

# Zaštita nadzemnih spremnika za naftu inhibitorima korozije

---

**Herceg, Antun**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:897159>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-18**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Antun Herceg**

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović

Student:

Antun Herceg

Zagreb, 2022.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na stručnim savjetima, ukazanom povjerenju i pomoći.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Najveće zahvale upućujem svojim roditeljima, Ani, sestri i bratu na strpljenju i bezuvjetnoj podršci.

Antun Herceg



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-14/22-6/1
Ur. broj:	15-1703-22-

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANTUN HERCEG**

Mat. br.: 0035202564

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita nadzemnih spremnika za naftu inhibitorima korozije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Protection of aboveground oil storage tanks using corrosion inhibitors**

Opis zadatka:

Nadzemni spremnici za naftu i naftne derivate podložni su različitim korozijskim oštećenjima koja mogu izazvati propuštanja i time ugroziti javno zdravlje, okoliš i sigurnost. Korozija može nastupiti u fazi korištenja, ali i u fazi tlačne probe kada se nerijetko za hidrotestiranje koristi morska voda. Dodatak inhibitora korozije u ispitni medij može spriječiti ranu pojavu korozije.

Danas se sve više nameće primjena plutajućih filmova na bazi inhibitora korozije, koji plutaju na površini ispitnog medija, a nakon ispuštanja talože se na stijenkama i štite spremnike od korozije do nanošenja specificiranog sustava zaštite.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti korozijska ispitivanja na nelegiranom čeliku u morskoj vodi bez i s dodatkom sredstva na bazi hlapivog inhibitora korozije. Ocijeniti učinkovitost zaštite i procijeniti vrijeme za sigurno korištenje hidrostatskog medija bez pojave korozije.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
5. svibnja 2022.

Rok predaje rada:  
7. srpnja 2022.

Predviđeni datum obrane:  
18. srpnja do 22. srpnja 2022.

Zadatak zadatao:  
prof. dr. sc. *Ivan Stojanović*

Predsjednica Povjerenstva:  
prof. dr. sc. *Biserka Runje*

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
POPIS KRATICA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. SPREMNICI ZA SKLADIŠTENJE .....	2
2.1. Nadzemni spremnici za skladištenje nafte .....	2
2.2. JANAF terminal u Sisku .....	3
3. UGLJIČNI ČELICI .....	5
3.1. Mikrostruktura ugljičnog čelika .....	5
4. KOROZIJA UGLJIČNIH ČELIKA .....	6
4.1. Korozijska svojstva ugljičnog čelika .....	6
4.2. Primjeri korozije ugljičnih čelika.....	8
4.2.1. Spremnik za skladištenje proizvoda.....	8
4.2.2. Spremnik za skladištenje sirove nafte .....	9
4.2.3. Sustav cjevovodna za transport kemikalija .....	10
5. KOROZIJA SPREMNIKA ZA SKLADIŠTENJE.....	11
5.1. Primjeri korozije nadzemnih skladišnih spremnika .....	11
5.1.1. Oštećenje spremnika uzrokovano unutarnjom korozijom .....	11
5.1.2. Oštećenje spremnika za biodizel.....	13
6. METODA AKUSTIČNE EMISIJE ZA PROCJENU I LOCIRANJE KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA.....	14
6.1. Metodologija ispitivanja akustične emisije podnice spremnika .....	14
7. METODE ZAŠTITE SKLADIŠNIH SPREMNIKA .....	16
7.1. Konstrukcijsko tehnološke mjere .....	16
7.2. Primjena korozijski postojanih materijala.....	17
7.3. Elektrokemijska zaštita .....	17
7.4. Zaštita inhibitorima korozije.....	17
7.5. Zaštita prevlačenjem .....	18
8. INHIBITORI KOROZIJE .....	19
8.1. Općenito o inhibitorima .....	19
8.2. Klasifikacija inhibitora korozije.....	21
8.2.1. Anodni inhibitori.....	21
8.2.2. Katodni inhibitori.....	23

8.2.3.	Mješoviti inhibitori .....	24
8.2.4.	Anorganski inhibitori .....	25
8.2.5.	Organski inhibitori .....	25
8.2.6.	Alkalni inhibitori.....	25
8.2.7.	Neutralni inhibitori.....	25
8.2.8.	Kemijski pasivatori .....	26
8.2.9.	Inhibitori adsorpcije .....	26
8.2.10.	Filiformni inhibitori .....	26
8.2.11.	Hlapljivi inhibitori korozije .....	26
8.2.12.	Sinergijski inhibitori .....	27
8.2.13.	Inhibitori precipitacije.....	28
8.2.14.	Zeleni inhibitori korozije .....	28
8.3.	Mehanizam inhibicije korozije.....	28
8.3.1.	Adsorpcija inhibitora korozije na metale .....	29
8.3.2.	Prisutnost površinskog naboja na metalu.....	29
8.3.3.	Učinak funkcionalne skupine i strukture .....	29
8.3.4.	Interakcija inhibitora i molekula vode .....	29
8.3.5.	Interakcija između adsorbiranih vrsta inhibitora .....	30
8.3.6.	Reakcija adsorbiranih inhibitora .....	30
8.3.7.	Formiranje difuzijske barijere .....	30
8.3.8.	Blokiranje reakcijskih mjesta.....	30
8.3.9.	Reakcije elektroda.....	31
8.3.10.	Električna izmjena dvostrukog sloja .....	31
9.	PLUTAJUĆI PREMAZ.....	32
9.1.	Laboratorijsko ispitivanje .....	32
9.1.1.	Laboratorijsko ispitivanje u vlažnoj atmosferi.....	32
9.1.2.	Laboratorijsko ispitivanje uranjanjem .....	34
9.2.	Vrste plutajućih premaza .....	34
9.2.1.	S2S plutajući premaz .....	34
9.2.2.	Tectyl 884 Float Coat – ulje za prevenciju korozije .....	35
9.2.3.	Zeriol plutajući premaz .....	35
9.2.4.	M-645 plutajući premaz .....	35
10.	EKSPERIMENTALNI RAD.....	37
10.1.	Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom.....	38
10.2.	Određivanje korozijskog potencijala $E_{cor}$ .....	39
10.3.	Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$ .....	41
10.4.	Tafelova ekstrapolacija - određivanje brzine korozije $v_{cor}$ .....	44
10.5.	Ispitivanje otpornosti modela spremnika .....	47
10.6.	Gravimetrijska metoda .....	49
11.	ANALIZA REZULTATA .....	58
12.	ZAKLJUČAK.....	60
	LITERATURA.....	61
	PRILOZI.....	63

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Plutajući krov, Terminal Sisak .....	4
Slika 2.	Plast spremnika, Terminal Sisak .....	4
Slika 3.	Perlitna mikrostruktura [7] .....	5
Slika 4.	Havarija spremnika uzrokovana unutarnjom korozijom [12] .....	12
Slika 5.	Primjer rasporeda senzora [14].....	15
Slika 6.	Prikaz spremnika zaštićenih premazima, Terminal Sisak .....	18
Slika 7.	Klasifikacija inhibitora korozije [18] .....	21
Slika 8.	Potenciostatski polarizacijski dijagram - elektrokemijsko ponašanje metala u otopini s anodnim inhibitorom (a) u odnosu na bez inhibitora (b) [22] .....	22
Slika 9.	Mehanizam učinka anodnog inhibitora [22] .....	22
Slika 10.	Potenciostatski polarizacijski dijagram - elektrokemijsko ponašanje metala u otopini katodnog inhibitora (a), u usporedbi s istom otopinom bez inhibitora (b). [22] .....	23
Slika 11.	Mehanizam učinka katodnog inhibitora [20] .....	24
Slika 12.	Mehanizam zaštite hlapljivim inhibitorom; primjer 1 [18] .....	27
Slika 13.	Mehanizam zaštite hlapljivim inhibitorima; primjer 2 [18] .....	27
Slika 14.	ASTM D1735 – rezultati ispitivanja s proizvodom A [23].....	33
Slika 15.	ASTM D1748 – rezultati ispitivanja s proizvodom A [23].....	33
Slika 16.	Elektrokemijska ćelija s elektrodama.....	38
Slika 17.	Usporedni dijagram korozijskog potencijala u 3,5 % NaCl .....	40
Slika 18.	Usporedni dijagram korozijskog potencijala u 3,5 % NaCl s dodatkom S7 .....	40
Slika 19.	Usporedni dijagram korozijskog potencijala u morskoj vodi s dodatkom S7 i biocida .....	41
Slika 20.	Usporedni dijagram polarizacijskog otpora u 3,5 % NaCl.....	43
Slika 21.	Usporedni dijagram polarizacijskog otpora u 3,5 % NaCl s dodatkom S7 .....	43
Slika 22.	Usporedni dijagram polarizacijskog otpora u morskoj vodi s dodatkom S7 i biocida .....	44
Slika 23.	Usporedni dijagram Tafelove ekstrapolacije u 3,5 % NaCl.....	46
Slika 24.	Usporedni dijagram Tafelove ekstrapolacije u 3,5 % NaCl s dodatkom S7 .....	46
Slika 25.	Usporedni dijagram Tafelove ekstrapolacije u 3,5 % NaCl s dodatkom S7 i biocida .....	47
Slika 26.	Model spremnika prije ispitivanja .....	47
Slika 27.	Model spremnika nakon nanesenog sloja M-645 .....	48
Slika 28.	Ispitni spremnik .....	48
Slika 29.	Spremnik nakon 45 dana ispitivanja .....	49
Slika 30.	Vaga za mjerenje mase uzoraka .....	50
Slika 31.	Usporedni dijagram brzine korozije .....	58
Slika 32.	Usporedni dijagram gubitka mase .....	59



**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Učinak legirajućih elemenata na svojstva ugljičnog čelika [9] .....	7
Tablica 2. Korozija podnice spremnika za skladištenje [10].....	8
Tablica 3. Korozija zavarenog spoja spremnika za skladištenje nafte [10] .....	9
Tablica 4. Korozija vertikalnog voda cjevovoda [10] .....	10
Tablica 5. Korozijski sustavi i inhibitori korišteni za njihovu zaštitu [20] .....	20
Tablica 6. Svojstva M-645 premaza [27] .....	36
Tablica 7. Prikaz rezultata korozijskog potencijala $E_{cor}$ .....	39
Tablica 8. Prikaz rezultata polarizacijskog otpora $R_p$ .....	42
Tablica 9. Prikaz rezultata Tafelove ekstrapolacije.....	45
Tablica 10. Rezultati vaganja uzoraka prije i nakon ispitivanja.....	50
Tablica 11. Snimak uzorka 1.1 prije i nakon ispitivanja .....	52
Tablica 12. Snimak uzorka 2.1 prije i nakon ispitivanja .....	52
Tablica 13. Snimak uzorka 2.3 prije i nakon ispitivanja .....	52
Tablica 14. Snimak uzorka 2.15 prije i nakon ispitivanja .....	53
Tablica 15. Snimak uzorka 2.30 prije i nakon ispitivanja .....	53
Tablica 16. Snimak uzorka 2.45 prije i nakon ispitivanja .....	53
Tablica 17. Snimak uzorka 3.1 prije i nakon ispitivanja .....	54
Tablica 18. Snimak uzorka 3.3 prije i nakon ispitivanja .....	54
Tablica 19. Snimak uzorka 3.15 prije i nakon ispitivanja .....	54
Tablica 20. Snimak uzorka 3.30 prije i nakon ispitivanja .....	55
Tablica 21. Snimak uzorka 3.45 prije i nakon ispitivanja .....	55
Tablica 22. Snimak uzorka 4.1 prije i nakon ispitivanja .....	55
Tablica 23. Snimak uzorka 4.3 prije i nakon ispitivanja .....	56
Tablica 24. Snimak uzorka 4.15 prije i nakon ispitivanja .....	56
Tablica 25. Snimak uzorka 4.30 prije i nakon ispitivanja .....	56
Tablica 26. Snimak uzorka 4.45 prije i nakon ispitivanja .....	57

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Opis oznake</b>
$E_{cor}$	V	Korozijski potencijal
$R_p$	$\Omega$	Polarizacijski otpor
$v_{cor}$	mm/god	Brzina korozije
$I_{cor}$	A	Jakost korozijske struje
$j_{cor}$	A/cm <sup>2</sup>	Gustoća korozijske struje
$m_{prije}$	g	Masa uzorka prije ispitivanja
$m_{nakon}$	g	Masa uzorka nakon ispitivanja
$\Delta m$	g	Razlika u masi (gubitak mase)
$t$	s	Vrijeme
$T$	°C	Temperatura

**POPIS KRATICA**

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
LNG	Liquefied natural gas – Ukapljeni prirodni plin
EEMUA	<i>The Engineering Equipment and Materials Users Association</i> - Udruženje korisnika inženjerske opreme i materijala
AE	<i>Acoustic emission</i> - Metode akustične emisije
AT	<i>Acoustic emission testing</i> - Ispitivanje akustične emisije
DC	<i>Direct current</i> - Istosmjerna struja
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Američko društvo za ispitivanje i materijale
VCI	<i>Volatile corrosion inhibitor</i> - Hlapljivi inhibitori
VPI	<i>Vapor phase inhibitors</i> – Inhibitori parne faze

## SAŽETAK

U radu je opisana zaštita nadzemnih spremnika za naftu inhibitorima korozije. U teorijskom dijelu rada obrađeni su nadzemni spremnici za skladištenje naftnih derivata izrađenih od nelegiranog ugljičnog čelika. Opisane su metode korozijske zaštite skladišnih spremnika. Detaljnije su obrađeni inhibitori korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja trajnosti zaštite plutajućeg premaza M-645 u 3,5 % otopini NaCl i prirodnoj morskoj vodi. U ispitni medij dodana su sredstva za kemijsko vezivanje kisika i biocid u cilju istraživanja njihovog utjecaja na učinkovitost zaštite od korozije. Elektrokemijskim ispitivanjem provedenim na uzorcima određeni su korozijski potencijal ( $E_{cor}$ ), polarizacijski otpor ( $R_p$ ), jakost korozijske struje ( $I_{cor}$ ), te brzina korozije ( $v_{cor}$ ). Provedena su gravimetrijska mjerenja i vizualna kontrola prije i nakon uranjanja u ispitni medij. Ispitano sredstvo na bazi inhibitora korozije pokazalo se kao učinkovito rješenje za zaštitu od korozije kod hidrostatske probe ugljičnih čelika.

Ključne riječi: nadzemni spremnici za skladištenje nafte, ugljični čelik, inhibitori korozije, plutajući premazi.

## SUMMARY

In this thesis, the protection of above-ground oil storage tanks with corrosion inhibitors is described. In the theoretical part of the thesis, a overview of above-ground storage tanks of oil derivatives made of unalloyed carbon steel is given. Furthermore, methods of corrosion protection of storage tanks were described in the theoretical part as well, including detailed explanation of corrosion inhibitors.

In the experimental part of the work, the durability tests of the protection of floating coating M-645 in 3.5% NaCl solution and natural sea water were carried out. Agents for oxygen scavenger and biocide were added to the test medium, in order to investigate their influence on the effectiveness of corrosion protection. Open circuit potential ( $E_{cor}$ ), polarization resistance ( $R_p$ ), corrosion current ( $I_{cor}$ ), and corrosion rate ( $v_{cor}$ ) were determined by electrochemical testing of the samples. Gravimetric measurements and visual control were performed before and after immersion in the test medium. The tested agent based on corrosion inhibitors proved to be an effective solution for corrosion protection during hydrostatic testing of carbon steels.

Key words: above-ground oil storage tanks, carbon steel, corrosion inhibitors, float coatings.

## 1. UVOD

Spremnici za skladištenje sastavni su dio svih industrijskih grana. Služe za pohranjivanje raznih tekućina uključujući sirovu naftu, naftne derivate, otpadne vode, kemikalije, prehrambene proizvode i mnoge druge. Spremnici se najčešće izrađuju od nelegiranog čelika, a kao takvi podložni su korozijskim oštećenjima koja mogu izazvati popuštanje i time ugroziti javno zdravlje, okoliš i sigurnost.

S obzirom na navedene probleme s kojima se industrija bavi, u ovom radu je opisana problematika sprječavanja nastanka korozije. Kroz poglavlja čitatelja se upoznaje s pojmovima, vrstama i korozijskim oštećenjima spremnika za skladištenje načinjenih od ugljičnog čelika. Također, dan je prikaz različitih metoda zaštite od korozije za trajnu i privremenu zaštitu. Kao sredstvo privremene zaštite spremnika obrađen je plutajući premaz M-645. Plutajući premaz koristi se za inhibiciju korozije u spremnicima kod hidrostatske probe slanom vodom, pluta na površini vode i tvori samoobnovljivi zaštitni film na stjenkama cjevovoda ili spremnika.

U zadnjem poglavlju obrađeni su inhibitori korozije. Inhibitori korozije su kemijske tvari koje se dodaju u malim količinama u okolinu u kojoj bi metal korodirao, smanjuju, usporavaju ili sprječavaju koroziju metala do tehnološki prihvatljive vrijednosti.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja učinkovitosti M-645 plutajućeg premaza na bazi inhibitora korozije za hidrostatsku probu nadzemnih spremnika za skladištenje nafte. Ispitivanja su provedena na uzorcima od ugljičnog čelika u trajanju od 45 dana pri povišenoj temperaturi u 3,5 % otopini NaCl i prirodnoj morskoj vodi.

## 2. SPREMNICI ZA SKLADIŠTENJE

U mnogim industrijama mogu se pronaći spremnici za skladištenje koji sadrže organske i neorganske tekućine i pare. Spremnici mogu biti različitih veličina u rasponu od 2 do 60 m u promjeru. Industrije u kojima se mogu pronaći spremnici za skladištenje su: proizvodnja i rafinacija nafte, petrokemijska i kemijska proizvodnja, skladištenje i prijenos u rasutom stanju, druge industrije koje troše ili proizvode tekućine i pare [1].

U osnovi postoji osam vrsta spremnika koji se koriste za skladištenje tekućina [1]:

1. spremnici s fiksnim krovom
2. vanjski plutajući krovni spremnici
3. unutarnji plutajući krovni spremnici
4. vanjski plutajući krovni spremnici s kupolom
5. horizontalni spremnici
6. tlačni spremnici
7. spremnici s promjenjivim prostorom za paru
8. LNG (ukapljeni prirodni plin) spremnici.

### 2.1. Nadzemni spremnici za skladištenje nafte

Nadzemni spremnik za skladištenje postavljen je na tlu, tako da može imati veći volumen da zadovolji potrebe skladištenja nafte, dok je tehnologija gradnje jednostavnija i praktičnija, što može smanjiti troškove izgradnje. Štoviše, sve veće regulative za zaštitu okoliša zahtijevaju da se više pažnje posveti sigurnosti skladištenja nafte, umjesto podzemnog skladištenja, nadzemni spremnik za pohranu nafte omogućava da se izbjegne mogućnost da uskladištena nafta iscure u zemlju [2].

Nadzemni spremnik je onaj u kojem je izložena gotovo cijela konstrukcija. Podnica ovih spremnika je iznad zemlje ili na betonskoj podlozi [2].

Osnovni dijelovi su [2]:

1. krov spremnika
2. plašt spremnika

3. podnica spremnika
4. temelji spremnika.

