

Korozija u naftnom rudarstvu

Đugum, Doris

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:200473>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij naftnog rudarstva

Korozija u naftnom rudarstvu

Završni rad

Doris Đugum
N4137

Zagreb, 2020.

KOROZIJA U NAFTNOM RUDARSTVU

DORIS ĐUGUM

Završni rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za kemiju

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Korozija je prirodni proces koji se odvija svugdje oko nas. U naftnoj i plinskoj industriji kao sastavni dio eksploatacijskih fluida pojavljuju se različiti plinovi, voda i soli što predstavlja vrlo korozivni medij. U različitim segmentima naftne industrije pojavljuju se drugačiji tipovi korozije ovisno o korištenom materijalu i okolini u kojoj se materijal nalazi. Ovim radom napravljen je pregled klasifikacije korozije, metoda ispitivanja i zaštite od korozije. Poseban naglasak stavljen je na inhibitore korozije kao najčešće korištenu metodu zaštite od korozije u naftnoj industriji.

Ključne riječi: korozija, ugljični čelik, inhibitori

Završni rad sadrži: 40 stranica, 19 slika, 4 tablice, 14 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Gordana Bilić, doc.

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Gordana Bilić, doc.
2. Dr. sc. Lidia Hrnčević, izv. prof.
3. Dr. sc. Dario Perković, izv. prof

Datum obrane: 22. rujna 2020., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KOROZIJA	2
2.1. Troškovi korozije	2
3. KLASIFIKACIJA PROCESA KOROZIJE	4
3.1. Podjela po mehanizmu djelovanja	4
3.1.1. Kemijska korozija	4
3.1.2. Elektrokemijska korozija	5
3.2. Podjela korozije prema vrsti korozivne sredine	7
3.2.1. Atmosferska korozija	7
3.2.2. Korozija u tlu	8
3.2.3. Korozija u vodenoj sredini	9
3.2.4. Korozija u neelektrolitskim tekućinama	9
3.2.5. Kontaktna korozija	9
3.2.6. Korozija uslijed lutajućih struja	9
3.2.7. Napetosna korozija	10
3.2.8. Biokorozija	10
3.3. Vrste korozije prema geometriji oštećenja	11
3.3.1. Opća korozija	11
3.3.2. Lokalizirana korozija	11
4. KOROZIJA U NAFTNOM RUDARSTVU	14
5. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE	17
5.1. Vizualni pregled	17
5.2. Metoda mjerenja gubitka mase	18
5.3. Metoda mjerenja prirasta mase	18
5.4. Volumetrijske metode	19
5.5. Konduktometrijska metoda	21
5.6. Mjerenje dubine <i>pittinga</i>	21
5.7. Elektrokemijske metode	21
6. BRZINA KOROZIJE	22
6.1. Određivanje brzine korozije elektrokemijskim metodama	22
6.2. Određivanje brzine korozije gravimetrijskim metodama	22
7. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE U NAFTNOJ INDUSTRIJI	24

7.1. Elektrokemijska zaštita.....	24
7.1.1. Katodna zaštita	24
7.1.2. Anodna zaštita	25
7. 3. Zaštita promjenom korozijske sredine	27
7.3.1. Podjela inhibitora korozije.....	28
7.3.2. Posebne vrste inhibitora.....	29
7.3.3. Inhibitori korišteni u naftnoj industriji	30
8. ZAKLJUČAK	33
Popis literature.....	34

Popis slika

Slika 2-1. Raspodjela korozijskih troškova po proizvodnim sektorima (www.nace.org 02.07.2020.).....	3
Slika 3-1. Primjer kemijske korozije (https://www.shubbak.de/2014/03/21/corrosion/ , 08.09.2020.).....	5
Slika 3-2. Izgled proizvodnog niza sa bušotine Iva-X koja proizvodi naftu, s udjelom CO ₂ od 36,5% (Jelić Balta & Borko.....	6
Slika 3-3. Korozijska karta Sjeverne Amerike (Stupnišek-Lisac, 2007).....	7
Slika 3-4. Primjer maritimne korozije (burzanautike.com , 29.07.2020.).....	8
Slika 3-5. Korozije cjevovoda u tlu (https://corrosion-doctors.org/SoilCorrosion/ , 14.08.2020.).....	8
Slika 3-6. Nastanak kontaktne korozije između različitih metala (https://strojarskaradionica.wordpress.com/ , 08.08.2020.).....	9
Slika 3-7. Napetosa korozija (https://www.fsb.unizg.hr/korozija/ , 29.07.2020.).....	10
Slika 3-8. Korozija cjevovoda uzrokovana mikrobiološkim djelovanjem (www.sciencedirect.com , 08.07.2020.).....	10
Slika 3-9. Primjer opće korozije (https://corrosioncollege.com/resources/white-papers , 29.07.2020.).....	11
Slika 3-10. Različiti tipovi korozije (Stupnišek-Lisac, 2007).	13
Slika 3-11. Razlika između interkristalne i transkristalne korozije (Stupnišek-Lisac, 2007).	13
Slika 4-1. Moguće vrste korozije na naftovodu (pdfs.semanticscholar.org , 16.08.2020.)...14	14
Slika 4-2. Uzroci kvara proizvodnih cijevi u Alberti, Kanada 1980.-2005. (Papavinasam, 2014).....	15
Slika 4-3. Unutarnja korozija cjevovoda (corrosionpedia.com , 17.8.2020.).....	16
Slika 4-4. Vanjska korozija cjevovoda (corrosionpedia.com , 17.8.2020.).....	16
Slika 5-1. Uređaj za ispitivanje korozije mjerenjem volumena razvijenog vodika (Esih & Dugi, 1989).....	20
Slika 7- 1. Shema zaštite podzemnog cjevovoda protektorom (prema Lačnjevac & Kekez, 2012).....	25
Slika 7-2 Uređaj za doziranje inhibitora na polju Đeletovci	31

Popis tablica

Tablica 4- 1. Utjecaj na koroziju koja uzrokuje gubitak mase prema API RP 14 E	15
Tablica 5-1. Orijentacijska klasifikacija konstrukcijskih metala obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije (Esih & Dugi, 1989).....	18
Tablica 7-1. Najčešće korišteni inhibitori korozije i njihova uporaba u naftnoj industriji (Čamovska & Mladenović, 2012).....	32

Popis korištenih oznaka i SI jedinica

m	masa, kg
S	površina uzorka, m ²
t	vrijeme, dan
v _p	prosječna brzina prodiranja korozije, kg/m ² dan
p	tlak, Pa
V	volumen, m ³
n	množina, mol
R	opća plinska konstanta, R = 8,314 J/Kmol
F	Faraday-eva konstanta, F = 9,648 × 10 ⁴ C/mol
A	koeficijent prijenosa, 0 – 1
M	molarna masa, kg/mol
j, i _{kor}	gustoća struje, A/cm ²
E	potencijal, mV
ρ	gustoća, kg/m ³
h	dubina prodiranja, m
ppm	parts per million
v _{kor}	brzina korozije, kg/m ² dan

1. UVOD

Korozija je prirodna pojava koja se obično definira kao propadanje materijala i rezultat je kemijske ili elektrokemijske reakcije s okolinom. Uzrokuje opasna i skupa oštećenja, međutim postoje provjerene metode za kontrolu i sprječavanje korozije. Postupci zaštite poput elektrokemijske, zaštitnih prevlaka ili uporabe inhibitora smanjuju učinak korozije što posljedično djeluje i na sigurnost, ekonomiju i okoliš.

Zaštita od korozije neizostavan je postupak procesa obrade materijala koji se koriste u industriji (prvenstveno obrade metala). Kako bi se primijenila djelotvorna zaštita važno je poznavanje tipova korozije, mehanizama po kojima se proces korozije odvija i metoda ispitivanja. Različite površine, materijali, okolišni i drugi faktori daju kompleksnost osnovnim teorijama korozije (Jordanov & Paunović, 2012).

U raznim dijelovima procesa naftne industrije metali su izloženi vrlo korozivnoj sredini. Posljedice korozije su značajne kao na primjer: smanjenje mase i dimenzija (ali isto tako moguć je i porast mase zbog taloženja korozivskih produkata), smanjenje nosivosti, pojava oštećenja u vidu puknuća, narušavanje estetike, povećanje električnog otpora i razna onečišćenja.

Posljedice korozije su izravne i neizravne, a mogu se zorno predočiti primjerom propuštanja plinovoda i cjevovoda (koje su zbog malih dimenzija često teško uočljive). Posljedice oštećenja su: prekid dobave plina prilikom sanacije oštećenja uzrokovanog korozijom što izravno utječe na poslovanje industrije i privrede općenito, pa čak i samih kućanstava, razna zapaljenja postrojenja, eksplozije i slično. U slučaju oštećenja naftovoda moguć je prekid normalnog rada rafinerija, zastoje tankera, nestašica naftnih derivata što uvijek uzrokuje troškove. Naravno i sami popravci predstavljaju značajni financijski izdatak (Esih & Dugi, 1990).

