

Računalna simulacija korozije niskougličnog čelika

Mrčela, Filipa

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:184354>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAČUNALNA SIMULACIJA KOROZIJE
NISKOUGLJIČNOG ČELIKA

DIPLOMSKI RAD

FILIPA MRČELA
Matični broj: 1057

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

**RAČUNALNA SIMULACIJA KOROZIJE
NISKOUGLJIČNOG ČELIKA**

DIPLOMSKI RAD

FILIPA MRČELA

Matični broj: 1057

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

**GRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY**

MATERIALS

**COMPUTER-BASED SIMULATION OF CORROSION OF
MILD STEEL**

DIPLOMA THESIS

FILIPA MRČELA

Parent number: 1057

Split, October 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na XXVIII. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko

RAČUNALNA SIMULACIJA KOROZIJE NISKOUGLJIČNOG ČELIKA

Filipa Mrčela, 1057

Sažetak

U ovom radu simuliran je korozijski proces niskougljičnog čelika u cjevovodnom sustavu za transport nafte pri različitim procesnim parametrima. Za simulaciju je korištena programska podrška za predviđanje korozije FREECORP™ 2.0. Glavne značajke modela su: predviđanje brzine korozije uzrokovane CO₂, H₂S, organskim kiselinama, tj. CH₃COOH, i/ili O₂, simulacija rasta sloja željezova(II) karbonata i željezova(II) sulfida te kvantitativno određivanje doprinosa različitih korozijskih vrsta korozijskom procesu i identifikacija dominantne korozijske vrste. Glavni parametri ispitivanog sustava su temperatura, vrijeme, tlak, promjer cijevi i brzina strujanja vodene otopine. Parametri vodene otopine su pH-vrijednost, koncentracija korozivnih vrsta kao što su ugljikov dioksid, sumporovodik, octena kiselina, kisik i koncentracija Fe²⁺ iona. Na temelju određenih ulaznih parametara, izračunata je brzina opće korozije i određen doprinos korozivnih vrsta ukupnoj brzini.

Ključne riječi: niskougljični čelik, korozija cjevovoda, mehanistički model, simulacija korozije, ugljikov dioksid, sumporovodik, octena kiselina

Rad sadrži: 67 stranica, 44 slike, 9 tablica i 31 literaturnu referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko	član-mentor

Datum obrane: 16. listopada 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. XXVIII.

Mentor: Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor

COMPUTER-BASED SIMULATION OF CORROSION OF MILD STEEL

Filipa Mrčela, 1057

Abstract

This paper aims to study the corrosion process of mild steel in a pipeline system for oil transport as different process parameters are simulated. FREECORP™ 2.0 corrosion prediction software was used for the simulation. The main features of this model include: prediction of corrosion rate caused by CO₂, H₂S, organic acids, i.e. CH₃COOH, and/or O₂, simulation of iron carbonate film and iron sulphide film growth and identification of major corrosive species by quantifying respective contributions from various species. The main parameters are temperature, time, pressure, pipe diameter and liquid velocity. The parameters of the aqueous solution are pH and concentration of corrosive species such as carbon dioxide, hydrogen sulphide, acetic acid, oxygen and concentration of Fe²⁺ ions. Based on specific input parameters, the uniform corrosion rate was calculated and the contribution of corrosive species to overall corrosion rate was determined.

Keywords: mild steel, pipeline corrosion, mechanistic model, corrosion prediction, carbon dioxide, hydrogen sulfide, acetic acid

Thesis contains: 67 pages, 44 figures, 9 tables and 31 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor | member |
| 3. Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor | supervisor |

Defence date: 16 October 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Smoljko, u razdoblju od lipnja do listopada 2020. godine.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Smoljko na velikoj pomoći, strpljenju i uloženom trudu pri osmišljavanju i izradi ovog Diplomskog rada te na motivaciji i savjetima tijekom cjelokupnog školovanja.

Hvala i mojim dragim prijateljima i kolegama na podršci, ljubavi, prijateljstvu i svim onim trenucima koji su ovaj put učinili neponovljivim životnim iskustvom. Bez vas, ovo bi bilo znatno teže iskustvo.

I za kraj, najveće hvala mojoj obitelji, roditeljima i bratu. Hvala na odricanjima, podršci i bezuvjetnoj ljubavi koja me pratila na ovom putu. Hvala vam što ste bili uz mene i gurali me naprijed sve ove godine!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Koristeći FREECORP™ 2.0 programsku podršku simulirati korozijski proces niskougljičnog čelika u cjevovodnom sustavu za transport nafte u prisustvu CO₂, H₂S, CO₂/H₂S i CO₂/CH₃COOH. Ispitati utjecaj sastava elektrolita na brzinu korozije niskougljičnog čelika. Odrediti brzinu korozije niskougljičnog čelika u navedenom sustavu pri različitim vrijednostima ulaznih veličina.

SAŽETAK

U ovom radu simuliran je korozijski proces niskougljičnog čelika u cjevovodnom sustavu za transport nafte pri različitim procesnim parametrima. Za simulaciju je korištena programska podrška za predviđanje korozije FREECORPTM 2.0. Glavne značajke modela su: predviđanje brzine korozije uzrokovane CO₂, H₂S, organskim kiselinama, tj. CH₃COOH, i/ili O₂, simulacija rasta sloja željezova(II) karbonata i željezova(II) sulfida te kvantitativno određivanje doprinosa različitih korozijskih vrsta korozijskom procesu i identifikacija dominantne korozijske vrste. Glavni parametri ispitivanog sustava su temperatura, vrijeme, tlak, promjer cijevi i brzina strujanja vodene otopine. Parametri vodene otopine su pH-vrijednost, koncentracija korozivnih vrsta kao što su ugljikov dioksid, sumporovodik, octena kiselina, kisik i koncentracija Fe²⁺ iona. Na temelju određenih ulaznih parametara, izračunata je brzina opće korozije i određen doprinos korozivnih vrsta ukupnoj brzini.

Ključne riječi: niskougljični čelik, korozija cjevovoda, mehanistički model, simulacija korozije, ugljikov dioksid, sumporovodik, octena kiselina

ABSTRACT

This paper aims to study the corrosion process of mild steel in a pipeline system for oil transport as different process parameters are simulated. FREECORP™ 2.0 corrosion prediction software was used for the simulation. The main features of this model include: prediction of corrosion rate caused by CO₂, H₂S, organic acids, i.e. CH₃COOH, and/or O₂, simulation of iron carbonate film and iron sulphide film growth and identification of major corrosive species by quantifying respective contributions from various species. The main parameters are temperature, time, pressure, pipe diameter and liquid velocity. The parameters of the aqueous solution are pH and concentration of corrosive species such as carbon dioxide, hydrogen sulphide, acetic acid, oxygen and concentration of Fe²⁺ ions. Based on specific input parameters, the uniform corrosion rate was calculated and the contribution of corrosive species to overall corrosion rate was determined.

Keywords: mild steel, pipeline corrosion, mechanistic model, corrosion prediction, carbon dioxide, hydrogen sulfide, acetic acid

SADRŽAJ

UVOD		1
1. OPĆI DIO		2
1.1. Čelik		2
1.1.1.	<i>Konstruktivski čelici</i>	3
1.2. Korozija		5
1.2.1.	<i>Korozija prema mehanizmu djelovanja</i>	5
1.2.2.	<i>Korozija prema izgledu korozijskog oštećenja</i>	7
1.2.3.	<i>Korozija prema korozijskim sredinama</i>	7
1.2.4.	<i>Korozija čelika</i>	8
1.2.5.	<i>Korozija čelika u naftovodima</i>	9
	1.2.5.1. <i>Čimbenici korozije cjevovoda</i>	14
1.3. Model i modeliranje		16
1.3.1.	<i>Simulacija</i>	19
1.3.2.	<i>Računalno modeliranje u korozijskom inženjerstvu</i>	20
1.4. FREECORP™ 2.0		22
1.4.1.	<i>Koroziju u prisustvu CO₂ /CH₃COOH</i>	23
	1.4.1.1. <i>Jednadžbe za izračunavanje brzine korozije u prisustvu CO₂ /CH₃COOH</i>	29
1.4.2.	<i>Korozija u prisustvu H₂S</i>	33
	1.4.2.1. <i>Jednadžbe za izračunavanje brzine korozije u prisustvu H₂S</i>	34
1.4.3.	<i>Provedba modela</i>	36
2. EKSPERIMENTALNI DIO		38
2.1. Korisnički unos		40
2.1.1.	<i>Ulazni parametri</i>	41
2.1.2.	<i>Simulacija korozijskog procesa</i>	42
3. REZULTATI I RASPRAVA		44
3.1. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o temperaturi		45
3.2. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o tlaku		46
3.3. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o brzini strujanja elektrolita		48
3.4. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o promjeni unutarnjeg promjera cijevi		50
3.5. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o promjeni pH		51
3.5.1.	<i>Korozija u prisustvu CO₂ - utjecaj koncentracije Fe²⁺ iona na brzinu korozije pri različitim pH vrijednostima</i>	53
3.6. Brzina korozije u prisustvu CO₂/CH₃COOH		58
3.7. Brzina korozije u prisustvu CO₂ / H₂S		60
3.8. Stacionarne polarizacijske krivulje		63

4. ZAKLJUČAK	65
5. LITERATURA	66

UVOD

Sirova nafta i naftni derivati po kemijskom sastavu su smjesa tekućih ugljikovodika koji nisu korozivni sami po sebi, ali voda, kisik, ugljikov dioksid, sumporovodik te određeni spojevi koji sadrže kisik i sumpor, a nalaze se u naftnim derivatima, mogu uzrokovati koroziju metala i slitina. Najčešće korišteni materijali za izradu elemenata cjevovodnih sustava za transport nafte su nehrđajući čelik i Monel (slitine nikla). Tijekom životnog ciklusa konstrukcijski elementi naftovoda su izloženi različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu uzrokovati njihovo korozijsko oštećenje. Posljedice navedenog mogu biti različiti materijalni i ekonomski gubitci; skraćenje vijeka trajanja opreme, kvarovi i zastoji u radu, nesreće, smanjenje proizvodnog kapaciteta opreme, smanjenje kvalitete proizvoda, poskupljenje održavanje i dr.¹ Kako bi se spriječilo korozijsko oštećenje konstrukcijskih materijala proučavaju se korozijski procesi i nastoje se pronaći zaštitne metode. Pri tome se mogu koristiti programske podrške za simulaciju korozijskih procesa koje omogućuju proučavanje stvarnog procesa pomoću njegovog modela na računalu. Modeli za izračunavanje brzine korozije u sustavima za proizvodnju nafte i plina u širokoj su industrijskoj upotrebi. Primjer su modeli Multicorp (pretežno mehanistički), Hydrocorr, Honeywell/Intercorr Predict 7.1 (poluempirijski) i pretežno empirijski NORSOK M-506. Cilj računalnih simulacija u korozijskom inženjerstvu je:

- proučavanje korozijskih procesa simulacijom varijantnih rješenja, analizom i prognozom stanja procesa u fazi projektiranja
- projektiranje sustava zaštite od korozije
- predviđanje životnog vijeka konstrukcija
- znanstvena istraživanja i praktične primjene u realnim sustavima.

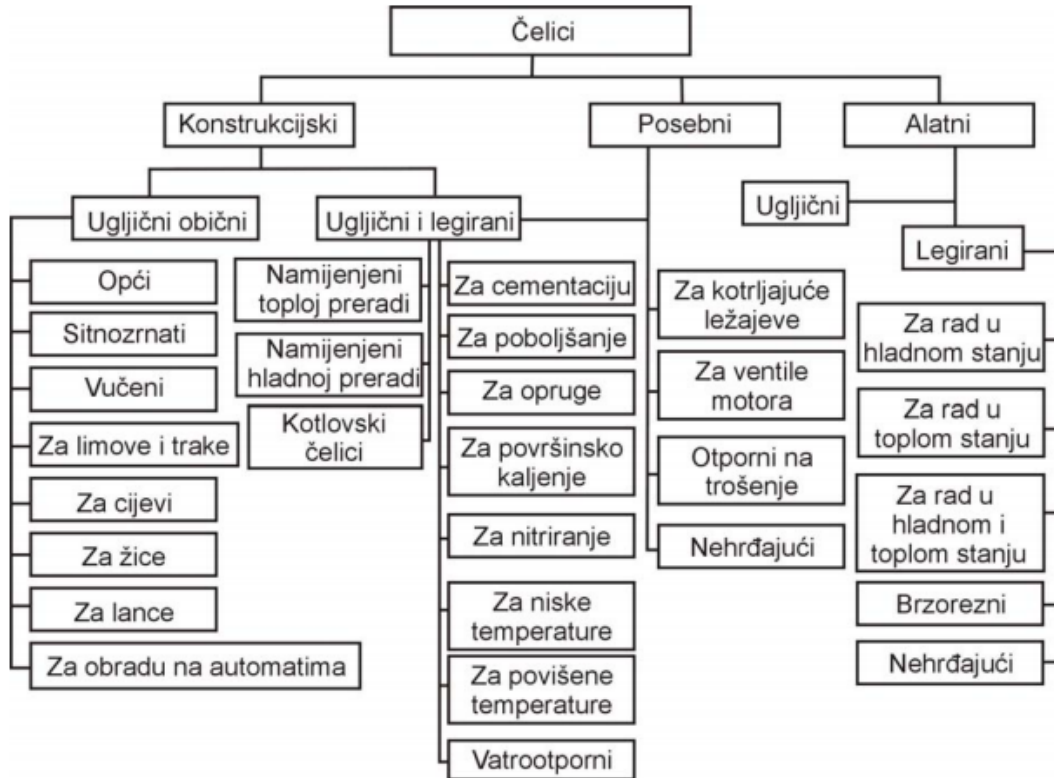
U ovom radu korištena je FREECORP™ 2.0 programska podrška kojom je simuliran korozijski proces niskougljičnog čelika u cjevovodnom sustavu za transport nafte u prisustvu CO₂, H₂S, CO₂/ H₂S i CO₂/CH₃COOH. Ispitan je utjecaj sastava elektrolita na brzinu korozije niskougljičnog čelika te je određena brzina korozije niskougljičnog čelika u navedenom sustavu pri različitim vrijednostima ulaznih veličina.

1. OPĆI DIO

1.1. Čelik

Čelik je konstrukcijski materijal, tj. slitina željeza i ugljika s masenim udjelom ugljika manjim od 2 % s ili bez dodataka ostalih legirajućih elemenata. Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava čelik ima široko područje primjene u svim granama industrije, prometu, građevinarstvu i dr., ali i u svakodnevnom životu. Važnost čelika kao konstrukcijskog materijala leži u činjenici da je količina proizvedenog čelika oko deset puta veća od ukupne proizvedene količine svih ostalih metala i legura.²

Čelik je željezna legura koja osim ugljika sadrži i krom, nikal, molibden i druge elemente koji su karakterizirani kao korisne primjese, dok su fosfor i sumpor štetne primjese. Pored navedenih elemenata, čelik može sadržavati i oligoelemente (bakar, kositar, arsen) te štetne plinove (kisik, dušik, vodik). Osnovna svojstva čelika ovise o kemijskom sastavu, mikrostrukturi, te stanju, obliku i dimenzijama proizvoda. Raznovrsna upotreba čelika proizlazi iz njegovih dobrih svojstava, tj. čvrstoće, žilavosti, rastezljivosti, mogućnosti oblikovanja deformiranjem, promjene sastava legiranjem, toplinskom obradom itd. Prema kemijskom sastavu, čelike možemo podijeliti u dvije skupine: specijalni (posebni) i masovni čelici. Specijalni čelik podrazumijeva željezne legure koje se razlikuju od uobičajenih masovnih čelika kemijskim sastavom, proizvodnjom i preradom. Specijalni čelici su uglavnom legirani s jednim ili više elemenata (silicijem, manganom, kromom, niklom, volframom, molibdenom, vanadijem, titanom, bakrom i dr.). Uvjet da bi neki element bio legirajući jest da njegov maseni udio bude veći od određene granične vrijednosti. Ukoliko je taj udio manji od granične vrijednosti, taj se element smatra primjesom. Ako je zbroj masenih udjela svih legirajućih elemenata u čeliku manji od 5 %, takav se čelik smatra niskolegiranim, u protivnom se radi o visokolegiranim čelicima. Opća podjela čelika prema namjeni prikazana je slikom 1.³



Slika 1. Opća podjela čelika prema namjeni⁴

1.1.1. Konstrukcijski čelici

Konstrukcijski se čelici koriste kod izrade konstrukcijskih dijelova strojeva i uređaja. S obzirom na mehanička svojstva, moraju imati visoku granicu razvlačenja, dobru plastičnu deformabilnost, visoku granicu puzanja i čvrstoću pri povišenim temperaturama, te žilavost i dinamičku izdržljivost. Otporni su na trošenje i koroziju. S obzirom na kemijski sastav, konstrukcijski se čelici dijele na ugljične (nelegirane) čelike i legirane čelike. Ugljični čelici klasificiraju se kao niskougljični, srednjeugljični i visokougljični. Niskougljični čelici sadrže do 0,25 % C, srednjeugljični od 0,25 % do 0,45 %, a visokougljični čelici sadrže od 0,45 % do 1,50 % C. Dodavanjem drugih metala ovim ugljičnim čelicima, može se manipulirati strukturom, svojstvima pa stoga i primjenom čelika. Koriste za slabije opterećene dijelove strojeva uređaja, vozila ili za šipke i rešetke, te se najčešće primjenjuju u sirovom stanju, bez toplinske obrade.⁵

Austenitno-feritni, dupleks čelici posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 – 60 % ferita. Čelik s 22 – 24 % kroma i 6 – 8 % nikla pri

temperaturi 20 °C, tj. zagrijan do približno 1000 °C sastoji se od ferita i austenita. U dupleks čelicima ferit predstavlja anodu austenitu, tj. austenit je katodno zaštićen. Dupleks čelici pokazuju izrazito povoljnije ponašanje od austenitnih ukoliko su izloženi djelovanju klorida i sumporovodika. Najčešće se primjenjuju u industriji nafte i plina (crpke, desulfurizatori, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline), kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji (osovine propelera, kormila, crpke, grijači, ležajevi), industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine miješala, pročišćavanje vode), transportu (cisterne).⁶

1.2. Korozija

Riječ korodirati dolazi od latinske riječi *corrodere*, što znači „lomiti na komadiće“. Opća definicija pojma korodirati jest „istrošiti postupno“. Prema Obanijesu i suradnicima⁷ korozija je definirana kao kemijska ili elektrokemijska reakcija između materijala (najčešće metala) i njegove okoline, koja dovodi do propadanja materijala i njegovih svojstava.

Korozija metalnih konstrukcija može imati estetski i ekonomski nepovoljne posljedice. U tehničkom smislu, korozija podrazumijeva nenamjerno trošenje mehaničkih dijelova kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem.

Postoje različite klasifikacije korozije.

Korozija se klasificira prema:

1. mehanizmu djelovanja,
2. izgledu, odnosno geometrijskom obliku korozijskog oštećenja,
3. korozijskoj sredini.⁸

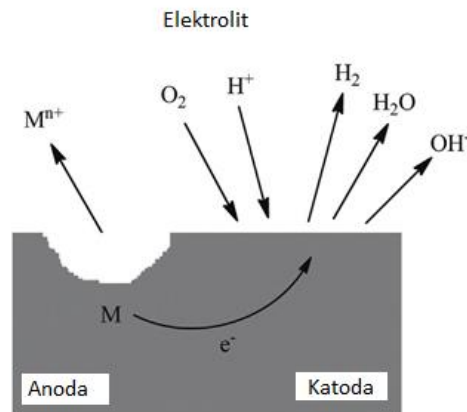
1.2.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

Osnovna je podjela korozije na kemijsku i elektrokemijsku, a glavna se razlika zasniva na mehanizmu djelovanja. Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, medijima koji ne provode električnu struju, kao posljedica izravne reakcije metala i najčešće suhog reaktivnog plina ili bezvodne organske tekućine. Najčešći su korozijski produkti oksidi i sulfidi. Za razliku od kemijske, elektrokemijska se korozija odvija u elektrolitima, medijima s ionskom vodljivošću.

Za metalne konstrukcije, proces korozije može biti kemijski ili elektrokemijski. Tijekom eksploatacije pri višim temperaturama, metali i legura reagiraju sa zrakom ili drugim plinom koji sadrži kisik. Pri takvim uvjetima, na površini metala i legura dolazi do nastajanja različito obojenih termičkih oksida. Pojava različitih boja oksida posljedica je različitih debljina i sastava oksidnog filma. Navedeni oblik korozije je kemijska korozija. Sredine u kojima se odvija kemijska korozija, prema aktivnosti se dijele na oksidirajuće i reducirajuće. Oksidirajuća atmosfera sadrži kisik u molekularnom stanju (O₂). U tom slučaju, aktivnost kisika je vrlo visoka i kontrolira se koncentracijom molekularnog kisika. U reducirajućoj atmosferi aktivnost kisika je

mala i kontrolirana je omjerom CO/CO₂ i H₂/H₂O. Termički oksidni sloj koji nastaje na površini metala rezultat je reakcija na granici površina oksid/plin i metal/oksid. Kod kemijske korozije nema prijenosa elektrona, te je metal izložen napadu bezvodnih kiselina pa dolazi do oslobađanja vodika.⁹

Elektrokemijska korozija (slika 2) metala je kemijski redukcijско-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit.