Krov spremnika služi kao zaštita od ishlapljivanja, kontaminacije pohranjenog medija, stoga se izvode krovne konstrukcije koje u osnovnoj podjeli mogu biti nepomične i plutajuće. Stožasti nepomični krovovi predstavljaju najjednostavniji krovni oblik. Donja površina može biti ravna ili zakrivljena. Kod vrlo malih promjera su samonosivi, dok se za veće promjere izrađuju s pomoćnim konstrukcijama na stupovima. Od ostalih vrsta važno je spomenuti aluminijske geodetske kupole. Prednost ispred ostalih izvedbi krovnih konstrukcija je velika korozijska otpornost. Spremnici s plutajućim krovom imaju membranu koja pluta na površini tekućine. Koriste se kod spremnika velikih promjera [2].

Cilindrični oblik plašta karakterističan je kod većine spremnika. Stjenke plašta su oko 10 – 40 mm debljine. Cilindrični oblik se postiže međusobno zavarenim zakrivljenim čeličnim pločama. Postoje izvedbe spremnika s dvostrukim plaštem [2].

Podnica spremnika predstavlja dno spremnika i izrađena je od međusobno zavarenih čeličnih ploča. Dno može biti konveksno ili konkavno, konstantnog nagiba ili ravno. Skuplja izvedba podnice spremnika u obliku stošca omogućava potpuno pražnjenje spremnika.

Temelji spremnika mogu biti armirano betonski prstenasti temelj, armirano betonska temeljna ploča i temelji s pilotima. S obzirom na veličinu i namjenu spremnika, i drugim faktorima odabire se vrsta temelja [2].

## **2.2. JANAF terminal u Sisku**

Spremnički prostor za sirovu naftu na Terminalu Sisak sastoji se od sedam spremnika kapaciteta 80 000 m<sup>3</sup>, četiri spremnika kapaciteta 20 000 m<sup>3</sup> i dva spremnika kapaciteta 10 000 m<sup>3</sup>. Riječ je o ukupno 13 spremnika ukupnog kapaciteta 660 000 m<sup>3</sup>. Na Terminalu Sisak nalazi se Glavni kontrolni centar za upravljanje transportom cijelog naftovodnog sustava [3]. Na narednih nekoliko slika biti će prikazani dijelovi spremnika, prilikom gradnje na Terminalu Sisak.

Podnica spremnika projektirana je iz dvije vrste limova. Razlikuju se obodni limovi anularnog prstena i centralni limovi podnice.



Plutajući krov spremnika izrađen je od gornje i donje ploče koje su međusobno povezane vertikalnim limovima. Ti limovi tvore u samom krovu pregrade koje dijele krov na koncentrične prstene. Slika 1 prikazuje montažu plutajućeg krova prije podizanja.



**Slika 1. Plutajući krov, Terminal Sisak**

Na slici 2 prikazan je plašt spremnika. Plašt spremnika je ukupne visine 20 600 mm. Sačinjen je od 9 vojeva.



**Slika 2. Plašt spremnika, Terminal Sisak**

### 3. UGLJIČNI ČELICI

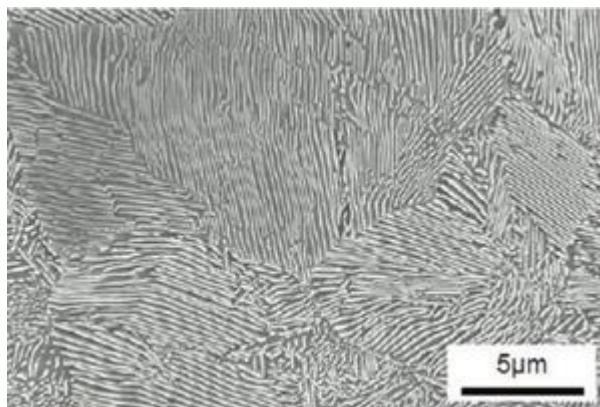
Ugljični čelici su legure ugljika i željeza koje sadrže do oko 1 % ugljika i do 1,65 % Mn, s dodanim elementima u određenim količinama za deoksidaciju i zaostalim količinama drugih elemenata. Ugljični čelik se može podijeliti u različite kategorije, kao što su niskougljični čelici s udjelom ugljika manjim od 0,25 %, srednjeugljični s udjelom ugljika između 0,25 % i 0,5 % i visokougljični čelici s udjelom ugljika između 0,5 % i 1,25 %. Treba napomenuti da se klasifikacija ugljičnog čelika na temelju sadržaja ugljika može razlikovati od ovdje spomenute. Ako je sadržaj ugljika u leguri željeza i ugljika veći od 2 %, materijal se naziva lijevano željezo [4].

#### 3.1. Mikrostruktura ugljičnog čelika

Isporučeni ugljični čelici obično su obrađivani na visokoj temperaturi valjanjem, a zatim su polagano hlađeni na sobnu temperaturu (normalizirani). Tijekom sporog hlađenja Fe-C legure nastaje kompozitna struktura perlit [5].

Perlit je eutektoid metastabilno kristaliziranih legura Fe-C. Ima 0,8 % C a sastoji se od eutektoidnog ferita i eutektoidnog cementita. Pri eutektoidnoj temperaturi od 723 °C nastaje sekundarnom kristalizacijom austenita. Lamelle eutektoidnog ferita i eutektoidnog cementita naizmjenično su poredane. Oko 88 % mase pripada eutektoidnom feritu, dok oko 12 % mase pripada eutektoidnom cementitu. Perlit je pseudofaza [6].

Slika 3 prikazuje perlitnu mikrostrukturu.



Slika 3. Perlitna mikrostruktura [7]

## 4. KOROZIJA UGLJIČNIH ČELIKA

Kako bi se razumjeli mehanizmi korozije i funkcija inhibitora korozije, potrebno je opisati reakcije na granici faza između korozivnog elektrolita i čelične površine, osobito u početnim fazama procesa korozije. Visoka cijena korozije utječe na brojne industrije, domaću primjenu i javni sektor diljem svijeta i naglašava potrebu za poboljšanim mjerama korozije. Godišnji trošak korozije u razvijenim zemljama dosegne 3-4 % BDP-a. Samo u naftnoj, plinskoj i kemijskoj industriji korozija je jedan od najzahtjevnijih zadataka i pretpostavlja se da košta 170 milijardi američkih dolara godišnje. Ugljični čelici koriste se kao poželjni konstrukcijski materijal u svim industrijama i smatraju se ekonomičnijom opcijom od skupih legura otpornih na koroziju. Većina problema s korozijom koji se javljaju u naftnoj i plinskoj industriji vezani su uz cjevovode i uvjete izloženosti ugljičnog čelika koji definiraju odabir odgovarajuće vrste ugljičnog čelika. Najkorištenija mjera sprječavanja unutrašnje korozije je uporaba organskih ili anorganskih inhibitora koji štite površinu čelika stvaranjem zaštitnog filma pasivne prirode [8].

### 4.1. Korozijska svojstva ugljičnog čelika

Ugljični čelik je klasificiran kao legura koja nije otporna na koroziju. Korozivni spojevi poput ugljičnog dioksida, vodikovog sulfita uzrokuju koroziju. Nakon izloženosti ugljikovu dioksidu čelik korodira u obliku gubitka materijala. Osim toga, pucanje izazvano vodikom je veliki rizik za ugljični čelik. Atomi vodika mogu se nakupljati u praznim prostorima u mikrostrukturi ugljičnog čelika, nakon sudara postaju sve veći i uzrokuju pucanje ili druge vrste oštećenja u metalu. Jedan od pristupa ublažavanju korozije je korištenje umirenog ugljičnog čelika. Proces uništavanja ugljičnog čelika uključuje deoksidaciju čelika s aluminijem ili silicijem, što čelik čini homogenim i bez poroznosti. Ugljični čelik može lako korodirati u morskoj vodi ako nije zaštićen, međutim, premaz i katodna zaštita sprječavaju koroziju ugljičnog čelika u primjenama u dubokoj vodi. Ugljični čelik je podložan eroziji i koroziji kada se koristi u naftnoj industriji [4].

Općenito, svojstva ugljičnog čelika optimiziraju se pomoću dvije metode: mikrolegiranja i toplinske obrade. Tijekom proizvodnje ugljičnog čelika mogu se ugraditi nečistoće kao što su kisik, sumpor, fosfor, dušik, kositar, antimon i arsen. Neki od ovih elemenata umanjuju

svojstva čelika. Neki drugi elementi su namjerno dodani kako bi se poboljšala svojstva čelika. U tablici 1 prikazan je učinak legirajućih elemenata na svojstva ugljičnog čelika. Najviše pažnje se posvećuje elementima koji poboljšavaju korozijska svojstva čelika [9].

**Tablica 1. Učinak legirajućih elemenata na svojstva ugljičnog čelika [9]**

<b>Element</b>	<b>Primarni rezultat</b>	<b>Sekundarni rezultat</b>
Silicij	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava mehanička svojstva</li> <li>• Povećava čvrstoću</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju</li> </ul>
Aluminij	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava tvrdoću</li> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju</li> </ul>	
Titanij	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jača matricu</li> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deoksidans</li> </ul>
Molibden	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava tvrdoću</li> <li>• Poboljšava čvrstoću pri visokim temperaturama</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Otpornost na omekšavanje</li> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju u prisutnosti kroma*</li> </ul>
Nikal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava žilavost</li> <li>• Poboljšava tvrdoću</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pospješuje lokaliziranu koroziju</li> </ul>
Mangan	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Povećava tvrdoću</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sprječava stvaranje slobodnog sumpora i FeS stvaranjem MnS. Ali MnS može postati mjesto za nastajanje jamičaste korozije.</li> </ul>
Krom	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju</li> <li>• Poboljšava otpornost na oksidaciju</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Povećava čvrstoću pri visokim temperaturama</li> <li>• Povećava otpornost na habanje</li> </ul>
Volfram	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Povećava čvrstoću</li> <li>• Otpornost na omekšavanje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Povećava tvrdoću</li> <li>• Poboljšava čvrstoću pri visokim temperaturama</li> </ul>
Vanadij	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju u prisutnosti kroma*</li> <li>• Povećava vlačnu čvrstoću</li> </ul>	
Bakar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Povećava tvrdoću</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Može potaknuti lokaliziranu koroziju</li> </ul>
Niobij	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšava otpornost na koroziju u prisutnosti kroma*</li> </ul>	

\* Ovi elementi se kombiniraju s ugljikom kako bi tvorili svoje karbide; posljedično Cr ostaje nepovezan čime se povećava otpornost legure na koroziju

## 4.2. Primjeri korozije ugljičnih čelika

U narednih nekoliko podpoglavlja dani su primjeri korozije ugljičnih čelika. Naglasak se daje na korozivnu atmosferu, vrijeme uporabe promatranog objekta i uzrok nastanka same korozije. Također, navedeni primjeri uče nas na koji način produžiti vrijeme uporabe određenih dijelova ili objekata, odnosno, izbjegavanje korozivskih produkata. Najvažnije od svega primjeri nas uče kako pravovremeno reagirati i koje mehanizme zaštite koristiti.

### 4.2.1. Spremnik za skladištenje proizvoda

Tablica 2 prikazuje podnicu spremnika i pripadajuće podatke o mikrobiološki uzrokovanoj koroziji.

**Tablica 2. Korozija podnice spremnika za skladištenje [10]**

	
MATERIJAL	Ugljični čelik
KONSTRUKCIJA	Spremnik za skladištenje
DIO	Podnica
VRIJEME DO POJAVE OŠTEĆENJA	6 godina
UVJETI EKSPLOATACIJE	Podzemne vode
POJAVNI OBLIK KOROZIJE	Mikrobiološki uzrokovana korozija
UZROK KOROZIJE	Utvrđeno je da je izolacija ispod spremnika kontaminirana sulfatom, te dolazi do rasta bakterija koje reduciraju sulfate i pokretanja mikrobiološki poticane korozije.
MEHANIZAM ZAŠTITE	Korištenje izolacije bez sulfata i postavljanje spremnika na postolje tako da spremnik više nije u direktnom doticaju s podzemnim vodama.

#### 4.2.2. Spremnik za skladištenje sirove nafte

Tablica 3 prikazuje zavareni spoj podnice i pripadajuće podatke. Vidljivo je da u zoni zavarenog spoja dolazi do korozijskog oštećenja.

**Tablica 3. Korozija zavarenog spoja spremnika za skladištenje nafte [10]**

	
MATERIJAL	Ugljični čelik
KONSTRUKCIJA	Spremnik za skladištenje sirove nafte
DIO	Zavareni spoj podnice
VRIJEME DO POJAVE OŠTEĆENJA	5 godina
UVJETI EKSPLOATACIJE	Sirova nafta i vodeni donji sloj
UZROK KOROZIJE	Elektrokemijska korozija zone utjecaja topline oko zavora.
MEHANIZAM ZAŠTITE	Oštećenje uzrokovano agresivnim medijem može se spriječiti nanošenjem premaza na dno spremnika



### 4.2.3. Sustav cjevovodna za transport kemikalija

Tablica 4 prikazuje mjesto nastanka rupičaste korozije na vertikalnom vodu od pumpe do spremnika i pripadajuće podatke.

**Tablica 4. Korozija vertikalnog voda cjevovoda [10]**

	
MATERIJAL	Ugljični čelik
KONSTRUKCIJA	Cjevovod za transport kemikalija
DIO	Vertikalni vod od pumpe do spremnika
VRIJEME DO POJAVE OŠTEĆENJA	4 mjeseca
UVJETI EKSPLOATACIJE	Sumporna kiselina 96 %, brzina protoka: 0,5 m/sec, temperatura 15-20 °C.
POJAVNI OBLIK KOROZIJE	Rupičasta korozija
UZROK KOROZIJE	Lokalna razgradnja pasivnog sloja željeznog sulfata kontaminacijama u sumpornoj kiselini (vlaga, zrak) ili lokalne varijacije u koncentraciji s kontinuiranom naizmjeničnom pasivacijom i aktivacijom.
MEHANIZAM ZAŠTITE	Zamjena vertikalnog voda

## 5. KOROZIJA SPREMNIKA ZA SKLADIŠTENJE

Većina spremnika je izrađena od nelegiranog čelika, materijala koji je osjetljiv na koroziju. Bez odgovarajućih zaštitnih mehanizama, čelični spremnici će prirodno korodirati u okolišnim uvjetima. Na brzinu i jačinu korozije spremnika uvelike utječe nekoliko čimbenika uključujući uvjete okoline, konstrukciju spremnika (spojevi, izolacija, itd.), duljinu izlaganja nezaštićenog čelika vlazi, kemijska svojstva vlage i nepoželjne temperaturne raspone. Ako se pravovremeno ne provede popravak, oštećenja od korozije postupno će smanjiti debljinu stijenki, što može oslabiti ili uništiti komponente spremnika što rezultira rupama, smanjenim kapacitetom konstrukcije i popuštanjem spremnika [11].

Najčešći uzroci korozije na spremnicima su [11]:

1. praznine tj. procijepi između spremnika i betonske podloge
2. pucanje brtvila
3. zasićena ili neodgovarajuća izolacija koja rezultira korozijom ispod izolacije
4. prirodno agresivni i korozivni uskladišteni materijal
5. agresivni sustav tla utječe na podzemne spremnike.

### 5.1. Primjeri korozije nadzemnih skladišnih spremnika

#### 5.1.1. Oštećenje spremnika uzrokovano unutarnjom korozijom

Katastrofalna havarija čeličnog skladišnog spremnika visokog 10 m i promjera 8 m koji je sadržavao približno 350 m<sup>3</sup> otpadnog otapala doveo je do značajnog ekološkog incidenta 2009. Provedena je istraga kako bi se utvrdio temeljni uzrok i izvukle lekcije koje bi mogle spriječiti ponovnu pojavu. Osim otpadnog otapala, spremnik je sadržavao tri mlazne miješalice raspoređene na jednakim udaljenostima po obodu. Mlazne miješalice, namijenjene osiguravanju da sadržaj ostane homogen, potencijalno uzrokuju povećane brzine protoka preko površine spremnika, gdje je brzina obrnuto proporcionalna udaljenosti od mlaznice [12].



Do oštećenja je došlo zbog kombinacije opće unutarnje korozije i više lokalizirane korozije, vjerojatno povezane s djelovanjem mlazne miješalice. Adekvatno praćenje debljine stjenke, u smislu pouzdanosti, opsega i periodičnosti, tijekom rada bi identificirala gubitak debljine stjenke prije kvara. Periodičnost pregleda obično se temelji na nizu čimbenika uključujući sustav uskladištenog proizvoda, dopuštenu stopu korozije, stanje na prethodnim inspekcijama i može se procijeniti na individualnoj osnovi. Udruženje korisnika inženjerske opreme i materijala (EEMUA) daje neke generičke smjernice za spremnike temeljene na uvjetima rada i oni se kreću od jedne godine za korozivne ili agresivne kemikalije, do 5 godina za neagresivne kemikalije. Čak i da je za spremnik odabrano razdoblje od 5 godina, trebalo je biti očito, s obzirom na prikladnu inspekciju, da se dogodila značajna korozija. Tada bi se mogao uspostaviti plan održavanja/inspekcije kako bi se riješio problem [12]. Na slici 4 prikazan je spremnik nakon havarije.



**Slika 4. Havarija spremnika uzrokovana unutarnjom korozijom [12]**

### **5.1.2. Oštećenje spremnika za biodizel**

Korozija je jedan od glavnih problema u spremnicima za skladištenje goriva. Više od 80 % sustava spremnika za dizel gorivo pokazalo je umjerenu do jaku koroziju. Korozija trenutno iznosi milijarde dolara svake godine za popravak ili zamjenu korodiranih predmeta. Mnogi industrijski korisnici vjeruju da je jedan od glavnih razloga kvara spremnika korozija. Većina propuštanja spremnika za skladištenje naftnog derivata i cjevovoda obično je uzrokovana nedostatkom procjene korozije i lošim održavanjem [13].

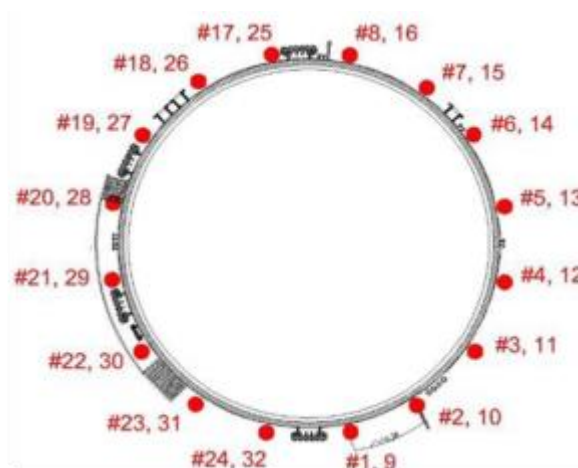
Korozija biodizela nastaje zbog specifičnih svojstava i njegovih interakcija s oksidnim slojem koji nastaje na površini svakog metala. Nehrđajući čelici i pocinčani čelici osjetljivi su na rupičastu, galvansku koroziju ili lokaliziranu koroziju. Opća korozija najvjerojatnije će se pojaviti u tipovima spremnika od ugljičnog čelika, dok spremnici od pocinčanog čelika i nehrđajućeg čelika pokazuju potencijal za lokaliziranu koroziju. Zona dna ili dno spremnika je dio koji pokazuje najviše simptoma korozije, uključujući i rupičastu koroziju. Vrlo je važno mjeriti potencijal i stupanj korozije u svakom segmentu spremnika uzimajući u obzir vrstu korozije i njezino ponašanje te složenost interakcija koje nastaju zbog ekstremnih promjena u svojstvima biodizela [13].