U ovom radu obrađuje se pregled teorijskih osnova korozije s naglaskom na štetne posljedice u naftnoj industriji.

2. KOROZIJA

Korozija je proces nenamjernog trošenja materijala pod određenim mehaničkim, biološkim ili kemijskim utjecajima iz okoliša (Martinez & Štern, 1999). Materijali skloni koroziji su najčešće oni koji se koriste u industrijskim procesima poput metala, plastike, guma, ionske i kovalentne krutine te građevinski materijali. Razvojem raznih industrija i povećanom primjenom metala u svim područjima javila se i potreba za proučavanjem korozije, u smislu njezinog sprječavanja i zaustavljanja. Korozivno okruženje može biti voda, zrak, ugljikov dioksid, fluidi organskog podrijetla, rastaljene soli ili plinoviti sumpor i njegovi spojevi, a rjeđe to mogu biti i neutronske zrake, ultraljubičasto zračenje ili gama radijacija (Jordanov & Paunović, 2012).

2.1. Troškovi korozije

Korozija može biti tih i dugotrajan proces pa je tako uzrok velikih gubitaka u gospodarstvu, što se očituje u novčanim gubicima koji se dijele na izravne i neizravne troškove.

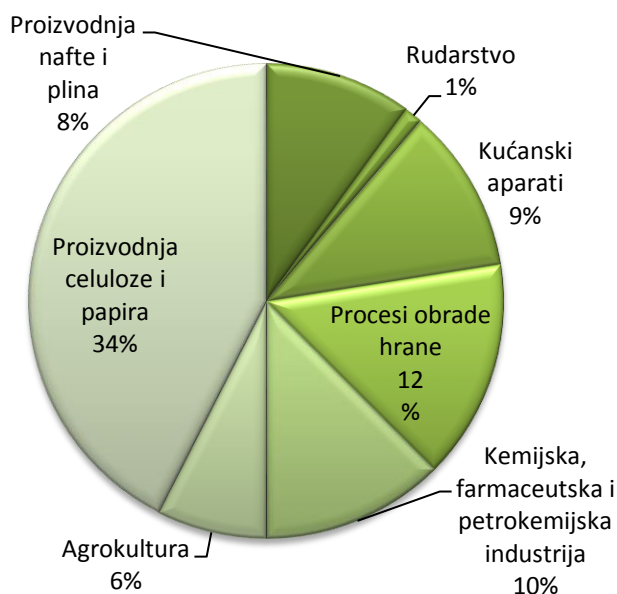
Izravni troškovi odnose se na:

- zamjenu oštećene, korodirane opreme, proizvoda ili dijela konstrukcije,
- troškove održavanja i provođenja zaštitnih mjera i postupaka zaštite proizvoda

Neizravni troškovi su:

- zaustavljanje rada postrojenja,
- gubitak proizvoda (curenje iz spremnika i cjevovoda),
- smanjenje stupnja iskorištenja,
- onečišćenje proizvoda,
- onečišćenje okoliša,
- predimenzioniranje.

Na slici 2-1. je prikazana raspodjela korozijskih troškova po proizvodnim sektorima u Sjedinjenim Američkim Državama (SAD).



Slika 2-1. Raspodjela korozivskih troškova po proizvodnim sektorima (www.nace.org 02.07.2020.).

Prema istraživanju Savezne uprave za autoceste (engl. *U.S. Federal Highway Administration*) i strukovne udruge Nacionalno udruženje korozivskih inženjera (engl. *NACE-International*) iz 2003. godine, troškovi korozije u SAD-u dostižu 3,1 % BDP-a što iznosi približno 276 milijardi američkih dolara. Troškovi vezani za koroziju u proizvodnji nafte i plina iznose 8 %. Istraživanja su također pokazala i da se 25-30 % troškova može izbjeći primjenom odgovarajuće metode ili tehnologije zaštite od korozije (www.nace.org, 02.07.2020.). U tablici 2-1. prikazana je raspodjela prosječnih godišnjih troškova zbog korozivskih oštećenja po sektorima unutar naftne i plinske industrije u SAD-u izražena u američkim dolarima.

Tablica 2-1. Troškovi zbog korozivnih oštećenja (Papavinsam, 2014).

Sektor	Godišnji trošak zbog korozije u milijun američkih dolara
Proizvodnja	1,372
Sustavi cjevovoda	6,973
Prijevoz – tankeri	2,734
Skladištenje	7,000
Rafinerija	3,692
Distribucija	5,000

3. KLASIFIKACIJA PROCESA KOROZIJE

Temeljna podjela korozije bazira se na vrsti medija koji sudjeluje u procesu korozije metala i nemetala. Budući da je u industriji glavni konstrukcijski materijal metal (u naftnoj industriji najčešće ugljični čelik), kad je riječ o koroziji podrazumijeva se korozija metala.

Korozijske procese mogu se podijeliti prema:

- mehanizmu djelovanja,
- vrsti korozivne sredine,
- geometriji korozijskog oštećenja.

3.1. Podjela po mehanizmu djelovanja

3.1.1. Kemijska korozija

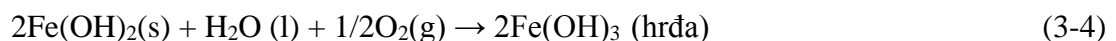
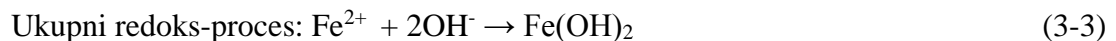
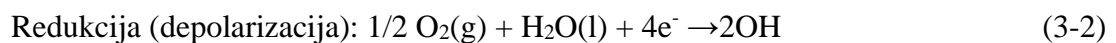
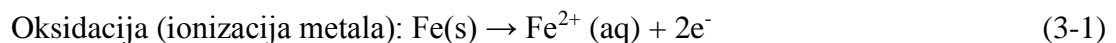
Kemijska korozija se javlja prilikom izlaganja metala vrućim i suhim plinovima ili mazivima kod industrijskih obrada kao što su kovanje, zavarivanje i drugih industrijskih procesa. Produkt kemijske korozije je spoj metala i nemetala koji je najčešće krutina (Despot & Rajhenbah, 2016). Jedan od primjera kemijske korozije je korozija koja nastaje prilikom kontakta čelika sa vrućim zrakom (plinovima) pri čemu dolazi do kemijske reakcije između metala iz kristalne rešetke i spoja iz okoline, a korozijski produkti su najčešće sulfidi i oksidi. Niska energijska vrijednost reaktanata i odgovarajući odabir konstrukcijskih materijala predstavljaju smetnju odvijanju kemijske korozije. Organske kapljevine kakve se pojavljuju u industriji nafte i plina, ukoliko su bezvodne, također izazivaju kemijsku koroziju (Esih & Dugi, 1989). Na slici 3-1. prikazana je kemijska korozija uzrokovana zrakom.



Slika 3-1. Primjer kemijske korozije (<https://www.shubbak.de/2014/03/21/corrosion/>, 08.09.2020.).

3.1.2. Elektrokemijska korozija

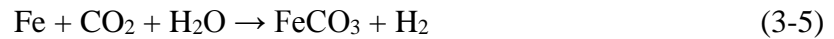
Elektrokemijska korozija predstavlja najrašireniji oblik korozije metala - čak 95% svih korozijskih procesa se odvija po tom mehanizmu (Esih & Dugi, 1989). Do nje dolazi ako se metal nalazi u slatkoj ili slanoj vodi, u vodenim otopinama kemikalija, u talinama soli, oksida i hidroksida, u tlu i vlažnoj atmosferi. Elektrokemijska korozija je redukcijско-oksidacijski proces koji podrazumijeva postojanje kristalne rešetke iz koje elektron migrira, a metal prelazi u ionski oblik. Proces elektrokemijske korozije željeza iz čelika u prisutnosti vlage i kisika odvija se u nekoliko stupnjeva (Esih, 2007):



Iz ovih jednačbi očito je da za odvijanje elektrokemijske korozije nužno stvaranje korozijskog galvanskog članka s anodama na kojima se događa ionizacija metala i katodama na kojima se odvija depolarizacija.

U svim područjima tehničkih djelatnosti nailazi se na elektrokemijsku koroziju. Često se događa na cjevovodima, energetskim postrojenjima, dizalicama, naftnim postrojenjima i ostalim metalnim dijelovima koji se koriste u industriji.

