** FTIR spektar korozivskih uzoraka s kalcitom kao referentnom tvari i uzorcima 1.1., 1.6., 2.3.

Također, identificiran je getit koji je značajan s obzirom na pojavu abiotske korozije, te takav rezultat odgovaraju istraživanju Chawla i njegovih suradnika [27]. Karakteristični pikovi getita, pri 886 i 769  $\text{cm}^{-1}$ , uočene u uzorcima: 3.2. i 3.3 kao što se vidi iz slike 28.



**Slika 28.** FTIR spektri korozivskih uzoraka 3.2. i 3.3. s getitom kao referentnom supstancom.

Ostale uobičajene komponente korozivskih produkata koje su opisane u literaturi nisu potvrđene putem FTIR analize.

Važno je napomenuti da dobiveni rezultati ne isključuju mogućnost biotske korozije, s obzirom na kompleksnost mikrobioloških čimbenika koji često variraju ovisno o lokalnim uvjetima. Daljnja istraživanja i produbljena analiza uzoraka provedeni su u cilju pružanja dodatnog uvida u korozivne mehanizme prisutne u vodoopskrbnom sustavu.

Dobiveni rezultati postavljaju temelj za nastavak istraživanja s ciljem boljeg razumijevanja korozivnih procesa u čeličnim vodoopskrbnim cijevima, posebice uzimajući u obzir neizolirane unutarnje stijenke.

#### 4.3. Rezultati digitalne mikroskopije

Istraživanje je obuhvaćalo detaljan pregled morfologije i boje uzoraka. Slike su zabilježene pod različitim povećanjima ( $50\times$  i  $200\times$ ) kako bi omogućile preciznu usporedbu. Uzorci su pažljivo odabrani i prikazani kako bi se naglasile karakteristične boje i morfologije. Uzorci reprezentativnog izgleda prikazani su na slikama 29 do 37.

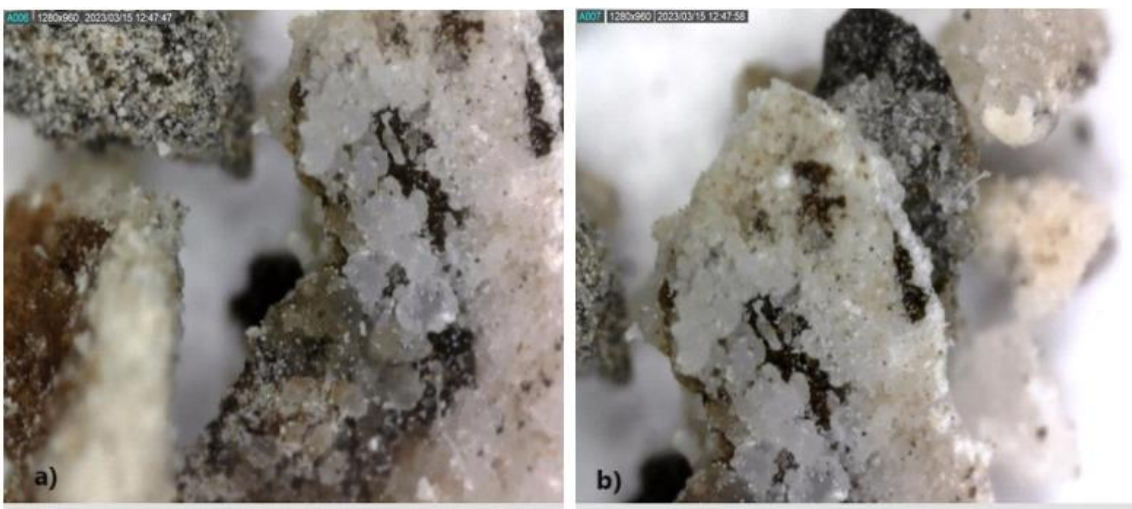
Na slici 29 je primjer bijelog kristaliničnog uzorka 1.1. Slika prikazuje ne samo bijele kristale već i crne i crveno-smeđe komponente, što je tipično za korozijske produkte željeza. Boja i kristalinična struktura sugeriraju prisutnost karbonata kalcija ili magnezija. Na slici 33., uočavamo uzorke s bijelom kristaliničnom strukturom, gdje su kristali značajno veći nego kod uzorka 1.1.

Slika 31 prikazuje uzorak 1.3. koji je pretežno crne boje. Na njemu su vidljive žute mrlje. Pretežito crne boje su i uzorci 2.2 i 3.3 koji nisu prikazani.

Slika 42 prikazuje uzorak 1.4. pretežito smeđe boje, a slika 34 prikazuje heterogeni uzorak 2.4. koji je većim dijelom crne boje sa smeđim vanjskim pokrovom okrenutim prema vodi.

Slike 40, 35 i 36 prikazuju još heterogenije uzorke 1.2., 2.4. i 3.1. koji sadrže komponente karakterističnog izgleda već uočenog kod prethodnih uzoraka.

Na slici 37 prikazan je relativno homogeni uzorak specifične smeđe-sive boje.

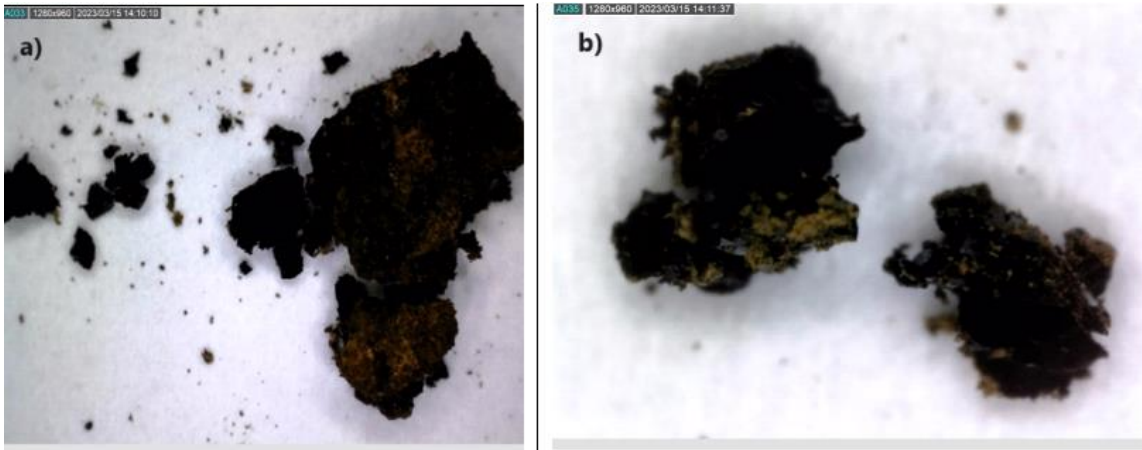


**Slika 29.** Mikroskopski prikaz uzorka 1.1. pod povećanjem od 240×.

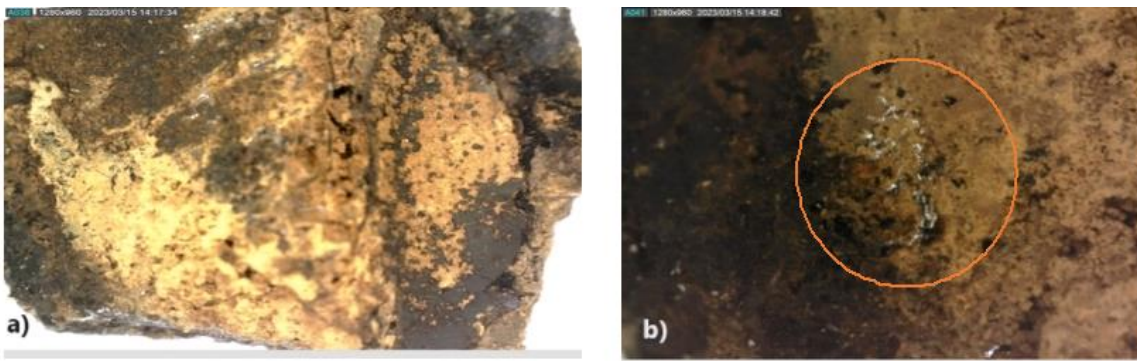


**Slika 30.** Mikroskopski prikaz uzorka 1.2. a) s gornje strane izložene vodi i b) s donje strane uz površinu cijevi pod povećanjem od 50×.32

