Odabrani biljni ekstrakti kao inhibitori korozije čelika u proizvodno-transportnim sustavima ugljikovodika

Katarina, Žbulj

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:919821

Rights / Prava: Attribution-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Katarina Žbulj

ODABRANI BILJNI EKSTRAKTI KAO INHIBITORI KOROZIJE ČELIKA U PROIZVODNO-TRANSPORTNIM SUSTAVIMA UGLJIKOVODIKA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Katarina Žbulj

ODABRANI BILJNI EKSTRAKTI KAO INHIBITORI KOROZIJE ČELIKA U PROIZVODNO-TRANSPORTNIM SUSTAVIMA UGLJIKOVODIKA

DOKTORSKI RAD

Mentorice:
Izv. prof. dr. sc. Lidia Hrnčević
Doc. dr. sc. Gordana Bilić

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Katarina Žbulj

EXTRACTS OF SELECTED PLANTS AS STEEL CORROSION INHIBITORS IN HYDROCARBON PRODUCTION AND TRANSPORTATION SYSTEMS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:
Associate professor Lidia Hrnčević
Assistant professor Gordana Bilić

Zagreb, 2021.

Zahvaljujem se mentoricama izv. prof. dr. sc. Lidiji Hrnčević i doc. dr. sc. Gordani Bilić na vodstvu, savjetima i podršci prilikom izrade ovog doktorskog rada.

Zahvaljujem se članovima povjerenstva prof. dr. sc. Katarini Simon, izv. prof. dr. sc. Vladislavu Brkiću i izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na korisnim sugestijama i raspravama.

Veliko hvala mojim roditeljima i bratu, na bezuvjetnoj podršci i povjerenju.

I na kraju, najveće hvala mom suprugu, na čeličnim živcima (koji nisu korodirali :)) tijekom rada na ovoj doktorskoj disertaciji, na bezuvjetnoj ljubavi, podršci i na beskrajnoj vjeri u mene.

SAŽETAK

Od samih početaka svoje djelatnosti, naftna industrija se susreće s problemom korozije s obzirom da je većina procesne opreme i cjevovoda u naftnoj industriji izrađena od ugljičnog čelika. U većini slučajeva, ovisno o tipu ležišta, proizvodnja ugljikovodika podrazumijeva i proizvodnju određene količine slojne vode. Uz slojnu vodu, proizvedeni fluid u sebi može sadržavati nečistoće poput pijeska, aditiva koji su bili primijenjeni tijekom procesa proizvodnje (biocidi, inhibitori stvaranja kamenca, deemulgatori i sl.), ali i otopljenog plina, ugljikova dioksida (CO_2) i sumporovodika (H_2S). Kako s godinama dolazi do starenja proizvodnih polja tako se udio vode u proizvedenom fluidu povećava. Spomenuti ugljikov dioksid i sumporovodik, otopljeni u vodi, stvaraju korozivnu sredinu.

Zbog starosti polja i zastarjelosti proizvodne infrastrukture, korozija je jedan od velikih problema u naftnoj industriji u Hrvatskoj. Dijelovi proizvodno-transportnog sustava, koji su najizloženiji korozivnom mediju, su niz proizvodnih cijevi te priključni i sabirni cjevovodi i slanovodi.

Jedan od načina usporavanja korozije je upotreba inhibitora korozije. Kako je u novije vrijeme, zbog njihove toksičnosti, ograničeno korištenje konvencionalnih inhibitora korozije, sve se više ispituju ekstrakti biljaka kao tzv. zeleni inhibitori korozije koji bi se mogli primjenjivati i za zaštitu dijelova proizvodno-transportnog sustava izloženih koroziji.

U doktorskom radu prikazani su rezultati laboratorijskih ispitivanja odabranih ekstrakata biljaka iz hrvatskog podneblja s ciljem utvrđivanja njihove primjenjivosti kao inhibitora korozije u sabirno-transportnom sustavu ugljikovodika. Ispitivanja uzoraka čelika od kojih su izrađeni priključni cjevovodi i slanovodi provedena su u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s ugljikovim dioksidom (CO_2), kako bi se simulirali realni (terenski) uvjeti. U okviru istraživanja provedena su elektrokemijska mjerenja (potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom, elektrokemijska impedancijska spektroskopija) u stacionarnim i u dinamičkim (protočnim) uvjetima, površinska ispitivanja (SEM, FTIR) kako bi se odredio način vezanja ekstrakata na površinu metala, te određivanje toksičnosti i biorazgradivosti kako bi se utvrdio utjecaj ekstrakta na okoliš. Od ispitivanih ekstrakata najdjelotvornijim su se pokazali ekstrakt cvijeta vrkute i ekstrakt korijena maslačka. Oba ekstrakta su gotovo 100 % biorazgradiva.

Ključne riječi: proizvodno-transportni sustav; ugljični čelik; CO_2 korozija; zeleni inhibitori korozije; biljni ekstrakti

EXTENDED ABSTRACT

From its very beginning the petroleum industry is facing the problem of corrosion since most of the equipment and pipelines in the petroleum industry are made of carbon steel. In most of the cases, depending upon the type of the reservoir, production of hydrocarbons includes the production of certain amount of brine. Besides brine, produced fluid can also contain impurities such as dissolved gasses, sand, additives applied during production etc., but also carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulphide (H_2S). With maturing of the production fields, the share of the produced brine increases. Earlier mentioned carbon dioxide and hydrogen sulphide, dissolved in water (brine) cause corrosion and damage the equipment.

Due to the maturity of the production fields and obsolescence of the infrastructure, the corrosion problem is one of the major issues in the Croatian petroleum industry. Parts of the oil and gas gathering and transportation system, which are most exposed to the corrosive fluid, are the production pipelines (tubing) and the flowlines, the gathering pipelines, and the pipelines for extracted brine transport.

One of the ways to minimize the corrosion problem is application of corrosion inhibitors. Since nowadays there are some limitations in usage of conventional corrosion inhibitors due to their toxicity, plant extracts, among other things, have been studied as so-called green corrosion inhibitors. The green corrosion inhibitors could have great potential in application in petroleum industry.

For this doctoral thesis, several plant extracts from Croatia were chosen. With the aim of selecting plant extracts as efficient corrosion inhibitors, which could potentially be applied in petroleum industry, electrochemical measurements (polarization measurements with Tafel extrapolation, electrochemical impedance spectroscopy), in brine with saturated CO_2 in static and in flow conditions were made.

Lady's mantle extract was added to the brine solution at concentration 1 to 5 g/L for measurements conducted under static conditions. Maximum inhibitor efficiency (92,68 %) was achieved at 4 g/L. For measurements performed under static conditions, dandelion root extract was added at concentration 10 to 13 ml/L, and at concentration of 12 ml/L, extract achieved maximum efficiency (98,37 %). For measurements done under dynamic (flow) conditions, concentration of lady's mantle, added to the brine solution, was 3 to 6 g/L, and concentration of dandelion root added to the brine solution was 11 to 15 ml/L. Highest efficiency of lady's mantle extract, 92,57 %, was achieved at 5 g/L, and highest efficiency of dandelion root extract,

84,79 %, was achieved at 14 ml/L. Due to electrochemical measurements, both plant extracts behaved as mixed type corrosion inhibitor.

Surface analyses (SEM, FTIR) were also made for determining adsorption to metal surface. Both analyses confirmed that lady's mantle extract and dandelion root extract adsorb onto metal surface.

For analysing the effect of the chosen plant extracts on the environment, biodegradability and toxicity tests were conducted. Both plant extracts are almost 100 % biodegradable. Biodegradability of both lady's mantle extract and dandelion root extract is 0,96 (out of 1). Toxicity of lady's mantle extract is 19,34 % while toxicity of dandelion root extract is 2,38 %.

Keywords: production and transportation system; carbon steel; CO_2 corrosion; green corrosion inhibitors; plant extracts

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA I

POPIS TABLICA VI

POPIS KRATICA VIII

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA VIII

1. UVOD 1

2. KOROZIJA U NAFTNOJ INDUSTRIJI 3

2.1. Sektor djelatnosti istraživanja i proizvodnje ugljikovodika i pojava korozije u njemu 3

2.2. Sektor djelatnosti transporta, obrade i skladištenja ugljikovodika i pojava korozije u njemu 7

2.3. Sektor djelatnosti prerade, distribucije i trgovine ugljikovodicima i pojava korozije u njima 10

2.4. Oblici korozije u naftnoj industriji i parametri koji utječu na proces korozije u vodenim otopinama 11

2.4.1. Parametri koji utječu na proces korozije u vodenim otopinama 17

2.5. Propuštanja cjevovoda u sabirno-transportnom sustavu ugljikovodika i utjecaj na okoliš 22

2.6. Troškovi korozije u naftnoj industriji 28

2.7. Zaštita metala od korozije 30

2.8. Metode ispitivanja korozije i njenog utjecaja na okoliš 34

2.8.1. Tafelova ekstrapolacija 35

2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – EIS 38

2.8.3. SEM – pretražni elektronski mikroskop 40

2.8.4. FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 41

2.8.5. Ispitivanja biorazgradivosti i toksičnosti 41

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 43

4. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA 52

4.1. Čelik i elektrolit 53
4.2. Elektrokemijska i površinska ispitivanja 56
4.3. Mjerenja biorazgradivosti i toksičnosti 61
5. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA 62
5.1. Preliminarna ispitivanja za odabir ekstrakata 63
5.2. Ispitivanja ekstrakta cvijeta vrkute u stacionarnim uvjetima 81
5.3. Ispitivanja ekstrakta cvijeta vrkute u protočnim uvjetima 87
5.4. Ispitivanja ekstrakta korijena maslačka u stacionarnim uvjetima 92
5.5. Ispitivanja ekstrakta korijena maslačka u protočnim uvjetima 96
5.6. Usporedba djelotvornosti ekstrakata cvijeta vrkute i korijena maslačka u stacionarnim i dinamičkim uvjetima 101
5.7. SEM analiza 105
5.8. FTIR analiza 107
5.9. Ispitivanja toksičnosti i biorazgradivosti 111
6. ZAKLJUČAK 113
7. LITERATURA 116

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Metode crpljenja ležišta 4
Slika 2-2. Pojednostavljena shema proizvodno-transportnog sustava na proizvodnom naftnom polju 9
Slika 2-3. Shematski prikaz pojedinih oblika korozije 11
Slika 2-4. Primjer jednolike korozije 12
Slika 2-5. Primjeri jamičaste korozije 13
Slika 2-6. Primjer MIC oblika korozije 13
Slika 2-7. Primjer geometrije korozije u procijepu 14
Slika 2-8. Primjer galvanske korozije 15
Slika 2-9. Primjeri erozijske korozije 16
Slika 2-10. Primjer napetosne korozije/korozijskog raspucavanja uz naprezanje 17
Slika 2-11. Utjecaj smanjenja pH vrijednosti na brzinu korozije uz povećanje temperature .. 18
Slika 2-12. Utjecaj temperature na brzinu korozije 19
Slika 2-13. Utjecaj koncentracije octene kiseline na brzinu korozije 21
Slika 2-14. Cjevovodi u Hrvatskoj uključeni u CONCAWE izvješće 23
Slika 2-15. Propuštanja cjevovoda u sabirno-transportnom sustavu nafte i plina u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 2010. do 2019. godine 25
Slika 2-16. Broj propuštanja priključnih i sabirnih cjevovoda te slanovoda u sabirno-transportnom sustavu nafte i plina u Republici Hrvatskoj prouzročenih korozijom 26
Slika 2-17. Mehanizmi djelovanja organskih inhibitora korozije i njihove funkcionalne grupe 33
Slika 2-18. Troelektrodna korozijska ćelija 35
Slika 2-19. Tafelova ekstrapolacija 37
Slika 2-20. Nyquistov dijagram 39
Slika 2-21. Jednostavan ekvivalentni električni krug 39
Slika 2-22. Nyquistov i Bodeov dijagram za jednostavan ekvivalentni električni krug 40
Slika 2-23. Kategorije toksičnosti 42
Slika 3-1. Vrste „zelenih“ inhibitora korozije 43
Slika 3-2. Osnovni dijelovi biljke i pripadne aktivne komponente 44
Slika 4-1. Troelektrodna elektrolitska ćelija za ispitivanje u stacionarnim uvjetima 57

Slika 4-2. Protočna ćelija s troelektrodnim sustavom 58
Slika 4-3. Jednostavni ekvivalentni električni krug 59
Slika 4-4. Ekvivalentni električni krug za inhibirani sustav (a) 59
Slika 4-5. Ekvivalentni električni krug za inhibirani sustav (b) 60
Slika 5-1. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta šipka 63
Slika 5-2. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta šipka u ovisnosti o koncentraciji 64
Slika 5-3. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta matičnjaka 65
Slika 5-4. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta matičnjaka u ovisnosti o koncentraciji 65
Slika 5-5. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena sladića 66
Slika 5-6. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta korijena sladića u ovisnosti o koncentraciji ... 66
Slika 5-7. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena sladića 67
Slika 5-8. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta pasiflore u ovisnosti o koncentraciji 68
Slika 5-9. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena čička 69
Slika 5-10. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta korijena čička u ovisnosti o koncentraciji 69
Slika 5-11. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta tropa grožđa do 1 g/L 70
Slika 5-12. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta tropa grožđa iznad 1 g/L 71
Slika 5-13. Inhibitorska djelotvornost tropa grožđa u ovisnosti o koncentraciji 71
Slika 5-14. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta korijena maslačka do 1000 mg/L 72
Slika 5-15. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta korijena maslačka iznad 1 g/L .. 73
Slika 5-16. Inhibitorska djelotvornosti ekstrakta korijena maslačka u ovisnosti o koncentraciji 73
Slika 5-17. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta čuvarkuće 74
Slika 5-18. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta čuvarkuće u ovisnosti o koncentraciji 74

Slika 5-19. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta gloga 75
Slika 5-20. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta gloga u ovisnosti o koncentraciji 76
Slika 5-21. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute 77
Slika 5-22. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta cvijeta vrkute u ovisnosti o koncentraciji 77
Slika 5-23. Ovisnost brzine korozije čelika o koncentraciji dodanih ekstrakata za koncentracije ekstrakata do 1000 mg/L 78
Slika 5-24. Ovisnost brzine korozije čelika o koncentraciji ekstrakata za koncentracije ekstrakata iznad 0,5 g/L..... 78
Slika 5-25. Ovisnost djelotvornosti inhibitora o koncentraciji ekstrakata za koncentracije do 1000 mg/L 79
Slika 5-26. Ovisnost djelotvornosti inhibitora o koncentraciji ekstrakata za koncentracije iznad 0,5 g/L 79
Slika 5-27. Primjeri cvijeta i lista vrkute..... 80
Slika 5-28. Primjeri cvijeta i korijena maslačka 80
Slika 5-29. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute..... 82
Slika 5-30. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute .. 85
Slika 5-31. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute 85
Slika 5-32. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute 87
Slika 5-33. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute..... 89
Slika 5-34. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute 90

Slika 5-35. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka 93
Slika 5-36. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka 95
Slika 5-37. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka 95
Slika 5-38. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka 97
Slika 5-39. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka..... 99
Slika 5-40. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka 99
Slika 5-41. Usporedba djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom u stacionarnim uvjetima 101
Slika 5-42. Usporedba djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u stacionarnim uvjetima 102
Slika 5-43. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom u protočnim uvjetima 103
Slika 5-44. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u protočnim uvjetima 103
Slika 5-45. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom..... 104
Slika 5-46. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije 104
Slika 5-47. SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 105

Slika 5-48. SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 4 g/L ekstrakta cvijeta vrkute 106
Slika 5-49. SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta korijena maslačka 107
Slika 5-50. FTIR spektri ekstrakta cvijeta vrkute i površine ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 4 g/L ekstrakta .. 108
Slika 5-51. FTIR spektri ekstrakta korijena maslačka i površine ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta 110

POPIS TABLICA:

Tablica 2-1. Uzrok propuštanja cjevovoda i količine izlivenog fluida u razdoblju od 2015. do 2019. godine 24
Tablica 2-2. Granice vrijednosti prihvatljivih brzina korozije za pojedini sustav 31
Tablica 3-1. Ekstrakti biljaka kao „zeleni“ inhibitori korozije 49
Tablica 3-1. Ekstrakti biljaka kao „zeleni“ inhibitori korozije (nastavak) 50
Tablica 3-2. „Zeleni“ inhibitori najveće djelotvornosti 51
Tablica 4-1. Kemijski sastav priključnog cjevovoda (mas. %) 53
Tablica 4-2. Kemijski sastav simulirane slojne vode 53
Tablica 4-3. Ispitani biljni ekstrakti i njihove koncentracije 54
Tablica 4-3. Ispitani biljni ekstrakti i njihove koncentracije (nastavak) 55
Tablica 4-3. Ispitani biljni ekstrakti i njihove koncentracije (nastavak) 56
Tablica 5-1. Aktivne komponente prisutne u ekstraktu cvijeta vrkute 81
Tablica 5-2. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute 83
Tablica 5-3. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute 86
Tablica 5-4. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute 88
Tablica 5-5. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute 90
Tablica 5-6. Aktivne komponente prisutne u ekstraktu korijena maslačka 92
Tablica 5-7. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka 93
Tablica 5-8. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka 96

Tablica 5-9. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka 97
Tablica 5-10. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka 100
Tablica 5-11. Kemijska svojstva i toksičnost ekstrakta cvijeta vrkute, ekstrakta korijena maslačka i konvencionalnog inhibitora 111

POPIS KRATICA:

AC – izmjenična struja (engl. *alternating current*);
BDP – bruto društveni proizvod;
CONCAWE – Europsko udruženja naftnih kompanija za zaštitu zraka i vode (engl. *CONservation of Clean Air and Water in Europe*);
DC – istosmjerna struja (engl. *direct current*);
EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija;
EOR – tercijarna metoda pridobivanja ugljikovodika (engl. *Enhanced Oil Recovery*);
FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*);
HAc – grupna oznaka za organske kiseline prisutne u proizvedenom fluidu, u radu oznaka za octenu kiselinu;
MIC – mikrobiološka korozija (engl. *Microbiologically Influenced Corrosion*);
SAD – Sjedinjene Američke Države;
SCC – napetosna korozija (engl. *Stress Corrosion Cracking*);
SEM – pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning electron microscope*);
TLC – pojava korozije na gornjoj stijenci cjevovoda (engl. *top-of-the-line corrosion*);
USD – američki dolar (engl. *United States dollar*)

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA:

α – koeficijent prijenosa naboja (-);
A – površina ispitivanog uzorka (cm^2);
β – nagib Tafelovog pravca (V/dek);
β_a i β_c – pretpostavljeni ili mjereni nagibi Tafelovih pravaca (V/dek);
γ – masena koncentracija (g/L);
E_{kor} – potencijal korozije (V);
F – Faradayeva konstanta, 96 485 C/mol;
η – prenapon (V);
η_a – prenapon anodne reakcije (V);
η_k – prenapon katodne reakcije (V);

IE – djelotvornost korozijskog inhibitora (%);

j – ukupna gustoća struje (A/cm^2);

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

j_{kor}^{0}, j_{kor}^{inh} – gustoća korozijske struje u sustavu bez i s inhibitorom (A/cm^2);

j_o – gustoća struje izmjene (A/cm^2);

KFE_{dl} – kapacitet dvosloja (F);

KFE_{inh} – kapacitet inhibitorskog filma (F);

m_1, m_2 – masa ispitivanog uzorka prije i nakon izloženosti korozivnom mediju (g);

ρ – gustoća ispitivanog uzorka (g/cm^3);

R_{dl} – otpor prijelazu naboja (Ωcm^2);

R_{el} – otpor elektrolita (Ωcm^2);

R_p – polarizacijski otpor/otpor prijelazu naboja (Ωcm^2);

R_{po} – otpor pora inhibitorskog filma (Ωcm^2);

T - temperatura (K);

t – vrijeme (s);

v_{kor} – brzina korozije (mm/god);

v_{kor}^{0}, v_{kor}^{inh} – brzina korozije u sustavu bez i s inhibitorom (mm/god);

w – maseni udio (%);

z – broj elektrona koji sudjeluju u reakciji;

Z_{imag} – imaginarna komponenta impedancije (Ωcm^2);

Z_{real} – realna komponenta impedancije (Ωcm^2).

1. UVOD

U procesu proizvodnje, sabiranja, obrade i transporta ugljikovodika, većina procesne opreme i cjevovoda izrađena je od ugljičnog čelika. Prilikom proizvodnje ugljikovodika, ovisno o vrsti ležišta, proizvodi se i određena količina slojne vode, čiji se udio s vremenom povećava. Također, uz proizvedene ugljikovodike i slojnu vodu moguća je proizvodnja i određene količine ugljikova dioksida (CO_2) i sumporovodika (H_2S), čije vodene otopine uzrokuju korozijska oštećenja opreme. Posljedica oštećenja može biti puknuće dijelova opreme, a sukladno tome i izljev ugljikovodika što dovodi do onečišćenja okoliša i visokih troškova sanacije onečišćenog područja.

U literaturi se pojavljuje nekoliko definicija korozije. Byars (1999.) navodi da je korozija nastojanje metala da se vrati u svoj najniži energijski nivo. U slučaju željeza to je stanje u kojem se on nalazi u obliku oksida, sulfida, karbonata i sličnih spojeva željeza kakvi su prisutni u željeznoj rudi. Sastri (2011.) koroziju definira kao razaranje materijala uzrokovano agresivnom okolinom u kojoj se materijal nalazi. Ta okolina može biti zrak, voda, prisustvo ugljikova dioksida i sumporovodika te soli.

Korozija se dijeli na dvije osnovne vrste: kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Do pojave kemijske korozije najčešće dolazi oksidacijom metala u neelektrolitima (primjerice suhi plinovi koji sadrže kisik). U sustavima gdje je prisutan vodeni medij (voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli), kao što je to slučaj u naftnoj industriji, najčešće dolazi do pojave elektrokemijske korozije, odnosno u dodiru metala s elektrolitom dolazi do kemijskih procesa oksidacije i redukcije (Esih i Dugi, 1989.; Stupnišek-Lisac, 2007., Hrvatska enciklopedija, 2019.).

Iako su koroziji podložni i metali i nemetali, korozija najviše zahvaća metale. Prema standardu HRN EN 8044 (2015.) korozija se definira kao fizikalno-kemijsko djelovanje metala i njegova okoliša koji uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. Navedeni standard također daje definiciju elektrokemijske korozije, kao korozije koja se odvija putem barem jedne anodne i jedne katodne reakcije. Kao što se iz literature može zaključiti, korozija je razaranje materijala, a u kojem će opsegu to razaranje biti, ovisi o vrsti materijala i okolini u kojoj se proces korozije odvija.

Dio sabirno-transportnog sustava koji je najizloženiji djelovanju korozivnog medija su priključni i sabirni cjevovodi jer tim dijelom sustava protječu neobrađeni proizvedeni fluidi, te slanovodi kojima se nakon obrade fluida na sabirnoj ili centralnoj plinskoj stanici, izdvojena

slojna voda transportira do utisnih bušotina. Uz to se danas na nekim hrvatskim naftnim poljima zbog iscrpljenosti ležišta i/ili pada ležišnog tlaka primjenjuju tercijarne metode povećavanja iscrpka nafte (engl. *Enhanced Oil Recovery* – EOR) što podrazumijeva utiskivanje ugljikova dioksida u ležište. Dio utisnutog ugljikova dioksida proizvodi se s naftom, pri čemu s prisutnom slojnom vodom, stvara korozivni medij, koji je kao takav prisutan i u proizvodnom sustavu (niz proizvodnih cijevi, uzlazne cijevi, engl. *tubing*) i u površinskom sabirno-transportnom sustavu (posebice u priključnim cjevovodima). Prema podacima o propuštanju cjevovoda u Republici Hrvatskoj, u periodu od 2010. do 2019. godine, korozija je glavni uzrok njihovog propuštanja (INA d.d., 2021.). U ukupnom broju propuštanja cjevovoda, 71 % propuštanja uzrokovano je nekim oblikom korozije. Najveći broj propuštanja javlja se upravo kod priključnih cjevovoda.

Iako je korozija proces koji se ne može spriječiti, moguće ju je usporiti. Jedan od načina usporavanja korozije ugljičnih čelika, je primjena inhibitora korozije. To su najčešće organski inhibitori . U cilju smanjenja negativnog utjecaja inhibitora korozije na okoliš, u novije vrijeme sve se više ispituju biorazgradivi i manje toksični, a time i ekološki prihvatljiviji tzv. zeleni inhibitori korozije (engl. *Green corrosion inhibitors*). Prva istraživanja vezana uz takve tipove inhibitora provedena su s ekstraktima biljkama (Popoola, 2019.). Osim ekstrakta biljaka, kao „zeleni“ inhibitori ispituju se i aminokiseline, lijekovi te surfaktanti. Pregledom dostupne literature, utvrđeno je da se kao potencijalni korozijski inhibitori najčešće ispituju biljni ekstrakti. Ispitivanja se većinom provode u jako kiselim medijima (klorovodična i sumporna kiselina) te na različitim tipovima metala (čelik, bakar, aluminij). Ekstrakti biljaka, kao inhibitori korozije metala, rjeđe se ispituju u približno neutralnom mediju. U okviru ovog doktorskog rada provedena su laboratorijska ispitivanja djelovanja ekstrakata biljaka kao inhibitora korozije u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s ugljikovim dioksidom, koja se kao takva može naći u proizvodno-transportnim sustavima ugljikovodika.

S obzirom na to da su priključni cjevovodi, zbog sastava proizvodnog fluida (neobrađeni fluid), uz slanovode, potencijalno najugroženija vrsta cjevovoda u naftnoj industriji, taj je dio transportnog sustava na naftnim i plinskim poljima najprimjereniji za analizu moguće upotrebe „zelenih“ inhibitora korozije koji će, osim rješavanja problema korozije, smanjiti i potencijalni štetni utjecaj naftne industrije na okoliš. Cilj ovog doktorskog rada je pronaći ekstrakt biljke iz hrvatskog podneblja koji pokazuje dobra inhibitorska svojstva za ugljični čelik, najčešće korišteni materijal za izradu opreme u proizvodno-sabirnim sustavima na eksploatacijskim poljima ugljikovodika u Republici Hrvatskoj.

2. KOROZIJA U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Problem korozije je prisutan u naftnoj industriji od njezinih početaka. Gotovo svaki sektor djelatnosti u naftnoj industriji se susreće s problemom korozije.

Općenito, djelatnosti u okviru naftno-plinske industrije se mogu podijeliti u tri kategorije (Al-Janabi, 2020.):

- Sektor djelatnosti istraživanja i proizvodnje ugljikovodika (engl. *upstream*),
- Sektor djelatnosti transporta, obrade i skladištenja ugljikovodika (engl. *midstream*),
- Sektor djelatnosti prerade, distribucije i trgovine ugljikovodika (engl. *downstream*).

S obzirom na predmet istraživanja ovog doktorskog rada, u nastavku će biti pobliže objašnjeni *upstream* i *midstream* sektor.

2.1. Sektor djelatnosti istraživanja i proizvodnje ugljikovodika i pojava korozije u njemu

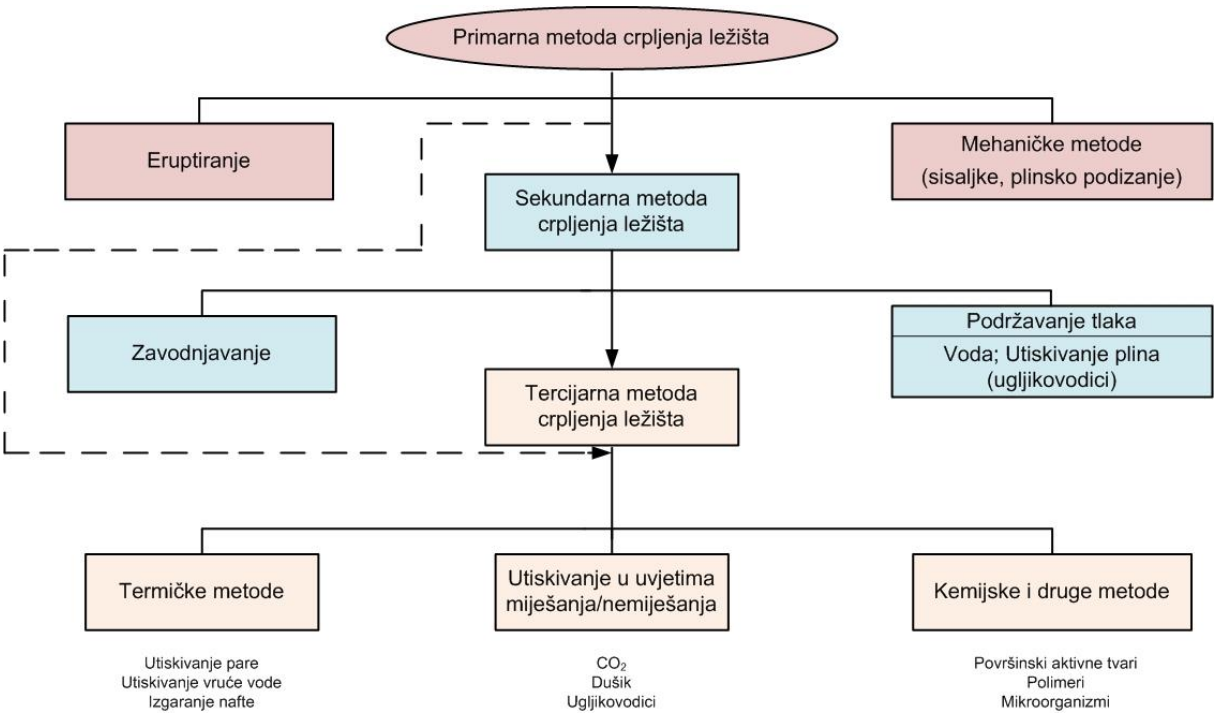
Upstream podrazumijeva djelatnosti istraživanja, bušenja, opremanja i proizvodnje nafte i plina na naftnim i plinskim poljima. Osim navedenog, u*pstreamom* su obuhvaćeni i cjevovodi te obrada fluida unutar proizvodnih polja, pa se često *upstream* i *midstream* djelomično preklapaju. Prvi korak u *upstream* sektoru je istraživanje rezervi nafte i plina. Nakon toga slijedi istražno bušenje kojim se potvrđuju (ili ne potvrđuju) određene rezerve ugljikovodika. Bušotina se zatim oprema za proizvodnju. Fluid, koji je, ovisno o vrsti ležišta i primijenjenoj metodi proizvodnje, u pravilu smjesa fluida, se proizvodi kroz niz proizvodnih (uzlaznih) cijevi (engl. *tubing*), a po izlasku iz bušotine transportira priključnim cjevovodima prema sabirnoj stanici.

Ležišta, iz kojih se proizvode ugljikovodici, mogu biti naftna, plinska ili plinsko-kondenzatna a uz njih pridobiveni fluidi se, prema sadržaju ugljikova dioksida i sumporovodika, mogu klasificirati kao slatki (engl. *sweet*) ili kiseli (engl. *sour*). Ovisno o vrsti ležišta, uz ugljikovodike se proizvodi i određena količina slojne vode čiji se udio s vremenom povećava, što povećava mogućnost pojave korozije.

Prilikom proizvodnje ugljikovodika, stvaranje korozivnog medija, kojem je izložen proizvodni, a po izlasku fluida iz bušotine i transportni sustav, djelomično ovisi i o primijenjenoj proizvodnoj metodi. Općenito se metode ili postupci crpljenja ležišta mogu

podijeliti u tri faze prikazane na slici 2-1, a to su (Stosur et al., 2003.; Sečen 2006.; Munisteri i Kotenev, 2013.):

- Primarna metoda crpljenja ležišta ili primarna faza proizvodnje, tijekom koje se fluid pridobiva prirodnom energijom ležišta. Tijekom ove faze proizvodnje moguće je postići iscrpak ugljikovodika od 5 do 15 %;
- Sekundarna metoda crpljenja ležišta ili sekundarna faza proizvodnje, nastupa kada energija ležišta (tlak), zbog otpora protjecanju, nije dostatna za pridobivanje fluida, a temelji se na utiskivanju vode ili plina u ležište. Tijekom ove faze proizvodnje moguće je postići iscrpak ugljikovodika od 30 do 40 %;
- Tercijarna metoda crpljenja ležišta ili tercijarna faza proizvodnje, tijekom koje je moguće postići iscrpak ugljikovodika od 30 do 60 %. Tercijarne metode povećanja iscrpka – tzv. EOR (engl. *Enhanced Oil Recovery*) metode, se uglavnom primjenjuju nakon primarnih i sekundarnih metoda crpljenja ležišta, tj. nakon što je primjena tih metoda postala ekonomski neisplativa.



Slika 2-1. Metode crpljenja ležišta (prilagođeno prema Stosur et al., 2003.; Sečen 2006.; Munisteri i Kotenev, 2013.)

Alvarado i Manrique (2010.) definiraju EOR kao kombinaciju proizvodnih tehnologija koje podrazumijevaju utiskivanje fluida u ležište radi povećanja proizvodnje ugljikovodika u bilo kojoj fazi proizvodnje, s ciljem povećanja ukupnog iscrpka u odnosu na iscrpak dobiven

primarnim i sekundarnim metodama (energija ležišta, utiskivanje vode ili utiskivanje plina). EOR metode se mogu podijeliti u tri osnovne skupine (Sečen, 2006.; Alvarado i Manrique, 2010., Nwidee et al., 2016.):

- Termičke EOR metode, koje se temelje na uvođenju toplinske energije (utiskivanje vrućeg zraka i vode, vrućeg zraka ili vodene pare) u proizvodno ležište kako bi se smanjila viskoznost nafte te time povećala njena pokretljivost. Ove se EOR metode najčešće primijenjuju u ležištima teških nafti. Prvi industrijski važan termički EOR projekt bio je utiskivanje vodene pare u ležište nafte u Teksasu 1931. godine (Nwidee et al., 2016.).
- Kemijske EOR metode, koje se temelje na utiskivanju kemikalija (polimera, surfaktanata te soli alkalijskih metala ili njihovih kombinacija) u proizvodno ležište. Odabir odgovarajuće kemikalije ovisi o tome na koji se parametar (povećanje viskoznosti slojne vode, smanjenje površinske napetosti između nafte i slojne vode i dr.) želi utjecati. Ove se EOR metode najčešće primjenjuju u iscrpljenim ležištima teških nafti ili zavodnjenim ležištima. Što se tiče primjene kemijskih EOR metoda, od 1960.-ih najčešće je primjenjivana metoda utiskivanja polimera, a nakon 1970.-ih metoda utiskivanja surfaktanata (Nwidee et al., 2016.).
- Miješanje ili utiskivanje otapala, koje se temelji na utiskivanju ugljikova dioksida (najčešće), ugljikovodičnih plinova (metan ili etan-propan-butan) ili dušika. Metoda se izvodi utiskivanjem otapala u uvjetima miješanja ili utiskivanjem u uvjetima nemiješanja. Kod utiskivanja u uvjetima miješanja, utisnuti plin se u potpunosti miješa sa sirovom naftom pri tlaku jednakom ili većem od minimalnog tlaka miješanja i temperaturi ležišta, pri čemu, nakon potpunog miješanja utisnutog plina i nafte, u porama ostaje jedna faza, koja se kao takva proizvodi iz ležišta (NETL, 2010.; Nwidee et al., 2016.). Utiskivanje u uvjetima miješanja se uglavnom primjenjuje u ležištima lakih nafti, koje karakterizira mala viskoznost (Nwidee et al., 2016.). Utiskivanje u uvjetima nemiješanja podrazumijeva utiskivanje plina pri tlaku nižem od minimalnog tlaka miješanja. Jedan od razloga što se kao otapalo u navedenoj EOR metodi koristi ugljikov dioksid je i taj što se značajne količine navedenog plina proizvode s prirodnim plinom, pa se isti nakon izdvajanja, umjesto ispuštanja u atmosferu, utiskuje natrag u ležište. EOR metoda utiskivanja ugljikova dioksida u ležište prvi put je primijenjena u Teksasu na naftnom polju Sacroc, 1972. godine (Merchant, 2017.).

Primjena tercijarnih metoda povećanja iscrpka ležišta, u odnosu na primarne i sekundarne metode, zahtijeva dodatna financijska ulaganja, kako u smislu dodatne opreme za izvođenje metode, tako i u smislu dodatne opreme za praćenje procesa utiskivanja i pridobivanja fluida. Stoga je za primjenu ovakvih metoda, potrebno provesti pažljive ekonomske procjene, kako bi primijenjene metode bile dugoročno isplative. Tijekom dosadašnje prakse, ekonomski isplativim i uspješnim tercijarnim metodama pokazale su se termičke EOR metode te metoda utiskivanja ugljikova dioksida u uvjetima miješanja.

Prilikom proizvodnje ugljikovodika postoji nekoliko potencijalnih uzroka korozije niza proizvodnih cijevi. Najčešći uzroci su ugljikov dioksid, sumporovodik, polisulfidi, organske kiseline te elementarni sumpor. Osim toga, uvjeti u ležištu, kao što su visoki tlak (u nekim ležištima čak i veći od 90 MPa) i temperatura (čak i veća od 200°C), dodatno pogoduju procesu nastanka korozije.

Uz sve navedeno, na starim (iscrpljenim) naftnim i plinskim poljima, oprema je najčešće izrađena od ugljičnog čelika, jer je jeftinija i dostupnija, ali je ujedno i osjetljivija na koroziju. Ugljični čelici su definirani kao legure ugljika i željeza, pri čemu ta legura sadrži do 2 % ugljika i do 1,65 % mangana. Ugljični čelici, koji sadrže manje od 0,8 % ugljika, a koji se, između ostalog, koriste i u naftnoj industriji, nazivaju se niskougljični čelici (NACE MR0175). U vodi blago kisele ili neutralne pH vrijednosti, ugljični čelik ne korodira značajno, ali kada je u vodi prisutan ugljikov dioksid, odnosno kada dolazi do njegova otapanja, brzina korozije raste (Nešić, 2011.). Elektrokemijska korozija u prisutnosti ugljikova dioksida je složeni proces. Otapanjem ugljikova dioksida u vodi (jednadžba 2-1) i kemijskom reakcijom s vodom (jednadžba 2-2) nastaje slaba ugljična kiselina koja djelomično disocira stvarajući vodikov ion (H^+) i hidrogenkarbonatni ion (HCO_3^-) (jednadžba 2-3), koji dalje disocira na vodikov ion (H^+) i karbonatni ion (CO_3^{2-}) (jednadžba 2-4). I voda, kao otapalo, može disocirati prema jednadžbi 2-5 (Kahyarian i Nešić, 2020.).

$$CO_{2\,(g)} \leftrightarrow CO_{2\,(aq)} \tag{2-1.}$$

$$CO_{2\,(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \tag{2-2.}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow HCO^-_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \tag{2-3.}$$

$$HCO^-_{3(aq)} \leftrightarrow CO^{2-}_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \tag{2-4.}$$

$$H_2O_{(l)} \leftrightarrow OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad (2\text{-}5.)$$

Oksidacija željeza predstavlja glavnu anodnu reakciju (jednadžba 2-6), dok katodna reakcija podrazumijeva redukciju H^+ iona (jednadžba 2-7) kao i izravnu redukciju slabih kiselina prisutnih u sustavu (H_2CO_3, HCO_3^-, H_2O) (jednadžbe 2-8 do 2-10) (Kahyarian i Nešić, 2020.).

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Fe_{(s)} \quad (2\text{-}6.)$$

$$H^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow {}^1/_2 H_{2(g)} \quad (2\text{-}7.)$$

$$H_2O_{(l)} + e^- \leftrightarrow OH^-_{(aq)} + {}^1/_2 H_{2(g)} \quad (2\text{-}8.)$$

$$H_2CO_{3(aq)} + e^- \leftrightarrow HCO^-_{3(aq)} + {}^1/_2 H_{2(g)} \quad (2\text{-}9.)$$

$$HCO^-_{3(aq)} + e^- \leftrightarrow CO^{2-}_{3(aq)} + {}^1/_2 H_{2(g)} \quad (2\text{-}10.)$$

U sektoru djelatnosti istraživanja i proizvodnje, što se tiče korozije, najosjetljiviji dijelovi sustava su tubing i proizvodne pumpe odnosno oprema za plinski lift. Zaštita tih dijelova sustava uglavnom se provodi inhibitorima korozije (Byars, 1999.)

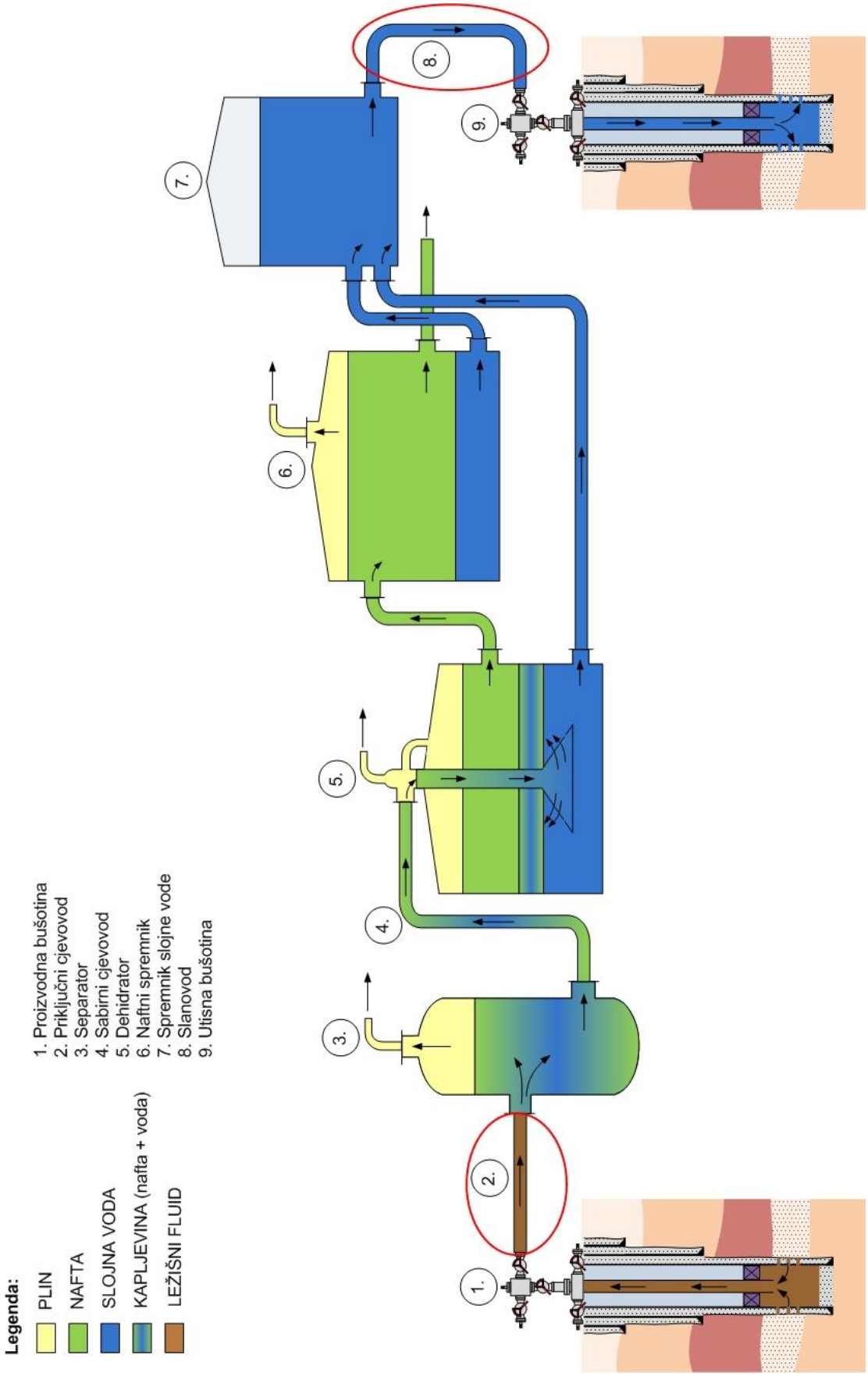
Oblici korozije, koji se najčešće pojavljuju u ovom dijelu sustava, su korozija uslijed lutajućih struja, korozija u procijepu, galvanska korozija i mikrobiološka korozija, a mogu se očitovati i kao unutarnja i kao vanjska korozija (Al-Janabi, 2020.). Oblici korozije, koji se najčešće pojavljuju u proizvodno-transportnom sustavu ugljikovodika, bit će detaljnije objašnjeni u potpoglavlju 2.4.