Vrlo čest slučaj korozije u naftnoj industriji je korozija čelika u prisutnosti ugljične kiseline. Ona podrazumijeva otapanje željeza (iz čelika) što predstavlja anodno mjesto metala i razvijanje vodika na mjestu koje se naziva katoda. Sumarnu reakciju prikazuje se jednadžbom:



Na slici 3-2. nalazi se primjer utjecaja CO₂ na proizvodni niz.



Slika 3-2. Izgled proizvodnog niza sa bušotine Iva-X koja proizvodi naftu, s udjelom CO₂ od 36,5% (Jelić Balta & Borko, 2018)

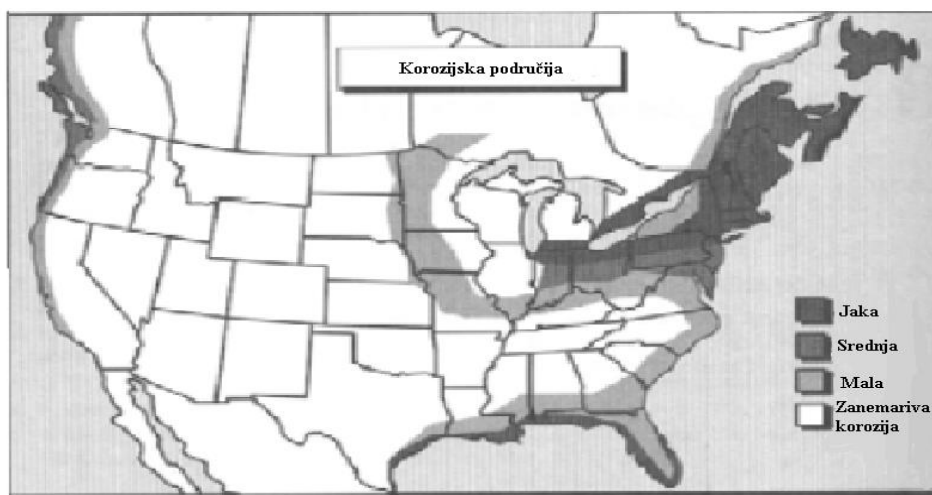
3.2. Podjela korozije prema vrsti korozivne sredine

S obzirom na korozivnu sredinu u kojoj se nalazi metal razlikuju se sljedeće korozije prema Stupnišek-Lisac (2007) :

- atmosferska korozija,
- korozija u tlu,
- korozija u vodi,
- korozija u suhim plinovima,
- korozija u neelektrolitima,
- korozija u elektrolitima,
- kontaktna korozija,
- korozija zbog lutajućih struja,
- korozija uz naprezanje,
- biokorozija.

3.2.1. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije. Uzrok tome su kisik i vlaga iz atmosfere, no procesi se odvijaju puno sporije nego u vodenim površinama ili tlu. Atmosferska korozija može se podijeliti na ruralnu, gradsku, maritimnu, industrijsku i koroziju u zatvorenim prostorima (Stupnišek-Lisac, 2007).



Slika 3-3. Korozijska karta Sjeverne Amerike (Stupnišek-Lisac, 2007).

Jedan od čestih slučajeva atmosfertske korozije je korozija u blizini mora tzv. maritimna korozija. Na slici 3-3. je prikazan utjecaj morske atmosfere na razvoj korozije automobila u Sjevernoj Americi. Dokazana je veća brzina korozije uz obalu. Uzrok maritimne korozije su kloridi u morskoj vodi, a primjer takve korozije prikazan je na slici 3-4. Na brzinu atmosfertske korozije općenito utječu sastav metala, temperatura, produkti korozije, sastav i debljina elektrolita, fizikalna svojstva materijala i pasivni filmovi zaštite.



Slika 3-4. Primjer maritimne korozije (burzantike.com, 29.07.2020.).

3.2.2. Korozija u tlu

Tlo je kompleksni aglomerat minerala, vode, plinova i organske tvari. Svaka sastavnica utječe na brzinu i razvoj korozije, te je stoga tlo najkompleksniji sustav za procjenu. Korozija u tlu se odvija po elektrokemijskom mehanizmu djelovanja prvenstveno zbog utjecaja vlažnosti i zbijenosti tla (Jadrežić, 2013). Na slici 3-5. prikazan je utjecaj korozije na ukopani cjevovod.



Slika 3-5. Korozije cjevovoda u tlu (<https://corrosion-doctors.org/SoilCorrosion/>, 14.08.2020.).

3.2.3. Korozija u vodenj sredini

Najučinkovitija sredina za razvoj korozije je vodena sredina. Voda je univerzalno otapalo za razne soli i plinove, što dovodi do nastajanja raznih kiselina i baza. To uzrokuje pojavu dva efekta koja su obrnuto proporcionalna (Jordanov & Paunović, 2012) :

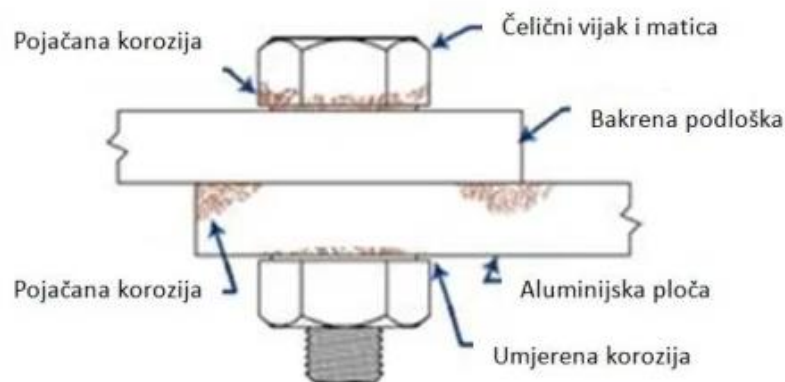
- porast električne provodljivosti medija koja pogoduje razvoju korozije,
- opadanje koncentracije slobodnog kisika zbog povećane koncentracije različitih soli.

3.2.4. Korozija u neelektrolitskim tekućinama

Ovaj tip korozije odvija se po mehanizmu kemijske korozije i čest je u nafti i organskim otapalima.

3.2.5. Kontaktna korozija

Kontaktna korozija je posebna vrsta korozije i odvija se kad dva različita metala dođu u kontakt kao što je vidljivo na slici 3-6. Nužno je da imaju razliku elektrodnog potencijala kako bi se negativniji metal otopio oko pozitivnijeg na kojem se ne odvija korozija (Stupnišek-Lisac, 2007).



Slika 3-6. Nastanak kontaktne korozije između različitih metala

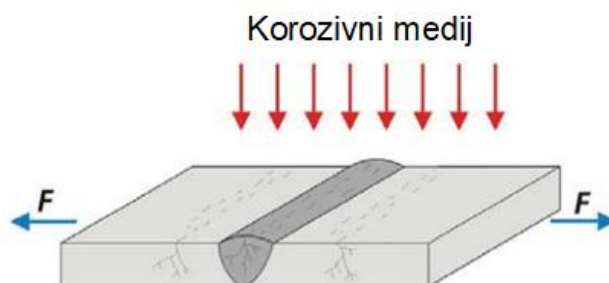
(<https://strojarskaradionica.wordpress.com/>, 08.08.2020.).

3.2.6. Korozija uslijed lutajućih struja

Korozija uslijed lutajućih struja nastaje kad inducirana struja oko vodiča prelazi na predmet u blizini i tako uzrokuje koroziju.

3.2.7. Napetosna korozija

Napetosna korozija nastaje kad se kombinacija metala i medija, koji pogoduju nastanku takvog oblika korozije, izloži vlačnom naprezanju. Na slici 3-7. su prikazani svi uvjeti za razvoj napetosne korozije koja najčešće pogađa ugljične čelike (Horvat et al., 2011).



Slika 3-7. Napetosna korozija (<https://www.fsb.unizg.hr/korozija/>, 29.07.2020.).

3.2.8. Biokorozija

Usljed degradacije nafte i njenih derivata dolazi do pojave bakterijske aktivnosti u cjevovodima (transport sirove nafte i/ili finalnih proizvoda obrade) i tankerima. Postoje dva soja bakterija i preko pet vrsta bakterija od kojih su neke aerobne, anaerobne ili bakterije koje reduciraju sumpor. Ugljikovodici im služe kao "izvor hrane", a ovisno o temperaturi i prisutnosti vode njihovim djelovanjem dolazi do oksidacije (korozije) željeza, te nastaju korozijski produkti koji se talože unutar i izvan cjevovoda (Slika 3-8) (Stupnišek-Lisac, 2007).



Slika 3-8. Korozija cjevovoda uzrokovana mikrobiološkim djelovanjem (www.sciencedirect.com, 08.07.2020.).