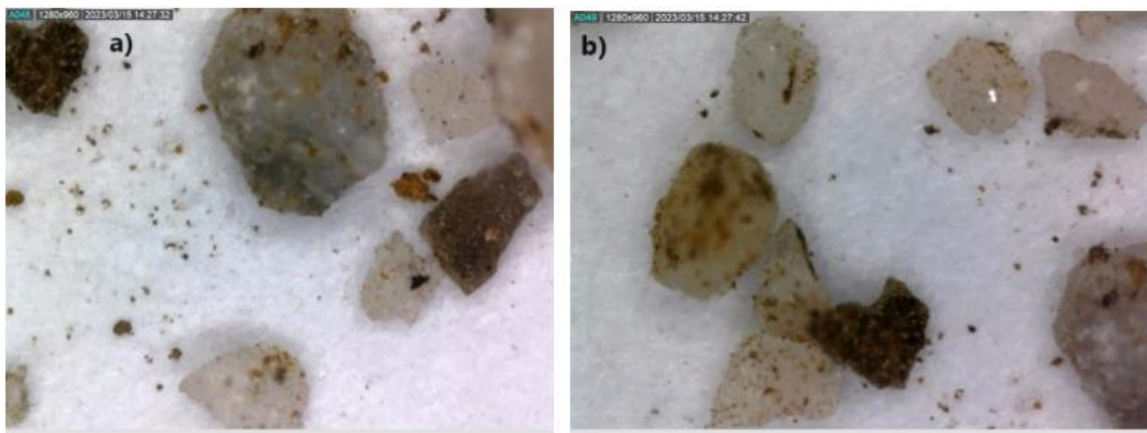




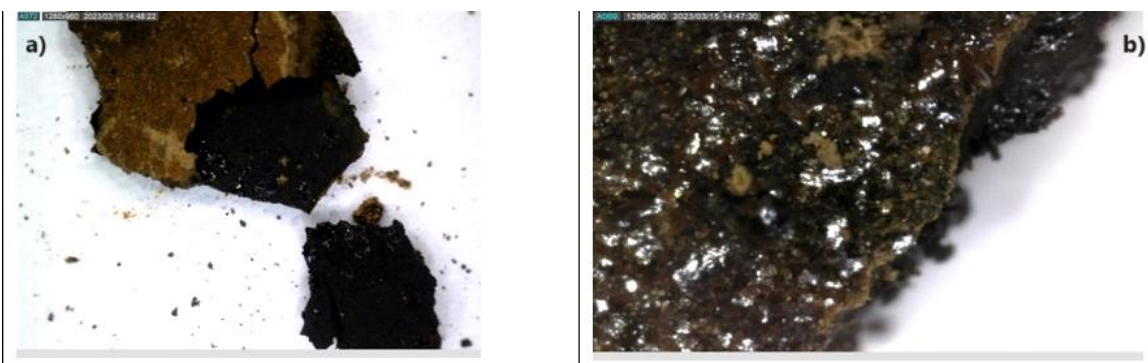
**Slika 31.** Prikaz uzorka 1.3. pod povećanjem od 50x.



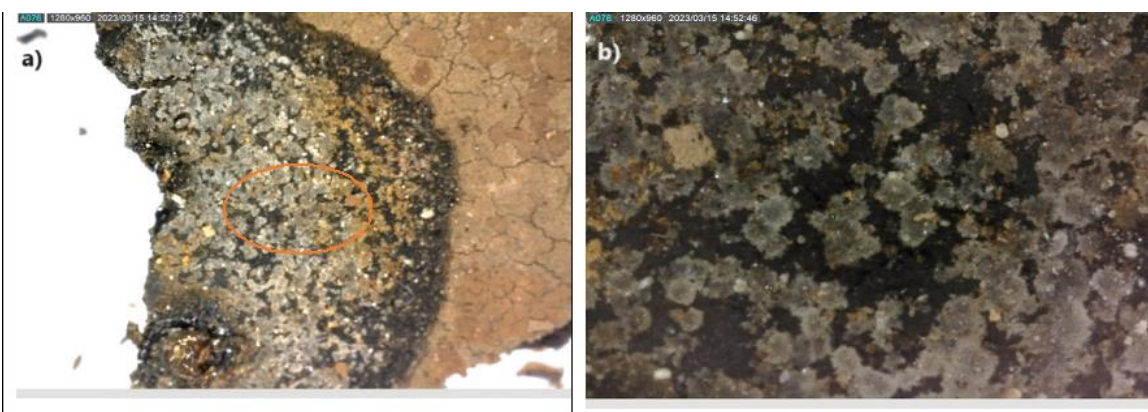
**Slika 32.** Prikaz uzorka 1.4. pod povećanjem od a) 55× i b) povećanjem od 170×.



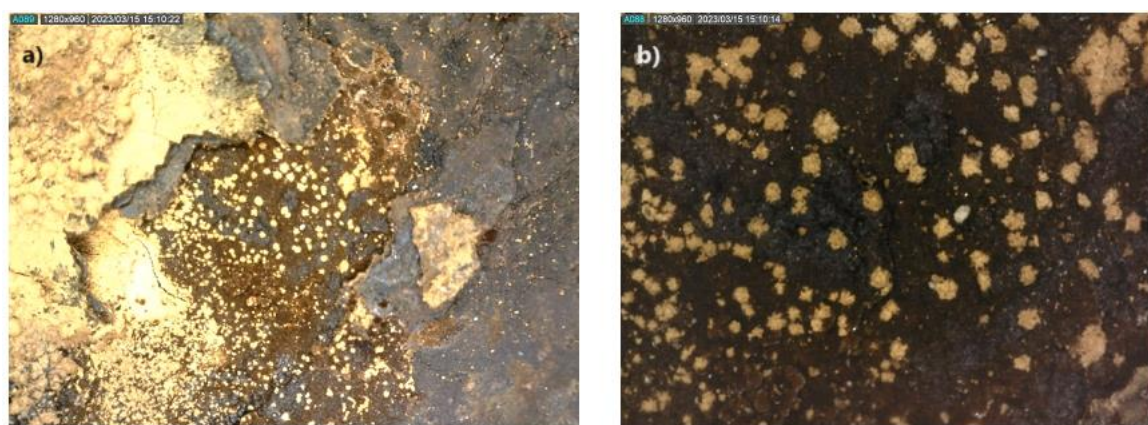
**Slika 33.** Prikaz uzorka 1.5. pod povećanjem od a) 70× i b) povećanjem od 235×.



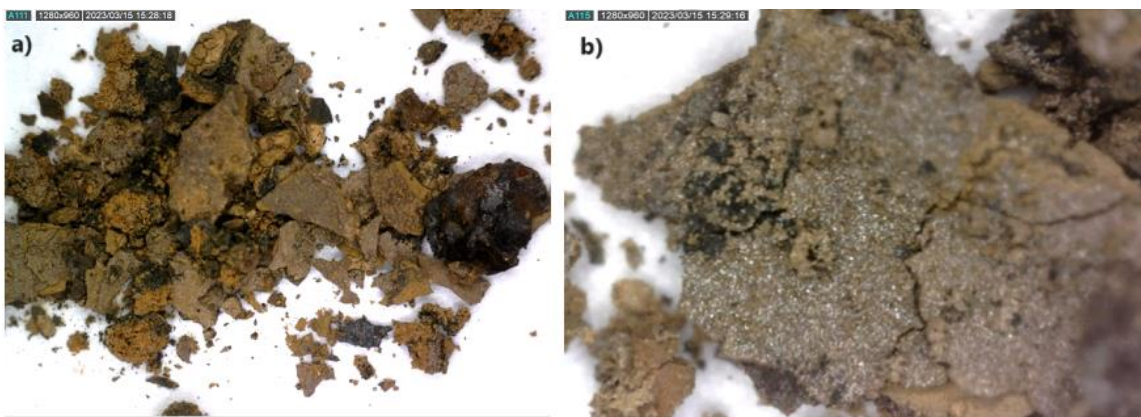
**Slika 34.** Unutrašnjost uzorka 2.4 a) pod povećanjem od 55× b) i povećanjem od 230×.



**Slika 35.** Presjek uzorka 2.4. b) pod povećanjem od a) 50× i b) pod povećanje od 230×.



**Slika 36.** Presjek uzorka 3.1 pod povećanjem od a) 50× i b) pod povećanje od 230×.



**Slika 37.** Uzorak 3.4 pod povećanjem od a) 50× i b) 230×.

Boje i morfologija uzoraka pružaju važne informacije o njihovom kemijskom sastavu i mogućim korozivnim procesima. U usporedbi s FTIR analizom, možemo izvući dodatne zaključke o prirodi korozivnih produkata.

Radu Tammie L. Gerke i suradnika, može se povezati s većinom uzoraka u istraživanju [28]. Na primjer, uzorak 1.2. na slici 40 ima karakterističnu boju korozivnih produkata željeza, dok uzorak 1.4 na slici 32 pokazuje boju hrđe s krupnijim kristaliničnim česticama.