2.2. Sektor djelatnosti transporta, obrade i skladištenja ugljikovodika i pojava korozije u njemu

Sustavi sabiranja i transporta proizvedenog fluida (cjevovodi i uređaji za sabiranje i obradu proizvedenog fluida) pripadaju tzv. *midstream* sektoru naftne industrije. *Midstream* sektor zapravo obuhvaća sve dijelove sabirno-transportnog sustava od proizvodnog polja do otpreme sa mjesta obrade fluida. U *midstream* su uključeni svi cjevovodi kojima se odvija transport proizvedenog i obrađenog fluida (priključni cjevovodi, sabirni cjevovodi, naftovodi, plinovodi, slanovodi). Glavne komponente *midstreama* su upravo cjevovodi pri čemu su priključni cjevovodi svojevrsna poveznica *upstreama* i *midstreama* (slika 2-2).

Nakon pridobivanja na površinu, bez obzira na primijenjenu metodu proizvodnje, proizvedeni i još neobrađeni fluid (osim smjese ugljikovodika, sadrži i određenu količinu slojne vode i eventualno prisutne druge primjese kao npr. ugljikov dioksid), se transportira priključnim cjevovodima do sabirne stanice. Iz nafte izdvojena slojna voda se transportira slanovodima. Ta voda u sebi, ovisno o vrsti ležišta i/ ili primijenjenim metodama pridobivanja ugljikovodika (primjerice EOR metoda utiskivanja ugljikova dioksida), može sadržavati i otopljeni ugljikov dioksid, zbog čega su dijelovi sabirno-transportnog sustava izloženi djelovanju izrazito korozivnog medija, uslijed čega dolazi do pojave elektrokemijske korozije. Poznato je da je ugljikov dioksid topiv u vodi pri čemu stvara ugljičnu kiselinu (H_2CO_3). Iako je poznato da su primjerice nehrđajući čelici otporniji na ovu vrstu korozije, zbog ekonomskih razloga, priključni cjevovodi i slanovodi su uglavnom izrađeni od ugljičnog čelika, koji je podložan CO_2 koroziji.

Na slici 2-2 prikazana je pojednostavljena shema proizvodno-transportnog sustava ugljikovodika na naftnom proizvodnom polju. Nakon proizvodnje fluida (1), koji je mješavina plina, nafte i vode, proizvedeni fluid se priključnim cjevovodom (2) transportira do mjerne odnosno sabirne stanice. Tamo se u separatoru (3), odvija razdvajanje proizvedenog fluida na plinovitu i kapljevitu fazu (nafta i voda). Nakon separacije na mjernoj/mjernim stanici/stanicama kapljevina se sabirnim cjevovodom (4) transportira u taložnik (dehidrator) (5), gdje se iz nafte izdvaja voda. Iz dehidratora se nafta transportira u naftni spremnik (6), a voda u spremnik slojne vode (7). Budući da je, do otpreme u rafineriju, nafta uskladištena u naftnom spremniku, uslijed djelovanja gravitacije i u spremniku se izdvoji određena količina vode. Voda izdvojena u naftnom spremniku se također transportira u spremnik slojne vode. Voda se iz spremnika slojne vode slanovodima (8) transportira prema utisnim bušotinama (9), gdje se utiskuje u ležište.



Slika 2-2. Pojednostavljena shema proizvodno-transportnog sustava na proizvodnom naftnom polju

Zbog fluida koji se njima transportiraju, priključni cjevovodi i slanovodi su, s obzirom na pojavu korozije, najosjetljiviji dijelovi transportnog sustava ugljikovodika.

Cjevovodi su uglavnom izrađeni od ugljičnog čelika, a ovisno o vrsti fluida koji njima protječe i brzini protjecanja podložni su različitim tipovima korozije. U naftovodima je najčešći oblik korozije jamičasta korozija na donjoj stijenci cjevovoda, koja nastaje zbog zadržavanja vode i zbog prisutnosti ugljikova dioksida (CO_2), sumporovodika (H_2S) i/ ili bakterija (Byars, 1999.). U plinovodima, osim pojave jamičaste korozije na donjoj stijenci cjevovoda, može doći i do pojave napetosne korozije te korozije na gornjoj stijenci cjevovoda gdje se voda kondenzira. U sektoru *midstreama*, u svrhu zaštite od korozije cjevovoda uglavnom se koriste prevlake ili inhibitori korozije (Byars, 1999.).

U slanovodima može doći do pojave korozije na donjoj stijenci cjevovoda, a kao način zaštite od korozije, osim upotrebe inhibitora i biocida, u ovom dijelu transportnog sustava koriste se i premazi. Iako se na utisnim bušotinama utiskuje voda, kao izdvojeni i obrađeni fluid, može doći do pojave korozije unutrašnjosti tubinga, bušotinske glave i u prstenastom prostoru (na vanjskoj stijenci tubinga). Zaštita tih dijelova od korozije obavlja se na isti način kao i kod slanovoda (Byars, 1999.).

2.3. Sektor djelatnosti prerade, distribucije i trgovine ugljikovodicima i pojava korozije u njima

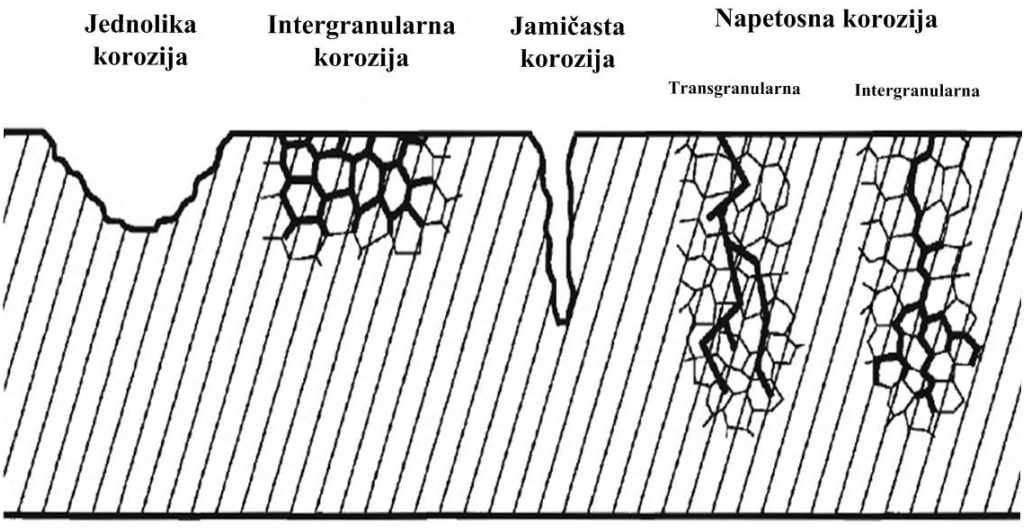
Sektor *downstreama* naftne industrije obuhvaća rafinerije, petrokemijska postrojenja i trgovinu derivatima nafte. Fluidi, koji se obrađuju u *downstreamu,* su zapaljivi ugljikovodici, toksični i eksplozivni plinovi te jake kiseline. Uz to, uvjeti u kojima se odvija prerada sirove nafte su uvjeti visoke temperature (do 425°C). Većina opreme u *dowstreamu* također je izrađena od ugljičnog čelika, posebice u rafinerijama, dok se na petrokemijskim postrojenjima koriste i nehrđajući čelici, lijevano željezo, legure bakra i aluminija te titanij. Najčešći oblici korozije koji se javljaju u *downstreamu* su jednolika, jamičasta i napetosna korozija (Al-Janabi, 2020.).

2.4. Oblici korozije u naftnoj industriji i parametri koji utječu na proces korozije u vodenim otopinama

Prema obliku (geometriji) i mjestu razaranja metala korozija se dijeli na (Esih i Dugi, 1989.; Papavinasam, 2014.; Sastri, 2015.; Cicek, 2017.; Bhardwaj, 2020.):

- opću ili jednoliku koroziju,
- jamičastu koroziju (engl. *Pitting corrosion*),
- mikrobiološku koroziju (engl. *Microbiologically Influenced Corrosion* – MIC);
- pukotinsku koroziju ili koroziju u procijepu (engl. *Crevice corrosion*),
- galvansku koroziju,
- intergranularnu koroziju,
- selektivnu koroziju,
- erozijsku i kavitacijsku koroziju,
- tarnu koroziju (engl. *Fretting corrosion*) i
- napetosnu koroziju (engl. *Stress Corrosion Cracking* –SCC).

Na slici 2-3. dan je prikaz nekih oblika korozije.



Slika 2-3. Shematski prikaz pojedinih oblika korozije (Staehle, 2011.)

Jednolika korozija je oblik korozije koji ravnomjerno zahvaća površinu metala, odnosno kod ovog oblika korozije, korozijski proces se, gotovo jednakom brzinom, odvija na cijeloj površini metala (slika 2-4). Ovaj oblik se može pojaviti i kod kemijske i kod elektrokemijske korozije.

Smatra se da je ovaj oblik korozije najčešći oblik korozije metala, i vrlo lako se uočava. Zbog ravnomjernog razaranja površine metala, vijek trajanja opreme može se predvidjeti jednostavnim testovima, pa se ovaj oblik korozije ne smatra opasnim oblikom.



Slika 2-4. Primjer jednolike korozije (Bhardwaj, 2020.)

Jamičasta korozija je lokalizirani oblik korozije. Za ovaj oblik korozije je karakteristično razaranje metala (napredovanje korozije) u dubinu, pri čemu, kao posljedica korozije, nastaje šupljina (slika 2-5). Često je dubina šupljine puno veća od samog promjera šupljine. Pojavu i napredovanje ovog oblika korozije potencira okolina neutralne i kisele pH vrijednosti uz prisustvo korozivnih aniona poput klorida i sulfata. Upravo zbog toga što je lokalizirani oblik i što napreduje u dubinu metala, smatra se najdestruktivnijim i najintenzivnijim oblikom korozije (prema Bhardwaj (2020.) brzina jamičaste korozije je od 10 do 100 puta veća od brzine jednolike korozije). Ovaj oblik korozije je teže uočiti što ga čini puno opasnijim od jednolike korozije.



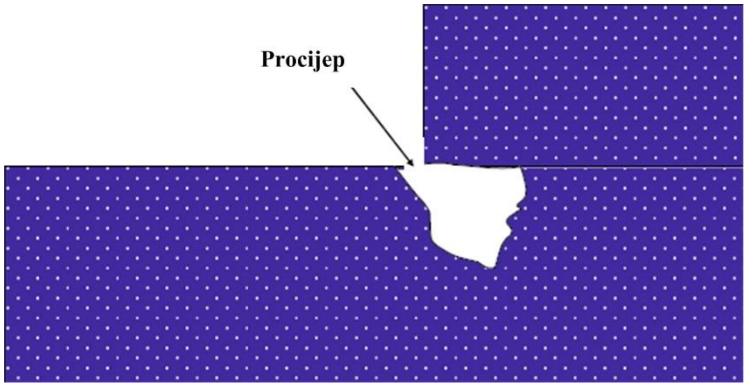
Slika 2-5. Primjeri jamičaste korozije (Bhardwaj, 2020.)

Mikrobiološka korozija (MIC) također je oblik lokalizirane korozije. Ovaj oblik nastaje kao posljedica djelovanja mikroorganizama na metal u korozivnoj sredini. Mikroorganizmi se često talože na površinu metala pri čemu se degradacija metala odvija ispod taloga mikroorganizama, a očituje se kao šupljina (slika 2-6). Do pojave mikrobiološke korozije najčešće dolazi zbog prisustva sulfat-reducirajuće bakterije (SRB). Za razvoj bakterije potrebni su određeni uvjeti tlaka, temperature i protoka (primjerice u transportnom sustavu), no, ukoliko nisu ostvareni uvjeti, bakterija može mirovati godinama dok se povoljni uvjeti opet ne ostvare (Bhardwaj, 2020.).



Slika 2-6. Primjer MIC oblika korozije (Bhardwaj, 2020.)

Još jedan oblik lokalizirane korozije je korozija u procijepu. Oblik korozije u procijepu nastaje u procijepu između dva metala ili metala i nemetala. Do pojave ovog oblika korozije dolazi u slučaju postojanja sitnih, plitkih i nepovezanih pukotina (procijepa) na površini metala, koje su dovoljno velike da zadrže kapljevinu (elektrolit), ali ne i da omoguće njeno protjecanje. Unutar procijepa odvijaju se anodna i katodna reakcija – područje metala unutar procijepa postaje anoda, a područje izvan procijepa katoda. Kako bi se održala elektrokemijska ravnoteža u kapljevini u procijepu, u procijep migriraju anioni, primjerice kloridni ioni (ovisno o korozivnoj okolini), pri čemu nastaju soli koje su topive u vodi. Otapanjem soli u vodi, nastaju kiseline koje snižavaju pH vrijednost kapljevine u procijepu, što za posljedicu ima daljnje napredovanje korozije. Na slici 2-7 prikazana je geometrija oblika korozije u procijepu.



Slika 2-7. Primjer geometrije korozije u procijepu (prema Papavinasam, 2014.)

Do galvanskog oblika korozije dolazi uslijed kontakta dvaju različitih metala, odnosno dvaju metala različitih elektrodnih potencijala, pri čemu je nužan uvjet nastanka korozije prisustvo elektrolita kako bi elektrokemijski krug bio zatvoren. U tom slučaju, metali čine tzv. galvanski par. Brzina korozije metala koji je manje otporan na koroziju tada raste i on postaje anoda, dok je razaranje otpornijeg metala puno sporije i on postaje katoda. Kod ovog oblika korozije i njenog napredovanja, važan je odnos katodne i anodne površine. Što je taj odnos veći, odnosno, što su površina katode veća, a površina anode manja, veća je i brzina korozije. Primjer galvanske korozije prikazan je na slici 2-8.



Slika 2-8. Primjer galvanske korozije (Harkin, 2017.)

Interkristalna ili intergranularna korozija je oblik korozije pri kojoj dolazi do razaranja metala na granici zrna metala. Kao i u slučaju jamičaste korozije, napredovanje ovog oblika korozije je u dubinu metala. Interkristalna ili intergranularna korozija je karakteristična za legure. S obzirom na način napredovanja, ovaj oblik korozije je jedan od opasnijih oblika, jer dugo vremena može ostati neprimijećen, a napredovanjem ovog oblika korozije dolazi do promjene svojstava metala, što u konačnici može rezultirati lomom metala. Najčešće se pojavljuje kao oblik korozije nehrđajućeg čelika.

Selektivna korozija je oblik korozije koji nastaje u legurama gdje je jedan metal iz legure manje plemenit od svih ostalih metala. U takvim legurama, iz navedenih razloga dolazi do korozije tog manje plemenitog metala te do gubitka mehaničkih svojstava legure (čvrstoća i žilavost). Primjer ovog oblika korozije je decinkacija mjedi, gdje selektivnom korozijom dolazi do otapanja cinka, pa u leguri ostaje samo bakar. Može se očitovati kao jednoliko razaranje u kiselom pH području ili kao lokalizirani oblik korozije u neutralnom i bazičnom pH području.

Erozijska korozija (slika 2-9) nastaje kada su prisutni protočni uvjeti korozivnog medija koji je u kontaktu s metalom. Ovaj oblik korozije izraženiji je u višefaznim sustavima, gdje su, uz tekuću fazu, prisutne i krute čestice ili mjehurići plina. U slučaju ovog oblika korozije brzina njenog napredovanja ujedno ovisi i o brzini strujanja fluida. Što je brzina protoka veća to je i brzina erozijske korozije veća. Osim brzine protoka, veliku ulogu ima i režim protjecanja. Turbulentni režim protjecanja je također jedan od uzroka erozijske korozije.



Slika 2-9. Primjeri erozijske korozije (Frazier, 2017.; Bhardwaj, 2020.)

Kavitacijska korozija je vrsta erozijske korozije, koja nastaje u protočnim uvjetima protjecanja, zbog visokih brzina protoka uslijed oscilacija tlaka, kao što je primjerice slučaj u turbinama ili rotorima pumpi. Razlika u djelovanju dvaju navedenih oblika korozije je u tome što erozijska korozija prati smjer toka korozivnog medija i troši površinski sloj metala duž cijele površine, dok kavitacijska korozija uzrokuje duboka oštećenja okomita na površinu metala, pri čemu su oštećenja uglavnom lokalizirana i grupirana.

Tarna korozija je vrsta erozijske korozije, ali ovaj oblik se najčešće javlja kao posljedica izloženosti zraku, a rjeđe u vodenim otopinama. Ovaj oblik nastaje na kontaktu dvaju metala pod teretom, koji su podvrgnuti pomacima čije amplitude mogu varirati od nanometarskih do mikrometarskih. Na ovaj oblik korozije osjetljivi su svi prijelazni dijelovi i spojevi. Brzina napredovanja ovakvog oblika korozije se može smanjiti upotrebom podmazivača.

Napetosna korozija ili korozijsko raspucavanje uz naprezanje je oblik korozije kod kojeg dolazi do raspucavanja metala uslijed zajedničkog djelovanja vlačne čvrstoće metala i korozivnog medija (slika 2-10). Ovaj oblik korozije se odvija okomito na granicu zrna metala, intergranularno ili transgranularno, a pukotine, koje se pojavljuju kao posljedica pojave ovakvog oblika korozije, mogu biti pojedinačne, višestruke i razgranate. Do ovog oblika korozije dolazi uslijed relativno malog konstantnog vlačnog naprezanja metala izloženog korozivnom mediju. Korozijski zamor je vrsta napetosne korozije, koja nastaje uslijed kombinacije djelovanja povremenih (cikličkih) vlačnih naprezanja u metalu i korozivnog medija, pri čemu dolazi do raspucavanja metala. Jedina razlika između korozijskog raspucavanja i korozijskog zamora je u naprezanjima. Naime, korozijsko raspucavanje (napetosna korozija) nastaje zbog konstantnog djelovanja vlačnog naprezanja, dok korozijski zamor nastaje zbog povremenog djelovanja vlačnog naprezanja.



Slika 2-10. Primjer napetosne korozije/korozijskog raspucavanja uz naprezanje (Rudling, 2007.)

2.4.1. Parametri koji utječu na proces korozije u vodenim otopinama

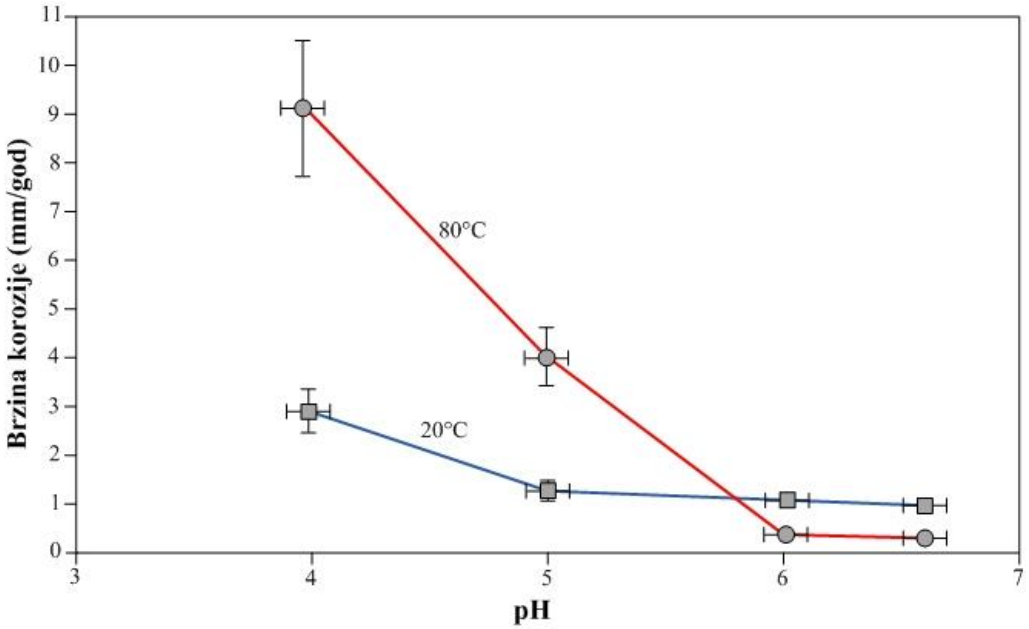
Parametri koji utječu na koroziju su (Nešić, 2011.; Eduok i Szpunar, 2020.): pH vrijednost, temperatura, protok korozivnog medija, parcijalni tlak ugljikova dioksida, koncentracija kisika i željezovih iona, prisutnost sumporovodika, organskih kiselina, sirove nafte i glikola/metanola. Od navednih parametara najveći utjecaj na koroziju imaju pH vrijednost, temperatura te protok korozivnog medija. Nije u potpunosti moguće izdvojiti pojedinačne utjecaje navedenih parametara na proces korozije, jer se njihovo djelovanje najčešće pojavljuje istodobno ili u raznim kombinacijama (Martinez i Štern, 1999.; Byars, 1999.; Nešić, 2011.; Eduok i Szpunar, 2020.).

Utjecaj pH vodene otopine i temperature na proces korozije

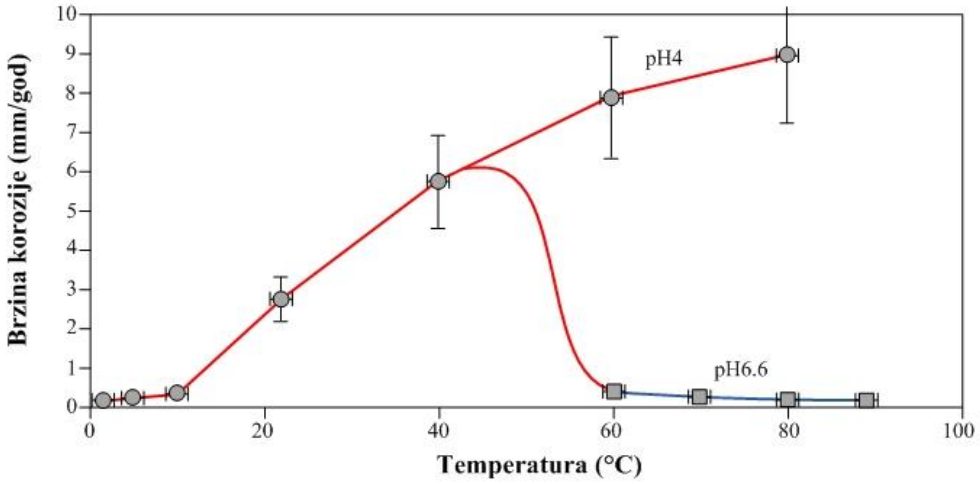
Parametar koji najviše utječe na proces korozije čelika u kiselim otopinama, a u iste spada i vodena otopina ugljikova dioksida, je pH vrijednost. To je očekivano s obzirom na to da pri reakciji željeza i ugljične kiseline dolazi do redukcije vodikovog iona, a smanjenjem koncentracije slobodnih vodikovih iona dolazi do porasta pH vrijednosti (smanjenje kiselosti otopine). Niža pH vrijednost ubrzava proces korozije pri višim temperaturama (Eduok i Szpunar, 2020.). Slika 2-11 prikazuje da se pri istoj pH vrijednosti (za pH< 5), u vodenoj otopini natrijeva klorida (NaCl; maseni udio 3 %) u rotirajućem cilindru (promjera 10 mm uz 1000 okretaja po minuti) pri porastu temperature sa 20°C (p_{CO_2}=1 bar) na 80°C (p_{CO_2}=0,5 bar), brzina

korozije povećala (Nešić, 2011.). Također, vidljivo je i da se pri istoj vrijednosti temperature, povećanjem pH vrijednosti brzina korozije smanjila.

U pravilu, s povećanjem temperature dolazi do ubrzanja svih kemijskih procesa koji sudjeluju u procesu korozije. Utjecaj temperature je uglavnom povezan i s pH vrijednošću okoline pa tako pri nižim pH vrijednostima, povećanjem temperature raste i brzina korozije (slika 2-12). No, kada je pH vrijednost veća od 5, postignuti su uvjeti za stvaranje zaštitnog sloja željezova karbonata ($FeCO_3$), pa daljnje povećanje temperature pospješuje stvaranje tog zaštitnog sloja, čime dolazi do smanjenja brzine korozije (Nešić, 2011.; Eduok i Szpunar, 2020.). Slika 2-12 pokazuje kako porast temperature u otopini NaCl (1 w %) utječe na brzinu CO_2 korozije na ugljičnom čeliku pri pH vrijednostima 4 i 6,6 uz primjenu rotirajućeg cilindra vanjskog promjera 10 mm na 1000 okr/min.



Slika 2-11. Utjecaj smanjenja pH vrijednosti na brzinu korozije uz povećanje temperature (Nešić, 2011.)



Slika 2-12. Utjecaj temperature na brzinu korozije (Nešić, 2011.)

Utjecaj protjecanja korozivnog medija i parcijalnog tlaka ugljikova dioksida

U teoriji, postoje dva osnovna načina kojima protjecanja korozivnog medija utječe na brzinu korozije ugljičnih čelika u prisutnosti ugljikova dioksida. Jedan način je kroz prijenos tvari, a drugi je mehaničkim putem. Poboljšanje prijenosa tvari prema ili od površine metala postiže se turbulentnim protjecanjem, a time se utječe na prijenos tvari kroz granični sloj. Mehanički utjecaj podrazumijeva mehaničko oštećenje zaštitnih slojeva željezova karbonata ili slojeva inhibitora korozije na površini metala uslijed velikog protjecanja, poput primjerice erozije cjevovoda. Oba utjecaja se dodatno pojačavaju u slučajevima kada dolazi do pojave „smetnje“ u protjecanju, poput ventila, suženja, proširenja, koljena i slično, gdje se javlja turbulentno protjecanje koje karakterizira velika brzina protjecanja.

Iako nisu zabilježeni veliki i izravni utjecaji bilo kojeg od spomenutih načina protjecanja na koroziju, ono ipak pogoduje nastanku CO_2 korozije ugljičnih čelika, posebice pri nižim brzinama protjecanja. Jedan od primjera, koji to potvrđuje, je upravo protjecanje fluida priključnim cjevovodom, koje je slojevito ili mješovito. Prilikom slojevitog protjecanja, koje je karakteristično za manje brzine protjecanja, dolazi do pojave korozije na donjoj strani cjevovoda, na kojoj se, zbog gravitacijskog odvajanja nalazi slojna voda. Kod mješovitog protjecanja fluida, karakterističnog za velike brzine, pojava korozije nije vidljiva. Također, pri manjim brzinama protjecanja dolazi i do taloženja čvrstih čestica prisutnih u fluidu, pri čemu može doći do pojave korozije ispod nataloženih čestica (Nešić, 2011.; Eduok i Szpunar, 2020.).

Parcijalni tlak ugljikova dioksida uzrokuje povećanje brzine korozije čak ako i ne dolazi do promjene pH vrijednosti i svih drugih parametara. Povećanjem vrijednosti parcijalnog tlaka ugljikova dioksida dolazi do povećanja koncentracije ugljične kiseline, što za posljedicu ima povećanje brzine korozije. No, pri vrijednostima parcijalnog tlaka višeg ili jednakog 10 bara, povećanje brzine korozije više nije značajno jer se smatra da pri tom parcijalnom tlaku dolazi do stvaranja zaštitnih slojeva željezova karbonata (Nešić, 2011.).

Utjecaj koncentracije kisika i željezovih iona

Stvaranje karbonatnih taloga moguće je jedino u anaerobnim uvjetima, odnosno u uvjetima potpune zasićenosti s ugljikovim dioksidom. Stvaranje karbonatnih taloga potaknuto je prisustvom Fe^{2+} i CO_3^{2-} iona. Pasivni film (sloj karbonatnih taloga) nije stabilan u prisustvu kisika jer brzina oksidacije iz Fe^{2+} u Fe^{3+} ione raste s povećanjem koncentracije kisika. Navedeni procesi dovode do porasta brzine korozije. Pri višoj koncentraciji Fe^{2+} iona dolazi do stvaranja karbonatnih taloga što dovodi do smanjenja brzine korozije (Eduok i Szpunar, 2020.). Stvaranjem taloga karbonata omogućava se stvaranje barijere, a time i blokiranje aktivnih mjesta na površini čelika, onemogućavajući elektrokemijske reakcije, što u konačnici dovodi do smanjene brzine korozije (Burkle et al., 2017.).

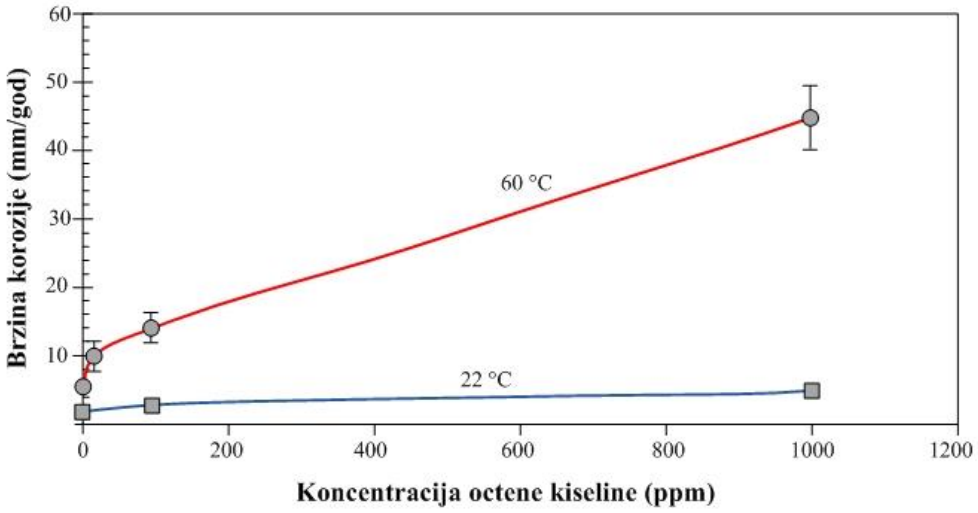
Utjecaj sumporovodika

Nerijetko je uz ugljikov dioksid u proizvodnom fluidu u sabirno-transportnom sustavu nafte i plina prisutan i sumprovodik (H_2S). Prilikom nastanka korozije ugljičnih čelika u prisustvu H_2S, dolazi do stvaranja sloja željezova sulfida, koji u konačnici, ima utjecaj na brzinu korozije. Čak i vrlo mala količina H_2S, uz CO_2 koroziju, ima veliki utjecaj na brzinu korozije. Prilikom otapanja sumporovodika, osim što nastaje željezov sulfid, dolazi i do oslobađanja vodika. No, u ovom procesu ipak je najvažniji sloj željezova sulfida koji se formira na korodiranim slojevima metala čak i pri vrlo maloj koncentraciji sumporovodika. Sloj (film), koji željezov sulfid stvara na površini metala, je čvrst i vrlo tanak, ali velike gustoće te kao takav predstavlja zaštitnu barijeru između svih elemenata koji sudjeluju u korozijskoj reakciji. Upravo zbog toga, taj sloj predstavlja najvažniji parametar koji utječe na brzinu korozije u H_2S/CO_2 koroziji ugljičnog čelika. U prisutnosti vrlo visokih koncentracija sumporovodika, dolazi do stvaranja

elementarnog sumpora i pirita, no nije jasna veza između vrste sulfidnog sloja i intenziteta napredovanja procesa korozije. Smatra se da sve vrste zaštitnih slojeva željezova sulfida predstavljaju zaštitu ugljičnog čelika od korozije (Nešić, 2011.).

Utjecaj organskih kiselina

Organske kiseline mogu biti prisutne u proizvodnom fluidu u naftnoj industriji. Kiseline niskih molekularnih masa topive su u vodi i kao takve mogu dovesti do korozije nadzemne opreme izrađene od ugljičnog čelika (cjevovodi, separatori itd.). Kiselina koja prevladava u proizvedenoj slojnoj vodi je octena kiselina (HAc). Octena kiselina je slaba kiselina, ali se ponaša kao i ugljična kiselina u vodi. Prisutnost octene kiseline u vodi može dovesti do ubrzanog izlučivanja vodika, posebice pri visokim temperaturama i nižim pH vrijednostima, kada je velika koncentracija nedisocirane kiseline (Nešić, 2011.). Slika 2-13 prikazuje kako koncentracija octene kiseline u 3 %-tnoj NaCl otopini utječe na CO_2 koroziju ugljičnog čelika pri različitim temperaturama i konstantnoj pH vrijednosti (pH=4) mjereno u rotirajućem cilindru vanjskog promjera 10 mm na 1000 okr/min.



Slika 2-13. Utjecaj koncentracije octene kiseline na brzinu korozije (Nešić, 2011.)

Utjecaj sirove nafte

Sirova nafta na dva načina utječe na CO_2 koroziju ugljičnog čelika. Prvi je inhibitorsko djelovanje sirove nafte organskim spojevima koji su prisutni u njoj, a mogu imati inhibitorska svojstva. Organski spojevi koji pokazuju inhibitorska svojstva su oni spojevi koji u sebi sadrže kisik, sumpor i dušik u svojim molekulskim strukturama. Drugi način je močivost, odnosno pojava da prilikom protjecanja sirove nafte cjevovodom dolazi do povlačenja vode s unutarnjih stijenki cjevovoda i njenog prenošenja u struju fluida. Lakše nafte povlače vodu pri većim brzinama protjecanja, dok se kod teže to događa pri niskim brzinama protjecanja (Nešić, 2011.).

Utjecaj glikola/metanola

U naftnoj se industriji, u svrhu sprečavanja stvaranja hidrata pri niskim temperaturama, koriste glikol i metanol. Ponekad je njihov udio u kapljevitoj fazi čak i preko 50 %. Dodavanjem glikola i metanola smanjuje se koncentracija vode odnosno aktivnost vode, a time i brzina korozije (Nešić, 2011.).

Utjecaj kondenzacije mokrog plina prilikom protjecanja

Prilikom hlađenja mokrog plina dolazi do kondenzacije vodene pare i lakših ugljikovodika na unutarnjoj stijenci cjevovoda. Kondenzirana voda je korozivna, jer u sebi sadrži otopljeni ugljikov dioksid zbog čega dolazi do pojave korozije na gornjoj stijenci, odnosno do tzv. TLC korozije (engl. *top-of-the-line corrosion*). Veća brzina kondenzacije vode ubrzava koroziju i obratno, niske vrijednosti brzine kondenzacije dovode do stvaranja zaštitnih slojeva željezova karbonata i usporavanja napredovanja korozije (Nešić, 2011.).

2.5. Propuštanja cjevovoda u sabirno-transportnom sustavu ugljikovodika i utjecaj na okoliš

Kao što je već ranije naglašeno, sa stanovišta propuštanja, cjevovodi su najosjetljiviji dio proizvodno-transportnog sustava. Zbog toga je važno, osim korozijskog monitoringa,

kontinuirano pratiti i propuštanja cjevovoda. Izvješća Europskog udruženja naftnih kompanija za zaštitu zraka i vode (engl. *CONservation of Clean Air and Water in Europe* – CONCAWE) obuhvaćaju podatke o propuštanju cjevovoda i zaštiti okoliša još od 1971. godine (Cech et al., 2021.). Posljednje izvješće objavljeno je 2021. godine a uključuje podatke o propuštanju od 1971. do 2019. godine. Prema tom izvješću, trenutna ukupna duljina cjevovoda u Europi je 35 691 km (Cech et al., 2021.). Pri tome su u praćenja i analize uključeni samo magistralni, međunarodni cjevovodi za transport sirove nafte i naftnih derivata, duljine minimalno 2 kilometra. Također, tim izvješćem obuhvaćeni su svi registrirani, odnosno prijavljeni izljevi u razdoblju od 1971. do 2019. godine, koji su bili veći od 1 kubnog metra (>1 m^3). Prilikom razmatranja CONCAWE izvještaja također je potrebno uzeti u obzir da, promatrano izvješće ovisi o prijavljenim izljevima svake pojedine države koja, u kreiranju godišnjeg izvješća, sudjeluje popunjavanjem ankete na stranicama CONCAWE-a. Od 2007. godine u Izvješće je uključen jedan dio, a od 2013. godine i neki dodatni cjevovodi u Republici Hrvatskoj (slika 2-14). Cjevovodi na području Republike Hrvatske, koji su uključeni u CONCAWE izvješće, su cjevovodi za transport sirove nafte u vlasništvu tvrtke JANAF d.d. (promjeri 20“, 26“, 28“ i 36“) i tvrtke INA d.d. (promjeri 10“, 12“ i 20“) (1“ = 2,54 cm).



Slika 2-14. Cjevovodi u Hrvatskoj uključeni u CONCAWE izvješće (CONCAWE, 2020.)

Prema CONCAWE-u, uzroci izljeva fluida iz cjevovoda su najčešće svrstani u sljedeće kategorije (Cech et al., 2021.):

- mehanička oštećenja,
- oštećenja zbog operativnih postupaka,
- korozija,
- elementarne nepogode,
- utjecaj treće strane (npr. krađa sadržaja cjevovoda, oštećenja građevinskim strojevima itd.).

U Europi je, u razdoblju od 2015. do 2019. godine, bilo sveukupno zabilježeno devet propuštanja cjevovoda prouzročenih korozijom. Po broju izljeva i po količini izlivenog fluida to je više od svih drugih uzroka propuštanja što koroziju čini štetnijom za okoliš od drugih uzroka oštećenja cjevovoda. Iako je udio treće strane, kao uzroka propuštanja cjevovoda, značajan, prema posljednjem Izvješću, treća strana kao uzrok propuštanja nije uključena u statistiku uzroka propuštanja cjevovoda kako bi se jasno prikazali ostali uzroci (tablica 2-1.).

Tablica 2-1. Uzrok propuštanja cjevovoda i količine izlivenog fluida u razdoblju od 2015. do 2019. godine (Cech et al., 2021.)

UZROK PROPUŠTANJA CJEVOVODA	**BROJ IZLJEVA**	**KOLIČINA IZLIVENOG FLUIDA (m^3)**
Mehaničko oštećenje	7	84
Operativni postupci	3	963
Korozija	9	1166
Elementarne nepogode	0	0

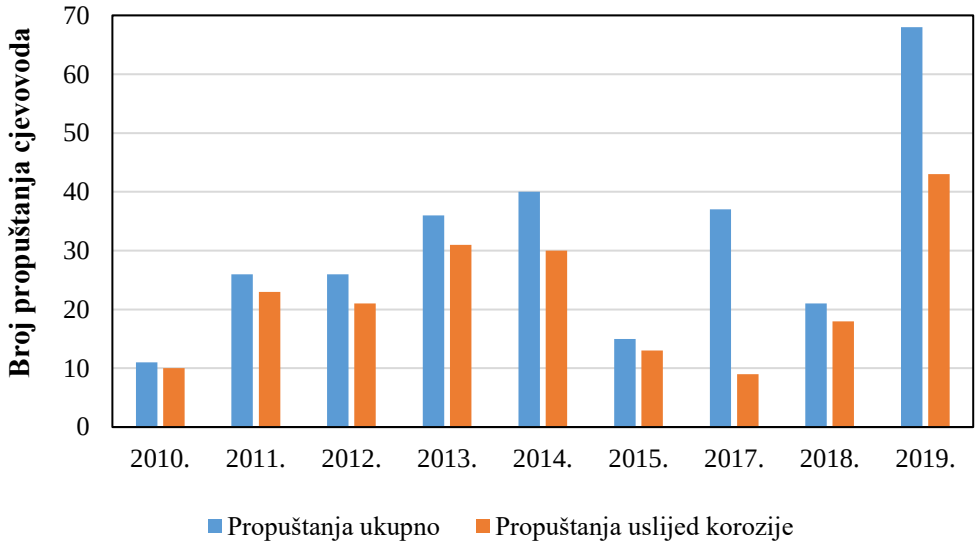
Napomena: kao uzrok propuštanja nije uključena treća strana.

U tablici 2-1 vidljivo je da se radi o malom broju izljeva. Razlog tome je što je stanje cjevovoda velikog promjera, za razliku od cjevovoda malog promjera, moguće kontrolirati periodičkim protiskivanjem tzv. pametnog čistača (engl. *smart pig*).

U Republici Hrvatskoj se, zbog starosti eksploatacijskih polja, tijekom proizvodnje ugljikovodika proizvodi i sve veća količina slojne vode. Uz to se, ovisno o vrsti ležišta i/ili primijenjenim metodama pridobivanja fluida (naročito kod tercijarnih metoda pridobivanja ugljikovodika), proizvodi i određena količina ugljikova dioksida. U slučaju primjene EOR metoda, koje se u Republici Hrvatskoj baziraju na utiskivanju ugljikova dioksida, tijekom

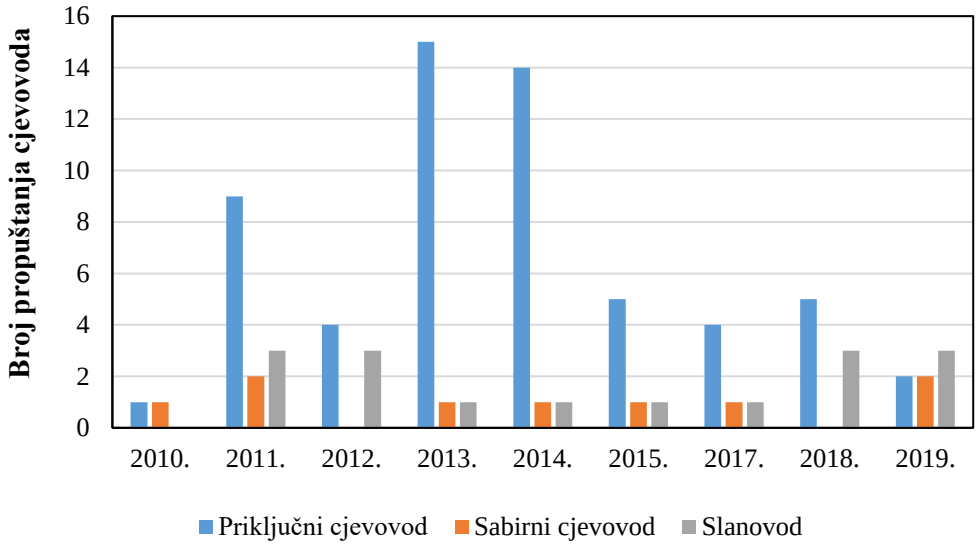
proizvodnje ugljikovodika, postoji dodatna potencijalna opasnost od nastanka korozije, a time i propuštanja cjevovoda i ugrožavanja okoliša, zbog toga što se uz proizvodni fluid proizvodi i određena količina utisnutog ugljikova dioksida.

Korozija je najčešći uzrok propuštanja cjevovoda u sabirno-transportnom sustavu u Republici Hrvatskoj. Na slici 2-15 prikazana je usporedba broja slučajeva propuštanja cjevovoda prouzročenih korozijom, s ukupnim brojem slučajeva propuštanja cjevovoda u sabirno-transportnom sustavu u Republici Hrvatskoj u desetogodišnjem razdoblju (2010. – 2019.). S obzirom na fluide koji se njima transportiraju, cjevovodi, koji su naročito osjetljivi na pojavu korozije, su priključni i sabirni cjevovodi te slanovodi. Broj slučajeva propuštanja prouzročenih korozijom navedenih tipova cjevovoda u razdoblju od 2010. do 2019. godine prikazan je na slici 2-16. Iz slike je vidljivo da su priključni cjevovodi najosjetljiviji dijelovi sabirno-transportnog sustava nafte i plina u Republici Hrvatskoj, a i sabirno-transportnog sustava nafte i plina općenito, iz razloga što se njima transportira neobrađeni fluid (ugljikovodici s primjesama), koji predstavlja korozivni medij.



Napomena: za 2016. godinu nisu dostupni podaci.

Slika 2-15. Propuštanja cjevovoda u sabirno-transportnom sustavu nafte i plina u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 2010. do 2019. godine (INA d.d., 2021.)



Napomena: za 2016. godinu nisu dostupni podaci.

Slika 2-16. Broj propuštanja priključnih i sabirnih cjevovoda te slanovoda u sabirno-transportnom sustavu nafte i plina u Republici Hrvatskoj prouzročenih korozijom (INA d.d., 2021.)

Propuštanje cjevovoda predstavlja veliki problem po pitanju sigurnosti ljudi, zaštite okoliša te financijskih troškova. S obzirom na to da se u naftnoj industriji najveća količina proizvedenih i obrađenih fluida transportira cjevovodima, najviše istjecanja fluida u okoliš javlja se zbog propuštanja cjevovoda prouzročenih korozijom. Propuštanje cjevovoda, ovisno o vrsti fluida, lokaciji i uvjetima u kojima se izljev dogodio, dovodi do većeg ili manjeg negativnog utjecaja na sve sastavnice okoliša, pri čemu je, uz negativan utjecaj na bioraznolikost, ukoliko se radi o propuštanju naftovoda, najveći utjecaj na tlo i vodu (i površinsku i podzemnu), a ukoliko se radi o plinovodima, najviše je ugrožena atmosfera.

