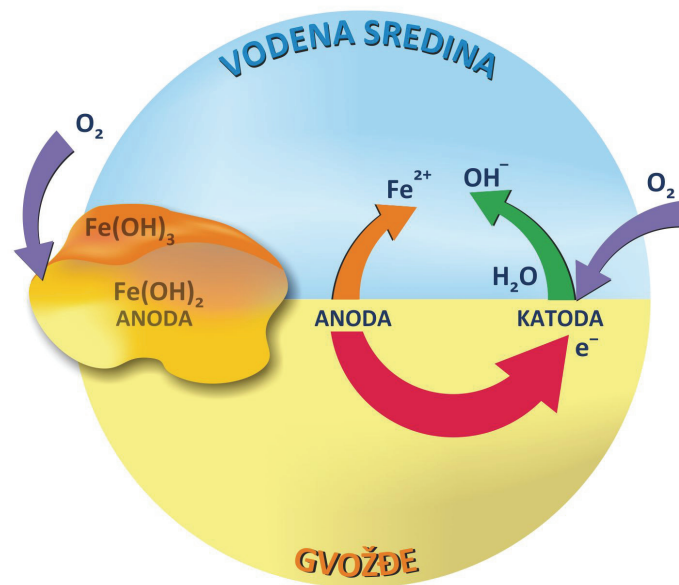


UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

*Vladana N. Rajaković-Ognjanović*

Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika

Doktorska disertacija



Beograd, 2011.



Komisija

1. Dr Branimir Grgur, red. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd  
MENTOR
- 

2. Dr Dejan Ljubisavljević, red. prof.  
Građevinski fakultet, Beograd
- 

3. Dr Jelena Bajat, vanr. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
- 

KANDIDAT

Mr Vladana N. Rajaković-Ognjanović

---

Datum odbrane: \_\_\_\_\_





*Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju pod rukovodstvom prof. dr Branimira N. Grgura. Njemu dugujem iskrenu zahvalnost na pomoći, usmeravanju i podršci u toku istraživanja.*

*Zahvaljujem se članovima komisije: dr Jeleni Bajat, vanrednom profesoru TMF-a, dr Dejanu Ljubisavljeviću, redovnom profesoru GF-a, na njihovim konstruktivnim savetima i podršci.*

*Zahvalnost upućujem i kolegama sa Građevinskog i Tehnološko-metalurškog fakulteta koji su mi svojom predusretljivošću i pomoći omogućili da uspešno zaokružim doktorski rad.*

*Vladana N. Rajaković-Ognjanović*

*U Beogradu, 2011.god.*



# SADRŽAJ

Strana

	<b>IZVOD</b>	
	<b>Ključne reči</b>	
	<b>ABSTRACT</b>	
	<b>Keywords</b>	
	Spisak karakterističnih skraćenica	
	Spisak najvažnijih simbola	
	Spisak slika	
	Spiska tabela	
<b>I</b>	<b>TEORIJSKI DEO</b>	
1	Kvalitet prirodnih voda	1
1.1	Parametri kvaliteta vode	3
1.2	Fizički parametri kvaliteta vode	4
1.3	Hemijski parametri kvaliteta vode	6
2	Korozija metala	22
2.1	Teorija korozije metala u elektrolitima	23
2.2	Svojstva nerđajućih čelika i korozija	38
2.2.1	Fizičko-hemijska svojstva nerđajućih čelika	38
2.2.2	Korozija nerđajućih čelika	40
2.2.3	Struktura i nastanak korozionih ljuski	43
2.2.4	Dvosmerna interakcija: uticaj kvaliteta vode na koroziju cevi i promena kvaliteta vode u kontaktu sa korodiranim cevima	48
2.2.5	Uticaj na kvalitet vode u kontaktu sa korozionim ljuskama	66
<b>II</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	
3.1.1	Hemikalije	70
3.1.2	Uzorci	70
3.1.3	Metode i tehnike	72
3.1.4	Postupci primenjeni za pripreme uzoraka i analize uzoraka	75
<b>III</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA</b>	
4.1	Izbor opsega koncentracija ispitivanih jona u vodi za eksperimente na osnovu uporednog pregleda sastava i kvaliteta voda u Srbiji	78
4.2	Rezultati analize prevlake na čeličnoj pločici za koroziona ispitivanja	81
4.3	Rezultati analize čelične pločice za koroziona ispitivanja	82
4.4	Rezultati ispitivanja uticaja ključnih parametara kvaliteta vode na koroziju čelične pločice	83
4.4.1	Uticaj odabranih anjona	83
4.4.2	Promena koncentracije jona gvožđa u rastvorima niskih koncentracija	86

4.4.3	Brzina korozije u rastvoru niskih koncentracija	92
4.4.4	Uticaj pH na raspodelu dvovalentnog gvožđa	95
4.4.5	Polarizaciona merenja i spektroskopija elektrohemijske impedancije	98
4.5	Karakterizacija cevi i korozionih proizvoda	102
4.5.1	Analiza cevi u vodovodskom sistemu	103
4.6	Analiza parametara kvaliteta vode	112
4.6.1	pH vrednost	112
4.6.2	Temperatura	118
4.6.3	Rastvoreni kiseonik	119
4.7	Analiza korozije vara feritnog i austenitnog čelika	122
4.7.1	Površinska i kvantitativna hemijska analiza uzoraka	122
4.7.2	Metalografska ispitivanja	124
4.7.3	Polarizaciona ispitivanja	127
<b>IV</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	131
<b>V</b>	<b>LITERATURA</b>	143
<b>VI</b>	<b>PRILOG</b>	153
	Kratka biografija	
	Lista radova proisteklih iz teze	
	Lista svih dosadašnjih radova	

## IZVOD

U doktorskoj disertaciji pod nazivom „Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika” povezan je kvalitet vode (preko korozivnih agenasa koji se nalaze u prirodnim i industrijskim vodama) sa brzinom korozije čelika koji je najrašireniji i najjeftiniji konstrukcioni materijal. Dominantni agensi korozije u prirodnim i industrijskim vodama koji su analizirani su neorganski anjoni (hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jon). Koncentracije navedenih agenasa korozije u prirodnim i industrijskim vodama veoma su niske, od 1µg do nekoliko grama, i za njihovo određivanje korišćene su različite analitičke i elektrohemijske tehnike.

U disertaciji su korišćene metode za određivanje brzine korozije, izračunati su i određeni gubici mase, struja korozije i gustina struje korozije. U cilju sagledavanja efekata korozije čelične pločice merena je pH vrednost u rastvorima ispitivanih jona pre i posle izlaganja pločice korozivnom dejstvu jona. Čak i veoma male promene pH vrednosti utiču na promenu korozionog potencijala čelika u vodi. Pored promene pH vrednosti svaka promena u koncentraciji rastvorenog gvožđa povećava stabilnost korozivnih proizvoda (taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Rezultati dobijeni spektroskopijom elektrohemijske impedancije potvrđuju da je zbog niske koncentracije jona u ispitivanom rastvoru brzina korozije malih vrednosti.

Na osnovu dobijenih rezultata predložen je model koji opisuje kinetiku korozije čelika pri niskim koncentracijama agenasa korozije.

Pored analize uticaja jona na koroziju čelika, analizirane su čelične cevi koje su deo sistema za distribuciju vode za piće u Beogradu. U analizi su razmatrani parametri koji ukazuju na međusobni uticaj kvaliteta vode i korozije cevi kao i posledice ovih interakcija. Izabrani su sledeći parametri: pH vrednost vode, koncentracija rastvorenog kiseonika, koncentracija jona gvožđa u vodi i temperatura vode. Bolja kontrola cevi i zaštita od korozije može se sagledati i predložiti kroz ova ispitivanja.

Za materijale koji se koriste u vodosnabdevanju značajan proces obrade jeste zavarivanje. Deo disertacije obuhvata i analizu pojave korozije u blizini zavarenog spoja feritnog i austenitnog nerđajućeg čelika. Utvrđeno je da je korozija zavarenog spoja rezultat delovanja naponske, međukristalne (usled izluživanja karbida) i mikrogalvanske korozije (usled prisustva bakra i anodne polarizacije feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom).

Naučni cilj istraživanja i osnovne hipoteze

U disertaciji je prikazan pregled sastava prirodnih voda u zemlji i okruženju. Analiza prirodnih voda bila je polazna osnova za definisanje opsega koncentracija agenasa korozije za dalja ispitivanja korozije čelika u laboratorijskim uslovima primenom različitih analitičkih i elektrohemijskih tehnika i metoda. Nakon odabranih opsega koncentracija, ispitivanje korozije je bilo skoncentrisano na koroziju čelika u prisustvu hlorid-, sulfat- i bikarbonat-jona. Od materijala su bili ispitani niskouglenični i nerđajući (austenitne i feritne strukture) čelici. Rezultati su poslužili za određivanje brzine korozije, kao i za određivanje kinetike korozije čelika u ispitivanim rastvorima. Korozija igra važnu ulogu u menjanju kvaliteta vode za piće u distributivnim sistemima. Kod analize korozionih naslaga uočen je značaj interakcije korodiranih cevi i vode. Posledica interakcije jeste degradacija kvaliteta vode i razaranje materijala. Pri analizi zavarenih spojeva utvrđeno je da uslove zavarivanja treba podesiti tako da temperaturne promene pri zavarivanju traju što kraće kako bi se sprečilo rastvaranje i izluživanje čestica karbida po granicama zrna.