## 6. METODA AKUSTIČNE EMISIJE ZA PROCJENU I LOCIRANJE KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA

Metode akustične emisije (AE) omogućuje procjenu i lociranje aktivnih korozivskih oštećenja materijala dna i mikro propuštanja u ispitivanom objektu. Između ostalog, metoda akustične emisije (AE) jedna je od metoda ispitivanja bez razaranja koja se koristi za industrijska ispitivanja opreme kao što su cjevovodi, tlačne posude, motori s unutarnjim izgaranjem, energetska transformatori i spremnici. AE metoda se sve više koristi za dijagnostičko ispitivanje spremnika. Nedvojbeno prednost ove metode je mogućnost izvođenja strukturalne dijagnostike dna spremnika bez potrebe za pražnjenjem spremnika ili stavljanjem izvan upotrebe. Snimljeni podaci sadrže samo informacije o aktivnim izvorima, odnosno onima koji pokazuju tendenciju razvoja u određenim uvjetima rada. Zahvaljujući AT testovima moguće je prepoznati ne samo prisutnost, već i mjesto propuštanja i korozije [14].

### 6.1. Metodologija ispitivanja akustične emisije podnice spremnika

Ispitivanje akustične emisije (AT) podnice nadzemnih vertikalnih spremnika s ravnim dnom izvodi se u skladu sa zahtjevima za primjenu AE metode sadržanim u normama. AT ispitivanje spremnika s ravnim dnom zahtijeva odgovarajuću pripremu ispitnog područja. Spremnik se mora napuniti do 96–100 % svog maksimalnog radnog kapaciteta, a zatim se odvojiti od vanjskih instalacija kako bi se unutarnja buka što je više moguće smanjila. Potrebno razdoblje stabilizacije ovisi o dimenzijama spremnika i uskladištenom proizvodu, minimalno razdoblje stabilizacije je 24 h. Tijekom tog vremena proizvod se taloži, ispušta plinove i njegova temperatura se stabilizira. Oprema i predmeti u neposrednoj blizini ispitivane posude koji bi mogli utjecati na rezultate ispitivanja moraju biti isključeni za vrijeme trajanja mjerenja. Razina akustične pozadine obližnjih uređaja bit će odlučujući čimbenik za njihov utjecaj na ispitivanje. Ispitno osoblje mora pratiti parametre koji karakteriziraju razinu buke i u suradnji s osobljem odgovornim za rad spremnika, identificirati i eliminirati sve izvore smetnji koji bi mogli utjecati na ispitivanje. U skladu sa standardom, postoji nekoliko pravila u pogledu razmaka senzora pri ispitivanju spremnika s ravnim dnom [14]. Primjer rasporeda senzora tijekom ispitivanja prikazan je na slici 5.



Slika 5. Primjer rasporeda senzora [14]

Cilj ovih radnji je osigurati maksimalnu učinkovitost akustičke sprege između ispitivanih objekata i senzora. U slučaju izoliranih spremnika, izolacija se mora ukloniti u unaprijed definiranim područjima kako bi se omogućilo postavljanje senzora na zid spremnika. Prije ispitivanja, potrebno je provjeriti ispravno funkcioniranje svih senzora i instrumentacije. Budući da je visoka osjetljivost neophodna za ispitivanje, potrebno je paziti da se osigura pravilno spajanje senzora na strukturu. Ako prosječna vršna amplituda četiri signala bilo kojeg senzora prelazi  $\pm 3$  dB prosjeka svih senzora, potrebno je ponovno provjeriti instalaciju senzora, senzor treba deinstalirati i ponovno instalirati. Potrebno je eliminirati sve izvore smetnji koji rezultiraju povećanjem razine pozadinske buke od razine AE signala generiranih s dna spremnika [14].

Vremensko ispitivanje odabire se s obzirom na unutarnje i vanjske izvore buke kako bi se njihov učinak na rezultat ispitivanja minimizirao. Idealni ambijentalni uvjeti su bez kiše, bez vjetrova i bez izravne sunčeve svjetlosti. Izravna sunčeva svjetlost će zagrijati zidove i krov, ali sunce se uvijek kreće u odnosu na spremnik, stvarajući toplinsko širenje i kontrakciju ploča školjke, krovnih ploča i pripadajuće opreme.

Propuštanje uzrokovano korozijom rezultira aktivnijim područjima i predstavljeno je masivnim rastom lokaliziranih nakupina. Takve signale treba pažljivo analizirati u detalje kako bi se identificirali izvori akustične aktivnosti uzrokovane korozijom [14].

## 7. METODE ZAŠTITE SKLADIŠNIH SPREMNIKA

Metodama zaštite od korozije se sprječavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja i to na način da se smanje ili ponište pokretačke sile, odnosno, da se poveća otpor koji se opire djelovanju te pokretačke sile [15].

Osnovne metode zaštite od korozije [15]:

1. konstrukcijsko tehnološke mjere
2. primjena korozijski postojanih materijala
3. elektrokemijska zaštita
4. zaštita inhibitorima korozije
5. zaštita prevlačenjem.

### 7.1. Konstrukcijsko tehnološke mjere

Troškovi sprječavanja korozije odnose se na uvjete izloženosti, planirane inspekcije i održavanja, dizajn konstrukcijskih detalja, specifikaciju zaštite, itd. Na trošak početne zaštite od korozije utječu detalji čeličnih konstrukcija, ali sve više se troškovi održavanja i performanse sustava zaštite od korozije mogu smanjiti. Stoga je lakše i isplativije projektirati konstrukciju tako da odgovara metodi zaštite, a ne poduzimati kasne protumjere protiv korozije [15].

Ispravno konstruiranje konstrukcija trebao bi uzeti u obzir uklanjanje uglova i oštih zarezova, izbjegavanje stajace vode i prljavštine ili nepristupačnih područja, omogućavanje drenaže, osiguravanje sigurnog i lakog pristupa konstrukciji i oko nje, olakšavajući preglede i nanošenje premaza, te osiguravanje adekvatne granice korozije itd. S druge strane, izbor sustava za zaštitu od korozije trebao bi odgovarati značajkama konstrukcije koju treba zaštititi s obzirom na njezino učinkovito i ekonomično održavanje [15].

Bilo koja područja koja su nedostupna zahtijevaju zaštitni sustav dizajniran da izdrži potrebni vijek trajanja konstrukcije, npr. ispunjavanje takvih područja inertnim materijalom kako bi se izbjegao kontakt s atmosferom [15].

## 7.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Odabir materijala je ključni dio svakog proizvodnog procesa. Odabir pravog materijala je toliko važan jer materijal definira kemijska i mehanička svojstva komponente koja se proizvodi [16].

Može značajno utjecati na dugovječnost komponente i osigurava ispravno funkcioniranje proizvoda. Materijali otporni na koroziju igraju značajnu ulogu u proizvodnji zbog svojih svojstava materijala i nedostatka reaktivnosti na oštre uvjete okoliša i kemikalije. Primjeri materijala otpornih na koroziju su nehrđajući čelici, aluminij, crveni metali (bakar, mjed, bronca), polipropilen, politetraflour [16].

## 7.3. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska metoda zaštite koristi se za zaštitu konstrukcija koje nisu lako pristupačne. Elektrokemijska zaštita, ovisno o načinu polarizacije, može biti katodna i anodna [17].

Katodna zaštita spada u značajnije metode zaštite u elektrolitima. Pomakom elektrokemijskog potencijala u negativnom smjeru usporava se korozija. Zaštita se provodi na dva načina. Prvi način je djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje, a drugi korištenje žrtvene anode (kontakt zaštićenog metala s neplemenitim metalom).

Metali koji se mogu pasivirati anodnom polarizacijom postaju korozijski otporni. Kao i katodna zaštita provodi se na dva načina. Prvi način je izvorom istosmjerne struje, a drugi spajanjem s elektropozitivnijim metalom [17].

## 7.4. Zaštita inhibitorima korozije

Jedna od najpoznatijih metoda zaštite od korozije je korištenje inhibitora korozije umjesto korištenja različitih metoda kako bi se izbjeglo ili spriječilo uništavanje ili degradacija metalne površine. Inhibicija je preventivna mjera protiv korozije metalnih konstrukcija. Inhibitori korozije su često proučavani jer nude jednostavno rješenje za zaštitu metala od korozije u vodenom okruženju. Inhibitori se koriste u industrijskim i komercijalnim procesima kako bi smanjili gubitak metala [18].

## 7.5. Zaštita prevlačenjem

Nanošenjem prevlaka korozija metala se može spriječiti odnosno usporiti. Prevlake služe kao barijera prema agresivnom mediju. Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi u vrsti, čvrstoći prijanjanja, debljini i stupnju kompaktnosti. Na kvalitetu prevlake utječe postupak nanošenja, koji uključuje mehaničku obradu prije nanošenja, nanošenje i završnu obradu premaza [19].

Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne organske i anorganske [19]. Za zaštitu vanjskih površina tankova i spremnika koristiti se 3-slojni sustav premaza koji se sastoji od epoksi temeljnog sloja debljine 80  $\mu\text{m}$ , epoksi međusloja debljine 140  $\mu\text{m}$  i završnog poliuretanskog sloja debljine 80  $\mu\text{m}$ . Slika 6 prikazuje spremnike za skladištenje na Terminalu Sisak zaštićene premazima.



Slika 6. Prikaz spremnika zaštićenih premazima, Terminal Sisak

## 8. INHIBITORI KOROZIJE

Upotreba kemijskih inhibitora za smanjenje brzine korozivnih procesa je prilično raznolika. U industriji vađenja i prerade nafte, inhibitori su se oduvijek smatrali prvom linijom obrane od korozije. Većina onoga što je poznato o inhibitorima nastalo je iz pokusa i pogrešaka, kako u laboratorijima tako i na terenu. Pravila, jednadžbe i teorije za usmjeravanje razvoja ili upotrebe inhibitora vrlo su ograničene [20].

### 8.1. Općenito o inhibitorima

Prema standardnoj definiciji, inhibitor korozije je kemijska tvar koja kada je prisutna u sustavu korozije u prikladnoj koncentraciji smanjuje brzinu korozije, bez značajnog mijenjanja koncentracije bilo kojeg korozivnog sredstva. Općenito je učinkovit u malim koncentracijama. To isključuje bilo koju kemikaliju koja smanjuje brzinu korozije značajnim varijacijama pH, ili čistače kisika i sumporovodika, uzrokujući uklanjanje agresivnih vrsta iz otopine [21].

Znanstvena i tehnička literatura o koroziji ima opise i popise brojnih kemijskih spojeva koji pokazuju inhibicijska svojstva. Od toga se samo nekoliko njih zapravo koristi u praksi. Djelomično je to zato što poželjna svojstva inhibitora obično sežu izvan onih koji se jednostavno odnose na zaštitu metala. Razmatranja troškova, toksičnosti, dostupnosti i ekološke prihvatljivosti su od velike važnosti [20].

Tablica 5 prikazuje neke inhibitore koji su uspješno korišteni u tipičnim korozivnim okruženjima za zaštitu metalnih elemenata industrijskih sustava. Komercijalni inhibitori dostupni su pod raznim trgovačkim nazivima i oznakama koje obično daju malo ili nimalo informacija o njihovom kemijskom sastavu. Ponekad je vrlo teško razlikovati proizvode iz različitih izvora jer mogu sadržavati isto osnovno antikorozivno sredstvo. Komercijalne formulacije općenito se sastoje od jednog ili više spojeva inhibitora s drugim aditivima kao što su surfaktanti (površinske aktivne tvari), pojačivači filma, deemulgatori, hvatači kisika (sredstva za uklanjanje kisika) itd [20].



Tablica 5. Korozijski sustavi i inhibitori korišteni za njihovu zaštitu [20]

Sustav	Inhibitor	Metal	Koncentracija
<b>Kiseline</b>			
HCl	Etilanilin	Fe	0,5 %
	MBT*	..	1 %
	Piridin + fenilhidrazin	..	0,5 % + 0,5 %
	Kolofonijski amin + etilen oksid	..	0,2 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fenil Akridin	..	0,5 %
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaI	..	200 ppm
Drugi	Tioureja	..	1 %
	Sulfonirano ricinusovo ulje	..	0,5 – 1,0 %
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	..	0,5 %
	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	..	0,5 %
<b>Voda</b>			
Pitka	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	čelik, lijevano Fe	10 ppm
	Polifosfat	Fe, Zn, Cu, Al	5 - 10 ppm
	Ca(OH) <sub>2</sub>	Fe, Zn, Cu	10 ppm
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	..	10 - 20 ppm
Sustav za hlađenje	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	čelik, lijevano Fe	10 ppm
	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Fe, Zn, Cu	0,1 %
	NaNO <sub>2</sub>	Fe	0,05 %
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	..	1 %
	Morfolin	..	0,2 %
Kotlovi	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fe, Zn, Cu	10 ppm
	Polifosfat	..	10 ppm
	Morfolin	Fe	varijabilna
	Hidrazin	..	čistač O <sub>2</sub>
	Oktadecilamin	..	varijabilna
Rashladne tekućine motora	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Fe, Pb, Cu, Zn	0.1 - 0.1 %
	NaNO <sub>2</sub>	Fe	0.1 - 0.1 %
	Boraks	..	1 %
Glikol/voda	Boraks + MBT*	svi	1 % + 0.1 %
Spojne vode naftnih polja	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Fe	0.01 %
	Imidazolin	..	10 - 25 ppm
Morska voda	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Zn	10 ppm
	NaNO <sub>2</sub>	Fe	0.5 %
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	svi	ovisan o pH
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>	Fe	10 ppm + 0.5 %

MBT\* - merkaptobenzotiazol

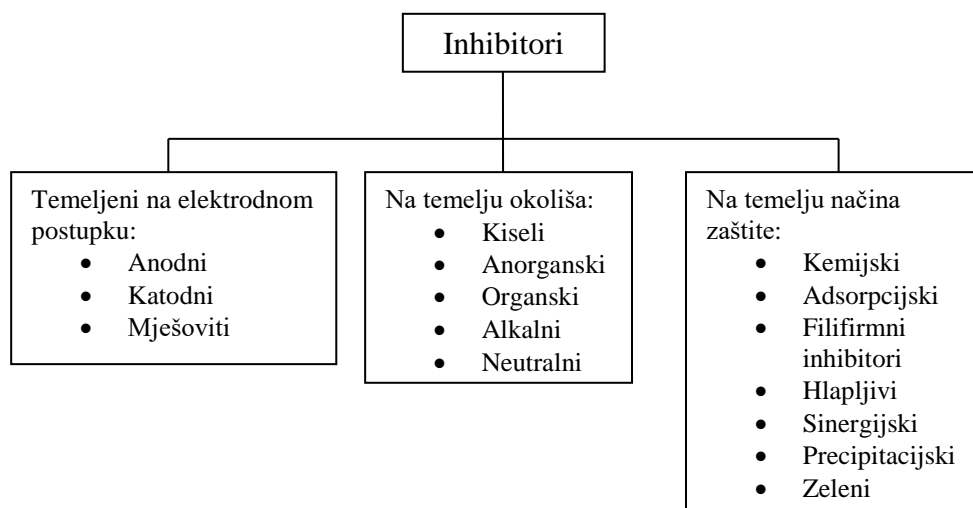
## 8.2. Klasifikacija inhibitora korozije

Inhibitori su tvari koje reagiraju s metalnom površinom ili okolinom kojoj je površina izložena, dajući površini određenu razinu zaštite. Inhibitori često djeluju tako da se adsorbiraju na metalnu površinu, štiteći metalnu površinu stvaranjem filma. Inhibitori se normalno distribuiraju iz otopine ili disperzije. Neki su uključeni u formulaciju zaštitnog premaza [20].

Inhibitori usporavaju procese korozije na način da [20]:

1. povećavaju anodnu ili katodnu polarizaciju
2. smanjuju kretanja ili difuzije iona na metalnu površinu
3. povećavaju električni otpor metalne površine.

Klasifikacija inhibitora korozije prikazana je na slici 7.



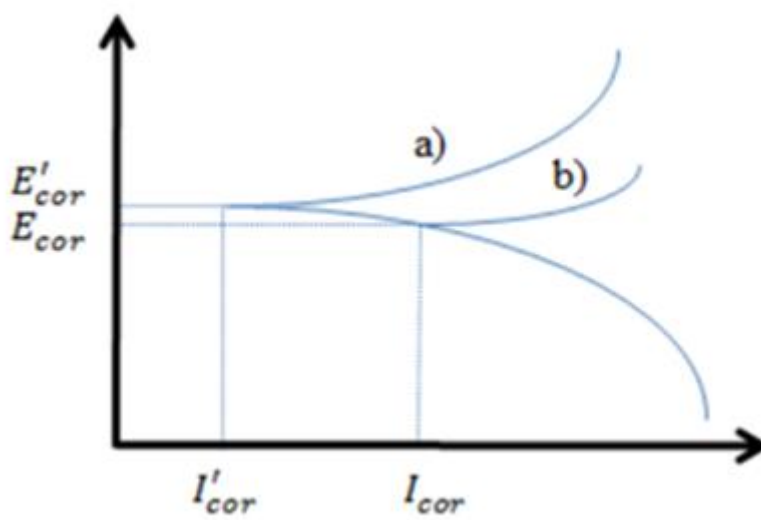
Slika 7. Klasifikacija inhibitora korozije [18]

### 8.2.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitor povećava anodnu polarizaciju i stoga pomiče potencijal korozije u katodnom smjeru i stoga se nazivaju pasivatori. Anodni inhibitori kao što su kromati, fosfati, volframati i drugi ioni prijelaznih elemenata s visokim sadržajem kisika su oni koji zaustavljaju reakciju korozije koja se događa na anodi tvoreći teško topiv spoj s novoprodučenim metalnim ionom. Adsorbiraju se na metalnu površinu stvarajući zaštitni film ili barijeru, čime se smanjuje stopa korozije.

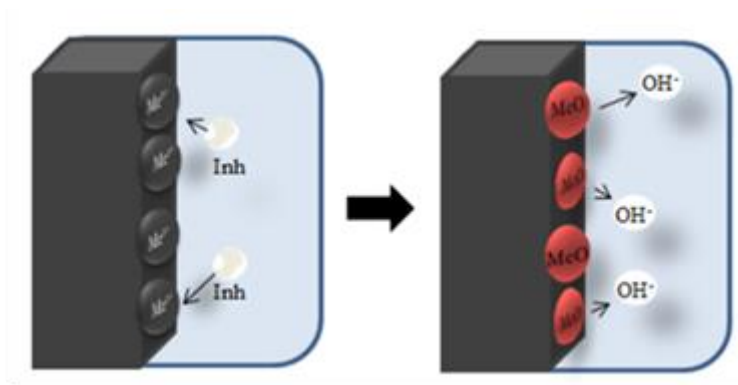
Anodni inhibitori grade tanki zaštitni film duž anode i povećavaju svoj potencijal te tako usporavaju reakciju korozije[18].

Slika 8 prikazuje dijagram potenciostatske polarizacije otopine s anodnim inhibitorom. Inhibitori korozije utječu na anodnu reakciju i potencijal korozije metala se pomiče na pozitivnije vrijednosti. Također, vrijednost struje na apscisi opada s prisutnošću inhibitora korozije [22].



**Slika 8. Potenciostatski polarizacijski dijagram - elektrokemijsko ponašanje metala u otopini s anodnim inhibitorom (a) u odnosu na bez inhibitora (b) [22]**

Anodni inhibitori reagiraju s metalnim ionima  $Me^{n+}$  proizvedenim na anodi, tvoreći općenito netopive hidrokside koji se talože na površini metala kao netopivi film i nepropusni za metalne ione. Iz hidrolize inhibitora nastaju  $OH^-$  ioni [22]. Slika 9 pokazuje mehanizam učinka anodnog inhibitora.