Propuštanje plinovoda može uzrokovati značajno onečišćenje okoliša. Prilikom propuštanja plinovoda dolazi do oslobađanja otrovnih i štetnih plinova u atmosferu, pri čemu navedeno ima značajan negativan utjecaj na živi svijet (bioraznolikost) i zrak. Također, jedna od mogućih posljedica propuštanja plinovoda je stvaranje eksplozivne atmosfere iznad mjesta propuštanja, koja u određenim uvjetima može rezultirati eksplozijom. Ovisno o ispuštenim količinama te lokaciji na kojoj je došlo do propuštanja, utjecaj propuštanja se može odraziti na sve sastavnice okoliša – tlo, živi svijet, vodu i zrak. Ukoliko, primjerice, dođe do propuštanja podzemnog plinovoda, ispušteni plin, ispunjavanjem pornog sustava tla prilikom migracije kroz tlo, istiskuje, u pornom sustavu prisutan, zrak što može uzrokovati nedostatak kisika u tlu, što pak za posljedicu ima uginuće flore i faune na zahvaćenom području. Također, propuštanjem

plinovoda može doći i do promjene temperature vode, s kojom ispušteni plin dođe u kontakt, i njene pH vrijednosti, što onda posljedično utječe na floru i faunu. Najosjetljiviji i najugroženiji dio okoliša, kad je u pitanju propuštanje plinovoda, je zrak. Do zagađenja zraka prvenstveno dolazi zbog evaporacije (hlapljenja) plinova, od kojih neki mogu biti i toksični. Zagađenje zraka izazvano propuštanjem plinovoda ima dugoročne posljedice, s obzirom na to da je metan jedan od stakleničkih plinova koji utječu na klimatske promjene (Obanijesu, 2012.).

U slučaju puknuća naftovoda, izlivena nafta (sa ili bez primjesa) može zagaditi podzemne i površinske vode, zrak (evaporacija lakših komponenata) te tlo na i oko mjesta propuštanja cjevovoda. Koliko će brzo i u kojem će se smjeru širiti zagađenje izazvano propuštanjem naftovoda, primarno ovisi o sastavu i svojstvima razlivene nafte te sastavu i svojstvima tla. Svojstva razlivenih ugljikovodika, koja će uvelike odrediti njihovo ponašanje nakon izljeva i brzinu njihova širenja, su gustoća, viskoznost, površinska napetost i topivost. Što se tiče svojstava tla, na širenje i kretanje ugljikovodika u tlu značajan utjecaj imaju granulometrijski sastav (tekstura) tla, struktura tla, poroznost i propusnost tla te sorpcijska svojstva tla. Općenito, posljedice zagađenja tla ugljikovodicima su promjene fizikalno-kemijskih svojstava tla, onemogućavanje nesmetanog transporta hranjivih tvari i vode u tlu (zbog obljepljivanja čestica tla i korijena biljaka ugljikovodicima), promjena mikrobiološke slike tla (razvoj mikroorganizama koji razgrađuju ugljikovodike), promjena oksidacijskih uvjeta u redukcijske, (posljedica čega je postepena redukcija viševalentnih metala i zagađenje tla oksidima metala), promjena reakcije (pH vrijednosti) tla te poremećaj odnosa ugljika i dušika u tlu (što posljedično dovodi do poremećaja u ishrani bilja).

Vrlo se često utjecaj naftne industrije na okoliš, kao i procjena rizika utjecaja nafte industrije na okoliš, temelje na podacima o toksičnosti. Toksičnost je mjera utjecaja neke tvari na žive organizme. Može se izraziti kao koncentracija tvari koja ima određeni utjecaj na 50 % izložene populacije u određenim uvjetima. Kada se izražava na takav način, toksičnost se označava kao EC_{50} (engl. *effective concentration*) (Zeomic, 2020).

Osim toksičnosti proizvedenih fluida, a u svrhu procjene njihovog utjecaja na okoliš u slučaju izljeva, vrlo je bitno poznavati i biorazgradivost fluida, kako bi se, u slučaju izljeva, što bolje pristupilo sanaciji nastalog zagađenja na mjestu na kojem je došlo do izljeva.

Jedna od prihvaćenih metoda procjene biorazgradivosti je određivanje omjera biokemijske potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK). Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika, koja je potrebna da se razgradi biološki razgradiva organska tvar u promatranom uzorku (Tedeschi, 1997.). Kemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika, koja je potrebna za oksidaciju ukupne (biološki razgradive i biološke nerazgradive) organske

tvari u uzorku. Omjer BPK/KPK predstavlja stupanj biorazgradivosti tvari u okolišu i, iz razloga što se većina tvari može oksidirati, a manje je biološki razgradiva, njegova vrijednost je jednaka ili manja od 1. Niža vrijednost omjera ukazuje na manjak biološki razgradivih organskih tvari tj. hrane za mikroorganizme, i na prisutnost nerazgradivih ili slabo biorazgradivih organskih tvari, koje ujedno za mikroorganizme mogu biti i toksične te tako mogu smanjiti ili u potpunosti spriječiti mikrobiološku aktivnost (Samudro i Mangkoedihardjo, 2010.). Biorazgradivost tvari u okolišu ovisi o molekularnom sastavu i strukturi testiranog uzorka tvari, ali i o prisutnim mikroorganizmima te okolišnim uvjetima.

2.6. Troškovi korozije u naftnoj industriji

Osim utjecaja na okoliš, a jednim dijelom i povezano s time, korozija ima i značajne ekonomske posljedice. Korozija u naftnoj industriji ima utjecaj na kapitalne troškove, odnosno investicije (engl. *Capital Expenditure* – CAPEX), na operativne troškove (engl. *Operating Expenditures* – OPEX) kao i na sustav zaštite zdravlja, sigurnost i zaštitu okoliša (engl. *Health, Safety and Environment* – HSE). Visoki troškovi prouzročeni korozijom ne iznenađuju, budući da je problem korozije oduvijek prisutan u naftnoj industriji.

Kroz povijest su rađene razne studije procjene troškova korozije. Među prvima je bila sustavna studija izrađena za Sjedinjene Američke Države (SAD) 1949. godine u kojoj su procijenjeni ukupni troškovi prouzročeni korozijom (Prasad et al., 2020.). Studija je pokazala da su troškovi prouzročeni korozijom iznosili 2,5 % tadašnjeg bruto društvenog proizvoda (BDP). Nakon toga je 1969. godine objavljeno izvješće o istraživanju navedene teme provedeno u Njemačkoj, u kojem je izneseno da su troškovi prouzročeni korozijom iznosili 2,8 % tadašnjeg njemačkog BDP-a. Godine 1970. Odbor za zaštitu od korozije Ujedinjenog Kraljevstva pokrenuo je istraživanje s fokusom na poslovanje industrijskih sektora, među kojima je i sektor naftne industrije. Rezultati navedenog istraživanja su pokazali da su troškovi prouzročeni korozijom iznosili 3,5 % tadašnjeg BDP-a Ujedinjenog Kraljevstva.

Općenito, uzroci troškova, koji se javljaju kao posljedica korozije, se mogu podijeliti na sljedeće kategorije (Prasad et al., 2020.):

- zamjenu korodirane opreme,
- preventivno održavanje, primjerice premazima,
- zatvaranje dijela sustava zbog problema s korozijom,
- gubitak učinkovitosti,

- gubitak fluida,
- nemogućnost korištenja željenih materijala,
- oštećenje opreme uslijed korozije.

Američko Nacionalno udruženje inženjera korozije (engl. *National Association of Corrosion Engineers* – NACE) je 2016. godine izradilo IMPACT izvješće (engl. *International Measures and Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies*). To izvješće predstavlja prvu procjenu troškova prouzročenih korozijom na svjetskoj razini. U izvješću je, za 2016. godinu (ujedno i posljednjem izdanom), navedeno da su troškovi prouzročeni korozijom na svjetskoj razini iznosili $2{,}5\times10^{18}$ USD (engl. *United States dollar,* USD) što je, u to vrijeme bilo ekvivalentno 3,4 % svjetskog BDP-a. Također, u izvješću je navedeno kako se primjenom prakse kontrole troškova prouzročenih korozijom, isti mogu smanjiti za 375 – 875 milijardi USD godišnje na svjetskoj razini (Koch et al., 2016.). U sklopu izvješća provedena je i anketa o postojećim strategijama za kontrolu korozije po regijama i sektorima. U slučaju naftne industrije, prepoznata je važnost korozijskog monitoringa i uvida u troškove prouzročenih korozijom (Prasad et al., 2020.).

Prema Prasad et al. (2020.) globalni troškovi prouzročeni korozijom, samo za naftnu industriju, procijenjeni su na 1,372 milijardi USD, pri čemu najveći dio (589 milijuna USD) otpada na cjevovode i postrojenja za obradu proizvedenih fluida, gdje najčešće dolazi do pojave unutarnje korozije. Uslijed puknuća cjevovoda kao posljedice korozije, dolazi do gubitka sirovine, a ujedno i do zagađenja okoliša, pa ukupni troškovi koji se pritom javljaju obuhvaćaju troškove popravka, odnosno zamjene dijela cjevovoda, troškove gubitka sirovine i u konačnici troškovi odšteta (penali), koji se moraju platiti zbog zagađenja okoliša. Upravo ti visoki penali, koje kompanija mora platiti, stalni su poticaj za istraživanja kako poboljšati kontrolu i zaštitu od korozije (Fayomi et al., 2019.).

2.7. Zaštita metala od korozije

Jedno od rješenja izbjegavanja ranije spomenutih propuštanja dijelova proizvodno-transportnog sustava ugljikovodika uzrokovanih korozijom, kao i posljedičnih troškova, je smanjivanje brzine korozije, koje rezultira produljenjem vijeka trajanja opreme, a ujedno i smanjenjem troškova održavanja. S obzirom na to da je proizvodno-transportni sustav ugljikovodika povezani sustav te da su svi njegovi elementi – od proizvodnih do utisnih bušotina, sustava cjevovoda i postrojenja za obradu i skladištenje fluida, podložni koroziji, bitno je pokušati smanjiti koroziju u svakom dijelu tog sustava kako bi isti što duže trajao uz što moguće manje troškove održavanja. Sprečavanje korozije u proizvodno-transportnom sustavu je moguće opisati teorijom domino efekta. Prema teoriji domino efekta, korozija se može spriječiti pomnim planiranjem svakog dijela sustava, u ovom slučaju proizvodno-transportnog sustava. S obzirom na to da su svi dijelovi sustava međusobno povezani, propust u jednom dijelu utječe na ravnotežu u cijelom sustavu. Prvi dio sustava je stoga ključan (u ovom slučaju proizvodni dio), jer ukoliko dođe do propusta u tom dijelu, taj će propust utjecati na svaki sljedeći dio sustava poput domina (Prasad et al., 2020.)

Postoje razni načini zaštite od korozije. To su (Stupnišek-Lisac, 2007.; Okyere, 2019.):

- prevlake,
- katodna i anodna zaštita,
- inhibitori korozije.

Zaštita od korozije prevlakama obuhvaća metalne, organske i anorganske prevlake. Metalne prevlake se najčešće nanose uranjanjem metala u vruću talinu pokrovnog metala, organske prevlake se nanose bojanjem, dok se anorganske prevlake mogu nanositi mehanički (primjerice emajliranjem) ili kemijski. Katodna zaštita je zaštita od korozije na način da se katodnom polarizacijom metala (pomicanje elektrodnog potencijala metala prema negativnijim vrijednostima) usporava proces korozije. Suprotno katodnoj zaštiti, može se koristi i anodna zaštita metala, anodnom polarizacijom metala. Zaštita metala od korozije kemijskim injektiranjem podrazumijeva primjenu inhibitora, biocida, razbijača emulzija i sl. U naftno-plinskoj industriji se, kao metoda zaštite metala od korozije, najčešće koristi upravo metoda kemijskog injektiranja, odnosno primjena inhibitora korozije.

Inhibitori su kemijske tvari koje, dodane u korozivnu okolinu, smanjuju brzinu korozije do prihvatljive granice (Sastri, 2011.). Mogu se dodavati povremeno ili kontinuirano uglavnom u

zatvorene, ali iznimno i u otvorene sustave (Martinez i Štern, 1999.). Tablica 2-2. prikazuje granične vrijednosti prihvatljivih brzina korozije.

Tablica 2-2. Granice vrijednosti prihvatljivih brzina korozije za pojedini sustav (prema Martinez i Štern, 1999.)

v_{kor}, mpy* (mm/god)	Sustav
do 1 (do 0,025 mm/god)	Vrlo slaba korozija, Za sustave u kojima ne smije biti onečišćenja proizvoda korozijskim produktima
do 10 (do 0,25 mm/god)	Slaba korozija, Za sustave gdje se koristi procesna oprema tankih stijenki
do 20 (do 0,5 mm/god)	Srednje slaba korozija, Najčešći zahtjev za sustave gdje se koristi kemijska oprema
do 50 (do 1,25 mm/god)	Jaka korozija, Prihvatljiva za sustave gdje se koristi oprema debelih stijenki kod kojih je kontrolirano onečišćenje proizvoda
preko 50 (preko 1,25 mm/god)	Ekstremno jaka korozija, Prihvatljiva je jedino kod opreme vrlo debelih stijenki kada proizvod može biti onečišćen
*1 mpy (engl. *miles per year*) = 0,025 mm/god	

Inhibitori korozije mogu djelovati (Goni i Mazumder, 2019.):

- stvaranjem zaštitnog sloja (filma) adsorpcijom na površinu metala,
- uklanjanjem (taloženjem) agresivnog elementa iz korozivnog medija.

Prema svom kemijskom sastavu, inhibitori korozije mogu biti organski ili anorganski spojevi. Inhibitori kojima je aktivna tvar anorganski spoj nazivaju se anorganski inhibitori. Arsenati, fosfati i kromati su neki od primjera djelotvornih, ali štetnih za okoliš, anorganskih inhibitora. Djelotvornost organskih inhibitora korozije ovisi o njihovoj adsorpciji na metal te karakteristikama formiranog sloja u karakterističnoj okolini. Od organskih inhibitora korozije, vrlo djelotvornim su se pokazali inhibitori koji sadrže hidrofobni dio te polarne funkcionalne grupe sa sumpornim, kisikovim i dušikovim heteroatomima u molekuli. U organske korozijske inhibitore spadaju i spojevi poput piridina, imidazolina i amida (Palou et al., 2014.; Goni i Mazumder, 2019.).

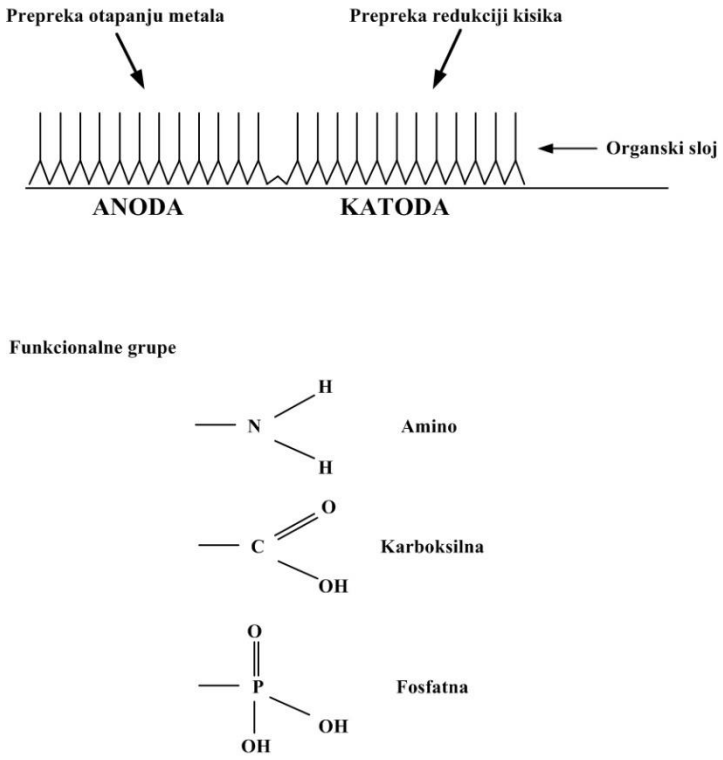
Prema mehanizmu svog djelovanja, odnosno ovisno o tome koja je reakcija potisnuta, inhibitori se dijele na (Martinez i Štern, 1999.; Dariva i Galio, 2014.; Montemor, 2016.; Goni i Mazumder, 2019.):

- anodne,
- katodne ili
- mješovite korozijske inhibitore.

Anodni ili pasivacijski inhibitori korozije su inhibitori koji potiskuju anodnu reakciju stvarajući umjereno topive taloge poput hidroksida, oksida ili soli. Anodni inhibitori najveću djelotvornost pokazuju u otopinama pH vrijednosti 6,5 do 10,5. Kromati, molibdati i natrijev nitrit su neki od primjera ove vrste inhibitora (Sastri, 2011.; Goni i Mazumder, 2019.).

Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora korozije je smanjenje brzine katodne reakcije stvaranjem zaštitnog sloja na katodnim mjestima. Katodni inhibitori time sprečavaju stvaranje vodika u kiselim otopinama te redukciju kisika u neutralnim i bazičnim otopinama. Anorganski spojevi fosfata, silikata ili borata su katodni inhibitori korozije koji se primjenjuju u bazičnim otopinama. Uz njih, mogu se koristiti i kalcijev ili magnezijev karbonat.

Mješoviti inhibitori korozije djeluju i na anodnu i na katodnu reakciju i to su uglavnom organski spojevi. Organski inhibitori se adsorbiraju na površinu metala i stvaraju zaštitni sloj čime se sprječava otapanje metala na anodi i redukcija na katodi što je prikazano na slici 2-17. Stvaranje zaštitnog sloja može se odvijati na četiri različita načina adsorpcije. Navedeni načini adsorpcije su (Sastri, 2011.; Goni i Mazumder, 2019.): elektrostatska adsorpcija, adsorpcija putem elektrona π-orbitala, kemisorpcija te stvaranje organometalnih kompleksa. Adsorpcija inhibitora korozije ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima inhibitora, koja su najvećim dijelom određena vrstom funkcionalnih grupa i aromata prisutnih u inhibitoru, sposobnosti π-orbitale da preda elektrone, gustoći elektronskog oblaka u atomu koji otpušta elektrone te elektronskoj strukturi molekula. Funkcionalne grupe u mješovitim organskim inhibitorima korozije mogu biti amino grupe, karboksilne grupe i fosfatne grupe (Sastri, 2011.; Goni i Mazumder, 2019.).



Slika 2-17. Mehanizmi djelovanja organskih inhibitora korozije i njihove funkcionalne grupe (Sastri, 2011.)

Inhibitori korozije određeni su svojom djelotvornošću, koja se izražava pomoću brzina korozije u sustavu bez inhibitora i s inhibitorom (jednadžba 2-2.) (Sastri, 2011.):

$$IE = \frac{v_{kor}^{0} - v_{kor}^{inh}}{v_{kor}^{0}} \times 100 \qquad (2\text{-}2).$$

gdje je:

IE – djelotvornost inhibitora (%),

v_{kor}^{0} – brzina korozije u sustavu bez inhibitora (mm/god),

v_{kor}^{inh} – brzina korozije u sustavu s inhibitorom (mm/god).

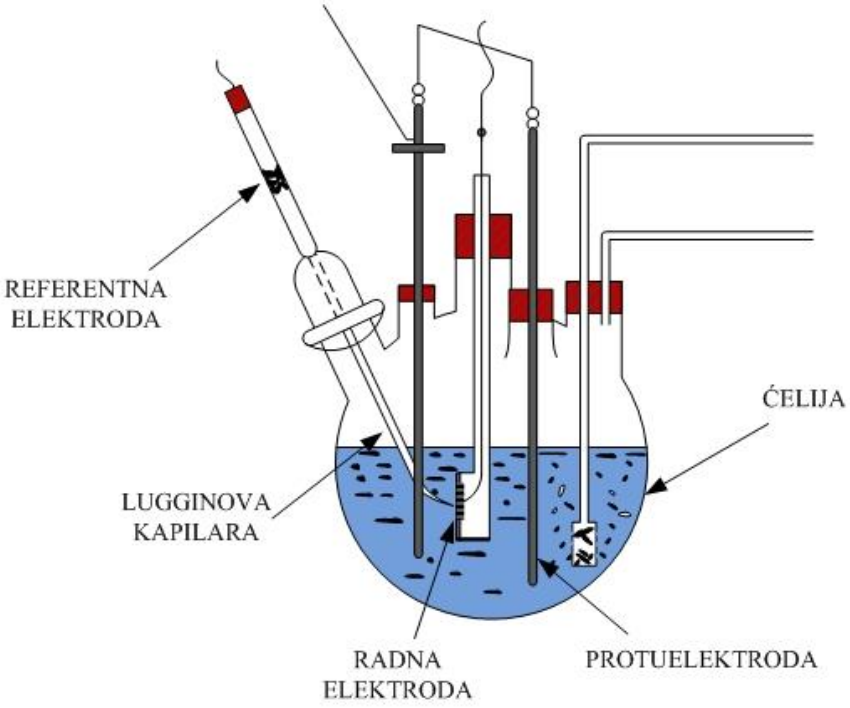
Kod smanjenja brzine korozije u sustavu s inhibitorom, odnosno, kod velike razlike brzine korozije prije i poslije dodavanja inhibitora, smatra se da je inhibitor djelotvoran. Djelotvornost inhibitora korozije ovisi o nekoliko parametara (Martinez i Štern, 1999.; Pustaj, 2014.; Popoola, 2019.). Među njima su sastav i struktura inhibitora te afinitet inhibitora prema površini metala. Osim navedenog, djelotvornost inhibitora korozije ovisi i o tlaku i temperaturi sustava u koji je isti dodan. Također, jedan od parametra, koji utječe na djelotvornost inhibitora korozije, je i

materijal (metal) koji korodira, odnosno mikrostruktura metala. U slučaju primjene inhibitora korozije u protočnim uvjetima, njegova djelotvornost će ovisiti i o brzini strujanja elektrolita.

2.8. Metode ispitivanja korozije i njenog utjecaja na okoliš

Postoje različite metode određivanja brzine korozije, pri čemu se ujedno određuje i djelotvornost primijenjenog inhibitora korozije. U nastavku će biti prikazane elektrokemijske metode korištene u laboratorijskim ispitivanjima, te mikroskopska i spektroskopska metoda, provedene u okviru ovog doktorskog rada.

Elektrokemijske metode mogu, u relativno kratkom vremenu i uz dosta veliku točnost, dati željene podatke, a uz to ih je moguće kontinuirano provoditi, što znači da se ostvaruje kontinuirani korozijski monitoring. To su metode kojima se mjeri ovisnost struje o potencijalu elektrode, koja se još naziva i radna elektroda. Na radnoj elektrodi odvija se elektrokemijska reakcija koja za posljedicu ima signal odziva. Mjerenjem tog signala odziva dobivaju se podaci o ispitivanoj otopini. Do signala odziva, koji nastaje na radnoj elektrodi, dolazi zbog vanjskog utjecaja signala pobude kojeg se dovodi na radnu elektrodu elektrokemijske ćelije (Piljac, 1995.). Elektrokemijski troelektrodni sustav (ćelija) sastoji se od tri elektrode: radne elektrode (ispitivani uzorak metala), referentne elektrode i protuelektrode (slika 2-18). Ispitivanja se provode pomoću potenciostata ili galvanostata bilo istosmjernom (engl. *direct current* – DC) ili izmjeničnom (engl. *alternating current* – AC) strujom, na način da se promijeni električna struja ili potencijal (vanjski signal pobude). U ovom radu primijenjene su polarizacijska metoda s Tafelovom ekstrapolacijom i elektrokemijska impedancijska spektroskopija, a za provedbu mjerenja koristio se potenciostat. Razlika potencijala između površine radne elektrode i otopine u koju je elektroda uronjena utječe na tok elektrokemijske reakcije na površini radne elektrode. Kako bi se izmjerila razlika potencijala potrebno je u otopinu uroniti i referentnu elektrodu i to što bliže radnoj elektrodi (to se postiže uz pomoć Lugginove kapilare, slika 2-18). S obzirom da je elektrodni potencijal referente elektrode poznat, mjerenjem razlike potencijala između radne i referente elektrode zapravo se mjeri razlika potencijala radne elektrode i otopine, odnosno potencijal radne elektrode (Piljac, 1995.).



Slika 2-18. Troelektrodna korozijska ćelija (Sastri, 2011.)

2.8.1. Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija je polarizacijska metoda koja spada u grupu elektrokemijskih metoda koje koriste istosmjernu struju. Promjena ravnotežnog stanja, odnosno potencijala, uzrokovana strujom (tokom elektrona) naziva se polarizacija. Mjerena gustoća struje predstavlja razliku gustoće struje anodne i katodne reakcije, koje su u ravnotežnom stanju jednakog iznosa. Razlika potencijala anodne i katodne reakcije u odnosu na ravnotežni potencijal naziva se prenapon, η. Tafelova jednadžba (2-11.) prikazuje povezanost između logaritma apsolutne gustoće struje i prenapona (Sastri, 2011.; Papavinasam, 2014.):

$$\eta = \pm\beta \times log\frac{|j|}{j_o} \qquad (2\text{-}11.)$$

pri čemu je:

η – prenapon (V);

β – nagib Tafelovog pravca (V/dek);

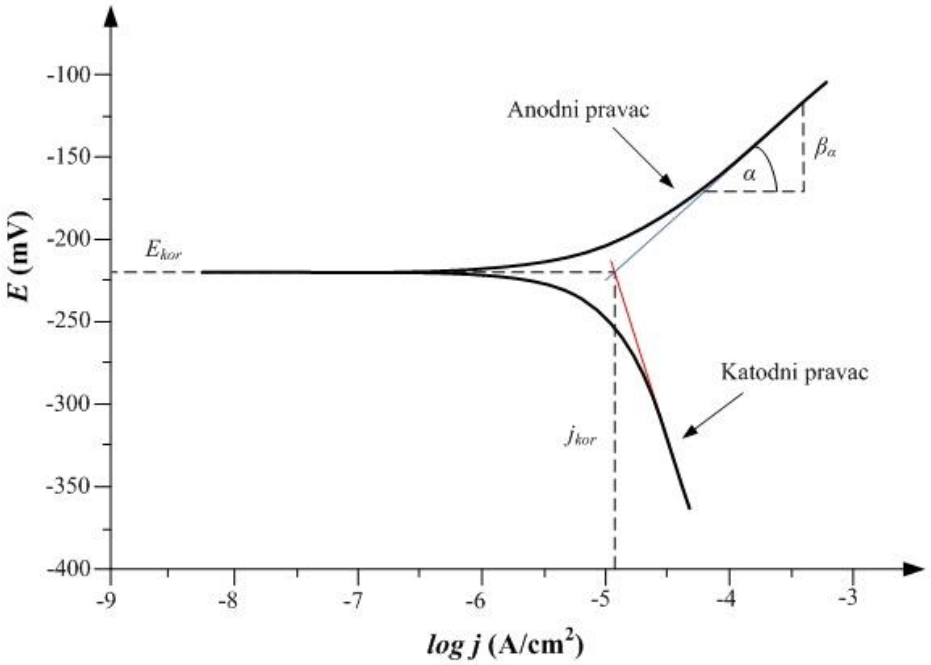
j – gustoća struje (A/cm^2);
j_o – korozijska gustoća struje izmjene (A/cm^2).

Uz prisustvo prenapona na elektrodi javljaju se i barijere energije aktivacije. U ravnotežnom stanju (ravnoteža oksidacijskog i redukcijskog procesa), brzine polazne i povratne reakcije su jednake, pa se gustoća struje izmjene izražava kao funkcija energije aktivacije. Ukupna gustoća struje se tada može izraziti Butler-Volmerovom jednadžbom 2-12. (Sastri, 2011.; Papavinasam, 2014.):

$$j = j_o \times \left[exp\left(\frac{\alpha \eta_a z F}{RT}\right) - exp\left(\frac{(1-\alpha)\eta_k z F}{RT}\right)\right] \quad (2\text{-}12.)$$

pri čemu su:
j – ukupna gustoća struje (A/cm^2);
α – koeficijent prijenosa naboja (-);
η_a – prenapon anodne reakcije (V);
η_k – prenapon katodne reakcije (V);
z – broj elektrona koji sudjeluju u reakciji;
F – Faradayeva konstanta, 96 485 C/mol;
T - temperatura (K).

Grafički prikaz jednadžbe 2-12. prikazan je na slici 2-19.



Slika 2-19. Tafelova ekstrapolacija (prema Stupnišek-Lisac, 2007.)

Brzina korozije u širokom području polarizacije dobiva se računski iz gustoće struje izmjene, odnosno gustoće korozijske struje. Tafelovo područje ekstrapolacije je područje korozijskog potencijala ±300 mV u kojem se provodi polarizacija, pri brzini promjene potencijala od 0,1 do 1 mV/s. Gustoća struje se tada određuje kao sjecište ekstrapoliranih Tafelovih pravaca u polulogaritamskom dijagramu koji prikazuje ovisnost struje o potencijalu (Sastri, 2011.; Pustaj, 2014.).

Brzina korozije računa se prema izrazu 2-13. (Metikoš-Huković, 2000.):

$$j = z \times F \times v_{kor} \tag{2-13.}$$

pri čemu je:

v_{kor} – brzina korozije (cm/s).

Polarizacijski otpor povezan je s korozijskom strujom preko Stern-Geary jednadžbe (2-14) (Sastri, 2011.):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2{,}3 \times j_{kor} \times (\beta_a + \beta_c)} \tag{2-14.}$$

pri čemu su:

R_p – polarizacijski otpor (Ω cm^2);

β_a – nagib Tafelovog pravca anodne reakcije (V/dek);

β_c – nagib Tafelovog pravaca katodne reakcije (V/dek);

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

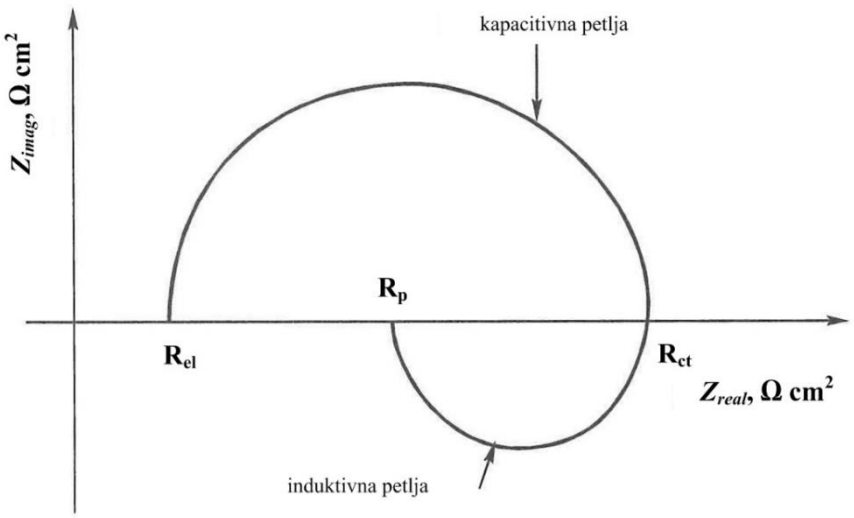
2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – EIS

U elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji prati se odziv struje na primijenjeni izmjenični napon (pomoću potenciostata) kao funkcija frekvencije, a mjere se izlazna magnituda struje te fazni pomak u rasponu frekvencije. Za praćenje procesa korozije, područje frekvencije u kojoj se primjenjuje potencijal je od 0,1 Hz do 100 kHz, pri čemu je amplituda vala potencijala oko 10 mV. Primjena izmjenične struje ima sljedeće prednosti u odnosu na primjenu istosmjerne struje (Sastri, 2011.):

- amplituda pobude je u rasponu 5 – 10 mV (sinusoida, od najgornje do najdonje točke),
- EIS metodom ne snima se potencijal, pa se metoda može primijeniti i u otopinama niske vodljivosti,
- primjenom EIS metode dobivaju se podaci o elektrodnom kapacitetu i kinetici izmjene naboja.

Bez obzira na navedene prednosti, zbog nemogućnosti određivanja Tafelovih konstanti, ova metoda se kombinira s elektrokemijskim metodama u kojima se primjenjuje istosmjerna struja.

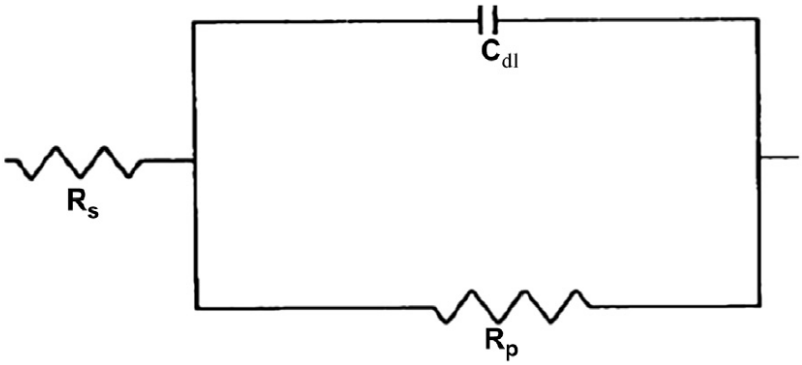
Jedan od načina grafičkog prikazivanja rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije je Nyquistov dijagram. Navedeni dijagram je prikaz ovisnosti imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}) o realnoj komponenti impedancije (Z_{real}) (osi dijagrama) za svaku frekvenciju pobude (slika 2-20). Otpori prikazani na slici su otpor elektrolita (R_{el}), otpor prijelazu naboja (R_{ct}) i polarizacijski otpor (R_p) (Stupnišek-Lisac, 2007.).



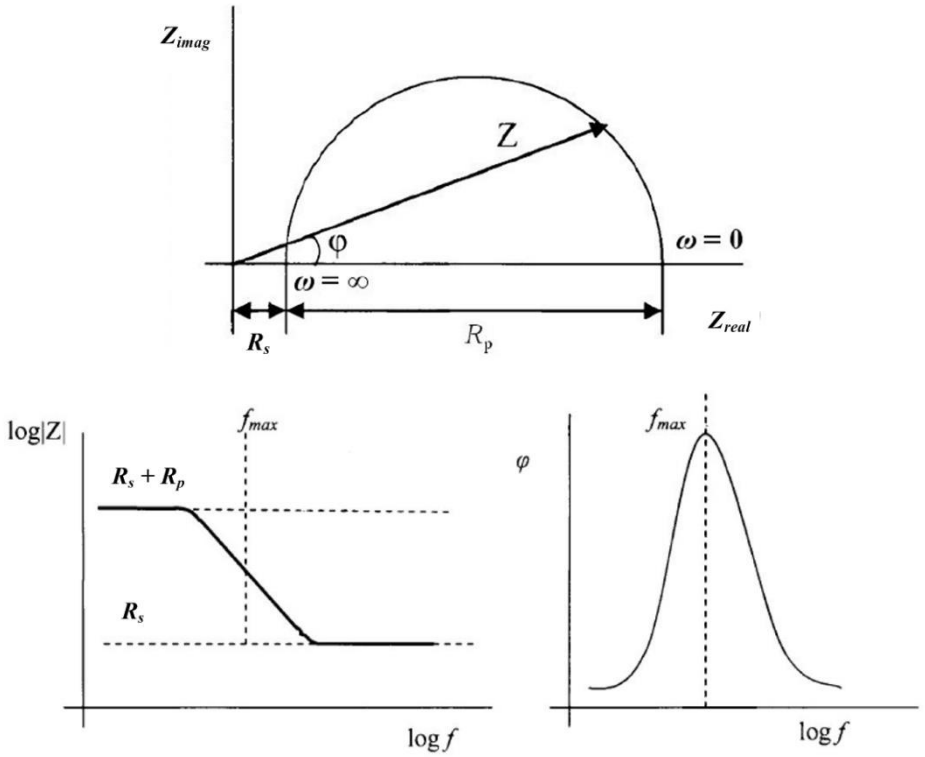
Slika 2-20. Nyquistov dijagram (prema Stupnišek-Lisac, 2007.)

Drugi najčešći način grafičkog prikazivanja je Bodeov dijagram. Bodeov dijagram je prikaz ovisnosti logaritma apsolutne impedancije ($|Z|$) i faznog kuta (φ) o frekvenciji (f).

Svaki korozijski sustav se može opisati odgovarajućim ekvivalentnim električnim krugom, a na slici 2-21 prikazan je jednostavan ekvivalentni električni krug. Odgovarajući Nyquistov i Bodeov dijagram za jednostavan ekvivalentni električni krug dani su na slici 2-22. Na slikama su prikazani otpori elektrolita (R_s) i prijelazu naboja (R_p) te kapacitet dvosloja (C_{dl}).



Slika 2-21. Jednostavan ekvivalentni električni krug (prema Papavinasam, 2014.)



Slika 2-22. Nyquistov i Bodeov dijagram za jednostavan ekvivalentni električni krug (prema Pustaj, 2014.)

Iako se EIS metodom ne može odrediti brzina korozije, moguće je izračunati djelotvornost inhibitora prema jednadžbi 2-15 (Dehghani et al., 2020.; Majd et al., 2020.).

$$IE = \frac{R_p^{inh} - R_p^0}{R_p^{inh}} \times 100\ \% \qquad (2\text{-}15.)$$

Pri čemu je:

IE – djelotvornost inhibitora (%),

R_p^0 – polarizacijski otpor u neinhibiranom sustavu (Ω),

R_p^{inh} – polarizacijski otpor u inhibiranom sustavu (Ω).

2.8.3. SEM – pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning electron microscope*) daje sliku površine ispitivanog uzorka koja se formira ozračivanjem površine uzorka elektronskim snopom. Snop

elektrona probija u dubinu površine uzorka, te se izbijaju elektroni u atomima ispitivanog uzorka. Energija pobuđenih elektrona iz uzroka, proporcionalna je energiji snopa elektrona. SEM omogućuje snimanje površine uzorka u visokoj rezoluciji (Rochow i Rochow, 1978.).

2.8.4. FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Kod infracrvene spektroskopije infracrveno zračenje prolazi kroz ispitivani uzorak, a dio zračenja se apsorbira. Bilježi se zračenje koje prođe kroz ispitivani uzorak. Metoda je precizna i nedestruktivna. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je infracrvena spektroskopija koja uključuje i matematičku funkciju (Fourierova transformacija) koja uzima u obzir valove i frekvencije vala ovisno o vremenu (Merck, 2021.).

2.8.5. Ispitivanja biorazgradivosti i toksičnosti

Procjena stupnja biorazgradivosti tvari značajan je faktor nesigurnosti u procjeni kemijskog rizika („*vjerojatnost opasnosti za ljudsko zdravlje, imovine ili okoliša izazvane dodirom s bilo kojom tvari definiranoga molekularnog sastava*“) (GEMET, 2020.). Postoji nekoliko metoda za procjenu biorazgradivosti tvari. Jedna od prihvaćenih metoda procjene biorazgradivosti je određivanje omjera biokemijske potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK). KPK se izračunava iz potrošnje oksidacijskog sredstva (najčešće kalijev permanganat ($KMnO_4$) ili kalijev bikromat ($K_2Cr_2O_7$)) (Struna, 2020.). Određivanje biološke i kemijske potrošnje kisika provodi se standardiziranim testovima. Standardni test biokemijske potrošnje kisika (BPK_5) bazira se na mjerenju relativne količine otopljenog kisika potrebnog za biokemijsku aerobnu razgradnju topive organske tvari u uzorku pri 20°C nakon vremena inkubacije od pet dana. Tijekom provođenja testa dolazi do djelomične razgradnje testiranog organskog uzorka, jer potpuna razgradnja zahtijeva provođenje testiranja u dužem vremenskom razdoblju (60 do 90 dana) (Ismail et al., 2018.). Standardni test kemijske potrošnje kisika (KPK) temelji se na oksidaciji organske tvari u prisustvu jakog oksidansa na temperaturi 150˚C u trajanju od 2 sata (Hrenović, 2020.).

Toksičnost i utjecaj inhibicije tvari na skupinu mikroorganizama kao i na okoliš može se odrediti primjenom različitih testova ekotoksičnosti. Većina je testova standardizirana od strane Organizacije za ekonomsku suradnju i razvoj (engl. *The Organization for Economic Co-*

operation and Development – OECD), Međunarodne organizacije za standardizaciju (engl. *International Organization for Standardization* – ISO) i američke Agencije za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency* – EPA). Detaljno su određena pravila kako pripremiti, napisati i provesti izvještaj o provedenom testiranju. ISO metoda je primarno razvijena za testiranja utjecaja na okoliš provedena na uzorcima koji uključuju vodu. ISO 11348 (2010.), standard određivanja utjecaja inhibicije uzoraka vode na emitiranje svjetla *Vibrio fischeri* bakterije (engl. *Luminescent bacteria test*), i ISO 10712 (2002.), utjecaj inhibicije rasta *Pseudomonas putida* bakterije, najčešće su metode određivanja utjecaja vode i otpadne vode na bakterije. Metoda ISO 11348 je bazirana na procjeni smanjenja fiziološke aktivnosti (luminiscencije) bakterije *Vibrio fischeri* u prisutnosti toksičnih tvari, u ovom slučaju odabranih ekstrakata biljaka i konvencionalnog inhibitora. Svojstvo prirodne luminiscencije ovog tipa bakterije koristi se kao mjera fiziološke aktivnosti. Jakost luminiscencije mjeri se na početku testiranja i nakon 30 minuta. EC_{50} (engl. *Effective Concentration*) predstavlja volumni udio (%) testiranog uzorka, koji uzrokuje smanjenje oslobođene svjetlosti bakterije za 50 %. Vrijednosti EC_{50} izračunate su pomoću LumiSoft softvera za prikupljanje i obradu podataka. Jedinice toksičnosti (TU) računaju se prema jednadžbi 2-16, a predstavljaju relativnu toksičnost.

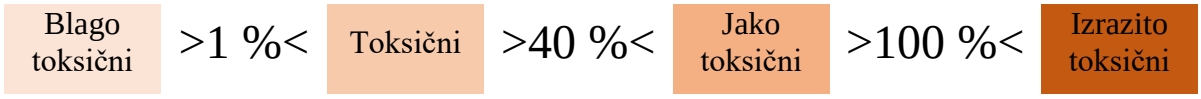
$$TU = \frac{1}{EC_{50}} \times 100\ \% \qquad (2\text{-}16.)$$

Gdje je:

TU – relativna toksičnost (%),

EC_{50} – volumni udio ispitivanog uzorka (%).

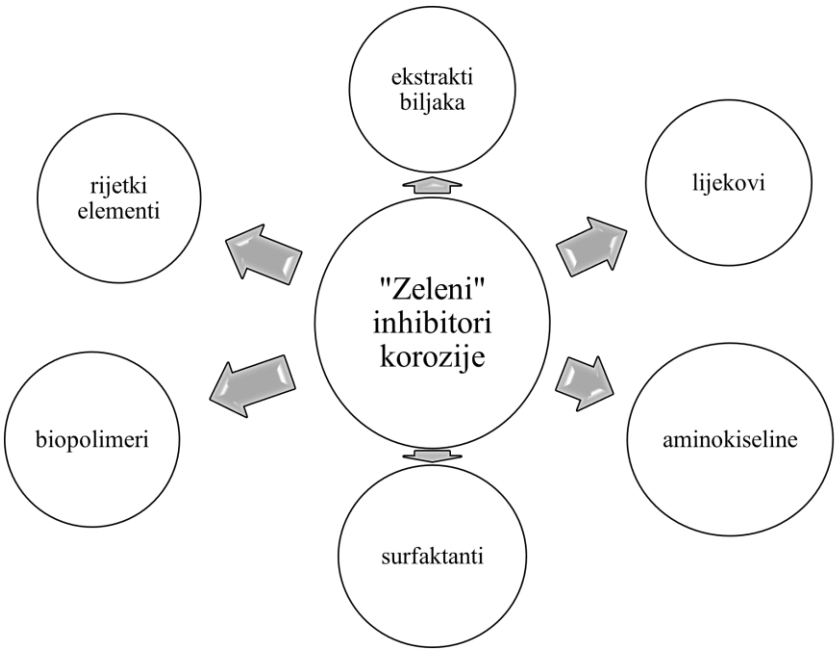
S obzirom na vrijednost jedinice toksičnosti, ispitani uzorci mogu se kategorizirati u sljedeće kategorije (slika 2-23) (Ledda et al., 2013.):



Slika 2-23. Kategorije toksičnosti (Ledda et al., 2013.)