## Naučne metode

Kinetika korozije ispitivana je primenom klasičnih elektrohemijskih i analitičkih metoda. Pored elektrohemijskih tehnika i metoda (polarizaciona merenja i spektroskopija elektrohemijske impedancije) primenjene su klasične gravimetrijske metode (analiza masenih pokazatelja brzine korozije) i savremene instrumentalne metode – atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), za određivanje sadržaja gvožđa, mangana, cinka, kadmijuma, olova, nikla i bakra; jonska hromatografija (IC) za određivanje sadržaja hlorida i sulfata; spektrofotometrija i indukovana spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) za određivanje sadržaja gvožđa u vodi i klasična volumetrijska metoda za određivanje sadržaja bikarbonat-jona u vodi. Date instrumentalne metode su osetljive i selektivne u određivanju površinskog sastava kao i za određivanje koncentracije produkata korozije sa naglaskom na mogućnosti određivanja i praćenja promena sadržaja koncentracije jona gvožđa u rastvoru u toku odigravanja korozije.

Karakterizacija cevi i korozionih naslaga izvedena je različitim instrumentalnim tehnikama i metodama. Primenjene su: gravimetrijske, volumetrijske i atomske apsorpcione metode za analizu sastava uzoraka, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) za analizu mikrostrukture korozionih površina, rendgenska difrakcija (XRD) za analizu čvrstih faza u uzorcima i BET adsorpciona izoterma za određivanje slobodne površine uzoraka.

Za analizu ključnih parametara (pH vrednost, rastvoreni kiseonik i temperatura) kvaliteta vode koji utiču na interakciju između korozionih naslaga i kvaliteta vode korišćeni su savremeni, precizni i osetljivi instrumenti.

Korozija usled zavarivanja feritnog i austenitnog nerđajućeg čelika analizirana je rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom (XRF) za identifikaciju elemenata na površini uzorka. Izvršena je kvantitativna hemijska analiza uzoraka vara austenitnog i feritnog materijala atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS) i klasičnom metodom gravimetrijske analize (GA). Metalografska optička ispitivanja uzoraka izvedena su NIKON DIC kamerom, a dobijene fotografije mikrostrukture uzoraka analizirane su u kompjuterskom programu Photoshop. Polarizaciona merenja, koja ukazuju na opštu otpornost materijala na koroziju, vršena su u rastvoru koji simulira rigorozne uslove koji se mogu pojaviti pri korišćenju finalnih proizvoda.

Istraživanja u doktorskoj disertaciji pružaju nova saznanja o kinetici korozije čelika u zavisnosti od kvaliteta industrijskih i prirodnih voda. O uticaju koncentracije agenasa korozije na brzinu korozije čelika došlo se primenom različitih elektrohemijskih i analitičkih metoda i tehnika.

Kod korodiranih cevi zavisnost oslobađanja gvožđa sa korozionih naslaga teško je modelovati matematičkim zavisnostima. Interakciju korodiranih površina i uticaj kvaliteta vode na koroziju potrebno je analizirati kroz analitičke tehnike i povezati sa interakcijom materijala i vode. Prepoznato je da kvalitet vode može uticati na oslobađanje gvožđa sa korodiranih površina. Ključni parametri kvaliteta koji imaju najveći značaj na oslobađanje gvožđa su: rastvoreni kiseonik, pH vrednost i temperatura vode.

Rezultati istraživanja su objavljeni u renomiranim međunarodnim časopisima i na naučnim skupovima, kao što je detaljno prikazano u prilogu disertacije, kroz spisak radova.

U delu disertacije koji se odnosi na koroziju u blizini zavarenog spoja zaključeno je da je korozija vara rezultat delovanja naponske, međukristalne i mikrogalvanske korozije (usled prisustva bakra i anodne polarizacije) feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom. Pri analizi zavarenih spojeva



utvrđeno je da uslove zavarivanja treba podesiti tako da temperaturne promene pri zavarivanju traju što kraće kako bi se sprečilo rastvaranje i izluživanje čestica karbida po granicama zrna.

#### Doprinos disertacije

Doprinos prvog dela disertacije je što je na osnovu dobijenih rezultata predložen model kinetike korozije čelika pri niskim koncentracijama agenasa korozije kao i što je povezana koncentracija rastvorenog gvožđa i koncentracija ispitivanih anjona.

Doprinos disertacije u drugom delu, u kome je analiziran uticaj korozionih naslaga na kvalitet vode, je što omogućava bolju kontrolu korozije u vodovodima.

Ključni doprinos kod analize uticaja temperature na korozione procese je da se na različitim temperaturama, za isti kvalitet vode, korozija manifestuje na potpuno različite načine.

Doprinos trećeg dela istraživanja koji se odnose na koroziju vara je što su analize zavarenih spojeva ukazale na unapređenje optimalnih uslova pri zavarivanju.

*Ključne reči:* kvalitet vode, hlorid-, sulfat-, bikarbonat- joni, korozija, čelik.



## **ABSTRACT**

*The object of the analysis of this thesis, entitled „The effect of water quality on steel corrosion“ was to determine the interaction of water quality (through the content of compounds present in natural and industrial water) with corrosion rate of steel as the mostly used and exploited constructive material. Dominant corrosion agents that were analyzed in natural and industrial water are inorganic ions (chloride-, sulfate- and hydrogencarbonate- ions). The steel corrosion was focused on these agents. The concentration of these agents in natural and industrial water is very low, from 1 µg to few grams, and for their detection and analysis different analytical and electroanalytical techniques and methods were applied. Different methods have also been applied for corrosion rate detection, as well.*

*Besides the analysis of the influence of different ions on corrosion behavior of steel, corroded steel pipes from Belgrade water distribution network were also analysed. The goal of these analysis was to find the relation between water quality and corroded deposits on the surface of pipes. Key-influencing water quality parameters that were chosen and analysed were: pH value, dissolved oxygen and temperature. On the basis of these analysis better control of pipe protection and corrosion prevention could be proposed.*

*For materials that are used for water supply and water distribution one of the very important processes is welding. A part of this thesis was focused on the analysis of weld of ferrite and austenite stainless steel and on the corrosion of analyzed weld. It was concluded that the corrosion of weld is the result of mutual activity of stress, intergranular and microgalvanic corrosion.*

### *The scientific goal and basic hypothesis*

*In this thesis the comprehensive analysis of water quality in region has been presented. The analysis of natural waters was the starting point for the choice of the concentration range of studied corrosion agents. Once they were defined the analysis were focused on steel corrosion measurements using different analytical and electroanalytical techniques and methods. Materials that were analyzed are low carbon and stainless (austenite and ferrite) steel samples. The results obtained for chosen ions (chlorid-, sulfate- and hydrogencarbonate-ions) have been used for the determination of the corrosion rate, as well as for the determination of the kinetics of steel in analyzed solutions.*

*Corrosion plays an important role in changing the water quality in the distribution networks. When analysing the corroded scales the interaction between water and corroded deposits was observed. The outcome of this two-way interaction is the degradation of water quality and the material deterioration.*

*Analysis of weld showed that the conditions under which the welding process is performed are extremely important. The temperature should be controlled and welding process should be as short as possible in order to avoid carbide solids dissipation on the intersections of grains.*

### *Scientific methods*

*The kinetics of corrosion was analyzed with classical analytical and electroanalytical methods. Beside electrochemical techniques and methods (polarisation measurements and electrochemical impedance spectroscopy) classical gravimetric methods have also been applied (the analysis of mass indicators for rate of corrosion) and modern instrumental methods such as atomic absorption spectroscopy (AAS) for iron, manganese, zinc, cadmium,*

*nickel and copper content detection; ion chromatography (IC) for chloride- and sulfat- ions detection; spectrophotometry and induced coupled mass spectrometry (ICP-MS) for iron detection; classical volumetric method for hydrogencarbonate-ions. These methods and techniques are sensitive and selective enough for determination of surface characteristics and for the determination of the concentration of corrosive products, especially for the changes in iron concentration during corrosion processes.*

*The pipe characterization and the corroded scale characterization was achieved by several different techniques and methods. Classical analytical methods such as gravimetric, volumetric and spectroscopic analysis were applied for the determination of sample composition, scanning electron microscope (SEM) was used for the analysis of microstructure of corroded surfaces, X-Ray diffraction (XRD) was used for the analysis of different types of solid phases in samples, BET adsorption isotherm analysis was used for free surface area determination. For key influencing parameters (pH, dissolved oxygen and temperature) of water quality that affect the interaction between corroded scales and water quality the precise, sensitive instruments were used.*

*The weld corrosion was analyzed with the X-Ray fluorescent spectroscopy (XRF), a type of qualitative technique of chemical analysis for the identification of elements on the surface of samples. The quantitative chemical analysis of elements was analyzed with AAS technique, as well as with classical gravimetric analysis. Metalographic analysis were analyzed with NIKON DIC camera, and the obtained photographs of microstructure of samples were studied with Photoshop. The polarisation measurement, that indicate the material resistivity to corrosion, has been performed in solutions that would be the most aggressive one that the materials will be exposed to during their use.*