Slika 2. Elektrokemijska korozija¹¹

Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari oslobađa elektrone, dok je redukcija reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari, veže elektrone. Ovaj oblik korozije je vrlo raširen jer je veliki broj metalnih konstrukcija izložen utjecaju vode ili otopina, vlažnog tla ili vlažne atmosfere. Elektrokemijski proces uključuje prijelaz elektrona iz jedne kemijske vrste u drugu. Atomi metala gube elektrone, tj. predaju ih kroz reakciju oksidacije (1) koja se odvija na anodi, dok se reakcija redukcije odvija na katodi:¹⁰



Većina metala korodira u kiselim otopinama koje karakterizira visoka koncentracija H⁺ iona, pa dolazi do smanjenja nastajanja vodika H₂ kroz proces redukcije:¹²



Ako kisela otopina sadrži kisik, dolazi do kemijske reakcije redukcije (3), dok je za neutralnu ili lužnatu vodenu otopinu u kojoj se kisik otopljen, najčešća redukcija prema jednadžbi (4):¹¹



1.2.2. Korozija prema izgledu korozijskog oštećenja

Prema Robergeu⁷ korozija se općenito može podijeliti u tri kategorije, dok četvrtu kategoriju predstavlja korozija nastala aktivnostima mikroorganizama. Prva grupa uključuje vrste korozije koje se lako mogu prepoznati vizualnim pregledom (ravnomjerna, lokalna i galvanska korozija). Druga grupa uključuje korozije koje se moraju detaljno ispitati (erozijska, kavitacijska korozija te korozija nastala usred trenja, zatim intergranularna korozija i selektivna korozija). Treću grupu čine one vrste korozije koje se mogu odrediti korištenjem mikroskopa (pukotinska i visokotemperaturna korozija).⁶ Pored ove tri opće grupe, postoji još jedna vrsta, a to je korozija uzrokovana ionima vodika.

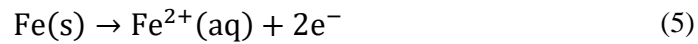
1.2.3. Korozija prema korozijskim sredinama

Korozijsko oštećenje može biti uzrokovano utjecajem raznih čimbenika pa se tako, prema korozijskim sredinama korozija može podijeliti na:

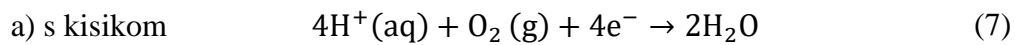
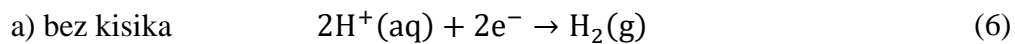
- atmosfersku koroziju,
- koroziju u tlu,
- koroziju u suhim plinovima,
- koroziju u neelektrolitnim tekućinama,
- koroziju u elektrolitima,
- kontaktnu koroziju,
- koroziju zbog lutajućih struja,
- koroziju uz naprezanje,
- biokoroziju.⁸

1.2.4. Korozija čelika

Do korozije čelika dolazi uslijed odvijanja anodne oksidacije željeza prema reakciji:¹²

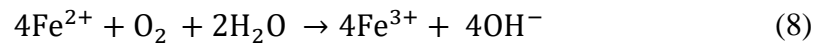


uz odvijanje odgovarajuće katodne reakcije:¹²

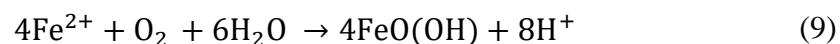


Osim navedenih reakcija, odvijaju se i sekundarne reakcije, a pH vrijednost je ta koja određuje koja će se sekundarna reakcija odviti.

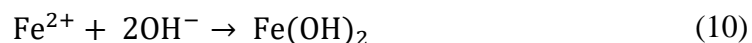
Pri $\text{pH} < 2$ odvijat će se:¹²



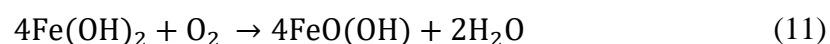
Pri $2 < \text{pH} < 5,5$ dolazi do taloženja oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida divalentnog i trovalentnog željeza:¹²

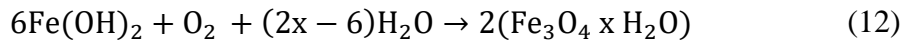


Pri $\text{pH} > 5,5$ prvo dolazi do taloženja željezo(II) hidroksida:¹²



koji zatim u prisustvu kisika oksidira prema jednadžbama:¹²





Smjesa oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida željeza nastala ovim i srodnim reakcijama naziva se hrđom, a njezin se sastav može izraziti formulom: $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \times y\text{FeO} \times z\text{H}_2\text{O}$.¹²

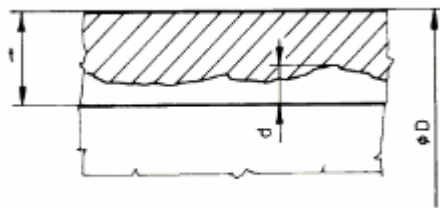
1.2.5. Korozija čelika u naftovodima

Korozija cjevovoda može se podijeliti na:

- Vanjsku koroziju cjevovoda - uzrokovana korozivnošću okoliša
- Unutarnju koroziju cjevovoda - uzrokovana geometrijom cjevovoda i korozivnošću medija koji se transportira.

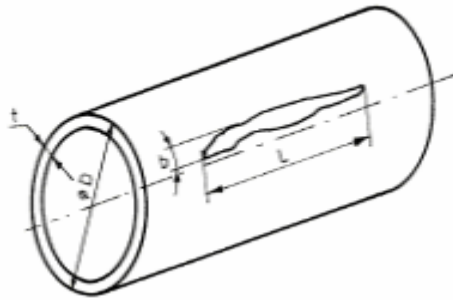
Općenito u cjevovodima su prisutni sljedeći oblici korozije:¹³

- Opća korozija - gubitak metala na većoj površini cijevi, a rezultira smanjenjem debljine stijenke cijevi (slika 3). Razlikujemo opću koroziju nastalu s vanjske i s unutarnje strane cijevi. Uzrok korozije s vanjske strane cijevi može biti loš ili oštećen zaštitni premaz i neadekvatna katodna zaštita, dok opća korozija s unutrašnje strane cijevi nastaje djelovanjem transportiranog fluida ili zbog izbora lošeg materijala za cijev.



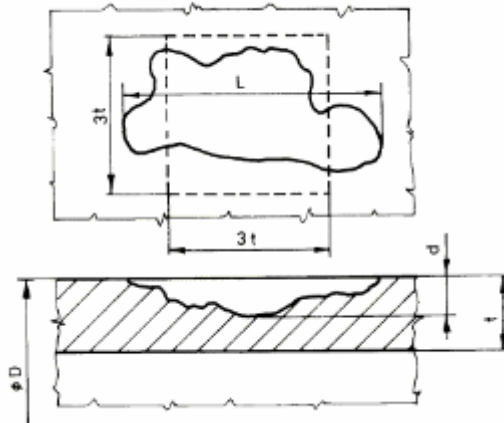
Slika 3. Prikaz oštećenja cijevi izazvanog općom korozijom (t – debljina stijenke cijevi, (mm); d – najveća ili efektivna dubina oštećenja, (mm))¹³

- Uzdužna korozija - gubitak materijala se javlja usporedno s centralnom osi cijevi čija je aksijalna duljina veća od nominalnog vanjskog promjera cijevi, a širina značajno manja (slika 4). Nastaje kao posljedica nepravilnog zavarivanja, oštećenog zaštitnog premaza ili prilikom postavljanja naftovoda.



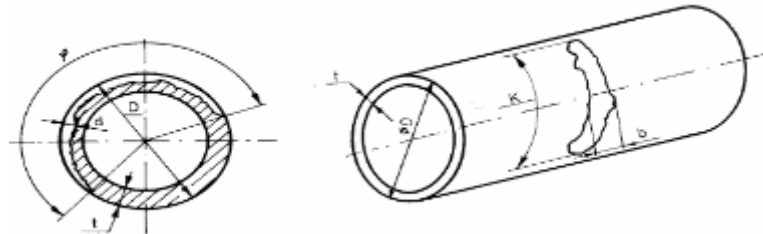
Slika 4. Prikaz uzdužne korozije (t – debljina stijenke cijevi, (mm); D – vanjski promjer cijevi, (mm); L – najveća aksijalna duljina oštećenja, (mm); b – najveća širina oštećenja, (mm))¹³

- Lokalna korozija - gubitak materijala koji rezultira smanjenjem debljine stijenke cijevi, a duljina ili širina su joj veće od trostruke nominalne debljine stijenke, ali se ne nalazi na značajnoj površini cijevi (slika 5). Može nastati i s vanjske i s unutarnje strane cijevi, a uzroci su isti kao i kod opće korozije. Oznake na slici predstavljaju već navedene veličine.



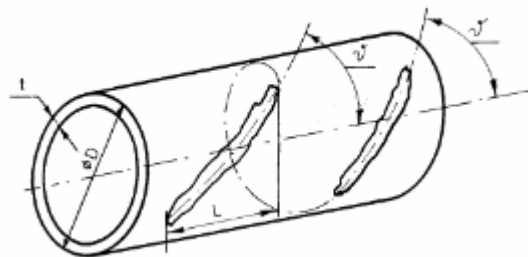
Slika 5. Prikaz lokalne korozije¹³

- Radijalna korozija - gubitak metala se proteže okomito na centralnu os cijevi te dovodi do smanjenja debljine stijenke cijevi, dok je radijalna duljina značajno veća u odnosu na aksijalnu širinu (slika 6). Radijalna korozija može nastati prilikom postavljanja naftovoda, uslijed nepravilnog zavarivanja te u slučaju lošeg ili oštećenog zaštitnog premaza.



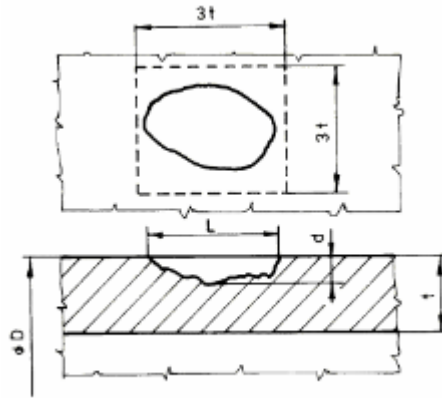
Slika 6. Prikaz radijalne korozije (K – radijalna duljina, (mm); b – najveća širina, (mm); d – efektivna dubina oštećenja, (mm); f – kut koji obuhvaća oštećenje, ($^{\circ}$))¹³

- Spiralna korozija - gubitak metala koji zatvara konstantan kut s centralnom osi cijevi u obliku spiralne trake koja se proteže po cijevi ili se periodički ponavlja te rezultira smanjenjem debljine stijenke cijevi na oštećenom području (slika 7). Spiralna korozija nastaje samo s vanjske strane cijevi, a uzrokuje ju nekvalitetni zaštitni premaz.



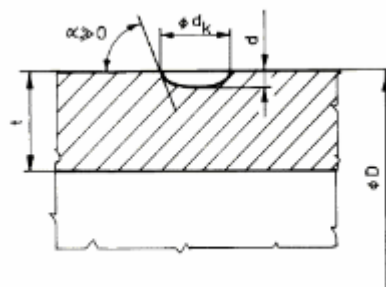
Slika 7. Prikaz spiralne korozije (v – kut koji oštećenje zatvara sa centralnom osi cijevi, ($^{\circ}$))¹³

- Jamičasta korozija - gubitak metala koji rezultira smanjenjem debljine stijenke cijevi, prostire se na području četvrtastog oblika, a širina i duljina su mu manje od trostruke nominalne debljine stijenke (slika 8). Može nastati zbog oštećenog zaštitnog premaza ili zbog oštećenja cijevi. Za stupanj opasnosti koristi se tzv. *pitting* faktor koji pokazuje omjer između najveće dubine prodiranja korozije i prosječne dubine prodiranja korozije.



Slika 8. Jamičasta korozija¹³

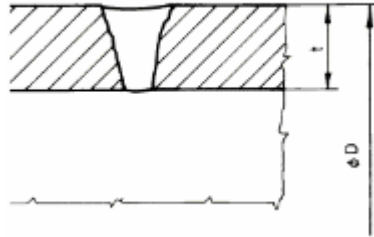
- Abrazija - gubitak metala koji rezultira smanjenjem debljine stijenke cijevi, ima oblik zakrpe, a uzrokovana je trenjem nekog stranog materijala o stijenku cijevi. Abrazivno oštećenje (slika 9) može nastati uslijed vanjskog mehaničkog udara, pomicanja tla ili prilikom popravka oštećenih dijelova naftovoda.



Slika 9. Prikaz abrazivskog oštećenja (d_k – ukupan promjer oštećenja nastalog abrazivnim djelovanjem, (mm); d – efektivna dubina oštećenja, (mm))¹³

- Puknuće ili curenje - oštećenje naftovoda kod kojeg je na malom području došlo do potpunog gubitka materijala stijenke cijevi, odnosno do istjecanja

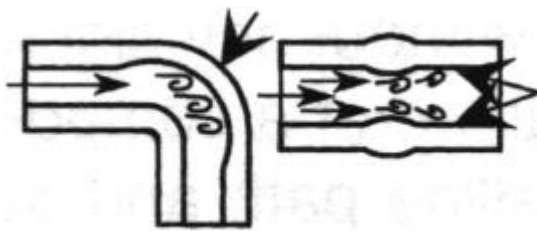
nafte u okolinu (slika 10). Mogući uzrok ovakvog oštećenja je oštećen zaštitni premaz, vanjski mehanički udarac ili krivo odabrana kvaliteta cijevi. Oznake na slici 10. su objašnjene ranije u ovom poglavlju.



Slika 10. Prikaz puknuća cijevi¹³

- Erozijska korozija – javlja se kao rezultat velike brzine strujanja fluida u cjevovodu. Erozijska korozija je razaranje metala trošenjem i uzrokuje je relativno gibanje tekućine ili plina uz površinu metala. Kod ove vrste korozije postoji stalno bombardiranje čestica po površini stijenke, što postepeno dovodi do uklanjanja zaštitnog filma s površine metala pa je na taj način površina izložena koroziji zbog svojstava samog fluida.

Ukoliko je stijenka plinovoda izložena vodi i nečistoćama koje se nalaze u plinu kao što su kisik, sumporovodik ili ugljikov dioksid, dolazi do njezine korozije. Šteta koja nastaje kao posljedica korozije je funkcija koncentracija i kombinacije korozivnih vrsta unutar samog cjevovoda (slika 11).



Slika 11. Prikaz erozijske korozije¹³

1.2.5.1. Čimbenici korozije cjevovoda

Na koroziju konstrukcijskog metala cjevovoda utječu sljedeći čimbenici:

- *pH* - Za vrste korozije koje su ovisne o pH, brzina korozije metala topivih u kiselinu, prevladavajući utjecaj ima brzina prijenosa oksidanta na površinu metala.
- *Oksidirajući agensi* – Agensi ubrzavaju koroziju, jer je oksidirajuća sposobnost otopine najvažniji čimbenik u poticanju korozije osim u slučaju metala sklonih pasivaciji čija korozijska otpornost raste u oksidirajućim agensima
- *Temperatura* – Brzina korozije raste porastom temperature, jer rastu i mobilnost i vodljivost iona. Tlak i temperatura imaju utjecaj na topivost korozivnih komponenti koje su prisutne u fluidima. Te komponente uključuju kisik, ugljikov dioksid i/ili sumporovodik, te organske kiseline (najčešće octenu).
- *Brzina strujanja fluida* – Pri većim brzinama strujanja fluida, sudar četica prisutnih u fluidu s unutrašnjom stijenkom cijevi uzrokuje uklanjanje zaštitnog oksidnog filma i metala koji se nalaze ispod njega, što u konačnici dovodi do korozije. Ukoliko je u sam proces uključena voda, brzina strujanja vode u iznosu od 9,1 m/s do 12,2 m/s inducira koroziju. Također, porast relativnog gibanja između korozivne otopine i površine metala često ubrzava koroziju.
- *Smično naprezanje stijenki* – Djeluje na hidrodinamički induciranu koroziju (erozijska korozija). Pri turbulentnom protoku fluida, čestice i ostale geometrijske promjene uzrokuju porast smičnog naprezanja zbog abrazije. To dovodi do smicanja, tj. površinskog trenja, koje na kraju uzrokuje koroziju unutarnje stijenke trošenjem zaštitnog premaza.
- *Dimenzija čestice* – Veličina čestica koje se gibaju nošene fluidom ima utjecaj na koroziju. Čestice koje se gibaju nošene fluidom prilikom udara u unutarnju stijenku dovode mogu uzrokovati krhanja površine cijevi čime se ona izlaže koroziji.
- *Kemijski sastav i koncentracija* – Sastav i koncentracija plina također imaju velik utjecaj na brzinu korozije. Utjecaj pH i koncentracije na brzinu može se objasniti elektrokemijskim reakcijama. Za bilo koji pH, brzina korozije raste

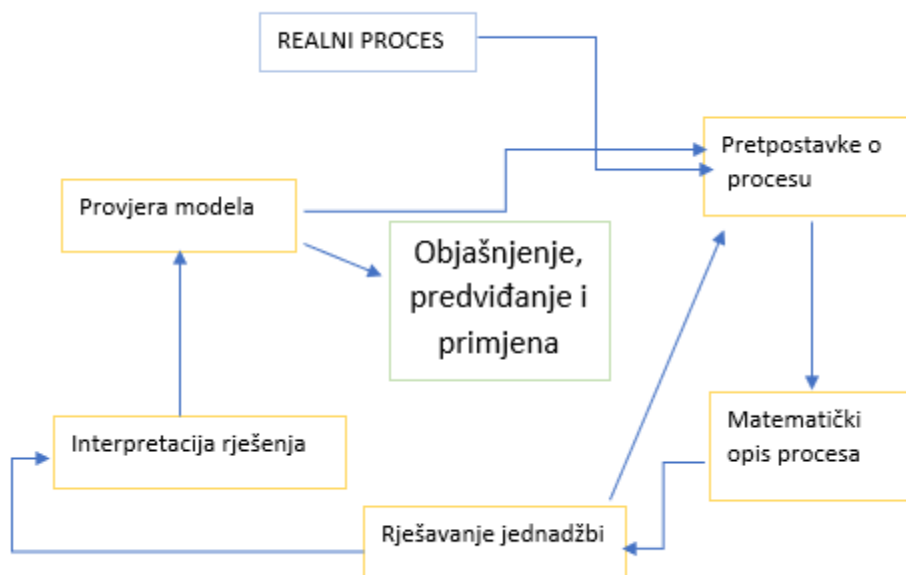
povećanjem koncentracije nemetalnih komponenti u fluidu. Do toga dolazi jer režim korozije slitina kontrolira zaštitni površinski film, a do reakcija dolazi na onim dijelovima filma koji su oštećeni. Može se zaključiti da se dijelovi površine bez filma povećavaju padom pH i porastom koncentracije iona nemetala u fluidu.

- *Viskoznost fluida* – Viskoznost kao otpor fluida smičnim silama (protoku) ima utjecaj na koroziju. Što je viša viskoznost, manja je mobilnost i veće je vrijeme interakcije na površini između svojstava fluida i unutarnje površine cijevi koja olakšava pojavu korozije.

1.3. Model i modeliranje

U svrhu usporavanja korozije unutrašnje i vanjske stijenke cjevovoda, pristupa se razvoju modela koji predviđaju brzinu korozije uzimajući u obzir sve čimbenike te njihovo djelovanje tijekom transporta. Također, nastoji se pronaći način na koji bi se ovi modeli ukomponirali u modele projektiranja cjevovoda.⁶

Model je matematički ili fizički sustav koji zadovoljava određene, specificirane uvjete, čije se ponašanje i svojstva primjenjuju za razumijevanje fizičkih, kemijskih, bioloških ili društvenih sustava s kojima je analogan na odgovarajući način. Pod pojmom matematičkog modela podrazumijeva se matematička interpretacija zavisnosti veličina stanja o prostoru, vremenu i ulaznim veličinama, a to je u osnovi predodžba fizičkog ili kemijskog procesa. Ulazne veličine su tokovi mase, tvari, energije i informacije koje se razmjenjuju kroz granice procesnog prostora, odnosno one veličine koje određuju interakciju procesa s okolinom. Modeliranje uključuje identificiranje i izbor svojstava realnog fizičkog sustava. Do odgovarajućih modela dakle, dolazi se postupkom modeliranja koji je prikazan na slici 12. Pristup izvođenju modela nije uvjetovan pravilima, ali slijedi osnovnu shemu. Najprije se definira problem, a zatim se postupno upotpunjuje dodatnim zahtjevima.¹⁴



Slika 12. Slijed postupaka matematičkog modela¹⁵

U području kemijskog inženjerstva kao tehničke znanosti, modeliranje ima posebne značajke koje se odnose na prisutnost kemijske reakcije i/ili drugih procesa na molekulskoj ili atomskoj razini. Osnovna metodologija u području kemijskog inženjerstva započinje tumačenjem pojma procesnog prostora.