**Slika 9. Mehanizam učinka anodnog inhibitora [22]**

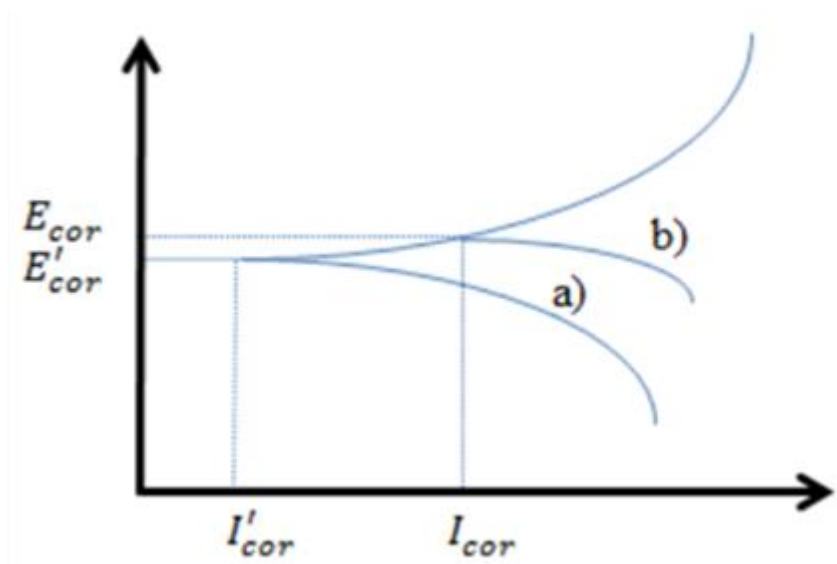
Kada koncentracije inhibitora postanu dovoljno visoke, katodna gustoća struje na primarnom pasivacijskom potencijalu postaje viša od kritične anodne gustoće struje metal se pasivira [22].

Za učinak anodnih inhibitora vrlo je važno da koncentracije inhibitora budu dovoljno visoke u otopini. Neodgovarajuća količina inhibitora utječe na djelomično stvaranje zaštite filma, jer neće u potpunosti prekriti metal, ostavljajući mjesta metala izloženima elektrolitu, uzrokujući lokaliziranu koroziju [22].

### 8.2.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori smanjuju koroziju usporavanjem brzine reakcije redukcije elektrokemijske korozivne ćelije. Katodni inhibitori su učinkoviti kada usporavaju katodnu reakciju. Elementi As, Bi i Sb nazivaju se katodnim otrovima koji smanjuju brzinu reakcije redukcije vodika i smanjuju ukupnu brzinu korozije. Uklanjanje kisika iz korozivnog okoliša značajno će smanjiti brzinu korozije [18].

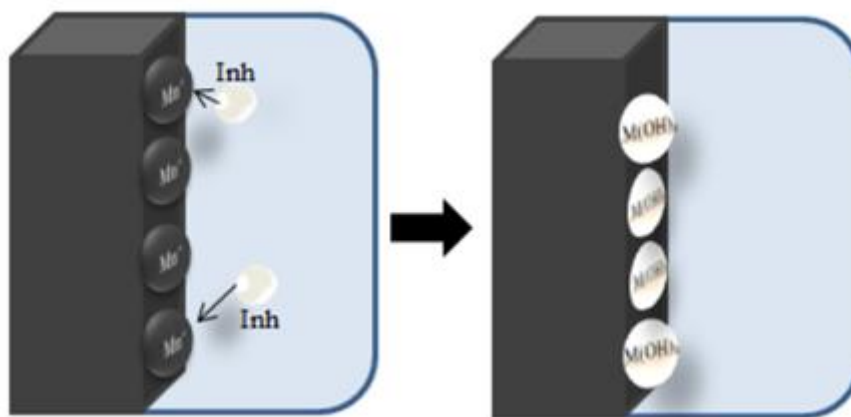
Slika 10 prikazuje primjer krivulje polarizacije metala u otopini s katodnim inhibitorom. Inhibitori korozije utječu na anodnu reakciju i potencijal korozije se pomiče na negativnije vrijednosti [22].



Slika 10. Potenciostatski polarizacijski dijagram - elektrokemijsko ponašanje metala u otopini katodnog inhibitora (a), u usporedbi s istom otopinom bez inhibitora (b). [22]

Katodni inhibitori tvore barijeru od netopivih taloga preko metala, prekrivajući ga. Dakle, ograničava kontakt metala s okolinom, čak i ako je potpuno uronjen, sprječavajući pojavu reakcije korozije. Zbog toga je katodni inhibitor neovisan o koncentraciji, pa je znatno sigurniji od anodnog inhibitora [22].

Slika 11 prikazuje ilustraciju mehanizama djelovanja katodnih inhibitora za suzbijanje procesa korozije.



Slika 11. Mehanizam učinka katodnog inhibitora [20]

Neki primjeri anorganskih katodnih inhibitora su ioni magnezija, cinka i nikla koji reagiraju s hidroksilom ( $\text{OH}^-$ ) vode stvarajući netopive hidrokside kao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  koji se talože na katodnom mjestu površine metala, štiteći ga [22].

### 8.2.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori usporavaju i anodne i katodne procese uključene u proces korozije i stoga se nazivaju mješoviti inhibitori. Obično su to spojevi koji tvore film koji uzrokuje stvaranje taloga na površini blokirajući i anodna i katodna mjesta neizravno. Anodni inhibitori su uglavnom opasni inhibitori, pogotovo ako su njihove koncentracije premale. Ali katodni inhibitori su općenito sigurni. Mješoviti inhibitori su manje opasni od čistih anodnih inhibitora i u nekim slučajevima možda neće povećati intenzitet korozije. Najčešći inhibitori ove kategorije su silikati i fosfati. Takvi inhibitori će imati veću prednost jer kontroliraju i katodnu i anodnu reakciju korozije [18].

#### **8.2.4. Anorganski inhibitori**

Spojevi kao što su  $\text{As}_2\text{O}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  su inhibitori u kiselim medijima. U ovom slučaju zaštita je posljedica smanjenja elektropozitivnih iona i taloženja na površini metala te snižavanja prenapona glavne katodne depolarizacijske reakcije. Istraživanja pokazuju da dodavanje iona teških metala kao što su  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  inhibira koroziju željeza u kiselinama [18].

#### **8.2.5. Organski inhibitori**

Organski spojevi koji sadrže kisik, dušik, sumpor s višestrukim vezama su poznati kao dobri inhibitori korozije. Mnogi organski inhibitori kao što su amini, aldehidi, alkaloidi, nitro i nitrozo spojevi su proučavani i isprobani kao inhibitori korozije. Organski inhibitori mogu biti anodni, katodni i mješoviti na temelju njihove reakcije na površini metala i potencijala. Oni su učinkoviti ovisno o svojoj veličini, duljini ugljikovog lanca, aromatičnosti i prirodni veznih atoma [18].

#### **8.2.6. Alkalni inhibitori**

Metali, koji tvore amfoterne okside, skloni su koroziji u alkalnim otopinama. Mnogi organski spojevi često se koriste kao inhibitori metala u bazičnim otopinama. Spojevi kao što su tiourea, supstituirani fenoli, naftol,  $\beta$ -diketon, korišteni su kao učinkoviti inhibitori u bazičnim otopinama zbog stvaranja metalnih kompleksa [18].

#### **8.2.7. Neutralni inhibitori**

Inhibitori koji su učinkoviti u kiselim otopinama ne djeluju učinkovito u neutralnim otopinama, budući da je mehanizam drugačiji u dvije otopine. U neutralnim otopinama dolazi do interakcije inhibitora s metalnom površinom prekrivenom oksidom i sprječavanja reakcije redukcije kisika na katodnim mjestima. Takvi inhibitori štite površinske slojeve od agresivnosti. Utvrđeno je da su neki površinski aktivni inhibitori keliranja učinkoviti inhibitori u gotovo neutralnim otopinama [18].

### **8.2.8. *Kemijski pasivatori***

Tvari koje obično imaju dovoljno visok ravnotežni potencijal i dovoljno niske stope korozije koje snižavaju preko potencijala pri postizanju pasivnosti nazivaju se kemijskim pasivatorima [18].

Primjerice, nitriti se koriste kao inhibitori za rashladne vode protiv smrzavanja. Kromati se uglavnom koriste kao inhibitori za recirkulaciju rashladne vode. Cink molibdat se koristi kao inhibirajući pigment za boje [18].

### **8.2.9. *Inhibitori adsorpcije***

Ova skupina predstavlja najšire korištenu vrstu inhibitora. Općenito, to su organski spojevi koji se adsorbiraju na površini metala i daju učinak pokrivanja na cijeloj površini, odnosno u katodnom i anodnom slučaju. Podjednako utječu i na katodne i na anodne reakcije, ali u mnogim slučajevima učinak možda neće biti jednak.

Primjer su spojevi koji sadrže usamljene parove elektrona kao što su atomi dušika u aminima, kinolinima, atomi sumpora u tio spojevima i atomi kisika u aldehidima [18].

### **8.2.10. *Filiformni inhibitori***

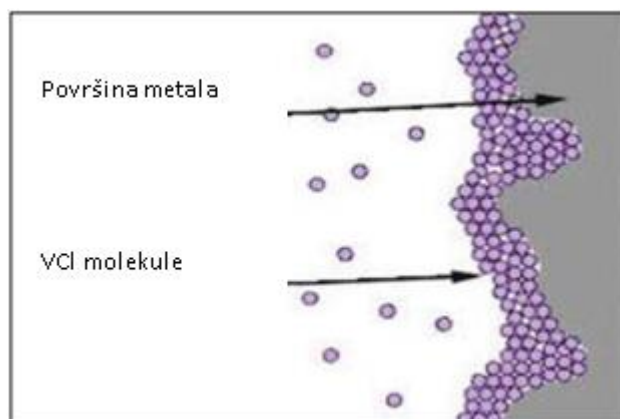
Za razliku od inhibitora adsorpcije koji tvore ravno adsorbirani film inhibirajuće vrste, čini se da mnoge tvari koje se nazivaju inhibitori stvaranja filma zaustavljaju koroziju stvaranjem blokirajućeg ili barijerskog filma od materijala koji nije sama inhibicijska vrsta. Takvi materijali imaju tendenciju da budu specifični ili za katodu ili za anodu. Cinkove i kalcijeve soli najčešći su primjeri inhibitora katodnog stvaranja filma. Benzoat je uobičajen primjer inhibitora anodnog stvaranja filma [18].

### **8.2.11. *Hlapljivi inhibitori korozije***

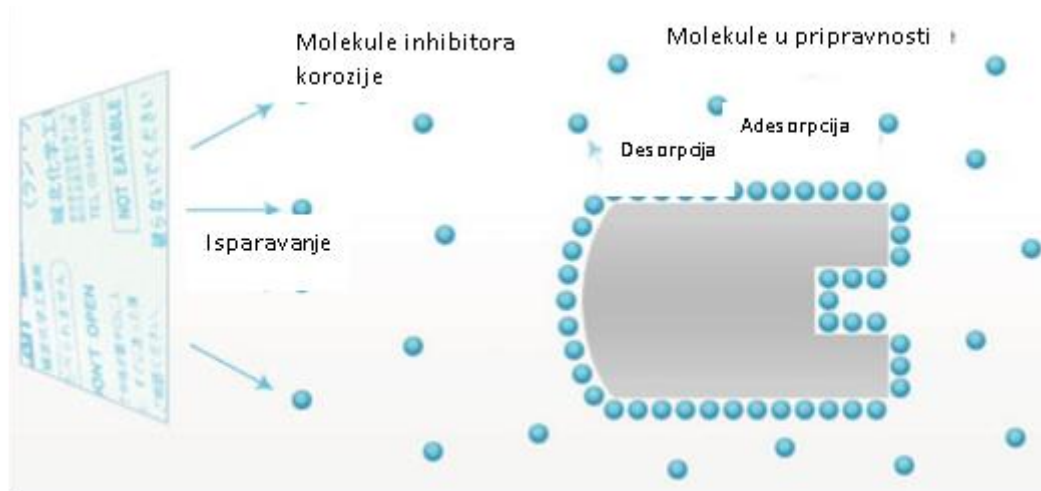
Hlapljivi inhibitori korozije (VCI), također nazvani inhibitori parne faze (VPI), su spojevi koji se transportiraju u zatvorenom okruženju do mjesta korozije isparavanjem iz izvora. U kotlovima, hlapljivi bazični spojevi, kao što su morfolin ili hidrazin, transportiraju se parom kako bi se spriječila korozija u cijevima kondenzatora neutralizacijom kiselog ugljičnog dioksida ili pomicanjem pH prema manje kiselim i korozivnim vrijednostima.

U zatvorenim parnim prostorima, kao što su kontejneri za transport, koriste se hlapljive krutine kao što su soli dicikloheksilamina, cikloheksilamina i heksametilen-amina. U dodiru s metalnom površinom, para tih soli kondenzira se i hidrolizira se bilo kakvom vlagom kako bi se oslobodili zaštitni ioni [20].

Na slikama 12 i 13 prikazan je mehanizam učinka hlapljivog inhibitora.



Slika 12. Mehanizam zaštite hlapljivim inhibitorom; primjer 1 [18]



Slika 13. Mehanizam zaštite hlapljivim inhibitorima; primjer 2 [18]

### 8.2.12. Sinergijski inhibitori

To su pojedinačni inhibitori koji se koriste u sustavima rashladne vode. Češće se koristi kombinacija inhibitora (anodnih i katodnih) za postizanje boljih svojstava zaštite od korozije. Primjeri uključuju kromat-fosfate, polifosfat-silikat, cink-tanine i cink-fosfate [18].



### **8.2.13. Inhibitori precipitacije**

To su spojevi koji stvaraju talog na površini metala, čime se stvara zaštitni film. Najčešći inhibitori ove kategorije su silikati i fosfati. Na primjer, natrijev silikat se koristi u mnogim kućanskim omekšivačima vode kako bi se spriječila pojava korozije [18].

### **8.2.14. Zeleni inhibitori korozije**

Ne postoji jasna i prihvaćena definicija “ekološki prihvatljivih” ili “zelenih” inhibitora korozije. U praksi su studije inhibicije korozije postale orijentirane na pitanja zdravlja i sigurnosti ljudi. U tu svrhu nedavno su se istraživači usredotočili na korištenje ekološki prihvatljivih spojeva kao što su biljni ekstrakti, netoksični lijekovi s istekom roka trajanja, koji sadrže mnoge organske spojeve. Aminokiseline, alkaloidi, pigmenti i tanini koriste se kao zelene alternative za otrovne i opasne spojeve. Zbog biorazgradivosti, ekološke prihvatljivosti, niske cijene i lake dostupnosti, ekstrakti nekih uobičajenih biljaka i ljekovitih biljaka i njihovi proizvodi proučavani su kao inhibitori korozije za različite metale i legure u različitim uvjetima okoliša [18].

## **8.3. Mehanizam inhibicije korozije**

Mehanizam procesa inhibicije inhibitora korozije koji se razmatra uglavnom je posljedica adsorpcije. Na pojavu adsorpcije utječu priroda i površinski naboj metala te kemijska struktura inhibitora. Površinski naboj metala nastaje zbog električnog polja koje se pojavljuje na sučelju nakon uranjanja u elektrolit [18].

Inhibicija obično proizlazi iz jednog ili više od sljedećih mehanizama [18]:

1. adsorpcija inhibitora korozije na metale
2. prisutnost površinskog naboja na metalu
3. učinak funkcionalne skupine i strukture
4. interakcija inhibitora i molekula vode
5. interakcija između adsorbiranih vrsta inhibitora
6. reakcija adsorbiranih inhibitora
7. formiranje difuzijske barijere

8. blokiranje reakcijskih mjesta
9. reakcije elektroda
10. električna izmjena dvostrukog sloja.

### **8.3.1. Adsorpcija inhibitora korozije na metale**

Inhibicijska učinkovitost obično ovisi o udjelu prekrivene površine s adsorbiranim inhibitorom. Pri maloj površinskoj pokrivenosti, učinkovitost adsorbiranih vrsta inhibitora u usporavanju reakcija korozije može biti veća nego pri visokoj površinskoj pokrivenosti [18].

### **8.3.2. Prisutnost površinskog naboja na metalu**

Adsorpcija inhibitora na površini metala može biti posljedica dipola adsorbiranih vrsta ili elektrostatičke sile privlačenja između ionskih naboja i električnog naboja na metalu na granici metal/otopina [18].

### **8.3.3. Učinak funkcionalne skupine i strukture**

Inhibitori se mogu vezati na metalne površine prijenosom elektrona na metal kako bi formirali koordinatni tip veze. Prijenos elektrona iz adsorbiranih vrsta pogoduje prisutnost relativno slabo vezanih elektrona. Primjer su anioni i neutralne organske molekule koje sadrže usamljeni par elektrona ili elektronski sustav povezan s višestrukim vezama, posebno trostrukim vezama ili aromatskim prstenovima. Gustoća elektrona u funkcionalnoj skupini izravno je proporcionalna inhibicijskoj učinkovitosti u nizu srodnih spojeva [18].

### **8.3.4. Interakcija inhibitora i molekula vode**

Adsorbirane molekule vode uklanjaju se s površine metala uslijed reakcije istiskivanja adsorbiranih molekula inhibitora i povećanja veličine ugljikovodičnog dijela inhibitora, što dovodi do smanjenja topivosti i povećanja adsorpcijske sposobnosti. To je u skladu s rastućom inhibicijskom učinkovitošću uočenom pri konstantnim koncentracijama s povećanjem veličine molekule u nizu srodnih spojeva [18].

### **8.3.5. Interakcija između adsorbiranih vrsta inhibitora**

Bočne interakcije između adsorbiranih vrsta inhibitora mogu značajno povećati pokrivenost površine i adsorbirane vrste. Ove interakcije su ili privlačne ili odbojne.

Ako dođe do privlačnih interakcija između molekula koje sadrže velike ugljikovodične komponente (npr. n-alkilni lanci), može se povećati duljina lanca. Tada sve veća Van der Waalsova privlačna sila između susjednih molekula dovodi do jače adsorpcije pri visokoj pokrivenosti [18].

### **8.3.6. Reakcija adsorbiranih inhibitora**

Adsorbirani inhibitor korozije može reagirati obično kemijskom ili elektrokemijskom redukcijom da nastane proizvod koji može pokazati inhibirajuće djelovanje. Proces dodavanja male količine tvari naziva se primarna inhibicija, a ono zbog produkta reakcije je sekundarna inhibicija.

U tim slučajevima, učinkovitost inhibicije može se povećati ili smanjiti s vremenom, ovisno o opsegu sekundarne inhibicije koja je učinkovitija od primarne inhibicije. Na primjer, sulfoksidi se mogu reducirati u sulfide koji su učinkovitiji inhibitori [18].

### **8.3.7. Formiranje difuzijske barijere**

Apsorbirane molekule inhibitora mogu tvoriti površinski sloj koji djeluje kao fizička barijera za difuziju iona ili molekula, te stoga usporavaju brzinu korozivnih reakcija. Površinski film ovog tipa inhibitora utječe i na anodne i katodne reakcije [18].

### **8.3.8. Blokiranje reakcijskih mjesta**

Blokiranjem se smanjuje broj atoma metala kod kojih se mogu pojaviti korozijske reakcije. Tijekom blokiranja, mehanizmi reakcija nisu zahvaćeni, a Tafel-ovi nagibi polarizacijskih krivulja ostaju nepromijenjeni [18].