Na primjer uzorci smeđe-narančaste boje s izuzetno krhkom teksturom, vjerojatno su izgrađeni od lepidokrokita. FTIR analiza može potvrditi prisutnost određenih funkcionalnih grupa karakterističnih za lepidokrokite, no sprovedena FTIR analiza nije potvrdila tu pretpostavku.

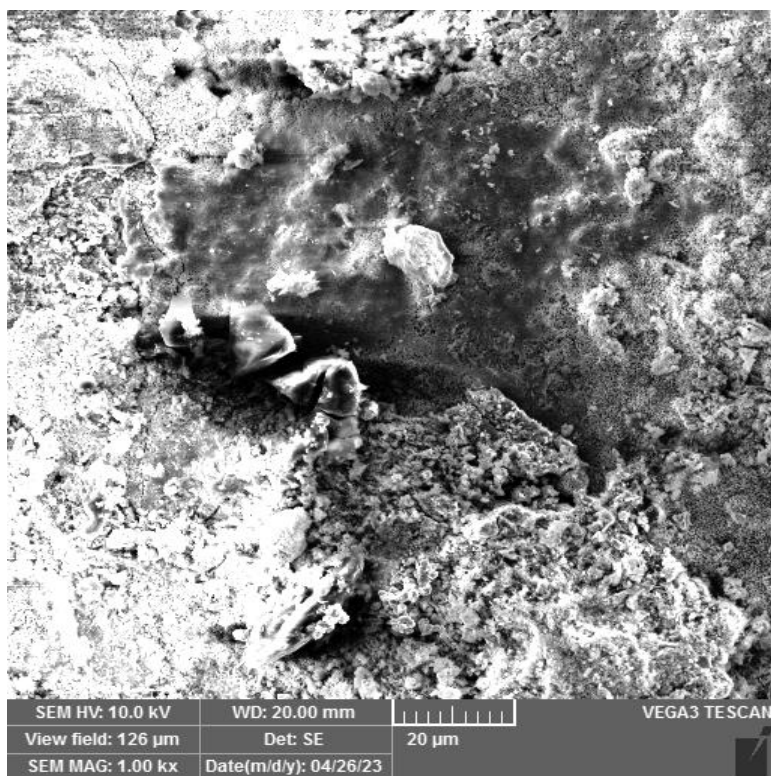
Crni uzorak s valovitom strukturom i izdignutošću od podloge, može ukazivati na prisutnost sulfida. FTIR analiza ne može pružiti indicaciju prisustva sulfida te se zato radio specifičan test za sulfide.

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) isto kao i sulfid ima crnu boju, a prisustvo sulfida može potaknuti njegovu formaciju. Uzorak koji je korozivni produkt crne boje s tankim strukturama poput listića, vjerojatno je povezan s magnetitom, takvi primjeri su vidljivi na slikama 30, 31, 34, 37. FTIR analiza može potvrditi prisutnost određenih funkcionalnih grupa karakterističnih za magnetit, no sprovedena FTIR analiza nije potvrdila tu pretpostavku. Magnetit često ima laminiranu strukturu, koja se naknadno provjerila uz pomoć SEM analize.

Ova promatranja dodatno potvrđuju heterogenost i raznolikost korozivnih produkata na čeličnim cijevima, pružajući uvid u mikrostrukturne detalje.

#### 4.4. Rezultati SEM/EDS analize

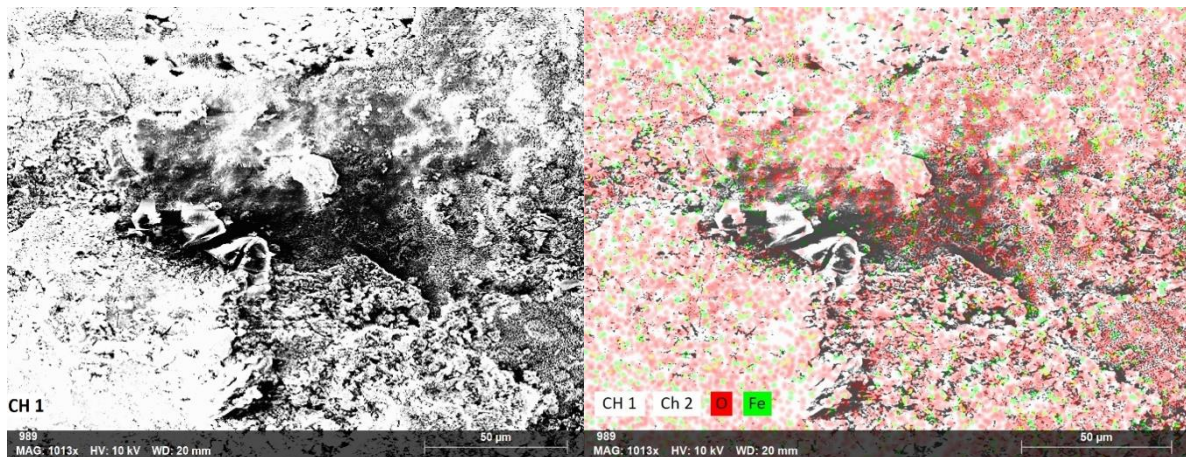
Uzorci karakterističnog izgleda podvrgnuti su SEM/EDS analizi, i dobivene su SEM snimke i EDS mape prikazane na slikama 38 do , a sastav korozijskih produkata prikazan je u tablicama 4 do 9. Uočeno je prisustvo željeza (Fe) i kisika (O) na svim analiziranim uzorcima, što se podudara s očekivanjima za korozijske produkte na čeliku. Nadalje, detektirana prisutnost klora (Cl), kalcija (Ca) i magnezija (Mg) sugerira njihovu lokalnu koncentraciju iz vode, pružajući dodatne pokazatelje o uvjetima u kojima se korozija javlja.



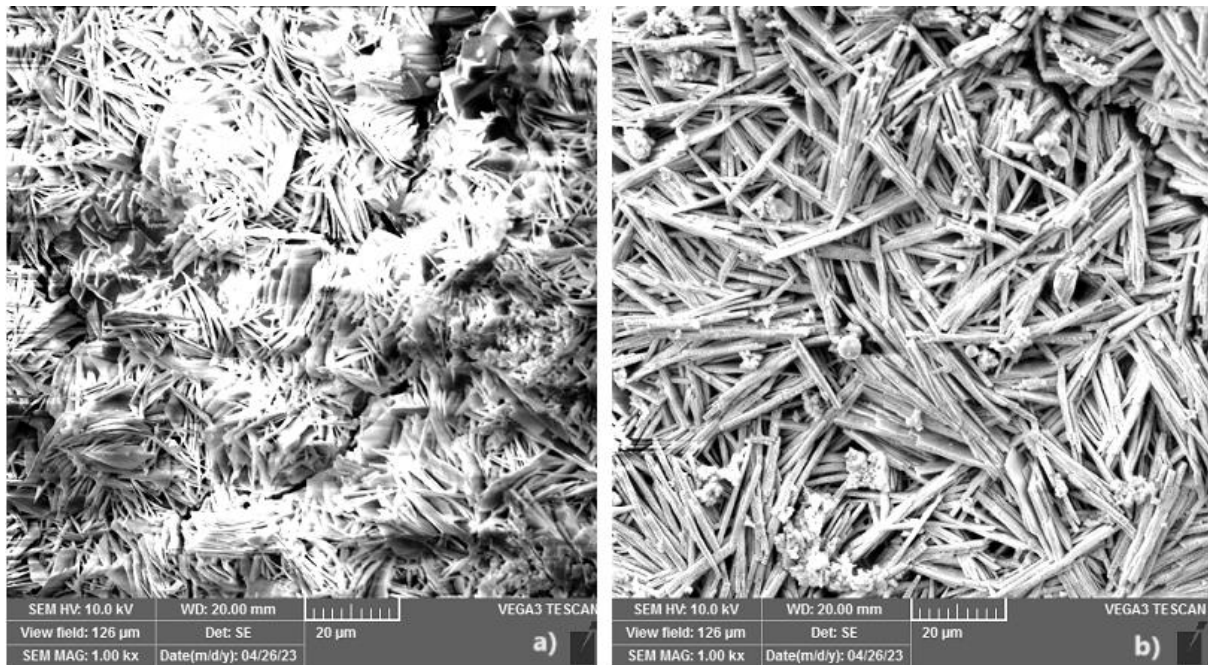
**Slika 38.** SEM-om mikrografija za uzorak 1.5.