Procesnim prostorom naziva se omeđeni dio fizičkog prostora ispunjenog tvarima i u kojem postoji neki kemijski ili fizički proces na molekulskoj ili atomskoj razini. Pri tome procesom nazivamo svaku vremensku promjenu nekih fizičkih ili kemijskih veličina koje su uzrokovane generiranjem ili trošenjem tvari, energije ili količine gibanja. Te su veličine ujedno i zavisne varijable, odnosno veličine stanja. Bitni su sustavi koji sadrže neku tvar ili energiju te u kojima se odigrava proces. Dakle, u kemijskom inženjerstvu, matematički modeli se odnose na modeliranje procesnog prostora.

Granice procesnog prostora mogu biti stvarne, fizičke ili zamišljene, a procesni prostor može biti zatvoren ili otvoren s obzirom na izmjenu mase, energije i količine gibanja s okolinom. Također može biti homogeni ili heterogeni. U homogenim procesnim prostorima pretpostavlja se prisutnost jedne faze, dok je u heterogenim procesnim prostorima prisutno više faza. Veličine stanja su fizičke i kemijske intenzivne veličine koje određuju stanje ekstenzivnih veličina procesnog prostora i koje imaju određene kvantitativne vrijednosti. U kemijskom inženjerstvu te veličine su masa, množina i energija, pa su intenzivne veličine tlak, koncentracija itd. Sve vremenske i prostorne promjene veličina stanja iskazuju se kroz bilančne jednadžbe koje se izvode na temelju zakona o održavanju mase, energije i količine gibanja.¹⁶

Bitna značajka procesnog prostora na temelju koje se izvode matematički modeli u kemijskom inženjerstvu jest prisutnost kemijske reakcije ili nekog drugog biološkog ili fizičkog procesa na molekulskoj ili atomskoj razini. Za modele koji se primjenjuju u kemijskom inženjerstvu četiri su osnovne značajke:¹⁵

1. Prva se odnosi na činjenicu je li sustav zatvoren ili otvoren, tj. dolazi li do izmjene tvari i/ili energije i količine gibanja. Podjela se odnosi na izmjenu tvari kroz granice procesnog prostora.
2. Druga se odnosi na prisutnost procesa. U procesnom prostoru može se odvijati kemijska reakcija ili fizički proces na molekulskoj razini, ali ne nužno, primjer su modeli strujanja fluida.

3. Treća značajka se odnosi na zavisnost veličina stanja o vremenu, odnosno one mogu zavisiti ili ne zavisiti vremenu
4. Četvrta značajka odnosi se na zavisnost veličina stanja o procesnom prostoru, odnosno mogu biti zavisne ili ne zavisne o procesnim koordinatama.

Općenito, u modelima pojedinih procesa veličine stanja mogu biti zavisne istovremenu o jednoj, dvije, tri ili četiri spomenute značajke.

Tablicom 1 prikazane su konfiguracije grupirane u pet grupa s obzirom na broj značajki koje se mogu primijeniti za procesni prostor. Svaka značajka koja je uzeta u obzir pri postavljanju modela označena je sa „+” u tablici, dok je oznakom „-” označena značajka koja nije uzeta u obzir. Postoji ukupno 16 mogućih kombinacija značajki počevši od toga da se za neki procesni prostor može se pretpostaviti da ne postoji ni jedna navedena značajka (grupa A) pa sve do onih procesnih prostora u kojima se pretpostavljaju sve četiri značajke (grupa E). Također, neke značajke nisu moguće odnosno nemaju fizičkog smisla (B1, B4 i C5). Treba napomenuti da složenost modela raste porastom značajki.

Tablica 1. Podjela matematičkih modela s obzirom na osnovne četiri značajke.¹⁵

Oznaka grupe modela	značajka			
	zavisnost od vremena	zavisnost od prostora	izmjena tvari s okolinom	prisutnost procesa
A	-	-	-	-
B	1	+	-	-
	2	-	+	-
	3	-	-	+
	4	-	-	+
C	1	+	+	-
	2	+	-	+
	3	+	-	-
	4	-	+	+
	5	-	+	-
	6	-	-	+
D	1	+	+	+
	2	+	+	-
	3	+	-	+
	4	-	+	+
E	+	+	+	+

Postoji više grupa modela, međutim najsloženija grupa modela je grupa E, i njima se modelira najveći broj realnih procesa. U ovu grupu se svrstavaju nestacionarni procesi s raspodijeljenim veličinama stanja i parametrima unutar procesnog prostora. Postoji zavisnost o vremenu, o prostoru, postoji i kemijska reakcija, te dolazi do izmjene tvari.

1.3.1. Simulacija

Simulacija je eksperimentalna metoda koja omogućuje proučavanje stvarnog procesa pomoću njegovog modela na računalu. Simulacija se definira kao imitacija sustava uključujući njegove dinamičke procese modelom koji se može eksperimentirati. Provođa se onda kada bi rad na stvarnom objektu bio suviše zahtjevan, preskup, ili neetičan, kada stvarni sustav još ne postoji, kada je ponašanje stvarnoga sustava prebrzo (molekularne pojave) ili presporo (geološke promjene) za promatranje.¹⁷

Koncept simulacije definiran je na slijedeći način. Naime, sustav, postojeći ili još nepostojeći opisuje se modelom. Stanje sustava predstavljeno je stanjem modela koje je određeno varijablama stanja, a model reprezentira sustav sa željenom razinom aproksimacije. Izrada samog modela naziva se modeliranje, a model se zadaje simulacijskim jezikom. Nakon što se izradi model pristupa se simuliranju koje se odvija izvođenjem posebnog programa (simulatora) na računalu. Rad simulatora je upravljan modelom. Izvođenjem simulacije mogu se dobiti različiti podaci koji se mogu upotrijebiti u razne svrhe.

Skupine metoda koje se koriste kod simulacijskog modeliranja jesu:

1. Matematičko modeliranje - linearno, nelinearno, cjelobrojno programiranje, analitičko programiranje, Monte-Carlo simulacije (uključujući neizvjesnost, tj. slučajne varijable).
2. Diskretna simulacija - namijenjena razvoju modela koji detaljno opisuju strukturu sustava i njegove elemente. Opis se daje kroz tijek procesa, kapacitete resursa i ograničenja.
3. Sistemska dinamika (ili kontinuirana simulacija) - namijenjena modeliranju sustava s povratnom vezom, tj. sustava u kojima pojedini elementi mogu utjecati na same sebe preko lanca uzroka i posljedica. Pojedinačni događaji se udružuju u tijekomove, a time se omogućuje opis i analiza upravljanja radom sustava.¹⁸

1.3.2. Računalno modeliranje u korozijskom inženjerstvu

U korozijskom inženjerstvu računalno modeliranje primjenjuje se u svrhu:

- simulacije korozijskih procesa
- projektiranja sustava zaštite
- predviđanja životnog vijeka konstrukcija.

Pri tome modeliranje se primjenjuje na dvije razine:

- korisnika gotovih računalnih programa
- tvorca računalnih programa.

Razumijevanje korozijskih pojava značajno je ubrzano 40-tih godina prošloga stoljeća kada su termodinamički i kinetički aspekti korozijskoga procesa iskazani eksplicitno u obliku dva osnovna modela:

- potencijal-pH dijagram - termodinamički model zasnovan na eksplicitnom matematičkom izrazu s poznatim parametrima za idealizirane sustave – Nernstovoj jednadžbi,

- teorija mješovitih potencijala - kinetički model zasnovan na eksplicitnom nelinearnom matematičkom izrazu i parametrima karakterističnim za realni sustav.

Određivanje parametara zahtjeva prilagodbu modela eksperimentalnim podacima.

Modeliranje u kemijskom inženjerstvu odnosi se na modeliranje procesa na granici faza i na modeliranje stanja u elektrolitu.

Korozijski modeli mogu se podijeliti na:

- atomistički modeli - metode molekularnog modeliranja kao što je molekularna mehanika, semiempirijske metode, DFT metoda (teorija funkcionala gustoće, engl. *Density Functional Theory*)

- mehanistički modeli - rješavanje diferencijalnih jednadžbi i dugih neeksplicitnih matematičkih izraza numeričkim metodama.

Modeli za izračunavanje brzine korozije u sustavima za proizvodnju nafte i plina u širokoj su industrijskoj upotrebi. Primjer su modeli Multicorp (pretežno mehanistički), Hydrocorr, Honeywell/Intercorr Predict 7.1 (poluempirijski) i pretežno empirijski NORSOK M-506. Cilj je smanjenje brzine korozije dodatkom inhibitora ili primjenom korozijski otpornijeg materijala na osnovu brzine korozije dobivene programom.

U modelima računalnog elektromagnetizma primjenjuju se metoda konačnih razlika, metoda konačnih elemenata i metoda graničnih elemenata (npr. Beasy, Elsyca,

SeaCorr) u svrhu modeliranja sustava katodne zaštite i galvanske korozije. Također dostupni su modeli procjene rizika, kao i na znanju zasnovani modeli (ekspertni sustavi i umjetne neuronske mreže).¹⁰

U ovom radu korištena je programska podrška za predviđanje korozije FREECORP™ 2.0.

1.4. FREECORP™ 2.0

FREECORP™ 2.0 je programska podrška koju je razvio *Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University*. Ona je zasnovana na mehanističkom modelu za izračunavanje brzine korozije ugljičnog čelika u sustavima za proizvodnju nafte i plina uz prisustvo CO₂, H₂S, organskih kiselina i/ili O₂.

U modelu je korišteno je objektno orijentirano programiranje (OOP). Ključni koncepti objektno orijentiranog programskog jezika su baziranost na objektima i klasama, podržavanje nasljeđivanja i podržavanje polimorfizma. U OOP-u kreirani objekti se modeliraju prema uzoru stvari iz stvarnog svijeta, imaju svoje stanje i ponašanje. Objekt održava svoje stanje u jednoj ili više varijabli. Varijable su informacije nazvane po jedinstvenom identifikatoru. Varijable provode svoje ponašanje pomoću metoda. Metode su funkcije koje su povezane s objektom, pa se stoga objekt može definirati kao skup varijabli i srodnih metoda. Objekt je također poznat kao instanca određene klase što varijable objekta čini i varijablama instance. Program koji se izvršava može sadržavati više objekata neke klase. Svaki od tih objekata sadržavat će i vlastite varijable i svaki objekt može imati različite vrijednosti spremljene u vlastitim varijablama. Pri izvršavanju programa, objekti međusobno komuniciraju, slanjem poruka jednim drugima bez poznavanja detalja o međusobnim podacima. Dovoljno im je znati samo vrstu primljene poruke te vrstu povratnog odgovora objekta.²⁰

FREECORP™ 2.0 programskom podrškom se analizira korozijski proces, tj. ukupnost zbivanja u korozijskome sustavu koja uvjetuju korozijski učinak (promjena sastava, izgleda ili uporabnih svojstava metalnoga predmeta prouzročena korozijom). Glavne značajke programa su: predviđanje brzine opće korozije čelika u prisustvu CO₂, H₂S, organskih kiselina i/ili O₂, simulacija rasta sloja željezova(II) karbonata i željezova(II) sulfida, kvantitativno određivanje doprinosa različitih korozijskih vrsta korozijskom procesu i identifikacija dominantne korozijske vrste, razlikovanje CO₂/H₂S dominantnog korozijskog procesa, prikaz rezultata polarizacijskim krivuljama za CO₂ dominantne procese ili prikaz koncentracijskog profila H₂S u funkciji udaljenosti od površine čelika za H₂S dominantne procese, mogućnost modificiranja postupka računanja dodavanjem ili uklanjanjem reakcija te određivanje utjecaja jedne ili više reakcija na proces korozije pri različitim uvjetima rada sustava.

Ograničenja korištene verzije modela su navedena u nastavku:

- Ovaj model predviđa brzinu korozija temeljem uvjeta u točki na površini metala, a točnost predviđanja ovisi o pouzdanosti parametara danih modelom.
- U modelu nije uključen višefazni protok fluida. Međutim, OOP-om modela može povezati postojeći korozijski modul s dinamičkim simulatorima višefaznih strujanja, kao što je *OLGA Dynamic Multiphase Flow Simulator*, ANSYS FLUENT itd.
- Model predviđa samo opću koroziju.

FREECORP™ 2.0 omogućava dvije simulacije korozijskih procesa i predviđanje brzine korozije:

- U prvom simulaciji otopina elektrolita je idealna otopina u kojoj nema međusobnog utjecaja jednih iona na druge; nastajanje zaštitnih sloja korozijskih produkata na površini metala je zanemareno.
- U drugoj simulaciji odstupanje elektrolitnih otopina od idealnog ponašanja je uzrokovano uzajamnim djelovanjem suprotno nabijenih iona te nastankom zaštitnih slojeva korozijskih produkata na površini metala.

Kako je već navedeno FREECORP™ 2.0 je mehanistički model stoga će u daljnjem tekstu biti dan kratak pregled mehanizama reakcija na kojima se temelji. Detaljne informacije o procesu korozije mogu se naći u izvornim radovima.

1.4.1. Korozija u prisustvu CO_2/CH_3COOH

Teorijske osnove i jednačbe korištene u FREECORP™ 2.0 modelu preuzete su iz različitih relevantnih publikacija. Kako bi se razumjeli korozijski procesi opisani modelom u daljnjem tekstu dan je kratak pregled mehanizama reakcija na kojima se temelji.²¹⁻²³

Korozija koju uzrokuje CO_2 predstavlja veliki problem u naftovodima i plinovodima. Često se naziva i „slatka” korozija. To je složen proces u kojem se istovremeno odvija niz kemijskih, elektrokemijskih reakcija i procesa prijenosa.

- Kemijske reakcije:

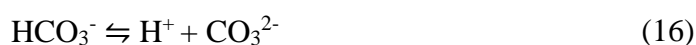
U vodenoj fazi odvijaju se različite kemijske reakcije uzrokovane prisutnošću ugljikova dioksida. CO₂ je topljiv u vodi:²⁴



Hidratacijom CO₂(aq) nastaje slaba nestabilna ugljična kiselina, H₂CO₃:¹⁷



Ugljična kiselina može djelomično disocirati u dva stupnja, pri čemu nastaju bikarbonatni i karbonatni ioni:²⁴



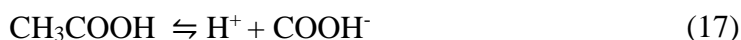
Reakcije disocijacije (15) i (16) odvijaju se mnogo brže nego li druge simultane reakcije u sustavu. Reakcija otapanja CO₂ (13) i osobito reakcija hidratacije CO₂ (14) znatno su sporije reakcije (kontroliraju ukupnu brzinu) te mogu dovesti do lokalne neravnoteže.

Fluidi koji se prenose naftnim i plinskim cjevovodima su višefazni, sadrže naftu, vodenu fazu (slana voda) i plinsku fazu. Organske kiseline, osobito one koje imaju malu molekulska masu primarno su pronađene u vodenoj fazi i mogu uzrokovati koroziju cjevovoda od niskougljičnog čelika. Eksperimentalno je utvrđeno da sve organske kiseline male molekulske mase imaju sličnu korozivnost, a octena kiselina (CH₃COOH) kao najzastupljenija organska kiselina ove vrste u slanoj vodi može se smatrati predstavnikom ovih organskih spojeva.

CH₃COOH je slaba, hlapiva kiselina, što predstavlja glavni problem korozije gornje stijenke cijevi (engl. *top of the line corrosion*, TLC). Naime, za sustave kojima dominira CO₂, korozija gornje stijenke cijevi ograničena je količinom željeza koje se može otopiti u vodi koja se kondenzira na tom dijelu cjevovoda. Međutim, kada je u

plinskoj fazi osim CO₂ prisutna i octena kiselina topivost željeza u kondenziranoj vodi se povećava, što za posljedicu ima povećanje korozije gornje stijenke cijevi.²⁵

Octena kiselina u vodenoj fazi se djelomično disocira na H⁺ i COOH⁻ ione, što je prikazano reakcijom (17). U usporedbi s H₂CO₃, octena kiselina je jača kiselina pa ako su obje kiseline prisutne u približno istoj koncentraciji octena kiselina predstavlja glavni izvor H⁺ iona.²⁴



U temperaturnom području od 20 °C do 100 °C, CH₃COOH se uglavnom nalazi u vodenoj fazi (aq), stoga CH₃COOH u plinovitoj fazi ne utječe u velikoj mjeri na koroziju uzrokovanu CH₃COOH kiselinom, osim u slučaju TLC-a. Navedeno se razlikuje od korozije u prisutnosti CO₂ gdje CO₂ u plinovitom stanju kontrolira količinu H₂CO₃ u tekućoj fazi i stoga određuje brzinu korozije.

Druga vrlo važna kemijska reakcija je nastajanje željezova(II) karbonata u uvjetima kada koncentracije iona željeza i karbonat iona prelaze granicu topljivosti željezova(II) karbonata:²⁴



Ovo je heterogena reakcija kod koje se nukleacija čvrstog željezova(II) karbonata odvija pretežno na površini čelika ili unutar pora prisutnog površinskog filma. Taloženje FeCO₃(s) ima značajnu ulogu u procesu korozije jer sloj FeCO₃(s) može povećati otpor prijenosu korozivnih tvari, kao i smanjiti raspoloživu površinu čelika izloženu korozivnom mediju. Također, pri protoku fluida kroz cjevovod dijelovi FeCO₃ sloja mogu biti uklonjeni. Kod visokih brzina protoka dolazi i do pojave erozijske korozije. U većini slučajeva, brzina korozije uz prisutnost CO₂ je u velikoj mjeri kontrolirana prisutnošću FeCO₃(s) sloja.

Kao korozijski produkti, ovisno o temperaturi i parcijalnom tlaku CO₂, osim FeCO₃ mogu nastati i magnetit (Fe₃O₄) i hematit (Fe₂O₃). Korozijski sloj se sastoji i od cementita (Fe₃C). Cementit nije korozijski produkt u klasičnom smislu, jer je on prisutan u leguri kao produkt reakcije dijela željeza s ugljikom. On predstavlja „kostur“ metala koji ostaje nakon korozijskog procesa, odnosno prvotnog otapanja

ferita (α -Fe). Fe_3C filmovi su jako porozni i nemaju zaštitna svojstva. Prisutnost Fe_3C u površinskom filmu povećava brzinu korozije tako što selektivno povećava brzinu katodne reakcije (galvanski efekt). Pri određenim uvjetima, veće brzine protoka mogu smanjiti brzinu korozije uklanjanjem Fe_3C filma.

Zaštitno djelovanje površinskog sloja ovisi o sastavu, mikrostrukturi i procesu dobivanja legure i o radnim uvjetima (pH, parcijalnom tlaku CO_2 i temperaturi).²⁶ Čelici mogu imati različite mikrostrukture, ovisno o kemijskom sastavu i procesu proizvodnje. Zbog toga imaju različite mikrostrukturalne komponente (ferit, perlit, bainit, martensit), koje ne utječu samo na mehanička svojstva već i na korozijsku otpornost materijala. Porastom pH smanjuje se topljivost FeCO_3 , tj. raste mogućnost stvaranja zaštitnog filma. Snižava se i brzina korozije, zbog smanjene koncentracije H^+ iona i smanjene brzine reakcije redukcije vodika. Veći parcijalni tlak CO_2 povećava brzinu korozije zbog smanjenja pH i povećane brzine reakcije redukcije H_2CO_3 . Viša temperatura povećava brzinu korozije, zbog porasta brzine elektrokemijskih i kemijskih reakcija. Brzine taloženja također rastu te se zaštitni film lakše stvara na višim temperaturama.²⁶

- Elektrokemijske reakcije:

Za koroziju u prisustvu CO_2 , utvrđeno je nekoliko elektrokemijskih reakcija koje doprinose ukupnoj brzini korozije niskougljičnog čelika.

Dominantna anodna reakcija je reakcija otapanje željeza (19).



Ova se reakcija odvija mehanizmom u više koraka na koje pH i koncentracija CO_2 imaju mali utjecaj. U uvjetima pri kojima se odvija korozija uz CO_2 , npr. u otopinama pri $\text{pH} > 4$, ovisnost o pH se smanjuje. Stoga se u praktične svrhe ova reakcija može smatrati neovisnom o pH. Pri korozijskom potencijalu i do iznad 200 mV, ova reakcija je kontrolirana prijenosom naboja, pa se elektrokemijsko ponašanje može opisati pomoću Tafelove jednadžbe:²⁷

$$\eta = a + b * \log i \quad (20)$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 \quad (21)$$

$$a_k = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \log i \quad (22)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (23)$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (24)$$

i – gustoća struje, A/m²;

i_0 – gustoća struje izmjene;

η – prenapon;

a_a – vrijednost odsječka anodnog Tafelovog pravca;

a_k – vrijednost odsječka katodnog Tafelovog pravca;

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca;

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca.

Redukcija vodikovog iona, H⁺, je osnovni katodni proces:²⁷

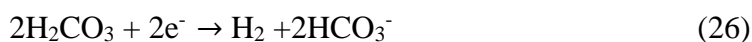


Reakcija je određena brzinom prijenosa H⁺ iona iz otopine do čelične površine kroz tanki granični sloj uz metalnu površinu i kroz FeCO₃ (s) sloj, ako postoji.