### **8.3.9. Reakcije elektroda**

Reakcije korozije uključuju stvaranje adsorbiranih međumolekula s površinskim atomima metala. Adsorbirani inhibitori zaustavljaju stvaranje adsorbiranih međuprodukta, ali elektrodni procesi mogu se odvijati alternativnim putovima kroz međuprodukte koji sadrže inhibitor. U tom procesu, inhibitor djeluje kao katalizator i ostaje nepromijenjen. Takve reakcije inhibitora karakteriziraju se povećanjem Tafel-ovog nagiba anodnog otapanja metala. Inhibitori također mogu usporiti brzinu razvijanja vodika na metalima utječući na mehanizam reakcije. Ovaj učinak je uočen na čeliku u prisutnosti inhibitora kao što su derivati anilina, derivati benzaldehida i piridinijeve soli [18].

### **8.3.10. Električna izmjena dvostrukog sloja**

Adsorpcija iona ili vrsta koje mogu formirati ione na metalnim površinama promijenit će električni dvosloj na granici faza metal/otopina, a to će utjecati na brzine elektrokemijskih reakcija. Adsorpcija kationa kao što su kvaterni amonijevi ioni i protonirani amini čini potencijal pozitivnijim u području najbližeg pristupa metalnim ionima iz otopine. Ovaj pozitivni pomak potencijala ometa pražnjenje pozitivno nabijenih vodikovih iona [18].

## 9. PLUTAJUĆI PREMAZ

Plutajući premaz (eng. Float coat) je ulje koje sprječava koroziju i nanosi se na sustav velikog volumena tijekom tipičnog procesa hidrotestiranja. Plutajući premaz, kao proizvod na bazi ugljikovodika, pluta na površini vode, omogućujući jedinstvenu primjenu koristeći mnogo manji volumen proizvoda od tipičnih kemijskih aditiva. U sustavima velikog volumena, plutajući premaz može ponuditi ekonomičnije rješenje za zaštitu od korozije od tradicionalnog kemijskog tretmana nudeći stope doziranja temeljene na površini u usporedbi sa skupim stopama doziranja na temelju volumena. Osim toga, minimalno invazivna metoda nanošenja može ponuditi značajnu uštedu vremena u usporedbi s tradicionalnim nanošenjem premaza [23].

### 9.1. Laboratorijsko ispitivanje

#### 9.1.1. *Laboratorijsko ispitivanje u vlažnoj atmosferi*

Za procjenu otpornosti uljnog filma na koroziju u vlažnim atmosferama kao što su uvjeti u spremniku nakon hidrostatskog ispitivanja i tijekom konzerviranja koriste se ispitivanja prema normama ASTM D1735 i ASTM D1748 [23].

ASTM D1735 je test koji ispituje otpornost premaza na vodenu maglu u toplom okruženju. Temperatura u komori održava se na 38 °C, a deionizirana voda se kontinuirano zamagľuje u ispitni prostor tako da se 1,0 do 3,0 mL skuplja na površini od 80 cm<sup>2</sup> svakog sata. Čelične ploče se čiste, premazuju plutajućim premazom i dreniraju prije postavljanja u ispitnu komoru pod kutem od 15° od vertikale. Značajna korozija obično se uočava na kontrolnim uzorcima unutar jednog dana, ali trajanje ispitivanja ovisi o tome koliko dugo ispitne ploče ostaju bez korozije [23].

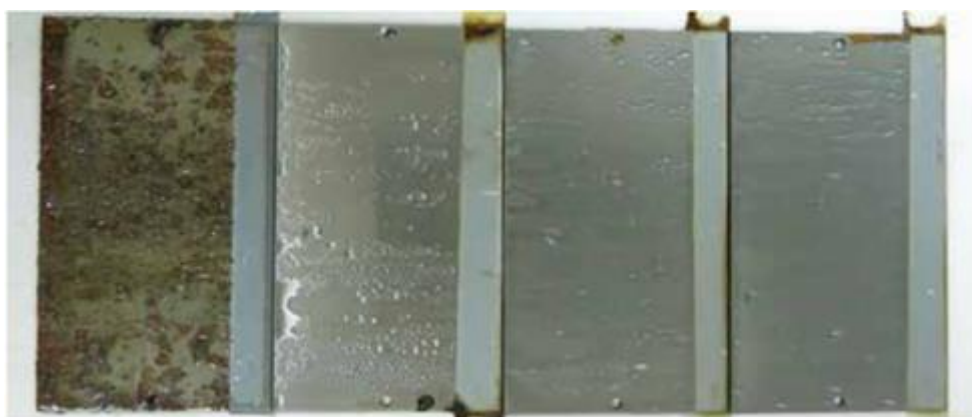
ASTM D1748 je test vlažnosti kojim se ispituje otpornost premaza na visoku temperaturu i vlagu. Temperatura komore održava se na (48,9 ± 1,1) °C, a ploče su obješene na vješalice. Ove viseće ploče se zatim rotiraju kroz komoru kako bi svaka ploča bila izložena identičnim uvjetima. Korozija se obično vidi na kontrolnim uzorcima unutar jednog sata, ali trajanje ispitivanja ovisi o tome koliko dugo ispitne ploče ostaju bez korozije. [23] Proizvod A testiran je prema ASTM D1735 kako bi se procijenila njegova svojstva zaštite od korozije u uvjetima vodene magle.

Obrađene čelične ploče, 76,2 x 127 mm, testirane su 500 sati u komori prije nego što je uočena bilo kakva korozija, kao što je vidljivo na slici 14. Nasuprot tome, kontrolna čelična pločica pokazala je znakove korozije unutar 24 sata [23].



**Slika 14. ASTM D1735 – rezultati ispitivanja s proizvodom A [23]**

Također provedeno je ispitivanje prema ASTM D1748 kako bi se procijenila svojstva zaštite od korozije u okruženju konstantne kondenzacije. Obrađene čelične ploče testirane su više od 1950 sati u komori prije nego što je uočena bilo kakva korozija, slika 15. Nasuprot tome, kontrolna čelična ploča pokazala je znakove korozije unutar 24 h [23].



**Slika 15. ASTM D1748 – rezultati ispitivanja s proizvodom A [23]**

### **9.1.2. Laboratorijsko ispitivanje uranjanjem**

Ispitivanje uranjanjem provedeno je u 3,5 % otopini natrijevog klorida (NaCl) u deioniziranoj vodi. Ova otopina je držana u cilindričnoj staklenoj ćeliji visine 127 mm i promjera 50,8 mm. U svaku ćeliju dodano je deset grama ulja za konzerviranje kako bi se na površini vode stvorio debeli sloj. Prethodno izvagane čelične ploče polagano su spuštene kroz plutajući premaz u ispitnu otopinu kako bi se osiguralo ravnomjerno prekrivanje [23].

Stanice su stavljene u pećnicu na  $(40 \pm 2)$  °C dva tjedna prije nego što su uklonjene i ostavljene u okolišnim uvjetima ( $22 \pm 2$  °C) 21 tjedan. Nakon ispitivanja, ostatak ulja je očišćen metanolom, a oksidi su očišćeni s površine pomoću otopine klorovodične kiseline (HCl). Svaka pločica koja je tretirana proizvodom A doživjela je smanjenje stope korozije za preko 98%. Korištenje plutajućeg premaza pristupačna je i učinkovita metoda za zaštitu od korozije. Ušteda troškova, ušteda vremena i ekološka razmatranja daju osnovu za ovaj novi način zaštite od korozije u odnosu na tradicionalne metode zaštite [23].

## **9.2. Vrste plutajućih premaza**

### **9.2.1. S2S plutajući premaz**

S2S Void & Rudder Float Coat je dugotrajno antikorozivno mazivo formulirano da spriječi hrđu i koroziju u praznim prostorima na pomorskim plovilima i spremnicima. S2S Void & Rudder Float Coat nanosi se tehnikom izlivanja na površinu i naknadnog sušenja, koja ne zahtijeva pjeskarenje ili rad u skućenim prostorima. Postupak float coata daje 100 % pokrivenost svih dodirnih površina u jednoj operaciji. S2S premaz pogodan je za sve vrste metala uključujući mokre, suhe, obojane i zahrđale površine, pružajući dugotrajnu zaštitu od hrđe i korozije [24].

Idealno za zaštitu praznih prostora od hrđe i korozije. Za razliku od tvrdih premaza, S2S prodire ispod površine i ostavlja dugotrajan samoobnavljajući zaštitni film [24].

Značajke i prednosti S2S premaza [24]:

1. bez pjeskarenja
2. bez pripreme površine
3. veže se za sve metale, ostavljaju ravnomjeren i tanak film
4. prodire ispod površine radi uklanjanja kamenca i produkata korozije
5. neopasan, netoksičan, nezapaljiv, nisko hlapljiv organski spoj.

### **9.2.2. Tectyl 884 Float Coat – ulje za prevenciju korozije**

Tectyl 884 je ulje koje sprječava i usporava koroziju. Film je težak, mastan i proziran. Tectyl 884 je namijenjen za upotrebu u spremnicima koji se koriste za spremnike balastne slane vode. Ulje pluta na balastnoj vodi i taloži se kao zaštitni premaz na površinama spremnika tijekom operacija balastiranja i debalastiranja. TECTYL 884 ispunjava sve kvalifikacije za vojnu specifikaciju MIL-R-21006 (Brodovi) Amd. 2 [25].

### **9.2.3. Zeriol plutajući premaz**

Zeriol Float Coat je neotrovan, biorazgradiv, vrlo učinkovit spoj za sprječavanje hrđe koji može plutati na balastnoj vodi i taloži kao zaštitni premaz na susjednim površinama spremnika tijekom operacija balastiranja i debalastiranja [26].

### **9.2.4. M-645 plutajući premaz**

M-645 je plutajući premaz tvrtke Cortec Corporation koji se koristi za sprječavanje korozije u spremnicima koje sadrže slanu vodu. Pluta na površini vode, tvoreći samoobnavljajući zaštitni film na površinama spremnika. Film istiskuje vodu koja sadrži kloride s površine. Kako se voda podiže ili spušta, M-645 oblaže svaki dio površine unutrašnjosti objekta, uključujući ukrute, nosače, cijevi i bočne otvore dovoljnom količinom proizvoda za zaštitu od korozije [27].

M-645 je idealan za balastne spremnike koji se često prazne i pune. Budući da M-645 pluta na površini vode, navedena formula ne kontaminira balastnu vodu, što omogućuje normalne postupke ispuštanja. Također je učinkovit inhibitor korozije za hidrotestiranje velikih nadzemnih spremnika. Pretežito se koristi na ugljičnim čelicima [27].

Značajke i prednosti upotrebe M-645 premaza [27]:

1. nije opasan, nezapaljiv, ne miješa se s vodom
2. pruža zaštitu od korozije za širok raspon primjena u slanoj vodi
3. produljuje vijek trajanja balastnog spremnika, minimizirajući troškove popravaka
4. ne ometa ispuštanje balastne vode
5. učinkovit za višestruko punjenje spremnika.



U tablici 6 prikazana su svojstva M-645 plutajućeg premaza.

**Tablica 6. Svojstva M-645 premaza [27]**

SVOJSTVA	
Izgled	Bistra smeđa do jantarna tekućina
Gustoća	0,90 – 0,92 kg/L
Žarište	94 °C
Viskoznost	33,33 cSt pri 40 °C
pH	11-12

U kombinaciji s M-645 premazom koristi se i sredstvo za kemijsko vezanje kisika S7 (eng. oxygen scavenger). S7 je katalizirani hvatač kisika na bazi natrijevog sulfita dizajniran za zaštitu kotlovskih sustava niskog do srednjeg tlaka. Kisik prisutan u napojnoj vodi može uzrokovati ozbiljna oštećenja opreme kotla. Napad izazvan kisikom može dovesti do korozije na metalnoj površini, što može rezultirati brzim kvarom kotla. Ne preporuča se korištenje S7 u visokotlačnim kotlovima [27].

## 10. EKSPERIMENTALNI RAD

Eksperimentalni dio diplomskog rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Cilj ispitivanja je bio odrediti trajnost zaštite plutajućeg premaza M-645 na bazi inhibitora korozije u različitim medijima za hidrostatsku probu nadzemnih spremnika za skladištenje nafte. Ispitivanja su provedena na uzorcima od ugljičnog čelika pri povišenoj temperaturi ( $30 \pm 2$  °C).

Tijek ispitivanja odvijao se na sljedeći način:

1. Određivanje korozijskog potencijala ( $E_{cor}$ ), polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) i brzine korozije ( $v_{cor}$ ) na uzorku u 3,5 % otopini NaCl bez inhibicije nakon 24 h.
2. Određivanje korozijskog potencijala ( $E_{cor}$ ), polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) i brzine korozije ( $v_{cor}$ ) na uzorcima inhibiranim s M-645 u 3,5 % otopini NaCl, u trajanju od 45 dana s razdobljima mjerenja nakon 1, 3, 15, 30, 45 dana.
3. Određivanje korozijskog potencijala ( $E_{cor}$ ), polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) i brzine korozije ( $v_{cor}$ ) na uzorcima inhibiranim s M-645 u 3,5 % otopini NaCl tretiranoj sa S7, u trajanju od 45 dana s razdobljima mjerenja nakon 1, 3, 15, 30, 45 dana.

Spremnik: Ispitivanje M-645 u prirodnoj morskoj vodi tretiranoj sa S7 u trajanju od 45 dana u spremniku od ugljičnog čelika pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 2$  °C). Nakon ispitivanja potrebno provesti vizualnu metodu inspekcije.

4. Određivanje korozijskog potencijala ( $E_{cor}$ ), polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) i brzine korozije ( $v_{cor}$ ) na uzorcima inhibiranim s M-645 u morskoj vodi tretiranoj sa S7 i s 1 % otopini klora (biocid - Izosan), u trajanju od 45 dana s razdobljima mjerenja nakon 1, 3, 15, 30, 45 dana.

Testni kuponi izvagani su prije i nakon testiranja zbog mjerenja gubitka težine. M-645 nanosi se na uzorke uranjanjem u trajanju od 2 sata. Nakon 2 h uzorci su izvađeni, ocijeđeni i uronjeni u ispitnu otopinu. S7 i Izosan dozirani su u otopinu za ispitivanje prije uranjanja uzoraka.

Plutajući premaz M-645 je antikorozivno sredstvo za primjenu u morskoj vodi, posebice u okruženjima koja zahtijevaju ekološki prihvatljive premaze. Pluta na površini vode, tvoreći samoobnavljajući zaštitni film na površinama spremnika.

S7 je sredstvo za kemijsko vezivanje kisika. Odnosno katalizirani hvatač kisika na bazi natrijevog sulfita.

Izosan G su granule za opću sanaciju i dezinfekciju vode. Koristi se otopljen u vodi.

### 10.1. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC) provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, na uređaju Potentiostat proizvođača Ametek SI. Analizom podataka u računalnom programu Versa Studio dobivene su tražene vrijednosti prikazane grafički i analitički. Elektrokemijskim ispitivanjem provedenim na uzorcima određeni su korozijski potencijal ( $E_{cor}$ ), polarizacijski otpor ( $R_p$ ), jakost korozijske struje ( $I_{cor}$ ), te brzina korozije ( $v_{cor}$ ).

Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode. To su radna elektroda (ispitni metal), referentna zasićena kalomel elektroda (ZKE) standardnog elektronskog potencijala od +0,242 V i pomoćne grafitne elektrode [17]. Na slici 16 prikazana je elektrokemijska ćelija za korozijsko ispitivanje.



Slika 16. Elektrokemijska ćelija s elektrodama

## 10.2. Određivanje korozijskog potencijala $E_{cor}$

Korozijski potencijal je potencijal uspostavljen između radne elektrode (metalne površine koja se proučava) i okoline, u odnosu na referentnu elektrodu, koja će biti postavljena u elektrolit blizu radne elektrode. Potencijal korozije određuje se tako da se krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim i da se u vremenu prati razlika potencijala između radne elektrode i referentne elektrode [28].

U odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu određen je korozijski potencijal  $E_{cor}$  u trajanju od 1000 sekundi na ispitnoj površini od 1 cm<sup>2</sup>.

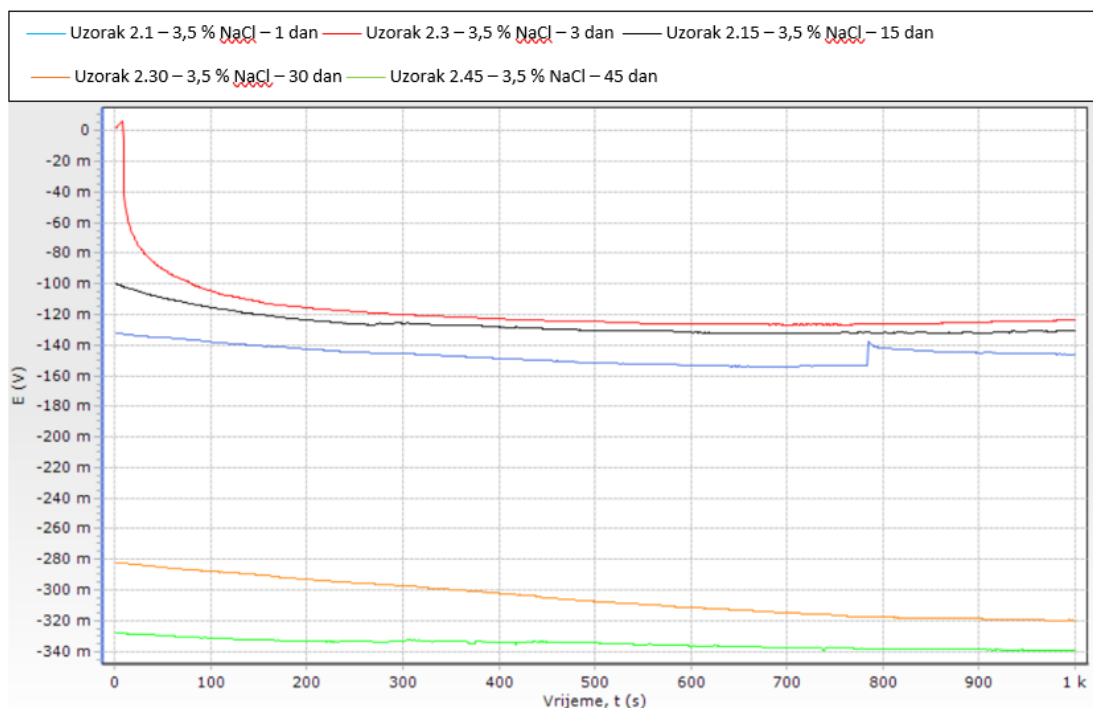
Ispitivanje uzorka provedeno je u 150 ml 3,5 % otopini NaCl na temperaturi ispitivanja (30 ± 2) °C. Dodana koncentracija sredstva za kemijsko vezanje kisika S7 iznosi 150 ppm-a. Dodana koncentracija biocida iznosi 0,03 g na 150 ml.

U tablici 7 prikazani su rezultati dobivenog korozijskog potencijala s obzirom na medij ispitivanja i trajanje ispitivanja.