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prilikom proučavanja mogućnosti zaštite čelika podložnih CO_2 koroziji često se ispituju inhibitorska djelovanja organskih inhibitora, posebice onih koji sadrže atome sumpora, fosfora, kisika i dušika. Kako je primjena organskih inhibitora korozije u novije vrijeme ograničena zbog njihove toksičnosti, sve se više ispituju tzv. zeleni inhibitori korozije, koji su, od konvencionalnih inhibitora korozije, jeftiniji, dostupniji i prihvatljiviji za okoliš. „Zeleni" inhibitori korozije mogu biti lijekovi, amino kiseline, spojevi rijetkih zemalja te ekstrakti biljaka, koji se trenutno i najviše ispituju (slika 3-1).



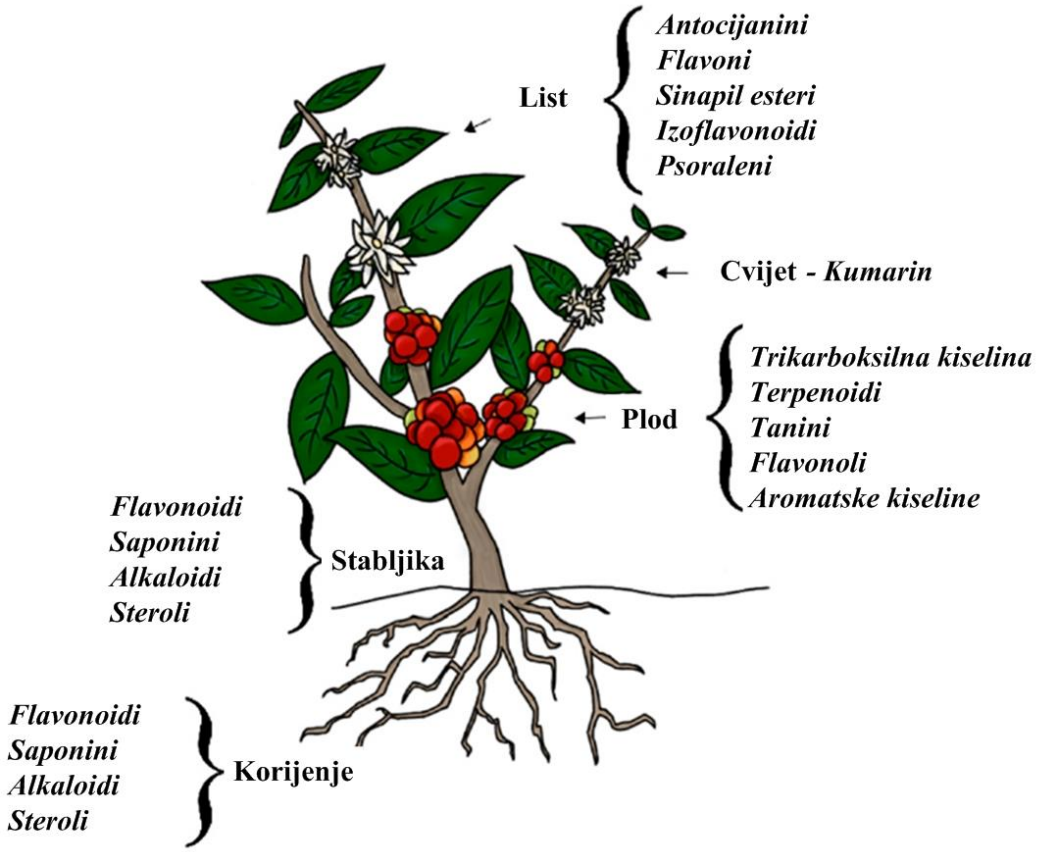
Slika 3-1. Vrste „zelenih" inhibitora korozije (Montemor, 2016.; Shehata et al., 2018.; Popoola, 2019.)

Aminokiseline su spojevi, odnosno molekule, koje sadrže barem jednu karboksilnu i jednu amino grupu povezanu s istim atomom ugljika. Navedeni spojevi su ujedno i funkcionalne grupe u organskim inhibitorima korozije. Aminokiseline u sebi sadrže dušikove, kisikove i sumporne heteroatome te konjugirane π-elektrone, što ih dodatno čini djelotvornim inhibitorima korozije. Smatraju se „zelenim" inhibitorima korozije iz razloga što nisu toksične, što su biorazgradive, jeftine te topive u vodenom mediju.

Upotreba lijekova kao inhibitora korozije je započela zbog njihove netoksičnosti, niske cijene i zbog činjenice da ih se može sintetizirati iz prirodnih proizvoda. Uz to, u sebi sadrže heteroatome i benzenski prsten što ih čini djelotvornim inhibitorima (Goni i Mazumder, 2019.).

Djelovanje inhibitora korozije temelji se na adsorpciji na površinu metala, čime se postiže usporavanje korozijskog procesa na oštećenim područjima, a time i smanjenje brzine korozije. Biljni ekstrakti pokazuju dobra inhibitorska svojstva, koja se pripisuju kompleksnim spojevima koji se u njima nalaze poput tiuree, tanina i ugljikohidrata. Ti spojevi u svojoj strukturi sadrže funkcionalne grupe, koje sadrže dušikove, sumporove i kisikove atome (hidroksilna grupa, amino grupa i slične), dvostruke ili trostruke veze te aromatske prstene, što sve predstavlja glavne adsorpcijske centre ovih spojeva (Pustaj, 2014.; Popoola, 2019.).

Vrlo se često, kao „zeleni“ inhibitori korozije razmatraju ekstrakti biljaka, koji u svakom dijelu sadrže određene aktivne komponente. Na slici 3-2 dan je općeniti prikaz osnovnih dijelova biljke te najčešćih aktivnih komponenata koje ti dijelovi sadrže, a koji imaju ulogu u smanjenju brzine napredovanja korozije.



Slika 3-2. Osnovni dijelovi biljke i pripadne aktivne komponente (Miralrio i Espinoza Vazquez, 2020.)

Garai et al. (2012.) su proveli ispitivanje djelotvornosti inhibicije korozije koristeći ekstrakt biljke *Artemisia pallens* (lat.) kao „zeleni“ inhibitor korozije za niskougljični čelik. Ispitivanja su provedena u klorovodičnoj (HCl) otopini koncentracije 1 mol/dm^3 pri temperaturi 30°C u vremenskom razdoblju od 24 sata. Pri koncentraciji inhibitora od 400 mg/L postignuta je djelotvornost inhibitora od 98 %.

Ekstrakt lista *Osmanthus fragrans* (lat.) također se pokazao djelotvornim kao „zeleni“ inhibitor korozije ugljičnog čelika. Li et al. (2012.) ispitali su navedeni ekstrakt u otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3 pri temperaturama 25°C i 45°C u različitim koncentracijama. U koncentraciji od 0,034 g/L djelotvornost ispitivanog inhibitora pri temperaturi 25°C bila je 94,1 %, a na temperaturi 45°C, 96,6 %, ispitivanjem djelotvornosti polarizacijskom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom. EIS mjerenja su za istu koncentraciju inhibitora pokazala djelotvornost od 95,3 % na temperaturi 25°C i 96,8 % na temperaturi 45°C.

Da Rocha et al. (2012.) su kao zaštitno sredstvo ugljičnog čelika u otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3 ispitali ekstrakt tropa grožđa (lat. *Vitis vinifera, Vitis*) kao „zeleni“ inhibitor korozije. Pripremljen je „sirovi“ i koncentrirani ekstrakt (najprije je ekstrahiran trop grožđa kako bi se dobio sirovi koncentrat, koji je nakon toga filtriran do željene koncentracije) koji su ispitani pri istim uvjetima. Kod određivanja djelotvornosti inhibitora korozije metodom gubitka mase, uzorak ugljičnog čelika je bio izložen otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3 i 2 %-tnoj koncentraciji inhibitora pri sobnoj temperaturi u trajanju od 4 i 24 sata. Kod elektrokemijskih metoda, ispitivane koncentracije inhibitora bile su 0,5 %, 1 %, 2 % i 3 %. Koncentrirani ekstrakt tropa grožđa se pokazao djelotvornijim inhibitorom korozije. Djelotvornost ispitivanog inhibitora korozije, određena metodom gubitka mase, nakon 24 sata izloženosti korozivnom mediju (1 mol/dm^3 HCl) u prisustvu 2 % koncentriranog ekstrakta i pri temperaturi 25°C, je iznosila 97 %, dok je pri koncentraciji inhibitora od 3 % djelotvornost određena EIS metodom iznosila 93 %.

Spojevi u ekstraktu francuske lavande (lat. *Lavandula dentata*) ponašaju se kao mješoviti inhibitori korozije u otopini 1 mol/dm^3 HCl. Pri 2 %-tnoj masenoj koncentraciji ekstrakta spomenute biljke, autori Bouammali et al. (2013.) su metodom gubitka mase pokazali da je djelotvornost tog „zelenog“ inhibitora 95 %, a impedancijskom spektroskopijom da je djelotvornost pri istoj koncentraciji inhibitora iznosila 86 %.

Inhibitorska svojstva ekstrakta lista *Argemone mexicana* (lat.) za koroziju niskougljičnog čelika u otopini 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 određena su metodom gubitka mase, Tafelovom ekstrapolacijom i EIS metodom. Ispitivanja autora Ji et al. (2013.) su pokazala da je najveća

djelotvornost ispitivanog „zelenog“ inhibitora postignuta pri koncentraciji od 600 mg/L, pri čemu je djelotvornost inhibiranja korozije iznosila 87 %.

Mourya et al. (2014.) su ispitali ekstrakt cvijeta kadife (lat. *Tagetes erecta*) kao „zeleni“ inhibitor korozije niskougljičnog čelika. Ispitivanja su proveli u otopini 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4. Korištene metode za određivanje djelotvornosti inhibitora bile su metoda gubitka mase, Tafelova ekstrapolacija te linearna polarizacija. Porastom koncentracije inhibitora povećavala se i njegova djelotvornost. Najveća djelotvornost postignuta je pri koncentraciji 1000 mg/L i kretala se od 96,1 % do 98,2 % ovisno o metodi određivanja djelotvornosti.

Ekstrakt lista masline (lat. *Olea europaea*) ispitivan je kao „zeleni“ inhibitor korozije ugljičnog čelika u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2. Elektrokemijska ispitivanja su provedena pri temperaturama 25°C, 35°C i 65°C i koncentracijama inhibitora od 50 do 300 mg/L, a gubitak mase određivan je u vremenu od 72 sata uz povećanje koncentracije za 50 mg/L kod mjerenja svim metodama. Najveću djelotvornost, koja je na 65°C iznosila 98,75 %, određenu metodom gubitka mase, inhibitor je pokazao pri koncentraciji 300 mg/L. Elektrokemijskim metodama određena je djelotvornost inhibitora preko 95 % pri sve tri temperature i pri koncentraciji od 300 mg/L (Pustaj, 2014.).

Utjecaj ekstrakta indijske smokve (lat. *Opuntia ficus-indica*) kao „zelenog“ inhibitora korozije ugljičnog čelika ispitivan je u otopini 1 mol/dm^3 HCl. Ispitivanja su proveli Flores-De los Rios et al. (2015.) pri temperaturama 25°C, 40°C i 60°C i koncentracijama inhibitora 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm i 300 ppm. Inhibitor se pokazao najdjelotvornijim na 25°C u koncentraciji 75 ppm, pri čemu je djelotvornost iznosila 91 %. Autori su zaključili da se ekstrakt ponaša kao katodni inhibitor, te da je djelotvornost inhibitora posljedica ugljikova, dušikova i kisikova heteroatoma te OH^- skupine prisutne u ekstraktu.

Utjecaj ekstrakta *Tridax procumbens* (lat.) i *Chromolaena odorata* (lat.) kao „zelenih“ inhibitora korozije nehrđajućih čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 ispitali su Aribo et al. (2017.). Sva ispitivanja su provedena pri temperaturi 40°C, a koncentracije inhibitora mijenjane su od 100 do 400 ppm, u koracima od 100 ppm, za oba inhibitora. Ekstrakt *Tridax procumbens* je kao inhibitor pri najvećoj koncentraciji postigao djelotvornost 99,95 %, a ekstrakt *Chromolaena odorata* 99,88 %. Ekstrakt *Choromolaena odorata* je čak i pri koncentraciji 100 ppm pokazao djelotvornost preko 90 %.

Autori Oliwale et al. (2017.) su proveli istraživanje s ekstraktom rižine ljuske (lat. *Oryza sativa* L.) kao „zelenim“ inhibitorom korozije niskougljičnog čelika. Ispitivali su djelotvornost navedenog inhibitora u otopini 1 mol/dm^3 HCl i otopini 1 mol/dm^3 H_2SO_4 pri 40°C i 60°C. Koncentraciju inhibitora povećavali su od 0,1 do 0,25 g/L u koracima od 0,5 g/L, pri čemu je

inhibitor pri 0,25 g/L postigao najveću djelotvornost od 94,24 % pri temperaturi 40°C u otopini H_2SO_4.

Ekstrakt ljusaka kave (lat. *Coffea arabica* L.) ispitivan je kao „zeleni“ inhibitor korozije niskougljičnog čelika u otopini 1 mol/dm^3 HCl. Cordeiro et al. (2018.) ispitivali su navedeni inhibitor u koncentracijama od 100, 200, 400, 800 i 1000 mg/L te vremenu izloženosti uzorka niskougljičnog čelika korozivnom mediju u trajanju od 2, 4, 24 i 48 sati. Korištenjem metode gubitka mase odredili su najveću djelotvornost inhibitora od 93,9 % nakon 48 sati izloženosti uzorka korozivnom mediju (otopina 1M HCl) i pri koncentraciji 1000 mg/L.

Djelotvornost ekstrakta *Prosopis juliflora-e* (lat.) kao „zelenog“ inhibitora korozije niskougljičnog čelika u otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3 ispitali su Fouda et al. (2018.). Navedeni autori su povećavali koncentraciju inhibitora od 50 do 300 ppm (povećanje od 50 ppm). Određivanje djelotvornosti proveli su metodom gubitka mase te elektrokemijskim metodama. EIS metodom određena je najveća djelotvornost inhibitora u koncentraciji 300 ppm, a iznosila je 91,5 %.

Inhibiranje niskougljičnog čelika u otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3 također je provedeno i s ekstraktom lišća *Xanthium Strumarium* (lat.). Khadom et al. (2018.) su proučavali utjecaj promjene temperature i koncentracije na djelotvornost navedenog „zelenog“ inhibitora koristeći metodu gubitka mase za određivanje djelotvornosti inhibitora. Zaključili su, da se povećanjem koncentracije i temperature, djelotvornost inhibitora povećava. Temperaturu su povećavali od 30 do 60°C (za 10°C), a koncentraciju od 2 do 10 ml/L (za 2 ml/L). Najveća djelotvornost od 94,82 % postignuta je pri temperaturi 60°C i koncentraciji inhibitora 10 ml/L.

Qiang et al. (2018.) su ispitali djelotvornost ekstrakta lista Ginka (lat. *Ginkgo biloba* L.) kao „zelenog“ inhibitora korozije ugljičnog čelika u otopini 1 mol/dm^3 HCl. Ispitivanja su proveli na tri različite temperature (298 K, 308 K i 318 K (25°C, 35°C, 45°C)) i pri četiri različite koncentracije (25, 50, 100 i 200 mg/L). Djelotvornost ispitivanog inhibitora se povećavala s povećanjem njegove koncentracije, ali i temperature. Najveća djelotvornost (92,5 %) postignuta je pri temperaturi 308 K (35°C) i koncentraciji od 200 mg/L.

Saxena et al. (2018.a) su ispitali ekstrakt sjemena drveta Ashoka (lat. *Saraca Ashoka*) kao „zelenog“ inhibitora korozije niskougljičnog čelika u otopini 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4. Ispitivali su djelotvornost navedenog inhibitora povećavajući njegovu koncentraciju od 25 mg/L do 100 mg/L u koracima od 25 mg/L. Najveća djelotvornost određena je Tafelovom ekstrapolacijom i postignuta je upravo pri najvećoj koncentraciji te je iznosila 89,98 %.

Inhibitorska svojstva ekstrakta *Sida cordifolia-e* (lat.) ispitali su Saxena et al. (2018.b). Ispitivanja su proveli u otopini H_2SO_4 koncentracije 0,5 mol/dm^3 na niskougljičnom čeliku.

Povećanjem koncentracije od 100 do 500 mg/L za 100 mg/L, dobili su povećanje djelotvornosti inhibitora s 97,93 % na 98,96 %.

Djelotvornost ekstrakta lista maslačka (lat. *Taraxacum officinale*) na nehrđajućem čeliku u otopini 0,2 mol/dm^3 HCl ispitali su Ugi et al. (2018.). Najveća djelotvornost od 91,5 % postignuta je pri koncentraciji ekstrakta 3 g/L. Djelotvornost ekstrakta maslačka kao inhibitora korozije je ispitana i u slanoj vodi. Pri koncentraciji ekstrakta od 400 mg/L elektrokemijskim metodama je određena djelotvornost od 88,2 % (Tafelova ekstrapolacija) odnosno 90,4 % (EIS), dok je metodom gubitka mase, nakon sedam dana izloženosti korozivnom mediju s inhibitorom (slana otopina), određena djelotvornost od 94,3 % (Deyab i Guibal, 2020.).

Ekstrakt sladića (lat. *Glycyrrhiza glabra*) ispitan je na ugljičnom čeliku u 3,5 %-tnoj otopini natrijeva klorida (NaCl). Postignuta je djelotvornost od 98,8 % pri koncentraciji 600 ppm i vremenu izloženosti od 72 sata (Alibakhshi et al., 2018.).

Devikala et al. (2019.a i 2019.b) su ispitali ekstrakt češnjaka (lat. *Allium sativum*) te ekstrakt asafetide (lat. *Ferula assafoetida*) u 3,5 %-tnoj otopini natrijeva klorida i na uzorku ugljičnog čelika. Pri koncentraciji ekstrakta češnjaka od 10 mL postignuta je maksimalna djelotvornost od 92 %, dok je pri istoj koncentraciji ekstrakta asafoetide postignuta djelotvornost od 90 %.

Djelotvornost vodene otopine ekstrakta lubenice (lat. *Citrullus lanatus*), kao inhibitora korozije, ispitana je na ugljičnom čeliku u otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3. Pri koncentraciji od 800 ppm postignuta je maksimalna djelotvornost ispitanog inhibitora od 91 % (Dehghani et al., 2019.).

Djelotvornost ekstrakta *Terebinth*-a (lat.) (lišće, grane i plod) ispitana je na željezu u 3 %-tnoj otopini natrijeva klorida. Najveća djelotvornost (88,7 %) postignuta je ekstraktom ploda *Terebintha*-a pri koncentraciji 3000 ppm-a (Barbouchi et al., 2020.).

Saeed et al. (2020.) su ispitali djelotvornost ekstrakta kore mrkve (lat. *Daucus Carota* L.) kao inhibitora korozije ugljičnog čelika u otopini HCl koncentracije 1 mol/dm^3. Ispitivanja su proveli pri tri različite temperature (298 K, 308 K i 323 K (25°C, 35°C, 45°C)) te istim koncentracijama (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 (v/v)). Najveća djelotvornost od 88,08 % postignuta je pri temperaturi 298 K (25°C) i koncentraciji inhibitora 0,5 %.

Hossain et al. (2021.) su ispitali ekstrakt lista *Paederia foetida*-e (lat.) kao inhibitor korozije ugljičnog čelika u otopini 1 mol/dm^3 HCl. Metodom gubitka mase određena je najveća djelotvornost ekstrakta od 73,77 % nakon tri dana izloženosti korozivnom mediju.

Osim ispitivanja djelotvornosti ekstrakata biljaka kao „zelenih“ inhibitora korozije ugljičnih čelika, ekstrakti biljaka su ispitivani i kao inhibitori korozije bakra. Autori Shah et al. (2013.)

su u tu svrhu ispitali ekstrakt kore drveta mangrova (lat. *Rhizophora*), a Bozorg et al. (2014.) ekstrakt obične mirte (lat. *Myrtus Communis*). U oba slučaja ekstrakti navedenih biljaka su, što se tiče djelotvornosti inhibicije korozije bakra, dali dobre rezultate. Najveća postignuta djelotvornost ekstrakta kore drveta mangrova bila je 87,6 %, dok je s ekstraktom obične mirte postignuta djelotvornost 90,7 %.

Kao inhibitor korozije bakra također je, u klorovodičnoj kiselini, ispitan i ekstrakt biljke vrkute (lat. *Alchemilla vulgaris*). Elektrokemijskim metodama je za navedeni ekstrakt određena najveća djelotvornost od 96 % (Tafelova ekstrapolacija) odnosno 95,5 % (EIS), dok je metodom gubitka mase, nakon 24 sata izloženosti korozivnom mediju (HCl), određena djelotvornost od 95,6 %. Sve djelotvornosti su postignute pri koncentraciji inhibitora od 7 g/L (Ahmed i Zhang, 2019.).

U tablici 3-1. sažeto su prikazana provedena ispitivanja djelotvornosti inhibicije korozije s ekstraktima biljaka kao „zelenim" inhibitorima korozije, a u tablici 3-2. su izdvojeni inhibitori čija je djelotvornost veća od 90 % te je prikazano pri kojoj je koncentraciji, i u kojim uvjetima ispitivanja određena maksimalna djelotvornost.

Tablica 3-1. Ekstrakti biljaka kao „zeleni" inhibitori korozije

METAL	ELEKTROLIT	INHIBITOR	DJELOTVORNOST	REFERENCA
Niskougljični čelik	HCl	Ekstrakt *Artemisia pallens*	93 – 98 %	Garai et al., 2012.
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt lista *Osmanthus fragrans*	90 %	Li et al., 2012.
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt tropa grožđa	97 %	da Rocha et al., 2012.
Niskougljični čelik	HCl	Ekstrakt *Lavandula dentata*	95 %	Bouammali et al., 2013.
Niskougljični čelik	H_2SO_4	Ekstrakt lista *Argemone mexicana*	80 – 92,5 %	Ji et al., 2013.
Niskougljični čelik	H_2SO_4	Ekstrakt kadife (lat. *Tagetes erecta*)	98,07 %	Mourya et al., 2014.
Ugljični čelik	Sintetska slojna voda zasićena s CO_2	Ekstrakt lista masline	>90 %	Pustaj, 2014.
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt indijske smokve (lat. *Opuntia ficus indica*)	91 %	Flores-De los Rios et al., 2015.

Tablica 3-1. Ekstrakti biljaka kao „zeleni“ inhibitori korozije (nastavak)

METAL	ELEKTROLIT	INHIBITOR	DJELOTVORNOST	REFERENCA
Nehrđajući čelik	Slojna voda zasićena s CO_2	Ekstrakti biljaka *Tridax procumbens* i *Chromolaena odorata*	>99 %	Aribo et al. 2017.
Ugljični čelik	H_2SO_4 HCL	Ekstrakt ljusaka riže	94,24 %	Olawale et al., 2017.
Niskougljični čelik	HCl	Ekstrakt ljusaka kave	93,9 %	Cordeiro et al., 2018.
Niskougljični čelik	HCl	Esktrakt *Prosopis juliflora*	91,5 %	Fouda et al., 2018.
Niskougljični čelik	HCl	Esktrakt lista *Xanthium strumarium*	94,82 %	Khadom et al., 2018.
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt lista *Ginkgo*	92,5 %	Qiang et al., 2018.
Niskougljični čelik	H_2SO_4	Ekstrakt *Saraca ashoka*	95,48 %	Saxena et al., 2018.a
Niskougljični čelik	H_2SO_4	Ekstrakt *Sida cordifolia*	99 %	Saxena et al., 2018.b
Nehrđajući čelik	HCl	Ekstrakt lista maslačka	91,5 %	Ugi et al., 2018.
Niskougljični čelik	3,5 % NaCl	Ekstrakt *Persian Liquorice*	98,8 %	Alibakhshi et al., 2018.
Ugljični čelik	3,5 % NaCl	Ekstrakt češnjaka	92 %	Devikala et al., 2019.a
Ugljični čelik	3,5 % NaCl	Ekstrakt Asafoetide	90 %	Devikala et al., 2019.b
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt lubenice	91 %	Dehghani et al., 2019.
Željezo	3 % NaCl	Ekstrakt *Terebinth*-a (lišće, grane i plod)	88,7 %	Barbouchi et al., 2019.
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt kore mrkve	88,08 %	Saeed et al., 2020.
Ugljični čelik	Slana voda	Ekstrakt maslačka	>88,2 %	Deyab i Guibal, 2020.
Ugljični čelik	HCl	Ekstrakt lista *Paederia foetida*	73,77 %	Hossain et al., 2021.
Bakar	HCl	Ekstrakt kore drveta mangrove	87,6 %	Shah et al., 2013.
Bakar	H_2SO_4	Ekstrakt obične mirte (lat. *Myrtus communis*)	>85 %	Bozorg et al., 2014.
Bakar	HCl	Ekstrakt vrkute	>95 %	Ahmed i Zhang, 2019.

Tablica 3-2. „Zeleni“ inhibitori najveće djelotvornosti

METAL	ELEKTROLIT	INHIBITOR (koncentracija)	NAJVEĆA DJELOTVORNOST	UVJETI ISPITIVANJA	REFERENCA
Niskougljični čelik	1 mol/dm^3 HCl	400 mg/L ekstrakta *Artemisia pallens*	98 %	30°C	Garai et al., 2012.
Ugljični čelik	1 mol/dm^3 HCl	2 % ekstrakta tropa grožđa	97 %	25°C; 24 sata	da Rocha et al., 2012.
Niskougljični čelik	1 mol/dm^3 HCl	2 % ekstrakta *Lavandula dentata*	95 %	4 sata	Bouammali et al., 2013.
Niskougljični čelik	0,5 mol/dm^3 H_2SO_4	1 g/L ekstrakta kadife (lat. *Tagetes erecta*)	98,07 %	30°C	Mourya et al., 2014.
Ugljični čelik	Sintetska slojna voda zasićena s CO_2	300 mg/l ekstrakta lista masline	98,75 %	65°C; 72 sata	Pustaj, 2014.
Nehrđajući čelik	Simulirana slojna voda zasićena s CO_2	400 ppm ekstrakta biljke *Tridax procumbens* i 400 ppm ekstrakta biljke *Chromolaena odorata*	99,95 %; 99,88 %	40°C	Aribo et al. 2017.
Niskougljični čelik	1 mol/dm^3 HCl	10 ml/L esktrakta lista *Xanthium strumarium*	94,82 %	60°C	Khadom et al., 2018.
Niskougljični čelik	0,5 mol/dm^3 H_2SO_4	100 mg/L ekstrakta *Saraca ashoka*	95,48 %		Saxena et al., 2018. a
Niskougljični čelik	0,5 mol/dm^3 H_2SO_4	500 mg/L ekstrakta *Sida cordifolia*	99 %		Saxena et al., 2018. b
Ugljični čelik	3,5 % NaCl	600 ppm ekstrakat *Persian Liquoric*e-a	98,8 %	72 sata	Alibakhshi et al., 2018.
Bakar	1 mol/dm^3 HCl	7 g/L ekstrakta vrkute	96 %	298 K	Ahmed i Zhang, 2019.

Iz pregleda literature se može zaključiti da se ekstrakti biljaka, kao inhibitori korozije, u novije vrijeme ispituju u velikom broju, ali ispitivanja se većinom provode u kiselim medijima (klorovodična i sumporovodična kiselina). Rjeđa su ispitivanja u slanim otopinama, a pogotovo u slanim otopinama uz prisustvo ugljikova dioksida.

4. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA

U okviru doktorskog rada ispitivano je inhibitorsko djelovanje ekstrakta različitih biljaka na koroziju ugljičnih čelika. Cilj istraživanja, provedenih u okviru doktorskog rada, je odabrati ekstrakte biljaka, čijom bi se primjenom u praksi od korozije učinkovito zaštitili dijelovi proizvodno-transportnog sustava ugljikovodika najizloženiji djelovanju korozivnih medija tj. proizvodne cijevi, priključni cjevovodi i slanovodi. Dosad su ekstrakti biljaka, odnosno takvi inhibitori, uglavnom ispitivani u stacionarnim uvjetima i u uvjetima gdje je ispitani uzorak metala izložen djelovanju izrazito kiselih medija. U proizvodnji i transportu ugljikovodika se takvi uvjeti rijetko susreću. Naime, kiseline se u sektoru djelatnosti istraživanja i proizvodnje (engl. *upstream*) primjenjuju kod kiselinskih obrada ležišnih stijena s ciljem povećanja njihove proizvodnosti, ali čak i tada kiseli medij (kiselina) protječe proizvodnim sustavom, pa se radi o protočnim, a ne stacionarnim uvjetima. Prilikom proizvodnje nafte, proizvodno-transportnim sustavom (od bušotine do mjesta obrade odnosno sabirne stanice), protječe mješavina nafte i slojne (slane) vode, a u slučaju primjene tercijarne metode utiskivanja ugljikova dioksida u ležište s ciljem povećanja iscrpka, u toj će se mješavini nalaziti i otopljeni ugljikov dioksid. Nakon obrade nafte na sabirnoj stanici, odvojena slojna voda se slanovodima transportira do utisnih bušotina i utiskuje u podzemlje. Iz opisa proizlazi da se u oba slučaja radi o transportu korozivnog medija u protočnim uvjetima. Iz navedenog su razloga ekstrakti biljaka koji su ostvarili najveće inhibitorske djelotvornosti, osim u stacionarnim, ispitani i u protočnim tj. realnim uvjetima.

U prvom – „selekcijskom“ dijelu laboratorijskih istraživanja u okviru doktorskog rada, u stacionarnim uvjetima ispitivani su komercijalno dostupni ekstrakti biljaka, a za određivanje brzine korozije, zbog jednostavnosti, korištena je metoda potenciodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom. Na temelju dobivenih rezultata neki od ekstrakata biljaka su odabrani za nastavak istraživanja. U drugom dijelu provedenih laboratorijskih istraživanja, ispitivani su odabrani biljni ekstrakti kao inhibitori korozije cjevovoda u stacionarnim i u protočnim uvjetima. Djelotvornost odabranih ekstrakata biljaka kao korozijskih inhibitora utvrđena je elektrokemijskim metodama tj. polarizacijskom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Uz to, kako bi se odredila morfologija površine čelika te način vezanja inhibitora na površinu metala, provedeno je i mikroskopsko i spektroskopsko snimanje površine uzorka (SEM, FTIR). Nadalje, na odabranim ekstraktima biljaka provedena je i analiza toksičnosti i biorazgradivosti,

kako bi se dobila jasnija slika o njihovom potencijalnom utjecaju na okoliš te kako bi se utvrdilo da li su ispitivani biljni ekstrakti ekološki prihvatljivi za primjenu kao inhibitori korozije u proizvodno-transportnim sustavima nafte i plina.

4.1. Čelik i elektrolit

Ispitivanja korozije provedena su na uzorku čelika (kuponu) od kojeg su izrađeni priključni cjevovodi i slanovodi, a koji prema udjelu ugljika u svom sastavu, spada u niskougljične čelike. U tablici 4-1. dan je kemijski sastav ispitivanog čelika, određen metodom optičke emisijske spektrometrije na spektrometru GDS 850 A, LECO. Sastav je dan u masenim postocima (mas. %).

Tablica 4-1. Kemijski sastav priključnog cjevovoda (mas. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
0,32	0,25	1,38	0,016	0,009	0,24	<0,01	0,02	0,01	ostatak

Pripremljeni elektrolit je simulirana slojna voda bez i s dodatkom inhibitora. Za pripremu elektrolita korišten je NaCl, $NaHCO_3$ te $CaCO_3$, stupnja čistoće *pro analysi*, a sastav simulirane slojne vode prikazan je u tablici 4-2. Za svako mjerenje pripremljena je svježa otopina, a provedena elektrokemijska mjerenja opisana u nastavku su ponovljena tri puta radi ponovljivosti rezultata.

Tablica 4-2. Kemijski sastav simulirane slojne vode

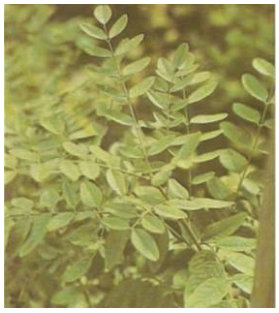
Kemijski spoj	γ (g/L)
NaCl	30,0
$NaHCO_3$	0,1
$CaCO_3$	0,1

U elektrolit se, 45 minuta prije početka mjerenja, kao i kontinuirano tijekom mjerenja, uz miješanje brzinom od 300 okr/min, uvodio ugljikov dioksid, kako bi elektrolit konstantno bio zasićen s CO_2. Sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi.

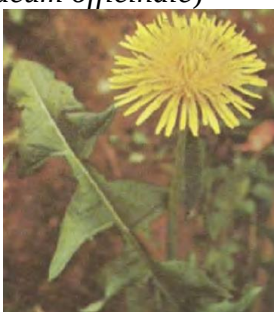
U selekcijskoj fazi istraživanja ispitano je deset različitih ekstrakta biljaka kao inhibitora korozije od kojih su najdjelotvorniji odabrani za nastavak istraživanja.

Za ispitivanja su odabrani biljni ekstrakti šipka, matičnjaka, sladića, pasiflore, čička, grožđa, maslačka, čuvarkuće, vrkute i gloga u navedenim koncentracijama (tablica 4-3).

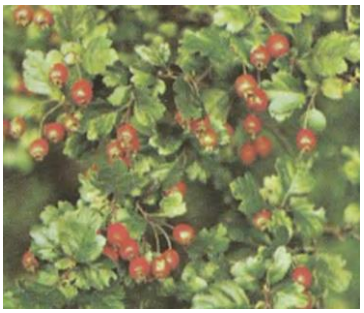
Tablica 4-3. Ispitani biljni ekstrakti (Grlić, 1990.; Krosnick et al., 2017.) i njihove koncentracije

BILJNI EKSTRAKT	**KONCENTRACIJA**
Šipak (lat. *Punica granatum*) 	100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 600 mg/L, 1000 mg/L
Matičnjak (lat. *Melissa officinalis*) 	50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L
Sladić (lat. *Glycyrrhizma glabra L.*) 	300 mg/L, 600 mg/L, 900 mg/L
Čičak (lat. *Arctium lappa L.*) 	25 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L

Tablica 4-3. Ispitani biljni ekstrakti (Grlić, 1990.; Krosnick et al., 2017.) i njihove koncentracije (nastavak)

BILJNI EKSTRAKT	**KONCENTRACIJA**
Pasiflora (lat. *Passiflora incarnata L.)* 	100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L, 600 mg/L, 700 mg/L, 800 mg/L
Grožđe (lat. *Vitis vinifera, Vitis*) 	500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L, 2 g/L, 3 g/L, 6 g/L, 20 g/L
Maslačak (lat. *Taraxacum officinale*) 	100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L, 2,5 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 12,5 g/L, 15 g/L, 17,5 g/L, 20 g/L
Čuvarkuća (lat. *Sempervivum tectorum L.*) 	0,5 g/L, 1 g/L, 3 g/L, 6 g/L

Tablica 4-3. Ispitani biljni ekstrakti (Grlić, 1990.; Krosnick et al., 2017.) i njihove koncentracije (nastavak)

BILJNI EKSTRAKT	**KONCENTRACIJA**
Glog (lat. *Crataegus oxyacantha*) 	0,5 g/L, 1 g/L, 3 g/L, 6 g/L, 10 g/L
Vrkuta (lat. *Alchemilla vulgaris*) 	0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 3 g/L, 4 g/L, 5 g/L

Napomena: zbog preglednijeg prikaza rezultata koncentracije ekstrakta izražene su u mg/L i g/L

4.2. Elektrokemijska i površinska ispitivanja

Za elektrokemijska mjerenja u stacionarnim uvjetima korištena je troelektrodna elektrolitska ćelija volumena 1 L (slika 4-1), a za elektrokemijska mjerenja u protočnim uvjetima protočna ćelija volumena 300 ml (slika 4-2). Ispitivanja u protočnoj ćeliji provedena su uz maksimalni protok 50 cm^3/min. Protoku 50 cm^3/min, koji se ostvaruje u protočnoj ćeliji, odgovara maksimalna brzina protjecanja $v \approx 400$ cm/min. Ta se brzina postiže u realnim uvjetima u priključnim cjevovodima i slanovodima za dobave do 20 m^3/dan.

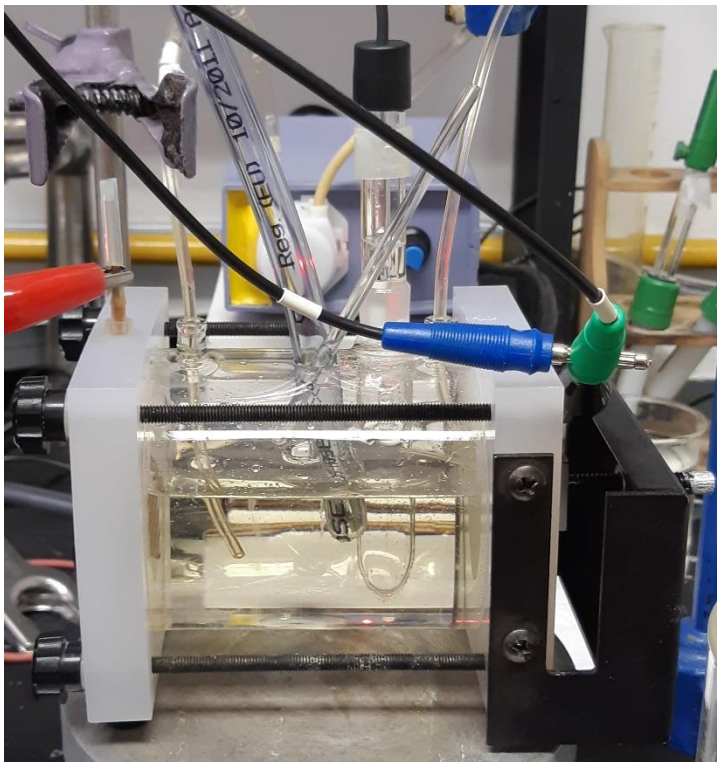
Uzorak čelika je prije svakog mjerenja obrađen s brusnim papirima finoće 360, 600 i 1200. Nakon brušenja uzorak je ispran destiliranom vodom te odmašćen etanolom (96 %). Površina uzorka čelika koja je izložena djelovanju korozivnog medija iznosi 1 cm^2. Kao protuelektrode, u stacionarnim uvjetima, korištena su dva grafitna štapića, a u protočnim uvjetima platinska elektroda. Kao referentna elektroda upotrijebljena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) čiji je

potencijal u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, 0,242 V, te su svi potencijali prikazani u radu izraženi u odnosu na ZKE.

Elektrokemijska mjerenja su provedena pomoću potenciostata SP1, uz programsku podršku računalnih programa *SmartManager*, IVMAN i ZMAN.



Slika 4-1. Troelektrodna elektrolitska ćelija za ispitivanje u stacionarnim uvjetima



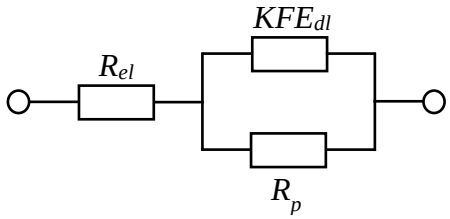
Slika 4-2. Protočna ćelija s troelektrodnim sustavom

Za određivanje inhibitorskog djelovanja različitih ekstrakata biljaka na koroziju priključnog cjevovoda korištene su elektrokemijske i površinske metode:

- Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom provedena je nakon stabilizacije radne elektrode, na potencijalu otvorenog kruga (1 h) ± 250 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga, brzinom promjene potencijala 0,166 mV/s;
- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) provedena je nakon stabilizacije elektrode na potencijal otvorenog kruga (1 h) u području frekvencija od 100 kHz do 1 mHz.
- Pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscope* – SEM) skenirana je površina uzorka nakon izlaganja sustavu bez i sa dodatkom najdjelotvornijih koncentracija odabranih ekstrakata (nakon 4 sata),
- Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR) provedeno je mjerenje frekvencije infracrvenog zračenja na uzorcima izloženim sustavu bez i sa dodatkom najdjelotvornijih koncentracija odabranih ekstrakata (nakon 4 sata).

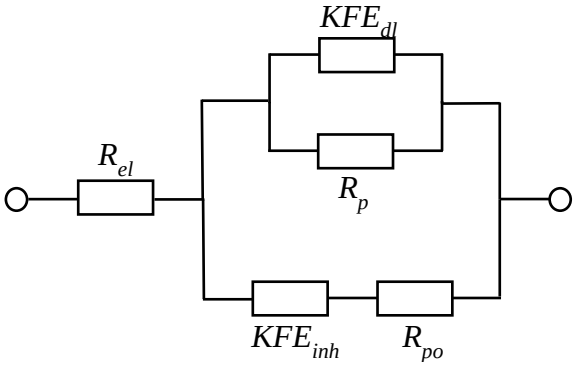
U obradi rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije upotrijebljena su tri ekvivalentna električna kruga – jednostavni električni krug za neinhibirani sustav (slika 4-3) i dva električna krug za inhibirani sustav (slike 4-4 i 4-5).

Jednostavan ekvivalentni krug se sastoji od otpora elektrolita (R_{el}), konstantno faznog elementa KFE_{dl} (Q_{dl}, n_1) koji predstavlja kapacitet elektrode, pri čemu je n odstupanje od idealnog ponašanja (vrijednost n= 0 – 1), te otpora prijelazu naboja (R_p) (slika 4-3).



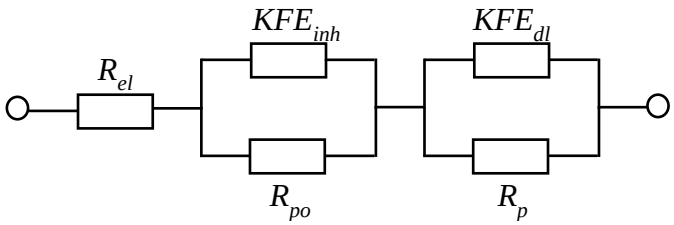
Slika 4-3. Jednostavni ekvivalentni električni krug

Ekvivalentni krug prikazan na slici 4-4 se sastoji od otpora elektrolita (R_{el}), konstantno faznih elemenata koji predstavljaju kapacitet dvosloja KFE_{dl} (Q_{dl}, n_1) i kapacitet inhibitorskog filma KFE_{inh} (Q_{inh}, n_2), otpora prijelazu naboja (R_p) te otpora pora inhibitorskog filma (R_{po}).



Slika 4-4. Ekvivalentni električni krug za inhibirani sustav (a)

Ekvivalentni krug prikazan na slici 4-5 sastoji se od paralelnog spoja otpora elektrolita (R_{el}), konstantno faznih elemenata koji predstavljaju kapacitet dvosloja KFE_{dl} (Q_{dl}, n_1) i kapacitet inhibitorskog filma KFE_{inh} (Q_{inh}, n_2), otpora prijelazu naboja (R_p) te otpora pora inhibitorskog filma (R_{po}).



Slika 4-5. Ekvivalentni električni krug za inhibirani sustav (b)

Impedancija konstantno faznog elementa (Z_{KFE}) računa se prema jednadžbi 4-1 (Tang et al., 2019.).

$$Z_{KFE} = \frac{1}{Q \times i \times \omega^n} \tag{4-1.}$$

pri čemu je:

Q – konstanta KFE ($\mu\Omega^{-1}s^n$),

i – imaginarni broj,

ω – kutna frekvencija (s^{-1}),

n – odstupanje od idealnog ponašanja.

Precizniji odabir odgovarajućih ekvivalentnih krugova postiže se poznavanjem kapaciteta dvosloja (C_{dl}), koji se, prema modelu Brug et al. (1984.), može izračunati kao funkcija otpora elektrolita i otpora prijelazu naboja te koeficijenta konstantno faznog elementa (jednadžba 4-2) (Obot et al., 2019.).

$$C_{dl} = Q^{\frac{1}{n}} \times (\frac{1}{R_{el}} + \frac{1}{R_p})^{\frac{n-1}{n}} \tag{4-2.}$$

Gdje je:

C_{dl} – kapacitet dvosloja (F).