3.3. Vrste korozije prema geometriji oštećenja

3.3.1. Opća korozija

S obzirom na proširenost korozijskog oštećenja koroziju možemo podijeliti na opću i lokalnu. Pod pojmom opća korozija misli se na ravnomjerna oštećenja na široj površini, pri čemu je šteta najmanja u odnosu na ostale tipove korozije, jer takva površina sprječava daljnje napade korozije i njen napredak. Na slici 3-9. nalazi se primjer opće korozije. Njeno sprječavanje ili smanjenje utjecaja uglavnom je jednostavno, a uključuje odabir odgovarajućeg materijala, inhibitora ili katodne zaštite (Stupnišek-Lisac, 2007).



Slika 3-9. Primjer opće korozije (<https://corrosioncollege.com/resources/white-papers>, 29.07.2020.).

3.3.2. Lokalizirana korozija

Lokalizirana korozija znači da je napadu korozivnog medija bio izložen samo dio površine. Ovakva oštećenja teže je kontrolirati i predviđati njihove nastanke. Unatoč istraživačkim naporima zadnjih 50 godina, predviđanje ponašanja materijala i smanjenje lokaliziranih korozivnih oštećenja još je uvijek nedostižno i predstavlja veliki rizik za industriju (Sastri, 2011).

Lokalna korozijska oštećenja se pojavljuju neravnomjerno i ne zahvaćaju većinu površine materijala. Lokalizirana korozija može biti prema Stupnišek-Lisac (2007):

- pjegasta,
- jamasta,
- točkasta,
- interkristalna,
- transkristalna korozija.

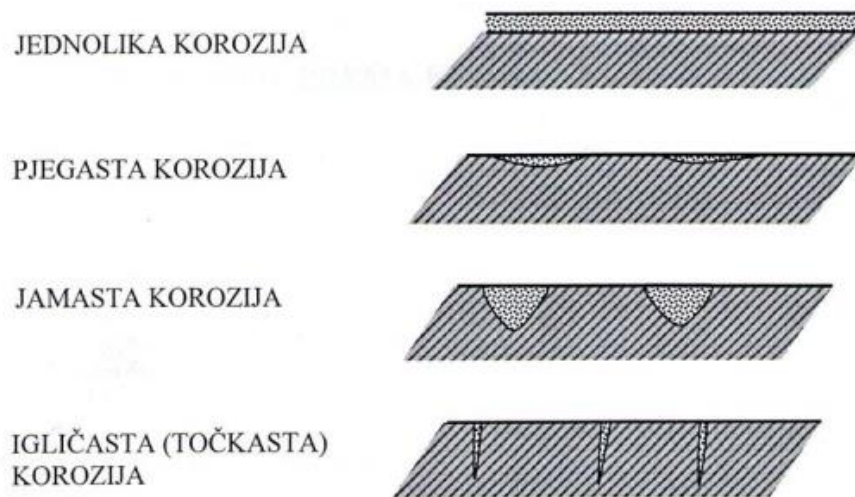
Najdestruktivniji oblik korozije je točkasta korozija (engl. *pitting*) jer izaziva jako duboke perforacije u materijalu koje mogu izazvati lomove cijelih konstrukcijskih elemenata. U industriji nafte i plina ovakva korozije često napada cjevovode.

Jamasta korozija je izgledom slična točkastoj, ali se razlikuju dubinom rupica. Do nje dolazi u elektrolitima u kojima se događa depasivacija zaštitnog filma iz koje nastaju jamičasta oštećenja. Pjegasta obuhvaća puno veće površine materijala u odnosu na jamastu, no ipak se radi o lokaliziranom napadu.

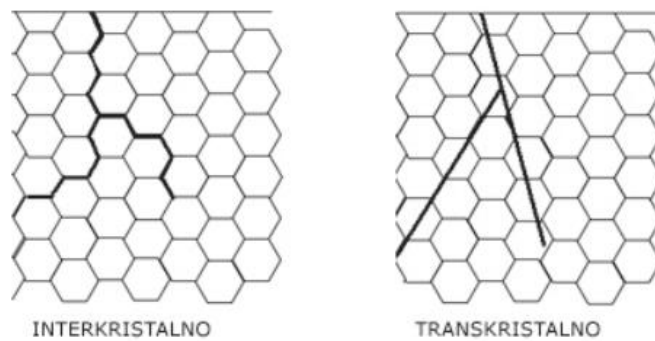
Interkristalna korozija može stvoriti velike probleme jer utječe na sama svojstva materijala te izaziva lom. Riječ je o lokaliziranom napadu po ili uz granice zrna što rezultira raspadanjem legure i gubitkom čvrstoće materijala.

Transkristalna je u suštini rašireniji oblik interkristalne i najčešće je nalazimo uz visokolegiranim čelicima. Događa se u obliku pukotina i rasjeda po kristalima u metalima ili legurama (Stupnišek-Lisac, 2007).

Na slici 3-10. prikazana je shema prodiranja različitih tipova korozije. Razlika prodiranja interkristalne i transkristalne korozije prikazana je na slici 3-11.



Slika 3-10. Različiti tipovi korozijske (Stupnišek-Lisac, 2007).



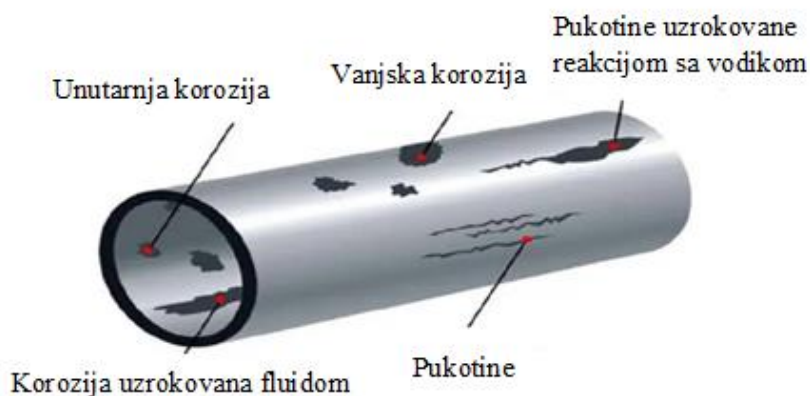
Slika 3-11. Razlika između interkristalne i transkristalne korozijske (Stupnišek-Lisac, 2007).

4. KOROZIJA U NAFTNOM RUDARSTVU

U naftnoj industriji korozivskom djelovanju su najčešće izloženi metali korišteni u primarnoj proizvodnji, a uzrok je prisutnost vode prilikom eksploatacije nafte ili plina. Korozija naftnog polja može se podijeliti na koroziju zbog prisutnosti CO₂ („slatka“ korozija) i H₂S koroziju („kisela“ korozija). Također, u bušotini je prisutan kisik koji se unosi zavodnjavanjem, postupcima za održavanje tlaka ili plinskim liftom. Sirova nafta i prirodni plin u sebi često sadrže primjese kojima je svojstveno da su korozivni mediji kao na primjer ugljikov dioksid, sumporovodik ili slobodna voda. Ta voda sadrži niz kemijskih spojeva koji mogu biti pokretači korozije (Papavisam, 2014).

Korozija ugljičnog čelika u proizvodnji i eksploataciji nafte, plina i kondezata ovisi o kemijskim svojstvima proizvedenih fluida, temperaturi i protoku. Pod utjecajem različitih parametara moguća je promjena svojstava čelika kao npr. njegove močivosti ili podložnosti koroziji. Korozija se pojavljuje u sve svim fazama naftne industrije: u primarnoj i sekundarnoj proizvodnji, rafiniranju, transportu, skladištenju i distribuciji (Sastri, 2011).

Korozija koja se događa u eksploatacijskim cijevima može prouzrokovati lokalizirane napade na područjima na kojima se odvija taloženje čvrstih čestica. Mogućnosti oštećenja naftovoda korozijom prikazane su na slici 4-1. Naslage koje sadrže čestice željezovog sulfida (FeS) mogu biti izuzetno korozivne zbog električne vodljivosti FeS. Vrlo često pregled cjevovoda pokazuje da film željeznog sulfida nastao na ugljičnom čeliku tijekom proizvodnje i transporta nafte i plina ima zaštitna svojstva od korozije. Ako dođe do pucanja cjevovoda izliva se velika količina nafte što predstavlja velike materijalne gubitke, ali i ekološko onečišćenje (Despot & Rajhenbah, 2016).