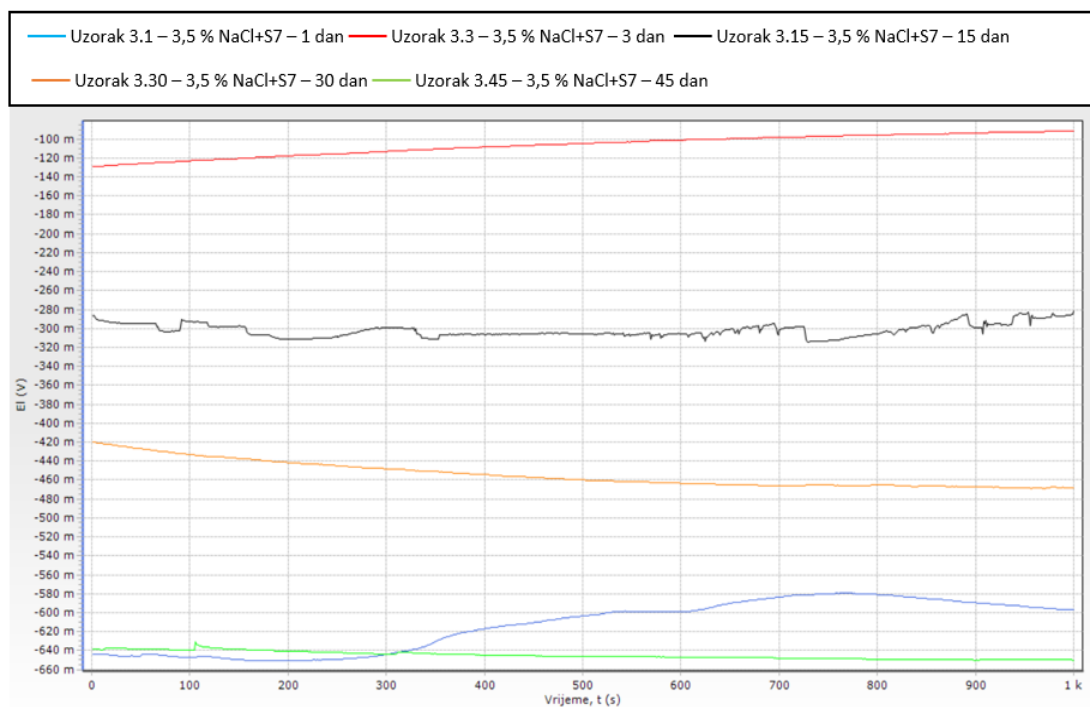
**Tablica 7. Prikaz rezultata korozijskog potencijala  $E_{cor}$**

Uzorak ugljičnog čelika			
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$E_{cor}$ [mV]
1.1	3,5 % NaCl	1	-610,959
Uzorci tretirani s M-645 u trajanju od 2h			
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$E_{cor}$ [mV]
2.1	3,5 % NaCl	1	-387,983
2.3	3,5 % NaCl	3	-365,594
2.15	3,5 % NaCl	15	-372,955
2.30	3,5 % NaCl	30	-561,886
2.45	3,5 % NaCl	45	-581,515
3.1	3,5 % NaCl + S7	1	-597,157
3.3	3,5 % NaCl + S7	3	-91,705
3.15	3,5 % NaCl + S7	15	-281,863
3.30	3,5 % NaCl + S7	30	-468,341
3.45	3,5 % NaCl + S7	45	-650,217
4.1	Morska voda+ S7+ biocid	1	-123,909
4.3	Morska voda + S7+ biocid	3	-425,402
4.15	Morska voda + S7+ biocid	15	-444,111
4.30	Morska voda + S7+ biocid	30	-189,238
4.45	Morska voda + S7+ biocid	45	-507,906

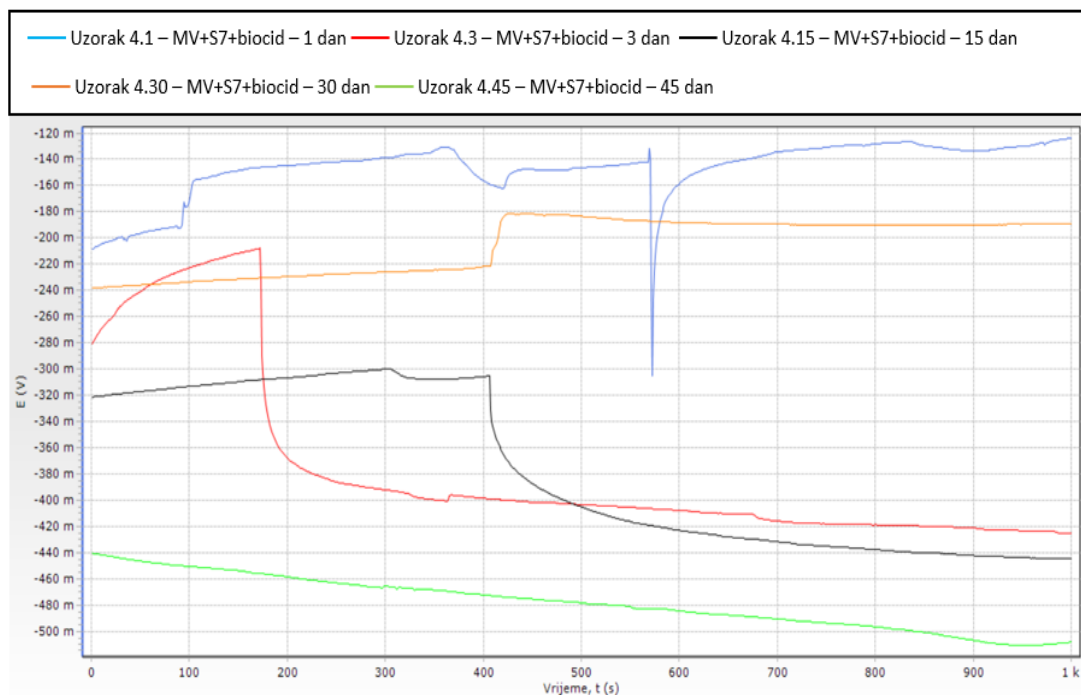
Na slikama od 17 do 19 prikazani su usporedni dijagrami nakon provedenog elektrokemijskog ispitivanja korozijskog potencijala  $E_{cor}$ .



Slika 17. Usporedni dijagram korozijskog potencijala u 3,5 % NaCl



Slika 18. Usporedni dijagram korozijskog potencijala u 3,5 % NaCl s dodatkom S7



Slika 19. Usporedni dijagram korozivnog potencijala u morskoj vodi s dodatkom S7 i biocida

### 10.3. Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$

Polarizacijski otpor ( $R_p$ ) je prijelazni otpor između elektroda i elektrolita. Drugim riječima, povećani otpor protoku struje u naponskoj ćeliji uzrokovan je kemijskim reakcijama na elektrodama. Polarizacija rezultira smanjenjem električnog potencijala u naponskoj ćeliji.

Otpor polarizacije definira se kao otpornost uzorka na oksidaciju tijekom primjene vanjskog potencijala. Stopa korozije izravno je povezana s  $R_p$ -om i može se izračunati iz njega. Struja linearno ovisi o potencijalu u uskom području potencijala od  $E_{cor} = \pm 20$  mV. Ova metoda spada u nedestruktivne metode jer ne uzrokuje oštećenja na ispitnoj površini [29].

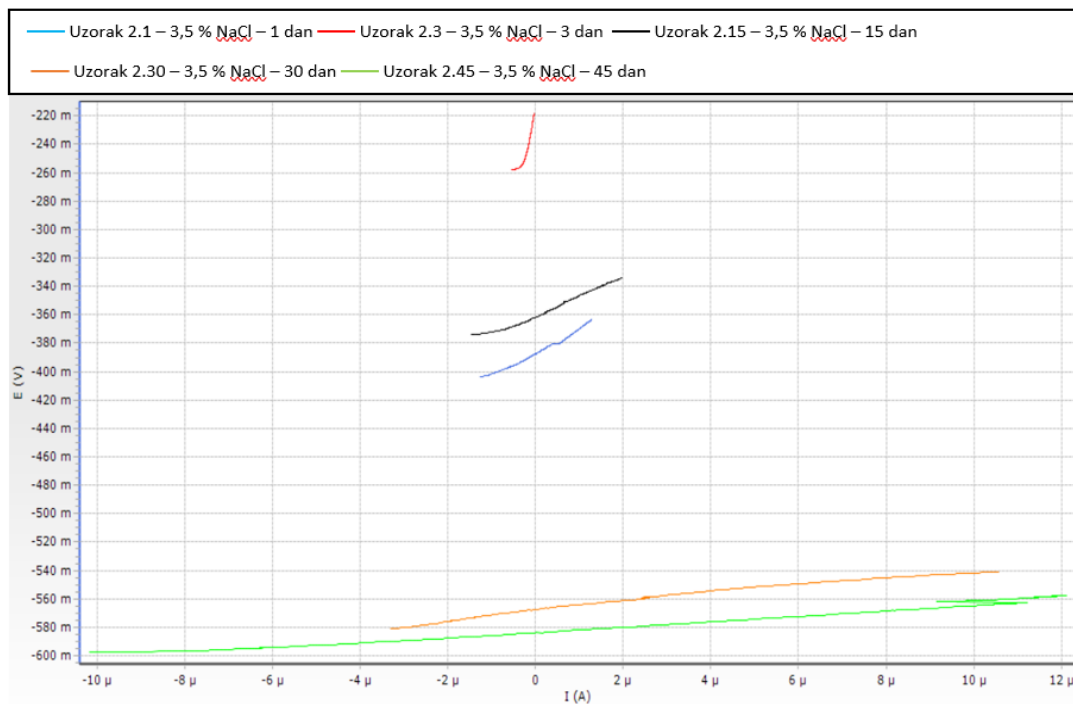
Na uzorcima od ugljičnog čelika provedeno je ispitivanje u 150 ml 3,5 % otopini NaCl na temperaturi ispitivanja ( $30 \pm 2$ ) °C. Dodana koncentracija sredstva za kemijsko vezanje kisika S7 iznosi 150 ppm-a. Dodana koncentracija biocida iznosi 0,03 g na 150 ml.

Rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora prikazani su u tablici 8. S obzirom u kojem se mediju nalazi materijal, veće vrijednosti polarizacijskog otpora predstavljaju veću otpornost materijala.

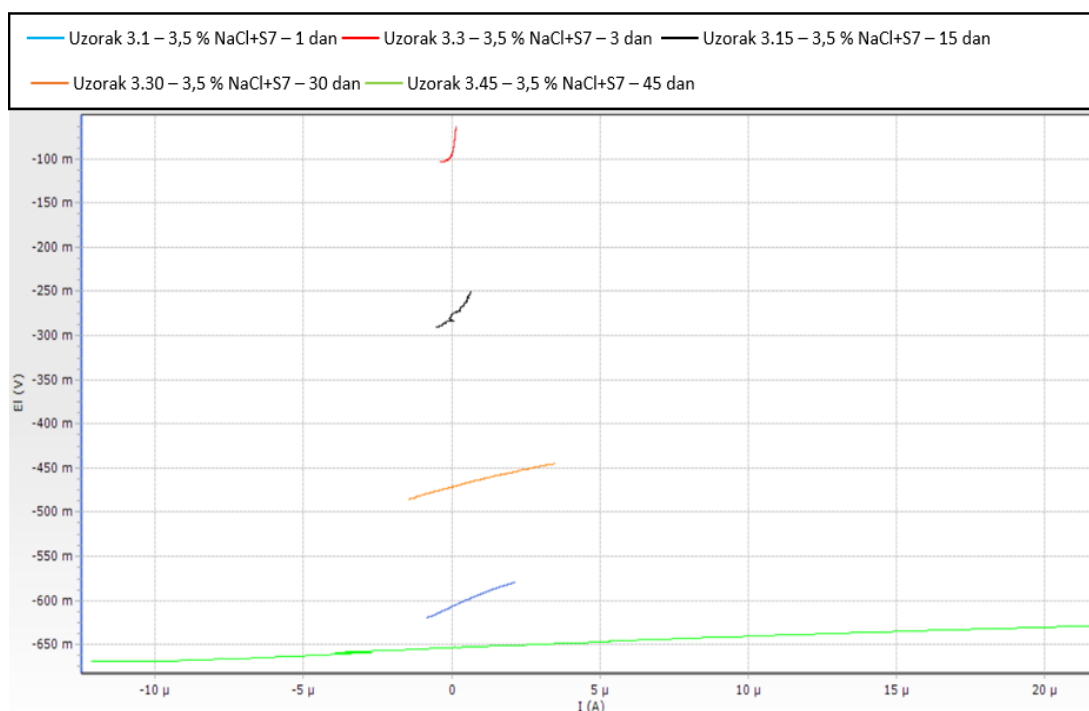
**Tablica 8. Prikaz rezultata polarizacijskog otpora  $R_p$** 

Uzorak ugljičnog čelika			
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$R_p$ [ $k\Omega\text{cm}^2$ ]
1.1	3,5 % NaCl	1	935,801
Uzorci tretirani s M-645 u trajanju od 2h			
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$R_p$ [ $k\Omega\text{cm}^2$ ]
2.1	3,5 % NaCl	1	40,161
2.3	3,5 % NaCl	3	221,857
2.15	3,5 % NaCl	15	17,656
2.30	3,5 % NaCl	30	4,791
2.45	3,5 % NaCl	45	2,313
3.1	3,5 % NaCl + S7	1	20,41
3.3	3,5 % NaCl + S7	3	370,247
3.15	3,5 % NaCl + S7	15	46,177
3.30	3,5 % NaCl + S7	30	10,722
3.45	3,5 % NaCl + S7	45	3,342
4.1	Morska voda + S7+ biocid	1	24,992
4.3	Morska voda + S7+ biocid	3	372,711
4.15	Morska voda + S7+ biocid	15	67,949
4.30	Morska voda + S7+ biocid	30	23,934
4.45	Morska voda + S7+ biocid	45	18,892

Na slikama od 20 do 22 prikazani su usporedni dijagrami nakon provedenog elektrokemijskog ispitivanja polarizacijskog otpora  $R_p$ .

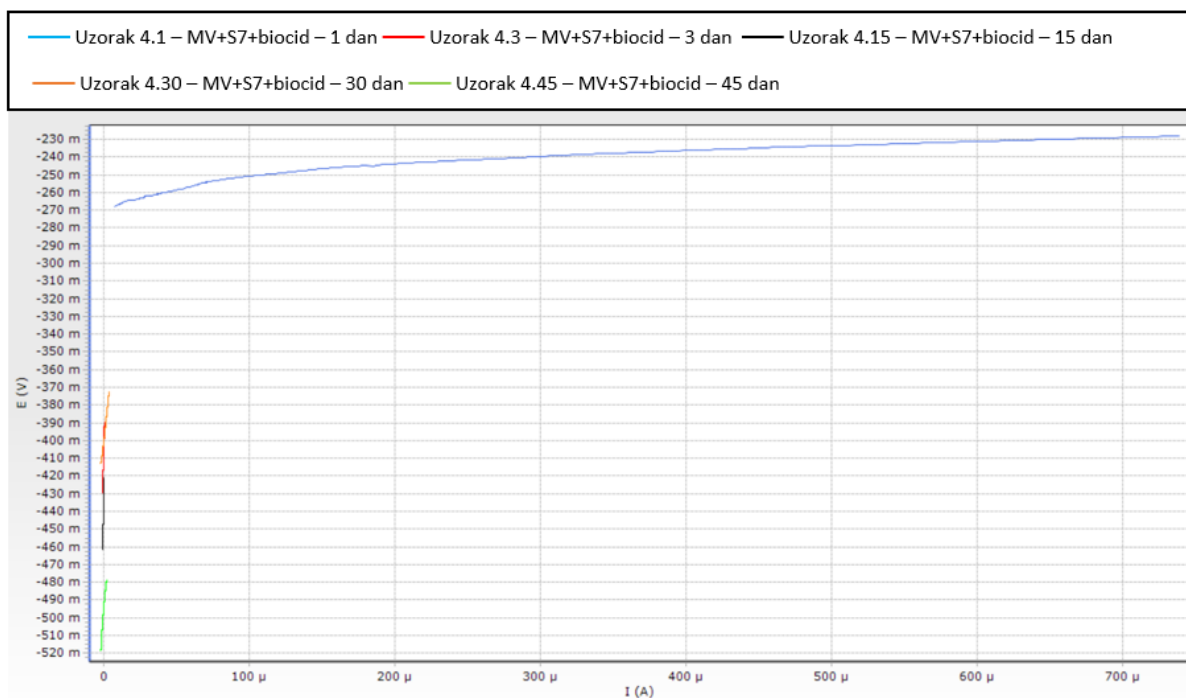


Slika 20. Usporedni dijagram polarizacijskog otpora u 3,5 % NaCl



Slika 21. Usporedni dijagram polarizacijskog otpora u 3,5 % NaCl s dodatkom S7





**Slika 22.** Usporedni dijagram polarizacijskog otpora u morskoj vodi s dodatkom S7 i biocida

#### 10.4. Tafelova ekstrapolacija - određivanje brzine korozije $v_{cor}$

Tafelova ekstrapolacija je matematička tehnika koja se koristi za procjenu, jakosti korozijske struje ( $I_{cor}$ ) i korozijskog potencijala ( $E_{cor}$ ) u elektrokemijskoj ćeliji. Radna elektroda polarizira se na potencijal  $E_{cor} = \pm 250$  mV. Grafička ekstrapolacija jedna je od bitnih tehnika u klasičnoj Tafelovoj analizi [30].

Tafelov dijagram, koji je grafički odnos između struje generirane u elektrokemijskoj ćeliji i potencijala elektrode, obično se sastoji od dvije divergentne logaritamske krivulje grafikona koje predstavljaju anodnu i katodnu struju [30]. Granica tehnološke prihvatljivosti iznosi 0,1 mm/god [19].

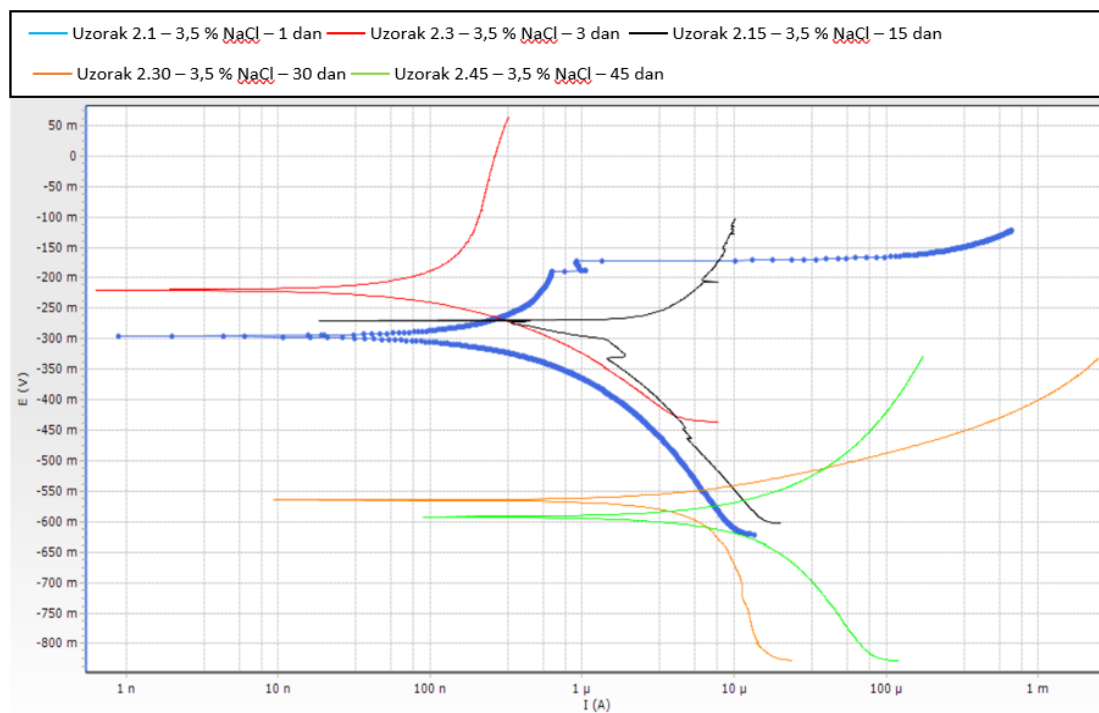
Određivanje brzine korozije  $v_{cor}$  provedeno je na uzorcima od ugljičnog čelika u 150 ml 3,5 % otopini NaCl na temperaturi ispitivanja  $(30 \pm 2)$  °C. Dodana koncentracija sredstva za kemijsko vezanje kisika S7 iznosi 150 ppm-a. Dodana koncentracija biocida iznosi 0,03 g na 150 ml.