Eksperimentalno su potvrđene znatno veće brzine korozije u sustavima s CO₂, nego li u otopinama jakih kiselina pri istim vrijednostima pH. Naime, disocijacijom H₂CO₃ nastaju dodatne količine H⁺ ioni koji se adsorbiraju na površinu čelika gdje se reduciraju prema reakciji (25).

Također, H₂CO₃ se može adsorbirati na površinu čelika te se direktno reducirati prema reakciji (26). Ova reakcija predstavlja alternativni put za katodnu reakciju

razvijanja vodika budući da se zbrajanjem reakcija (15) i (20) dobiva reakcija (26). Razlika je samo u redosljedu kojim se ove reakcije odvijaju.²⁷



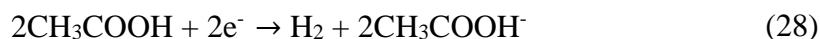
Brzina ove dodatne reakcije dobivanja vodika, zbog prisutnosti CO₂ uglavnom je kontrolirana sporom reakcijom hidratacije CO₂ (14) i funkcija je koncentracije H₂CO₃ koja izravno ovisi o parcijalnom tlaku CO₂.

Iako kisik nije uobičajena korozivna vrsta u naftnim i plinskim cjevovodima, on može dospjeti u sustav oštećenjem cijevi ili nepotpunom oksidacijom vodenih otopina koje se ubrizgavaju u sustav. Kisik može pridonijeti procesu korozije čelika reakcijom redukcije kisika čija brzina ovisi o brzini prijenosa kisika do površine čelika, što je prikazano u nastavku reakcijom:²⁷



Octena kiselina i to u svom nedisociranom obliku uzrokuje koroziju niskougličnog čelika. Korozija u prisustvu ove organske kiseline osobito je izražena pri nižim pH vrijednostima i pri visokim temperatura, jer pri tim uvjetima nastaje octena kiselina prema reakciji (17).

Također, kao slaba i djelomično disocirana kiselina, CH₃COOH predstavlja dodatan izvor H⁺ iona, koji se zatim adsorbiraju na površinu čelika i reduciraju se na katodi prema reakciji (20). Također, moguća je adsorpcija molekule CH₃COOH na površinu čelika, a potom i redukcija CH₃COOH prema reakciji (28).²⁷



Vodik se također može dobiti i redukcijom vode:¹⁸



Uspoređujući ovu reakciju dobivanja vodika s prethodno navedenim katodnim reakcijama, ova reakcija je sporija i u prisustvu CO₂ može se zanemariti. Međutim, pri uvjetima poput niskog parcijalnog tlaka CO₂ ($p\text{CO}_2 \ll 0,1$ bar) i visokog pH (pH > 6), ova reakcija postaje značajna i može pridonijeti cjelokupnom procesu korozije te je stoga uvrštena u model.

- Prijenos tvari:

Elektrokemijske reakcije su heterogene kemijske reakcije i odvijaju se na samoj granici faza čvrsto/kapljevina pri čemu obuhvaćaju sve pojave karakteristične za heterogene procese. Prijenos tvari se javlja kao direktna posljedica reakcija prijelaza naboja. Prijelaz naboja se odvija na dvo-dimenzionalnom kontaktu čvrsto kapljevina, a reaktanti i produkti su raspodijeljeni u tro-dimenzionalnoj otopini. Budući da će brzina elektrokemijske reakcije, pa prema tome i vrijeme potrebno za provođenje određenog elektrokemijskog procesa, ovisiti o brzini dopreme elektroaktivne tvari do površine elektrode, neophodno je u elektrokemijskom sustavu postići što veći prijenos tvari. Ukoliko je prijenos tvari najsporiji stupanj u reakciji onda će i brzina ukupne elektrokemijske reakcije ovisiti o brzini prijenosa tvari i u tom slučaju elektrokemijska reakcija je kontrolirana prijenosom tvari. Postoje tri načina prijenosa tvari u otopinama. Konvekcija je prijenos tvari uslijed djelovanja mehaničke sile na otopinu, difuzija je prijenos tvari uslijed razlike u kemijskim potencijalima između dva mjesta u otopini, a migracija je putovanje električki nabijenih čestica u električnom polju. Za razliku od konvekcije kod koje količina prenesene tvari ovisi samo o njoj koncentraciji i hidrodinamičnim uvjetima, prijenos tvari difuzijom i migracijom ovisi i o prirodi tvari (veličina, struktura, naboj) i o otopini u kojoj se nalaze (viskoznost, gustoća).

S obzirom na navedeno, u modelu je uvršten i prijenos tvari kako bi se dobio cjelokupan opis korozije.²⁷

1.4.1.1. Jednadžbe za izračunavanje brzine korozije u prisustvu CO₂/CH₃COOH

Brzina korozije u prisustvu CO₂ i CH₃COOH može se izračunati na temelju gustoće anodne struje ili gustoće katodne struje:²⁷

$$CR = \frac{i_a \cdot M_{w,Fe}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (30)$$

gdje su:

CR – brzina korozije

i_a – gustoća anodna struje, A/m^2 ;

$M_{w, Fe}$ – atomska masa željeza, kg/mol ;

ρ_{Fe} – gustoća željeza, kg/mol ;

n – broj elektrona;

F – Faradayeva konstanta.

Gustoća anodna struje:²⁷

$$i_{a,Fe} = i_{o,Fe} \times 10^{\frac{E_{corr} - E_{rev,Fe}}{b_{Fe}}} \quad (31)$$

gdje su:

$i_{a,Fe}$ – gustoća struje oksidacije željeza, A/m^2 ;

$i_{o,Fe}$ – gustoća struje izmjene oksidacije željeza, A/m^2 ;

E – korozijski potencijal, V ;

$E_{rev,Fe}$ – reverzibilan potencijal oksidacije željeza, V ;

b_{Fe} – nagib Tafelovog pravca oksidacije željeza, V .

Gustoća katodna struje je dana sljedećim izrazom:²⁷

$$\frac{1}{i_c} = \frac{1}{i_{ct}} + \frac{1}{i_{lim}} \quad (32)$$

gdje su:

i_c – gustoća katodne struje, A/m^2 ;

i_{ct} – komponenta gustoće struje prijenosa naboja, A/m^2 ;

i_{lim} – granična gustoća struje, A/m^2 .

Gustoća prijenosa naboja katodne reakcije može se izračunati prema sljedećem izrazu:²⁷

$$i_{ct} = i_o \times 10^{\frac{E_{rev} - E_{corr}}{b}} \cdot \eta_{FeCO_3} \cdot \eta_{FeS} \quad (33)$$

gdje je:

i_o – gustoća katodne struje izmjene, A/m²;

E_{rev} – reverzni potencijal katodne reakcije, V;

b – nagib Tafelovog pravca katodne reakcije, V;

$\eta_{FeCO_3}, \eta_{FeS}$ – konstante proporcionalnosti ovisne o nastanku FeCO₃ i FeS filma.

Većina katodnih reakcija ovise o brzini prijenosa tvari, a granična gustoća struje se može izračunati prema izrazu:²⁷

$$i_{lim}^d = \eta_{FeCO_3} \cdot \eta_{FeS} \cdot k_m F c_j \quad (341)$$

gdje je:

k_m – koeficijent elektroaktivnog prijenosa tvari, m/s;

c_j – koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, mol/m³;

Međutim, brzina redukcija ugljične kiseline određena je sporom reakcijom hidratacije CO₂, kao što je prikazano reakcijom (14). Stoga se granična gustoća struje ove reakcije računa se prema izrazu:²⁷

$$i_{lim, H_2CO_3}^r = F c_{CO_2} (\eta_{FeCO_3} \cdot \eta_{FeS} \times D_{H_2CO_3} K_{hyd} k_{hyd}^f)^{0.5} f \quad (35)$$

gdje je:

c_{CO_2} – koncentracija CO₂ u otopini, mol/m³;

$D_{H_2CO_3}$ – koeficijent difuzije H₂CO₃ u vodi, m²/s;

k_{m, H_2CO_3} – koeficijent prijenosa tvari za H₂CO₃, m/s;

K_{hyd} – konstanta ravnoteže brzina reakcije hidratacije CO₂;

k_{hyd}^f – konstanta brzina reakcije hidratacije CO₂;

f – faktor prijenosa za reakciju hidrataciju CO₂, koji je zadan izrazom:

$$f = \frac{1 + e^{-2\delta_m/\delta_r}}{1 - e^{-2\delta_m/\delta_r}} \quad (36)$$

Gdje je δ_m prijenos tvari, a δ_r debljina reakcijskog sloja koji se mogu izračunati prema jednadžbama:

$$\delta_m = \frac{D_{H_2CO_3}}{k_{m,H_2CO_3}} \quad (36a)$$

$$\delta_r = \sqrt{\frac{D_{H_2CO_3} \cdot K_{hyd}}{k_{hyd}^f}} \quad (36b)$$

Korozijski potencijal, E_{corr} , može se izračunati iz ravnotežnog naboja na površini čelika.²⁷

$$\sum_1^{na} i_a = \sum_1^{nc} i_c \quad (37)$$

gdje je:

i_a, i_c – gustoća anodne struje, odnosno gustoća katodne struje, A/m²;

n_a, n_c – ukupan broj anodnih, odnosno katodnih reakcija.

Nakon određivanja korozijskog potencijala, gustoća korozijske struje može se izračunati koristeći izraz (31) budući da je oksidacija željeza jedina anodna reakcija koja je uključena u proces korozije, iako je broj katodnih reakcija promjenjiv, ovisno o korozivnom okruženju.

1.4.2. Korozija u prisustvu H₂S

Korozija niskougljičnog čelika u prisustvu H₂S odvija se uglavnom prema reakciji:²⁷



U ovom modelu koristi se mehanizam korozije niskougljičnog čelika u prisustvu H₂S koji su predložili Sun i suradnici.²³ Naime, prema njihovoj teoriji H₂S se apsorbira na površinu čelika i vrlo brzo reagira sa željezom pri čemu nastaje vrlo tanak (<< 1μm), gust i zaštitni nestehiometrijski sloj tetragonskog željezova-sulfida, tzv. makinavit. Zbog svoje kompaktnosti, ovaj sloj koči daljnju koroziju, jer sprečava izravne sudare molekula reaktanata iz okoline s atomima na površini metala. Molekule tih reaktanata ili atoma metala moraju tada prolaziti kroz srednji sloj produkta korozije da bi proces mogao dalje teći. Time se prijenos reaktanata do mjesta reakcije stalno usporava u odnosu prema početnom stanju kada je površina metala bila u neposrednom dodiru s agresivnom okolinom što uvjetuje smanjenje brzine procesa korozije. Jedan je od uvjeta za kompaktnost sloja da omjer volumena korozijskog produkta V_{kp} i volumena korodiranog metala V_m mora biti jednak ili veći od jedan. Taj kvocijent naziva se (PB) Pilling- Bedworthovim omjerom, a određen je jednadžbom:²⁹

$$PB = \frac{V_{KP}}{V_m} = \frac{M_{KP} \cdot \rho_m}{x \cdot Mm \cdot \rho_{KP}} \quad (39)$$

gdje je:

M_{kp}- molarna masa produkta

ρ_{kp} –njegova gustoća

Mm- molarna masa metala

ρ_m –gustoća metala

x – broj atoma u molekuli produkta korozije.

Naime, samo kada je volumen produkta korozije jednak ili veći od volumena metala koji je korodirao. tada ovaj produkt može pokriti korodiranu plohu i prijanjati uz nju, u protivnom se u njemu pojavljuju visoke vlačne napetosti koje ga pretvaraju u prah.

Ukoliko je PB previsok dolazi do bujanja produkta korozije na metalu uz visoke tlačne napetosti. Posljedica je toga mjestimično odvajanje produkta od metala uz pojavu pukotina uz mogućnost ljuštenja ili drobljenja.²⁹

Vremenom se makinavit može transformirati u druge oblike željezova(II)sulfida, poput pirita koji se može taložiti.

Ovdje opisan mehanizam nije jedini način na koji se može odviti korozija čelika u prisustvu H₂S, međutim verzija modela koja je korištena u ovom radu uzima je kao jedinu. Prema navedenom, korozija H₂S je u velikoj mjeri ograničena brzinom kretanja korozivnih vrsta kroz slojeve željezova-sulfida koji su prisutni na površini čelika. Stoga se u ovom modelu korozija u prisustvu H₂S smatra pod kontrolom prijenosa tvari. Uz to, pretpostavlja se da prisutnost slojeva makinavita utječe na sličan način i na bilo koje druge korozivne vrste kao što su CO₂ i organske kiseline.²⁷ Kombinacija H₂S i CO₂ čini puno agresivniji medij nego samo H₂S i često je uzrok korozije u priključnim i otpremnim plinovodima i naftovodima. Naime, H₂S i CO₂ djeluju sinergistički na povećanje brzine korozije.

Od tri navedena plina koji mogu biti otopljeni u vodi pri transportu fluida naftnim i plinskim cjevovodima kisik je daleko najštetniji. Može uzrokovati jaku koroziju pri vrlo niskim koncentracijama (< 1,0 ppm), te značajno povećati korozivnost CO₂ i H₂S. U cjevovode i proizvodnu opremu može dospjeti ubrizgavanjem vode, ali može dospjeti i preko kontakta sa zrakom kroz slučajne pukotine ili planiranim izlaganjem atmosferi. Topljivost kisika u vodi ovisi o tlaku, temperaturi i sadržaju klorida. Manje je topljiv u slanoj nego u čistoj vodi. Ubrzava koroziju jer je jaki oksidirajući agens i uglavnom uzrokuje jamičastu koroziju. Ako voda sadrži dovoljno O₂ može doći do oksidacije Fe²⁺ u Fe³⁺ ion, prije nego Fe²⁺ ioni difundiraju s površine metala u otopinu. U tom slučaju na površini se stvara zaštitni Fe(OH)₃.

1.4.2.1. Jednadžbe za izračunavanje brzine korozije u prisustvu H₂S

Izračunavanje brzine korozije u prisustvu H₂S u FREECORPTM 2.0 modelu temelji se na pretpostavci da je korozija kontrolirana prijenosom tvari. Fluks tvari kroz granični sloj te kroz sloj makinavita može se izračunati kao:²⁷

$$Flux_{H_2S} = k_{m(H_2S)}(c_{H_2S} - c_{o(H_2S)}) \quad (40)$$

$$Flux_{H_2S} = \frac{D_{H_2S}\varepsilon\psi}{\delta_{oS}}(c_{o(H_2S)} - c_{i(H_2S)}) \quad (41)$$

$$Flux_{H_2S} = A_{H_2S} \ln \left(\frac{c_{i(H_2S)}}{c_{s(H_2S)}} \right) \quad (42)$$

U stacionarnom stanju fluksevi tvari kroz različite slojeve su jednaki i ekvivalentni brzini korozije, stoga se brzina korozije uzrokovana s H₂S može dobiti izjednačavanjem jednadžbi od (40) do (42), te je konačan izraz za brzinu korozije:²⁷

$$CR_{H_2S} = A_{H_2S} \ln \frac{c_{b,H_2S} - Flux_{H_2S} \left(\frac{\delta_{oS}}{D_{H_2S}\varepsilon\psi} + \frac{1}{k_{m,H_2S}} \right)}{c_{s,H_2S}} \quad (43)$$

gdje je:

CR_{H_2S} – brzina korozije uzrokovana H₂S, mol/(m²s);

k_{m,H_2S} – konstanta prijenosa H₂S u vodenom graničnom sloju, m/s;

D_{H_2S} – koeficijent difuzije H₂S u vodi;

ε, ψ – deformacija i poroznost sloja makinavita;

δ_{oS} – debljina vanjskog filma, m;

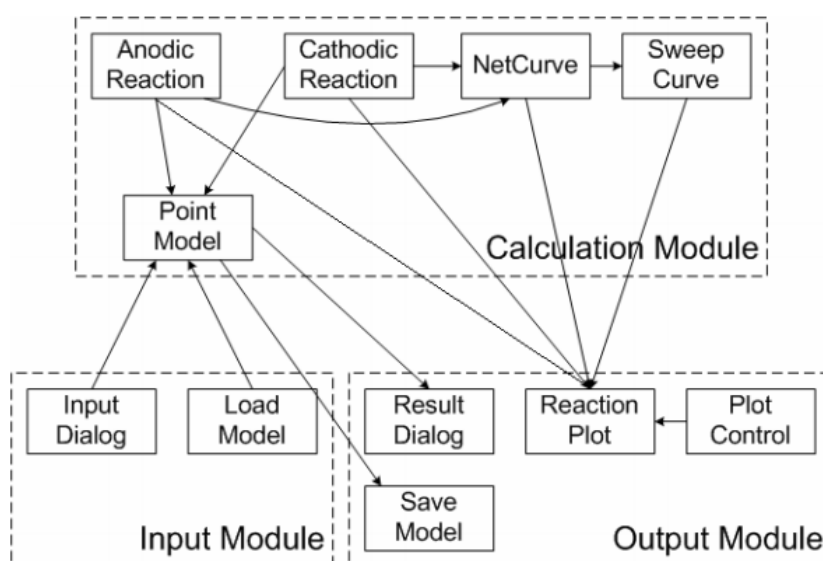
c_{b,H_2S}, c_{s,H_2S} – koncentracije H₂S u otopini, odnosno na površini čelika, mol/m³;

A_{H_2S} – konstanta difuzije za čvrsto stanje.

U prisustvu H₂S, korozija drugih vrsta kao što su H⁺, H₂CO₃, CH₃COOH i dr. je limitirana prijenosom tvari kroz granični sloj makinavita i graničnog sloj otopine. Brzine korozije uzrokovane tim korozivnim vrstama se računaju kao i za H₂S prema jednadžbi (43) koristeći pri tome vrijednosti fizikalnih veličina za pojedinu korozivnu vrstu.

1.4.3. Provedba modela

FREECORP™ 2.0 model je dostupan u obliku datoteka za Microsoft Excel program što omogućuju korisnicima jednostavan unos ulaznih podataka i mnogobrojne mogućnosti analiziranja podataka. Kako je već navedeno u općem dijelu u FREECORP™ 2.0 modelu korišteno je objektno orijentirano programiranje. Kod korozije u prisustvu CO₂ glavni izračuni predstavljaju objekte koji su odvojeni od grafičkog korisničkog sučelja (GUI) i mogu se implementirati u bilo koji vanjski specijalni program. Arhitektura modela prikazana je slikom 13.



Slika 13. Shema modela²⁸

Jedna od glavnih karakteristika modela je mogućnost određivanja doprinosa pojedine korozijske vrste ukupnoj brzini korozijskog procesa. Doprinos se izražava u postotcima, a izračunava se na temelju brzine katodne reakcije za elektrokemijski proces (kao što je kod korozije u prisustvu CO₂) ili brzine protoka korozivnih vrsta za korozije u prisustvu H₂S. Ova značajka omogućava korisniku utvrđivanja glavne korozijske vrste i olakšava analizu korozijskog procesa.

Mehanizam korozije može se dodatno istraživati pomoću krivulja koje dobivamo modelom. Za elektrokemijske procese, polarizacijske krivulje su rezultat individualnih elektrokemijskih reakcija, ukupnih anodnih i katodnih reakcija. Svaka krivulja može biti označena i vidljiva, ili uklonjena ukoliko je potreban bolji prikaz neke druge krivulje. Za korozije u prisustvu H₂S, najveći utjecaj na koroziju ima

prijenos tvari, zbog toga je dan je koncentracijski profil H_2S kao funkcija udaljenosti od površine čelika. Uspoređujući koncentracijski gradijent kroz različite slojeve, tj. unutarnji sloj makinavita, vanjski poroznu sloj makinavita i graničnog sloj otopine može se odrediti koji sloj pruža najveći otpor prijenosu tvari.

Model također omogućava modificiranje postupka računanja dodavanjem ili uklanjanjem reakcija te određivanje utjecaja jedne ili više reakcija na proces korozije pri različitim uvjetima rada sustava. U jednom proračunu može biti maksimalno 10 anodnih i 10 katodnih reakcija.²⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Pomoću FREECORP™ 2.0 programske podrške određena je brzina korozije cijevi od niskougličnog čelika u vodenoj otopini u prisustvu CO₂, CO₂/CH₃COOH i u prisustvu CO₂/H₂S.