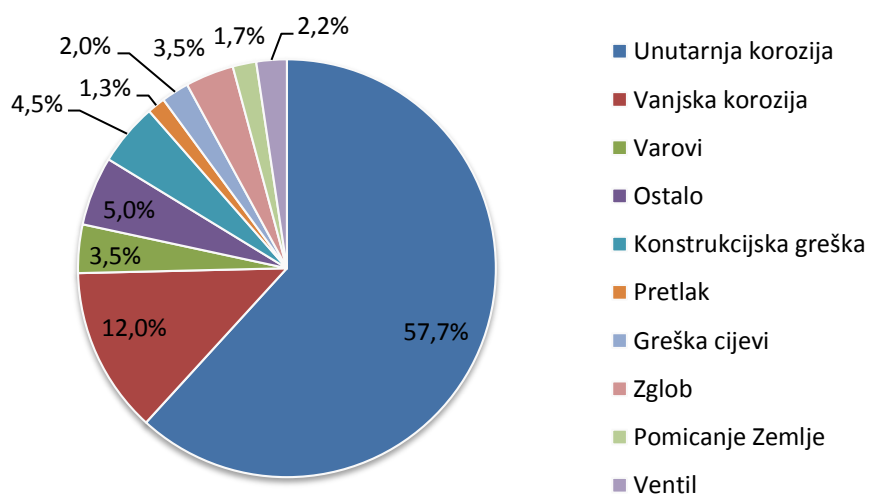


Slika 4-1. Moguće vrste korozije na naftovodu (pdfs.semanticscholar.org, 16.08.2020.)

U tablici 4-1. prikazan je utjecaj pojedinih plinova na koroziju pri kojoj dolazi do gubitka mase materijala.

Tablica 4- 1. Utjecaj na koroziju koja uzrokuje gubitak mase prema API RP 14 E

Korozivni plin	Topljivost u destiliranoj vodi pri 20 ° C	Nekorozivna količina u ppm	Korozivna količina u ppm
Kisik	8	<0,005	>0,025
CO ₂	1700	600	>1200
H ₂ S	3900	slabo utječe	slabo utječe



Slika 4-2. Uzroci kvara proizvodnih cijevi u Alberti, Kanada 1980.-2005. (Papavinasam, 2014)

Na slici 4-2. prikazana je raspodjela uzroka kvarova proizvodnih cijevi (engl. *tubing*) u Alberti u Kanadi. Uočava se da je glavni uzrok kvarova upravo korozija (unutarnja i vanjska koje su prikazane na slikama 4-3. i 4-4.).



Slika 4-3. Unutarnja korozija cjevovoda (corrosionpedia.com, 17.8.2020.)



Slika 4-4. Vanjska korozija cjevovoda (corrosionpedia.com, 17.8.2020.)

Prema priručniku API RP 14 E proračuni koji uključuju koroziju su kompleksne funkcije sljedećih varijabli:

- sastava ugljikovodika,
- moćivosti ugljikovodika,
- brzine protjecanja,
- režima protjecanja i konfiguracije cjevovoda,
- temperature, tlaka i pH vrijednosti,
- sadržaja krutina (pijesak, produkti korozije, kamenac).

5. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

Za precizne podatke o brzini i tijeku procesa korozije nije dovoljno poznavati teorijske osnove kemijskih procesa i ponašanje određenih materijala na atomskoj razini budući da postoji utjecaj mnogobrojnih čimbenika. Zbog toga se provode ispitivanja koja se klasificiraju na: laboratorijska, terenska i eksploatacijska.

Laboratorijska ispitivanja rade se na malom uzorku i obično su brža od terenskih i eksploatacijskih koja podrazumijevaju duže vrijeme promatranja materijala u okolišu. Laboratorijskim eksperimentom dobije se podatak koliko neka varijabla utječe na razvoj i brzinu korozije. Promatraju se unutrašnje varijable, kao što su čvrstoća, gustoća samog uzorka materijala, određene specifikacije proizvođača i prethodne postupke obrade, te vanjske varijable na koje se može utjecati u laboratoriju, a da se odnose na buduće stanje okoline u kojoj se materijal može naći (kao npr. temperatura, vlažnost, tlak) (Esih & Dugi 1989).

5.1. Vizualni pregled

Vizualni pregled promjena koje nastaju na materijalu najočitiiji je i najjednostavniji način ispitivanja materijala na koroziju. Iako se njime može ustanoviti o kakvom je geometrijskom oštećenju riječ (lokalnom ili općem) ipak nije dovoljan za ukupnu procjenu oštećenja. Optička metoda koja koristi mikroskop (svjetlosni i elektronski) značajna je dopuna vizualne metode. Mikroskopskim pregledom provjerava se poprečni presjek površine materijala nakon pripreme i ustanoviti dubine i oblik prodiranja korozije, te oštećenje klasificirati kao točkastu, jamastu ili selektivnu koroziju. Također pri vizualnom pregledu materijala mogu se koristiti indikatore anodnih i katodnih mjesta pomoću odgovarajućih reagensa kao što za čelik koristi se feroksilni reagens koji ostavljen dovoljno dugo pokazuje katodna mjesta u crvenoj, a anodna u plavoj boji (Esih & Dugi, 1989). Za pregled cjelokupnih konstrukcija jednostavnije je koristiti defektoskopske metode za bolju sigurnost jer pomoću rendgenskih, ultraljubičastih i elektromagnetnih zraka lociraju se teško uočljiva oštećenja i pravovremeno se reagira. Tako se uočavaju i najsitnije lokalizirane lomove materijala (Stupnišek-Lisac, 2007).

5.2. Metoda mjerenja gubitka mase

Ovom kvantitativnom metodom ispituje se masa uzorka prije i nakon izlaganja korozivnoj sredini i uklanjanja čvrstih produkata korozije. Preciznost ove metode ovisi o čišćenju promatrane površine mehaničkim, kemijski i elektrolitičkim postupcima čime se uklanjaju produkti nastali procesima korozije. Ugljični čelik se čisti pomoću otopina sumporne kiseline (H_2SO_4) i arsenovog trioksida (As_2O_3) pri radnim uvjetima od 20 do 60 °C, prikladno je koristiti i natrijev hidroksid (NaOH) na 80 do 90°C uz cinkove granule i kombinacije drugih otopina. Postrojenja i cjevovodi, kakva se koriste u naftnoj industriji, podliježu strogim pravilima struke koja se često oslanjaju na orijentacijsku klasifikaciju konstrukcijskih materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije (Tablica 5-1.) (Esih & Dugi, 1989).

Tablica 5-1. Orijetacijska klasifikacija konstrukcijskih metala obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije (Esih & Dugi, 1989)

postojanost materijala	upotrebljivost materijala	prosječna brzina prodiranja u g/ m² d
potpuno postojan	uvijek upotrebljiv	< 0,0215
vrlo postojan	uglavnom upotrebljiv	0,0215 do 0,2150
postojan	obično upotrebljiv	0,2150 do 2,150
smanjeno postojan	katkad upotrebljiv	2,150 do 21,50
slabo postojan	iznimno upotrebljiv	21,50 do 215,0
nepostojan	neupotrebljiv	>215,0

5.3. Metoda mjerenja prirasta mase

Za razliku od prethodne metode, metodom mjerenja prirasta mase važe se uzorak zajedno s produktima korozije kako bi se ustanovila promjena mase. Razlika masa sada predstavlja prirast koji je nastao (osim ako su produkti nastali zbog prisutnosti prašine, pepela, čađe i koksa kad se ova metoda smatra neupotrebljivom). Česta uporaba je nakon odvijanja korozije u atmosferskim uvjetima ili vrućim plinovima. U slučaju vrućih plinova koristi se takozvani Pilling-Bedworth-ov omjer čime se izražava prosječna brzina rasta sloja korozivnih produkata (Esih & Dugi, 1989).

$$v_{\text{kor}} = \frac{\delta_2 - \delta_1}{t_2 - t_1} \quad (5-1)$$

δ_2 - debljina sloja nakon taloženja, m

δ_1 - debljina sloja prije taloženja, m

$(t_2 - t_1)$ - vrijeme trajanja promatranja, dan

v_{kor} - prosječna brzina rasta sloja korozivskih produkata, kg/ m² d

Za ovu metodu važno je dobro prijanjanje istaloženih spojeva nastalih posljedicama korozije uz sam materijal.