**Tablica 3.** Prikaz sastava dobivenog EDS analizom za uzorak 1.5.

| Element | Atomski broj | Masa [%] | Masa norm. [%] | At, % |
|---------|--------------|----------|----------------|-------|
| O       | 8            | 37,99    | 40,59          | 70,45 |
| Fe      | 26           | 55,61    | 59,41          | 29,55 |



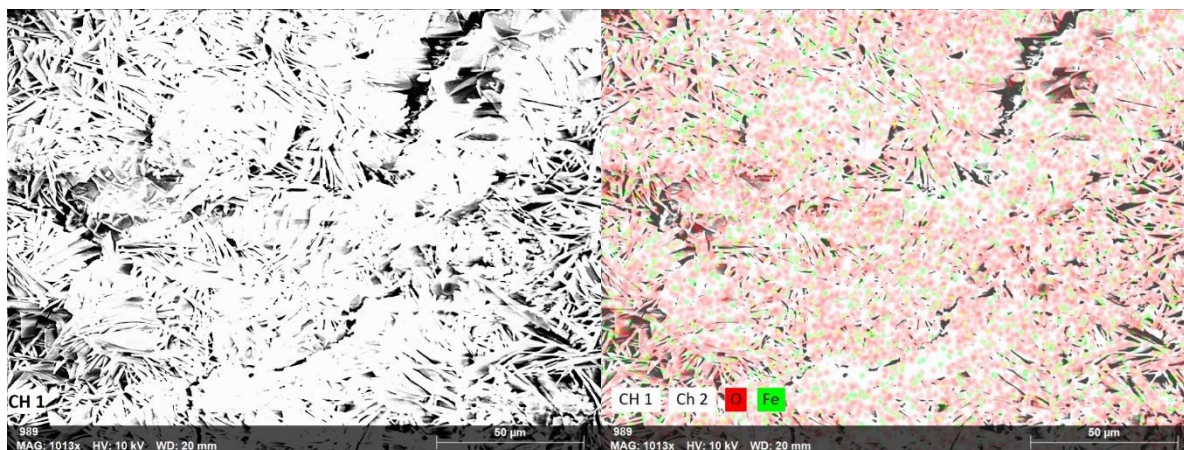
**Slika 39.** Prikaz rezultata dobiven EDS mapiranjem za 1.5. uzorak.



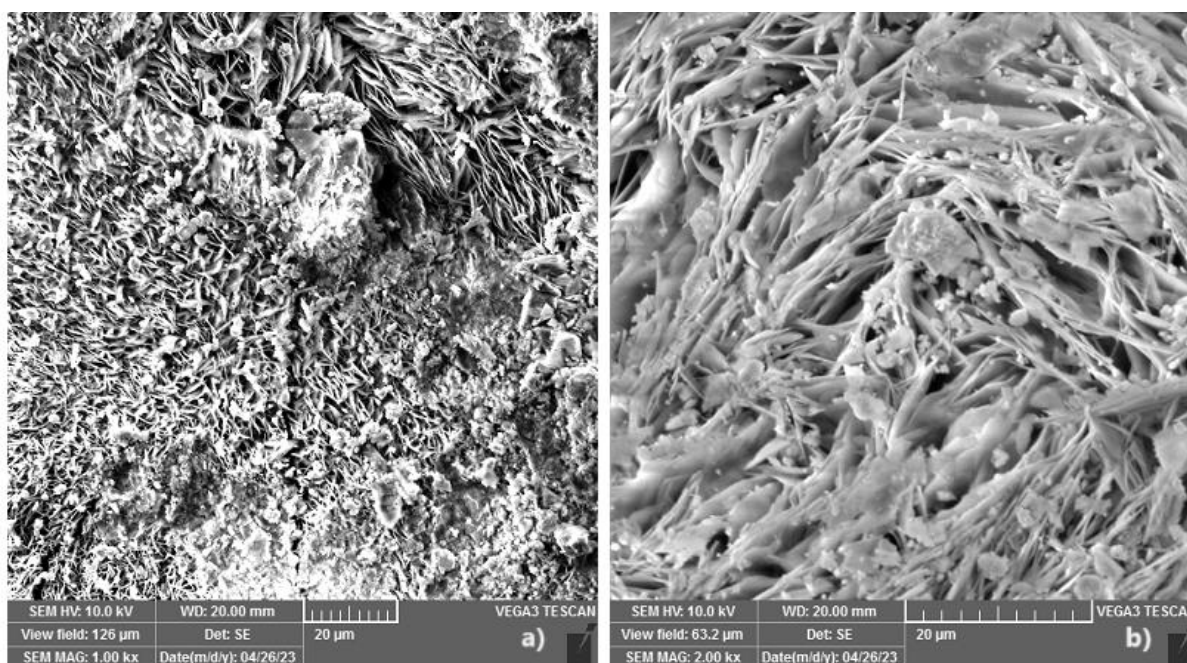
**Slika 40.** SEM-om mikrografija za uzorak 2.3.

**Tablica 4.** Prikaz sastava dobivenog EDS analizom za uzorak 2.3.

| Element | Atomski broj | Masa [%] | Masa norm. [%] | At, % |
|---------|--------------|----------|----------------|-------|
| O       | 8            | 34,08    | 37,42          | 67,60 |
| Fe      | 26           | 57,01    | 62,58          | 32,40 |



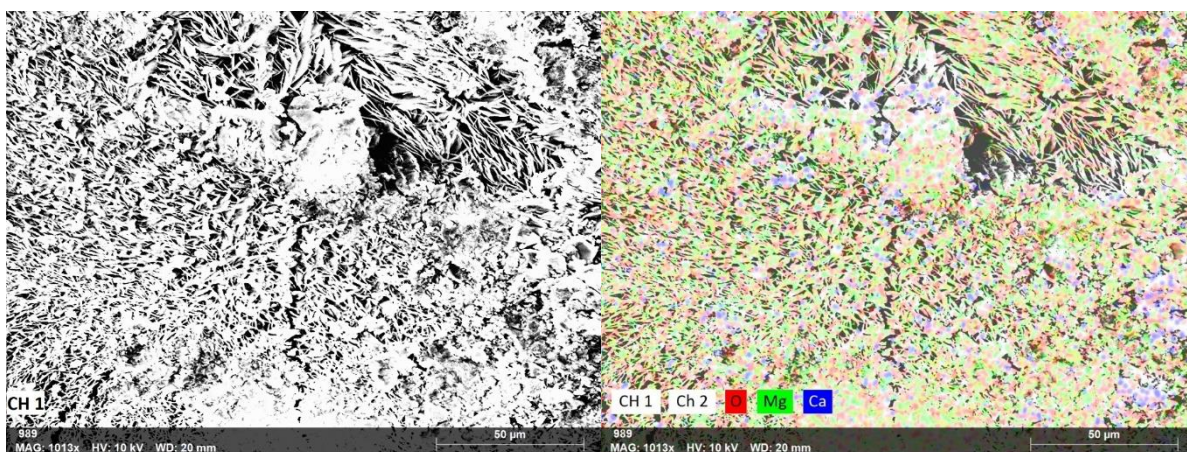
**Slika 41.** Prikaz rezultata dobiven EDS mapiranjem za uzorak 2.3.



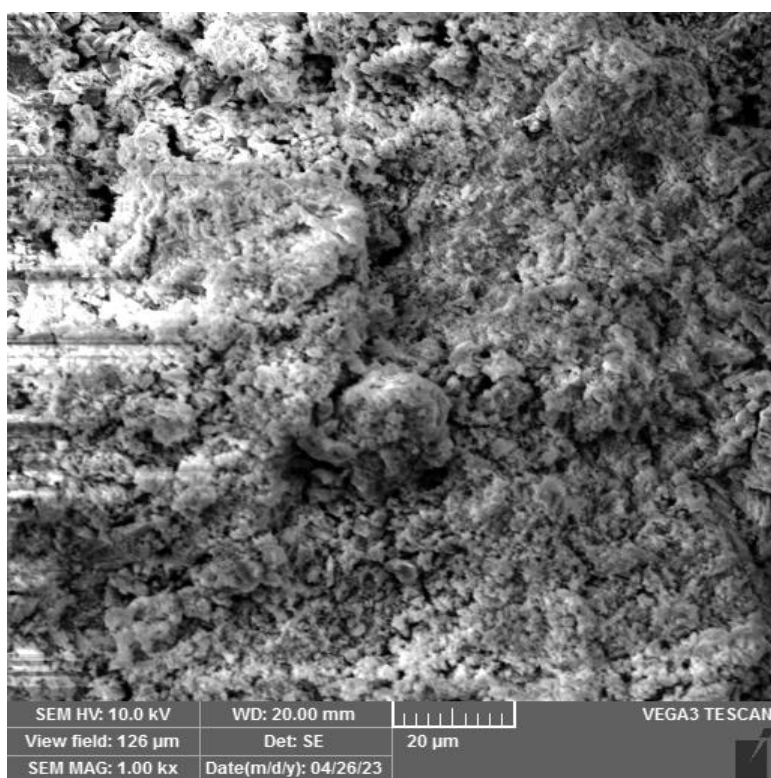
**Slika 42.** SEM-om mikrografija za uzorak 2.4. a).