S obzirom na to da se, u mjerenjima EIS, kondenzator često ne ponaša idealno, uveden je konstantno fazni element koji u obzir uzima i odstupanja od idealnog ponašanja (n). Veza između kapaciteta kondenzatora (C) i konstantno faznog elementa (KFE) prikazana je u jednadžbi 4-3. (Boukamp, 1989.).

$$j \times \omega \times C = (j \times \omega)^n \times KFE \tag{4-3.}$$

4.3. Mjerenja biorazgradivosti i toksičnosti

Zbog utvrđivanja prihvatljivosti odabranih inhibitora u smislu utjecaja na okoliš obavljeno je mjerenje biorazgradivosti i toksičnosti uzoraka najdjelotvornije koncentracije. U svrhu određivanja biorazgradivosti odabranih ekstrakata, koncentracije BPK_5 i KPK određene su prema *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 2005.). KPK vrijednost je određena spektrofotometrijski pri λ=670 nm (Hach model DR/2400), a BPK_5 korištenjem Winklerove metode (određivanje otopljenog kisika Winkler titracijom). Koncentracije testiranih uzoraka izražene su preko KPK vrijednosti.

Za utvrđivanje akutne toksičnosti bioluminiscentne bakterije *Vibrio fischeri* korišten je luminometar LUMIStox 300 (Dr Lange GmbH, Njemačka). Bakterija *Vibrio fischeri* je morska luminiscentna bakterija koja oslobađa energiju u obliku vidljivog svjetla (maksimalne valne duljine 490 nm) kao posljedicu niza metaboličkih reakcija. Inhibicija bioluminiscencije mjeri se nakon 30 minuta inkubacije prema standardnoj metodi HRN EN ISO 11348-3 (2010.). Ispitivanja toksičnosti provedena su pri temperaturi od 15°C, a uzorci su razrijeđeni koristeći 2 % NaCl u paralelama.

5. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA

Postavljeni cilj istraživanja bio je odabrati ekstrakt(e) biljaka, koje rastu u Republici Hrvatskoj, a koji bi se mogli koristiti u naftnoj industriji kao učinkoviti inhibitori korozije. Na temelju dostupnih rezultata istraživanja (prikazani u poglavlju 3.) i Enciklopedije samoniklog jestivog bilja (Grlić, 1990.), za preliminarna ispitivanja su odabrani ekstrakti:

- cijelog ploda šipka (sjemenke, kora, pulpa),
- lista matičnjaka,
- korijena sladića,
- cvjetova i listova pasiflore,
- korijena čička,
- tropa grožđa,
- korijena maslačka,
- lista čuvarkuće,
- listova i cvjetova gloga,
- cvijeta vrkute.

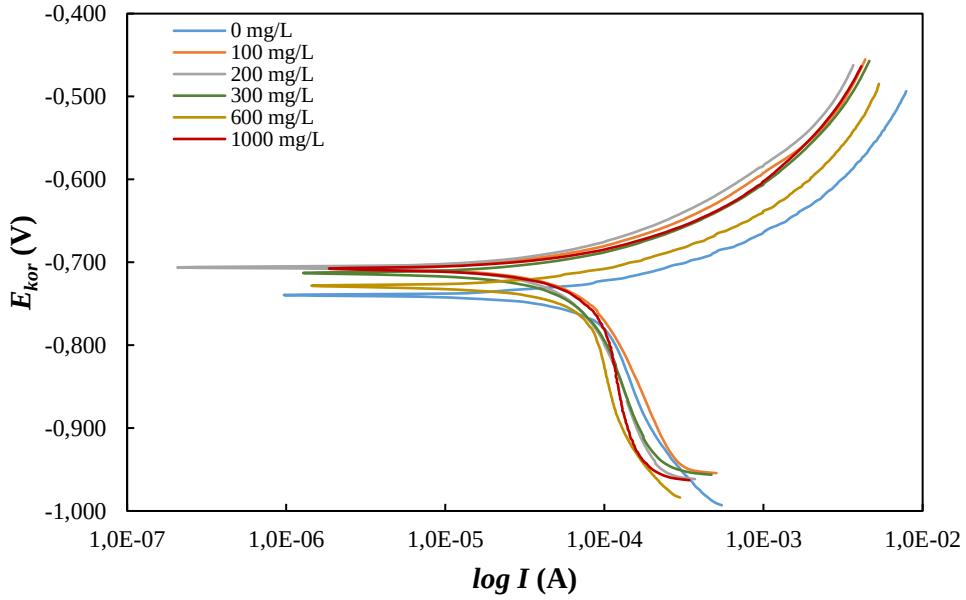
Odabir početne koncentracije ekstrakata za preliminarna ispitivanja u okviru ovog doktorskog rada proveden je na temelju dostupnih objavljenih rezultata ispitivanja za iste biljne ekstrakte. Za sve neispitane ekstrakte, područje ispitanih koncentracija odabrano je metodom pokušaja i pogreške, vođeno dosadašnjim ispitivanjima biljnih ekstrakata kao inhibitora korozije, kao i osobnog iskustva stečenog tijekom preliminarne faze istraživanja.

Zaključeno je da bi, u preliminarnoj fazi istraživanja, odabir ekstrakata biljaka za nastavak istraživanja trebalo provesti na temelju rezultata ispitivanja brzine korozije i djelotvornosti ekstrakata u stacionarnim uvjetima. Snimanjem potenciodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom određene su brzine korozije ugljičnog čelika u neinhibiranim i inhibiranim sustavima, kao i inhibitorske djelotvornosti navedenih ekstrakata.

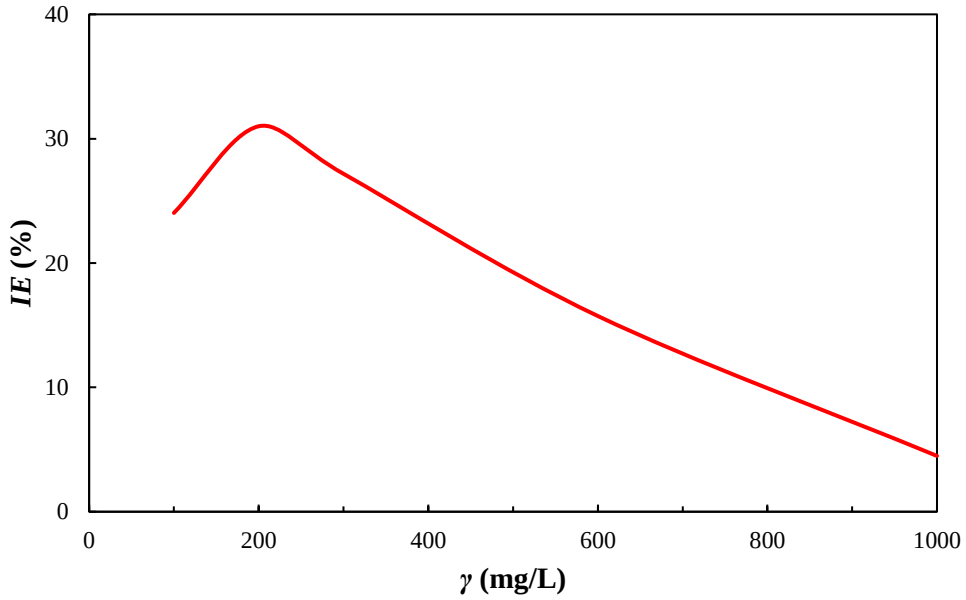
5.1. Preliminarna ispitivanja za odabir ekstrakata

Šipak

U skladu s ispitivanjima ekstrakta šipka koja su do sada provedena (Behpour et al, 2012., Maduabuchi et al., 2012.; Ashassi-Sorkhabi et al., 2015.; Fouda et al., 2019.), ispitivanje inhibitorske djelotvornosti ekstrakta šipka u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u zaštiti ugljičnog čelika provedeno je u koncentracijama 100, 200, 300, 600 i 1000 mg/L. Maksimalna postignuta djelotvornost ekstrakta je 31 % pri koncentraciji 200 mg/L. Na slici 5-1 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta šipka. Iz podataka o brzini korozije, dobivenih iz polarizacijskih krivulja, izračunata je djelotvornost ekstrakta za svaku ispitanu koncentraciju. Ovisnost inhibitorske djelotvornosti ekstrakta šipka o njegovoj koncentraciji prikazana je na slici 5-2.



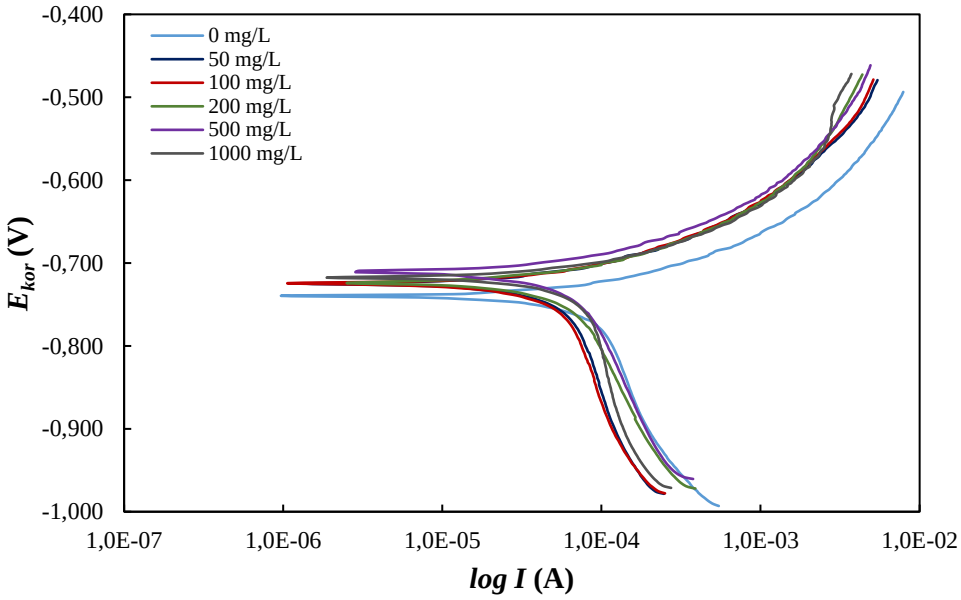
Slika 5-1. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta šipka



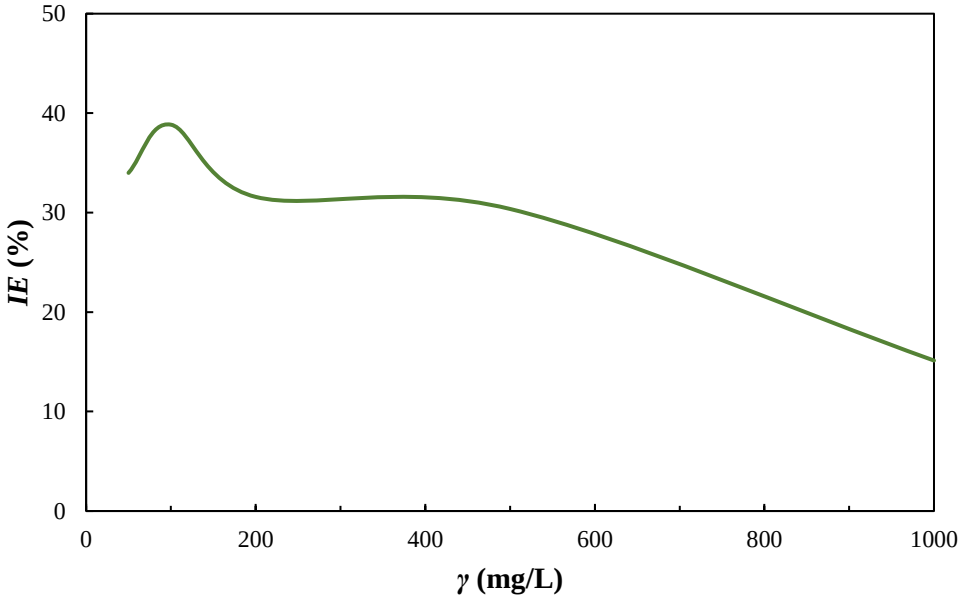
Slika 5-2. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta šipka u ovisnosti o koncentraciji

Matičnjak

Autori El-Etre et al. (2015.) i Nahle et al. (2016.) ispitali su ekstrakt matičnjaka u vodenoj otopini klorovodične kiseline koncentracije 1 i 2 mol/dm^3. Na temelju njihovih istraživanja odabrane su koncentracije ekstrakta matičnjaka u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2. Ispitivane koncentracije ekstrakta matičnjaka su 50, 100, 200, 500 i 1000 mg/L. Maksimalna djelotvornost (38,84 %) postignuta je pri koncentraciji ekstrakta od 100 mg/L. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku u sustavu bez i sa dodanim ekstraktom matičnjaka prikazane su na slici 5-3, a promjena djelotvornosti ekstrakta matičnjaka obzirom na promjenu koncentracije ekstrakta na slici 5-4.



Slika 5-3. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta matičnjaka

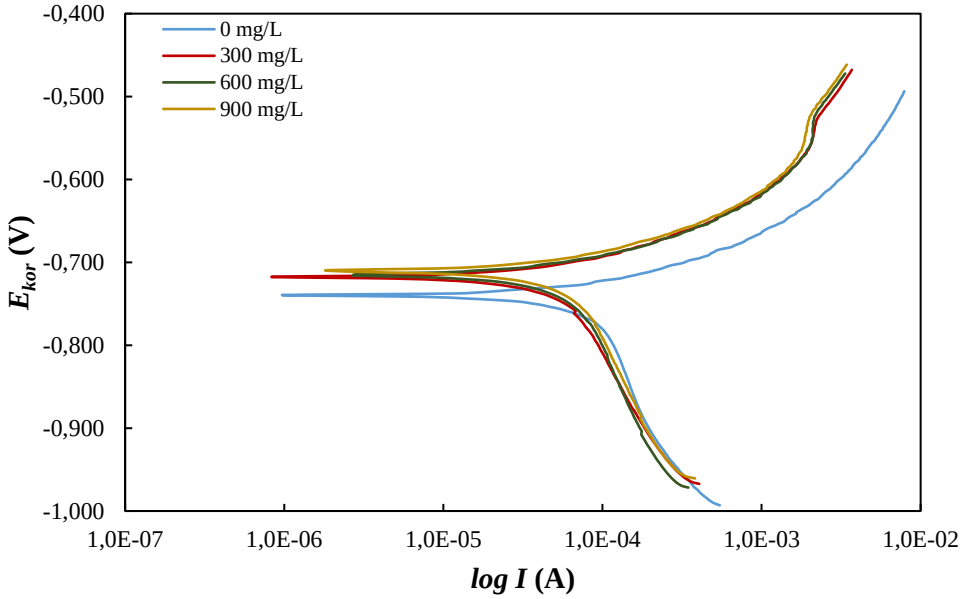


Slika 5-4. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta matičnjaka u ovisnosti o koncentraciji

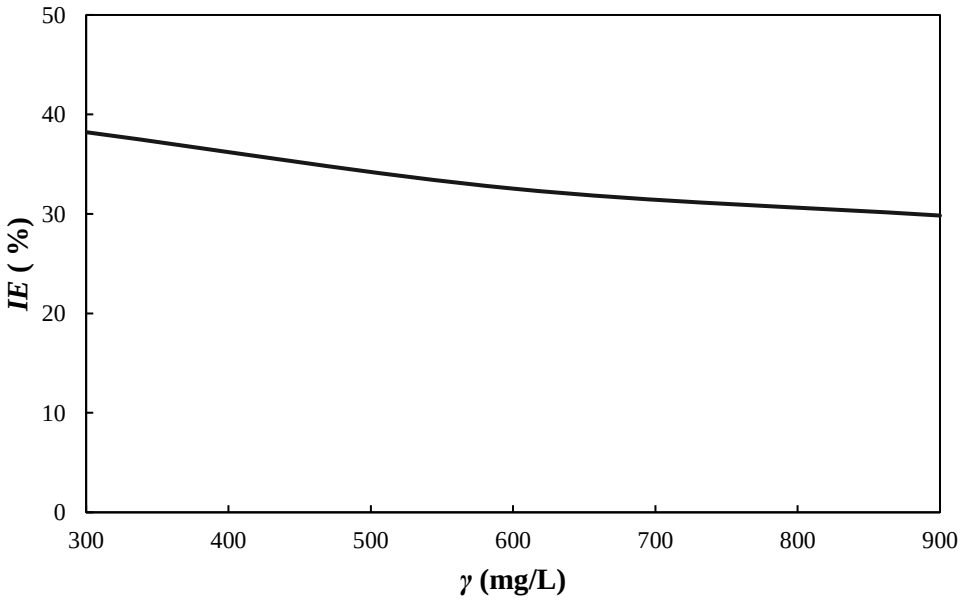
Sladić

Na temelju do sada provedenih ispitivanja s ekstraktom sladića (Alibakhshi et al., 2018a.; Alibakhshi et al., 2018b.; Abdallah et al., 2020.), za preliminarna ispitivanja odabrane su

koncentracije ekstrakta korijena sladića 300, 600 i 900 mg/L. Brzina korozije se povećavala s povećanjem koncentracije, no zbog nemogućnosti nabave, ekstrakt nije uvršten u daljnje ispitivanje. Na slici 5-5 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na uzorku čelika. Djelotvornost ekstrakta korijena sladića u ovisnosti o promjeni koncentracije prikazana je na slici 5-6.



Slika 5-5. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena sladića

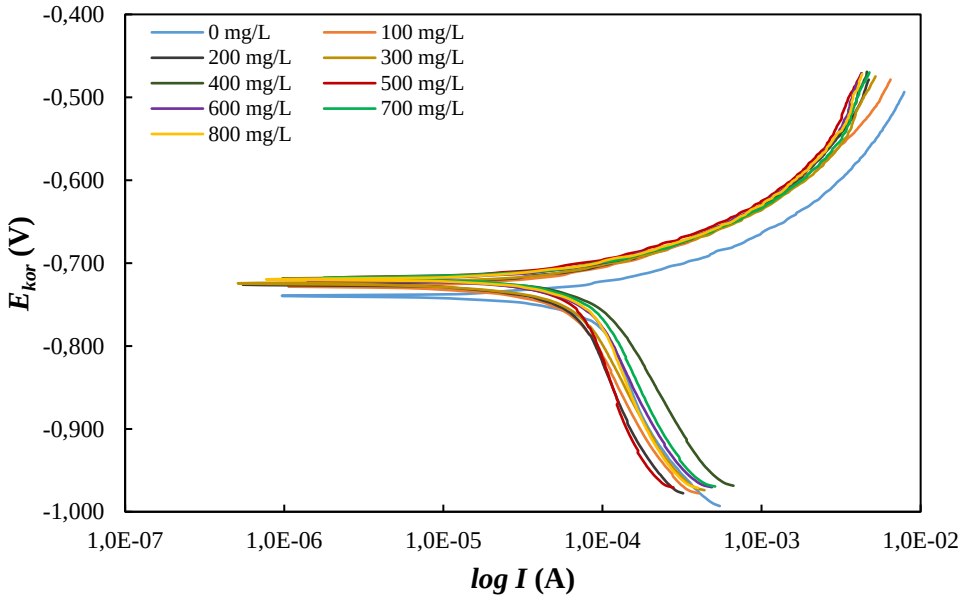


Slika 5-6. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta korijena sladića u ovisnosti o koncentraciji

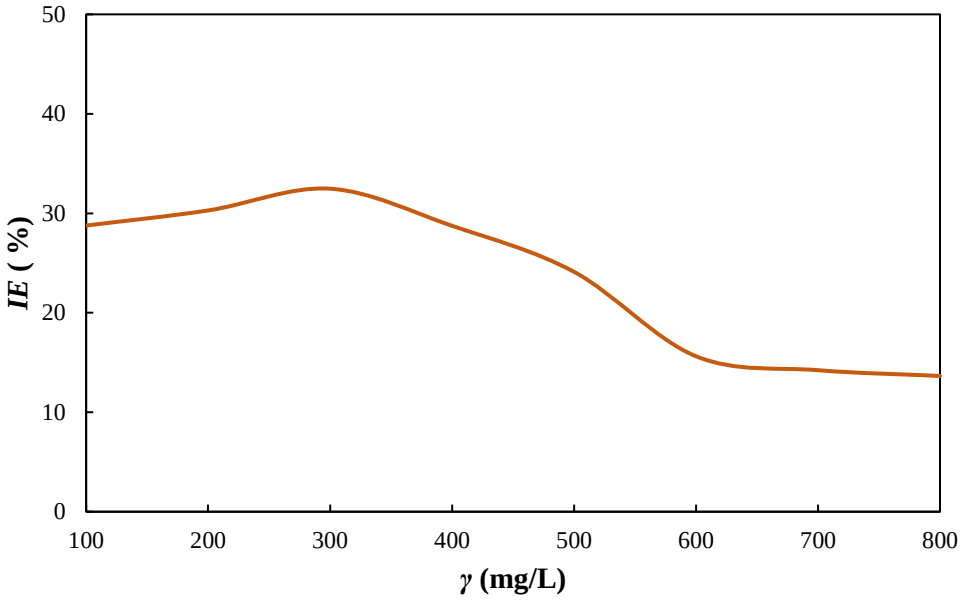
Za ekstrakte pasiflore, korijena čička i čuvarkuće nisu pronađeni radovi o provedenim ispitivanjima.

Pasiflora

Ekstrakt pasiflore ispitivan je pri koncentracijama od 100 do 800 mg/L uz povećanje koncentracije od 100 mg/L. Ispitani ekstrakt pokazao je linearno povećanje djelotvornosti do maksimalne vrijednosti od 32,47 % pri koncentraciji 300 mg/L. Nakon toga je s povećanjem koncentracije ekstrakta došlo do linearnog smanjenja djelotvornosti ekstrakta (slika 5-8). Slika 5-7 prikazuje polarizacijske krivulje snimljene na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta pasiflore.



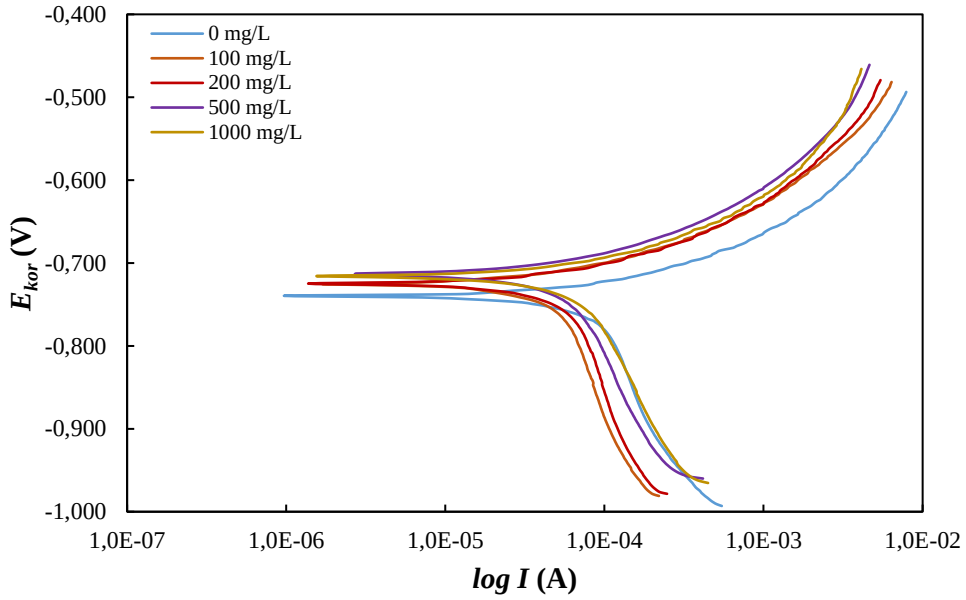
Slika 5-7. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena sladića



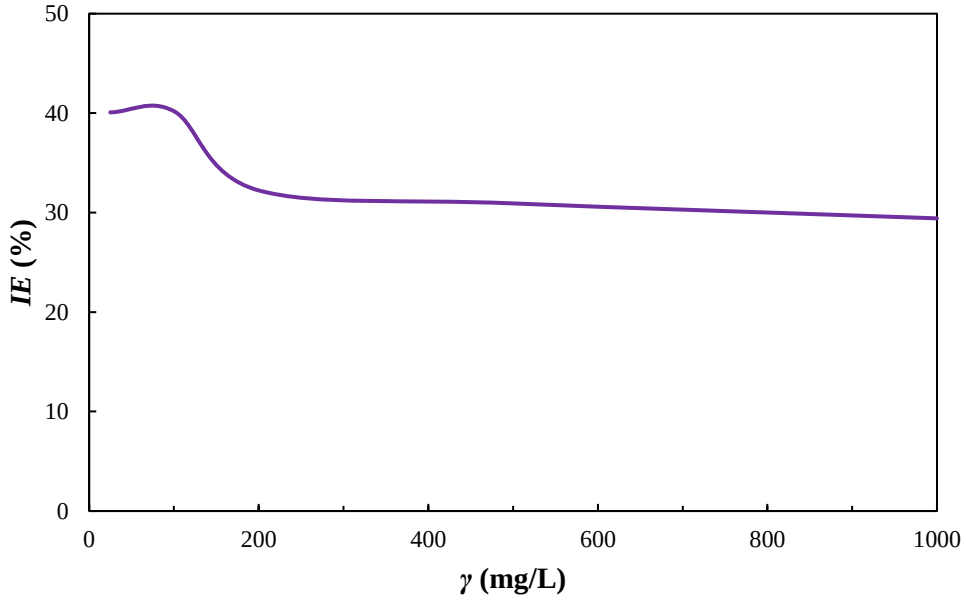
Slika 5-8. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta pasiflore u ovisnosti o koncentraciji

Čičak

Ekstrakt korijena čička ispitan je pri koncentracijama 25, 100, 200, 500 i 1000 mg/L. Pri koncentracijama 25 i 100 mg/L ekstrakt je pokazao djelotvornost oko 40 %, a daljnjim povećanjem koncentracije ekstrakta došlo je do smanjenja djelotvornosti istog (slika 5-9). Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena čička prikazane su na slici 5-10.



Slika 5-9. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena čička

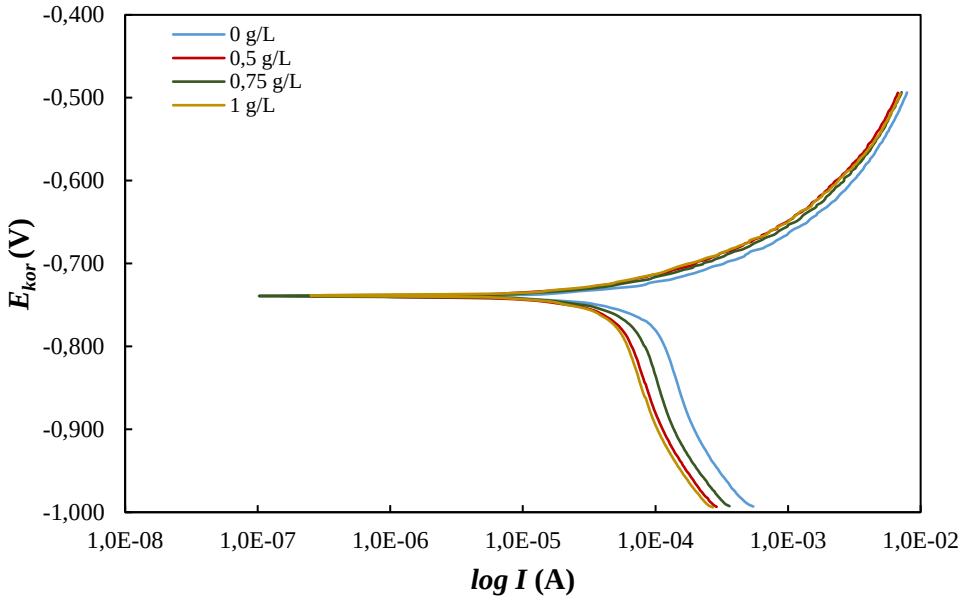


Slika 5-10. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta korijena čička u ovisnosti o koncentraciji

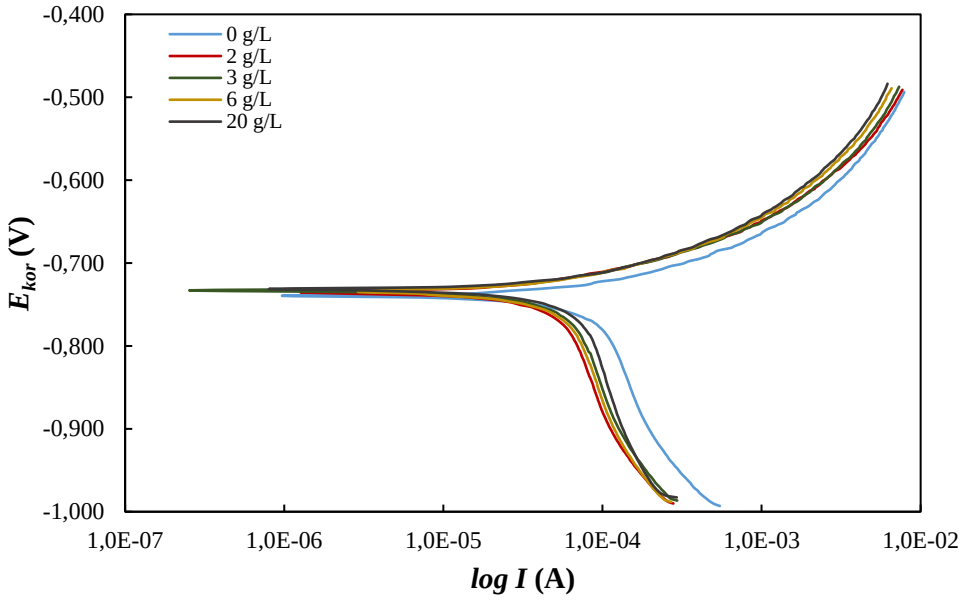
Grožđe

Ekstrakt tropa grožđa ispitan je u koncentracijama 0,5, 0,75 i 1 g/L. Povećanjem koncentracije ekstrakta povećala se inhibitorska djelotvornost ali se na osnovu tri ispitane

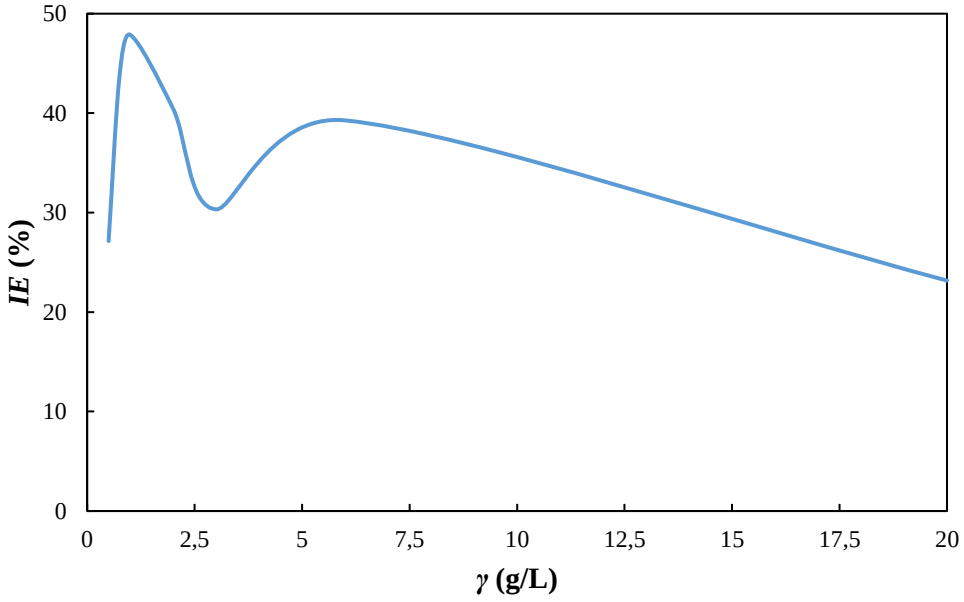
koncentracije nije mogla utvrditi maksimalna djelotvornost. Zato je proširen raspon ispitivanih koncentracija na 2, 3, 6 i 20 g/L. Maksimalna djelotvornost postignuta je pri koncentraciji 1 g/L i iznosi 47,88 %. Slike 5-11 i 5-12 prikazuju snimljene polarizacijske krivulje, a djelotvornost u ovisnosti o koncentraciji ekstrakta tropa grožđa prikazana je na slici 5-13. Radi bolje preglednosti prikaz polarizacijskih krivulja dan je u dva grafa – do koncentracije 1 g/L i za koncentracije veće od 1 g/L.



Slika 5-11. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta tropa grožđa do 1 g/L



Slika 5-12. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta tropa grožđa iznad 1 g/L

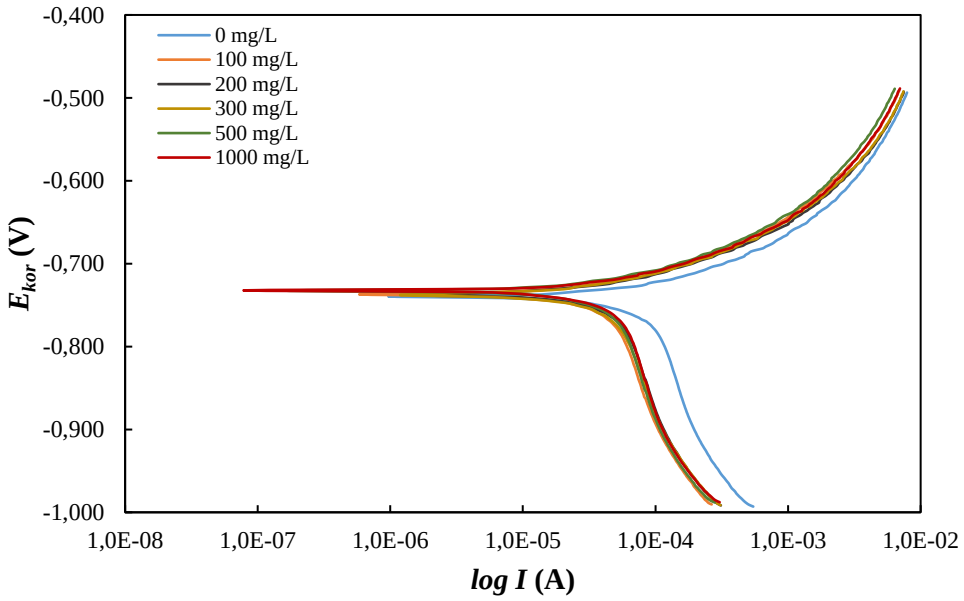


Slika 5-13. Inhibitorska djelotvornost tropa grožđa u ovisnosti o koncentraciji

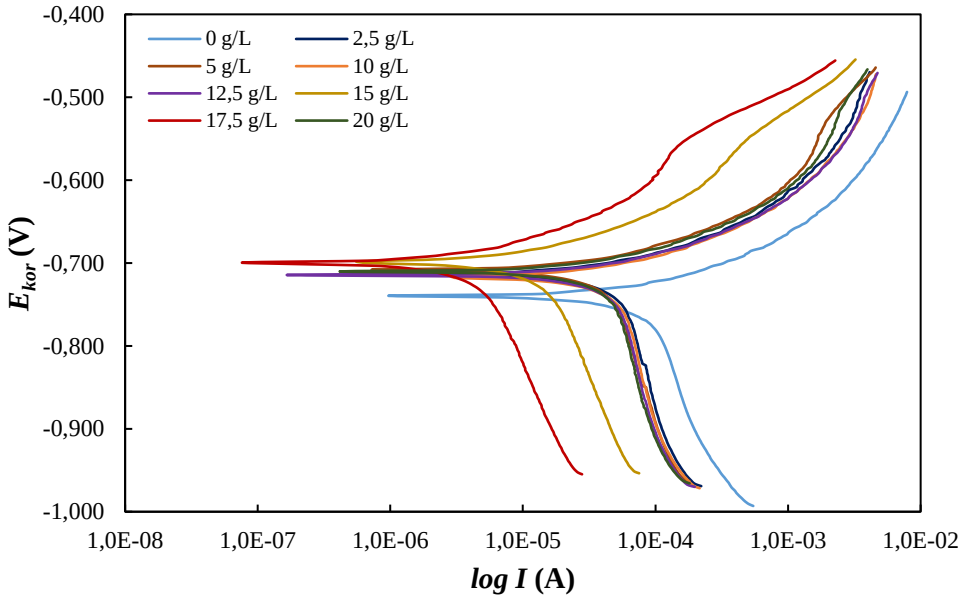
Maslačak

Prema rezultatima istraživanja prikazanim u radovima autora Ugi et al. (2018.) i Deyab i Guibal (2020.), ekstrakt korijena maslačka ispitan je pri koncentracijama 100, 200, 300, 500 i

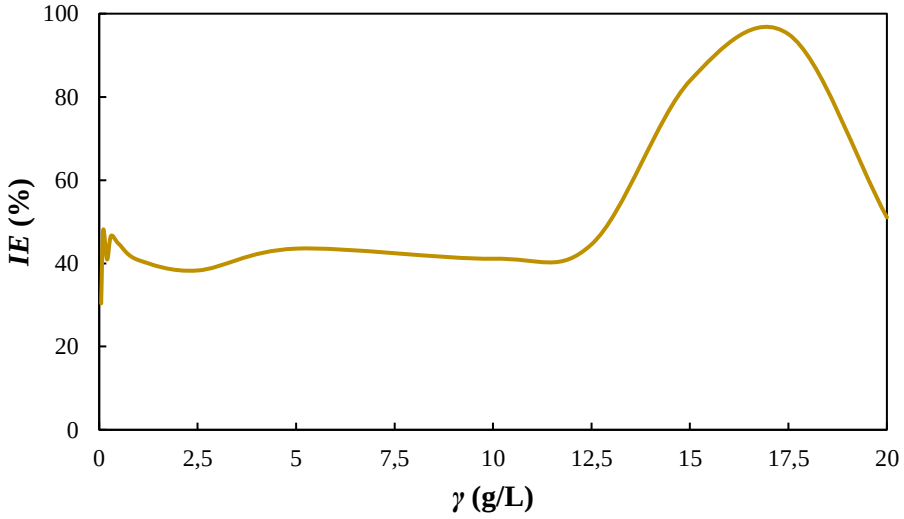
1000 mg/L. Pri navedenim koncentracijama ekstrakt je pokazivao slično ponašanje, a djelotvornost se kretala između 42 i 45 %, zbog čega je ispitivanje nastavljeno s višim koncentracijama ekstrakta kako bi se utvrdilo nastavlja li se takav trend i pri većim koncentracijama ili je za taj raspon koncentracija moguće dobiti veću djelotvornost. Ispitivanja su nastavljena pri koncentracijama od 2,5 g/L do 20 g/L. Pri koncentracijama većim od 10 g/L uočene su bitne promjene brzine korozije. Povećanje koncentracije utjecalo je na smanjenje brzine korozije, a najveća djelotvornost od 95,07 % postignuta je pri koncentraciji ekstrakta 17,5 g/L Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku za koncentracije ekstrakta do 1000 mg/L prikazane su na slici 5-14, a polarizacijske krivulje snimljene na čeliku za koncentracije ekstrakta iznad 1 g/L prikazane su na slici 5-15. Slika 5-16 prikazuje djelotvornost ekstrakta korijena maslačka za ispitane koncentracije.



Slika 5-14. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta korijena maslačka do 1000 mg/L



Slika 5-15. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za koncentracije ekstrakta korijena maslačka iznad 1 g/L

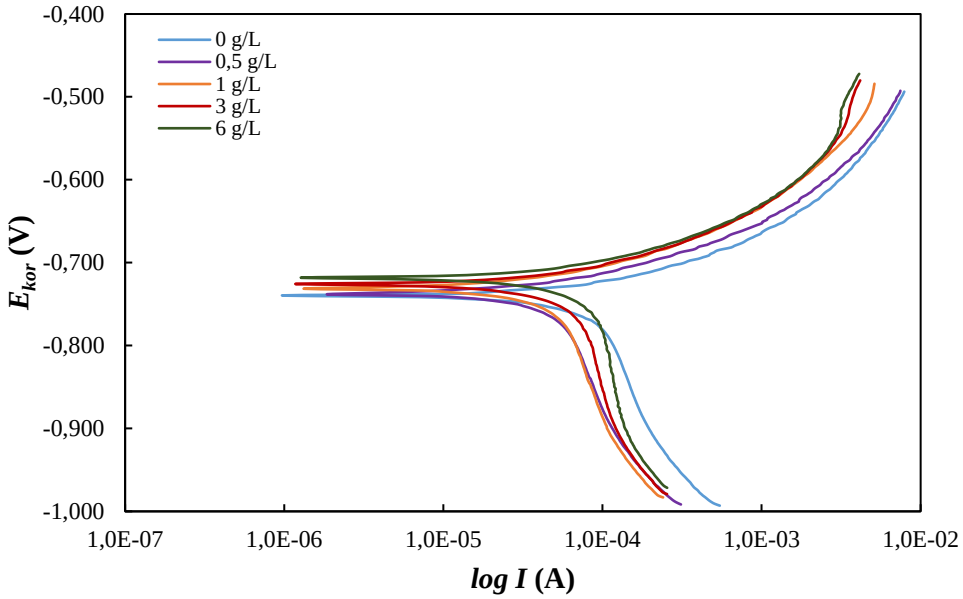


Slika 5-16. Inhibitorska djelotvornosti ekstrakta korijena maslačka u ovisnosti o koncentraciji

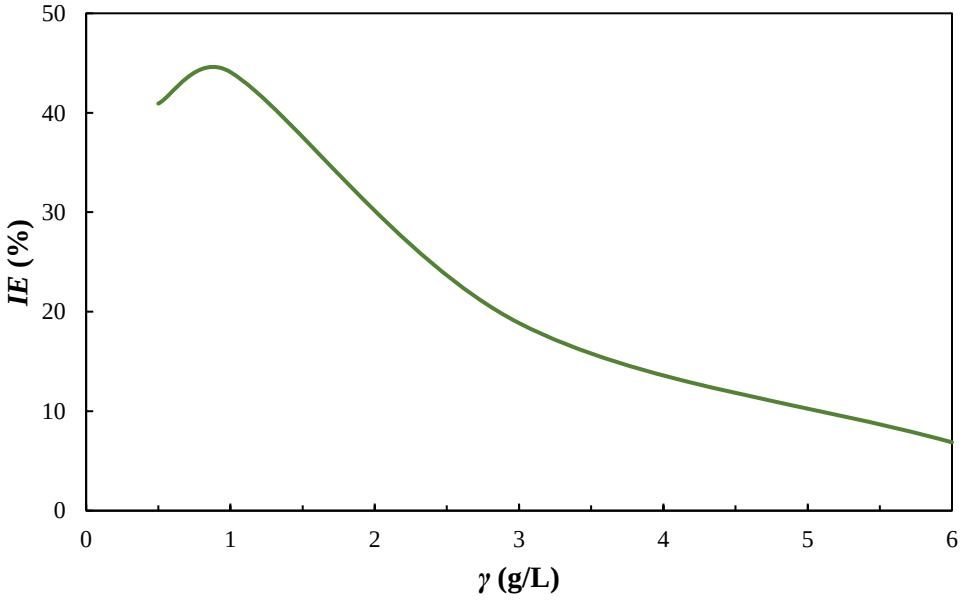
Čuvarkuća

Ekstrakt čuvarkuće ispitan je pri koncentracijama 0,5, 1, 3 i 6 g/L. S povećanjem koncentracije ekstrakta uočava se povećanje brzine korozije. Snimljene polarizacijske krivulje

prikazane su na slici 5-17. Najveća djelotvornost od 48,67 % postignuta je pri koncentraciji ekstrakta 1 g/L (slika 5-18).