*The outcome of results and their contribution*

*The research within this thesis gives an important contribution in the field of steel corrosion kinetics depending on the water quality.*

*The influence of the concentration of chosen anions on the steel corrosion was determined with different analytical and electroanalytical methods.*

*From the obtained results for the kinetics of steel when low anion concentrations are present the kinetic functions were proposed.*

*For corroded iron pipes the general conclusion is that there is no direct mathematical connection between iron release and corrosion of steel pipes.*

*Water quality can affect the iron release and the factors that are key-influencing are: dissolved oxygen, pH value, alkalinity, buffer capacity, water flow, temperature, water treatment and inhibitor presence.*

*Analysis of weld showed that the conditions under which the welding process is performed are extremely important. The temperature should be controlled and welding process should be as short as possible in order to avoid carbide solids dissipation on the intersections of grains.*

*Keywords: water quality, chloride-, sulfat-, bicarbonate-ions, corrosion, steel.*

## Spisak karakterističnih skraćenica

AAS	atomska apsorpciona spektroskopija ( <i>eng.</i> Atomic Absorption Spectroscopy)
AISI	Američki institut za gvožđe i čelik ( <i>eng.</i> American Iron and Steel Institute)
ASTM	Američko društvo za testiranje materijala ( <i>eng.</i> American Society for Testing and Materials)
BET	adsorpciona izoterma ( <i>eng.</i> Brunauer, Emmett and E. Teller)
BPK	biološka potrošnja kiseonika
EDXRF	rendgenska fluorescentna spektroskopija sa ekscitacionim izvorima ( <i>eng.</i> X-ray fluorescence)
EPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine ( <i>eng.</i> Environmental Protection Agency)
HPK	hemijska potrošnja kiseonika
GA	gravimetrijske analize
IC	jonska hromatografija ( <i>eng.</i> Ion Chromatography)
ICP–MS	indukovana spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom ( <i>eng.</i> Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry)
KT	karbonatna tvrdoća
MDK	maksimalna dozvoljena koncentracija
NF EN	Evropski i Francuski nedestruktivni standardi ( <i>eng.</i> European and French Standard on non–destructive testing)
NT	nekarbonatna tvrdoća
POM	prirodne organske materije
RHMZ	Republički hidrometeorološki zavod
SEI	spektroskopija elektrohemijske impedancije
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija ( <i>eng.</i> Scanning Electron Microscope)
ST	stalna tvrdoća

UT	ukupna tvrdoća
UV-Vis	ultraljubičasta-vidljiva oblast spektra ( <i>eng.</i> Ultraviolet-Visible)
ZR	zelena rđa – hidratizana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid-, sulfat- i karbonat- jone
XRD	rendgenska strukturna analiza ( <i>eng.</i> X-ray diffraction)
ZKE	zasićena kalomelova elektroda
XRF	rendgenska fluorescentna spektroskopija ( <i>eng.</i> X-ray fluorescence)



## Spisak simbola

$A$	Jedinična površina, $m^2$
$b_a, b_k$	Anodni i katodni Tafelovi nagibi
$C_{dl}$	Kapacitivnost električnog dvojnog sloja, F
$E_k, E_a$	Radni potencijali katode, odnosno anode, V
$E_{kor}$	Korozioni potencijal, V
$E_r$	Ravnotežni potencijal, V
$E_r^0$	Standardni ravnotežni potencijal, V
$\Delta E_r$	Razlika ravnotežnih potencijala, V
$F$	Faradejeva konstanta, $A \cdot h \cdot mol^{-1}$
$I_{kor}$	Struja korozije, A
$j_a$	Gustina struje korozije, $A \cdot cm^{-2}$
$j_k, j_a$	Parcijalna katodna, odnosno anodna gustina struje korozije, $A \cdot cm^{-2}$
$K$	Konstanta ravnoteže hemijske reakcije
$m$	Masa, g
$\Delta m$	Gubitak mase, g
$M$	Molarna masa, $g \cdot mol^{-1}$
$R$	Univerzalna gasna konstanta, $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$R_m, R_e$	Otpori metalnog i elektrolitičkog dela, $\Omega$
$R_p$	Polarizaciona otpornost, $\Omega$
$R_\Omega$	Otpornost elektrolita, $\Omega$
$R_{ct}$	Otpornost prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit, $\Omega$
$t$	Temperatura, $^\circ C$
$T$	Apsolutna temperatura, K
$V$	Zapremina, mL

$\alpha_i$	Udeo jonskih i molekulskih vrsta određene hemijske vrste
$\alpha_k, \alpha_a$	Prividni koeficijenti prelaza
$\prod (a_i^{v_i})_{\text{oks}}$	Proizvod aktivnosti oksidacionih supstanci u elektrodnom procesu
$\prod (a_i^{v_i})_{\text{red}}$	Proizvod aktivnosti redukcionih supstanci u elektrodnom procesu
$\rho$	Gustina, $\text{g cm}^{-3}$
$v_i$	Stehiometrijski koeficijent hemijske vrste $i$
$v_{\text{kor}}$	Brzina korozije, $\text{mm god}^{-1}$
$\tau$	Vremenski interval, h

## Spisak slika

- Slika 1 Uticaj temperature na brzinu korozije gvožđa u vodi za: 1– zatvorene sisteme i 2– otvorene sisteme
- Slika 2 Uticaj pH vrednosti na brzinu korozije a) plemeniti metali, b) nikal, kobalt, hrom, kadmijum, bakar, c) ugljenični čelik, sivi liv, legure magnezijuma, d) amfoterni metali
- Slika 3 Dijagram raspodele jonskih i molekulskih vrsta ugljene kiseline u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH
- Slika 4 Rastvorljivost kiseonika u vodi
- Slika 5 Termodinamička oblast postojanosti vodenih rastvora elektrolita  
a) ravnotežni potencijal izdvajanja kiseonika u vodi  
b) ravnotežni potencijal izdvajanja vodonika u vodi
- Slika 6 Purbeov dijagram za gvožđe
- Slika 7 Polarizacioni dijagram korozije gvožđa u kiselom rastvoru (pH=2)
- Slika 8 Polarizacioni dijagram korozije gvožđa u 3 % rastvoru natrijum-hlorida (pH=7)
- Slika 9 Ekstrapolacija Tafelovih pravih i određivanje gustine struje korozije
- Slika 10 Ekvivalentno električno kolo koje simulira elektrohemijsku reakciju koja se odigrava na čeličnoj pločici
- Slika 11 Dijagram u kompleksnoj ravni simulira elektrohemijsku reakciju koja se odigrava na čeličnoj pločici
- Slika 12 Šematski prikaz strukture korozione ljuske sa karakterističnim izgledom i jedinjenjima koja ulaze u sastav svakog sloja u čeličnim vodovodskim cevima  
POM – prirodne organske materije koje se hvataju za površinu ljuske  
Zelena rđa – hidratizana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid–, sulfat– i karbonat– jone

- Slika 13 Šematski prikaz nastanka korozivne ljuske sa oksidacionom korzionom reakcijom
- Slika 14 Šematski prikaz mogućih korozivnih reakcija (A–G) na korozivnim ljuskama kod kojih je voda bogata kiseonikom
- Slika 15 Šematski prikaz različitih reakcija korozije i oslobađanje gvožđa prema raznim putanjama (A–F) u anoksičnim uslovima
- Slika 16 Promena koncentracije hlorida u zavisnosti od vremena
- Slika 17 Promena koncentracije sulfata u zavisnosti od vremena
- Slika 18 Promena koncentracije bikarbonata u zavisnosti od vremena
- Slika 19 Promena koncentracije gvožđa u rastvoru u prisustvu hlorida
- Slika 20 Promena koncentracije gvožđa u rastvoru u prisustvu sulfata
- Slika 21 Promena koncentracije gvožđa u rastvoru u prisustvu bikarbonata
- Slika 22 Šematski prikaz anodne i katodne reakcije na površini ugljeničnog čelika: (a) u rastvoru zasićenom karbonatima (b) u rastvoru sa smešom anjona. ZR-zelena rđa-hidratisana jedinjenja gvožđa koja sadrže sulfat-, karbonat- i hlorid- jon
- Slika 23 Zavisnost brzine korozije od koncentracije različitih anjona
- Slika 24 Raspodela i ideo jonskih i molekulskih vrsta gvožđa(II)
- Slika 25 Polarizaciona kriva mekog čelika u uzorku vode sa  $100 \text{ mg L}^{-1}$  hlorida, sulfata i bikarbonata,  $\text{pH}=7,50$
- Slika 26 Rezultati određivanje polarizacionog otpora za realni uzorak vode sa koncentracijom sulfata, hlorida i bikarbonata od  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} + 7,50$   
a) linearna polarizacija b) elektrohemijska impedancija
- Slika 27 Zavisnost promene koncentracije gvožđa od vremena za realni uzorak vode
- Slika 28 SEM mikrofotografije korozivnih naslaga uzorka #1
- Slika 29 SEM mikrofotografije korozivnih naslaga uzorka #2