**Tablica 5.** Prikaz sastava dobivenog EDS analizom, uzorak 2.4. a):

| Element | Atomski broj | Masa [%] | Masa norm. [%] | At, % |
|---------|--------------|----------|----------------|-------|
| O       | 8            | 33,83    | 32,61          | 62,81 |
| Fe      | 26           | 69,92    | 67,39          | 37,19 |



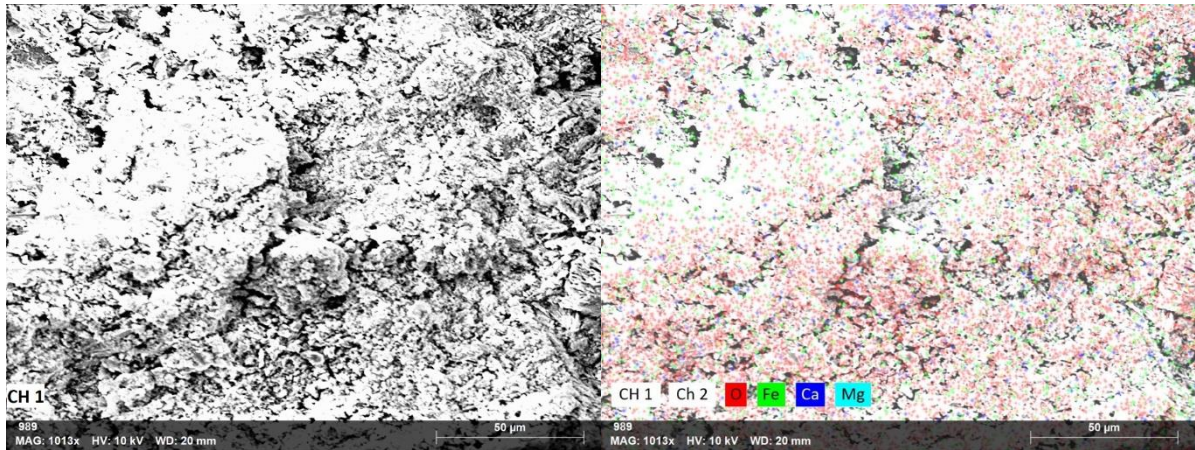
**Slika 43.** Prikaz rezultata dobiven EDS mapiranjem za uzorak 2.4. a).



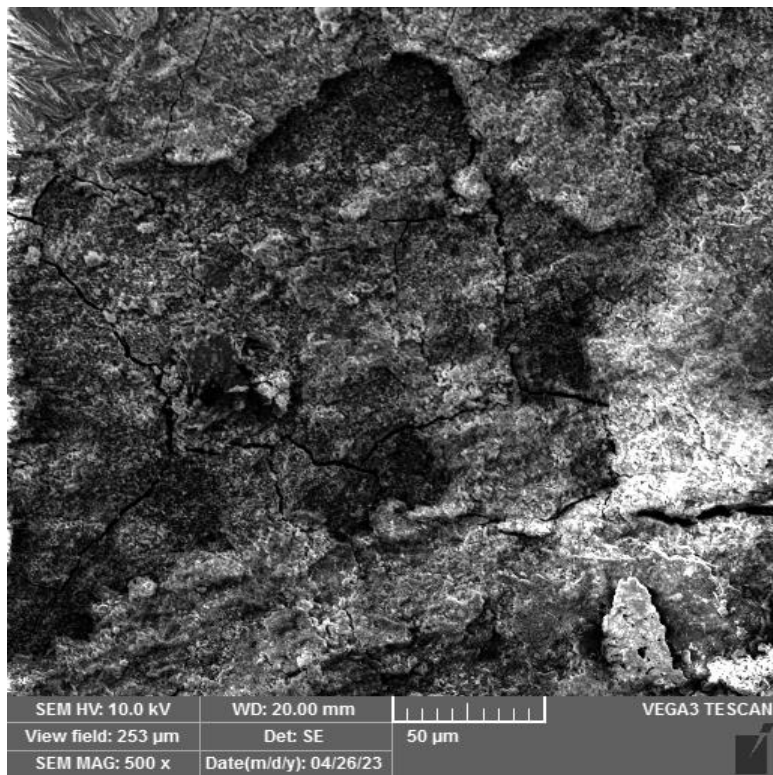
**Slika 44.** SEM-om mikrografija za uzorak 2.4 b).

**Tablica 6.** Prikaz sastava dobivenog EDS analizom za uzorak 2.4 b).

| Element | Atomski broj | Masa [%] | Masa norm. [%] | At, % |
|---------|--------------|----------|----------------|-------|
| O       | 8            | 34,49    | 32,48          | 62,67 |
| Fe      | 26           | 71,66    | 59,41          | 29,55 |
| Mg      | 12           | 0,01     | 0,01           | 0,01  |
| Ca      | 20           | 0,03     | 0,03           | 0,02  |



**Slika 45.** Prikaz rezultata dobiven EDS mapiranjem za uzorak 2.4 b).

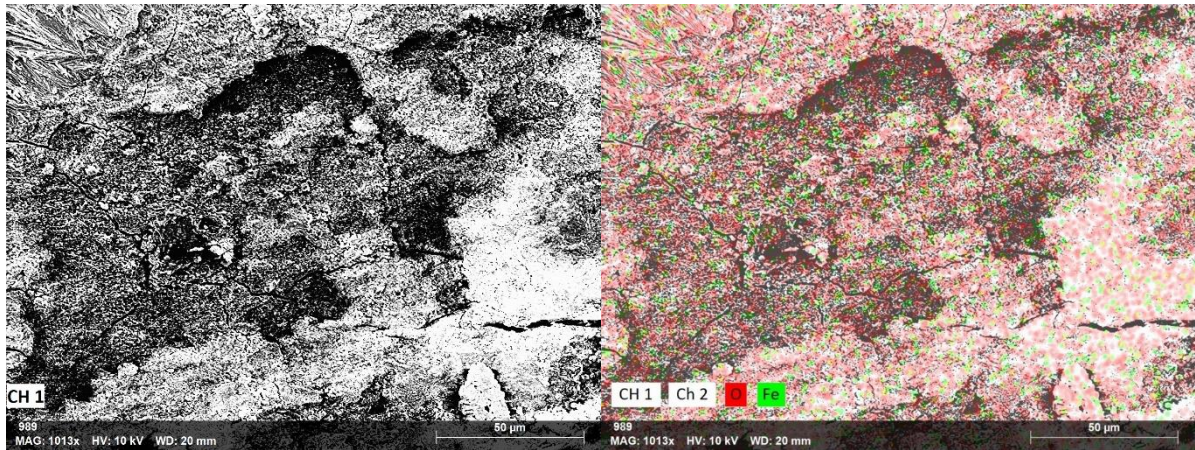


**Slika 46.** SEM-om mikrografija za uzorak 3.1.

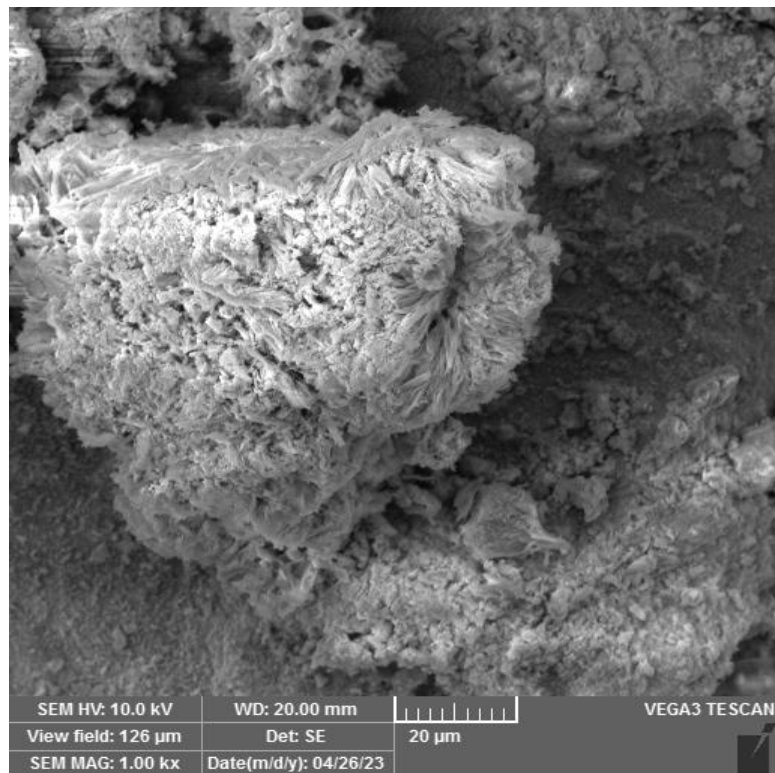
**Tablica 7.** Prikaz sastava dobivenog EDS analizom za uzorak 3.1.