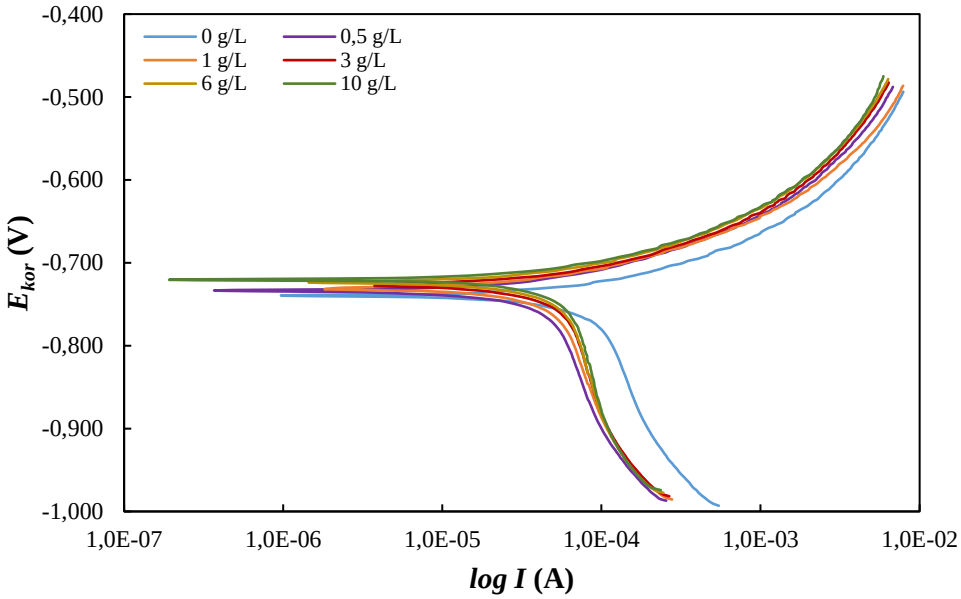
Slika 5-17. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta čuvarkuće



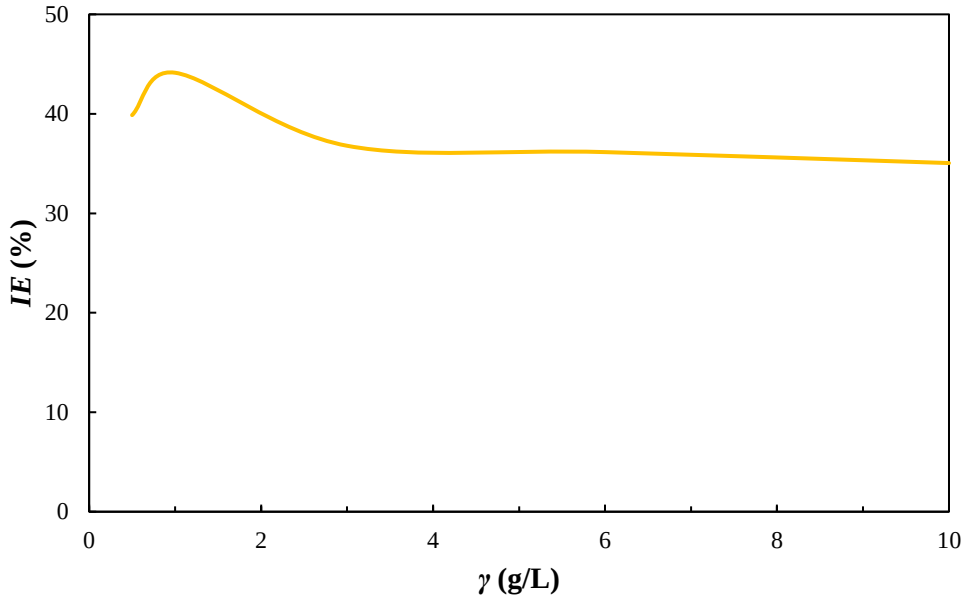
Slika 5-18. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta čuvarkuće u ovisnosti o koncentraciji

Glog

Ekstrakt gloga ispitivan je u koncentracijama 0,5, 1, 3, 6 i 10 g/L. S povećanjem koncentracije s 1 g/L na 3 g/L došlo je do smanjenja djelotvornosti istog, a pri daljnjem povećanju koncentracije nisu uočene promjene u djelotvornosti ekstrakta. Polarizacijske krivulje prikazane su na slici 5-19. Maksimalna djelotvornost postignuta je pri koncentraciji 1 g/L i iznosila je 44,13 % (slika 5-20).



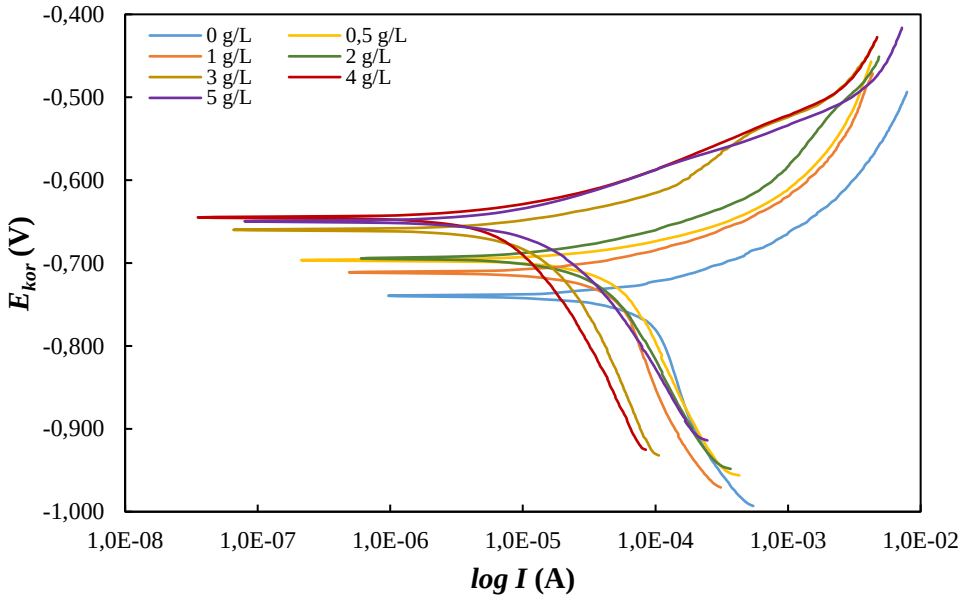
Slika 5-19. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta gloga



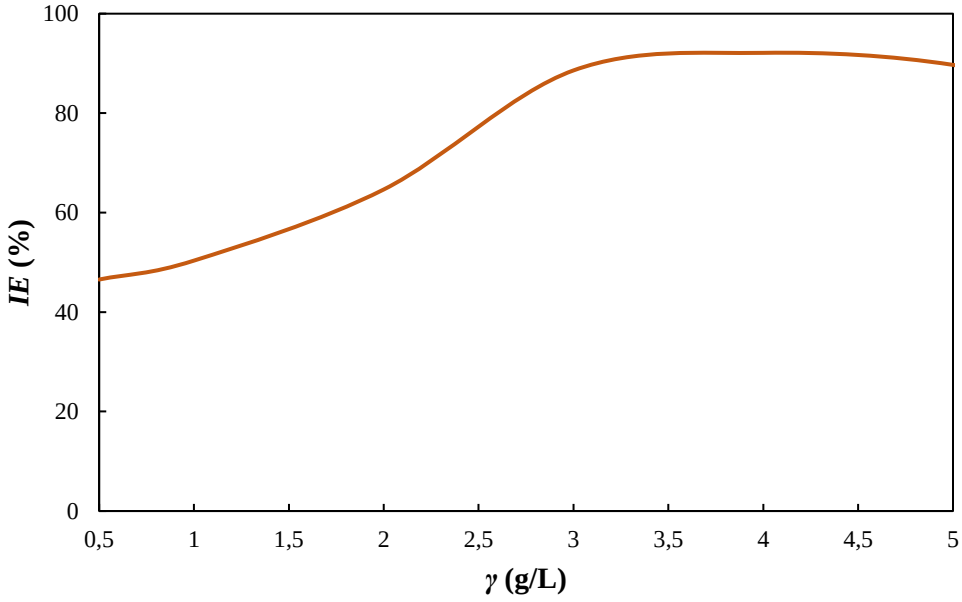
Slika 5-20. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta gloga u ovisnosti o koncentraciji

Vrkuta

Ekstrakt cvijeta vrkute ispitan je pri koncentracijama od 0,5 g/L do 5 g/L. Na slici 5-21 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute. Povećanjem koncentracije smanjivala se brzina korozije, te je pri koncentraciji 4 g/L postignuta najveća inhibitorska djelotvornost ekstrakta od 92,12 % (slika 5-22).

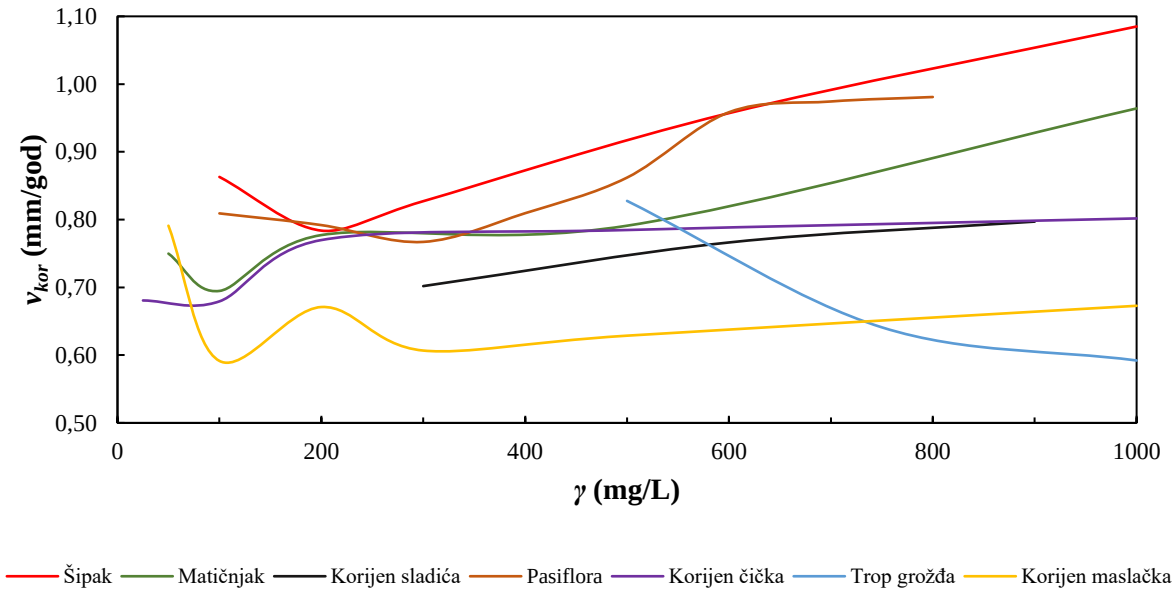


Slika 5-21. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute

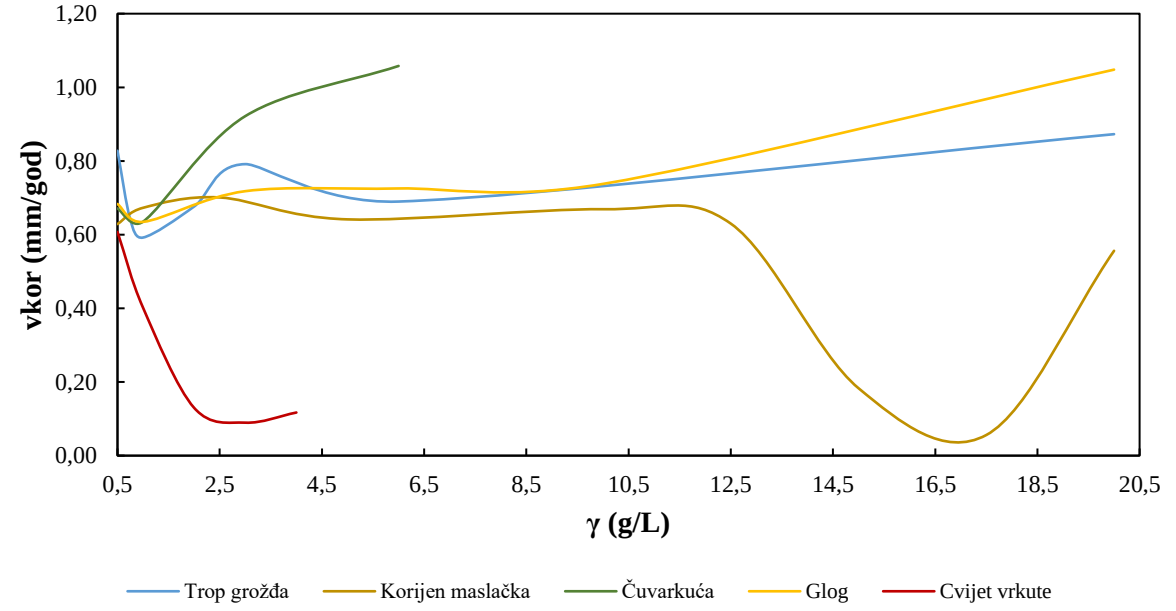


Slika 5-22. Inhibitorska djelotvornost ekstrakta cvijeta vrkute u ovisnosti o koncentraciji

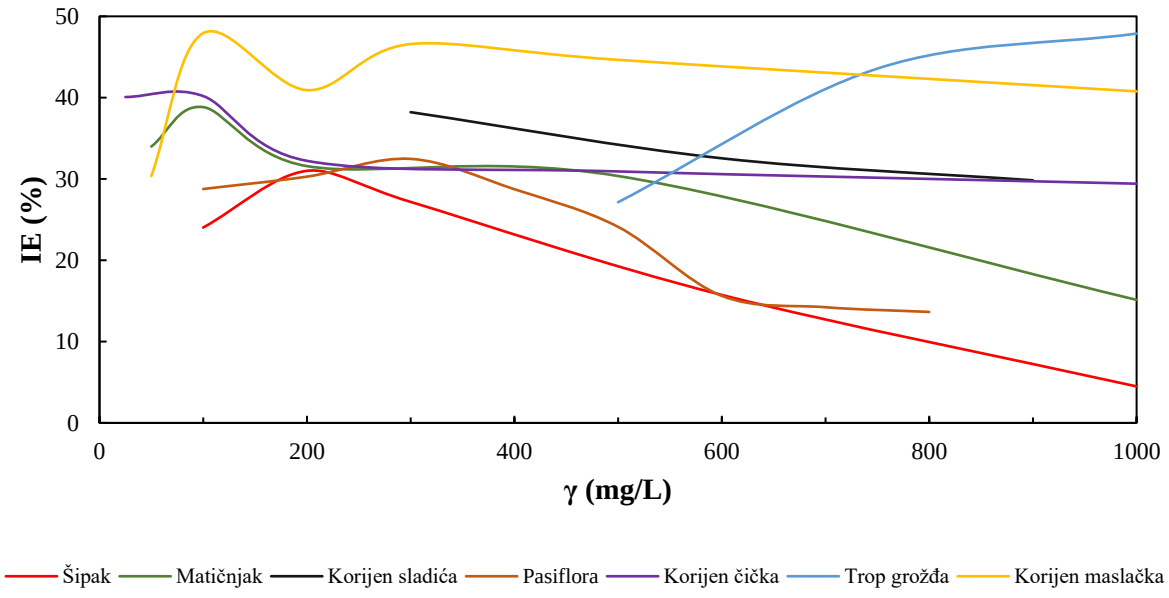
Ovisnost brzine korozije čelika o koncentraciji svih dodanih ekstrakta za koncentracije do 1000 mg/L prikazana je na slici 5-23, a za koncentracije veće od 0,5 g/L na slici 5-24. Na slikama 5-25 i 5-26 prikazane su ovisnosti djelotvornosti inhibitora o koncentraciji ekstrakta (do 1000 mg/L i iznad 0,5 g/L). Brzina korozije u simuliranoj neinhibiranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 iznosila je 1,136 mm/god.



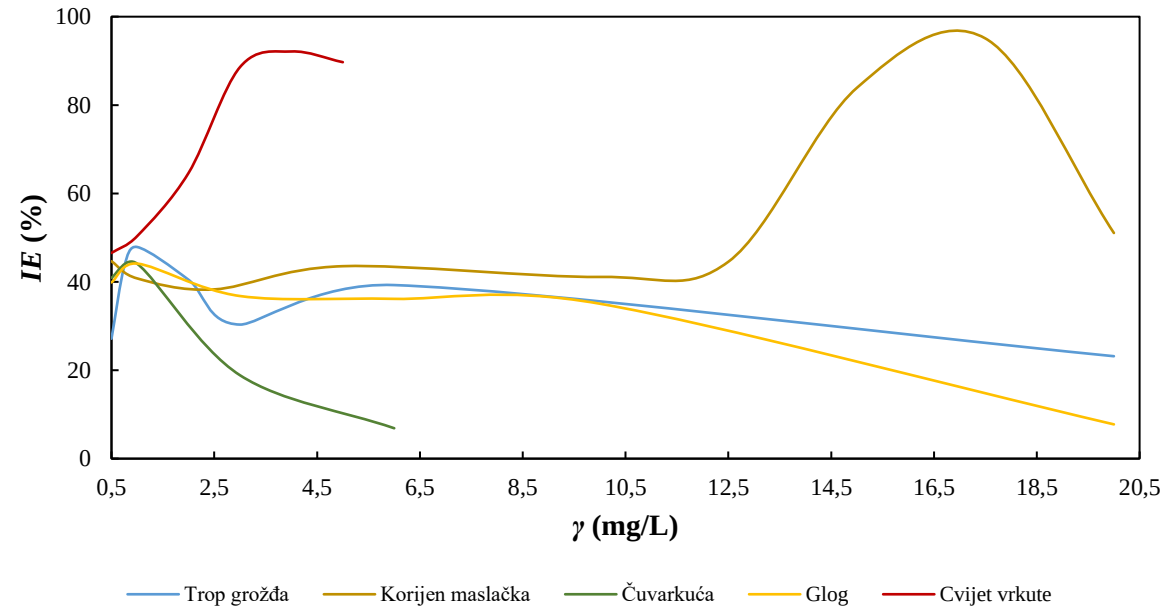
Slika 5-23. Ovisnost brzine korozije čelika o koncentraciji dodanih ekstrakata za koncentracije ekstrakata do 1000 mg/L



Slika 5-24. Ovisnost brzine korozije čelika o koncentraciji ekstrakata za koncentracije ekstrakata iznad 0,5 g/L



Slika 5-25. Ovisnost djelotvornosti inhibitora o koncentraciji ekstrakata za koncentracije do 1000 mg/L



Slika 5-26. Ovisnost djelotvornosti inhibitora o koncentraciji ekstrakata za koncentracije iznad 0,5 g/L

Iz prikazanih rezultata preliminarnih ispitivanja proizlazi da samo ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka postižu inhibitorske djelotvornosti veće od 90 % zbog čega su ta dva ekstrakta odabrana za nastavak istraživanja.

Vrkuta, virak, gospin plašt (engl. *Lady's Mantle*, lat. *Alchemilla vulgaris*) je zeljasta biljka iz porodice ruža (Rosaceae) (slika 5-27). Rasprostranjena je diljem Europe i dijela Azije, na svježim livadama, sjenovitim šumama brdskog područja (Maleš i Vilović, 2020.). Koristi se cijela biljka, posebice listovi, mladi i stari za čaj, a mladi listovi se mogu koristi i kao dodaci prehrani, bogati su vitaminom C i taninima.



Slika 5-27. Primjeri cvijeta i lista vrkute (Plantea, 2021.a)

Maslačak (engl. *Dandelion*, lat. *Taraxum officinale*) je trajna zeljasta biljka iz porodice glavočike (lat. *Asteraceae*) (slika 5-28). Ubraja se u najraširenije korove i livadne biljke u našim krajevima. Raste po travnjacima, livadama sve do visokih planina, rasprostranjen po cijeloj Europi i Aziji. Prvotno se koristio kao ljekovita biljka, cvjetovi su bogati vitaminom C, dok je korijen bogat kalijem. Osim medicinskih primjena, primjenu ima i u kulinarstvu (Grlić, 1990.).



Slika 5-28. Primjeri cvijeta i korijena maslačka (Plantea, 2021.b)

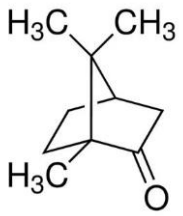
Za ispitivanje ekstrakta opisanih biljaka primijenjene su metoda potenciodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom i metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Metoda potenciodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom

provedena je kako bi se ekstrakti mogli klasificirati kao katodni, anodni ili mješoviti inhibitori korozije, ovisno o utjecaju ekstrakata na anodne i katodne reakcije. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) provedena je s ciljem utvrđivanja utjecaja ekstrakata cvijeta vrkute i korijena maslačka na ponašanje granice faza površina elektrolit/metal. Sva mjerenja su provedena u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti ekstrakta cvijeta vrkute te ekstrakta korijena maslačka nakon stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog kruga (1 h). Navedena ispitivanja ekstrakata provedena su u stacionarnim i protočnim uvjetima.

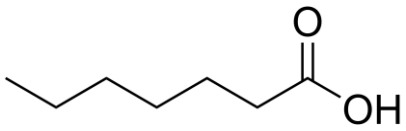
5.2. Ispitivanja ekstrakta cvijeta vrkute u stacionarnim uvjetima

U tablici 5-1 prikazane su neke aktivne komponente prisutne u ekstraktu cvijeta vrkute (Ahmed i Zhang, 2019.)

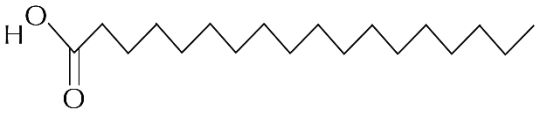
Tablica 5-1. Aktivne komponente prisutne u ekstraktu cvijeta vrkute (Ahmed i Zhang, 2019.)



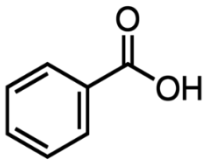
Kamfor



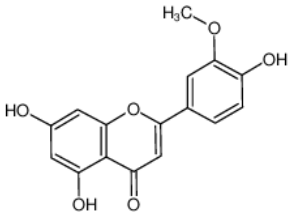
Heptanska kiselina



Stearinska kiselina



Benzenkarboksilna kiselina

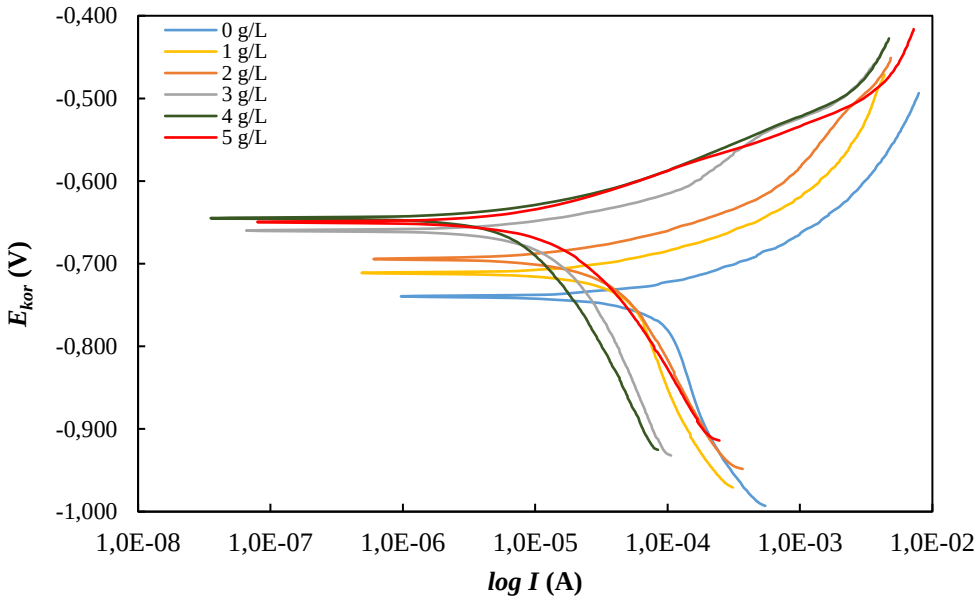


Luteolin 3-metil eter

Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom

Ekstrakt cvijeta vrkute je ispitan u koncentracijama od 1 g/L do 5 g/L uz povećanje koncentracije za 1 g/L. Ispitivanja su provedena potenciodinamičkom polarizacijom s Tafelovom ekstrapolacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Prije svakog mjerenja, radna elektroda je stabilizirana na potencijalu otvorenog kruga 1 h. Na slici 5-29 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute (1 – 5 g/L). Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja dani su u tablici 5-2.



Slika 5-29. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute

Tablica 5-2. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute

γ (g/L)	0	1	2	3	4	5
E_{kor} (mV)	-741	-712	-693	-658	-646	-647
j_{kor} (µA/cm^2)	97,627	48,465	34,504	11,137	7,143	10,054
$-\beta_k$ (V/dek)	0,517	0,408	0,260	0,209	0,213	0,154
β_a (V/dek)	0,065	0,059	0,060	0,042	0,049	0,058
v_{kor} (mm/god)	1,136	0,564	0,402	0,130	0,083	0,117
IE (%)	-	50,35	64,65	88,59	92,68	89,70

Korozijski potencijal uzorka ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 iznosi E_{kor} = -741 mV. Povećanjem koncentracije ekstrakta vrkute došlo je i do promjene korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima i to pri svim ispitanim koncentracijama. Ovakav pomak korozijskog potencijala ukazuje na formiranje zaštitnog sloja inhibitora na površini ispitivanog uzorka. Nagib anodnog Tafelovog pravca u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez dodatka ekstrakta vrkute iznosi β_a = 65 mV/dek, što upućuje na to da dolazi do anodnog otapanja metala. Nagib katodnog Tafelovog pravca u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u stacionarnim uvjetima bez prisustva ekstrakta vrkute je velik i iznosi β_k= -517 mV/dek. Velika vrijednost nagiba katodnog Tafelovog pravca je karakteristika elektrolita zasićenih s CO_2, a javlja se zbog utjecaja difuzije otopljenog ugljikova dioksida na proces redukcije (Desimone et al., 2011.) U tablici 5-2 vidljivo je da dolazi do promjene nagiba i anodnih i katodnih pravaca. Promjene vrijednosti nagiba anodnih pravaca su blage što ukazuje na to da dolazi do adsorpcije ispitivanog ekstrakta vrkute na površinu ispitivanog uzorka ugljičnog čelika. S povećanjem koncentracije ekstrakta smanjuju se vrijednosti nagiba katodnih pravaca što ukazuje na promjenu na granici faza čelik-elektrolit (Esih et al., 1998.). S obzirom na pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima i na smanjenje nagiba anodnih i katodnih pravaca, te smanjenje korozijskih struja, može se zaključiti da ekstrakt cvijeta vrkute djeluje kao mješoviti tip inhibitora na koroziju ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u stacionarnim uvjetima, odnosno da usporava i anodnu i katodnu reakciju. Također, iako se pokazao kao mješoviti tip korozijskog inhibitora, uočen je prevladavajući utjecaj na anodni proces.

Povećanjem koncentracije ekstrakta vrkute dolazi do smanjenja korozijskih brzina. Iz tablice 5-2 je vidljivo povećanje djelotvornosti inhibitora (*IE*) s povećanjem koncentracije ekstrakta vrkute što ukazuje na to da ekstrakt cvijeta vrkute štiti ugljični čelik od korozije u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2. Povećanjem koncentracije ekstrakta vrkute raste i zaštitno

djelovanje ekstrakta te je pri koncentraciji ekstrakta 4 g/L postignuta najveća djelotvornost koja je iznosila 92,68 %.

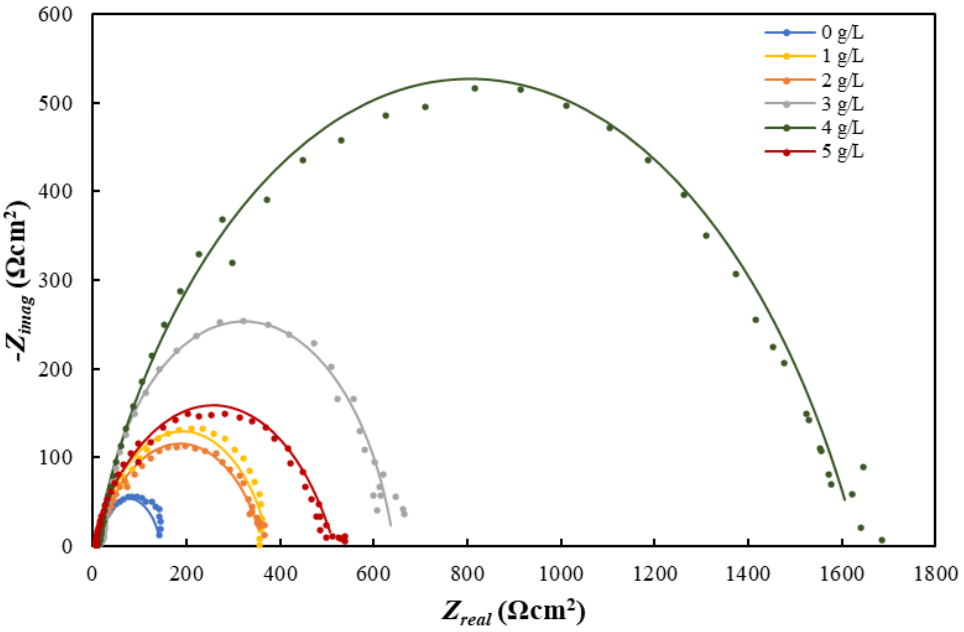
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Za analizu eksperimentalnih podataka impedancijskih spektara snimljenih na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute korištena su dva ekvivalentna električna kruga. Usklađivanje eksperimentalnih podataka s ekvivalentnim električnim krugovima provedeno je programom ZMAN. Program omogućuje analizu odnosa realnog i imaginarnog dijela impedancije (Z_{imag} i Z_{real}) koji prikazuje preko Nyquistovog dijagrama. Također, paralelno s Nyquistovim prikazom, omogućuje i provođenje analize ovisnosti faznog kuta i modula ukupne impedancije (ρ, $|Z|$) o frekvenciji (f).

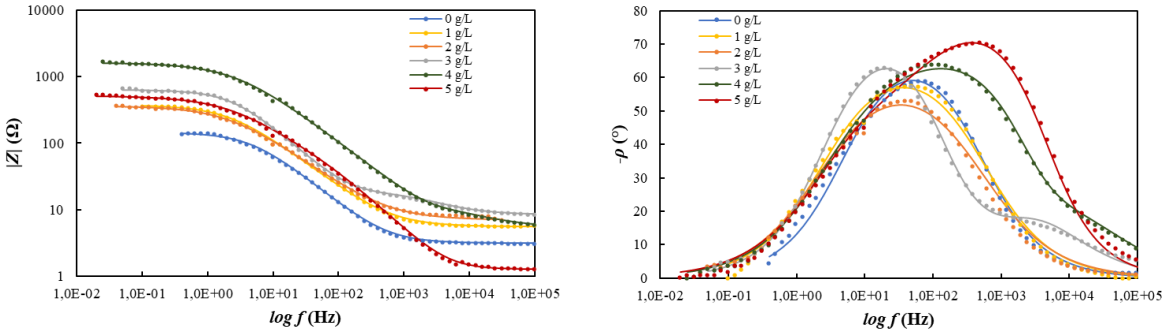
Za neinhibirani sustav i za sustav s ekstraktom vrkute dodan u koncentraciji od 1 i 2 g/L, eksperimentalne podatke najbolje opisuje jednostavan ekvivalentan električni krug (slika 4-3).

Najbolje usklađivanje eksperimentalnih podataka dobivenih za sustav inhibiran ekstraktom cvijeta vrkute u koncentracijama od 3 do 5 g/L s izračunatim podacima pokazuje ekvivalentni električni krug prikazan na slici 4-4.

Spektri elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute, prikazani su na slici 5-30. Nakon usklađivanja izmjerenih vrijednosti s pretpostavljenim ekvivalentnim električnim krugovima, prikazane točke predstavljaju izmjerene vrijednosti, a linije predstavljaju podatke izračunate programom ZMAN. Bodeov prikaz podataka snimljenih na ugljičnom čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute je na slici 5-31.



Slika 5-30. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute



Slika 5-31. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute

Rezultati usklađivanja eksperimentalnih podataka snimljenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i sa dodatkom ekstrakta cvijeta vrkute, s ekvivalentnim električnim krugovima (slike 4-3 i 4-4) uz pomoć programa ZMAN prikazani su u tablici 5-3. Djelotvornost ekstrakta izračunata je prema jednadžbi 2-15.

Tablica 5-3. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute

γ (g/L)	0	1	2	3	4	5
R_{el} (Ω)	3,12	5,56	7,04	8,34	5,31	1,26
Q_{dl} ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	408	409	331	82,2	77,5	65,2
n_1	0,83	0,77	0,73	0,75	0,70	0,92
R_p (Ω)	142,7831	359,0499	371,5587	634,3694	1629,61	516,374
Q_{inh} ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	-	-	-	77,3	67,5	24
n_2	-	-	-	0,94	0,94	0,64
R_{po} (Ω)	-	-	-	10,8451	12,97028	106,859
IE (%)	-	60,23	61,57	77,49	91,24	72,35

Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije može se zaključiti da dodatkom ekstrakta cvijeta vrkute dolazi do promjene promjera Nyquistovih kapacitivnih polukrugova (slika 5-30). Povećanjem koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute rastu i promjeri polukrugova Nyquistovog dijagrama. Ekstrakti cvijeta vrkute u koncentraciji 1 g/L i 2 g/L pokazuju slično ponašanje, a s daljnjim povećanjem koncentracije dolazi i do značajnijeg povećanja promjera polukruga. Pri najvećoj koncentraciji ekstrakta cvijeta vrkute od 5 g/L dolazi do smanjenja promjera polukruga što upućuje na moguće postizanje kritične micelarne koncentracije ekstrakta (4 g/L). Također, dolazi do porasta modula ukupne impedancije i faznog kuta (slika 5-31) što ukazuje na adsorpciju ekstrakta cvijeta vrkute na površinu ugljičnog čelika uslijed čega se povećava otpor prijelazu naboja što ujedno znači smanjenje brzine korozije čelika.

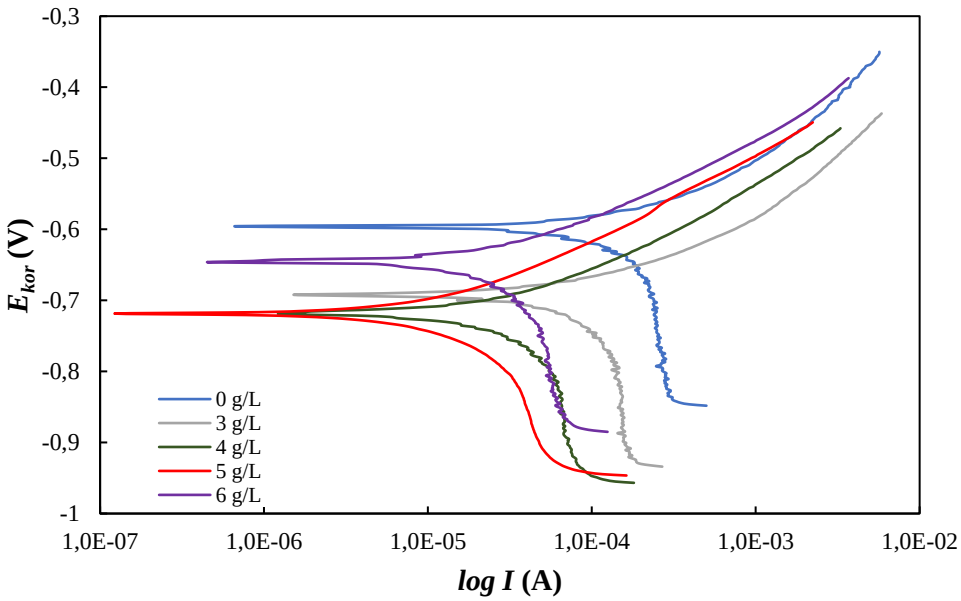
Iz tablice 5-3 vidljivo je da povećanjem koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute dolazi do porasta otpora prijelazu naboja i otpora pora inhibitorskog filma te do smanjenja vrijednosti kapaciteta dvosloja. Otpor elektrolita se ne mijenja puno i znatno je manji od otpora prijelazu naboja i otpora pora inhibitorskog filma. Na temelju svih podataka može se zaključiti da se inhibicija ostvaruje adsorpcijom molekula inhibitora na površinu čelika (Tang et al., 2019.). Vrijednosti otpora elektrolita su relativno niske i kreću se između 1 i 8 Ω. Porastom koncentracije inhibitora raste i djelotvornost inhibitora do koncentracije od 4 g/L (IE= 91,24 %) što potvrđuju mjerenja provedena potenciodinamičkom polarizacijom s Tafelovom ekstrapolacijom gdje je najveća djelotvornost od 92,68 % postignuta pri koncentraciji od 4 g/L.

5.3. Ispitivanja ekstrakta cvijeta vrkute u protočnim uvjetima

Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom

Ekstrakt cvijeta vrkute je u protočnim uvjetima ispitivan pri koncentracijama od 3 g/L do 6 g/L uz povećanje koncentracije za 1 g/L. Ispitivanja su provedena potenciodinamičkom polarizacijom s Tafelovom ekstrapolacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Na slici 5-32 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute (3 – 6 g/L) u protočnim uvjetima. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja dani su u tablici 5-4.



Slika 5-32. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute

Tablica 5-4. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute

γ (g/L)	0	3	4	5	6
E_{kor} (mV)	-599	-692	-716	-718	-646
j_{kor} (μA/cm^2)	231,056	111,730	57,460	19,426	35,166
$-\beta_k$ (V/dek)	1,492	0,813	1,133	0,379	0,612
β_a (V/dek)	0,125	0,102	0,141	0,131	0,114
v_{kor} (mm/god)	2,689	1,30	0,67	0,23	0,41
IE (%)	-	51,65	75,13	91,59	84,78

Korozijski potencijal ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima iznosio je E_{kor} = -599 mV. Povećanjem koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute došlo je i do promjene korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima i to pri svim ispitanim koncentracijama. Promjena potencijala prema negativnijim vrijednostima upućuje na redukciju vodikovog iona (Bendahou et al., 2006., de Souza i Spinelli, 2009.). Nagib anodnog Tafelovog pravca u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez dodatka ekstrakta cvijeta vrkute iznosi β_a = 125 mV/dek. Nagib katodnog Tafelovog pravca u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez prisustva ekstrakta cvijeta vrkute je velik i iznosi β_k= –1,492 mV/dek što je posljedica utjecaja protoka na katodnu reakciju (Olvera-Martinez et al., 2015.). Iz podataka u tablici 5-4. vidljivo je da dolazi do promjene nagiba i anodnih i katodnih pravaca. Promjene vrijednosti nagiba anodnih pravaca su nestabilne i blage, gotovo zanemarive u odnosu na promjene nagiba katodnih pravaca. Vrijednosti nagiba katodnih pravaca smanjuju se s povećanjem koncentracije ekstrakta. S obzirom na pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima i na smanjenje nagiba katodnih pravaca, može se zaključiti da ekstrakt cvijeta vrkute u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima djeluje kao katodni tip inhibitora na koroziju ugljičnog čelika (Bendahou et al., 2006.).

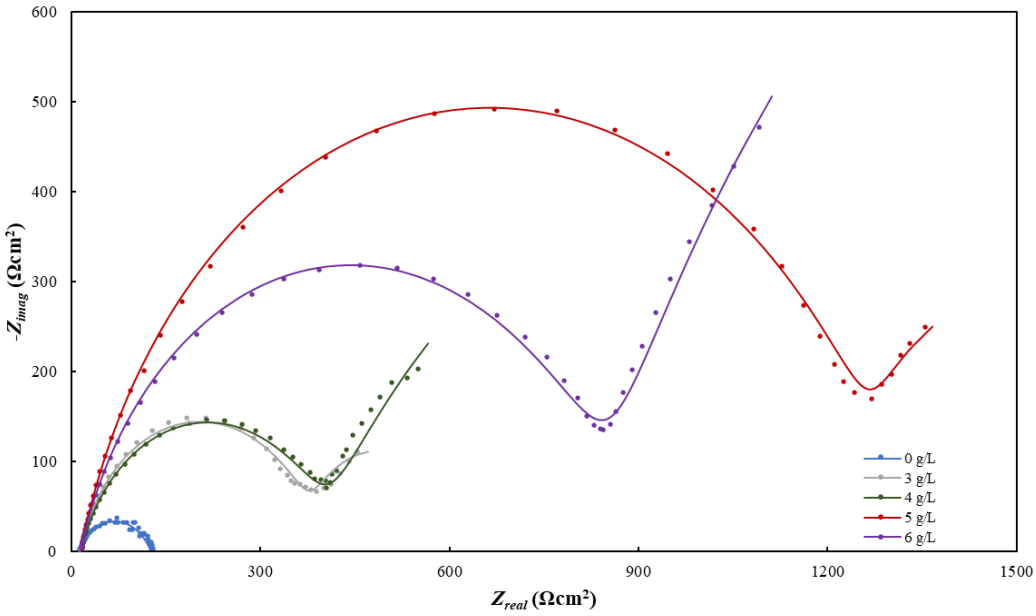
Povećanjem koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute dolazi do smanjenja korozijskih brzina. Iz tablice 5-4 je vidljivo da djelotvornosti inhibitora (*IE*) rastu s porastom koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute što ukazuje na to da ekstrakt cvijeta vrkute štiti ugljični čelik od korozije u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 i u protočnim uvjetima. Povećanjem koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute raste i zaštitno djelovanje ekstrakta, te je pri koncentraciji ekstrakta 5 g/L postignuta najveća djelotvornost koja je iznosila 91,59 %.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

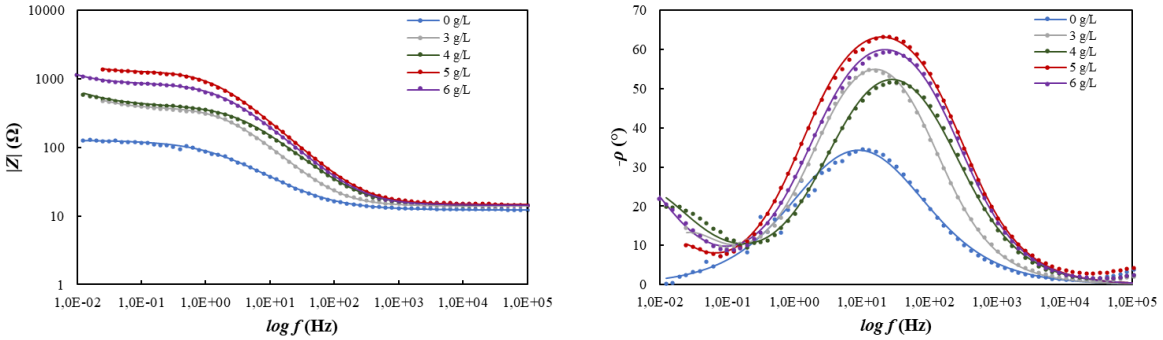
Za analizu eksperimentalnih podataka snimljenih na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute korištena su dva ekvivalentna električna kruga. Eksperimentalne podatke dobivene za neinhibirani sustav najbolje opisuje jednostavan ekvivalentan električni krug (slika 4-3).

Usklađivanje eksperimentalnih podataka dobivenih za sustav inhibiran ekstraktom vrkute s izračunatim podacima, najbolje opisuje ekvivalentni električni krug prikazan na slici 4-5.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta cvijeta vrkute prikazani su na slikama 5-33 i 5-34.



Slika 5-33. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute



Slika 5-34. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute

Rezultati usklađivanja eksperimentalnih podataka snimljenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i s dodatkom ekstrakta cvijeta vrkute, s ekvivalentnim električnim krugovima (slike 4-3 i 4-5) uz pomoć programa ZMAN prikazani su u tablici 5-5. Djelotvornost ekstrakta izračunata je prema jednadžbi 2-15.

Tablica 5-5. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute

γ (g/L)	0	3	4	5	6
R_{el} (Ω)	12,31	14,0322	14,1977	14,806	14,2593
Q_{dl} (μΩ^{-1}s^{n})	1840	33570	230	140	18220
n_1	0,68	0,97	0,79	0,83	0,80
R_p (Ω)	113,677	219,869	384,278	2884,45	1288,8
Q_{inh} (μΩ^{-1}s^{n})	-	310	19090	32120	170
n_2	-	0,83	0,71	1,0	0,82
R_{po} (Ω)	-	371,858	1392,91	832,841	454,164
IE (%)		48,30	70,42	96,06	91,18

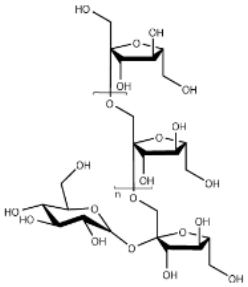
U protočnim uvjetima ispitivanja, dodatkom ekstrakta cvijeta vrkute, rezultati EIS pokazuju da dolazi do rasta Nyquistovih kapacitivnih polukrugova (slika 5-33). Također se može zaključiti da rastu i promjeri polukrugova s porastom koncentracije ekstrakta vrkute. Pri najvećoj ispitanoj koncentraciji ekstrakta cvijeta vrkute (6 g/L) dolazi do smanjenja promjera polukruga. Uzorak čelika u neinhibiranom sustavu pokazuje malu vrijednost otpora u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima. Iz Bodeovih dijagrama (slika 5-34) može se iščitati da povećanjem koncentracije inhibitora dolazi do porasta vrijednosti

faznog kuta i modula ukupne impedancije što ukazuje na to da se ekstrakt cvijeta vrkute i u protočnim uvjetima adsorbira na površinu čelika. To potvrđuju i podaci o otporu prijelazu naboja i kapacitetu dvosloja vidljivi u tablici 5-5 jer se s povećanjem koncentracije ekstrakta cvijeta vrkute povećava otpor prijelazu naboja a smanjuje vrijednost kapaciteta dvosloja što pokazuje da su se molekule ekstrakta adsorbirale na površinu čelika (Dehghani et al., 2020.). Vrijednosti otpora inhibitorskog filma treba uzeti s oprezom radi značajne ekstrapolacije podataka. Djelotvornost inhibitora raste s porastom koncentracije ekstrakta vrkute. Najveća djelotvornost postignuta je pri koncentraciji 5 g/L i iznosi 96,06 %, dok su rezultati Tafelove ekstrapolacije pokazali da je najveća djelotvornost od 92,57 % također postignuta pri koncentraciji 5 g/L.