- Slika 30 XRD snimak uzorka korozione naslage #1
- Slika 31 XRD snimak uzorka korozione naslage #2
- Slika 32 Adsorpciona izoterma za uzorak #1
- Slika 33 BET aktivna površina za uzorak #1  
○-kriva sorpcije ●-kriva desorpcije
- Slika 34 Adsorpciona izoterma za uzorak #2
- Slika 35 BET aktivna površina za uzorak #2  
○-kriva sorpcije ●-kriva desorpcije
- Slika 36 Zavisnost koncentracija rastvorenog gvožđa od vremena kontakta sa korozionim naslagama
- Slika 37 Zavisnost promene koncentracija  $Fe^{2+}$ -jona u destilovanoj vodi od pH vrednost vode
- Slika 38 Mehanizam stvaranja sekundarnih proizvoda korozije
- Slika 39 Zavisnost koncentracije gvožđa u vodi od vremena kontakta sa korozionim naslagama na različitim temperaturama vode
- Slika 40 Zavisnost koncentracije jona gvožđa od koncentracije kiseonika u vodi
- Slika 41 EDXRF spektar vara na spoju osnovnih materijala
- Slika 42 Mikrofotografije osnovnog feritnog materijala
- Slika 43 Mikrofotografije osnovnog austenitnog materijala
- Slika 44 Struktura čelika u blizini spoja nakon nagrizanja Feritni materijal je gornji, a austenitni donji na slici (uvećanje 500x)
- Slika 45 Interkristalna korozija feritnog materijala blizu zavarenog spoja
- Slika 46 Međukristalna i naznaka naponske korozija feritnog materijala u blizini zavarenog spoja (uvećanje 200x)
- Slika 47 Polarizacione krive osnovnih materijala (feritni i austenitni čelik) u poređenju sa mekim čelikom u 3 % rastvoru NaCl, pH = 4,0
- Slika 48 Polarizacione krive materijala podvrgnutih zavarivanju
- Slika 49 Šematski prikaz uzroka pojave korozije sudopera



## Spisak tabela

Tabela 1	Rastvorene primese i uticaj na kvalitet vode
Tabela 2	Zastupljenost različitih oblika ugljene kiseline u vodi u zavisnosti od pH vrednosti
Tabela 3	Rastvorljivost kalcijum–karbonata u vodi u zavisnosti od temperature
Tabela 4	Zavisnost konstanti ravnoteže karbonatnog sistema od temperature
Tabela 5	Brzina korozije metala i ocena mogućnosti njihove primene
Tabela 6	Zavisnost koeficijenta aktivnosti, $\gamma$ , od temperature
Tabela 7	Zavisnost konstante ravnoteže odabranih jedinjenja od temperature
Tabela 8	Zavisnost konstante ravnoteže odabranih jedinjenja od temperature
Tabela 9	Sastav mekog čelika austenitne strukture, oznaka 1212
Tabela 10	Sastav čelika feritne strukture, tip UGINOX F17
Tabela 11	Sastav čelika austenitne strukture, tip UGINOX 18
Tabela 12	Kvalitet površinskih, rečnih voda u Srbiji
Tabela 13	Kvalitet inostranih stonih mineralnih voda (kvalitet očitana sa deklaracije)
Tabela 14	Kvalitet stonih mineralnih voda u Srbiji (kvalitet očitana sa deklaracije)
Tabela 15	Rezultati ispitivanja prevlake na pločici čelika
Tabela 16	Rezultati ispitivanja sastava čelične pločice
Tabela 17	Uticaj legirajućih elemenata nerđajućih čelika na otpornost prema hloridnoj koroziji
Tabela 18	Rezultati dobijeni za brzinu korozije i gustinu struje za ispitivane rastvore bikarbonata, hlorida i sulfata
Tabela 19	Rezultati merenja promena pH vrednosti pre i posle dejstva korozije na čeličnu pločicu

- Tabela 20 Jonske i molekulske vrste gvožđa(II) koje su prisutne pri izmerenim pH vrednostima
- Tabela 21 Podaci o prosečnoj starosti cevovoda u beogradskom vodovodu, zastupljenosti i dužini
- Tabela 22 Sastav uzoraka analiziranih korozionih naslaga



## **I TEORIJSKI DEO**



## 1 KVALITET PRIRODNIH VODA

Hemijski čista voda predstavlja jedinjenje vodonika i kiseonika, potpuno definisanog hemijskog sastava i tačno definisanih fizičko–hemijskih svojstava. Hemijsko jedinjenje vodonika i kiseonika u vodi je zastupljeno u obliku molekula ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ali i u obliku vodonik ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_3^+$ ) i hidroksid ( $\text{OH}^-$ ) jona. Voda kao esencijalno jedinjenje za sva živa bića i kao važno hemijsko jedinjenje detaljno je izučavano i opisano u literaturi [1–3]. Hemijski čiste vode u prirodi nema. Voda se u prirodi nalazi kao smeša hemijski čiste vode i niza primesa. Priroda i koncentracija primesa u vodi direktno određuju kvalitet vode i mogućnost primene. Ako su koncentracije primesa u vodi veće od dozvoljenih moraju se smanjiti i ukloniti prečišćavanjem [4].

Sve primese, koje zagađuju prirodne vode mogu se prema stepenu disperziteta (krupnoće) podeliti u tri grupe [5]:

- grubo dispergovane čestice od oko 100 nm,
- koloidno dispergovane čestice od 1 nm do 100 nm,
- molekulske i jonske čestice od oko 1 nm.

Grubo dispergovane čestice predstavljaju mehaničke primese. Mehaničke primese čine vodu mutnom, a po svom sastavu to su različite organske i mineralne čestice, kao i pesak i gline. U vodu dospevaju spiranjem tla pri atmosferskim padavinama, od otopljenog snega i leda i erozijom rečnih korita.

Primese u koloidnom stanju slobodno prolaze kroz papirni filter, ali ne kroz ultrapore životinjskih i biljnih membrana. Čestice u koloidnom stanju ne talože se ni nakon dužeg vremenskog intervala. U prirodnim vodama u koloidnom stanju nalaze se jedinjenja silicijuma, aluminijuma, gvožđa, kao i organske materije, nastale raspadanjem životinjskih i biljnih organizama.

Rastvorene primese u vodi čine molekuli i joni rastvorenih soli, gasova, kiselina i baza. Rastvorene primese mogu da budu svi elementi periodnog sistema u rastvorenom obliku. U većim koncentracijama nalaze se joni:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

U tabeli 1 prikazane su primese i uticaj primesa na kvalitet vode.

Tabela 1 Rastvorene primese i uticaj na kvalitet vode

RASTVORENE PRIMESE	UTICAJ NA KVALITET VODE
<b>SOLI</b>	
<b>Katjoni:</b> $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{H}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Tvrdoća vode. Korozivnost.
<b>Anjoni:</b> $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{HSiO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{F}^-$ .	Kiselost ili alkalnost. Korozivnost. Silikatni kamenac.
<b>Organske materije</b>	Toksičnost. Potrošnja rastvorenog kiseonika.
<b>Rastvoreni gasovi:</b> $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2$ .	Oksidaciono-redukciona svojstva. Kiselost ili alkalnost. Korozivnost.

Sadržaj primesa u vodi prati se primenom klasičnih i instrumentalnih metoda analize.

## 1.1 PARAMETRI KVALITETA VODE

Rezultati kompletne analize vode daju uvid u kvalitativni sastav i kvantitativne odnose svih primesa u vodi. Kompletna kontrola kvaliteta vode može se ostvariti primenom: fizičkih, hemijskih, bioloških i mikrobioloških postupaka.

Fizička ispitivanja obuhvataju merenje: temperature, intenziteta boje, providnosti, mutnoće, gustine, specifične provodljivosti, sadržaja ukupnih čvrstih materija, mirisa i ukusa. Fizički parametri su nespecifični, kumulativni i odnose se na primese sličnih svojstava.

Hemijska ispitivanja obuhvataju određivanje: suvog ostatka, gubitka žarenjem, pH vrednosti, alkaliteta, aciditeta, slobodne ugljene kiseline, sadržaj silicijumove kiseline, prolazne i ukupne tvrdoće, sadržaja anjona (hlorida, fluorida, sulfata, nitrata, nitrita), sadržaja katjona (amonijum-jona, kalcijuma, magnezijuma, gvožđa, mangana, bakra i drugih jona metala), zatim sadržaj kiseonika, biološke potrošnje kiseonika (BPK), hemijske potrošnje kiseonika (HPK), utroška kalijum–permanganata i relativne stabilnosti (stabilnom se naziva voda koja ne poseduje sposobnost da taloži karbonate kalcijuma i nije agresivna).

U posebnim slučajevima mogu se odrediti i neki specifični parametri u vodi: sadržaj pesticida, polihlorovanih bifenila, fenola, itd.

Hemijski parametri kvaliteta vode mogu biti specifični (karakteristični su samo za neke vode i ispituju se zbog specifičnih potreba i namena) i nespecifični (ispituju se u svim vodama). Za hemijsku kontrolu kvaliteta vode sa aspekta korozije bitno je određivanje: sadržaja ugljene kiseline, hlorida, sulfata, gvožđa i kiseonika.