| Element | Atomski broj | Masa [%] | Masa norm. [%] | At, % |
|---------|--------------|----------|----------------|-------|
| O       | 8            | 39,74    | 40,44          | 70,32 |
| Fe      | 26           | 58,55    | 59,56          | 29,68 |





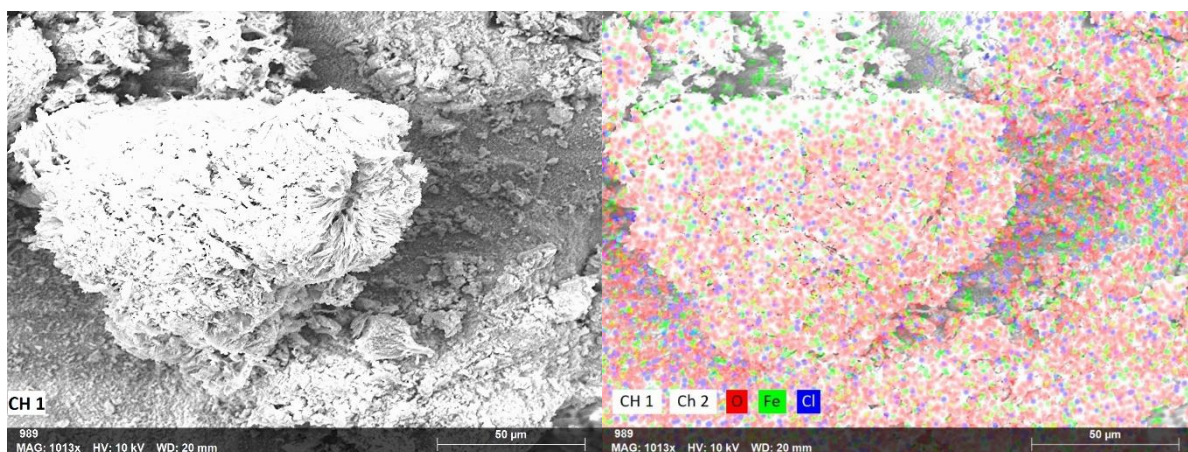
**Slika 47.** Prikaz rezultata dobiven EDS mapiranjem za uzorak 3.1.



**Slika 48.** SEM-om mikrografija za uzorak 3.4.

**Tablica 8.** Prikaz sastava dobivenog EDS analizom za uzorak 3.4.

| Element | Atomski broj | Masa [%] | Masa norm. [%] | At, % |
|---------|--------------|----------|----------------|-------|
| O       | 8            | 37,99    | 40,59          | 70,45 |
| Fe      | 26           | 55,61    | 59,41          | 29,55 |
| Cl      | 17           | 1,87     | 1,71           | 1,45  |



**Slika 49.** Prikaz rezultata dobiven EDS mapiranjem za uzorak 3.4.

Istraživanje koje su proveli Alexey Andrianov i Evgeny Orlov pruža vrijedan uvid u procese korozije i formiranje tuberkula u cijevima za vodoopskrbu. Tablica 9 pruža detaljne podatke dobivene analizom, identificirajući primarno željezo na katodi, dok sediment na anodi pokazuje kompleksan sastav, uključujući prisutnost siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) te tragova hidroksida aluminija, kalcija i cinka. Posebno se ističe prisutnost  $\text{FeCO}_3$  zbog njezinog utjecaja na formiranje zaštitnog filma na cijevi [29]. Također otkriva promjene u sastavu sedimenta na anodnim mjestima tijekom vremena izloženosti uzorka. Postupno smanjenje udjela siderita i povećanje željeznih oksida potiče formiranje gustog sloja preko anode, što uključuje i stvaranje magnetita tijekom katodičke redukcije željeznih hidroksida.

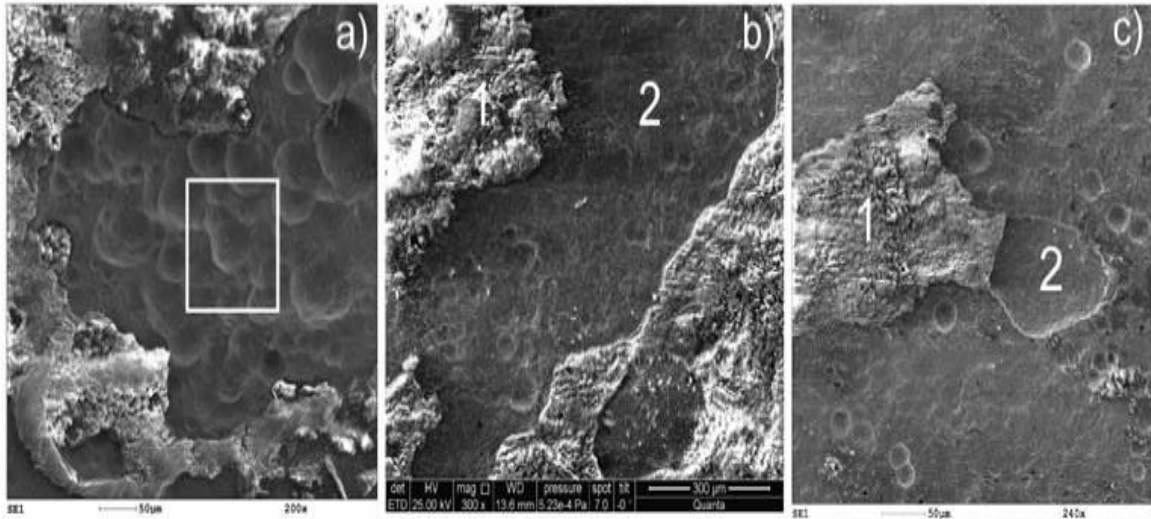
Ovi rezultati ukazuju na evoluciju površinskog sloja tuberkula, što je ključno za razumijevanje procesa korozije u cjevovodima za vodoopskrbu za razvoj tehnoloških strategija s ciljem sprječavanja problema s kvalitetom vode u distribucijskim sustavima.

**Tablica 9.** Kemijski sastav korozivskih produkata [29]:

| Uzorak No                                 | Uzorak site | Postotak atoma, At, % |       |       |      |      |      |      |      |
|---|-------------|-----------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
|   |             | C                     | O     | Fe    | Al   | Si   | K    | Ca   | Zn   |
| Uzorak No. 1,<br>T = 28 dana, test<br>3.1 | Katoda      | —                     | —     | 100.0 | —    | —    | —    | —    | —    |
|   | Anoda       | 15.51                 | 53.07 | 25.95 | 0.47 | 1.37 | —    | 2.28 | 1.35 |
| Uzorak No. 1,<br>T = 42 dana, test<br>2.4 | Katoda      | 6.64                  | —     | 92.26 | —    | 0.55 | 0.13 | —    | 0.20 |
|   | Anoda       | 19.89                 | 45.71 | 31.97 | —    | 1.05 | —    | 1.38 | —    |
| Uzorak No. 1,<br>T = 56 dana, test<br>3.4 | Katoda      | —                     | 17.47 | 78.41 | —    | —    | —    | —    | 4.12 |
|   | Anoda       | 11.49                 | 51.11 | 24.88 | 0.88 | 1.49 | —    | 7.96 | 2.19 |
| Uzorak No. 2,<br>T = 27 dana, test<br>1.4 | Katoda      | —                     | 8.33  | 91.67 | —    | —    | —    | —    | —    |
|   | Anoda       | 18.42                 | 36.22 | 45.36 | —    | —    | —    | —    | —    |

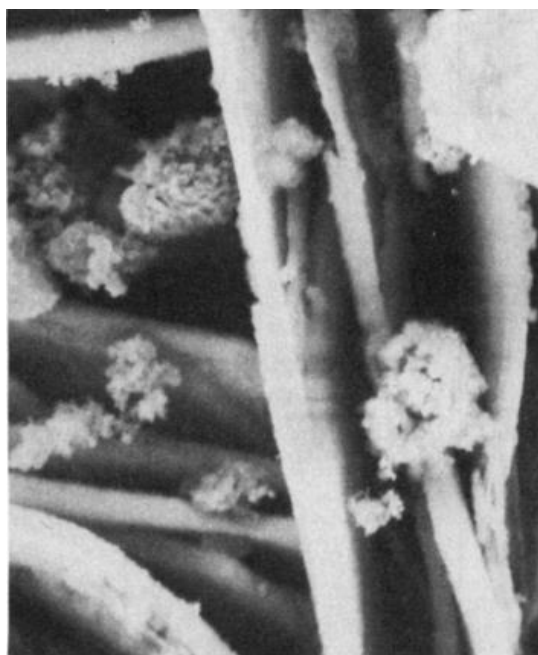
Provedena istraživanja ukazuju da kretanje vode uzrokuje formiranje proširenih katodičkih i anodičkih područja na uzorcima neobloženih čeličnih cijevi, koja se tijekom nastavka korozivnog djelovanja korozije pretvaraju u tuberkule. Brzina vode ključni je faktor koji određuje prostornu distribuciju i rast tuberkula na unutarnjoj površini cijevi.