5.4. Volumetrijske metode

Elektrokemijska korozija u kiselom mediju se odvija uz katodnu reakciju razvijanja vodika. Anodna reakcija je otapanje metala. Te reakcije su (Esih & Dugi, 1989):



Me predstavlja neki metal. Tada se laboratorijski mjeri volumen plina (Slika 5.1.) odnosno oslobođenog vodika i uz pomoć opće plinske jednadžbe uz poznat tlak i temperaturu izrazi se množina nastalog vodika:

$$n(\text{H}) = pV / RT \quad (5-4)$$

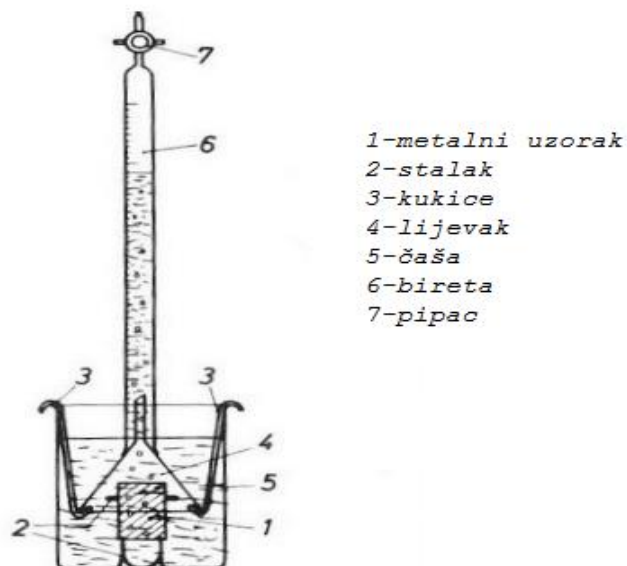
n - množina vodika, mol

p - tlak, Pa

V - volumen, m³

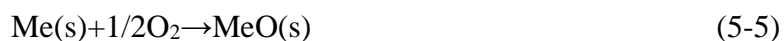
R - plinska konstanta, J/molK

T - temperatura, K



Slika 5-1. Uređaj za ispitivanje korozije mjerenjem volumena razvijenog vodika (Esih & Dugi, 1989)

Sličnom metodom laboratorijski se može izmjeriti i množina potrošenog kisika reakcijom oksidacije:



U aparaturi (Slika 5-1.) je moguće održavati konstantan tlak ili ga snižavati, a da se sve odvija pri konstantnoj, poznatoj temperaturi. Upotrebljava se izraz kao i za određivanje množine vodika:

$$n(\text{O}) = V(p - p_1) / RT \quad (5-6)$$

p_1 - novi tlak tijekom mjerenja, Pa

V - volumen unutar aparature, m^3

Pod analitičke metode spadaju volumetrijski, kolorometrijski, spektrofotometrijski i polarografski načini određivanja korozivskih produkata u otopini.

5.5. Konduktometrijska metoda

Ova se metoda temelji na mjerenju električnog otpora metala prije i nakon izlaganja korozivnoj sredini. Uslijed korozije na metalu se stvaraju korozijski produkti koji utječu na iznos električnog otpora.

5.6. Mjerenje dubine *pittinga*

Mikrometarski komparator s kazaljkom i pipalom se pomoću opruge utiskuje u pukotine i mjeri dubinu nastalog oštećenja. U novije vrijeme za to se koristi i optički mikroskop.

5.7. Elektrokemijske metode

Prilikom mjerenja u elektrokemijskoj kinetici, tj. određivanja brzine korozije, koristimo povezanost brzine reakcije, jakosti struje i potencijala, koji se mijenjaju ovisno o vrsti reakcije (Stupnišek-Lisac, 2007). U novije vrijeme iskorištavaju se sve češće takve metode jer određivanjem mehanizama procesa korozije možemo utjecati i na zaštitu metala. Elektrokemijske metode koriste se za kvantitativno praćenje opće korozije i kvalitativno za nadzor lokalizirane korozije (Papavinasam, 2014).

Elektrokemijske metode dijele se na tehnike s istosmjernom i tehnike s izmjeničnom strujom. Tehnike s istosmjernom strujom (engl. *direct current technics* ili tzv. DC tehnike) kao rezultat daju krivulje polarizacije koje prikazuju ovisnost jakost struje - napon. Krivulje polarizacije sadrže katodni i anodni dio koji omogućuju predviđanje ponašanja ispitivanog metala u određenom korozivnom mediju. Od tehnika s izmjeničnom strujom (tzv. AC-tehnike ili engl. *alternate current*) najznačajnija je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. To je mjerna tehnika koja se zasniva na primjeni izmjeničnog signala pobude (struje ili potencijala) na ispitivani sustav, mjerenju, te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga kao funkcija frekvencije na signal pobude (Stupnišek-Lisac, 2007).

6. BRZINA KOROZIJE

6.1. Određivanje brzine korozije elektrokemijskim metodama

Brzina korozije funkcija je mnogih varijabli, te njen proračun nikad nije jednostavan. Može ju se mjeriti iz gustoće struje koja protječe između razdvojenih katoda i anoda (Esih & Dugi, 1989).

$$\text{brzina korozije} = i_{\text{kor}} / n F \quad (6-1)$$

i_{kor} - gustoća struje, A/m²

F - Faradey-eva konstanta

n - mol elektrona po molu metala koji korodira

Ovako proračunata brzina korozije mora se konvertirati u g/ m² d.

6.2. Određivanje brzine korozije gravimetrijskim metodama

Brzina korozije računata metodom mjerenja gubitka mase dobije se izrazom:

$$v = \Delta m / S \times \Delta t \quad (6-2)$$

Δm - razlika u masi prije i nakon izlaganja korozivnom okruženju, kg

S - površina uzorka, m²

Δt - vrijeme trajanja mjerenja, dan

v - brzina korozije, kg/m²dan

Mjerna jedinica ovako dobivene brzine je kg/m²dan. Obično ovako dobivenu brzinu preračunava se u prosječnu brzinu prodiranja korozije u materijal izraženu u g/ m²dan.

$$v_p = h / \Delta t = \Delta m / S \times \rho \times \Delta t \quad (6-3)$$

h - dubina prodiranja , m

ρ - gustoća materijala, kg/m^3

v_p – prosječna brzina prodiranja u metal, $\text{kg/m}^2\text{dan}$

Za određivanje brzine korozije na temelju metode prirasta mase koristi se izraz 6-2 pri čemu član Δm predstavlja prirast mase uslijed nastalih produkata (Esih & Dugi, 1989).

7. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Ispitivanjem korozije prikupljaju se informacije o napredovanju oštećenja izazvanih korozijom ili utvrđivanje korozivnosti okoline. Ovo je primarni postupak u zaštiti i kontroli korozije. Kao što je već spomenuto, ekonomsko značenje korozije i njenih posljedica je veliko, stoga kao najbolja metoda zaštite od korozije je preventivno djelovanje. Metal se može zaštititi korištenjem različitih metoda koje se odnose na dva principa, a to su smanjenje ili poništenje afiniteta prema procesu korozije i povećanje otpora koroziji (Despot & Rajhenbah, 2016).

Najčešći načini provedbe zaštite od korozije su prema Esih (2007):

- elektrokemijska zaštita,
- zaštita prevlakama,
- zaštita obradom korozijske sredine.

7.1. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita se upotrebljava za metalne konstrukcije koje se nalaze na nepristupačnim lokacijama za zaštitu premazima, a u to spadaju cjevovodi (naftovodi i plinovodi), kabeli, brodovi, spremnici, bušotine, uređaji u industrijama. Ovakva zaštita se zasniva na polarizaciji: anodnoj ili katodnoj, koja se ostvaruje vezivanjem metala na određeni pol izvora struje ili na metal negativnijeg elektrodnog potencijala od onog koji se zaštićuje (Lačnjevac & Kekez, 2012).

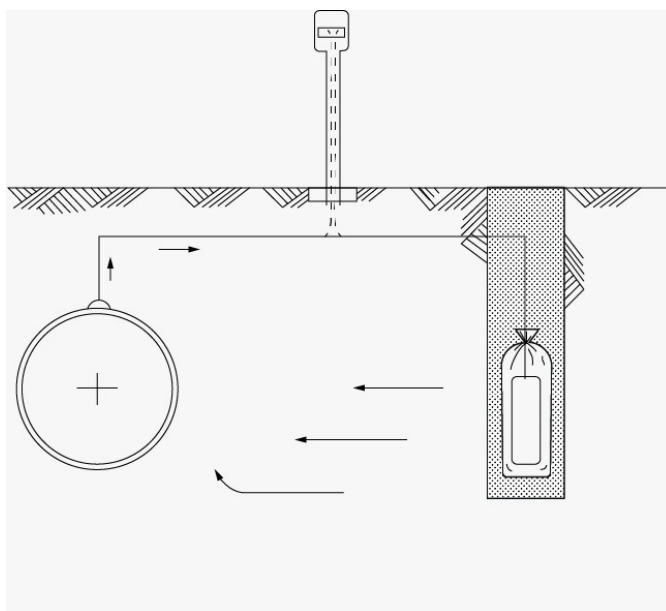
7.1.1. Katodna zaštita

U praksi je najveću primjenu našla katodna zaštita koja se izvodi:

- djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje,
- žrtvovanom anodom (protektorom).

Kao izvor istosmjerne struje obično se primjenjuje ispravljač izmjenične struje. Katodnom polarizacijom preko tog izvora, metal se učini katodom, koja se gotovo i ne otapa. Druga elektroda-anoda, vezuje se na pozitivan pol izvora struje. U takvom električnom

krugu struja teče prema površini metalne konstrukcije, sa svih strana čime je provedena katodna polarizacija (Stupnišek-Lisac, 2007).