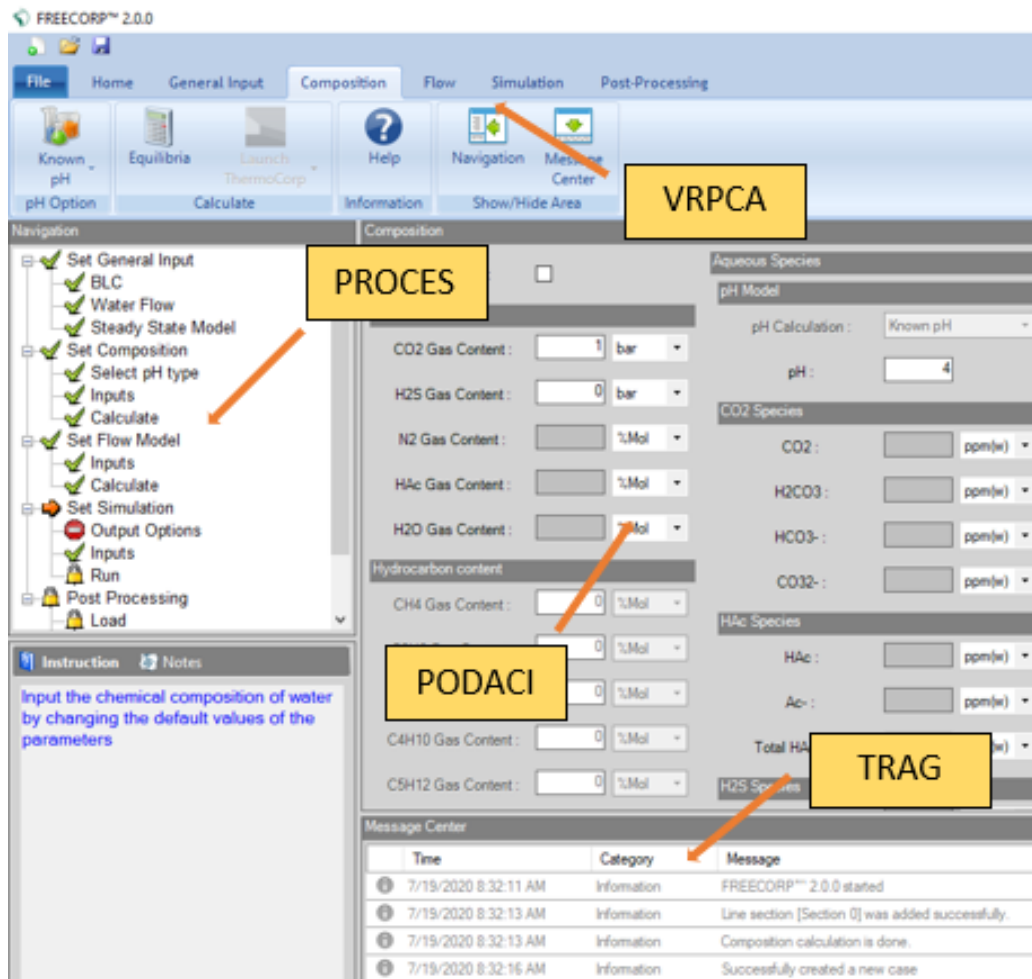
Glavni parametri ispitivanog sustava su temperatura, tlak, promjer cijevi i brzina strujanja vodene otopine. Parametri vodene otopine su pH i sadržaj ugljikovog dioksida, koncentracija Fe²⁺ iona, sumporovodika, octene kiseline i kisika. Također, model pruža mogućnost unosa ukupnog vremena procesa korozije. Na temelju određenih ulaznih parametara, model izračunava brzinu opće korozije i određuje doprinos korozivnih vrsta ukupnoj brzini.

Raspon vrijednosti ulaznih parametara određen je modelom. Unos vrijednosti izvan zadanih raspona je dopušten, ali točnost rezultata nije pouzdana. Pregled parametara i raspon njihovih dopuštenih vrijednosti su navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti ulaznih parametara FREECORP™ 2.0 modela

Temperatura, °C	1 - 120
Promjer cijevi, m	0,01 - 1
Brzina strujanja vodene otopine, m/s	0,001 - 20
Fe ²⁺ , ppm	0 - 100
CH ₃ COOH, ppm	0 - 1000
pH	3 - 7
O ₂ , ppm	0 - 10000
H ₂ S, bar	Suma parcijalnih tlakova ne smije biti veća od ukupnog tlaka
CO ₂ , bar	

Korisničko sučelje FREECORP™ 2.0 modela je izgrađeno slijedeći stil vrpce Microsoft Office-a. Sučelje je razdvojeno na četiri područja: područje vrpce, procesa, podataka i traga (slika 14).



Slika 14. Područja FREECORP™ 2.0 modela

Vrpca sadrži naredbe koji aktiviraju općenite akcije na modelima, područje procesa pokazuju korake za stvaranje korozivnog modela te prikazuje status svakog modela. Podatkovno područje prikazuje parametre u skupinama, grafikonima, tablicama i raznim drugim izlaznim elementima. Na kraju se u područje traga prikazuju upozorenja i pogreške u korozivskom modeliranju.

2.1. Korisnički unos

U FREECORP™ 2.0 modelu, koriste se različite vrste ulaznih veličina. Ulazne veličine zadaje korisnik, a izlazne veličine računa model na temelju korisnikovog unosa. Ulazi se obično grupiraju u skupinama parametara. Primjer (slika 15a) je skupina ulaza naziva sadržaj plina koji uključuju sadržaj plina CO₂ i H₂S. Ova dva parametra su ulazni parametri, dok su tri parametra izlazne veličine (sadržaj plina N₂, CH₃COOH i H₂O). Također, obzirom da je FREECORP model u razvoju, neki parametri još uvijek nisu dostupni te su u modelu istaknuti sivim obojenjem (slika 15b).

Slika 15. (a) Prikaz ulaznih i izlaznih veličina; (b) prikaz nedostupnih veličina u FREECORP™ 2.0

Svaki parametar ima i mogućnost ikone „alati“, koja se prikazuje zadržavanjem miša na željenom parametru (slika 16).

Slika 16. Prikaz ikone „alati“

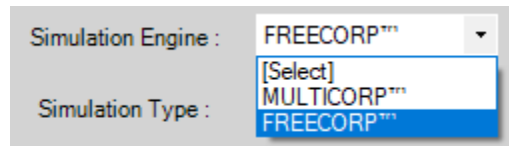
2.1.1. Ulazni parametri

Parametri – Većina ulaznih i izlaznih veličina prikazana je kao parametar. Svaka od njih sadrži naziv parametra, okvir za unos numeričkih vrijednosti i okvir s padajućim popisom za odabir unaprijed definirane mjerne jedinice.



Slika 17. Prikaz ulaznih parametara s mjernim jedinicama

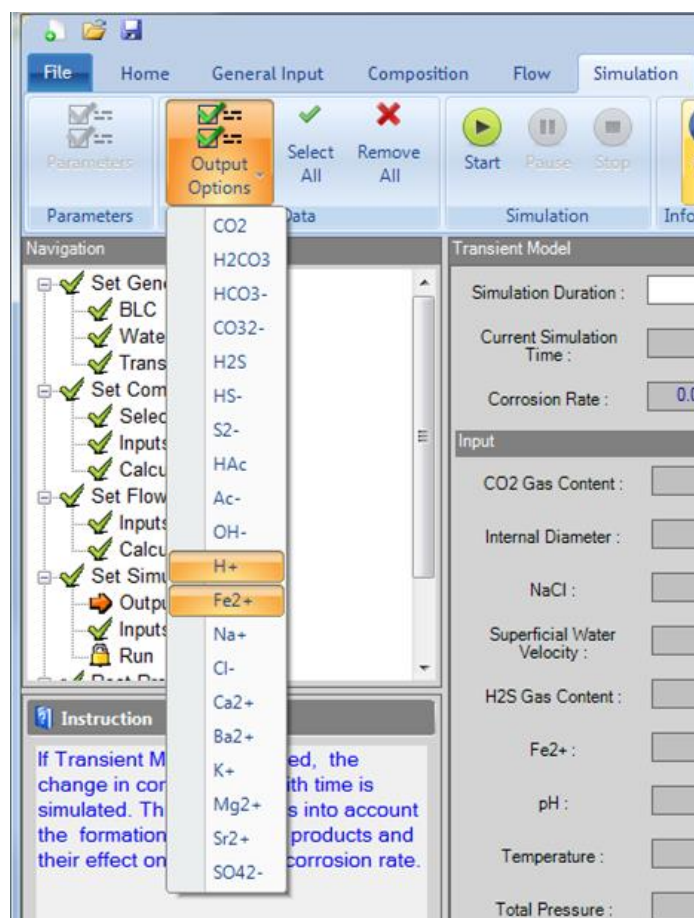
Opcijski parametri – Omogućuju korisniku odabir vrijednost s padajućeg popisa (slika 18).



Slika 18. Opcijski parametri

Potvrdni parametri – Omogućuju korisniku odabir međusobno isključivih mogućnosti (da/ne) označavanjem navedenog okvira.

Moguće izlazne veličine - Predstavljaju popis izlaznih veličina koje korisnik može odabirati. Također, korisnik može odabrati izlazne veličina koje žele prikazati (slika 19).



Slika 19. Prikaz mogućih izlaznih veličina

2.1.2. Simulacija korozijskog procesa

FREECORP™ 2.0 nudi dvije vrste simulacija korozije koje se odabiru u samom modelu. Na temelju odabranog tipa simulacije mijenja se i područje podataka za simulaciju (slika 20).

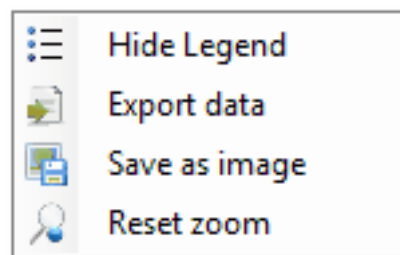
Nakon što su ulazne vrijednosti postavljene, simulacija započinje klikom na naredbu Start na kartici za simulaciju. Nakon završetka simulacije može se odabrati koji će se rezultati simulacije prikazati u grafikonu nakon obrade. Nakon odabira podataka za apscisu i ordinatu rezultati se automatski prikazuju na grafu. FREECORP™ 2.0 ima mogućnost prikaza podataka na primarnoj i sekundarnoj ordinati.

General Input	
Language :	en-US
Temperature :	25 °C
Total Pressure :	10 bar
Steel Type :	T-M low carbon steel
Corrosion Type :	BLC
Flow Type :	Water Flow
Simulation Engine :	Freecorp
Simulation Type :	Transient Model

Input	
CO2 Gas Content :	10 %Mol
Internal Diameter :	0.1 m
NaCl :	0 ppm(w)
Superficial Water Velocity :	0.2 m/s
H2S Gas Content :	1 %Mol
Fe2+ :	1 ppm(w)
pH :	6.6
Temperature :	25 °C
Total Pressure :	10 bar
HAc :	0 ppm(w)

Slika 20. Unos vrijednosti ulaznih veličina i odabir simulacije

Nakon odabira podataka za grafički prikaz te dobivanja grafičkog prikaza, desnim klikom bilo gdje na površini otvara se izbornik prikazan slikom 21.



Slika 21. Prikaz izbornika

Izbornik omogućava korisniku pokazivanje/skrivanje legende, prikaz grafičkih podataka u Excel-u, spremanje u obliku fotografije ili vraćanje na početni prikaz podataka.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Cjevovodi za transport nafte sastoje se od cijevi, nastavaka, prirubnica i zapornih dijelova koji su najčešće čelični, a mogu biti i od plastike ili stakloplastike. Uobičajeni su vanjski promjeri cijevi od 6,35 cm do 91,44 cm, radni tlak sustava od 10 do 100 bara, dok se cijevni nastavci, prirubnice i zaporni organi projektiraju istoga promjera te za nazivne tlakove od 11 do 180 bara.³⁰

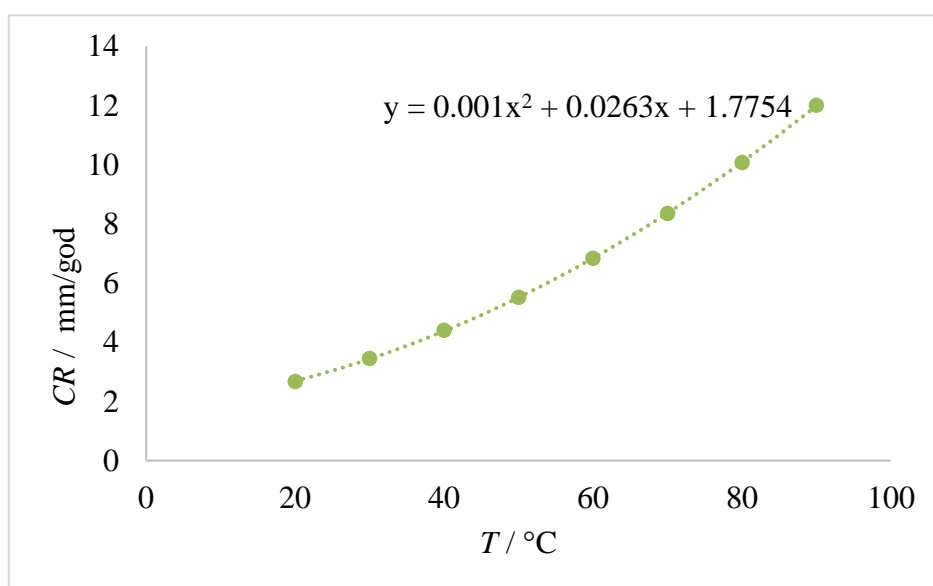
Sirova nafta i naftni derivati po kemijskom sastavu su smjesa tekućih ugljikovodika koji nisu korozivni sami po sebi, ali voda, kisik, ugljikov dioksid, sumporovodik te određeni spojevi koji sadrže kisik i sumpor, a nalaze se u naftnim derivatima, mogu uzrokovati koroziju metala i slitina. Korozija u cjevovodnom sustavu se javlja na mjestima zadržavanja vode u niskim točkama i odvija se na granici faze metal/gorivo-voda, gdje voda stvara tanki sloj između metala i organske faze. Ovaj se sustav može zamisliti kao diferencijalno aeracijska ćelija. Anodno područje se stvara u vodenoj fazi s niskom koncentracijom kisika oko 8 ppm, a katodno u organskoj fazi s visokom koncentracijom kisika oko 70 ppm. Kod smjese nafte i vode u koncentraciji manjoj od 0,1 % dominantna je jamičasta korozija, dok kod većih koncentracija prevladava opća korozija.³¹

Prosječna brzina korozije ovisi o metalu koji korodira, o vrsti elektrolita, o sastavu i koncentraciji otopljenih tvari, o pH-vrijednosti, o stupnju aeracije, o temperaturi i o relativnoj brzini strujanja elektrolita. Također, na prosječnu brzinu uvelike utječu i nastali produkti, osobito ako su u čvrstom stanju.²⁹

U ovom radu ispitivanje utjecaja sastava elektrolita na koroziju niskougljičnog čelika provedeno je simulacijom pomoću FREECORP™ 2.0 programske podrške. Ispitan je utjecaj vrste, sastava i koncentracije otopljenih tvari u vodenim otopinama na brzinu korozije. Također ispitan je utjecaj promjene vrijednosti ulaznih veličina modela na brzinu korozije.

3.1. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o temperaturi

Pomoću FREECORP™ 2.0 određena je brzina korozije cijevi od niskougljičnog čelika tijekom 24 h, pri ukupnom tlaku od 2 bara i parcijalnom tlaku CO₂ od 1 bar. pH-vrijednost vodene otopine u kojoj je bio otopljen ugljikov dioksid iznosio je 4. Koncentracija Fe²⁺ iona bila je 100 ppm. Unutarnji promjer čelične cijevi iznosio je 0,1 m, a brzina strujanja fluida bila je 2 m/s. Brzina korozije ispitana je pri različitim temperaturama od 20 do 90 °C, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 22.



Slika 22. Utjecaj temperature na brzinu korozije niskougljičnog čelika pri zadanim uvjetima ($p(\text{ukupni}) = 2$ bara, $p(\text{CO}_2) = 1$ bar, $d_u = 0,1$ m, $\text{pH} = 4$, $v = 2$ m/s, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100$ ppm)

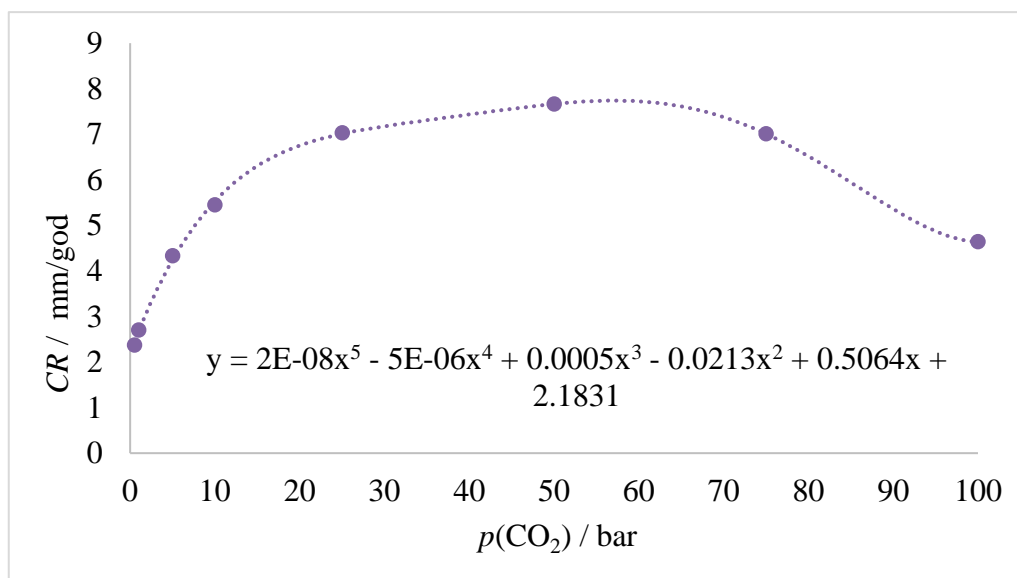
Iz dijagrama se može zaključiti da pri zadanim uvjetima, temperatura ima velik utjecaj na brzinu korozije. Naime, porastom temperature raste i brzina korozije. Budući da je pri najnižoj ispitivanoj temperaturi brzina korozije najmanja, daljnji eksperimenti su se provodili pri 20 °C uz prethodno navedene uvjete.

3.2. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o tlaku

Utjecaj parcijalnog tlaka CO₂ na brzinu korozije niskougličnog čelika određen je pomoću navedene programske podrške. Ovisnost brzine korozije o tlaku određena je pri prethodno navedenim vrijednostima temperature, pH i brzini strujanja vodene otopine kroz cijev. Pri određivanju utjecaja parcijalnog tlaka CO₂ na brzinu korozije, vrijednost ukupnog tlaka je bila dvostruko veće od vrijednosti parcijalnog tlaka CO₂. Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 3 i slikom 23.

Tablica 3. Brzina korozije niskougličnog čelik i parcijalni tlak CO₂

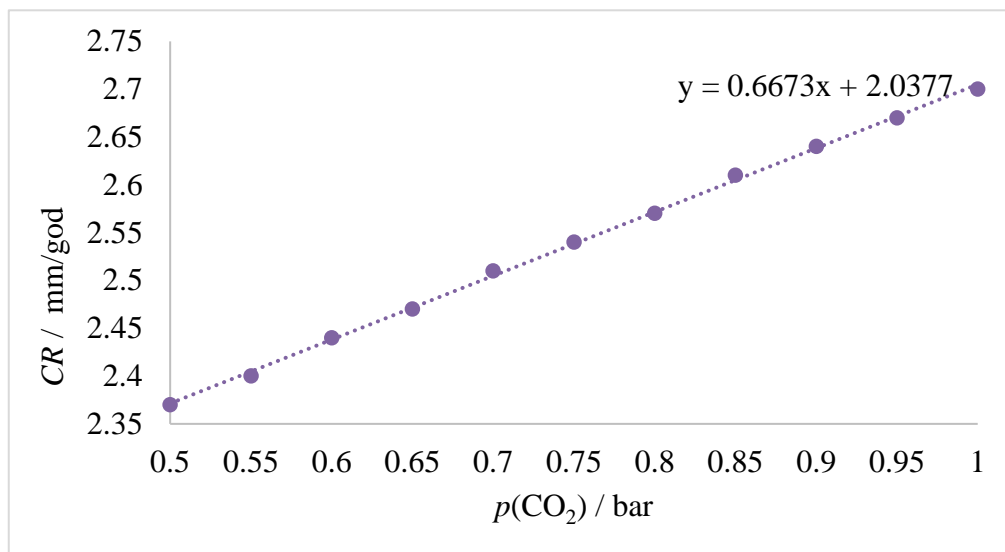
$p(\text{CO}_2)$ / bar	CR / mm/god
0,5	2,37
1	2,7
5	4,33
10	5,45
25	7,03
50	7,66
75	7,01
100	4,64



Slika 23. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o promjeni parcijalnog tlaka CO₂ pri zadanim uvjetima ($T = 20$ °C, $p(\text{ukupni}) = 2 \times p(\text{CO}_2)$, $d_u = 0,1$ m, $\text{pH} = 4$, $v = 2$ m/s, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100$ ppm)

Iz dobivenih rezultata uočava se porast brzine korozije pri parcijalnim tlakovima do 60 bara kada brzina korozije postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim povećanjem parcijalnog tlaka CO₂ dolazi do smanjenja brzine korozije. Zbog ograničenja ovog modela, nije moguće predvidjeti kako bi parcijalni tlak CO₂ veći od 100 bara utjecao na brzinu korozije niskougličnog čelika.