Bitan uvjet za rast tuberkula jest snažna adhezija njihove baze na metalu cijevi. Dakle, zaključuje se da varijabilan rad vodovodne mreže tijekom dana pri maksimalnim i minimalnim brzinama protoka potiče formiranje zaštitnog sloja u stabilnoj i blago agresivnoj vodi, čime se produljuje vijek trajanja čeličnih cijevi [29]. Naglašava se da su nusprodukti koji se nalaze na unutarnjoj stijenci vrlo slični onima koji se formiraju u cijevima nakon dugotrajnog rada. Slika 50 prikazuje promjenu i nastajanje tuberkula te ju možemo usporediti s dobivenim rezultatom na slikama 38 i 44.



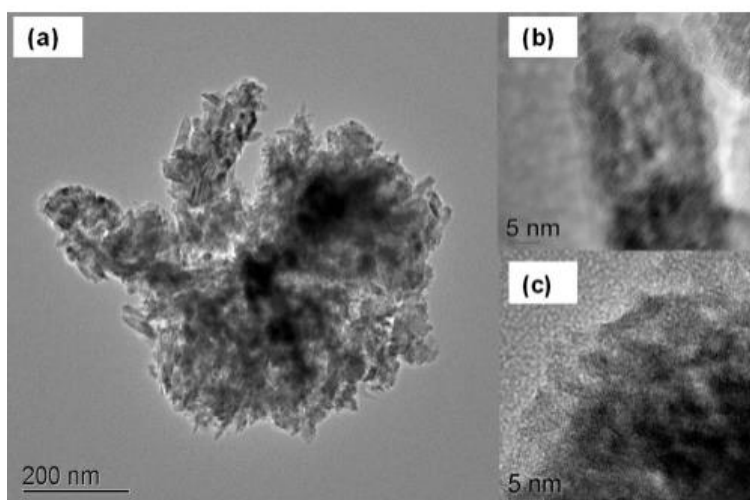
**Slika 50.** Mikrofotografije sedimenata i površine uzorka [28].

Istraživanje provedeno od strane Olli H. Tuovinena i njegovih suradnika analizira unutarnju strukturu tuberkula, koji se formiraju u cjevovodima za vodoopskrbu, te istražuje kemijske i mikrobiološke procese koji utječu na njihov nastanak. Njihovi rezultati pokazuju da tuberkuli sadrže kristale različitih veličina, s tvrdom vanjskom koricom i gotovo tekućim unutrašnjim dijelom koji postaje praškast nakon sušenja. Analize su također identificirale prisutnost bakterija u nekim tuberkulima, pri čemu se bakterijska populacija može razlikovati ovisno o unutarnjim uvjetima tuberkula. Zaključci istraživanja ističu potrebu za primjenom zaštitnih slojeva na unutarnjim površinama cjevovoda kako bi se spriječila korozija i osigurala dugotrajnost vodoopskrbnog sustava [30]. Slika 51 se može usporediti s dobivenom slikom SEM analizom, slika 42 b). Na obje slike primjećujemo lamelarne kristale.



**Slika 51.** Unutrašnjost tuberkula prikazuje velike lamelarne kristale [30].

Uzorak 3.4., čija je struktura analizirana SEM-om i dokumentirana slikom 48, dijeli sličnosti s istraživanjem provedenim od strane Thomasa Borchha i njegovih kolega [31]. Slika 53 pokazuje morfološki vrlo sličnu strukturu, a analiza istraživanja potvrđuje da se radi o smjesi željeznih hidroksida. S obzirom na to da su sve EDS analize našeg uzorka pokazale prisutnost željeza (Fe) i kisika (O), moguće je da se i u našem slučaju radi o sličnoj smjesi željeznih hidroksida. Ova usporedba sugerira da su karakteristike pronađene u našem uzorku u skladu s rezultatima istraživanja koje su proveli Borch i njegovi suradnici.



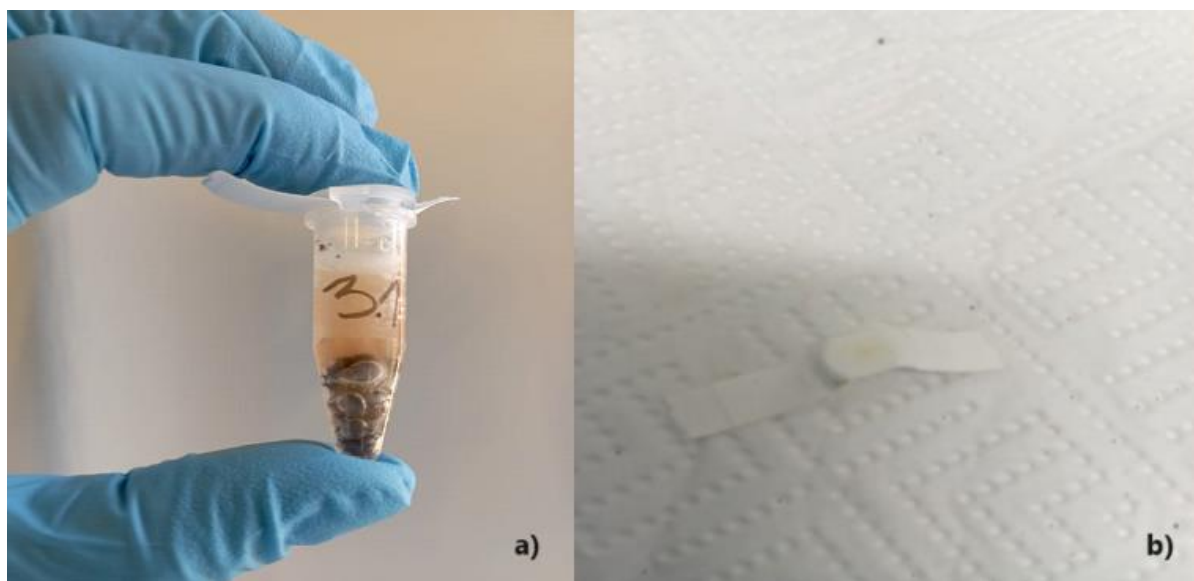
**Slika 53.** TEM analiza korozivskih produkata s niskom rezolucijom (a) i visokom rezolucijom odabranih područja (b-c), smjesa željeznih hidroksida (npr.  $\alpha$ -FeOOH) [31].

#### 4.5. Rezultati testa na prisutnost sulfida i karbonata

Tipičan izgled vijalice tijekom sulfid-karbonat testa prikazan na slici 59 a), pokazuje pojavu mjehurića u otopini. Svi su uzorci, s iznimkom uzorka 2.4. b), pokazali stvaranje mjehurića. Ova pojava ukazuje na prisutnost sulfida i/ili karbonata u analiziranim uzorcima.

Međutim, rezultati olovo acetatnog testa, prikazani na slici 59 b), pokazuju negativan ili vrlo blago pozitivan rezultat za sve uzorke. Ovaj rezultat ukazuje na potpunu odsutnost ili zanemarivu količinu sulfida u analiziranim uzorcima. Odsutnost sulfida sugerira da nema značajne prisutnosti bakterija iz porodice sulfat reducirajućih bakterija [32].

Važno je naglasiti kontekst podrijetla uzoraka. Crpilište, odakle potječu analizirani uzorci, sadrži kreditne dolomite, vrstu karbonatnog minerala koji se sastoji od kalcija, magnezija i karbonatnih iona. Test pozitivan na karbonate očekivan je i na temelju rezultata FTIR analize.



**Slika 59.** Prikaz a) nastajanja mjehurića plina tijekom provođenja testa na karbonate i sulfide i b) izgled indikatorske trakice nakon testa.