U tablici 9 prikazani su rezultati dobivenih vrijednosti. U sjecištu aproksimiranih anodnih i katodnih Tafelovih pravaca, određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{cor}$  i korozijskog potencijala  $E_{cor}$ .

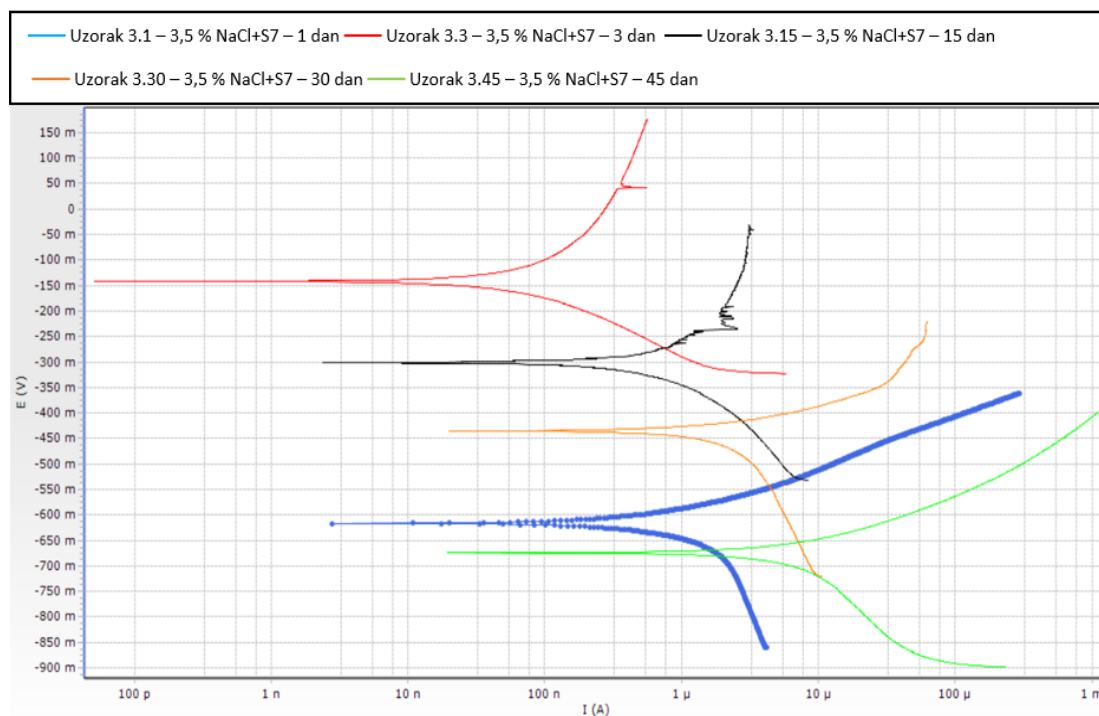
**Tablica 9. Prikaz rezultata Tafelove ekstrapolacije**

Uzorak ugljičnog čelika					
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$E$ [mV]	$j_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$v_{\text{cor}}$ [mm/god]
1.1	3,5 % NaCl	1	-681,104	17,721	0,20631
Uzorci tretirani s M-645 u trajanju od 2h					
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$E$ [mV]	$j_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$v_{\text{cor}}$ [mm/god]
2.1	3,5 % NaCl	1	-296,036	0,231	0,00269
2.3	3,5 % NaCl	3	-219,49	0,091	0,00106
2.15	3,5 % NaCl	15	-271,593	1,142	0,01329
2.30	3,5 % NaCl	30	-565,082	4,393	0,05115
2.45	3,5 % NaCl	45	-592,765	9,18	0,10687
3.1	3,5 % NaCl + S7	1	-617,392	1,058	0,01228
3.3	3,5 % NaCl + S7	3	-141,675	0,058	0,00068
3.15	3,5 % NaCl + S7	15	-301,242	0,471	0,00549
3.30	3,5 % NaCl + S7	30	-435,008	1,846	0,02149
3.45	3,5 % NaCl + S7	45	-674,406	6,528	0,07600
4.1	Morska voda+ S7+biocid	1	-373,983	1,189	0,01384
4.3	Morska voda+ S7+biocid	3	-200,901	0,019	0,00022
4.15	Morska voda+S7+biocid	15	-271,843	0,313	0,00365
4.30	Morska voda+S7+biocid	30	-509,597	0,997	0,01161
4.45	Morska voda +S7 biocid	45	-379,956	1,123	0,01307

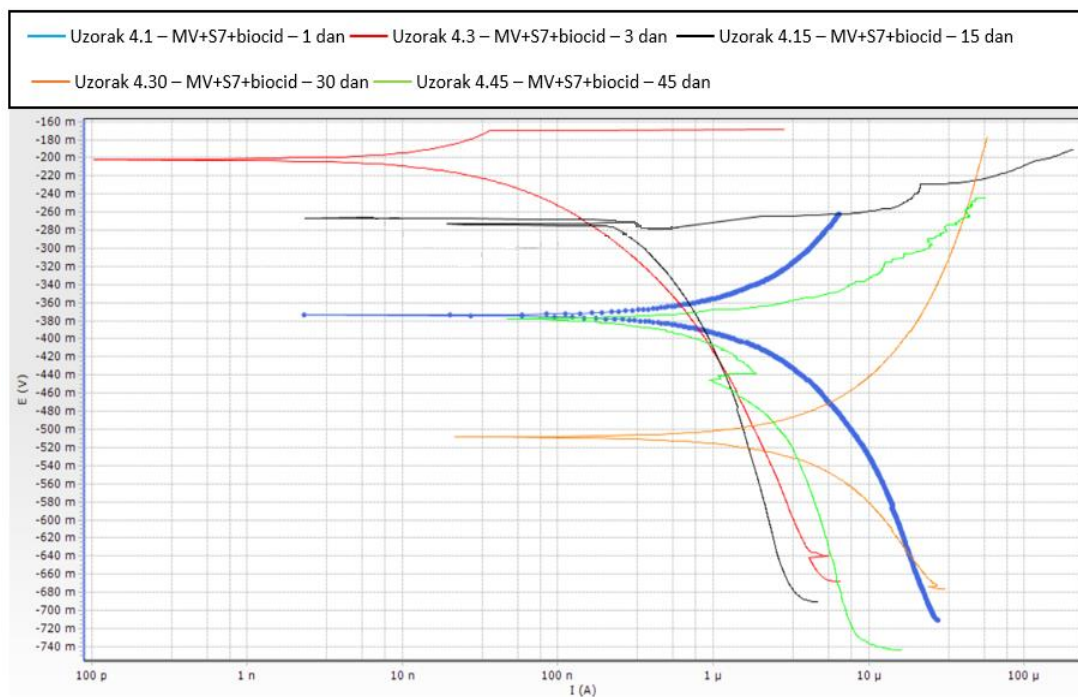
Na slikama od 23 do 25 prikazani su usporedni dijagrami Tafelove ekstrapolacije.



Slika 23. Usporedni dijagram Tafelove ekstrapolacije u 3,5 % NaCl



Slika 24. Usporedni dijagram Tafelove ekstrapolacije u 3,5 % NaCl s dodatkom S7



Slika 25. Usporedni dijagram Tafelove ekstrapolacije u 3,5 % NaCl s dodatkom S7 i biocida

### 10.5. Ispitivanje otpornosti modela spremnika

Model spremnika prije ispitivanja je pobrušen i površina je očišćena. Slika 26 prikazuje model spremnika prije ispitivanja.



Slika 26. Model spremnika prije ispitivanja

Na visini plašta spremnika od 135 mm nanesen je M-645 plutajući premaz. Na podnicu i plašt spremnika nanesen je M-645 debljine 50  $\mu\text{m}$ , slika 27.



**Slika 27. Model spremnika nakon nanesenog sloja M-645**

Model spremnika od ugljičnog čelika izložen je korozivnom mediju. U spremnik volumena 11,844  $\text{dm}^3$  uliveno je 10 l prirodne morske vode tretirane sa S7. Nakon ulijevanja medija spremnik je 45 dana držan pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 2$ )  $^{\circ}\text{C}$ , slika 28.



**Slika 28. Ispitni spremnik**



Nakon 45 dana, medij je uklonjen iz spremnika i provedena je vizualna metoda inspekcije. Nakon detaljnog pregleda, na spremniku nisu uočena veća oštećenja uzorkovana korozijom. Na stjenkama spremnika odnosno plaštu ostao je površinski sloj plutajućeg premaza M-645. Slika 29 prikazuje spremnik nakon uklanjanja medija.

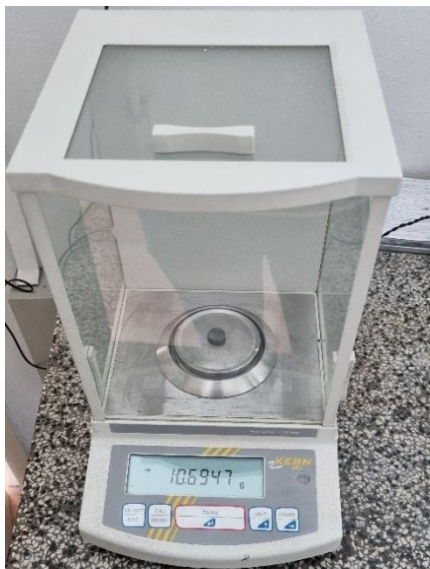


**Slika 29. Spremnik nakon 45 dana ispitivanja**

## 10.6. Gravimetrijska metoda

Gravimetrijska i vizualna metoda provedena je prije i nakon uranjanja uzoraka [17]. Ispitni uzorci su prije uranjanja pobrušeni, odmaščeni u etanolu i posušeni. Uzorci su uronjeni i ispitani na način koji je opisan u prethodnim poglavljima.

Gravimetrijska metoda temelji se mjerenju gubitka mase. Izmjerena je masa uzoraka prije  $m_{\text{prije}}$  i masa nakon  $m_{\text{nakon}}$  ispitivanja. Također, izmjeren je gubitak mase na modelu spremnika. Na slici 30 prikazan je uređaj za vaganje uzoraka. U tablici 10 prikazani su rezultati vaganja uzoraka prije i nakon provedenog ispitivanja.



Slika 30. Vaga za mjerenje mase uzoraka

Tablica 10. Rezultati vaganja uzoraka prije i nakon ispitivanja

Uzorak ugljičnog čelika					
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$m_{\text{prije}}$ [g]	$m_{\text{nakon}}$ [g]	$\Delta m$ [g]
1.1	3,5 % NaCl	1	5,1778	5,1764	0,0014
1.1	3,5 % NaCl	45	5,1764	5,1476	0,0288
Uzorci tretirani s M-645 u trajanju od 2h					
Uzorak	Medij	Vrijeme [dan]	$m_{\text{prije}}$ [g]	$m_{\text{nakon}}$ [g]	$\Delta m$ [g]
2.1	3,5 % NaCl	1	11,0948	11,0948	0
2.3	3,5 % NaCl	3	10,8087	10,8084	0,0003
2.15	3,5 % NaCl	15	10,7397	10,7384	0,0013
2.30	3,5 % NaCl	30	10,3543	10,3485	0,0058
2.45	3,5 % NaCl	45	10,3893	10,3765	0,0128
3.1	3,5 % NaCl + S7	1	10,8408	10,8407	0,0001
3.3	3,5 % NaCl + S7	3	6,5747	6,5727	0,002
3.15	3,5 % NaCl + S7	15	3,4809	3,4772	0,0037
3.30	3,5 % NaCl + S7	30	5,325	5,3129	0,0121
3.45	3,5 % NaCl + S7	45	5,2681	5,2486	0,0195
4.1	Morska voda + S7+ biocid	1	11,0439	11,0439	0
4.3	Morska voda + S7+ biocid	3	10,3685	10,3674	0,0011
4.15	Morska voda + S7+ biocid	15	10,7853	10,7824	0,0029
4.30	Morska voda + S7+ biocid	30	6,5333	6,5267	0,0066
4.45	Morska voda + S7+ biocid	45	10,7039	10,6948	0,0091

Gubitak materijala na modelu spremnika određen je vaganjem čestica nakon filtriranja uklonjenog medija iz spremnika. Mjerenjem je utvrđen gubitak materijala i zaostalog M-645 u iznosu od 12,8874 g. S obzirom na debljinu nanesenog premaza M-645 u iznosu od 50  $\mu\text{m}$ , izračunata je masa zaostalog M-645 te ona iznosi 9,18 g. Prema navedenim podacima izračunat je gubitak materijala od 3,7074 g. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije mjerenjem gubitka mase u mediju izračunato je pomoću jednadžbe 1 [17].

Brzina korozije (1):

$$v_{cor} = \frac{\Delta m}{s \cdot \Delta t} \quad (1)$$

Gdje je:

$v_{cor}$   $\text{g/m}^2\text{d}$  brzina korozije

$\Delta m$  g gubitak mase

$s$   $\text{m}^2$  površina izložena korozivnom mediju

$\Delta t$  d vrijeme izloženosti spremnika korozivnom mediju.

Prema jednadžbi izračunata je brzina korozije:

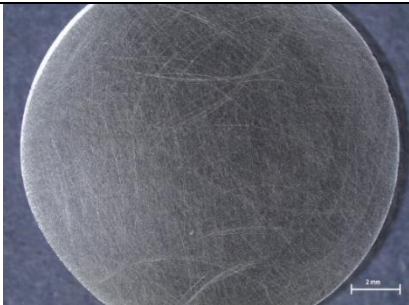

$$v_{cor} = \frac{3,7074}{0,204 \cdot 45} = 0,4038 \text{ g/m}^2\text{d} \quad (1)$$

Nakon preračunavanja dolazimo do zaključka da brzina korozije modela spremnika iznosi 0,019 mm/god.

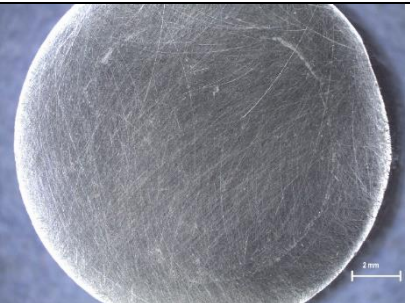
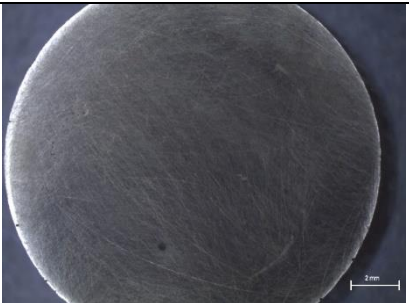
Uzorci su prije i nakon ispitivanja snimljeni stereomikroskopom Leica MZ6 kako bi se vidjelo postoje li korozijska oštećenja nakon provedenog ispitivanja. Uzorci su promjera 16 mm, dok je ispitna površina promjera 10 mm. U tablicama od 11 do 26 prikazane su snimke uzoraka prije i nakon ispitivanja, te komentar provedene vizualne metode inspekcije.



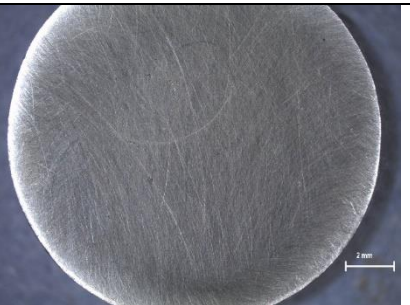
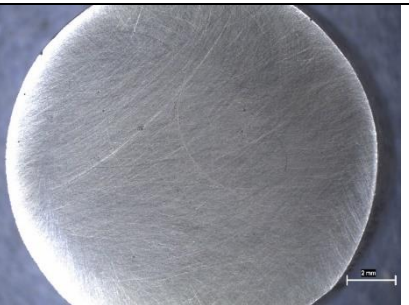
**Tablica 11. Snimak uzorka 1.1 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 1.1	24h nakon ispitivanja u 3,5% NaCl – uzorak 1.1 (bez zaštite)
	
Vidljivo lokalno korozivsko oštećenje	

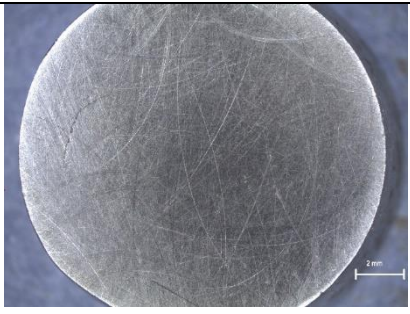
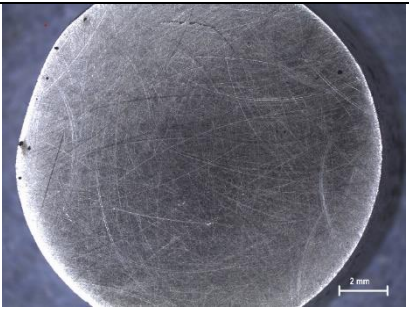
**Tablica 12. Snimak uzorka 2.1 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 2.1	24h nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa zaštitom M-645 – uzorak 2.1
	
Blago vidljiva korozivska oštećenja	

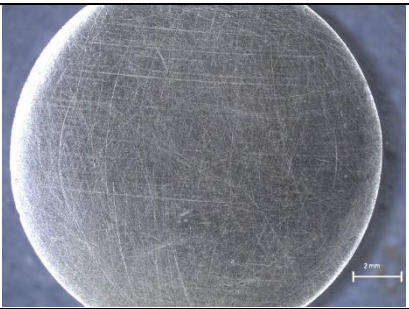
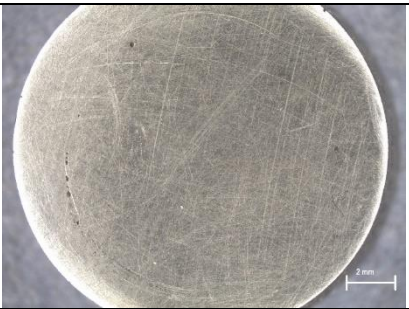
**Tablica 13. Snimak uzorka 2.3 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 2.3	3 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa zaštitom M-645 – uzorak 2.3
	
Blago vidljiva korozivska oštećenja	

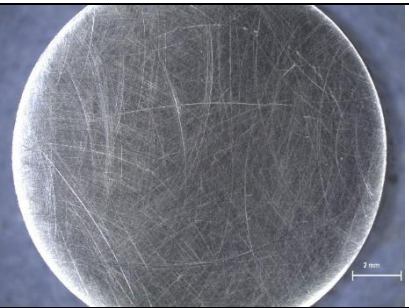
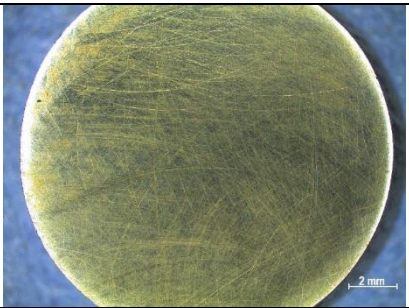
**Tablica 14. Snimak uzorka 2.15 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 2.15	15 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa zaštitom M-645 – uzorak 2.15
	