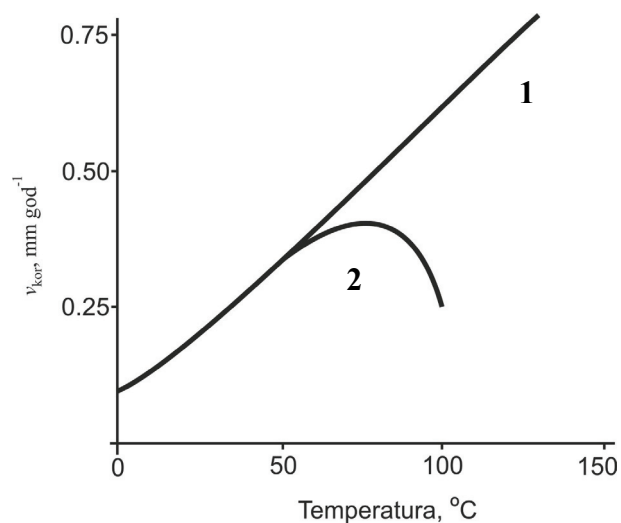
## 1.2 FIZIČKI PRAMETRI KVALITETA VODE

Za kontrolu kvaliteta vode sa aspekta korozije bitno je određivanje i merenje: temperature, sadržaja ukupnih čvrstih materija i elektroprovodljivosti [3].

### **Temperatura**

Temperatura utiče na brzinu svih hemijskih reakcija u vodi. Rastvorljivost kiseonika i drugih gasova zavisi od temperature. Temperatura prirodnih površinskih voda zavisi od temperature okoline koja može biti u opsegu od 0–30 °C, u zavisnosti od godišnjeg doba. Temperatura podzemnih voda je konstantna (oko 10 °C). Povišena temperatura utiče na povećanu brzinu odigravanja svih reakcija. Na primer ubrzano je razaranje betona i razvijanje štetnih gasova. Procesi starenja zaptivnih materijala u mreži za vodosnabdevanje i obradu otpadnih voda su intenzivniji. Anaerobni procesi u biološkom delu postrojenja (za komunalne otpadne vode) ubrzani su što utiče na efikasnost prečišćavanja. Temperatura utiče i na veću potrošnju kiseonika koja se troši za razgradnju organskih materija, koji je potreban akvatičnim organizmima.

Temperatura utiče na intenzitet elektrohemijske korozije [4, 6–11]. U otvorenim sistemima korozija gvožđa je najveća i najbrža kada je temperatura medijuma 20–30 °C niža od temperature topljenja metala. Pri zagrevanju povećava se provodljivost elektrolita, smanjuje se prenapetost i koncentraciona polarizacija elektrohemijskog korozionog sprega te dolazi do ubrzanja korozije. Pri daljem povećavanju temperature, kiseonik izlazi iz elektrolita što utiče na brzinu korozije (kiseonik je neophodan za paralelno odigravanje redukcije u toku korozije), korozija stagnira ili se smanjuje. U zatvorenom sistemu korozija kontinualno raste s porastom temperature. Uticaj temperature na brzinu korozije gvožđa u vodi za zatvorene i otvorene sisteme prikazan je na slici 1 [11].



Slika 1 Uticaj temperature na brzinu korozije gvožđa u vodi za:  
1– zatvorene sisteme i 2– otvorene sisteme [11]

### Sadržaj ukupnih čvrstih materija

Sadržaj ukupnih čvrstih materija definiše se kao suvi ostatak posle potpunog uparavanja uzorka vode na 105 °C. Filtracijom (kroz pore od 1 μm) razdvajaju se suspendovane i rastvorene čvrste materije iz vode. Suspendovane čvrste materije (>1 μm) mogu biti mineralne i organske. Žarenjem, na temperaturama iznad 400 °C gubi se organski deo, a žareni ostatak predstavlja mineralni deo.

### Elektroprovodljivost vode

Elektroprovodljivost,  $\kappa$ , je električno svojstvo vode i predstavlja meru ukupnog sadržaja svih jona u vodi. Izmerena vrednost elektroprovodljivosti zavisi od jona prisutnih u vodi, koncentracije, pokretljivosti i naelektrisanja jona, kao i od temperature. Provodljivosti elektrolita doprinose više naelektrisani joni i joni veće pokretljivosti. Najveću pokretljivost imaju vodonik- i hidroksid-joni. Provodljivost se izražava u simensima (S). Obično se meri specifična provodljivost, koja se izražava u  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Merenje elektroprovodljivosti predstavlja brz i pouzdan način praćenja rada i kontrole postrojenja za obradu vode.

Provodljivost rastvora elektrolita može da utiče na polarizaciju koja je karakteristična za elektrohemijску koroziju metala u elektrolitu. Korozija je kontrolisana omskim otporom elektrolita. Ove pojave su karakteristične za koroziju u vodi za piće, ali i u dejonizovanoj, odnosno destilovanoj vodi.

### 1.3 HEMIJSKI PARAMETRI KVALITETA VODE

Za kontrolu kvaliteta vode sa aspekta korozionog potencijala od nespecifičnih parametara kvaliteta vode moraju da se kontrolišu: pH vrednost, alkalitet i tvrdoća [3].

#### pH vrednost

Vodonik-jon i hidroksid-jon nastaju u vodi usled disocijacije vode, što se pojednostavljeno prikazuje reakcijom (1):

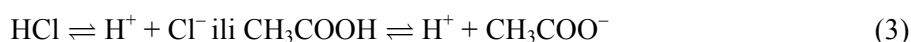


Smatra se da je vodonik-jon u vodi okružen molekulima vode, odnosno da se disocijacija ili protoliza adekvatnije može prikazati reakcijom (2):

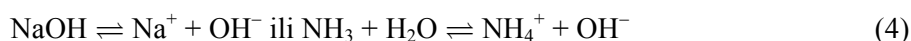


Nosilac kiselosti u vodenom rastvoru je hidronijum jon,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Međutim, u cilju jednostavnosti u literaturi i u praksi se koristi samo  $\text{H}^+$ -jon.

Vodonik-jon nastaje disocijacijom/protolizom kiselina i kiselih soli:



Hidroksid-jon nastaje disocijacijom baze i baznih soli:



U hemijski čistoj vodi, na temperaturi od 25 °C koncentracije  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  jona su jednake i iznose  $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , što odlikuje neutralnu vodenu sredinu. Kiselost rastvora izražava se preko negativne logaritamske vrednosti



koncentracije  $H^+$  ili  $OH^-$  jona i naziva se pH ili pOH vrednost. Matematički se pH i pOH izračunavaju na sledeći način:

$$pH = -\log [H^+], \quad pOH = -\log [OH^-].$$

Veza između pH i pOH je:

$$pH + pOH = 14,0.$$

pH vrednost vode se može regulisati, kiseline smanjuju pH vrednost, baze povećavaju, a puferne smeše održavaju pH vrednost konstantnom.

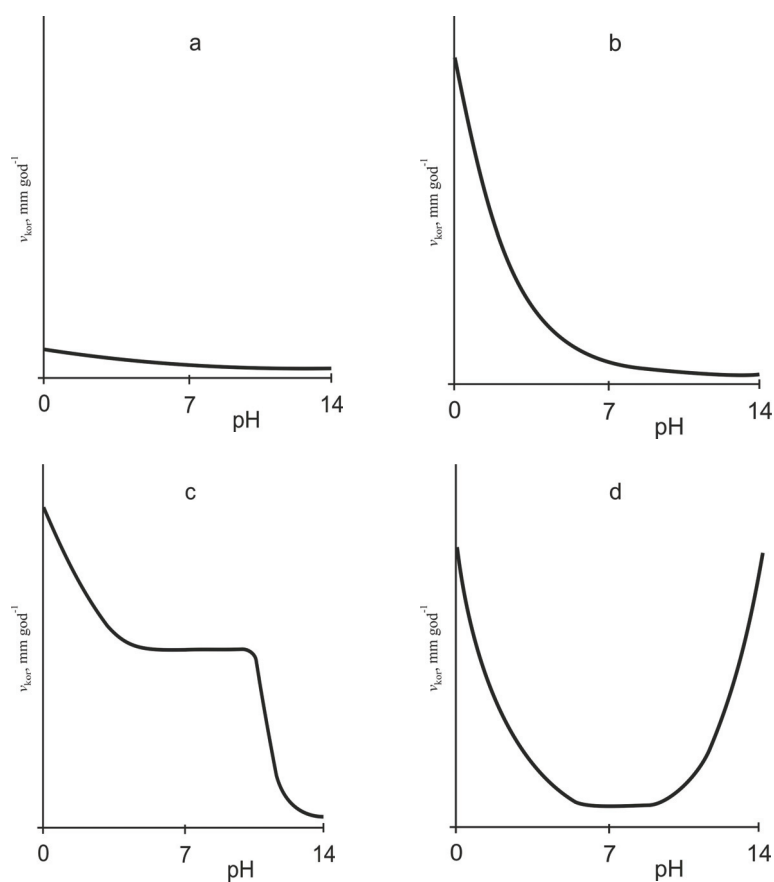
pH vrednost vode, kao bitna odlika kvaliteta vode utiče na sve procese koji se odigravaju u vodi, od procesa hemijske pripreme vode, kondicioniranja, stabilnosti do procesa korozije.