Slika 7-1. Shema zaštite podzemnog cjevovoda protektorom (prema Lačnjevac & Kekez, 2012)

Za katodnu zaštitu protektorom izvor struje predstavlja predmet koji se štiti od korozije. Katoda u ovom slučaju je predmet koji se zaštićuje, a anoda je žrtvovani metal-anodni protektor. Kada se spoje dva različita metala, koji se nalaze u elektrolitu, između njih protječe struja. Metal s elektronegativnijim potencijalom polarizira se anodno, a onaj s pozitivnijim katodno (Lačnjevac & Kekez, 2012). Na slici 7-1. shemom je prikazan način zaštite cjevovoda u tlu pomoću protektora.

7.1.2. Anodna zaštita

Slično katodnoj zaštiti imamo dva načina primjene:

- izvorom istosmjerne struje,
- protektorom.

Anodnom polarizacijom koristeći vanjski izvor istosmjerne struje održava se metal u pasivnom području čime se korozija smanjuje. Upotreba protektora podrazumijeva spajanje s metalom pozitivnijeg elektropotencijala, kojeg nazivamo katodni protektor, od korištenog

metala u konstrukcijama. Za čelik se najčešće koriste plemeniti metali ili grafiti. Prije postupka anodne zaštite, za specifične korozivne sredine, laboratorijskim mjerenjima se odredi gustoća struje i područje pasiviranja (Stupnišek-Lisac, 2007).

7. 2. Zaštita metala prevlakama

Obrada i svojstva površinskih slojeva metala često određuju njihovu dugovječnost i ekonomičnost primjene. Prije postupaka zaštite od korozije prevlakama nužno je pripremiti površinu uklanjanjem nečistoća mehaničkim, kemijskim, elektrokemijskim postupcima ili odmašćivanjem.

Ovisno o karakteru tvari koja čini povezani sloj na površini supstrata koriste se prema Esih (2007):

- Metalne prevlake

Mogu biti anodne i katodne. Zaštita se obavlja promjenom fizikalno-mehaničkih svojstava površine. Kao prednost im se ističe postojanost u smislu oštećenja, ali i nedostatak je teško nadomještanje takve vrste zaštite u slučaju oštećenja.

- Anorganske nemetalne prevlake

Fizikalno se ovakve prevlake nanose izvana, a kemijski se oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge. Kao fizikalni postupak važno je istaknuti emajliranje - tj. postupak prevlačenja metala specijalnim vrstama stakla. Najčešće se koriste oksidne i fosfatne prevlake.

- Organske prevlake

Najrasprostranjeniji postupak u tehnici zaštite od korozije je zaštita materijala organskim prevlakama. Za podzemne cjevovode, a katkad i njihovu unutrašnjost koristi se bitumenizacija – tj. korištenje naftnog bitumena i katranske smole za zaštitu ugljičnog čelika.

7. 3. Zaštita promjenom korozivne sredine

Smanjenje aktivnosti korozivne okoline kojoj je metal izložen može se ostvariti (Stupnišek Lisac, 2007):

- uklanjanjem aktivatora korozije iz okoline u kojoj je metal,
- odavanjem inhibitora za smanjenje brzine elektrokemijske korozije.

Prvi postupak moguće je provesti na više različitih načina i to mehaničkim i kemijskim putem (Sastri, 2011):

- neutralizacijom kiselina u vodenim otopinama,
- uklanjanjem kisika iz vode,
- uklanjanjem soli iz vode pomoću ionskih izmjenjivača,
- smanjenjem vlažnosti okoline,
- uklanjanjem čvrstih čestica.

Inhibitori korozije se definiraju kao *"tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala"* (Stupnišek-Lisac, 2007).

Primjena inhibitora korozije se ograničava na četiri različite vrste sredina prema Sastri (2011):

- u prirodnim vodama, vodama za opskrbu, industrijskim vodama korištenim za hlađenje, u blizini neutralnog pH područja (od 5 do 9),
- u vodenim otopinama kiselina koje se koriste u procesima čišćenja metala,
- prilikom primarnih i sekundarnih metoda proizvodnje nafte, odnosno u procesima eksploatacije i rafinerijskim procesima,
- u ostalom okolišu.

Inhibitori korozije imaju važnu ulogu u zatvorenim sustavima u kojima je omogućena pravilna cirkulacija za primjenu odgovarajuće koncentracije inhibitora. Takvi sustavi su: rashladni sustavi unutar industrije, proizvodnja nafte i rafinerijski procesi (Sastri, 2011).

7.3.1. Podjela inhibitora korozije

Prema svom sastavu i svojstvima inhibitori korozije se kategoriziraju u (Despot & Rajhenbah, 2016) :

- anorganske i organske,
- hlapljive i nehlapljive,
- alkalne i neutralne,
- oksidirajuće i neoksidirajuće.

Prema sigurnosti za okoliš, odnosno prema blizini pH neutralnosti u otopina, mogu biti

- "sigurni",
- "opasni".

Kako bi inhibitor mogli nazvati učinkovitim, mora se dodati u određenoj koncentraciji. "Opasni" inhibitor je inhibitor koji će u slučaju da je dodan u koncentraciji manjoj od minimalne ubrzati korozijski proces (odnosno učiniti će sustav korozivnijim od sustava bez inhibitora). „Sigurni“ inhibitor, dodan u koncentraciji manjoj od minimalne, omogućava odvijanje korozije, ali ne većom brzinom od sustava bez inhibitora (Despot & Rajhenbah, 2016).

Prema mehanizmu djelovanja ovisno je li inhibitor djeluje na reakciju otapanja metala (anoda) ili katodnu reakciju, isti mogu biti (Stupnišek-Lisac, 2007) :

- anodni,
- katodni ,
- mješoviti.

Anodni inhibitori korozije usporavaju brzinu prijelaza iona metala u otopinu ili smanjenju izloženih površina anodnih dijelova metala zbog stvaranja zaštitnih filmova na njima. Na sličnom principu djeluju i katodni inhibitori zaštite od korozije samo za katodni proces i katodne dijelove metala. Miješani inhibitori u većoj ili manjoj mjeri mogu utjecati i na anodnu i na katodnu reakciju metala. Često se nazivaju i adsorpcijski inhibitori jer se adsorbiraju na metalnu površinu stvarajući zaštitne filmove.

Vrlo često dolazi do uporabe dva ili više inhibitora zajedno zbog njihovog singerističkog učinka. Singerizam je pojava povećanja stupnja inhibicije korištenjem inhibitorских smjesa (Esih, 2007).

7.3.2. Posebne vrste inhibitora

Važno je za spomenuti hlapljive inhibitore korozije, odnosno parno fazni inhibitori korozije, koji daju zadovoljavajuće rezultate u zaštiti od atmosferske korozije. To su organske tvari koje zahvaljujući visokom tlaku para uspiju sublimacijom poništiti korozivna svojstva zraka ili nekog drugog plina. Najučinkovitiji inhibitori korozije takve vrste su hlapljivi inhibitori koji se sastoje od amino i kiselinskih dijelova (Vrbek, 2010). Ne postoji jasna i prihvaćena definicija ekološki prihvatljivih ili "zelenih" inhibitora. Istraživanja vezana uz inhibitore korozije sve se više orijentiraju na zaštitu i sigurnost ljudskog zdravlja i okoliša. Stoga se sve veći značaj daje uporabi ekološki prihvatljivijih spojeva poput biljnih ekstrakta i ostalih netoksičnih spojeva prvenstveno organske građe. Kao alternativa za opasne i toksične spojeve, u novije se vrijeme zbog ekološke prihvatljivosti, niske cijene i lake dostupnosti, često koriste aminokiseline, alkaloidi, pigmenti i tanini (Palmer et al., 2004).

Inhibitori moraju ispunjati i sljedeće zadaće (Palamisamy, 2019) :

- dobru zaštitu od korozije i pri niskim koncentracijama,
- zaštita svih materijala koji su izloženi korozivnoj sredini,
- održanje učinkovitosti čak i pri ekstremnim uvjetima (velika brzina protoka i temperatura),
- da ne izazivaju drastičnu promjenu brzine korozije pri neodgovarajućem doziranju,
- ni inhibitor ni produkti nastali reakcijama s njim ne smiju se taložiti na površini materijala,
- mora biti učinkovit i u slučaju opće i lokalne korozije,
- ne smije utjecati na toksičnost okoline, niti bilo kako zagaditi okoliš.