Nema vidljivih oštećenja	

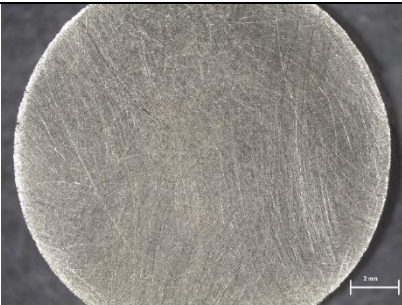
**Tablica 15. Snimak uzorka 2.30 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 2.30	30 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa zaštitom M-645 – uzorak 2.30
	
Nema vidljivih oštećenja	

**Tablica 16. Snimak uzorka 2.45 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 2.45	45 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa zaštitom M-645 – uzorak 2.45
	
Nema vidljivih oštećenja Ostao površinski sloj M-645	

**Tablica 17. Snimak uzorka 3.1 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 3.1	24 h nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa S7 i sa zaštitom M-645 – uzorak 3.1
	
	Vidljivo lokalno korozivsko oštećenje

**Tablica 18. Snimak uzorka 3.3 prije i nakon ispitivanja**

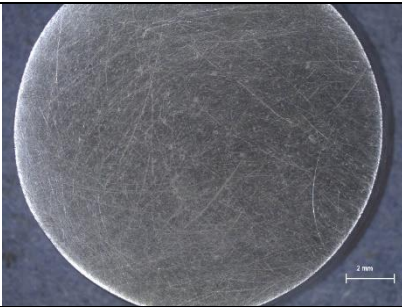
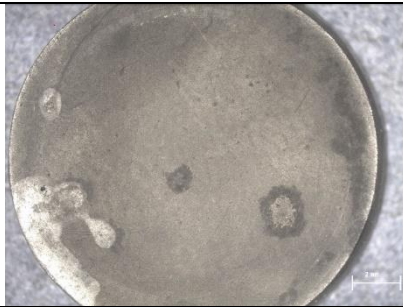
Prije ispitivanja-uzorak 3.3	3 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa S7 i sa zaštitom M-645 – uzorak 3.3
	
	Vidljiva blaga oštećenja

**Tablica 19. Snimak uzorka 3.15 prije i nakon ispitivanja**

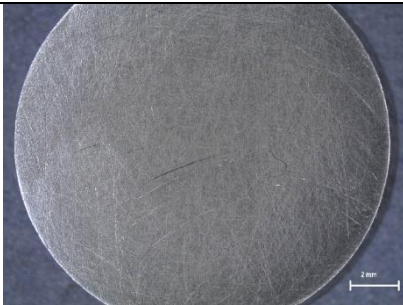
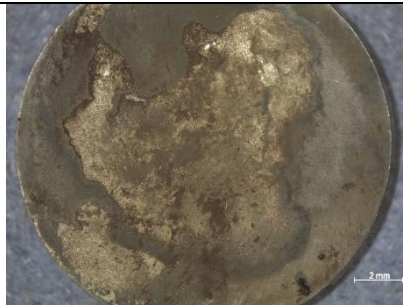
Prije ispitivanja-uzorak 3.15	15 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa S7 i sa zaštitom M-645 – uzorak 3.15
	
	Vidljiva opća korozija



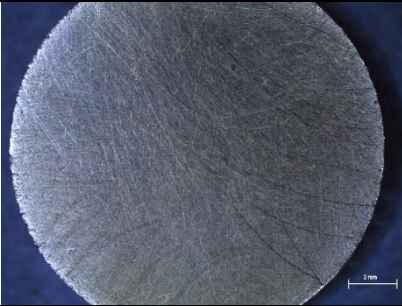
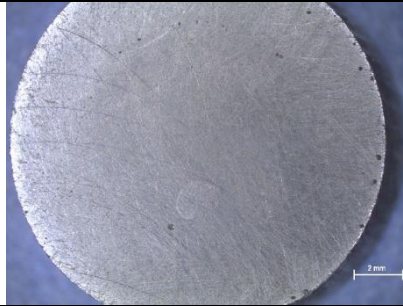
**Tablica 20. Snimak uzorka 3.30 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 3.30	30 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa S7 i sa zaštitom M-645 – uzorak 3.30
	
Vidljivo lokalno korozijsko oštećenje	

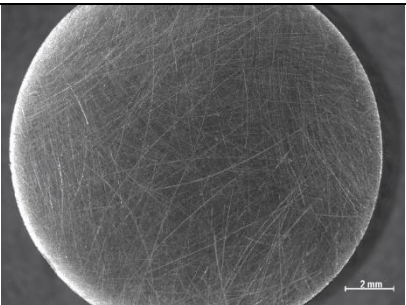

**Tablica 21. Snimak uzorka 3.45 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 3.45	45 dana nakon ispitivanja u 3,5% NaCl sa S7 i sa zaštitom M-645 – uzorak 3.45
	
Vidljiva opća neravnomjerna korozija	

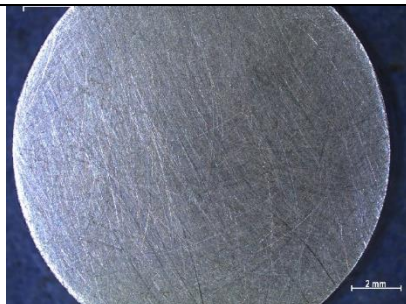
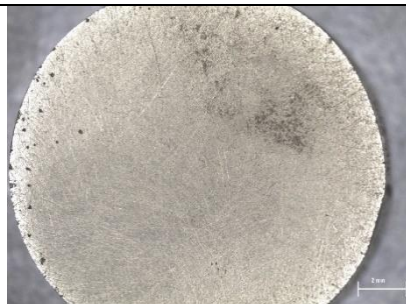
**Tablica 22. Snimak uzorka 4.1 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 4.1	24 h nakon ispitivanja u morskoj vodi sa S7, biocidom i sa zaštitom M-645 – uzorak 4.1
	
Vidljivo blago oštećenje	

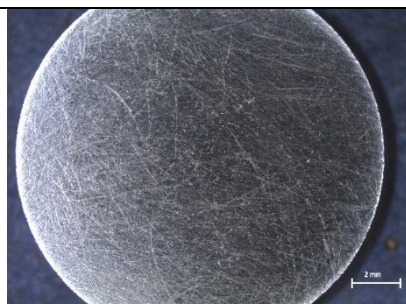
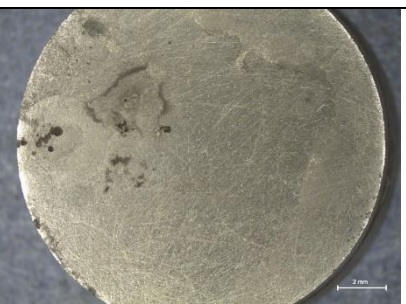
**Tablica 23. Snimak uzorka 4.3 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 4.3	3 dana nakon ispitivanja u morskoj vodi sa S7, biocidom i sa zaštitom M-645 – uzorak 4.3
	
	Vidljivo blago oštećenje

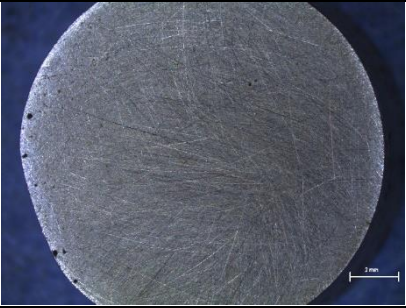

**Tablica 24. Snimak uzorka 4.15 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 4.15	15 dana nakon ispitivanja u morskoj vodi sa S7, biocidom i sa zaštitom M-645 – uzorak 4.15
	
	Vidljivo lokalno oštećenje

**Tablica 25. Snimak uzorka 4.30 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 4.30	30 dana nakon ispitivanja u morskoj vodi sa S7, biocidom i sa zaštitom M-645 – uzorak 4.30
	
	Vidljivo lokalno oštećenje

**Tablica 26. Snimak uzorka 4.45 prije i nakon ispitivanja**

Prije ispitivanja-uzorak 4.45	45 dana nakon ispitivanja u morskoj vodi sa S7, biocidom i sa zaštitom M645 – uzorak 4.45
	
Vidljivo lokalno korozivno oštećenje	

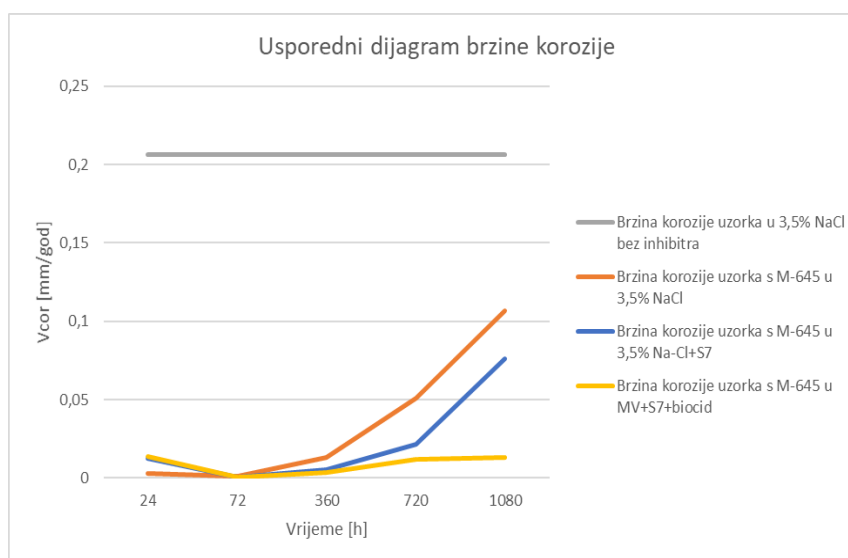
Stereomikroskopskim pregledom nisu uočena intenzivna korozivna razaranja. Najveća opća korozivna oštećenja uočena su na uzorku 1.1 bez inhibicije, te uzorku zaštićenom s M-645 u 3,5 % otopini NaCl uz dodatak sredstva za kemijsko vezivanje kisika S7.

## 11. ANALIZA REZULTATA

Uspoređujući rezultate iz dobivenih dijagrama korozijskog potencijala  $E_{cor}$  najnegativnija vrijednost dobivena je kod uzorka uronjenog u 3,5 % otopini NaCl tretirane sa sredstvom za kemijsko vezivanje kisika S7 nakon 45 dana. Kod svih ispitnih medija odnosno načina zaštite nakon 45 dana utvrđen je pad korozijskog potencijala u odnosu na prvi dan izlaganja što ukazuje na napredovanje korozije.

Veći polarizacijski otpor znači nižu struju korozije i nižu stopu korozije. Provedenom analizom rezultata ispitivanja polarizacijskog otpora  $R_p$  uočeno je da u sve tri otopine nakon 3 dana ispitivanja polarizacijski otpor postiže najveću vrijednost nakon čega slijedi pad. Najveće vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su u prirodnoj morskoj vodi s dodatkom sredstva za kemijsko vezivanje kisika i biocida.

Tafelovom ekstrapolacijom određena je brzina korozije  $v_{cor}$ . Rezultati ispitivanja pokazuju najmanje vrijednosti brzine korozije kod uzoraka uronjenih u prirodnu morsku vodu s dodatkom sredstva za vezanje kisika S7 i biocida. Iz dijagrama na slici 31 uočavamo da brzina korozije nakon 24 h postiže najmanju vrijednost nakon čega slijedi rast. Vrijednosti brzine korozije dobivene na uzorcima zaštićenima s plutajućim premazom M-645 ne dostižu vrijednost brzine korozije utvrđene na nezaštićenom uzorku. Dodatkom sredstva za kemijsko vezivanje kisika u 3,5 % otopini NaCl dodatno se smanjuje brzina korozije kao što je vidljivo na dijagramu. U slučaju prirodne morske vode biocid ne utječe na brzinu korozije.



Slika 31. Usporedni dijagram brzine korozije

Nakon provedene gravimetrijske analize uočen je gubitak mase kod svih uzoraka. Uspoređujući rezultate uzoraka koji su inhibirani s M-645 plutajućim premazom najveći gubitak mase nakon 45 dana izmjeren je na uzorku uronjenom u 3,5 % otopini NaCl tretirane s kemijskim sredstvom za vezanje kisika S7 (uzorak 3.45). Uzorci inhibirani s M-645 u 3,5 % otopini NaCl pokazuju najmanji gubitak mase unutar 30 dana. Usporedni dijagram gubitaka mase uzoraka prikazan je na slici 32.



Slika 32. Usporedni dijagram gubitka mase



## 12. ZAKLJUČAK

Inhibitori korozije smanjuju brzinu korozivnih procesa do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. U naftnoj industriji imaju široku primjenu. Plutajući premaz M-645 na bazi inhibitora korozije koristi se za privremeno sprječavanje korozije u spremnicima za slanu vodu. Predstavlja ekonomično i za okoliš učinkovito sredstvo za zaštitu ugljičnih čelika.

Učinkovitost inhibitora korozije ovisi o različitim parametrima materijala koji se štiti i korozivnog medija. Rezultati provedenog istraživanja učinkovitosti plutajućeg premaza M-645 za privremenu zaštitu spremnika za skladištenje nafte kod hidrostatske probe morskom vodom dobiveni su na temelju provedenog elektrokemijskog ispitivanja istosmjernom strujom, gravimetrijskog ispitivanja i stereomikroskopskog pregleda.

Nakon usporedbe svih rezultata pokazalo se da je najbolja korozijska otpornost postignuta na uzorcima inhibiranim s plutajućim premazom M-645 u prirodnoj morskoj vodi s dodatkom kemijskog sredstva za vezanje kisika i biocida. Također, zaključujemo da je brzina korozije puno manja od brzine korozije kod uzorka bez inhibicije. Nakon 45 dana od uranjanja uzoraka u 3,5 % otopini NaCl, brzina korozije prelazi prihvatljivu vrijednost od 0,1 mm/god. Za taj period izlaganja dokazano je da je potrebno u 3,5 % otopini NaCl dodati sredstvo za kemijsko vezivanje kisika, a u slučaju prirodne morske vode potrebno je dodati i biocid. Plutajući premaz M-645 na bazi inhibitora korozije pokazao se kao učinkovito sredstvo za kratkotrajnu zaštitu kod hidrostatske probe nadzemnih spremnika za skladištenje nafte.

Provedenom gravimetrijskom metodom potvrđen je gubitak materijala kod svih uzoraka. Najmanji gubitak materijala postignut je kod uzoraka inhibiranih s M-645 uronjenih u 3,5 % otopini NaCl.

Stereomikroskopskim pregledom najmanja korozijska oštećenja nakon ispitivanja utvrđena su na ugljičnom čeliku inhibiranom s M-645 bez dodatka sredstva za vezanje kisika i bez biocida. Na pojedinim uzorcima koji su ispitani u mediju uz dodatak sredstva za vezanje kisika i biocida utvrđena su manja lokalna oštećenja.

Korozija predstavlja najdužu borbu koja se ne može u potpunosti dobiti, stoga je potrebno razvijati i usavršavati tehnologije sprječavanja nastanka korozijskih oštećenja.

## LITERATURA

- [1] Stewart, Maurice. Surface Production Operations: Volume 5: Pressure Vessels, Heat Exchangers, and Aboveground Storage Tanks: Design, Construction, Inspection, and Testing. First Edition. Boston: Gulf Professional Publishing; 2021.
- [2] Gulin, Matko. Proračun spremnika za tekućine: usporedba rezultata računalnog modela i analize prema Eurokodu, Diplomski rad: Split; 2017.
- [3] <https://janaf.hr/sustav-janafa/terminali/terminal-sisak> , Pristupljeno: 27. lipnja 2022.
- [4] Sotoodeh, Karan. Subsea Valves and Actuators for the Oil and Gas Industry. 1st Edition. Boston: Gulf Professional Publishing; 2021.
- [5] Ashby Michael F, Jones David R.H. Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing. Fourth Edition. London: Butterworth-Heinemann; 2013.
- [6] Ivušić V, Franz M, Španiček Đ, Čurković L, Materijali 1,FSB: Zagreb; 2011.
- [7] Hamada S, Sasaki D, Uedac M, Noguchia H. Fatigue limit evaluation considering crack initiation for lamellar pearlitic steel. Volume 10, 2011, Pages 1467-1472. doi:10.1016/j.proeng.2011.04.245.
- [8] Dwivedi Deepak, Lepková Kateřina, Becker Thomas. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods, 18 January 2017. doi: 10.1039/c6ra25094g.
- [9] Papavinasam Sankara. Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. Boston: Gulf Professional Publishing; 2014.
- [10] During Evert D.D. Corrosion Atlas. 3rd Edition. Amsterdam: Elsevier Science; 2018.
- [11] <https://www.corrosionpedia.com/corrosion-prevention-in-aboveground-and-underground-tanks/2/6965> , Pristupljeno: 20. svibnja 2022.
- [12] Geary W, Hobbs J. Catastrophic failure of a carbon steel storage tank due to internal Corrosion. Volume 1, October 2013, Pages 257-264. doi.org/10.1016/j.csefa.2013.09.002
- [13] Komariah L.N, Arita S, Prianda B. E, Dewi, T.K. Technical assessment of biodiesel storage tank; A corrosion case study. 20 April 2021. doi.org/10.1016/j.jksues.2021.03.016

- [14] Olszewska A. Using the acoustic emission method for testing aboveground vertical storage tank bottoms. Volume 188, January 2022, 108564.  
doi.org/10.1016/j.apacoust.2021.108564
- [15] <https://www.corrosionpedia.com/definition/1326/corrosion-protection-method>  
Pristupljeno: 26. lipnja 2022.
- [16] <https://www.fastradius.com/resources/top-5-corrosion-resistant-materials/> , Pristupljeno:  
26. lipnja 2022.
- [17] Stupnišek – Lisac, E. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. FKIT: Zagreb; 2007.
- [18] Singh A. Corrosion Inhibitors. London: IntechOpen; 2019.
- [19] Juraga I, Alar V, Stojanović I. Korozija i zaštita premazima. FSB: Zagreb; 2014.
- [20] Roberge P. R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: McGraw-Hill; 2000.
- [21] Monticelli C. Encyclopedia of Interfacial Chemistry. 1st Edition. Amsterdam: Elsevier Science; 2018.
- [22] Aliofkhaezai M. Developments in Corrosion Protection. London: IntechOpen 2014.
- [23] <https://www.cortecvci.com/Publications/Papers/Using-a-Float-Coat.pdf>, Pristupljeno:  
20. svibnja 2022.
- [24] <https://ship-2-shore.com/products/float-coat-plid-wet-film/>, Pristupljeno: 25. svibnja  
2022.
- [25] <https://www.appliedthermalfluids.com/product/tectyl-884/> , Pristupljeno: 25. svibnja  
2022.
- [26] [https://www.zerust-oilgas.com/wp-content/uploads/2018/08/Zeriol-Float-Coat\\_PDS-TDS.pdf](https://www.zerust-oilgas.com/wp-content/uploads/2018/08/Zeriol-Float-Coat_PDS-TDS.pdf), Pristupljeno: 25. svibnja 2022.
- [27] <https://www.cortecvci.com/products/vpci-for-oil-gas-and-process-industries/m-645/>,  
Pristupljeno: 25. svibnja 2022.
- [28] Wandelt K. Encyclopedia of Interfacial Chemistry; Surface Science and Electrochemistry. Amsterdam: Elsevier Science; 2018.
- [29] <https://www.corrosionpedia.com/definition/899/polarization-resistance>, Pristupljeno:  
21. lipnja 2022.
- [30] <https://www.corrosionpedia.com/definition/6201/tafel-extrapolation>, Pristupljeno: 21.  
lipnja 2022.

## **PRILOZI**

I. CD-R disk