Afinitet metala prema koroziji u vodenim rastvorima zavisi upravo od pH vrednosti. U tom smislu razlikuju se sledeći tipovi metala:

- Metali otporni prema kiselim, neutralnim i baznim elektrolitima (srebro, zlato, platina). Ova grupa metala je stabilna prema koroziji u vodenim rastvorima bez obzira na pH vrednost vode.
- Metali neotporni prema jako kiselim elektrolitima, a otporni prema slabo kiselim, neutralnim i baznim elektrolitima (nikal, kobalt, hrom, nerđajući čelici, ferosilicijum, kadmijum, bakar). Ova grupa neplemenitih metala je podložna elektrohemijskoj koroziji koja podrazumeva oksidaciju metala i redukciju vodonik-jona ili gasovitog kiseonika u vodi. Ova grupa metala se u slabo kiselim i slabo baznim rastvorima pasivizira gradeći zaštitni tanki sloj (film) teško rastvornih hidroksida i oksida.
- Metali potpuno neotporni prema jako kiselim, slabo kiselim, neutralnim i slabo baznim elektrolitima, a otporni prema jako baznim elektrolitima (ugljenični čelik, sivi liv, legure magnezijuma). Ova grupa metala takođe gradi pasivizirajući zaštitni sloj ne tako teško rastvornih hidroksida i oksida, sloj koji je veći od debljine tankog filma.

- Amfoterni metali, neotporni prema jako kiselim i jako baznim elektrolitima, a otporni prema slabo kiselim, neutralnim i slabo baznim elektrolitima (aluminijum, olovo, kalaj, cink). Ovi metali se pasiviziraju u uskom neutralnom opsegu pH vrednosti.

Na slici 2 prikazan je uticaj pH vrednosti na brzinu korozije metala,  $v_{kor}$ . [11].



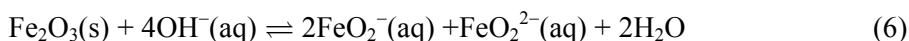
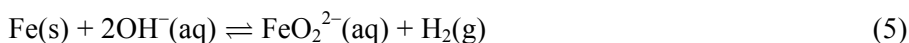
Slika 2 Uticaj pH vrednosti na brzinu korozije [11]

- plemeniti metali
- nikal, kobalt, hrom, kadmijum, bakar
- ugljenični čelik, sivi liv, legure magnezijuma,
- amfoterni metali

### **Alkalitet**

Alkalitet vode predstavlja sadržaj bikarbonat– ( $\text{HCO}_3^-$ ), karbonat– ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) i hidroksid– jona ( $\text{OH}^-$ ) koji potiču od soli i hidroksida alkalnih i zemnoalkalnih metala:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Alkalitet vode uslovljen je prisustvom soli slabih kiselina (ugljene kiseline). Jedinica za alkalitet je  $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$ .

Alkalnost vode utiče na stvaranje korozivnih naslaga i kaustičnu koroziju [3, 6]. Za kaustičnu koroziju je karakteristično da se hidroksid–joni koncentrišu uz površinu metala i učestvuju u razaranju metala uz oslobađanje gasovitog vodonika. Kaustična korozija je karakteristična za zatvorene sisteme, a napada i čelik i zaštitne slojeve magnetita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

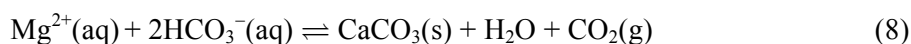
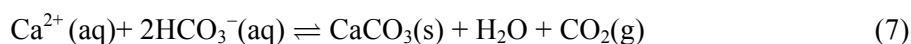


Uticaj alkaliteta na koroziju smanjuje se postupkom omekšavanja vode. Za omekšavanje se najčešće koristi kreč. Pored omekšavanja primenjuje se i proces demineralizacije.

### **Ukupna tvrdoća**

Tvrdoća vode potiče od rastvorenih soli kalcijuma i magnezijuma. U prirodnim vodama soli kalcijuma i magnezijuma su uglavnom bikarbonati, sulfati, hloridi i silikati. U SI sistemu jedinica za ukupnu tvrdoću vode izražava se kao  $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$ . Sadržaj jona  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  preračunava se na sadržaj  $\text{CaCO}_3$ . Sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona u ravnoteži sa  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  jonima čini karbonatnu tvrdoću vode (*KT*), a sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona u ravnoteži sa svim preostalim anjonima čini nekarbonatnu tvrdoću vode (*NT*). Nekarbonatna tvrdoća vode uslovljena je prisustvom hlorida, sulfata i drugih nekarbonatnih soli kalcijuma i magnezijuma u vodi:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$  i druge. Ukupna tvrdoća (*UT*) jednaka je zbiru karbonatne (*KT*) i nekarbonatne (*NT*) tvrdoće:  $UT=KT+NT$ .

Pri zagrevanju vode na 90–100 °C dolazi do nove ugljeno–kisele ravnoteže pri kojoj se izdvajaju teško rastvorni talozi:



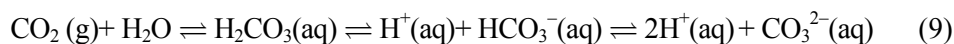
$\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  –joni u ravnoteži sa  $\text{HCO}_3^{-}$  –jonima čine prolaznu tvrdoću vode (*PT*) jer se u toku zagrevanja izdvajaju u obliku taloga  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{MgCO}_3$ . Posle izdvajanja taloga u vodi preostaje minimalna količina  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona koji su u ravnoteži sa drugim anjonima i čine stalnu tvrdoću vode (*ST*). Ukupna tvrdoća predstavlja zbir prolazne i stalne tvrdoće vode:  $UT=PT+ST$ .

Alkalne vode pored  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona sadrže i značajne količine jona alkalnih metala (natrijuma, kalijuma).

Tvrdoća je glavni uzročnik pojave kamenca i korozije pod naslagama [3, 6]. Smanjenje tvrdoće vode postiže se postupcima omekšavanja, dekarbonizacije i demineralizacije [4]. Od specifičnih parametara kvaliteta vode koji utiču na korozione procese potrebno je kontrolisati: sadržaj ugljene kiseline, sadržaj sulfata i hlorida, kiseonika, mangana i gvožđa.

### Ugljena kiselina

U prirodnim vodama ugljena kiselina se nalazi u obliku:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ –jona,  $\text{CO}_3^{2-}$ –jona i slobodnog ugljen–dioksida,  $\text{CO}_2$ . Navedeni oblici predstavljaju komponente ugljeno–kisele ravnoteže u vodi:



pH vode određuje koji oblik će biti dominantan u vodi:

- pri  $\text{pH} < 4$  ugljena kiselina je prisutna u obliku slobodnog  $\text{CO}_2$ ;
- pri vrednostima  $\text{pH} > 6,5$  u vodi je dominantan  $\text{HCO}_3^{-}$ –jon;
- pri vrednostima  $\text{pH} > 11,0$  u vodi je dominantan  $\text{CO}_3^{2-}$ –jon.

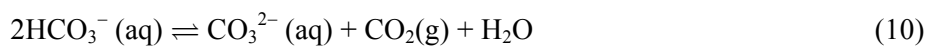
U tabeli 2 prikazan je sadržaj pojedinih oblika ugljene kiseline u zavisnosti od pH vrednosti vodene sredine.

Tabela 2 Zastupljenost različitih oblika ugljene kiseline u vodi u zavisnosti od pH vrednosti

OBLIK UGLJENE KISELINE, %	pH								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> )	100	95	70	20	2	-	-	-	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	5	30	80	98	95	70	17	2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-	-	-	5	30	83	98

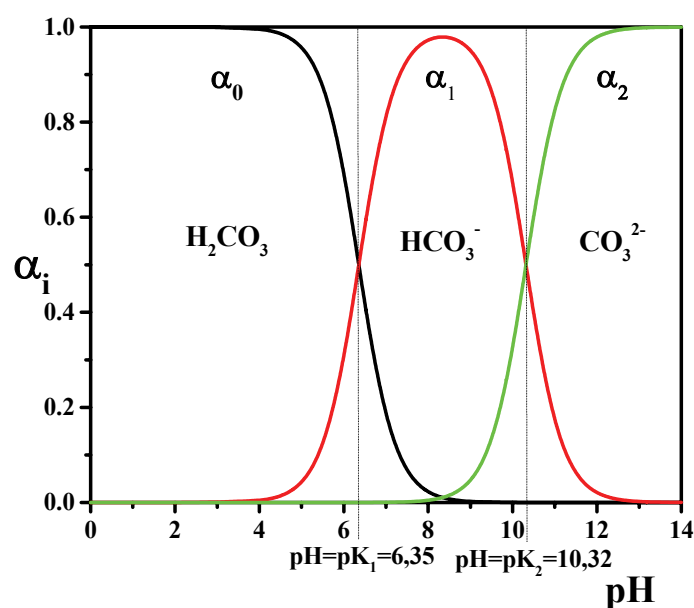
Na slici 3 prikazan je dijagram raspodele jonskih i molekulskih vrsta ugljene kiseline u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. pH vrednost prirodnih voda je u intervalu od 6,0 – 9,0 što znači da su u ovoj oblasti prisutni pretežno HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-joni.