Također, brzina korozije ispitivanog materijala određena je i pri nižim parcijalnim tlakovima CO₂, tj. pri vrijednostima od 0,5 bar do 1 bar. Iz grafičkog prikaza ovisnosti brzine korozije i parcijalnog tlaka CO₂ vidi se linearan porast brzine korozije s promjenom tlaka (slika 24 i tablica 4).



Slika 24. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o promjeni parcijalnog tlaka CO₂ od 0,5 bar do 1 bar pri zadanim uvjetima ($T = 20$ °C, $p(\text{ukupni}) = 2 \times p(\text{CO}_2)$, $d_u = 0,1$ m, $\text{pH} = 4$, $v = 2$ m/s, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100$ ppm)

Tablica 4. Parcijalni tlak CO₂ i brzine korozije niskougljičnog čelika

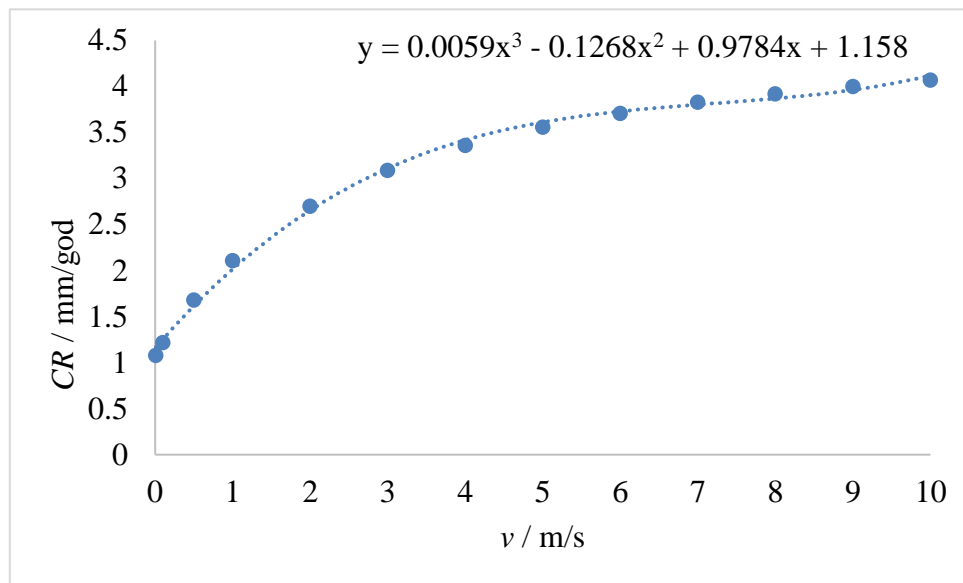
$p(\text{CO}_2) / \text{bar}$	$CR / \text{mm/god}$
0,5	2,37
0,55	2,4
0,6	2,44
0,65	2,47
0,7	2,51
0,75	2,54
0,8	2,57
0,85	2,61
0,9	2,64
0,95	2,67
1	2,7

3.3. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o brzini strujanja elektrolita

Za određivanje utjecaja brzine strujanja elektrolita na brzinu korozije niskougljičnog čelika, simulacija je provedena pri temperaturi od 20°C, ukupnom tlaku od 10 bara i parcijalnom tlaku CO₂ od 1 bar. Debljina stijenke iznosila je 0,1 m, a koncentracija Fe²⁺ iona je bila 100 ppm. pH otopine iznosio je 4. Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 5 i slikom 25.

Tablica 5. Brzine strujanja elektrolita i brzine korozije niskougljičnog čelika

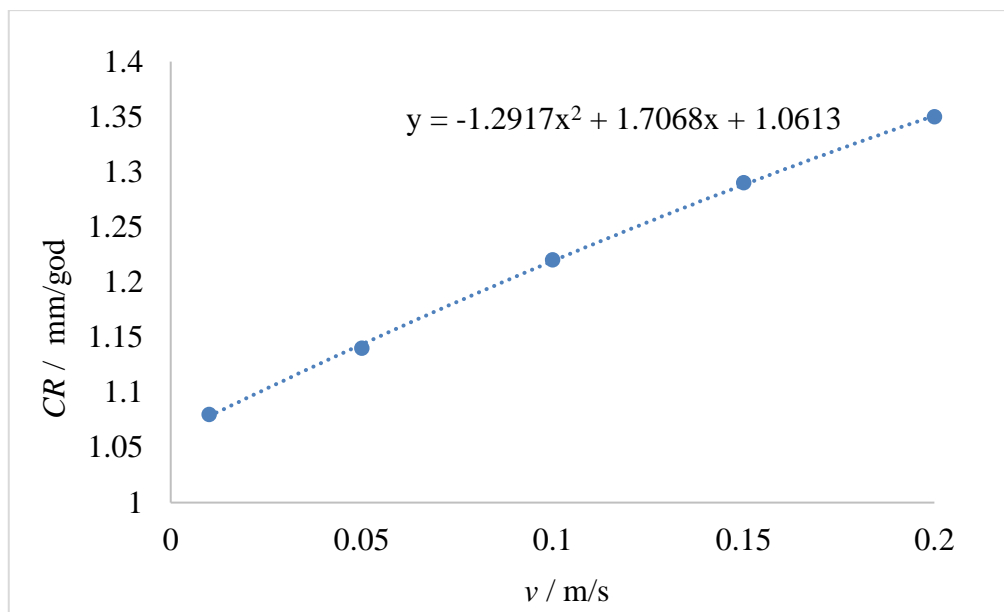
$v / \text{m/s}$	$CR / \text{mm/god}$
0,01	1,08
0,1	1,22
0,5	1,68
1	2,11
2	2,7
3	3,09
4	3,36
5	3,56
6	3,71
7	3,83
8	3,92
9	4
10	4,07



Slika 25. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o promjeni brzine strujanja elektrolita pri zadanim uvjetima ($T = 20$ °C, $p(\text{ukupni}) = 10$ bara, $p(\text{CO}_2) = 1$ bar, $d_a = 0,1$ m, $\text{pH} = 4$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100$ ppm)

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako povećanjem brzine strujanja elektrolita dolazi do povećanja brzine korozije. Iz grafičkog prikaza može se vidjeti gotovo linearna promjena brzine korozije iznad brzine strujanja 5 m/s.

Na slici 26 prikazan je utjecaj malih brzina strujanja elektrolita od 0,01 m/s do 0,2 m/s na brzinu korozije niskougličnog čelika te se može uočiti linearna ovisnost.



Slika 26. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o promjeni brzine strujanja elektrolita od 0,01 m/s do 0,2 m/s, pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ °C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $d_u = 0,1\text{ m}$, $\text{pH} = 4$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100\text{ ppm}$)

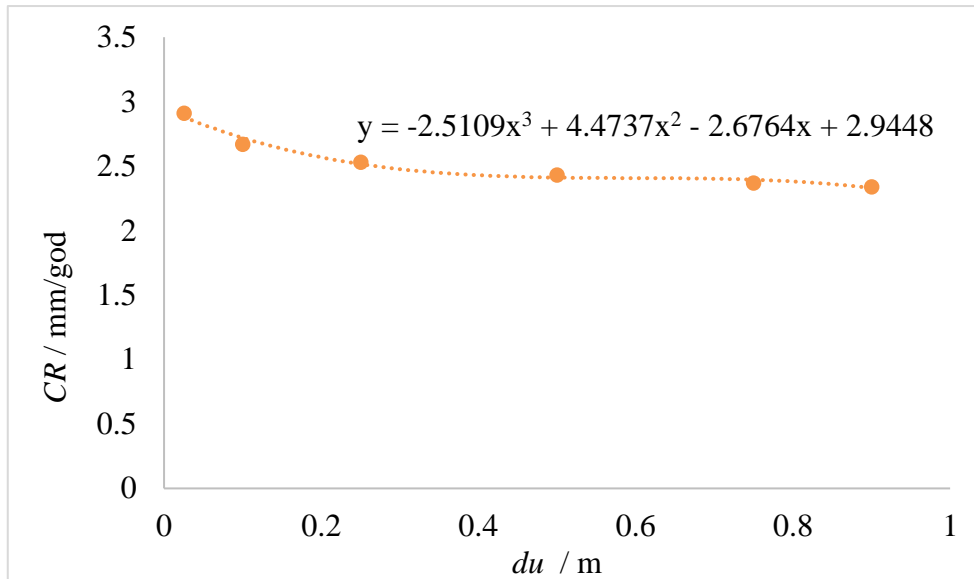
3.4. Korozija u prisustvu CO₂ - ovisnost brzine korozije o promjeni unutarnjeg promjera cijevi

Utjecaj promjene unutarnjeg promjera cijevi od niskougličnog čelika na brzinu korozije ispitan je pri temperaturi 20 °C, ukupnom tlaku 10 bara, parcijalnom tlaku CO₂ 1 bar. Brzina strujanja elektrolita bila je 2 m/s, pH medija bio je 4, a koncentracija Fe²⁺ iona 100 ppm. Rezultati simulacije, tj. vrijednosti unutarnjeg promjera cijevi i brzina korozije prikazani su u tablici 6 i ovisnost navedenih veličina na slici 27.

Tablica 6. Unutarnji promjer cijevi od niskougličnog čelika i brzina korozije

d_u / m	CR / mm/god
0,0254	2,91
0,1	2,67
0,25	2,53
0,5	2,43
0,75	2,37
0,9	2,34

Iz dijagrama se može vidjeti da unutarnji promjer cijevi nema značajan utjecaj na brzinu korozije niskougličnog čelika. Uočava se kako povećanjem unutarnjeg promjera cijevi brzina korozije niskougličnog čelika opada. Prilikom ispitivanja ovog utjecaja, minimalna i maksimalna vrijednost unutarnjeg promjera bile su zadane modelom.



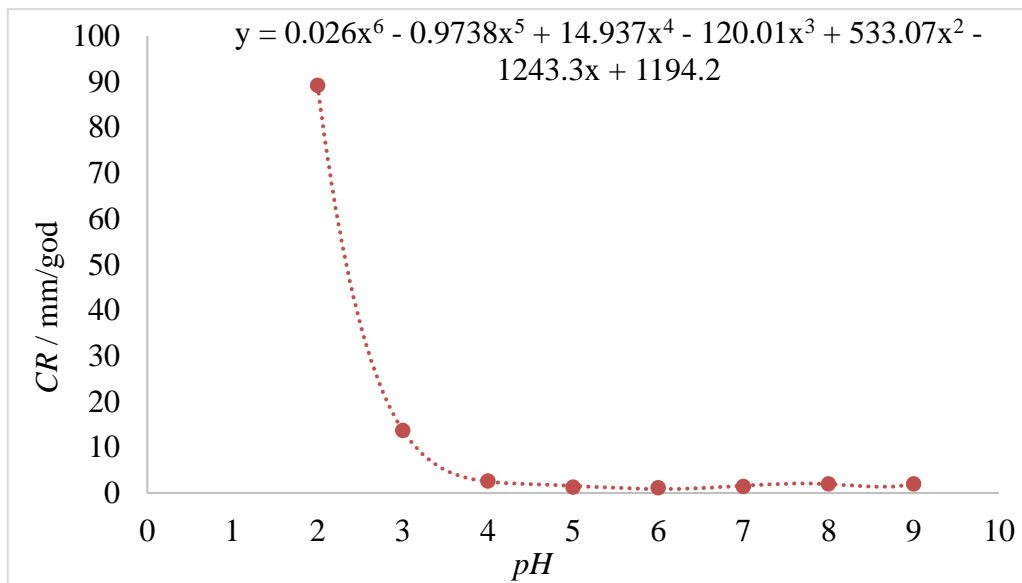
Slika 27. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o unutarnjem promjeru cijevi pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $\text{pH} = 4$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100\text{ ppm}$)

3.5. Korozija u prisustvu CO_2 - ovisnost brzine korozije o promjeni pH

Utjecaj pH otopine (od 2 do 9) na promjenu brzine korozije niskougličnog čelika ispitivan je pri temperaturi od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ukupnom tlaku od 10 bara i parcijalnom tlaku CO_2 1 bar. Koncentracija Fe^{2+} iona iznosila je 100 ppm, a unutarnji promjer cijevi bio je 0,1 m. Brzina strujanja elektrolita iznosila je 2 m/s. Iz podataka prikazanih u tablici 7 te iz dijagrama prikazanog slikom 28 vidljivo je da je u jako kiselom mediju pri $\text{pH} = 2$ brzina korozije izuzetno visoka, dok je u blizini neutralnog područja i u neutralnom području ona najniža. Daljnjim rastom pH-vrijednosti, raste i brzina korozije, ali u lužnatom području taj rast nije toliko izražen kao u kiselom. Može se zaključiti da je niskouglični čelik neotporan u jako kiselom elektrolitu i nedovoljno postojan u slabo kiselom, neutralnom i slabo lužnatom elektrolitu.

Tablica 7. pH-vrijednost elektrolita i brzina korozije

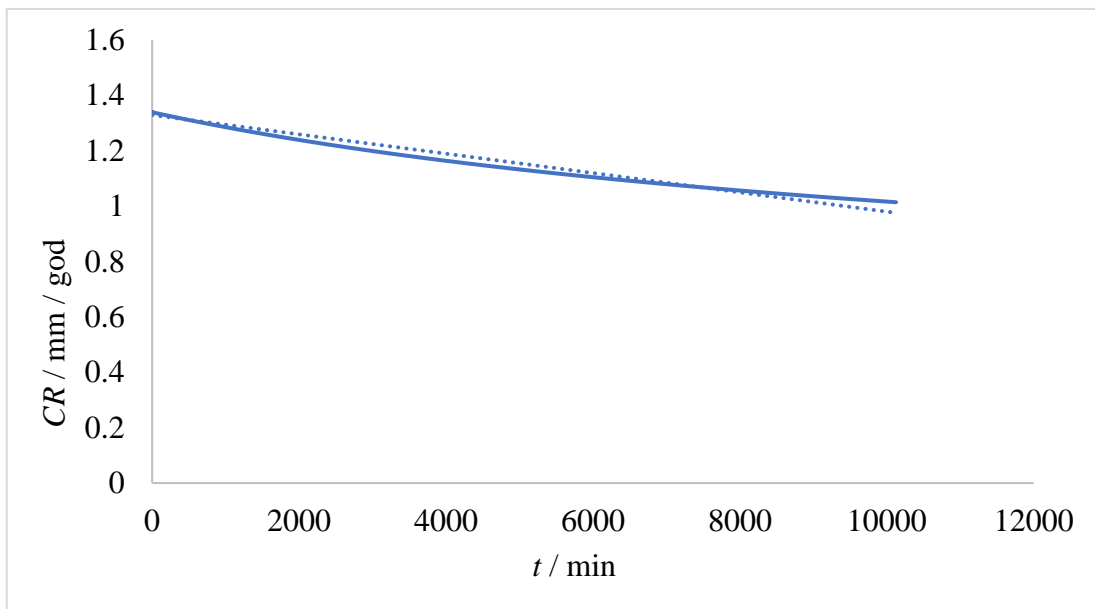
<i>pH</i>	<i>CR</i> / mm/god
2	89,23
3	13,73
4	2,67
5	1,3
6	1,15
7	1,44
8	1,99
9	2,04



Slika 28. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o promjeni pH pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100\text{ ppm}$)

3.5.1. Korozija u prisustvu CO_2 - utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona na brzinu korozije pri različitim pH vrijednostima

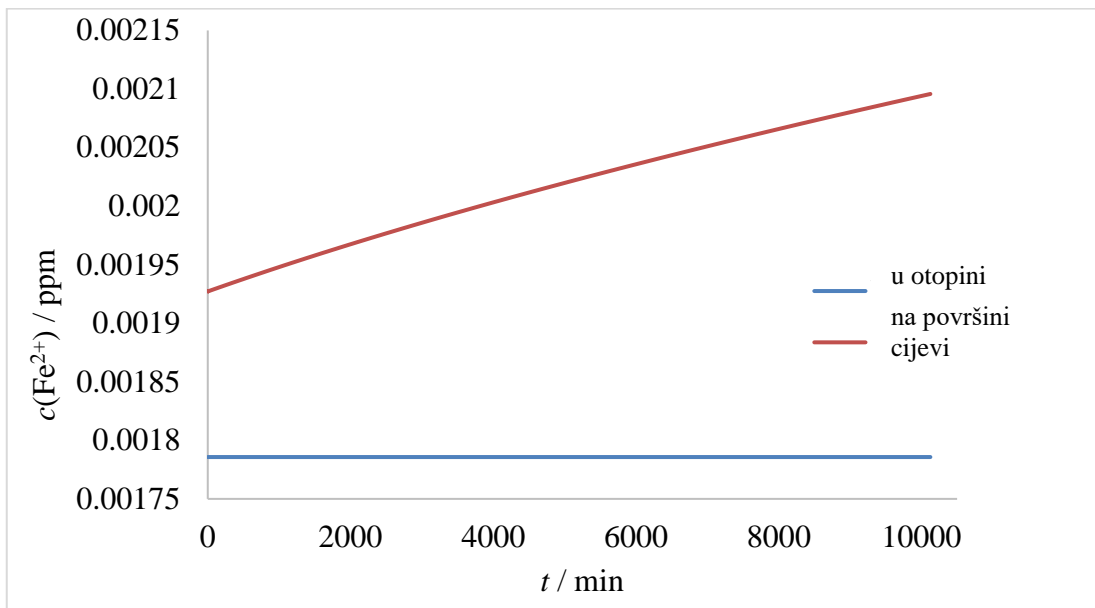
Obzirom da je primijećena promjena brzine korozije u vremenu u blago kiselom i neutralnom području, ispitan je utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona na brzinu korozije niskougličnog čelika pri pH-vrijednostima 5, 6 i 7, tijekom 7 dana pri temperaturi od 20 °C, ukupnom tlaku od 10 bara i parcijalnom tlaku CO_2 od 1 bara. Brzina strujanja fluida iznosila je 2 m/s, a unutarnji promjer cijevi bio je 0,1 m. Dijagramom na slici 29 vidljiv je gotovo linearan pad brzine korozije u području pH = 5 pri navedenim uvjetima.



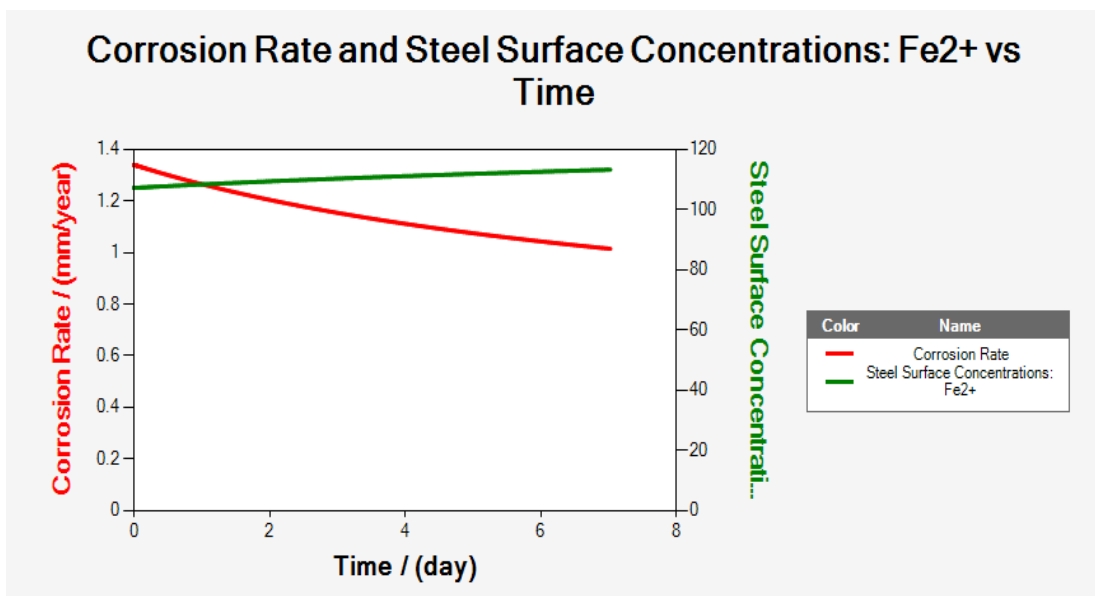
Slika 29. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o vremenu pri pH = 5 i pri zadanim uvjetima ($T = 20$ °C, $p(\text{ukupni}) = 10$ bara, $p(CO_2) = 1$ bar, $v = 2$ m/s, $c(Fe^{2+}) = 100$ ppm)

Na slici 30 prikazana je promjena koncentracije Fe^{2+} iona u vremenu u otopini i na površini cijevi. Vidljivo je da koncentracija Fe^{2+} iona na površini niskougličnog čelika s vremenom raste. Također, može se vidjeti da se brzina korozije pri pH = 5 s vremenom smanjuje, a koncentracija Fe^{2+} iona na površini niskougličnog čelika s vremenom raste. Navedeno se objašnjava stvaranjem zaštitnog sloja željezova(II) karbonata na površini čelične cijevi, koji utječe na brzinu korozije. Na slici 31 prikazan je dijagram dobiven FREECORP™ 2.0 modelom na kojem je dodana

sekundarna ordinata na kojoj su prikazane vrijednosti brzine korozije.