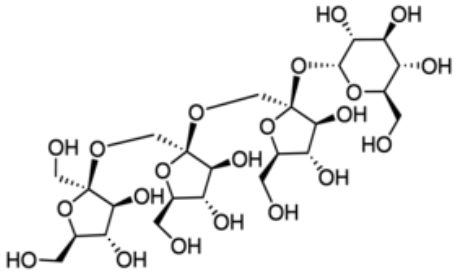
5.4. Ispitivanja ekstrakta korijena maslačka u stacionarnim uvjetima

U tablici 5-6 prikazane su neke aktivne komponente prisutne u ekstraktu korijena maslačka (Deyab i Guibal, 2020.).

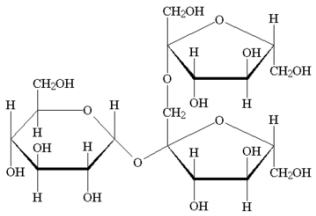
Tablica 5-6. Aktivne komponente prisutne u ekstraktu korijena maslačka



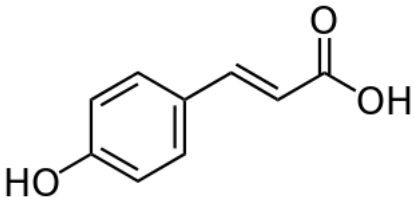
Inulin



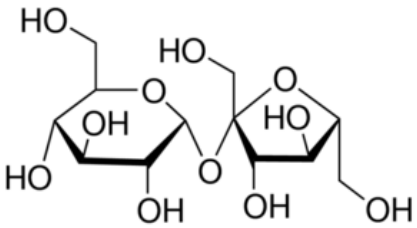
Nistoza



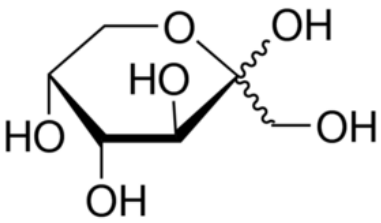
1-kestoza



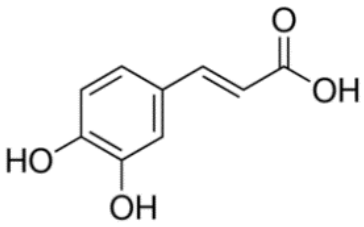
p-kumarinska kiselina



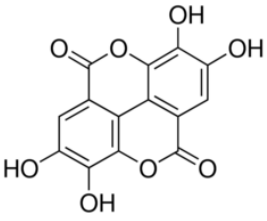
Saharoza



Fruktoza



Kofeinska kiselina

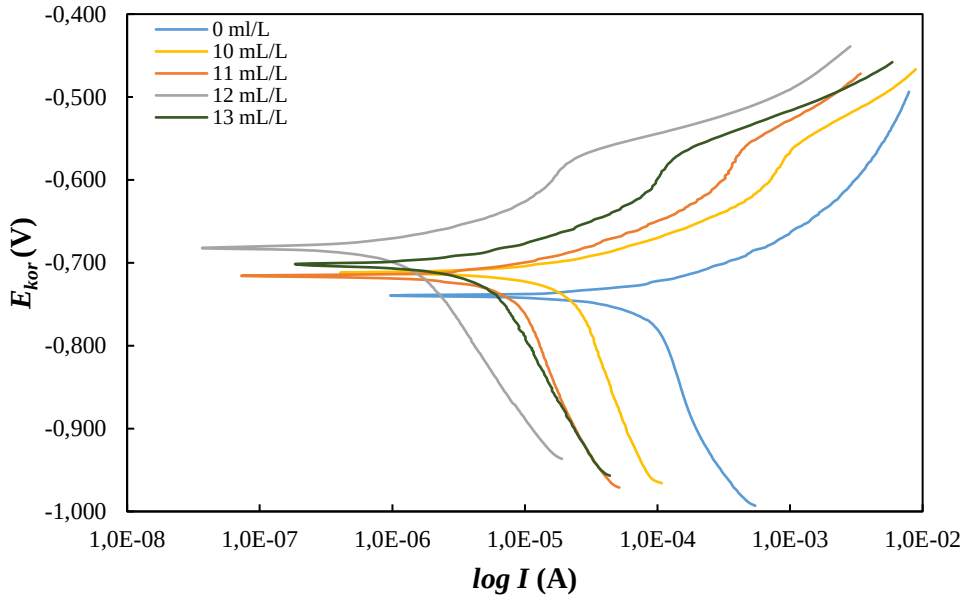


Elagična kiselina

Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom

Ekstrakt korijena maslačka je ispitan pri koncentracijama od 10 ml/L do 13 ml/L uz povećanje koncentracije za 1 ml/L.

Na slici 5-35 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka (10 – 13 ml/L). Elektrokemijski parametri određeni iz krivulja dani su u tablici 5-7.



Slika 5-35. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka

Tablica 5-7. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka

γ (ml/L)	0	10	11	12	13
E_{kor} (mV)	-741	-712	-716	-681	-703
j_{kor} (µA/cm^2)	97,627	23,240	7,788	1,594	5,431
$-\beta_k$ (V/dek)	0,517	0,438	0,358	0,261	0,297
β_a (V/dek)	0,065	0,062	0,057	0,065	0,066
v_{kor} (mm/god)	1,136	0,271	0,091	0,019	0,063
IE (%)	-	76,19	92,02	98,37	94,44

U prisutnosti ekstrakta, pri svim ispitanim koncentracijama, uočeno je potiskivanje katodnih i anodnih polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima korozijske struje, što upućuje na usporavanje anodnog i katodnog korozijskog procesa. Na anodnim krivuljama uočen je potencijal depasivacije na ≈575 mV, što upućuje na formiranje pasivnog filma na površini ispitanog čelika koji pri tom potencijalu gubi zaštitna svojstva (Amin et al., 2010.). S obzirom na pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima i na smanjenje nagiba katodnih pravaca može se zaključiti da ekstrakt korijena maslačka djeluje kao mješoviti tip inhibitora na koroziju ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u stacionarnim uvjetima, odnosno da usporava i anodnu i katodnu reakciju s prevladavajućim utjecajem na anodni proces.

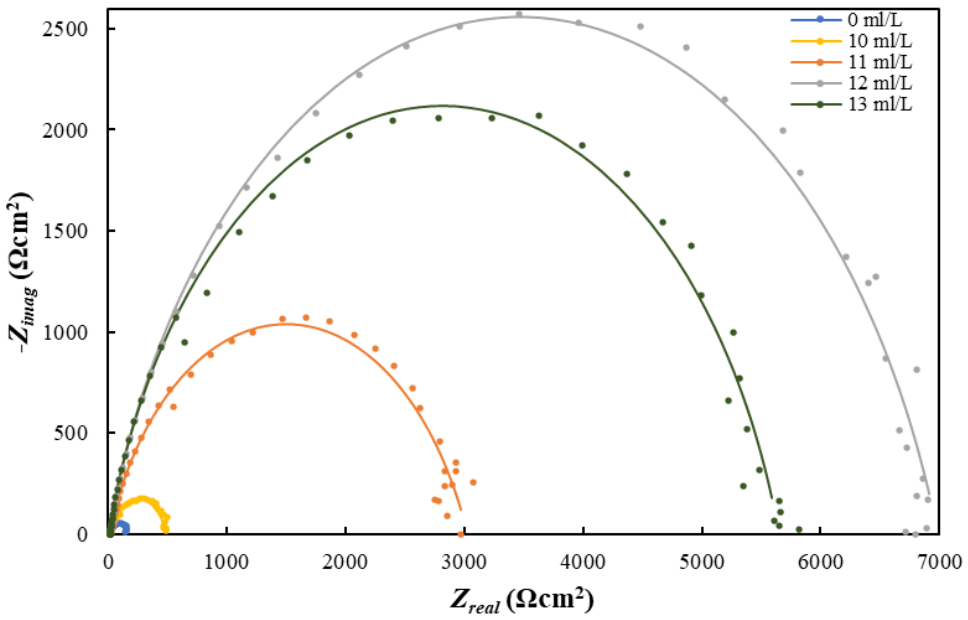
Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka dolazi do smanjenja korozijskih brzina. Iz tablice 5-7 je vidljivo da djelotvornosti inhibitora (IE) rastu s porastom koncentracije ekstrakta korijena maslačka što ukazuje na to da ekstrakt korijena maslačka štiti ugljični čelik od korozije u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2. Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka raste i zaštitno djelovanje ekstrakta te već pri koncentraciji 11 ml/L postiže djelotvornost veću od 90 %. Najveća djelotvornost od 98,37 % postignuta je pri koncentraciji ekstrakta 12 ml/L.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

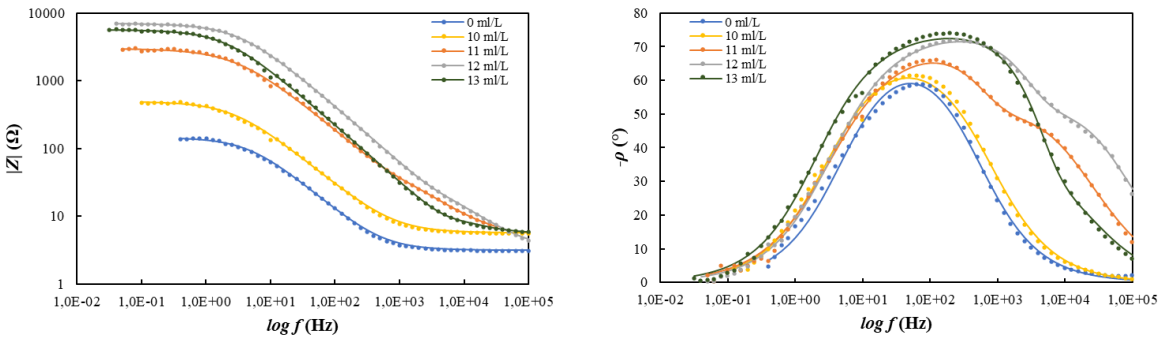
Za analizu eksperimentalnih podataka snimljenih na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka korištena su dva ekvivalentna električna kruga. Eksperimentalne podatke dobivene za neinhibirani sustav i sustav inhibiran s 10 ml/L ekstrakta korijena maslačka najbolje opisuje jednostavan ekvivalentan električni krug (slika 4-3).

Usklađivanje eksperimentalnih podatka, dobivenih za sustav inhibiran ekstraktom korijena maslačka (koncentracije ekstrakta 11 – 13 ml/L) s izračunatim podacima, najbolje opisuje ekvivalentni električni krug prikazan na slici 4-4.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka prikazani su na slici 5-36 i slici 5-37.



Slika 5-36. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka



Slika 5-37. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka

Rezultati usklađivanja eksperimentalnih podataka, snimljenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i s dodatkom ekstrakta korijena maslačka, s ekvivalentnim električnim krugovima (slike 4-3 i 4-4) uz pomoć programa ZMAN prikazani su u tablici 5-8. Djelotvornost ekstrakta izračunata je prema jednadžbi 2-15.

Tablica 5-8. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka

γ (ml/L)	0	10	11	12	13
R_{el} (Ω)	3,11538	5,61941	4,95954	3,2347	5,56338
Q_{dl} ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	410	210	34	12,2	22,3
n_1	0,83	0,80	0,74	0,78	0,81
R_p (Ω)	142,783	487,956	3022,56	6985,15	5650,19
Q_{inh} ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	-	-	2,23	0,816	0,263
n_2	-	-	0,98	0,99	1,15
R_{po} (Ω)	-	-	105,792	52,6924	15,4656
IE (%)		70,74	95,28	97,96	97,47

Prema rezultatima EIS vidljivo je da dolazi do povećanja promjera kapacitivnih Nyguistovih polukrugova dodatkom ekstrakta korijena maslačka (slika 5-34). Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka dolazi do značajnog porasta promjera krugova, sve do kritične koncentracije ekstrakta (12 ml/L), nakon čega dolazi do smanjena promjera polukrugova.

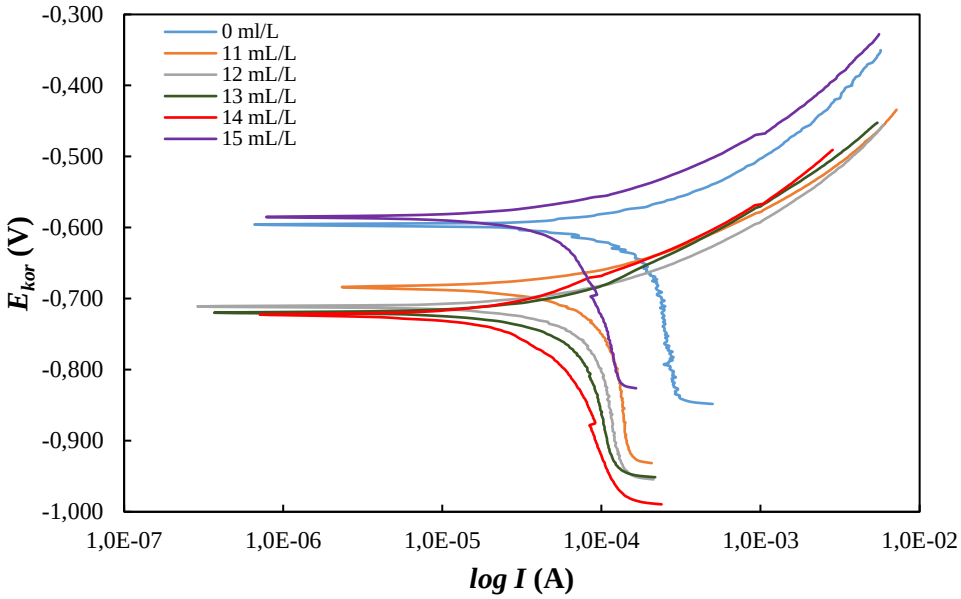
Također, iz Bodeovih dijagrama vidljivo je da dolazi do porasta modula ukupne impedancije i faznog kuta (slika 5-35) što ukazuje na adsorpciju ekstrakta korijena maslačka na površinu čelika. Iz tablice 5-8 je vidljivo da povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka dolazi do porasta otpora prijelazu naboja, što također potvrđuje da dolazi do adsorpcije molekula ekstrakta na površinu čelika (Tang et al., 2019.). Otpori elektrolita su za neinhibirani i inhibirani sustav relativno niskih vrijednosti, te se kreću između 3 i 5 Ω. Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka raste i njegova djelotvornost, pri čemu je maksimalna djelotvornost postignuta pri koncentraciji 12 ml/L, a iznosila je 97,96 %. Pri istoj koncentraciji (12 ml/L) postignuta je maksimalna djelotvornost od 98,37 % i metodom potenciodnimačke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom.

5.5. Ispitivanja ekstrakta korijena maslačka u protočnim uvjetima

Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom

Ekstrakt korijena maslačka u protočnim uvjetima ispitan je pri koncentracijama od 11 ml/L do 15 ml/L uz povećanje koncentracije za 1 ml/L.

Na slici 5-38 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka (11 – 15 ml/L). Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja dani su u tablici 5-9.



Slika 5-38. Polarizacijske krivulje snimljene na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka

Tablica 5-9. Elektrokemijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka

γ (ml/L)	**0**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**
E_{kor} (mV)	-599	-684	-710	-718	-724	-587
j_{kor} (µA/cm^2)	231,056	99,020	73,787	64,314	39,743	53,513
$-\beta_k$ (V/dek)	1,492	0,909	0,452	0,533	0,369	0,344
β_a (V/dek)	0,125	0,092	0,090	0,117	0,108	0,079
v_{kor} (mm/god)	2,689	1,152	0,859	0,749	0,463	0,623
***IE* (%)**	-	57,16	68,07	72,17	82,80	76,84

Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka došlo je i do promjene korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, osim pri koncentraciji 15 ml/L pri kojoj je došlo do pomaka prema pozitivnijim vrijednostima korozijskog potencijala. Iz tablice 5-9 je vidljivo da dolazi do promjene nagiba i anodnih i katodnih pravaca, odnosno povećanjem koncentracije

ekstrakta korijena maslačka dolazi do smanjenja nagiba anodnih i katodnih Tafelovih pravaca. S obzirom na pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima i na smanjenje nagiba anodnih i katodnih pravaca, može se zaključiti da ekstrakt korijena maslačka djeluje kao mješoviti tip inhibitora na koroziju ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima kao i u stacionarnim.

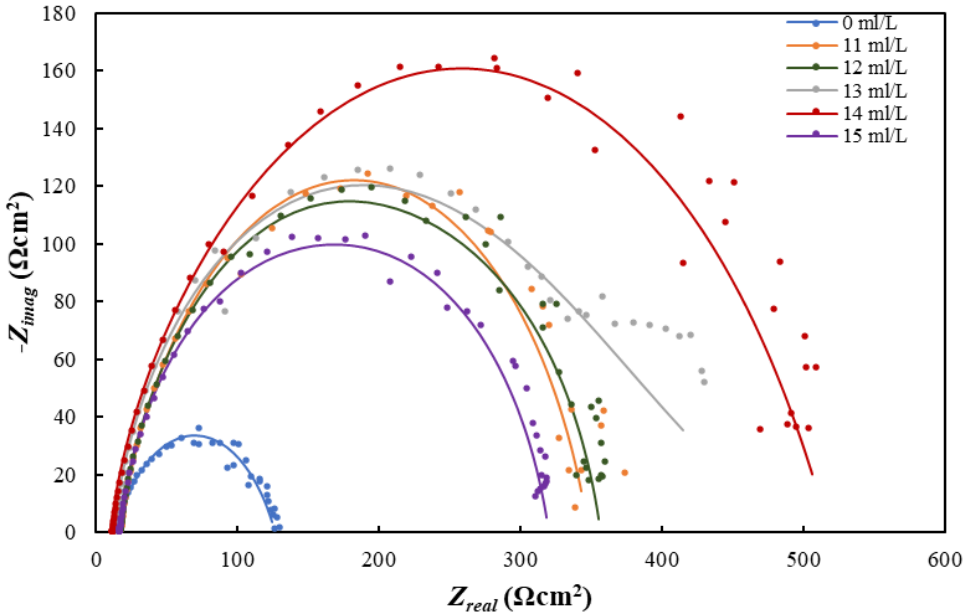
Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka dolazi do smanjenja korozijskih brzina. Iz tablice 5-9 je vidljivo da djelotvornosti inhibitora (IE) raste s porastom koncentracije ekstrakta korijena maslačka što ukazuje na to da ekstrakt korijena maslačka štiti ugljični čelik od korozije u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 i u protočnim uvjetima. Povećanjem koncentracije ekstrakta korijena maslačka raste i zaštitno djelovanje ekstrakta, pri čemu je, pri koncentraciji ekstrakta 14 ml/L, postignuta najveća djelotvornost koja je iznosila 82,80 %.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

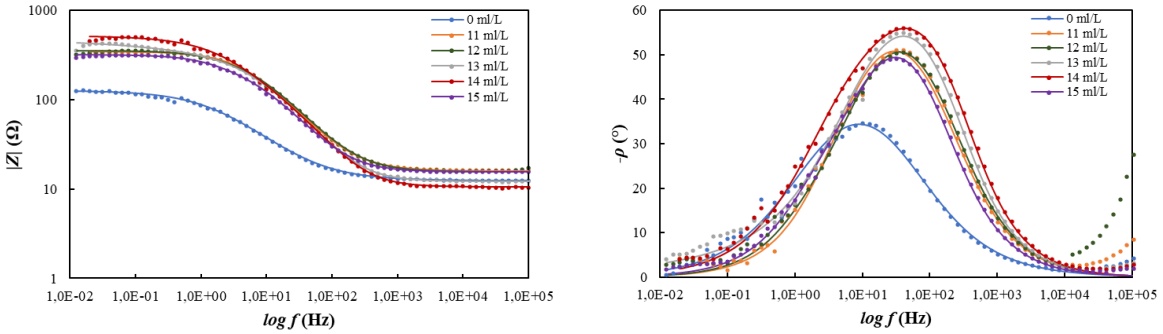
Za analizu eksperimentalnih podataka snimljenih na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima bez i u prisutnosti različitih koncentracija ekstrakta korijena maslačka korištena su dva električna kruga. Eksperimentalne podatke dobivene za neinhibirani sustav, kao i sustav inhibiran s 11 ml/L ekstrakta korijena maslačka najbolje opisuje jednostavan ekvivalentan električni krug (slika 4-3).

Usklađivanje eksperimentalnih podataka dobivenih za sustav inhibiran ekstraktom korijena maslačka (12 – 15 ml/L) s izračunatim podacima, najbolje opisuje ekvivalentni električni krug prikazan na slici 4-4.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka prikazani su na slici 5-39 i slici 5-40.



Slika 5-39. Nyquistov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka



Slika 5-40. Bodeov prikaz podataka snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka

Rezultati usklađivanja eksperimentalnih podataka snimljenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na ugljičnom čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka, s ekvivalentnim električnim krugovima (slike 4-3 i 4-4) uz pomoć programa ZMAN prikazani su u tablici 5-10. Djelotvornost ekstrakta izračunata je prema jednadžbi 2-15.

Tablica 5-10. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljenih na uzorku ugljičnog čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim uvjetima za različite koncentracije ekstrakta korijena maslačka

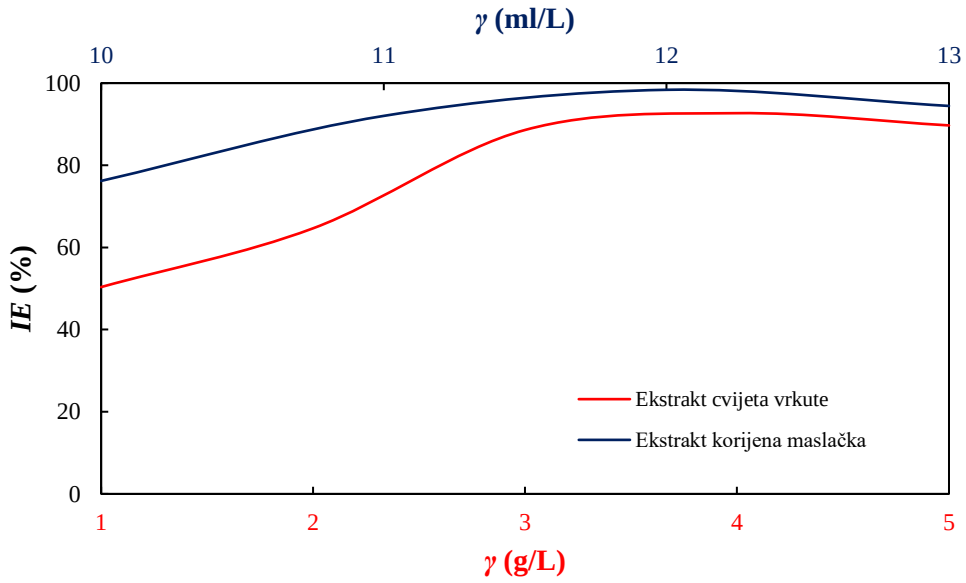
γ (ml/L)	0	11	12	13	14	15
R_{el} (Ω)	12,31	15,9346	12,2391	15,6101	10,4318	15,4299
Q_{dl} ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	1840	200	130	130	180	210
n_1	0,68	0,81	0,87	0,88	0,82	0,84
R_p (Ω)	113,677	331,431	340,738	471,101	508,159	304,607
Q_{inh} ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	-	-	610	220	48,3	120
n_2	-	-	0,32	0,61	0,89	0,80
R_{po} (Ω)	-	-	63,0261	220,942	2248,18	803,249
IE (%)		65,70	66,64	75,87	77,63	62,68

Iz rezultata EIS se može vidjeti da, dodatkom ekstrakta korijena maslačka u protočnim uvjetima, dolazi do povećanja promjera kapacitivnih polukrugova (slika 5-39). Pritom pri kritičnoj koncentraciji ekstrakta korijena maslačka (14 ml/L) dolazi do značajnijeg porasta promjera polukruga u odnosu na koncentracije ekstrakta 11, 12 i 13 ml/L, koje karakterizira slično ponašanje, odnosno manji promjeri polukrugova. Iz Bodeovih dijagrama (slika 5-40) se može iščitati da porastom koncentracije ekstrakta korijena maslačka dolazi do porasta vrijednosti faznog kuta i modula ukupne impedancije, a ujedno se iz tablice 5-10 može vidjeti da dolazi do porasta otpora prijelazu naboja i otpora pora inhibitorskog filma, te smanjenja vrijednosti kapaciteta dvosloja što ukazuje da se i u protočnim uvjetima ekstrakt korijena maslačka adsorbira na površinu čelika (Tang et al., 2019.). U protočnim uvjetima, porastom koncentracije ekstrakta korijena maslačka dolazi do porasta djelotvornosti inhibitora do koncentracije od 14 ml/L kada je postignuta maksimalna djelotvornost (77,63 %). U usporedbi s rezultatima dobivenima iz Tafelove ekstrapolacije, podaci dobiveni iz elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju približno jednaku djelotvornost za sve koncentracije, ali obje metode potvrđuju da je ekstrakt korijena maslačka djelotvoran inhibitor korozije čelika i u protočnim uvjetima te da postiže maksimalnu djelotvornost (82,80 %, odnosno 77,63 %) pri koncentraciji 14 ml/L.

5.6. Usporedba djelotvornosti ekstrakata cvijeta vrkute i korijena maslačka u stacionarnim i dinamičkim uvjetima

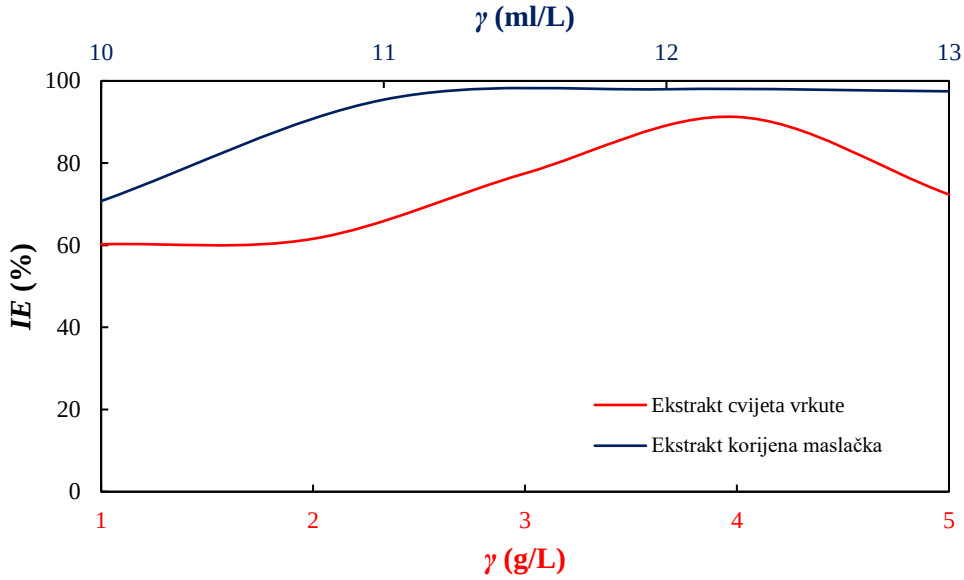
Na temelju svih provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata uspoređene su djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i ekstrakta korijena maslačka. Usporedba je rađena za iste uvjete ispitivanja i rezultate dobivene istom metodom ispitivanja.

Slika 5-41 prikazuje usporedbu djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i korijena maslačka dobivenih snimanjem polarizacijskih krivulja na čeliku u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez i u prisutnosti različitih koncentracija ispitivanih ekstrakata u stacionarnim uvjetima.



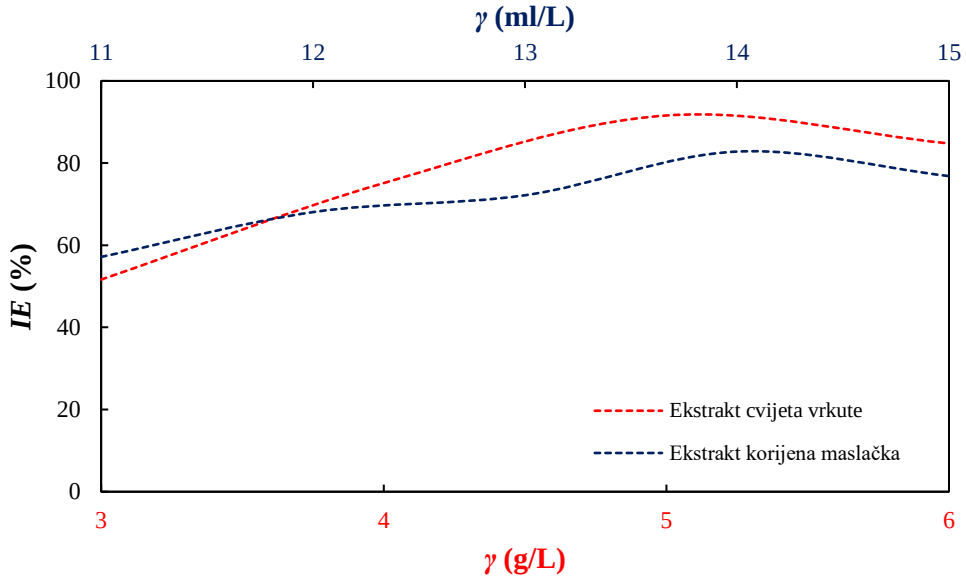
Slika 5-41. Usporedba djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom u stacionarnim uvjetima

Iz slike 5-41 je vidljivo da su oba ekstrakta djelotvorni inhibitori korozije čelika u stacionarnim uvjetima u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 no kada ih se uspoređuje, ekstrakt korijena maslačka se pokazao djelotvornijim inhibitorom korozije prema rezultatima dobivenima iz snimljenih polarizacijskih krivulja. Slika 5-42 prikazuje usporedbu djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i korijena maslačka dobivenih mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Na temelju rezultata EIS metode očito je da ekstrakt korijena maslačka ima veću djelotvornost u stacionarnim uvjetima od ekstrakta cvijeta vrkute.

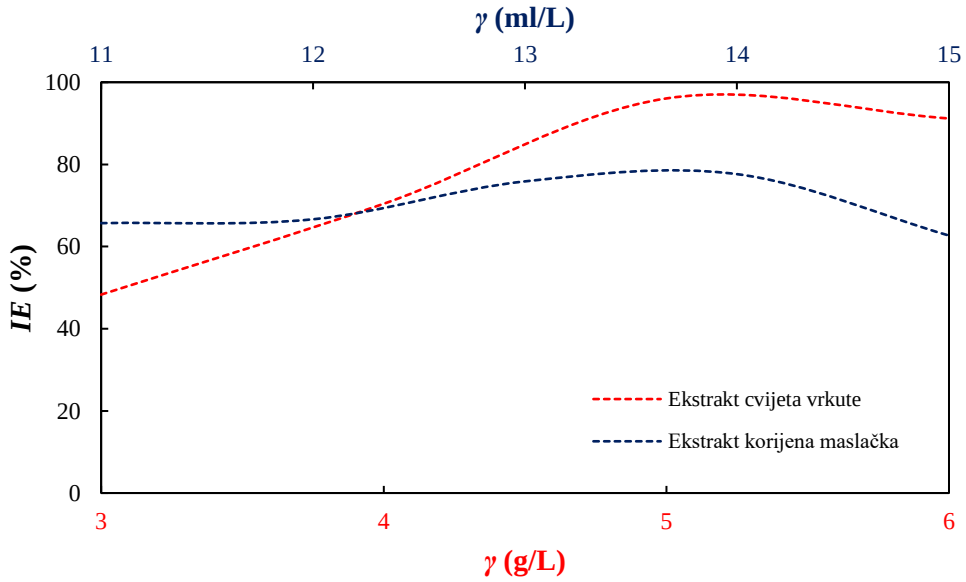


Slika 5-42. Usporedba djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u stacionarnim uvjetima

Na slikama 5-43 i 5-44 prikazane su usporedbe djelotvornosti ekstrakta cvijeta vrkute i ekstrakta korijena maslačka u protočnim uvjetima, dobivenih metodama polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom i EIS. U protočnim uvjetima ekstrakt cvijeta vrkute pokazao se djelotvornijim za obje primijenjene elektrokemijske metode ispitivanja (slika 5-43 i 5-44).

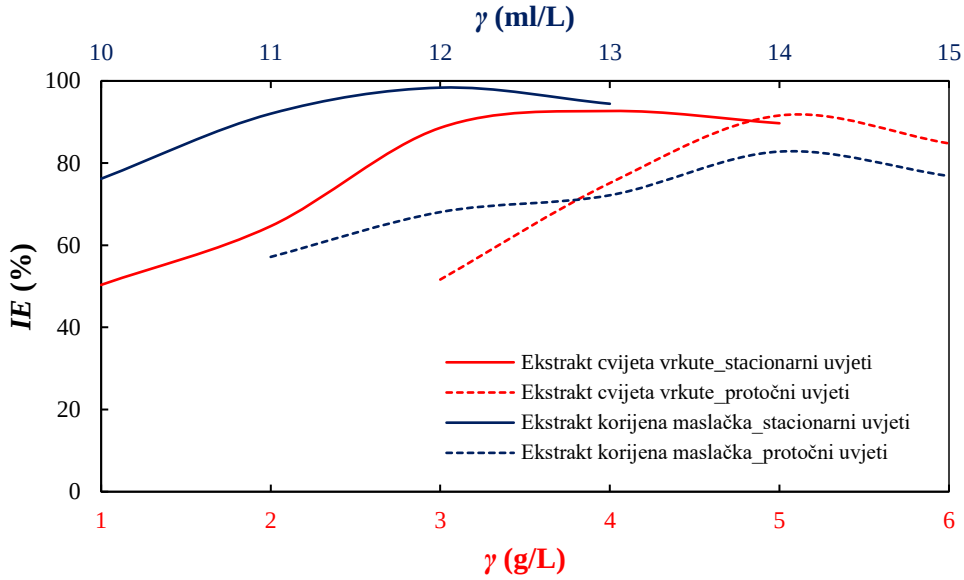


Slika 5-43. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom u protočnim uvjetima

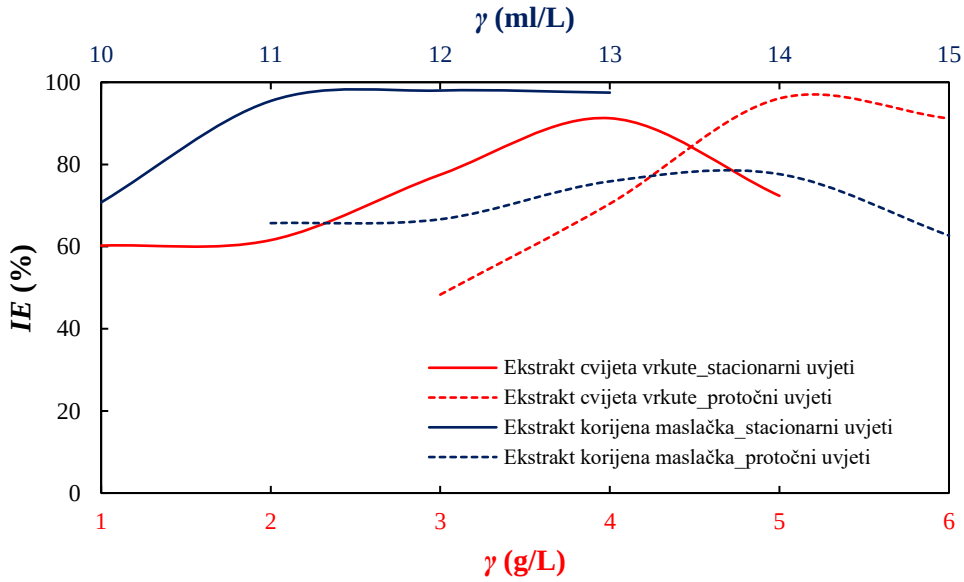


Slika 5-44. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u protočnim uvjetima

Radi lakše interpretacije dobivenih rezultata ispitivanja na sljedećim slikama (slika 5-45 i slika 5-46) prikazane su djelotvornosti dobivene metodama potenciodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom i EIS, ali i za stacionarne i protočne uvjete, kako bi se za potencijalnu primjenu pojednostavio odabir ekstrakta ovisno o danim uvjetima.



Slika 5-45. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom



Slika 5-46. Usporedba djelotvornosti ekstrakta vrkute i ekstrakta korijena maslačka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

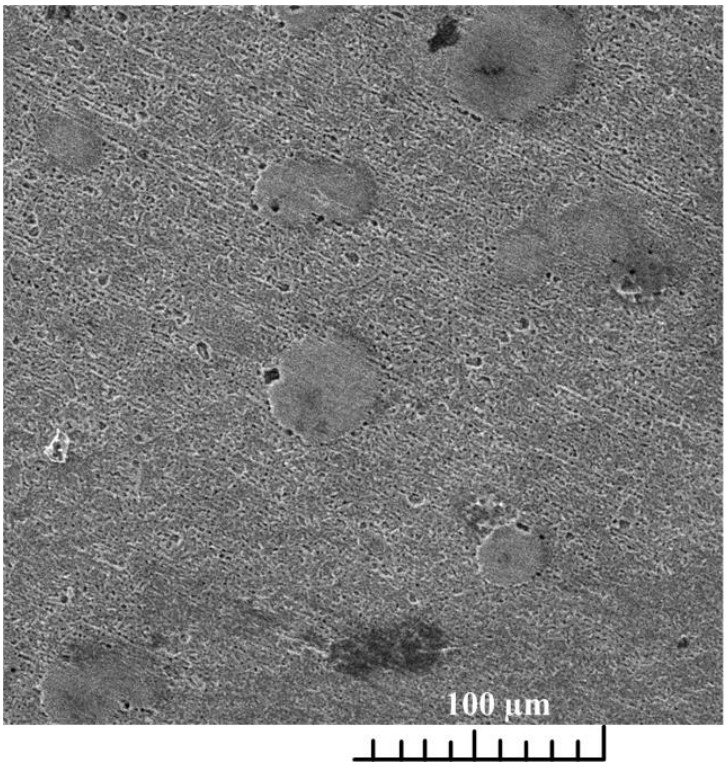
Iz slika 5-45 i 5-46 vidljivo je da bi za odabir ekstrakta kao inhibitora korozije ugljičnog čelika u slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u stacionarnim uvjetima bolji izbor bio ekstrakt korijena maslačka. Međutim, u protočnim uvjetima, ekstrakt cvijeta vrkute se pokazao djelotvornijim pa

bi on bio bolji izbor kao inhibitor korozije ugljičnog čelika u slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u protočnim (realnim) uvjetima.

5.7. SEM analiza

Sustav bez inhibitora

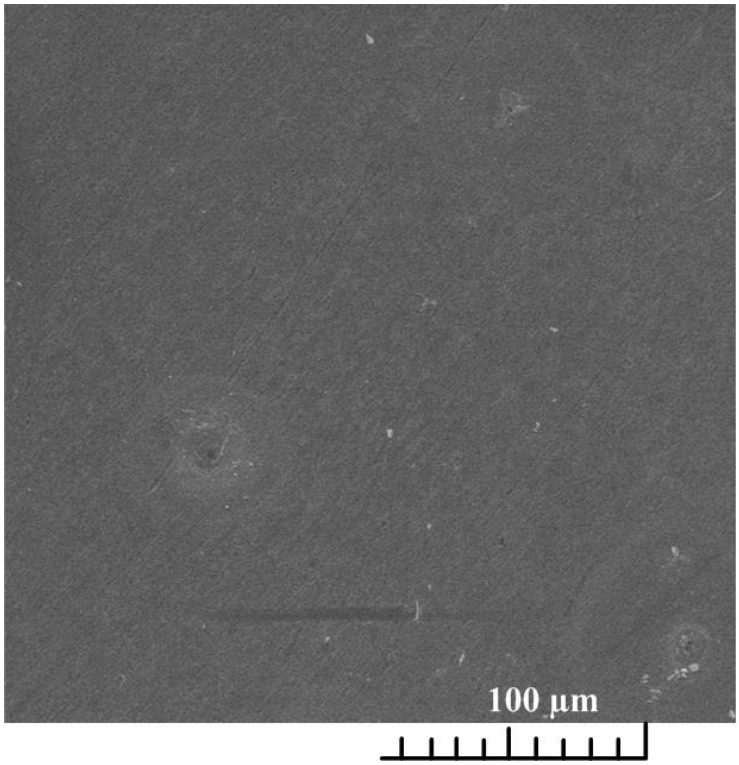
SEM analiza uzorka ugljičnog čelika u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 za neinhibirani sustav prikazana je na slici 5-47. Na slici se vidi da se na površini ugljičnog čelika počinju stvarati korozijski produkti. Prema rezultatima dosad povedenih ispitivanja u uvjetima analognim uvjetima ispitivanja provedenih u okviru ovog doktorskog rada ti bi stvoreni korozijski produkti mogli biti željezov karbonat ($FeCO_3$), željezov karbid (Fe_3C) i oksidi željeza (Kinsella et al., 1998).



Slika 5-47. SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2

Vrkuta

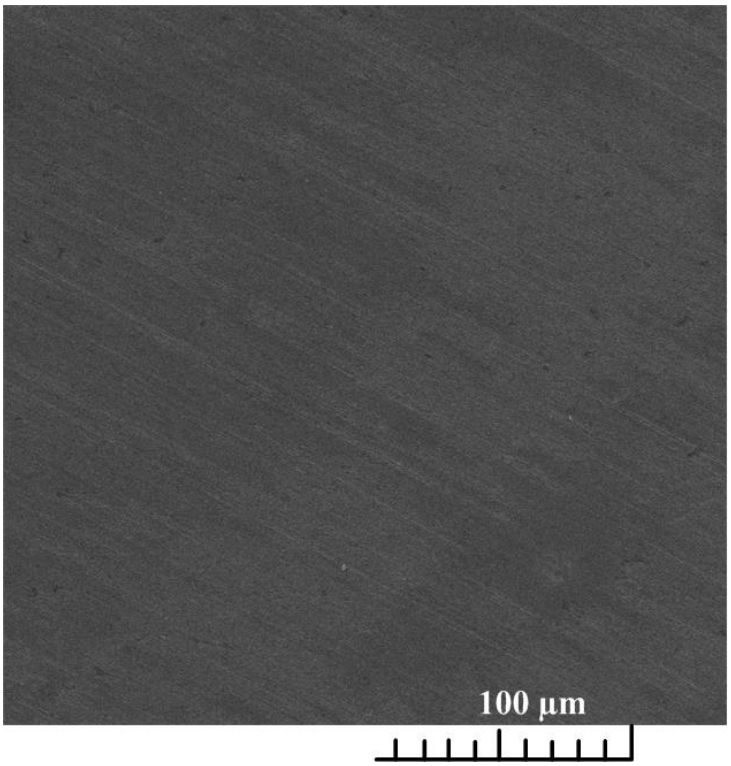
SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 4 g/L ekstrakta dana je na slici 5-48. Za razliku od grublje i nepravilne površine čelika u neinhibiranom sustavu, površina ugljičnog čelika u prisutnosti ekstrakta cvijeta vrkute je glatka i jednolika što se pripisuje adsorpciji inhibitora na površinu ugljičnog čelika.



Slika 5-48. SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 4 g/L ekstrakta cvijeta vrkute

Maslačak

Na slici 5-49 prikazana je SEM snimka površine ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta korijena maslačka. Iz SEM snimke površine uzorka ugljičnog čelika u prisutnosti ekstrakta korijena maslačka, vidljivo je da je na površini čelika stvoren kompaktni zaštitni inhibitorski sloj.