Bikarbonat-joni se mogu nalaziti u vodenom rastvoru i u prisustvu ugljen-dioksida, CO<sub>2</sub>:



Ugljen-dioksid u ravnoteži sa bikarbonat-jonima naziva se ravnotežni i hemijski je neaktivan. Ako je sadržaj slobodnog CO<sub>2</sub> veći od ravnotežnog taj višak veoma je reaktivan (agresivni CO<sub>2</sub>) i glavni je uzrok korozionog dejstva vode.

Sadržaj  $\text{HCO}_3^-$ -jona povećan je u podzemnim vodama, pa je pojava agresivnog  $\text{CO}_2$  verovatnija nego kod površinskih voda. Agresivni  $\text{CO}_2$  reaguje sa karbonatnim stenama i gradi rastvorne bikarbonate, snižavajući pH vrednost vode. Na ovaj način agresivni  $\text{CO}_2$  stimuliše elektrohemijsku koroziju metala.



Slika 3 Dijagram raspodele jonskih i molekulskih vrsta ugljene kiseline u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH [3]

Za hemijsku obradu vode najvažniji efekat je smanjivanje koncentracije  $\text{CO}_2$  na nivo niži od ravnotežnog. Izdvajanje  $\text{CO}_2$  utiče na razgradnju bikarbonat-jona, pri čemu se, kako je to prikazano u prethodnoj jednačini, grade karbonat-joni. Karbonat-joni grade teško rastvorne taloge sa jonima  $\text{Ca}^{2+}$ :



U cilju sniženja koncentracije bikarbonat-jona, prema prikazanoj reakciji, u postupku dekarbonizacije dodaju se soli kalcijuma ili kalcijum-hidroksid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Talog  $\text{CaCO}_3$ , naziva se kamenac i teško se rastvara na sobnoj temperaturi. Sa povećanjem temperature rastvorljivost se povećava (do temperature od oko  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), a zatim se smanjuje na visokim temperaturama. U tabeli 3 prikazana je zavisnost rastvorljivosti  $\text{CaCO}_3$  u vodi od temperature.

Tabela 3 Rastvorljivost kalcijum-karbonata u vodi u zavisnosti od temperature

Temperatura, $^\circ\text{C}$	20	75	100	220	289	309
Rastvorljivost, $\text{mg kg}^{-1}$	13,0	18,2	23,8	16,6	13,2	10,9

Pored direktnog korozionog dejstva  $\text{CO}_2$  ima i indirektno koroziono dejstvo, agresivni  $\text{CO}_2$  rastvara karbonatne komponente prevlaka na unutrašnjim površinama metalnih cevi, što omogućava delovanje drugih korozivnih agenasa u vodi.

Karbonatna jedinjenja ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) imaju svojstva puferskih smeša, regulišu pH vrednost prirodnih voda i čine puferski kapacitet vode.

Karbonatna jedinjenja učestvuju i u drugim reakcijama, ne samo kiselo/baznim.  $\text{CO}_2$  učestvuje u biološkim reakcijama i predstavlja proizvod aerobne razgradnje organskih materija i polaznu materiju u biosintezi kod autotrofnih ili fotosintetičkih organizama. Rastvaranje  $\text{CO}_2$  iz atmosfere ili oslobađanje  $\text{CO}_2$  iz prezasićenih rastvora predstavlja primer nehomogenih reakcija između gasovite i tečne faze koji su bitni za određivanje kvaliteta vode ili efikasnost procesa obrade vode. Karbonat-joni učestvuju u taloženju  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , a ova reakcija predstavlja osnovu procesa omekšavanja vode (uklanjanja kalcijuma i magnezijuma iz vode). Rastvaranje karbonatnih minerala koji se nalaze u zemljinoj kori je osnovni izvor nekih jona koji se mogu naći u prirodnim vodama. Zbog univerzalne prisutnosti karbonatnih jedinjenja u prirodnim vodama, ova jedinjenja utiču i na izbor hemikalija u obradi otpadnih voda i vode za piće [3,6].

Karbonatna jedinjenja u rastvoru su povezana sledećim hemijskim reakcijama, pri čemu su vrednosti konstanti ravnoteže date u tabeli 4.

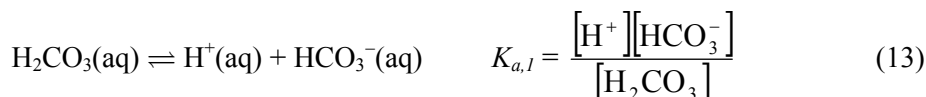
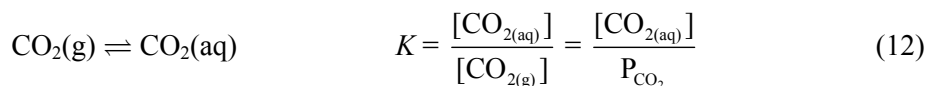


Tabela 4 Zavisnost konstanti ravnoteže karbonatnog sistema od temperature [7]

Temperatura, °C	pK	pK <sub>a,1</sub>	pK <sub>a,2</sub>	pK <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>
5	1,20	6,52	10,56	8,09
10	1,27	6,46	10,49	8,15
15	1,34	4,62	10,43	8,22
20	1,41	6,38	10,38	8,28
25	1,47	6,35	10,33	8,34
40	1,64	6,30	10,22	8,51
60	1,80	6,30	10,14	8,74

Pri proučavanju karbonatnih sistema potrebno je znati da li se u rastvoru nalaze čestice kalcijum–karbonata (treba li uzeti u obzir ravnotežu rastvaranja i taloženja kalcijum karbonata) i da li ima razmene materija između rastvora i atmosfere (otvoreni sistem) ili ne (zatvoreni sistem) [7].

## Hloridi

Hloridi čine prirodnu komponentu vode, sadržaj hlorida u vodama zavisi od geoloških uslova resursa. Voda za piće sadrži oko 50 mg L<sup>-1</sup> hlorid–jona.



Ukoliko voda sadrži više od  $250 \text{ mg L}^{-1}$  hlorid-jona voda ima slan ukus usled prisustva natrijum-jona. Zagađenje hloridima nastaje kao rezultat industrijskih procesa: mesne industrije, kožare, industrije veštačkih đubriva, eksploatacije i prerade nafte i ostalo. Značajna količina hlorida dolazi i iz domaćinstava. Svi hloridi su u vodi uglavnom rastvorni (izuzev  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{PbCl}_2$ ).

Hloridi nisu toksični, ali su izuzetno korozioni. Utiču na pojavu naponske, piting i vodonične korozije (smanjuju pH). Jedan od najnegativnijih uticaja je reakcija sa već nagrađenim, zaštitnim slojem magnetita, koji se razara, pospešujući koroziju [8]. Uklanjanje hlorida izvodi se postupkom dejonizacije na jonskim i mešanim izmenjivačkim kolonama. Pri postupku dejonizacije potrebno je sinhrono i kontinualno meriti provodljivost, sadržaj hlorida i kontrolisati rad anjonske izmenjivačke kolone [8–10].

Hloridna korozija se odigrava na površini metala koji je pasiviran, ali izložen agresivnom dejstvu visoke koncentracije hlorid-jona. Hloridna korozija ima lokalni karakter. Ugljenični čelici nisu otporni prema hloridnoj koroziji za razliku od nerđajućih čelika. Primeše hroma, nikla i molibdena u ugljeničnim čelicima povećavaju otpornost prema hloridnoj koroziji.

### **Sulfati**

Sulfati čine prirodnu komponentu voda. U prirodne vode sulfati dospevaju usled rastvaranja gipsa (ulazi u sastav nekih sedimentnih stena), oksidacije sulfida i sulfita u toku aeracije površinskih voda i ispuštanja industrijskih otpadnih voda u prirodne tokove (deponije pepela). Prisustvo sulfata u koncentracijama iznad dozvoljenih nepoželjno je sa korozionog aspekta jer sulfatni joni reaguju sa jonima kalcijuma i grade sulfatni kamenac. Sulfati pogoduju ukupnom sadržaju čvrstih materija u vodi. Iz vode se uklanjaju demineralizacijom [3, 4].