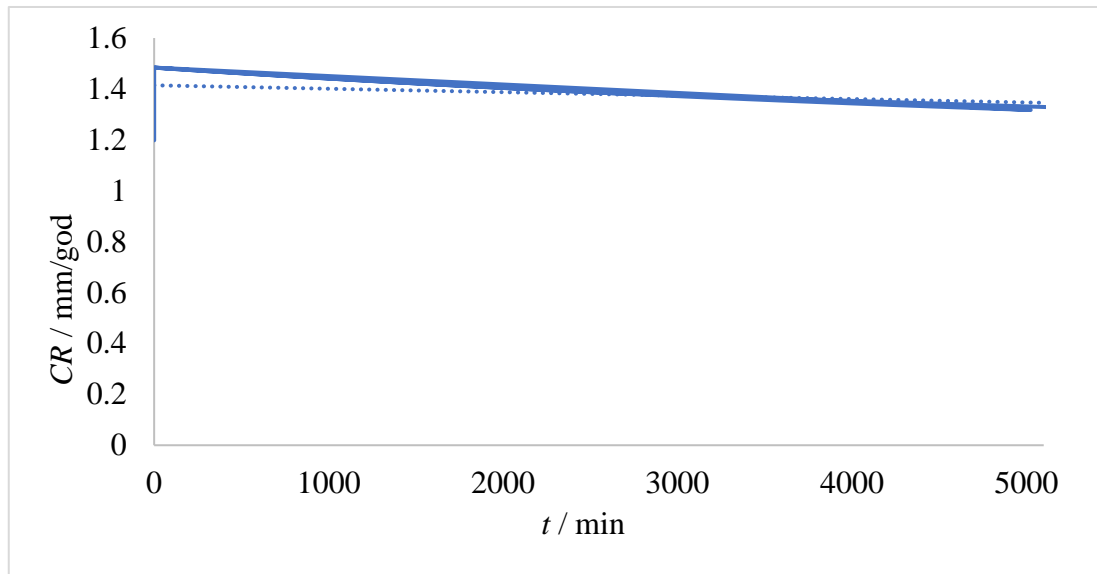


Slika 30. Prikaz ovisnosti promjene koncentracije Fe^{2+} iona o vremenu u otopini pri $\text{pH} = 5$ i na površini cijevi pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$)



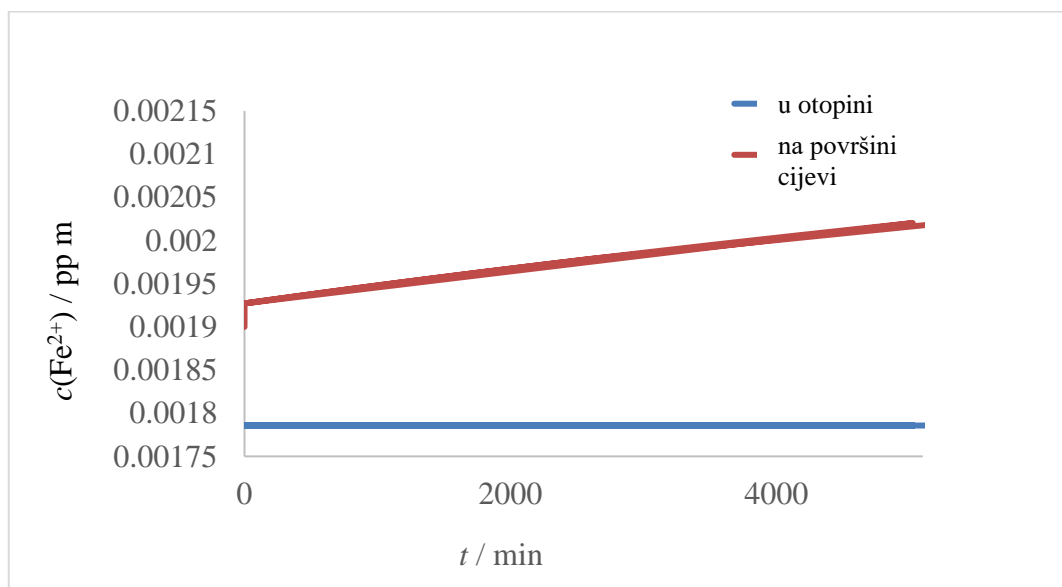
Slika 31. Prikaz ovisnosti brzine korozije i koncentracije Fe^{2+} iona u mediju pri $\text{pH} = 5$ o vremenu u FREECORP™ 2.0 modelu

Također, provedene su i simulacije modela pri pH = 6 u trajanju od 7 dana (slika 32).

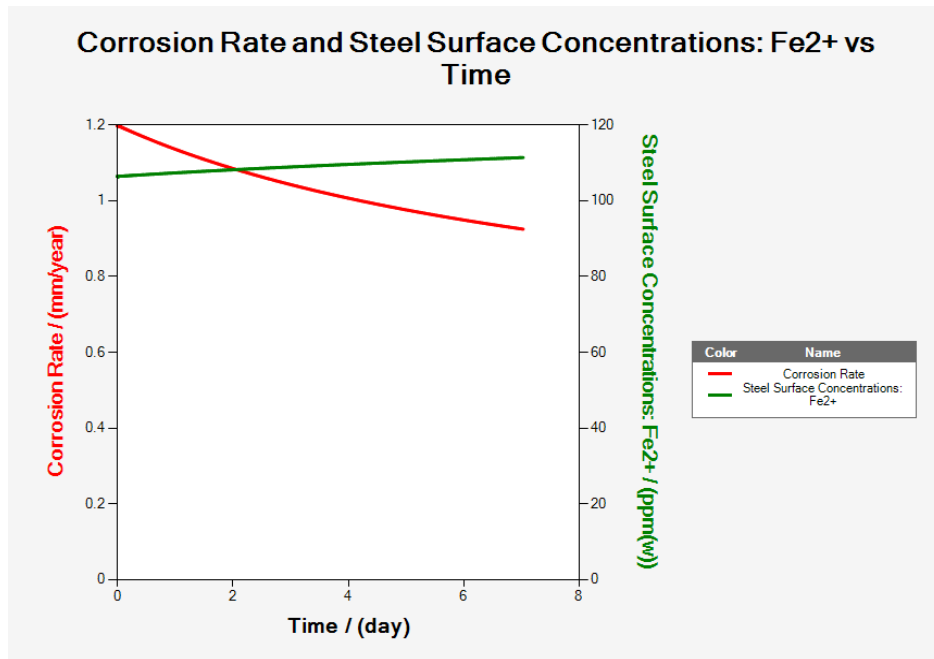


Slika 32. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o vremenu pri pH = 6 i pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ °C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100\text{ ppm}$)

Promjena koncentracije Fe^{2+} iona na površini niskougličnog čelika i u otopini prikazana je na slici 33, a na slici 34 dan je prikaz dobiven FREECORP™ 2.0 programskom podrškom.

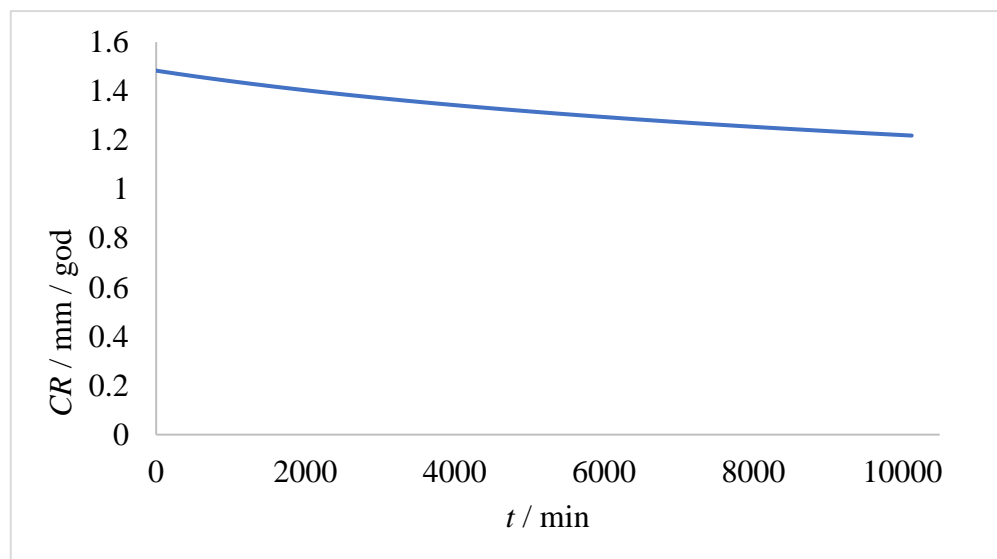


Slika 33. Prikaz ovisnosti promjene koncentracije Fe^{2+} iona o vremenu u otopini pri pH = 6 i na površini cijevi pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ °C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$)



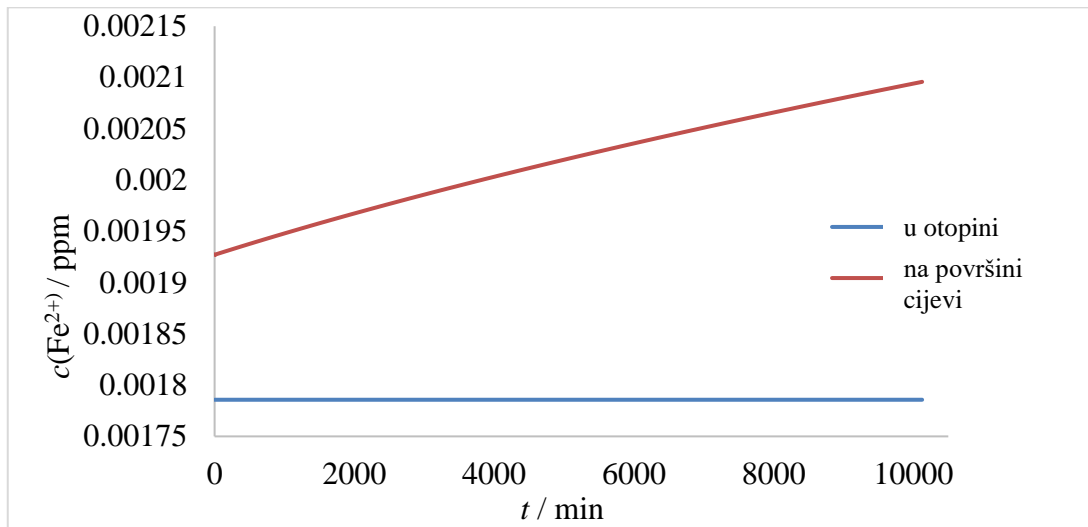
Slika 34. Prikaz ovisnosti brzine korozije i koncentracije Fe²⁺ iona u mediju pri pH = 6 o vremenu u FREECORP™ 2.0 modelu

Simulacija modela pri pH = 7 u trajanju od 7 dana prikazan je slikom 35.

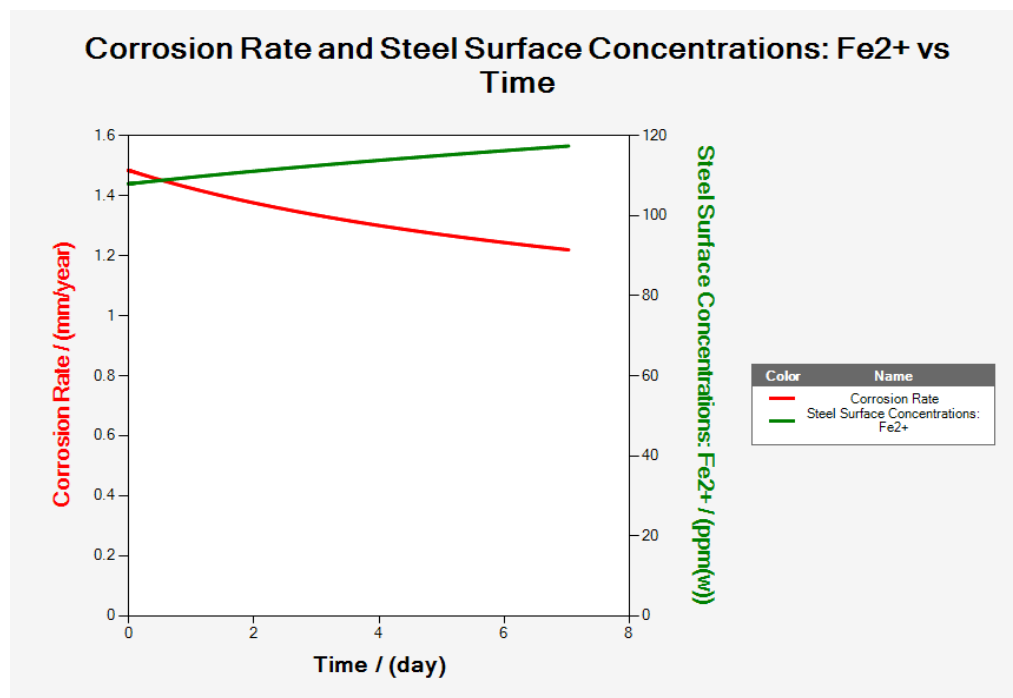


Slika 35. Prikaz ovisnosti brzine korozije niskougličnog čelika o vremenu pri pH = 7 i pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ °C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bar}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100\text{ ppm}$)

Dijagram na slici 36 prikazuje promjenu koncentracije Fe²⁺ iona na površini niskougličnog čelika i u otopini tijekom 7 dana, pri pH = 7. a na slici 37 dan je prikaz dobiven FREECORP™ 2.0 programskom podrškom.



Slika 36. Prikaz ovisnosti promjene koncentracije Fe^{2+} iona o vremenu u otopini pri $\text{pH} = 7$ i na površini cijevi pri zadanim uvjetima ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$)



Slika 37. FRECORP™ 2.0 prikaz ovisnosti brzine korozije i koncentracije Fe^{2+} iona u mediju pri $\text{pH} = 7$ o vremenu

Vrijednosti brzine korozije dobivene pomoću FRECORP 2.0 modela ukazuju da povećanjem pH vrijednosti elektrolita, brzine koroziju dosežu svoj minimum u blago

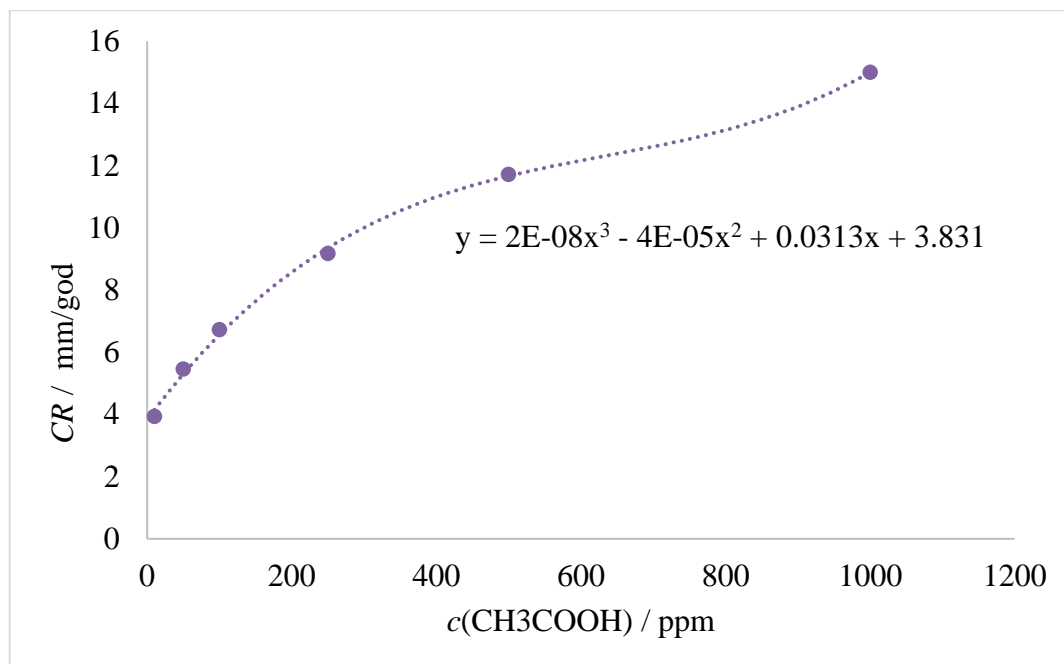
kiselom području, dok u neutralnom i blago lužnatom mediju dolazi do gotovo neprimjetnog rasta brzine korozije koji je zanemariv.

3.6. Brzina korozije u prisustvu CO₂/CH₃COOH

Spomenuto je da su u naftnoj industriji, niskougljični cjevovodi izloženi koroziji pod utjecajem ugljikova dioksida, sumporovodika i organskih kiselina. U modelu je octena kiselina predstavnik organskih kiselina. Utjecaj octene kiseline ispitan je u prisustvu ugljikovog dioksida. Simulacija je provedena uz sljedeće postavljene uvjete: temperatura 25 °C, ukupni tlak 10 bara, parcijalni tlak CO₂ 1 bar, unutarnji promjer cijevi 0,1 m, brzina strujanja elektrolita 2 m/s, koncentracija Fe²⁺ iona 1 ppm, te pH otopine 4. Prvo se ispitivao utjecaj promjene koncentracije CH₃COOH na brzinu korozije pri navedenim uvjetima. Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 8 i slikom 38.

Tablica 8. Koncentracije CH₃COOH i izračunata brzina korozije

c (CH ₃ COOH) / ppm	CR / mm/god
10	3,94
50	5,46
100	6,72
250	9,17
500	11,72
1000	15,00

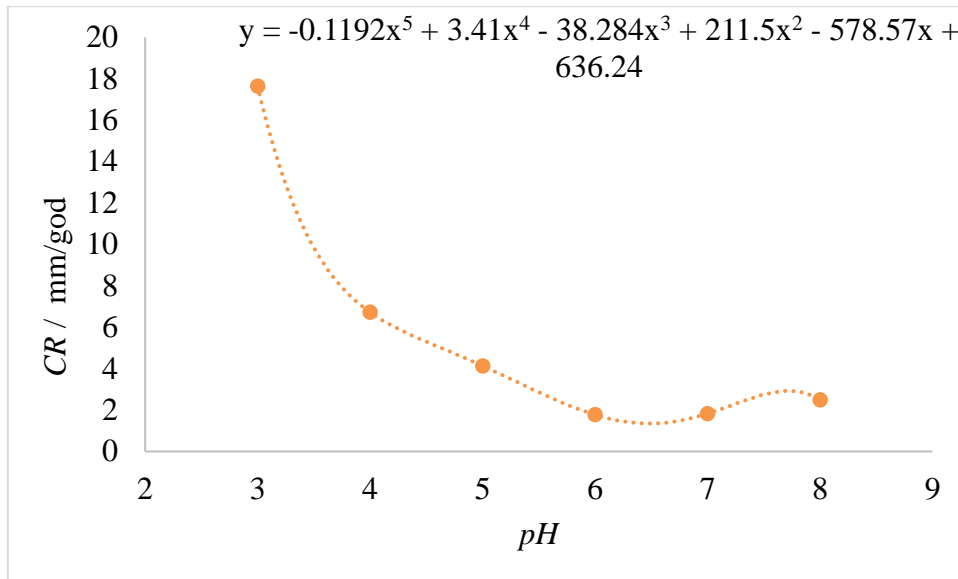


Slika 38. Prikaz utjecaja promjene koncentracije CH_3COOH na brzinu korozije pri zadanim uvjetima ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10 \text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, $v = 2 \text{ m/s}$, $d_u = 0,1 \text{ m}$, $\text{pH} = 4$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ ppm}$)

Iz dijagrama se može zaključiti da povećanjem koncentracije CH_3COOH u elektrolitu, dolazi do povećanja brzine korozije. Također je provedeno ispitivanje utjecaja pH na brzinu korozije. Uvjeti ispitivanja bili su isti osim koncentracije CH_3COOH koja je iznosila 100 ppm. Rezultati su prikazani tablicom 9 i slikom 39.