## 5. ZAKLJUČAK

Mikrostruktura, kemijski sastav i morfologija korozivskih naslaga pružaju važne uvide u uzroke korozije u distribucijskim sustavima pitke vode. Na temelju provedenih analiza i usporedbi s relevantnim literarnim radovima, zaključujemo da se u uzorcima cijevi odvijaju složeni korozivski procesi te da:

- Rezultati LSI analize ukazuju na nepovoljnost sastava vode u distribucijskom sustavu u odnosu na koroziju, s LSI vrijednostima između -2,0 i -0,5. Ova nepovoljnost sugerira mogućnost značajne korozije, a daljnje mjere obrade vode mogu se provesti kako bi se povećao LSI i potaknula depozicija karbonata, čime bi se smanjio negativan utjecaj sastava vode na cijevi.
- FTIR analiza potvrđuje prisutnost kalcita i goetita, dok drugi očekivani spojevi nisu bili potvrđeni. Ova neslaganja mogu ukazivati na specifičnosti sastava vode u istraživanom sustavu vodoopskrbe. Ovaj rezultat pruža temelj za daljnje istraživanje i bolje razumijevanje kemijskih procesa korozije u različitim vodoopskrbnim sustavima.
- Boje i morfologija uzoraka pružaju važne informacije o kemijskom sastavu i korozivskim procesima. Iako identifikacija lepidokrokita i magnetita nije potvrđena FTIR analizom, geotit jest. Vidljiva je prisutnost tuberkula kojoj upravo ti spojevi doprinose u formiranju, što sugerira i njihovu prisutnost. Ovakav nedostatak potvrde komplementaran je s rezultatima drugih analitičkih tehnika te doprinosi cjelovitijem razumijevanju kemijskog sastava i strukture korozivskih produkata.
- SEM/EDX analiza otkriva prisutnost željeza, kisika te lokalnih koncentracija klora, kalcija i magnezija. Karakteristike tuberkula doprinose razumijevanju procesa korozije.
- Test sulfida i karbonata ukazuje na prisutnost karbonata, ali odsutnost sulfida u analiziranim uzorcima. Ovaj rezultat pomaže isključiti mikrobiološki uzrokovanu ili potaknutu koroziju uzrokovanu SRB bakterijama.

Sveobuhvatna usporedba analiza omogućava zaključak da je vjerojatno riječ o abiotskoj koroziji, potaknutoj blago nepovoljnim LSI-om. Dodatne mjere obrade vode koje će povisiti LSI i potaknuti depoziciju karbonata mogu biti korisne u smanjenju korozije u istraživanom distribucijskom sustavu pitke vode.

## 6. LITERATURA

- [1] <https://www.jw.org/hr/biblioteka/casopisi/g201411/rimski-akvedukti/> (pristup 20. travnja 2023.)
- [2] <https://infrastructurereportcard.org/cat-item/drinking-water-infrastructure/> (pristup 22. travnja 2023.)
- [3] Pelletier, G., Mailhot, A., Villeneuve, J.-P., Modeling Water Pipe Breaks—Three Case Studies. *Journal of Water Resources Planning and Management*, **129** (2003) 0733-9496.
- [4] Fan, X., Wang, X., Zhang, X., Yu, X., Machine learning based water pipe failure prediction: The effects of engineering, geology, climate and socio-economic factors, *Reliability Engineering & System Safety*, **219** (2022) 1081852022.
- [5] <https://infrastructurereportcard.org/> (pristup 05. listopada 2023.)
- [6] Revie, R. W., Uhlig, H. H., *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, US, 1964., str. 24-30.
- [7] Andrianov, A., Orlov, E., Explanation of tuberculation scales formation in steel and iron pipes using the theory of wave motion of a liquid, *MATEC Web of Conferences*, **178** (2018) 04002.
- [8] Ray, R. I., Lee, J. S., Little, B. J., Gerke, T. L., The anatomy of tubercles: A corrosion study in a freshwater estuary. *Materials and Corrosion*, **61** (2010) 993-999.
- [9] Tuovinen, O.H., Kenneth, S. B., Vuorinen, A., Carlson, L., David, M. M., Yut, L.A., Bacterial, chemical, and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines, *American Water Works Association*, **72** (1980) 626-635.
- [10] Sontheimer, K. W., Snoeyink, V. L., The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales, *Journal-American Water Works Association*, **73** (1981) 572-579.
- [11] Videla, H. A., Herrera, L. K., Understanding microbial inhibition of corrosion: : a comprehensive overview, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **63** (2009) 896-900.
- [12] Mouton, J. W., Muller, A. E., Canton, R., Giske, C. G., Kahlmeter, G., Turnidge J., MIC-based dose adjustment: facts and fables, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **73** (2018) 564-568.
- [13] Čabraja, V., *Elektrokemijski korozijski procesi na nelegiranim konstrukcijskim čelicima*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2012., str. 32.
- [14] Ober, H., Common Pipe Material Can Form Harmful Chemicals in Drinking Water, *University of California – Riverside*, **15** (2020) 3872.
- [15] Puckorius, P.R., Brooke, J., *A New Practical Index for Calcium Carbonate Scale*



Prediction in Cooling Tower Systems: Corrosion, **47** (1991) 280-284.

[16] Tavanpour, N., Noshadi, M., Tavanpour N., Scale Formation and Corrosion of Drinking Water Pipes: A Case Study of Drinking Water Distribution System of Shiraz City, *Modern Applied Science*, **10** (2016) 166.

[17] <http://www.viocl.hr/djelatnosti/vodoopskrba/vodoopskrbni-sustav-2> (pristup 12. lipnja 2023.)

[18] <https://prirodahrvatske.com/2018/12/15/vransko-jezero-na-cresu/> (pristup 12. lipnja 2023.)

[19] mr .sc. dipl. ing Piškur, V., Zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju na području primorsko-goranske županije u 2019. godini, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, 2020., str 20.

[20] [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017\\_12\\_125\\_2848.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html) (23. siječnja 2024.)

[21] Vollhardt, K.P.C, Schore, N. E., *Organic Chemistry: Structure and Function*, 7th Edition, W. H. Freeman, New York, 2014., str. 456-457.

[22] Dutta, A., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier Inc., (2017.) 73-93.

[23] prof. dr. sc. Ašperger, D., *Interna skripta za instrumentalnu analitičku kemiju*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2019.

[24] <https://www.lenntech.com/calculators/langelier/index/langelier.htm> (pristup 26.08.2023.)

[25] <https://www.omnicalculator.com/chemistry/tds> (pristup 26. kolovoza2023.)

[26] Hasanik, K., Sadeghi, H., Dargahi, A., Vosoughi, M., Mokhtari, A., Pirasteh, M., Scaling and Corrosion Potential in Drinking Water Distribution Systems of Meshginshahr City, Iran Using Langelier Saturation Index and Ryznar Stability Index, *Journal of Advances in Environmental Health Research*, **9** (2020.) 201-208.

[27] Chawla, V., Gurbuxani, P.G., Bhagure, G.R., Corrosion of Water Pipes: a Comprehensive Study of Deposits, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **11** (2012) 479-492.

[28] Tammie, L. G., Maynard, J. B., Schock M. R., Lytle, L.L., Physiochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: Possible new insights on their formation and growth, *Corrosion Science*, **50** (2018) 2030-2039.

[29] Andrianov, A., Orlov, E., Explanation of tuberculation scales formation in steel and iron

pipes using the theory of wave motion of a liquid, MATEC Web of Conferences, **178** (2018) 04002.

[30] Tuovinen, O.H., Button, K.S., Vuorinen, A., Carlson, L., David, M. and Yut, L. A., Bacterial, chemical, and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines, Journal American Water Works Association, **72** (1980) 626-635.

[31] Borch, T., Camper, A.K., Biederman, J. A., Butterfield, P. W, Gerlach, R., Amonette, J.E., Evaluation of Characterization Techniques for Iron Pipe Corrosion Products and Iron Oxide Thin Films, Journal of Environmental Engineering, **835** (2008) 0733-9372.

[32] Pomeroy, R., Auxiliary Pretreatment by Zinc Acetate in Sulfide Analyses, Analytical Chemistry, **26** (1954) 571–572.

## 7. POPIS ZNAKOVA I SIMBOLA

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <i>LSI</i>            | Langelierov indeks zasićenja                             |
| <i>pH</i>             | Vrijednost pH vode                                       |
| <i>pH<sub>s</sub></i> | Hipotetička vrijednost pH vode                           |
| <i>TDS</i>            | Ukupno otopljene tvari                                   |
| <i>MDK</i>            | Maksimalna dopuštena koncentracija                       |
| <i>NTU</i>            | Nefelometrijska jedinica zamućenja                       |
| <i>EDS</i>            | Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija         |
| <i>SEM</i>            | Skenirajuća elektronska mikroskopija                     |
| <i>FTIR</i>           | Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom |
| <i>At, %</i>          | Atomski udio [%]   |
| <i>Masa [%]</i>       | Maseni udio [%]  |
| <i>Masa norm. [%]</i> | Maseni udio elementa, normaliziran na 100%               |