7.3.3. Inhibitori korišteni u naftnoj industriji

U naftnoj i plinskoj industriji primarnim i najzastupljenijim procesom zaštite od korozije smatraju se inhibitori. U proizvodnji ugljikovodika najčešće se koriste inhibitori koji su topljivi u spojevima koji se pojavljuju tijekom procesa proizvodnje. Metoda korištenja inhibitora u naftnoj industriji ovisi o odnosu voda/nafta, sastavu nafte, brzini protjecanja, temperaturi i mogućnosti stvaranja emulzija (Sastri, 2011).

Tipične doze korištenja inhibitora u nedostatku laboratorijskih i terenskih podataka su (Palanisamy, 2019) :

- za proizvodnju plina: 10 do 20 litara inhibitora po milijunu m³ plina ili 100 ppm ovisno o količini proizvedene vezane vode iz kondenzata, relevantan podatak je onaj s većim iznosom
- za proizvodnju nafte: 20 do 50 ppm ovisno o količini ukupno proizvedene vode

U bušotinu se inhibitori doziraju (Palmer et al., 2004) :

- kontinuirano kroz „tubing“,
- obročnim utiskivanjem,
- pod visokim tlakom (engl. *squeeze treatment*)

Na slici 7-2. prikazan je uređaj za kontinuirano doziranje inhibitora na polju Đeletovci.



Slika 7-2 Uređaj za doziranje inhibitora na polju Đeletovci

Najčešće korišteni inhibitori u naftnoj industriji dani su u tablici 7-1.

Tablica 7-1. Najčešće korišteni inhibitori korozije i njihova uporaba u naftnoj industriji (Čamovska & Mladenović, 2012)

Vrsta inhibitora	Namjena u naftnoj industriji
Butilenoksid	zaštita bušaće opreme
olovo-naftenat	zaštita spremnika i uređaja za preradu nafte
amonijev-nitrat	zaštita naftnih spremnika
AMBA (aminometilbenzojeva kiselina)	spremnici i cijevi koje dolaze u kontakt s naftom koja sadrži H ₂ S
AMBA-1 (amonijak i benzojeva kiselina)	zaštita čelika u kontaktu s laganim naftama
AMBA-10(amonijak i otpad nastao od masnih kiselina)	zaštita čelika od nafte sa sumporom i većom količinom vezane vode
Pikon (otpad nastao dobivanjem masnih kiselina, amonijak, natrijev nitrat i produkti kondenzacije anilina i etanolamina s urotropinom)	zaštita uređaja u naftnoj industriji, cijele bušotine (periodično ispiranje otopinom)

8. ZAKLJUČAK

U ovom radu je napravljen pregled korozije (podjela, metode ispitivanja i zaštite) i njenih štetnih posljedica s naglaskom na one u naftnoj industriji. Korozija je problem koji se javlja već od prvih upotreba metala u čovječanstvu. Postojeće metode zaštite od korozije konstantno se nadopunjuju novim istraživanjima.

Procesi korozije imaju kemijsku ili elektrokemijsku prirodu djelovanja. Materijali koji se koriste izloženi su djelovanju različitih atmosferskih uvjeta, tlu, vodi, dolaze u doticaj sa suhim plinovima ili elektrolitima, drugim metalima ili su pod opterećenjem. Ovisno o položaju materijala korozija se odvija po posebnim principima, ponajviše s različitim brzinama prodiranja. Sve to utječe i na oblik pojave oštećenja pa zahvaća ili cijelu površinu jednoliko (opća) ili se pojavljuju lokalizirani napadi.

Gospodarsko značenje korozije raste sa razvojem industrije i unatoč metodama prevencije i zaštite, troškovi zbog korozije se gomilaju.

Sirova nafta, kao i njeni derivati, nemaju korozivna svojstva sami po sebi već su za oštećenja opreme zaslužni voda, kisik, sumporovodik, te mikroorganizmi koje se nalaze u njihovim primjesama. Primarni uzrok oštećenja cjevovoda (naftovoda i plinovoda) su unutarnja i vanjska korozija s oko 60% ukupnih kvarova nastalih korozijom.

Za uporabnu vrijednost nekog materijala nužno je poznavati brzine korozije koje će se na njemu odvijati za što se koriste elektrokemijske i gravimetrijske metode proračuna.

Većina šteta od korozije može se spriječiti primjenom odgovarajućih metoda zaštite od korozije. U naftnoj i plinskoj industriji najupotrebljiviji oblik zaštite od korozije je korištenje inhibitora korozije. Zaštita od korozije ima veliku ulogu u održavanju funkcionalnosti, produktivnosti i sigurnosti kako postrojenja i materijala, tako i ljudi i okoliša u kojima se konstrukcija nalazi. Daljnjom industrijalizacijom i istraživanjima, poboljšanjem materijala opreme i metoda očekuje se veliki napredak u tehnologiji zaštite od korozije koji bi u budućnosti trebao pratiti najnovije trendove zaštite okoliša proizašlih iz globalnih promjena i načela struke.

Popis literature

1. ČAMOVSKA D., MLADENović S.: (2012): Zaštita metala od korozije inhibitorima: Gulušija Z., Lačnjevac Č. ed. 2012. Korozija i zaštita materijala. Beograd: ITNMS. str.611-641
2. DESPOT N., RAJHENBAH D. (1995): Korozija i zaštita procesnih postrojenja. Zagreb: INA-Naftaplin
3. ESIH I. (2007): Osnove površinske zaštite. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb
4. ESIH I., DUGI Z. (1990): Tehnologija zaštite od korozije 1: Teorija, ispitivanja korozije i ponašanje materijala. Zagreb: Školska knjiga
5. JADREJČIĆ D. (2013): Tlo kao korozivni medij, Diplomski rad, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet
6. JELIĆ BALTA J., BORKO T. (2018): Korozija-Ključni izazovi ispitivanja utjecaja CO₂ na projektu EOR Ivanić i Žutica, (153/2018.). NAFTAPLIN. str.75
7. JORDANOV S. H., PAUNOVIĆ P. (2012): Korozija i koroziono ponašanje metala: Gulušija Z. , Lačnjevac Č. ed. 2012. Korozija i zaštita materijala. Beograd :ITNMS. str.1-51
8. LAČNJEVAC Č., KEKEZ K. (2012): Zaštita podzemnih čeličnih objekata od korozije: Gulušija Z., Lačnjevac Č. ed. 2012. Korozija i zaštita materijala. Beograd: ITNMS. str.569-611
9. MARTINEZ S., ŠTERN I. (1999): Korozija i zaštita-eksperimentalne metode. Zagreb: HINUS
10. PAPA VINASAM S., (2014): Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. SAD: Elsevier
11. PALAMISAMY G. (2019): Corrosion Inhibitor: Singh A. ed .2019 .Corrosion Inhibitor. Southwest: IntechOpen. str.1-26
12. PALMER J. W., HEDGES W., DAWSON J. L. (2004): The Use of Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Production. Wakefield: Maney
13. Recommended Practice for Design and Installation of Offshore Production Platform Piping Systems: API RP 14 E, 1991. Southwest:American Petroleum Institute
14. SASTRI V. S. (2011): Green corrosion inhibitors: Theory and practice . Singapore: Wiley

15. STUPNIŠEK-LISAC E. (2007): Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
16. VRBEK D. (2010): Parno fazni inhibitori korozije u zaštiti ugljičnog čelika. Diplomski rad. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Internet izvori:

<https://www.nace.org/resources/general-resources/cost-of-corrosion-study> (02.07.2020.)

<https://www.corrosionpedia.com/21-types-of-pipe-corrosion-failure/2/1484> (17.8.2020.)

<https://strojarskaradionica.wordpress.com/> (08.08.2020.)

https://www.burzanautike.com/hr/zastita_plovila_od_korozije_3_dio/6147/55
(29.07.2020.)

<https://www.fsb.unizg.hr/korozija> (08.08.2020.)

<http://octane.nmt.edu/gotech/> (01.09.2020.)

pdfs.semanticscholar.org (16.08.2020.)

<https://www.shubbak.de/2014/03/21/corrosion/> (08.09.2020.)

<https://corrosion-doctors.org/SoilCorrosion/Introduction.htm> (14.08.2020.)

<https://corrosioncollege.com/resources/white-papers> (29.07.2020.)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008101928300001X>
(29.07.2020.)

Izjavljujem da sam ovaj završni rad izradila samostalno na temelju stečenih znanja na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.

Doris Đugum

Doris Đugum



KLASA: 402-04/20-01/65
URBROJ: 251-70-03-20-2
U Zagrebu, 10.09.2020.

Doris Đugum, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/65, UR.BROJ: 251-70-12-20-1 od 17.04.2020. godine priopćujemo temu završnog rada koja glasi:

KOROZIJA U NAFTNOM RUDARSTVU

Za voditeljicu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o završnom ispitu dr. sc. Gordana Bilić, docentica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)

Doc. dr. sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

(potpis)

Doc. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)