Tablica 9. pH-vrijednost elektrolita u koje je prisutna CH_3COOH i izračunata brzina

pH	$CR / \text{mm/god}$
3	17,64
4	6,72
5	4,13
6	1,77
7	1,83
8	2,48

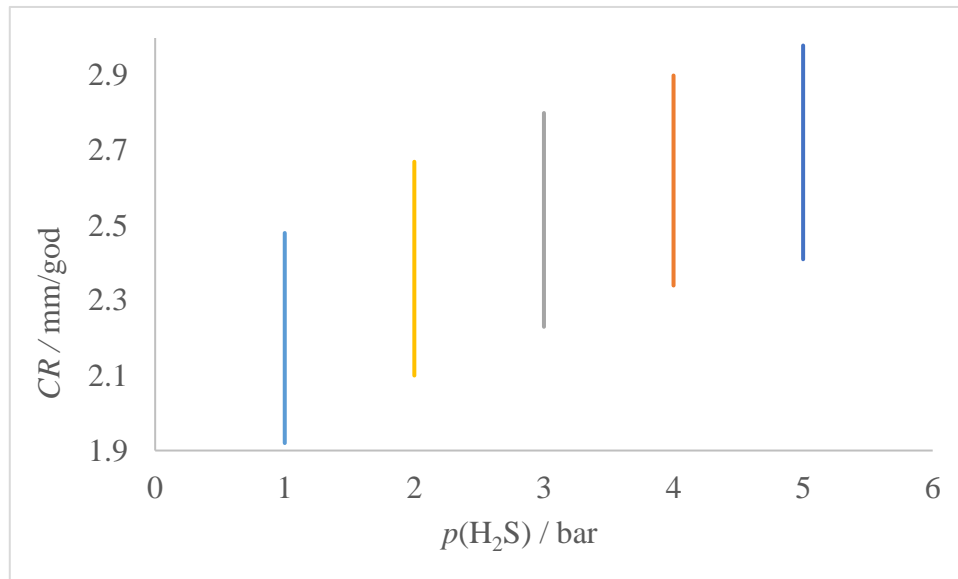


Slika 39. Prikaz utjecaja promjene pH na brzinu korozije pri zadanim uvjetima ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $d_u = 0,1\text{ m}$, $\text{pH} = 4$, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100\text{ ppm}$)

Slično kao kod korozije u prisustvu CO_2 , kiseli medij ($\text{pH} = 2$ i $\text{pH} = 3$) uzrokuju velike brzine korozije. Porastom pH-vrijednost u neutralnom području brzina korozije se smanjuje, a zatim u blago lužnatim uvjetima ponovo raste. Najmanja brzina korozije je blago kiselom i neutralnom mediju.

3.7. Brzina korozije u prisustvu $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$

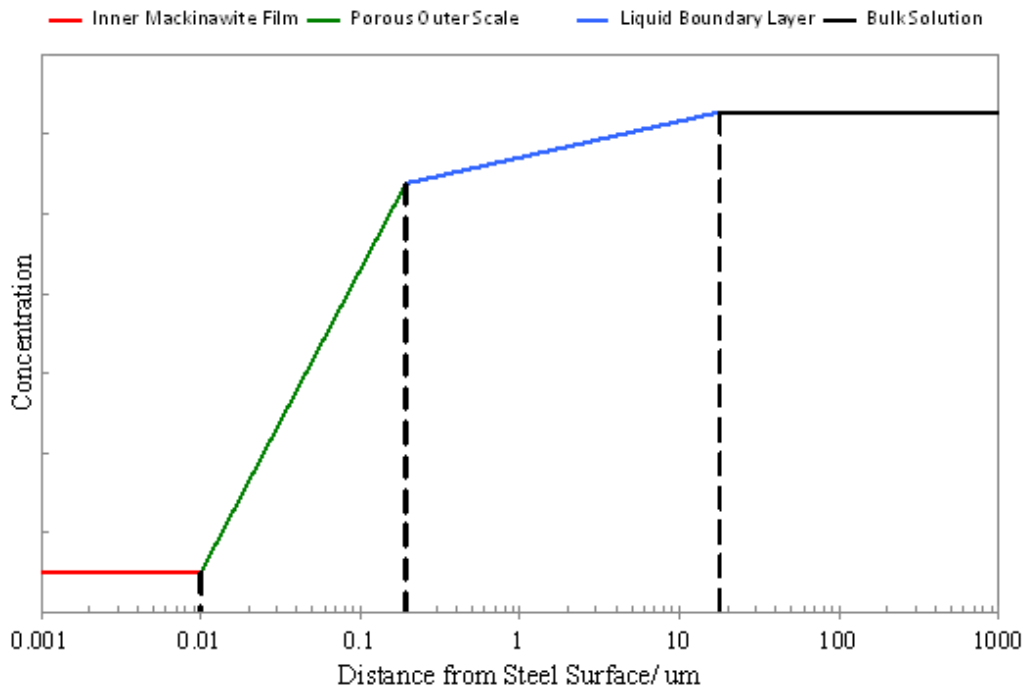
FREECORPTM 2.0 modelom ispitan je utjecaj sumporovodika na brzinu korozije niskouglične cijevi. Modelom je moguće ispitati ovaj utjecaj jedino u prisustvu određene količine ugljikova dioksida. Sve simulacije su provedene pri sljedećim uvjetima: temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ukupni tlak 10 bara , parcijalni tlak CO_2 1 bar . Brzina strujanja fluida je uzeta 2 m/s , a za unutarnji promjer cijevi $0,1\text{ m}$, koncentracija Fe^{2+} iona bila je 1 ppm . Također, simulacije su provedene tijekom 7 dana i ispitan je utjecaj promjene parcijalnog tlaka H_2S (slika 40).



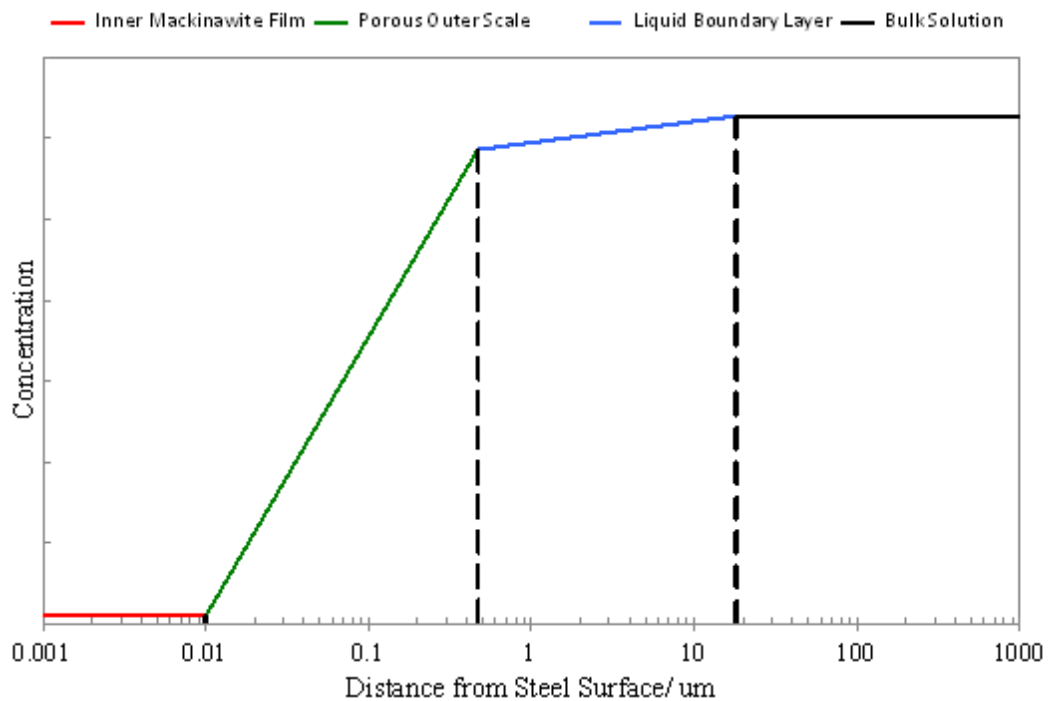
Slika 40. Prikaz utjecaja parcijalnog tlaka H_2S na brzinu korozije pri zadanim uvjetima ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $d_u = 0,1\text{ m}$, $\text{pH} = 4$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 1\text{ ppm}$)

Iz dijagrama se može zaključiti da pri određenom parcijalnom tlaku, s vremenom brzina korozije raste, te da pri višim iznosima parcijalnog tlaka H_2S , brzina korozije u vremenu doseže više vrijednosti. Također je potrebno naglasiti da promjenom gore navedenih parametara, ne dolazi do značajnijeg odstupanja od prikazanog dijagrama. Dakle, najveći utjecaj na brzinu korozije u ovim uvjetima ima količina sumporovodika, odnosno parcijalni tlak H_2S .

Za vrijednosti parcijalnog tlaka H_2S pri kojima su dobivene najmanje i najveće brzine korozije FREECORP™ 2.0 modelom dobiven je koncentracijski profil H_2S tijekom 24 sata. Dobiveni koncentracijski profili prikazani su slikom 41 i 42.



Slika 41. FREECORP™ 2.0 prikaz koncentracijskog profila H_2S pri zadanim uvjetima ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(H_2S) = 1\text{ bar}$, $p(CO_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $d_u = 0,1\text{ m}$, $pH = 4$, $c(Fe^{2+}) = 1\text{ ppm}$)

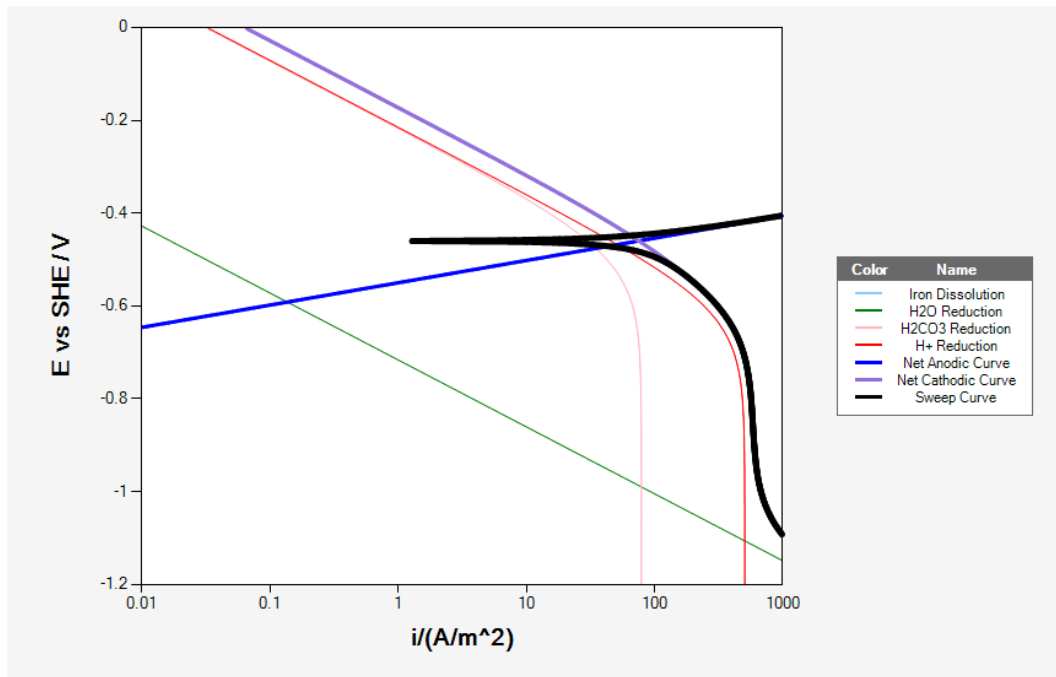


Slika 42. FREECORP™ 2.0 prikaz koncentracijskog profila H_2S pri zadanim uvjetima ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 10\text{ bara}$, $p(H_2S) = 5\text{ bara}$, $p(CO_2) = 1\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$, $d_u = 0,1\text{ m}$, $pH = 4$, $c(Fe^{2+}) = 1\text{ ppm}$)

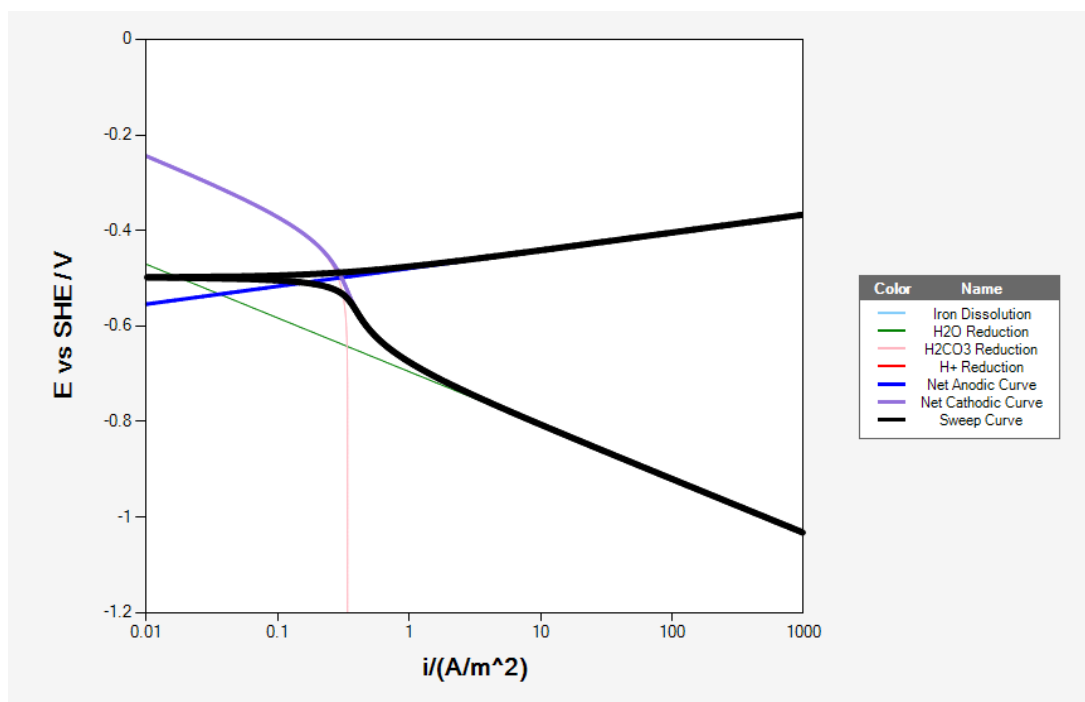
Na slikama 41 i 42 prikazan je koncentracijski profil H_2S u funkciji udaljenosti od čelične površine. Uspoređujući koncentracijski gradijent kroz različite slojeve, tj. unutarnji sloj makinavita, vanjski porozni sloj makinavita i graničnog sloj otopine može se vidjeti da sloj čvrstih korozivskih produkata makinavita pruža najveći otpor prijenosu H_2S . Naime, takav sloj koči daljnju koroziju jer sprečava kontakt H_2S s površnom metala. Pri vrijednostima parcijalnog tlaka H_2S od 5 bara vanjski porozni sloj makinavita je deblji u odnosu na sloj koji je nastao pri parcijalnom tlaku H_2S od 1 bar. Time je prijenos H_2S do mjesta reakcije otežan u odnosu na početno stanje, kada je površina metala bila neposredno u dodiru s elektrolitom, što uvjetuje inhibiranje procesa korozije.

3.8. Stacionarne polarizacijske krivulje

FREECORP™ 2.0 model prikazuje polarizacijske krivulje za pojedine katodne i anodne reakcije, kao i ukupnu polarizacijsku krivulju. Na slikama 43 i 44 prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije niskougličnog čelika u vodenoj otopini. Slika 43 prikazuje polarizacijske krivulje pri uvjetima pri kojima je ostvarena najveća brzina korozije, tj.: temperatura elektrolita bila je 90 °C, ukupni tlak bio je 200 bara, a parcijalni tlak CO_2 iznosio je 100 bara, dok je koncentracija Fe^{2+} iona bila 100 ppm. Slika 44 prikazuje polarizacijske krivulje pri uvjetima pri kojima je dobivena najmanja brzina korozije: temperatura 20 °C, ukupni tlak 1 bar, parcijalni tlak CO_2 0,5 bara, te koncentracija Fe^{2+} iona 100 ppm. Iz polarizacijskih krivulja može se odrediti korozivska struja ekstrapolacijom linearnih dijelova polarizacijskih krivulja, tj. Tafelovih pravaca do točke međusobnog presjeka, na korozivskom potencijalu. Promjena sastava otopine (parametara sustava) dovodi do smanjenja struja izmjene anodnog i katodnog procesa i povećanja nagiba polarizacijskih krivulja za te pojedinačne procese. Rezultat navedenog je da je presjek tih krivulja (Tafelovih pravaca) kod manjih vrijednosti gustoća struje, a time je i brzina korozije manja (slika 44).



Slika 43. FREECORP™ 2.0 prikaz anodne i katodne krivulje polarizacije niskougličnog čelika u vodenoj otopini pri najvećoj brzini korozije pri zadanim uvjetima ($T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 200 \text{ bara}$, $p(\text{CO}_2) = 100 \text{ bara}$, $d_u = 0,1 \text{ m}$, $\text{pH} = 3$, $v = 2 \text{ m/s}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ ppm}$)



Slika 44. FREECORP™ 2.0 prikaz anodne i katodne krivulje polarizacije niskougličnog čelika u vodenoj otopini pri najmanjoj brzini korozije pri zadanim uvjetima ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{ukupni}) = 1 \text{ bar}$, $p(\text{CO}_2) = 0,5 \text{ bara}$, $d_u = 0,1 \text{ m}$, $\text{pH} = 6$, $v = 2 \text{ m/s}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ ppm}$)

4. ZAKLJUČAK

Na kraju su izdvojeni sljedeći zaključci:

- Rezultati dobiveni simulacijom korozijskih procesa pomoću programske podrške FREECORP™ 2.0 ukazuju na to da prosječna brzina korozije ovisi o vrsti elektrolita, o sastavu i koncentraciji otopljenih tvari, o pH-vrijednosti i o relativnoj brzini strujanja elektrolita. Također, na prosječnu brzinu uvelike utječu i nastali korozijski produkti, osobito ako su u čvrstom stanju.
- H₂S i CH₃COOH utječu na porast brzine korozije, ali najveći utjecaj na brzinu korozije niskougličnog čelika u naftovodima ima prisustvo CO₂.
- Svi ispitani parametri imali su uglavnom linearan učinak na rast brzine korozije, osim parcijalnog tlaka CO₂ pri kojem je brzina korozije svoj maksimum dosegla pri vrijednosti od 50 bara, nakon čega je uslijedio pad. Značajan utjecaj na brzinu korozije imaju temperatura i pH. Primijećeno je da se brzina korozije mijenja u ovisnosti o pH-vrijednosti medija, a u blizini neutralnog područja i u neutralnom području ona je najniža.

5. LITERATURA

1. URL: <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/4-481-491.pdf> (1. 10. 2020.)
2. *M. Gojić*, Metalurgija čelika, Metalurški fakultet, Sisak, 2005.
3. *T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof*, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
4. URL: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjntryBm6fsAhVO3KQKHTaKA_IQFjABegQIAhAC&url=https%3A%2F%2Fwww.simet.unizg.hr%2Fhr%2Fnastava%2Fpredavanja%2Fdiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija%2F2-godina-diplomskog-studija%2Fspecijalni-celici%2Fat_download%2Ffile&usg=AOvVaw2uYpda7eK60WgO6j1ATPs8 (20. 6. 2020.)
5. Inženjerski priručnik, Proizvodno strojarstvo, MATERIJALI, Školska knjiga, Zagreb, 1998.
6. *T. Matković, P. Matković*, Fizikalna metalurgija I – skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
7. *Obanijesu, E. O., Pareek, V., Gubner, R., Tade, M. O.* (2010): Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina, Nafta 61 (12), 555-563.
8. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
9. URL: <https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKAPOSTOJANOST.pdf> (20. 6. 2020.)
10. URL: <http://korozija.fkit.hr/posteri/RMKI2.pdf> (25. 6. 2020.)
11. URL: https://www.researchgate.net/figure/Scheme-ofelectrochemicalcorrosion_fig1_324229067 (23. 6. 2020.)
12. *Z. Jurun*, Zaštita ugljičnog čelika od korozije u otopini NaCl uporabom komine maslina, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet,
13. URL: <http://www.eng.cu.edu.eg/users/aelsayed/Part%201%20Piping%20Systems.pdf> (26. 6. 2020.)
14. *Mc-Graw-Hill*, Dictionary of Scientific and Technical Terms, 6th edition, 2002.
15. *Z. Gomzi, Ž. Kurtanjek*, Modeliranje u kemijskom inženjerstvu-sveučilišni udžbenik, HDKI/FKIT, Zagreb, 2019
16. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-05092-8> (20. 6. 2020.)

17. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=56068> (10. 7. 2020.)
18. URL: <https://repositorij.fsb.unizg.hr/stats/object/fsb%3A2750> (28. 6. 2020.)
19. URL: <http://korozija.fkit.hr/posteri/RMKI2.pdf> (7. 8. 2020.)
20. URL: <https://repositorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A929/datastream/PDF/view> (10. 7. 2020.)
21. *S. Nesic, J. Postlethwaite i S. Olsen*, Corrosion Science, “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions”, Vol. 52, No.4, 1996, p.280-294.
22. *K. George, S. Nesic*, Electrochemical Investigation and Modeling of Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Acetic Acid, Corrosion/2004, Paper No. 04379. (Houston, TX: NACE 2004)
23. *W. Sun, S. Nesic*, A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel, Corrosion/2007, Paper No. 07655. (Houston, TX: NACE 2007)
24. URL: <https://www.bib.irb.hr/532499> (7. 8. 2020.)
25. URL: http://eurocorr.efcweb.org/2015/abstracts/10/586paper_long.pdf (2. 8. 2020.)
26. URL: <https://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3293548?mobileUi=0> (20. 6. 2020.)
27. URL: <https://www.scribd.com/document/96451537/FREECORP-Background> (20. 6. 2020.)
28. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.668.5378&rep=rep1&type=pdf> (11. 7. 2020.)
29. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
30. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=42772> (2. 8. 2020.)
31. *A. Groysman*, Corrosion of Metallic Constructions and Equipment in Petroleum Products u Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, Springer, Dordrecht, 2014. str. 57-143.