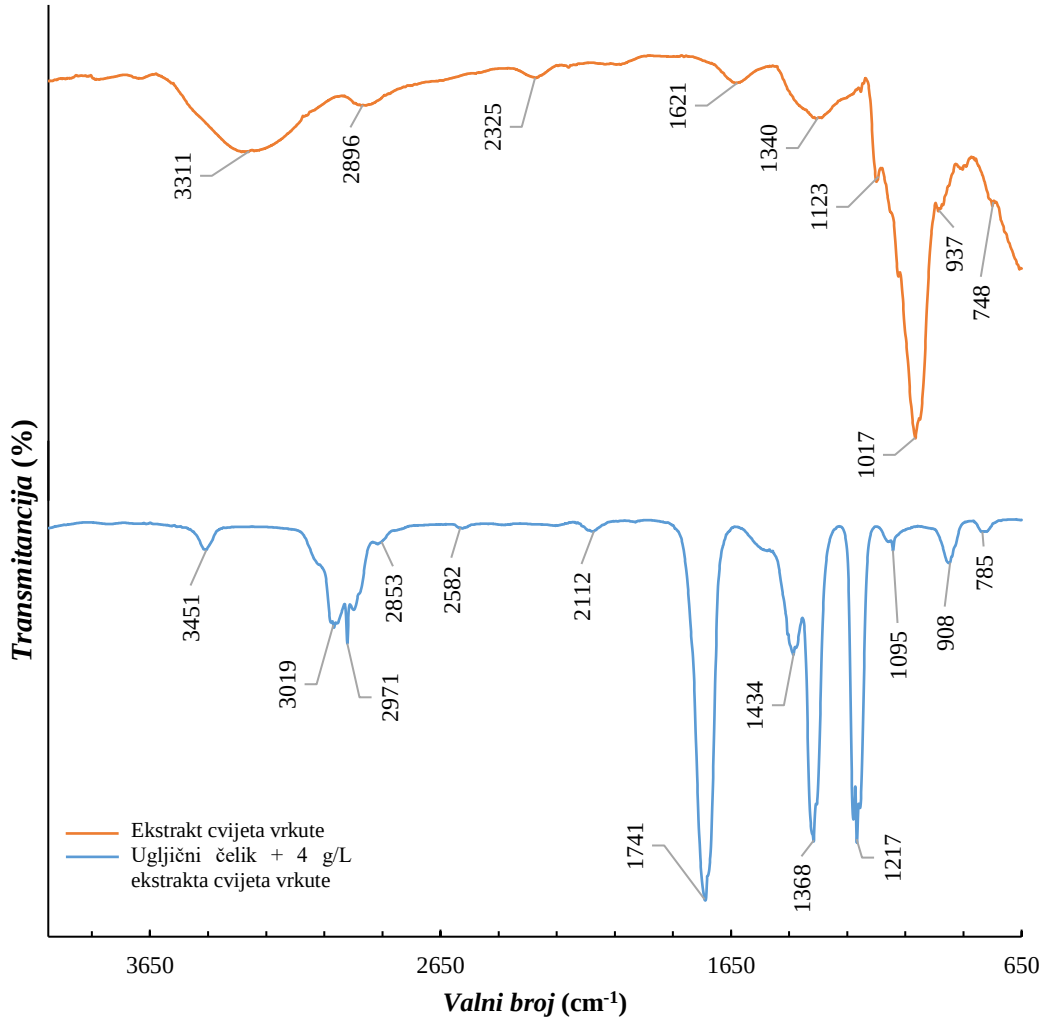


Slika 5-49. SEM snimka površine uzorka ugljičnog čelika snimljena nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta korijena maslačka

5.8. FTIR analiza

Vrkuta

Snimljeni FTIR spektri ekstrakta cvijeta vrkute i adsorbiranog filma na površini ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 4 g/L ekstrakta prikazani su na slici 5-50.



Slika 5-50. FTIR spektri ekstrakta cvijeta vrkute i površine ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 4 g/L ekstrakta

Iz slike 5-50 usporedbom FTIR spektara čistog ekstrakata cvijeta vrkute i površinskog filma na ugljičnom čeliku nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 uz dodatak 4 g/L ekstrakta cvijeta vrkute, vidljivo je da dolazi do adsorpcije ekstrakta cvijeta vrkute na površinu ugljičnog čelika.

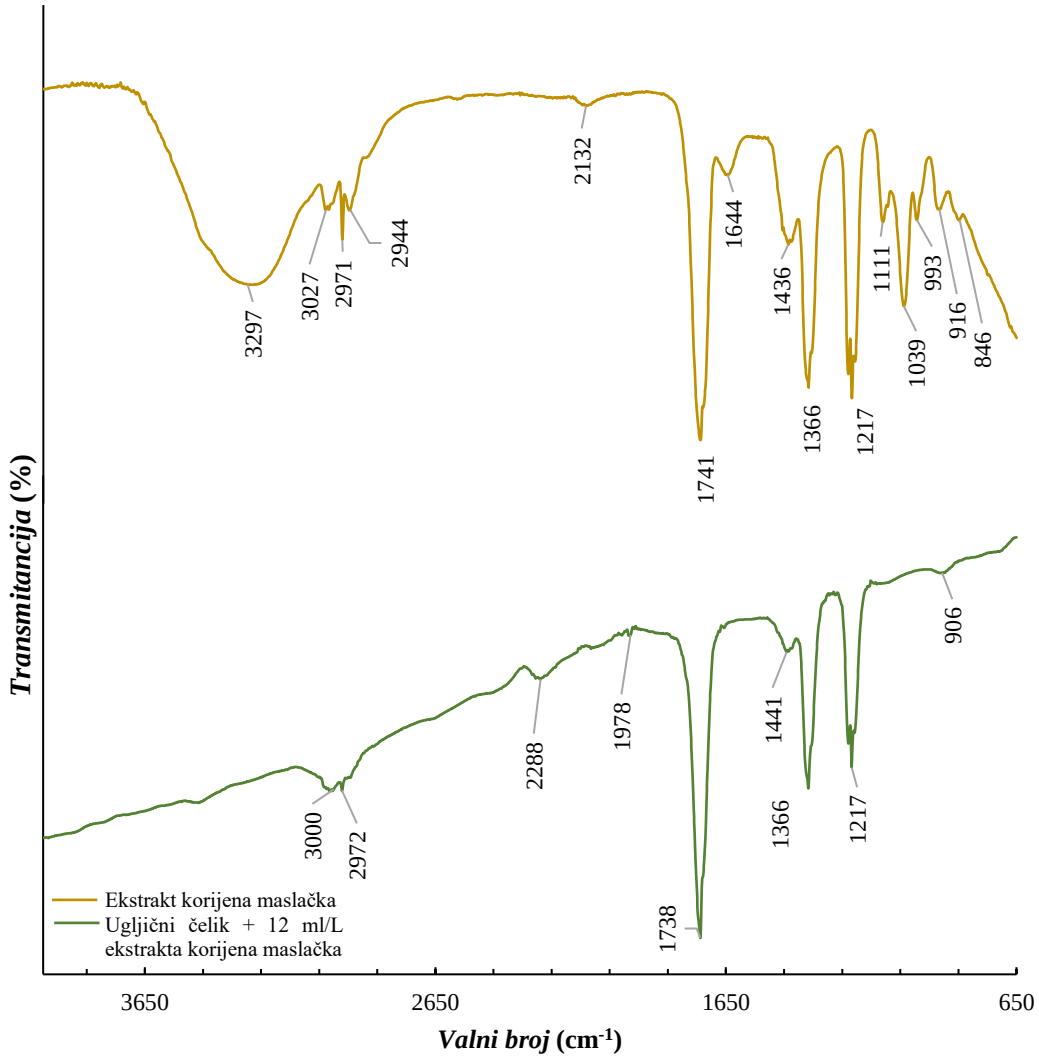
U ekstraktu cvijeta vrkute, prema FTIR spektru, vidljivo je da su dominantno prisutne C-N, grupe (IR vrpca na 1017 cm^{-1}), a uz njih ističu se C-C (1340 cm^{-1}) i O-H grupe (3311 cm^{-1}). No, prema FTIR spektru površinskog filma, uočena je prisutnost vibracija grupa koje nisu uočene na spektru čistog ekstrakta cvijeta vrkute, a na spektru površinskog filma postaju izražene. Ekstrakt cvijeta vrkute se adsorbirao na površinu putem C-N (1217 cm^{-1}), C-C (1368 cm^{-1}), C=O (1741 cm^{-1}) te C-H grupa (2971 – 3019 cm^{-1}) (Pavia et al., 2015.).

Heteroatomi N i O sadrže nesparene elektronske parove, što omogućuje aktivnim komponentama sadržanim u ekstraktu stvaranje koordinativnog tipa veze s metalnim površinama. Ti heteroatomi mogu proći protonaciju/deprotonizaciju ovisno o pH vrijednosti korozivnog elektrolita i olakšati adsorpciju inhibitora putem elektrostatske interakcije. Heterociklički prsten koji sadrži oblak π-elektrona može se adsorbirati planarno čime se omogućuje interakcija najveće površine. Osim toga, prisutnost polarnih funkcionalnih skupina koje privlače ili doniraju elektrone također doprinose adsorpciji ekstrakta na površinu metala (Quraishi et al., 2021.)

Rezultatima FTIR-a potvrđena je adsorpcija ekstrakta cvijeta vrkute na površinu ugljičnog čelika, što je prethodno bilo dokazano i elektrokemijskim metodama.

Maslačak

Na slici 5-51 prikazani su snimljeni FTIR spektri ekstrakta korijena maslačka i adsorbiranog filma na površini ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta.



Slika 5-51. FTIR spektri ekstrakta korijena maslačka i površine ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta

Usporedbom FTIR spektara čistog ekstrakta korijena maslačka i površinskog filma na uzorku ugljičnog čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 uz dodatak 12 ml/L ekstrakta korijena maslačka (slika 5-54) vidljivo je da dolazi do adsorpcije ekstrakta na površinu čelika.

IR vrpca na 1217 cm^{-1} odgovara C-N vibracijama, valnom broju 1366 cm^{-1} odgovara C-C vibracija i vrpca na 1741 cm^{-1} odgovara C=O vibraciji i te tri grupe dominiraju u ekstraktu. Uz njih još se ističu i C-O (1039 cm^{-1}), C-H (2944 – 3027 cm^{-1}) i O-H grupe (3297 cm^{-1}). FTIR spektri površinskog filma na ugljičnom čelika nakon 4 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 12 ml/L ekstrakta, u usporedbi s FTIR spektrom ekstrakta korijena maslačka pokazuju iste dominantne grupe, pri čemu se posebice istaknula C=O grupa, što

upućuje na vezanje spojeva ekstrakta korijena maslačka na površinu ugljičnog čelika preko navedenih grupa aktivnih komponenti.

Rezultatima FTIR-a potvrđena je adsorpcija ekstrakta korijena maslačka na površinu ugljičnog čelika, što je prethodno bilo dokazano i elektrokemijskim metodama.

5.9. Ispitivanja toksičnosti i biorazgradivosti

U tablici 5-11 dana su kemijska svojstva i toksičnost ekstrakta cvijeta vrkute, ekstrakta korijena maslačka i konvencionalnog inhibitora koji se primijenjuje za zaštitu cjevovoda od korozije u INA d.d..

Tablica 5-11. Kemijska svojstva i toksičnost ekstrakta cvijeta vrkute, ekstrakta korijena maslačka i konvencionalnog inhibitora

Parametar	**Ekstrakt cvijeta vrkute (γ= 4 g/L)**	**Ekstrakt korijena maslačka (γ= 12 ml/L)**	**Konvencionalni inhibitor (γ= 0,02 ml/L)**
BPK_5 / mgO_2/L	4 209	10 359	145
KPK / mgO_2/L	4 363	10 790	289
BPK_5/KPK / -	0,96	0,96	0,50
EC_{50} / %	5,17	42,07	15,64
TU / %	19,34	2,38	6,39

Vrijednosti KPK ekstrakata cvijeta vrkute i korijena maslačka ukazuju na visoku koncentraciju organske tvari u samim ekstraktima. Omjer BPK_5 i KPK je približno jednak 1 za oba ispitana ekstrakta što ukazuje na visoku biorazgradivost ispitanih ekstrakta. Za razliku od njih, omjer BKP_5 i KPK za konvencionalni inhibitor je 0,5, što ukazuje na bitno manju biorazgradivost. U slučaju takve vrijednosti omjera (0,5), treba voditi računa i o vrijednosti toksičnosti inhibitora.

Toksičnost ekstrakta cvijeta vrkute iznosi 19,34 %, toksičnost ekstrakta korijena maslačka 2,38 %, a toksičnost konvencionalnog inhibitora 6,39 %. S obzirom na podjelu u kategorije prema vrijednosti jedinice toksičnosti (slika 2-33), sva tri ispitana uzorka spadaju u kategoriju toksičnih inhibitora, pri čemu je vrijednosti toksičnosti potrebno promatrati u okviru

primijenjenih koncentracija. Visoke vrijednosti toksičnosti za ekstrakt cvijeta vrkute posljedica su primijenjene visoke koncentracije navedenog ekstrakta. U slučaju propuštanja cjevovoda i izljeva sadržaja u okoliš, biljni ekstrakti bi se, bez obzira na visoku koncentraciju i vrijednost toksičnosti, u potpunosti razgradili. Za razliku od njih, konvencionalni inhibitor, pri izrazito niskoj koncentraciji, bi ostao dulje prisutan u okolišu i negativno djelovao na njega bez obzira na vrijednost toksičnosti.

6. ZAKLJUČAK

Korozija u naftnoj industriji predstavlja veliki problem koji se u svijetu, pa tako i u Republici Hrvatskoj, ublažava, između ostalog, i primjenom inhibitora korozije. Kako su konvencionalni inhibitori štetni po okoliš nastoje se zamijeniti jednako učinkovitim, manje toksičnim i biorazgradivim tzv. zelenim inhibitorima. Cilj ovog doktorskog rada je naći ekstrakt biljke koji bi bio učinkovit i ekološki prihvatljiv inhibitor korozije. Za provođenje laboratorijskih ispitivanja odabrane su biljke karakteristične za naše podneblje, a ispitivani su ekstrakti tih biljaka koji su komercijalno dostupni.

U prvoj, selekcijskoj fazi istraživanja, provedena su elektrokemijska mjerenja (potenciodinamička metoda s Tafelovom ekstrapolacijom) u stacionarnim uvjetima u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 uz dodatak različitih koncentracija biljnih ekstrakata sa svrhom određivanja inhibitorske djelotvornosti deset ekstrakata biljaka koje rastu na području Republike Hrvatske. Temeljem preliminarnih istraživanja za nastavak laboratorijskih ispitivanja odabrana su dva biljna ekstrakta s najvećim postignutim inhibitorskim djelotvornostima – ekstrakt cvijeta vrkute (92,12 %) i ekstrakt korijena maslačka (95,07 %).

Ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka, odabrani za nastavak ispitivanja, ispitani su u stacionarnim i protočnim uvjetima potenciodinamičkom metodom s Tafelovom ekstrapolacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Oba biljna ekstrakta pokazala su se kao djelotvorni inhibitori korozije i u stacionarnim uvjetima i u protočnim uvjetima. U stacionarnim uvjetima u usporedbi s ekstraktom cvijeta vrkute (*IE*= 92,68 %), s ekstraktom korijena maslačka postignuta je veća djelotvornost *IE*= 98,37 %. No, u protočnim uvjetima, s ekstraktom korijena maslačka nije postignuta djelotvornost veća od 90 %, dok je postignuta djelotvornost s ekstraktom cvijeta vrkute gotovo jednaka djelotvornosti u stacionarnim uvjetima (*IE*= 91,59 %). Oba ekstrakta pokazala su se kao mješoviti tip korozijskih inhibitora. SEM snimke uzoraka ugljičnog čelika snimljene u inhibiranom sustavu pokazuju jednolike površine ugljičnog čelika u odnosu na SEM snimku uzorka snimljenog u neinhibiranom sustavu, što ukazuje na adsorpciju ekstrakata na površinu čelika. Time su potvrđeni rezultati dobiveni elektrokemijskim metodama. Na temelju usporedbe snimljenih FTIR spektara čistih biljnih ekstrakta i površine uzoraka ugljičnih čelika snimljenih nakon izlaganja inhibiranim sustavima, može se zaključiti da se ekstrakti adorbiraju preko dominantnih i manje dominantnih grupa aktivnih komponenata prisutnih u ekstraktima. Ekstrakt cvijeta vrkute se adsorbirao na površinu putem C-N (IR vrpca na 1217 cm^{-1}), C-C

(1368 cm^{-1}), C=O (1741 cm^{-1}) te C-H grupa (2971 – 3019 cm^{-1}). Ekstrakt korijena maslačka vezao se na površinu preko C-N (IR vrpca na 1217 cm^{-1}), C-C (1366 cm^{-1}) i C=O grupa (1738 cm^{-1}).

U posljednjoj fazi ispitivanja, ispitana je biorazgradivost i toksičnost ekstrakata cvijeta vrkute i korijena maslačka te je napravljena usporedba tih svojstava s konvencionalnim inhibitorom. Biljni ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka gotovo su u potpunosti biorazgradivi (0,96 oba). U usporedbi s biljnim ekstraktima, konvencionalni inhibitor nije biorazgradiv (0,5). Toksičnost ekstrakta korijena maslačka je 2,38 % što ga čini najmanje toksičnim inhibitorom u odnosu na ekstrakt cvijeta vrkute (19,34 %) i konvencionalni inhibitor (6,39 %). Iako prema kategorizaciji toksičnosti, sva tri ekstrakta pripadaju istoj kategoriji, visoka vrijednost toksičnosti biljnih ekstrakta pripisuje se velikom sadržaju organske tvari u samim ekstraktima, odnosno, potrebnoj visokoj koncentraciji ekstrakta za postizanje maksimalne djelotvornosti. Stoga bi u budućnosti trebalo istražiti utjecaj svih ekstrakata na tlo odnosno organizme u tlu.

Iz provedenih laboratorijskih ispitivanja i analize dobivenih rezultata proizlaze sljedeći znanstveni doprinosi:

- Biljni ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka djelotvorni su inhibitori korozije ugljičnih čelika u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u stacionarnim i protočnim uvjetima;
- Biljni ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka ponašaju se kao mješoviti inhibitori korozije ugljičnog čelika;
- Biljni ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka gotovo su u potpunosti biorazgradivi;
- Biljni ekstrakti cvijeta vrkute i korijena maslačka potencijalno se mogu primijeniti kao inhibitori korozije ugljičnog čelika u proizvodno-transportnim sustavima ugljikovodika na poljima u Republici Hrvatskoj.

Od tri postavljene hipoteze, u okviru doktorskog rada, prva hipoteza je u potpunosti potvrđena s obzirom da su s ekstraktom cvijeta vrkute u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 postignute djelotvornosti iznad 90 % za stacionarne i protočne uvjete, a s ekstraktom korijena maslačka u simuliranoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 postignute djelotvornosti iznad 90 % za stacionarne te iznad 80 % za protočne uvjete.

Druga postavljena hipoteza je također potvrđena s obzirom da su ekstrakt cvijeta vrkute i ekstrakt korijena maslačka ispitani kao inhibitori korozije ugljičnog čelika koji se koristi u proizvodno-transportnom sustavu naftnih polja u Hrvatskoj, te su se pokazali kao djelotvorni inhibitori korozije.

Treća postavljena hipoteza samo je djelomično potvrđena, jer iako su u potpunosti biorazgradivi, zbog velikog udjela organske tvari oba ekstrakta spadaju u skupinu toksičnih inhibitora, što zahtijeva dodatna istraživanja u smislu djelovanja organske tvari ekstrakata na tlo.

7. LITERATURA

1. ABDALLAH, M., EL-ETRE, A.Y., KAMAR, E.M., EID, S., 2020., *Licorice root extract as corrosion inhibitor for tin in sodium chloride solutions*, Journal of Basic and Environmental Sciences, 7 (2020), str.191-194
2. AHMED, R.K., ZHANG, S., 2019., *Alchemilla Vulgaris Extract as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Hydrochloric Acid*, International Journal of Electrochemical Science, 14, str. 10657-10669
3. AL-JANABI, Y.T., 2020., *An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry: Upstream, Midstream, and Downstream Sectors*, U. Saji, V.S., Umoren, S.A., ur., Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry, Wiley&Sons, str. 3-40
4. AL-MOGHRABI, R.S., ABDEL-GABER, A.M., RAHAL, H.T., 2018., *A comparative study on the inhibitive effect of Crataegus oxyacantha and Prunus avium plant leaf extracts on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*, International Journal of Industrial Chemistry 9, str.255–263
5. ALIBAKHSHI, E., RAMEZANZADEH, M., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B., MAHDAVIAN, M., MOTAMEDI, M. 2018a., *Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study*, Journal of Molecular Liquids, 255, str.185–198. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.144
6. ALIBAKHSHI, E., RAMEZANZADEH, M., HADDADI, S.A., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B., MAHDAVIAN, M., 2018b., *Persian Liquorice* extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution, Journal of Cleaner Production, 210, str. 660-670
7. ALVARADO V., MANRIQUE E., 2010., *Enhanced Oil Recovery*, Gulf Professional Publishing, Elsevier, 187 str.
8. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION, 2005., *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*; Port City Press: Baltimore, MD, USA
9. AMIN, M.A., KHALED, K.F., FADL-ALLAH, S.A., 2010., *Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – Experimental and theoretical studies*, Corrosion Science 52 (2010) str. 140-151

10. ANSI/NACE, 2015., MR0175/ISO 15156-2015-SG, *Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H_2S – containing environments in oil and gas production*, NACE International
11. ARIBO, S., OLUSEGUN, S.J., IBHADIYI, L.J., OYETUNJI, A., FOLORUNSO, D.O., 2017., *Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment*, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 24, str. 34-38
12. ASHASSI-SORKHABI, H., MIRZAEE, S., ROSTAMIKIA, T., BAGHERI, R., 2015., *Pomegranate (Punica granatum) Peel Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution*, International Journal of Corrosion, 2015:197587, 6 str.
13. BARBOUCHI, M., BENZIDIA, B., AOUIDATE, A., GHALEB, A., EL IDRISSI, M., CHOUKRAD, M., 2020., *Theoretical modeling and experimental studies of Terebinth extracts as green corrosion inhibitor for iron in 3 % NaCl medium*, Journal of King Saud University – Science, 32(7), str. 2995-3004
14. BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., KHAYATKASHANI, M., SOLTANI, N., 2012., *Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents*, Materials Chemistry and Physics, 131(3), str. 621–633. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.10
15. BENDAHOU, M., BENABDELLAH, M., HAMMOUTI, B., 2006., *A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel*, Pigment & Resin Technology, Volume 35, Number 2, str. 95-100
16. BHARDWAJ, A., 2020., *Fundamentals of Corrosion and Corrosion Control in Oil and Gas Sectors*, U: SAJI, V.S., UMOREN, S.A., ur., Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, str. 41-76
17. BOROJA, T., MIHAILOVIĆ, V., KATANIĆ, J., PAN, S.-P., NIKLES, S., IMBIMBO, P., BAUER, R., 2018., *The biological activities of roots and aerial parts of Alchemilla vulgaris L.*, South African Journal of Botany, 116, str. 175–184.
18. BOUAMMALI, H., OUSSLIM, A., BEKKOUCH, K., BOUAMMALI, B., AOUNITI, A., AL-DEYAB, S.S., JAMA, C., BENTISS, F., HAMMOUTI, B., 2013., *The Anti-Corrosion Behavior of Lavandula dentata Aqueous Extract on Mild Steel in 1M HCl*, International Journal of Electrochemical Science, 8, str. 6005-6013
19. BOUKAMP, B.A.: *Equvalent Circuit*, University of Twente, Netherlands, 1988/1989

20. BOZORG, M., FARAHANI, T.S., NESHATI, J., CHAGHAZARDI, Z., ZIARANI, G.M., 2014., *Myrtus Communis as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Sulfuric Acid*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 4295-4303
21. BRUG, G.J. VAN DEN EEDEN, A.L.G. SLUYTERS-REHBACH, M. SLUYTERS, J.H., 1984., *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275–279.
22. BURKLE, D., DE MOTTE, R., TALEB, W., KLEPPE, A., COMYN, T., VARGAS, S.M., NEVILLE, A., BARKER, R., 2017., *In situ SR-XRD study of $FeCO_3$ precipitation kinetics onto carbon steel in CO_2-containing environments: the influence of brine pH*. Electrochim. Acta 255: 127–144.
23. BYARS, H. G., 1999., *Corrosion Control in Petroleum Production*, NACE, Houston, 309 str.
24. CECH, M., DAVIS, P., GUIJT, W., HASKAMP, A., HUIDOBRO BARRIO, I., 2021., *Performance of European cross-country oil pipelines Statistical summary of reported spillages in 2019 and since 1971*, Izvješće. Brussels, 4/21
25. CICEK, V., 2017., *Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., str. 5-11
26. CHIDIEBERE, M.A. OGUKWE, C.E., OGUZIE, K.L., ENEH, C.N., OGUZIE, E.E., 2011., *Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Punica granatum Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies*, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, str. 668–677
27. CORDEIRO, R.F.B., BELATI, A.J.S., PERRONE, D., D'ELIA, E., 2018., *Coffee Husk as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Media*, International Journal of Electrochemical Science, 13, str. 12188-12207
28. da ROCHA, J.C., PONCIANO GOMES, J.A.C., D'ELIA, E., GIL CRUZ, A.P., CABRAL, L.M.C., TORRES, A.G., MONTEIRO, M.V.C., 2012., *Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions*, International Journal of Electrochemical Science, 7, str. 11941-11956
29. DARIVA, C.G., GALIO, A.F., 2014., *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*, U: Aliofkhazraei, M., ur., Developments in Corrosion Protection, IntechOpen, str. 365-379
30. de SOUZA, F.S., SPINELLI, A., 2009., *Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, Corrosion Science*, Volume 51, Issue 3, str. 642-649

31. DEHGHANI, A., BLAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B., RAMEZANZADEH, M., 2019., *A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous Citrullus lanatus fruit (CLF) extract*, Journal of Molecular Liquids, 279, str. 603-624
32. DESIMONE, M. P., GRUNDMEIER, G., GORDILLO, G., SIMISON, S. N., 2011., *Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO_2 saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies*, Electrochimica Acta, 56(8), 2990–2998.
33. DEVIKALA, S., KAMARAJ, P., ARTHANAREESWARI, M., PATEL, M.B., 2019.a, *Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous Allium sativum extract in 3.5 % NaCl*, Materials Today: Proceedings 14, str. 580-589
34. DEVIKALA, S., KAMARAJ, P., ARTHANAREESWARI, M., PATEL, M.B., 2019.b, *Green corrosion inhibition of mild steel by Asafoetida extract in 3.5 % NaCl*, Materials Today: Proceedings 14, str. 590-601
35. DEYAB, M.A., GUIBAL, E., 2020., *Enhancement of corrosion resistance of the cooling systems in desalination plants by green inhibitor*, Scientific Reports, 10:4812
36. EDUOK, U., SZPUNAR, J., 2020., *Corrosion Inhibitors for Sweet Oilfield Environment (CO_2 Corrosion)*, U: Saji V.S., Umoren S.A., ur., Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Industry, First Edition, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA., str. 177-228
37. EL-ETRE, A.Y., MEGAHED, H.E., REFAAT, S.M., 2015., *Carbon steel corrosion in HCl in the presence of aqueous extract of Melissa Officinalis*, Journal of Basic and Environmental Sciences 5 (2015) str. 52 – 62
38. EN 1899-1:1998: *Water quality- Determination of biochemical oxygen demand after n days (BODn)- Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition* (ISO 5815:1989, modified)
39. ESIH, I., DUGI, Z., 1989., *Tehnologija zaštite od korozije*, Zagreb, Školska knjiga
40. ESIH, I., SORIĆ, T., PAVLINIĆ, Z., 1998., *Time dependence of inhibiting effect of amidoamines in CO_2 saturated chloride solutions*, Brit. Corros. J. 33 (1998), str. 309-314
41. FAYOMI O.S.I., AKANDE I.G., ODIGIE, S., 2019., Economic Imapact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview, Journal of Physics:Conference Series, IOP Publishing.
42. FLORES-DE LOS RÍOS J. P., SÁNCHEZ-CARRILLO M., NAVA-DINO C. G., CHACÓN-NAVA J. G., GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ J. G., HUAPE-PADILLA E., NERI-FLORES M. A., MARTÍNEZ-VILLAFAÑE A., 2015., *Opuntia ficus-indica Extract as*

Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1 M HCl Solution, Journal of Spectroscopy, vol. 2015, Article ID 714692, 9 p

43. FOUDA, A.S., EISSA, M., FAKIH, M., 2019., *Pomegranate Aqueous Extract (PAE) as an Eco-Friendly Inhibitor for Carbon Steel Used in Sanitation Plants: Kinetics and Bacteria Effect*, J Bio Tribo Corros 5, 5. https://doi.org/10.1007/s40735-018-0197-1
44. FOUDA, A.S., EL-AWADY, G.Y., EL BEHAIRY, W.T., 2018., *Prosopis juliflora Plant Extract as Potential Corrosion Inhibitor for Low-Carbon Steel in 1 M HCl Solution*, Journal of Bio - and Tribo-Corrosion, 4:8
45. GARAI, S., GARAI S., JAISANKAR, P., SINGH, J.K., ELANGO, A., 2012., *A comprehensive study on crude methanolic extract of Artemisia pallens (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution.* Corrosion Science, 60, str. 193-204
46. GONI, L.K.M.O., MAZUMDER, M.A.J., 2019., *Green Corrosion Inhibitors*, U: Singh, A., ur., Corrosion Inhibitors, IntechOpen
47. GRLIĆ, Lj., 1990., *Enciklopedija samoniklog jestivog bilja*, 2. izdanje, Zagreb: August Cesarec, 329 str.
48. HOSSAIN, N., CHOWDHURY, M.A., PARVEZ IQBAL, A.K.M., SARIFUL ISLAM, MD., SHEIKH OMAR, N.Y., 2021., Paederia Foetida Leaves Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. 21 str.
49. HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2015., *Korozija i zaštita metala i legura - Osnovni nazivi i definicije* (HRN EN ISO 8044:2015)
50. INA d.d., 2021., Tehnička dokumentacija o propuštanju cjevovoda
51. ISMAIL, M.M, HASSAN, M., ESSAM, T.M., 2018., *Biological Testing and Toxicity Bioassays in Biodegradation: Toward Better Process Control*, U: Bidoia, E.D., Montagnolli, R.N. (ur.), Toxicity and Biodegradation Testing, Methods in Pharmacology and Toxicology. Humana Press, New York, NY., str. 185-206
52. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2010., *Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria*
53. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2002., *Water quality - Pseudomonas putida growth inhibition test (Pseudomonas cell multiplication inhibition test)*

54. JI, G., SHUKLA, S.K., EBENSO, E.E., PRAKASH, R., 2013., *Argemone mexicana Leaf Extract for Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Solutions*, International Journal of Electrochemical Science, 8, str. 10878-10889
55. KAHYARIAN, A., NESIC, S., 2020., *On the mechanism of carbon dioxide corrosion of mild steel: Experimental investigation and mathematical modeling at elevated pressures and nonideal solutions*, Corrosion Science 173 (2020) 108719
56. KHADOM, A.A., ABD, A.N., AHMED, N.A., 2018., *Xanthium strumarium leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies*, South African Journal of Chemical Engineering, 25, str. 13-21
57. KINSELLA, B., TAN, Y.J., BAILEY, S., 1998., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales*, Corrosion 54 (10), str. 835-842
58. KOCH, G., VARNEY, J., THOMPSON, N., MOGHISSI, O., GOULD, M., PAYER, J., 2016., *International Measures and Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study*, Izvješće, NACE International, Houston
59. KROSNICK, S. E., PERKIN, J. S., SCHROEDER, T. S., CAMPBELL, L. G., JACKSON, E. B., MAYNORD, S. C., WATERS, C. G., MITCHELL, J. S., 2017., *New insights into floral morph variation in Passiflora incarnata L. (Passifloraceae) in Tennessee*, U.S.A. Flora, 236-237, 115–125. doi:10.1016/j.flora.2017.10.005
60. LEDDA, C., RAPISARDA, V., BRACCI, M., PROIETTI, L., ZUCCARELLO, M., FALLICO, R., FIORE, M., FERRANTE, M., 2013., *Professional exposure to basaltic rock dust: assessment by the Vibrio fischeri ecotoxicological test*, Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 8:23, str. 1-5
61. LI, L., ZHANG, X., LEI, J., HE, J., ZHANG, S., PAN, F., 2012., *Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragrans leaves extract on carbon steel.* Corrosion Science, 63, str. 82-90
62. MALEŠ, Ž., VILOVIĆ, T., 2020, *Botanički podaci, kemijski sastav i djelovanje vrkute – Alchemilla vulgaris L.*, Farmaceutski glasnik 76, 6/2020
63. MARTINEZ, S., ŠTERN, I., 1999., *Korozija i zaštita – eksperimentalne metode*, Zagreb, HINUS
64. MAJD, M.T., RAMEZANZADEH, M., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B., 2020., *Steel corrosion lowering in front of the saline solution by a nitrogen-rich source of green inhibitors: Detailed surface, electrochemical and computational studies*, Construction and Building Materials 254 (2020) 119266

65. MERCHANT, D., 2017., *Enhanced Oil Recovery – the History of CO_2 Conventional Wag Injection Techniques Developed from Lab in the 1950's to 2017*, Paper presented at the Carbon Management Technology Conference, Houston, Texas, USA, July 2017.
66. METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., 2000., *Elektrokemija*, Interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
67. MIRALRIO, A., ESPINOZA VAZQUEZ, A., 2020., *Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review*. Processes, 8, 942.
68. MONTEMOR M.F., 2016., *Fostering Green Inhibitors for Corrosion Prevention*. U: Hughes A., Mol J., Zheludkevich M., Buchheit R. (ur.) Active Protective Coatings. Springer Series in Materials Science, 233, str. 107-137, Springer, Dordrecht
69. MOURYA, P., BANERJEE, S., SINGH, M.M., 2014., *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*, Corrosion Science, 85, str. 352-363
70. MUNISTERI I., KOTENEV M., 2013., *Mature Oil Fields: Preventing Decline*, Journal of Petroleum Technology
71. NAHLÉ, A., EL OUADI, Y., BOUYANZER, A., MAJIDI, L., PAOLINI, J., DESJOBERT, J.M., COSTA, J., CHAHBOUN, N., ZARROUK, A., HAMMOUTI, B., 2016., Evaluation of Melissa Officinalis Extract and Oil as Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Chloride Solutions, Oriental Journal Of Chemistry, vol 32, no (4), str. 1909-1921
72. NEŠIĆ, S., 2011., *Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel*, U: REVIE, R.W., ur., *Uhlig's Corrosion Handbook*, Third Edition, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., str. 229-245
73. NWIDEE, L.N., THEOPHILUS, S., BARIFCANI, A., SARMADIVALEH, M,. IGLAUER, S., 2016., *EOR Processes, Opportunities and Technological Advancements*, U: Romero-Zeron, ur., Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) a Practical Overview, IntechOpen
74. OBANIJESU, E.O.O, 2012., *Corrosion and Hydrate Formation in Natural Gas Pipelines*, doktorska disertacija
75. OBOT, I.B., ONYEACHU, I.B., UMOREN, S.A., 2019., *Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO_2-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines*, Corrosion Science 159 (2019), 108140, 19 str.
76. OKYERE, M.S., 2019., *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry Pipelines, Subsea Equipment, and Structures*, CRC Press, LLC, 186 str.

77. OLAWALE, O., ADEDIRAN, A.A., OYINBO, T., KALAWOLE, O., 2017., *Inhibitory action of rice husk extract (RHE) on the corrosion of carbon steel in acidic media*, Aceh International Journal of Science and Technology, 6(2), str. 44-51
78. OLVERA-MARTINEZ, M.E., MENDOZA-FLORES, J., GENESCA, J., 2015., *CO_2 corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 35 (2015), str. 19-28
79. PALOU, R.M., OLIVARES-XOMELT, O., LIKHANOVA, N.V., 2014., *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, U: Aliofkhazraei, M., ur., Developments in Corrosion Protection, IntechOpen, str. 431-465
80. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., 2015., *Introduction to Spectroscopy*, Fifth Edition, Cengage learning
81. PILJAC, I., 1995., *Elektroanalitičke metode: Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC, Zagreb
82. POPOOLA, L.T., 2019., *Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review*, Corrosion Reviews, 37(2), str. 71-102
83. POPOV, B.N., 2015., *Corrosion Engineering – Principles and Solved Problems*, Elsevier B.V.
84. PRASAD A.R., KUNYANKANDY A., JOSEPH A., 2020., *Corrosion Inhibition in Oil and Gas Industry: Economic Considerations*, U: Saji V.S., Umoren S.A., ur., Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Industry, First Edition, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA., str. 135-150
85. PUSTAJ, G., 2014., *Istraživanje korozije čelikâ u naftnoj industriji i njihova zaštita ekstraktom lista masline*, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
86. QIANG, Y., ZHANG, S., TAN, B., CHEN, S., 2018., *Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution*, Corrosion Science, 133, str. 6-16
87. QURAISHI, M.A., CHAUHAN, D.S., SAJI, V.S., 2021., *Heterocyclic biomolecules as green corrosion inhibitors*, Journal of Molecular Liquids 341 (2021) 117265
88. ROCHOW, T. G., ROCHOW, E. G., 1978., *Scanning Electron Microscopy. An Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-Rays, or Ultrasound*, str. 273 – 298. doi:10.1007/978-1-4684-2454-6_13

89. RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET, 2016., *Studija o utjecaju na okoliš rudarskih objekata i eksploatacije nafte i plina na eksploatacijskim poljima Ivanić, Kloštar, Bunjani, Ježevo, Lupoglav i Šumečani,* Zagreb
90. SAEED, M.T., SALEEM, M., NIYAZI, A.H., AL-SHAMRANI, F.,A., JAZZAR, N.A., ALI, M., 2020., *Carrot (Daucus Carota L.) Peels Extract as an Herbal Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl Solution*, Modern Applied Science, 14 (2), str. 97-112
91. SAMUDRO, G., MANGKOEDIHARDJO, S., 2010., *Review on BOD, COD and BOD/COD ratio: a triangle zone for toxic, biodegradable and stable levels*, International Journal of Academic Research, 2(4), str. 235-239
92. SASTRI, V. S., 2015., *Challenges in Corrosion: Cost, Causes, Consequences and Control,* Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
93. SASTRI, V. S., 2011., *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
94. SAXENA, A., PRASAD, D., HALDHAR, R., SINGH, G., KUMAR, A., 2018.a, *Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H_2SO_4,* Journal of Molecular Liquids, 258, str. 89-97
95. SAXENA, A., PRASAD, D., HALDHAR, R., SINGH, G., KUMAR, A., 2018.b, *Use of Sida cordifolia extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H_2SO_4,* Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(1), str. 694-700
96. SEČEN, J., 2006., *Metode povećanja iscrpka nafte*, Ina Industrija nafte d.d., Zagreb
97. SHAH, A.M., RAHIM, A.A., HAMID, S.A., YAHYA, S., 2013., *Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin*, International Journal of Electrochemical Science, 8, str. 2140-2153
98. SHEHATA, O.S., KORSHED, L.A., ATTIA, A., 2018., *Green Corrosion Inhibitors, Past, Present and Future*, U: Aliofkhazraei, M., ur., *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, IntechOpen, str. 121-142
99. STAEHLE, R.W., 2011., *Lifetime Prediction of Materials in Environments*, U: Revie, R.W., ur., *Uhlig's Corrosion Handbook*, Third Edition, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., str. 31-74
100. STOSUR G. J., HITE J. R., CARNAHAN N. F., MILLER K., 2003., *The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms*, SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, Kuala Lumpur, Malaysia
101. STUPNIŠEK-LISAC, E., 2007., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

102. TANG., M., LI., J., LI, Z., FU, L., ZENG, B., LV, J., 2019., *Mannich Base as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in a CO_2 Saturated Solution Containing 3 wt % NaCl*, Materials 2019, 12, 449, 15 str.
103. TEDESCHI, S., 1997., *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb
104. UGI, B.U., OBETEN, M.E., MAGU, T.O., 2018., *Phytochemical constituents of Taraxacum officinale leaves as eco-friendly and nontoxic organic inhibitors for stainless steel corrosion in 0.2 M HCl acid Medium*, International Journal of Chemical Science, 2 (6), str. 35-43

Internet izvori:

1. ENVIRONMENTAL SCIENCE FOR EUROPEAN REFINING (CONCAWE), 2020., *Interactive map*, URL: https://www.concawe.eu/interactive-map/ (18.09.2020.)
2. FRAZIER, B., 2017., *Erosion Corrosion – What You Need to Know About It*, Vaporkote, URL: https://www.vaporkote.com/2017/erosion-corrosion-need-know/ (23.09.2019.)
3. GENERAL MULTILINGUAL ENVIRONMENTAL THESAURUS (GEMET), 2020, *Kemijski rizik*, URL: https://www.eionet.europa.eu/gemet/hr/concept/1326 (09.10.2020.)
4. HARKIN, M., 2017., *Galvanic Corrosion, And What To Do About It*, Facility Executive, URL: https://facilityexecutive.com/2017/06/galvanic-corrosion-what-to-do-about-it/ (23.09.2019.)
5. HRENOVIĆ, J., 2020., *Parametri korišteni u tehnologiji obrade otpadnih voda*, URL: https://www.pmf.unizg.hr/images/50017753/BPOV3.pdf (10.10.2020.)
6. HRVATSKA ENCIKLOPEDIJA, mrežno izdanje, 2019., *Korozija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, URL: https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33255 (14.10.2019.)
7. HRVATSKO STRUKOVNO NAZIVLJE (Struna), 2020., *Kemijska potrošnja kisika*, URL: http://struna.ihjj.hr/naziv/kemijska-potrosnja-kisika/9674/ (09.10.2020.)
8. MERCK, 2021., *What is FTIR Spectroscopy?*, URL:https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy (24.05.2021.)
9. NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL), 2021., *Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery, Untapped Domestic Energy Supply and Long Term Carbon Storage Solution* (19.05.2021.)
10. PLANTEA, 2021.a, *Vrkuta*, URL: https://www.plantea.com.hr/vrkuta/ (24.03.2021.)

11. PLANTEA, 2021.b, *Maslačak*, URL: https://www.plantea.com.hr/maslacak/ (24.03.2021.)
12. RUDLING, P., 2007., *Welding of Zirconium alloys*, URL: https://www.researchgate.net/figure/3-Example-of-stress-corrosion-cracking-of-a-Type-316-stainless-steel-under-thermal_fig9_294693732 (23.09.2019.)
13. ZEOMIC, 2020., *EC_{50} (50% Effective Concentration)*, URL: https://www.zeomic.co.jp/en/glossary/antibacterial/62 (09.10.2020.)

ŽIVOTOPIS

Katarina Žbulj (rođ. Perić) rođena je 25. studenog 1988. godine u Zagrebu. Nakon završetka osnovne škole upisuje se u X. gimnaziju u Zagrebu. Gimnaziju završava 2007. godine te se iste godine upisuje na Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer naftno rudarstvo, koji završava 2014. godine i stječe titulu magistrice inženjerke naftnog rudarstva. Krajem 2015. godine zapošljava se na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu na mjestu asistentice na Zavodu za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku. Tijekom svog rada na fakultetu aktivno sudjeluje u izvođenju nastave za studente preddiplomskog i diplomskog studija iz područja sigurnosti na radu, sabiranja, transporta, obrade i skladištenja ugljikovodika. Osim nastave sudjeluje i znanstvenim i institucijskim projektima. Autorica ili koautorica je 4 znanstvena ili stručna rada.

Popis radova:

1. Žbulj, K., Bilić, G., Hrnčević, L., Simon, K., 2021., *Potential of using plant extracts as green corrosion inhibitors in the petroleum industry*, RGN Zbornik, no.56 (5/2021)
2. Perić, K., Preklushaj, R., Medved, I., Mijić, P., 2019., *Effect of acid gas content to the dehydration process efficiency*, Science. Business. Society., 4(1), 3-5.
3. Medved, I., Mijić, P., Perić, K., 2019., *Analysis of workover causes for wells with installed downhole sucker-rod pumps*, Machines. Technologies. Materials., 13(2), 66-69.
4. Mijić, P., Mijić, S., Medved, I., Perić, K., 2019., *Influence of adding SiO_2 nanoparticles on rheological and filtration properties of water- based muds*, Innovations, 7(1), 43-46.