## **Kiseonik**

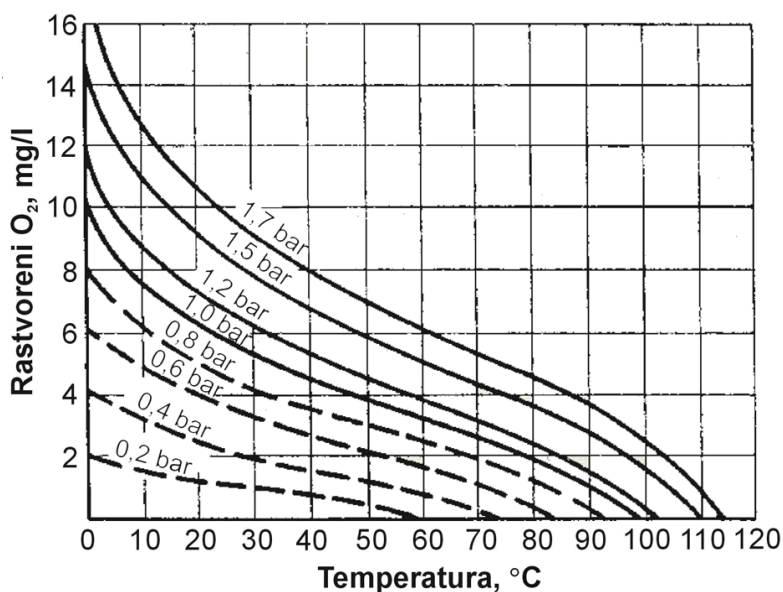
Kiseonik se rastvara u vodi. Rastvoreni kiseonik se najčešće izražava kao sadržaj  $O_2$  u  $mg L^{-1}$ . Rastvorljivost kiseonika pri normalnim uslovima u vodi iznosi  $8,26 mg L^{-1}$ . Na slici 4 prikazana je zavisnost rastvorljivosti kiseonika u vodi od temperature i pritiska. Kada su cevovodi koji služe transportu vode za piće u pitanju, korozija cevi se najčešće dovodi u vezu sa kiseonikom.

U cevovodima koji nisu zaštićeni cementnim malterom korozija troši  $0,1 mg L^{-1}$  kiseonika na čas. Postoje dve vrste korozije: korozija kod koje je proizvod gvožđe–oksidat i korozija koja nastaje u nedostatku kiseonika. Pri oksidaciji metalnog gvožđa, korozioni produkti Fe(III) preuzimaju ulogu kiseonika, kao receptori kiseonika. Pri tome nastaje trostruka količina  $Fe^{2+}$ –jona ili Fe(II)–jedinjenja koja su vidljiva i predstavljaju „zelenu rđu”. Ova jedinjenja se sa uvođenjem kiseonika mogu oksidovati u nepoželjni mrki mulj, odnosno gvožđe(III)–oksidat. U termoenergetskim postrojenjima kiseonik je uzrok kiseonične i amonijačne korozije. Kiseonična korozija nastaje dejstvom kiseonika na gvožđe iz čelika. Korozioni proces praćen je kompleksnim elektrohemijским reakcijama čiji rezultat su vidljive šupljine u osnovnom konstrukcionom materijalu. Amonijačna korozija nastaje dejstvom amonijaka na legure bakra. Kiseonik razara zaštitnu oksidnu prevlaku čime je omogućeno prevođenje bakra u lako rastvorne amonijačne komplekse [2].

Dva su osnovna načina za uklanjanje i tretman kiseonika iz vode: termički i kondicioniranje. Termička degazacija predstavlja postupak izdvajanja kiseonika pomoću pare pod pritiskom, a kondicioniranje postupak uklanjanja kiseonika iz vode hemijskim putem.

Termička degazacija je tehnološki postupak kojim se iz napojne vode eliminiše rastvoreni kiseonik i ugljen–dioksid u cilju zaštite od korozije komponenti sistema voda–para. Ovaj proces se odvija u napojnom rezervoaru.

Osnove procesa termičke degazacije vode su dva fundamentalna zakona koja govore o rastvorljivosti gasova. Prvi, Henrijev zakon, tvrdi da je na određenoj temperaturi koncentracija rastvorenog gasa u jednoj tečnosti proporcionalna parcijalnom pritisku tog gasa u atmosferi iznad tečnosti. Prema drugom zakonu, rastvorljivost jednog gasa u vodi je opadajuća, neeksplicitna funkcija temperature (opada sa porastom temperature).

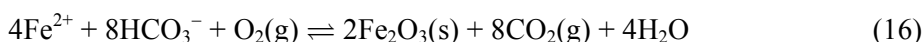


Slika 4 Rastvorljivost kiseonika u vodi [3]

Kiseonik u sistem dospeva na više načina: otkazivanjem degazatora; otkazom doziranja hidrazin–hidrata; prodiranjem rashladne vode u kondenzator.

Kiseonik rastvoren u vodi se ponaša kao katodni depolarizator i pospešuje koroziju. Oblasti gde je pristup kiseonika ograničena postaju anodne i dolazi do stvaranja diferencijalno aerisane korozione ćelije. Najpoznatiji vid kiseonične korozije jeste piting.

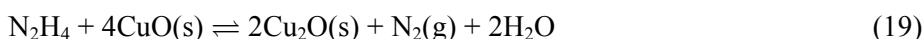
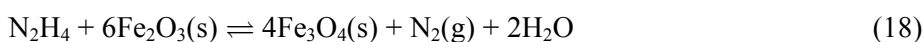
Kada su prisutni i kiseonik i ugljen–dioksid korozija brže napreduje. Ukoliko se ne zaustavi reakcija stvaranja ugljen–dioksida korozioni proces prelazi u samoodržavajući:



Hidrazin je univerzalno sredstvo za kondicioniranje vode i jedino hemijsko sredstvo koje vezuje kiseonik, a da pri tom ne rastvara druge soli. Trenutno reaguje sa kiseonikom prema jednačini:



Proizvodi reakcije su inertni i ne doprinose stvaranju rastvorenih čvrstih materija u vodi. Hidrazin će takođe reagovati sa gvožđe(III)–oksidom i bakar(II)–oksidom:



Hidrazin smanjuje koroziju na više načina: reaguje sa kiseonikom i stvara azot i vodu, na visokim temperaturama i pritiscima prelazi u amonijak, čime se povećava pH vrednost vode i smanjuje rizik od kiseonične korozije i reaguje sa mekšim hematitskim slojevima na kotlovskim cevima i transformiše ih u znatno tvrde slojeve magnetita.

### **Mangan**

Mangan se u vodi nalazi u obliku  $\text{Mn}^{2+}$  jona. Mangan ima slično koroziono dejstvo kao gvožđe. Pri nižim koncentracijama pod dejstvom oksidacionih sredstava ( $\text{O}_2$  ili  $\text{Cl}_2$ ) rastvorni  $\text{Mn}^{2+}$  joni se oksidišu do Mn(IV) oblika, koji je slabo rastvoran i gradi crne prevlake na čistim površinama.

Demanganizacija je proces oksidacije  $\text{Mn}^{2+}$  jona do taloga  $\text{MnO}_2$ . Mangan je manje podložan dejstvu oksidacionih agenasa od gvožđa. Ta reakcija se odigrava pri  $\text{pH} > 9,0$ .  $\text{MnO}_2$  ima katalitičko dejstvo pri oksidaciji  $\text{Mn}^{2+}$  jona.

## **Gvožđe**

Gvožđe može biti prisutno u različitim oblicima u vodi, u zavisnosti od pH, sadržaja rastvorenog kiseonika i sastava zemljišta. Rastvorni oblik gvožđa je  $\text{Fe}^{2+}$ , a nerastvorni  $\text{Fe}^{3+}$  –jon i kompleksna jedinjenja. Koloidni ili suspendovani oblici su: neorganski koloidi  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$  i organski koloidi. U podzemnim vodama koncentracija rastvorenog gvožđa u obliku  $\text{Fe}^{2+}$ –jona je veća nego u površinskim vodama. Ako je u vodi prisutan kiseonik  $\text{Fe}^{2+}$  –joni oksiduju se do  $\text{Fe}^{3+}$ –jona, uz nastajanje mrkog taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .  $\text{Fe}^{2+}$  joni oksiduju se do  $\text{Fe}^{3+}$  jona i pod dejstvom autotrofnih feroznih bakterija; nastali mulj predstavlja smešu biomase i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i izaziva operativne probleme u sistemima za prečišćavanje i distribuciju vode.

Joni gvožđa su prirodan sastojak vode. Koncentracija gvožđa u vodi se kontroliše i mora da bude ograničena (MDK za gvožđe je  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). Poseban problem u sistemima za distribuciju vode čini gvožđe koje, usled interakcije vode i nedovoljno kvalitetnog materijala od kojih su cevi napravljene, može dospeti u vodu. Cevi napravljene od običnog čelika koji sadrži malo ugljenika ravnomerno se razaraju. Ti čelici su, u uslovima istovremenog delovanja naponske korozije i koroziono agresivne sredine, skloni pucanju. Koroziono pucanje metala od austenitnog čelika uzrokovano eksploatacionim opterećenjem moguće je sprečiti obezbeđivanjem propisanog kvaliteta vode [12].

Brzina korozije u uslovima niskih temperatura i pritiscima koji vladaju u distributivnim sistemima za snabdevanje vode iz gradskog vodovoda nije visoka, ali se efekti korozije mogu uočiti posle dugotrajnog opterećenja.

Brzina korozije raste na visokoj temperaturi, na visokim pritiscima, u ekstremnim uslovima, kakvi vladaju, na primer u u termoenergetskim postrojenjima u sistemu voda–para. U uslovima koji vladaju u sistemu voda-para do punog izražaja dolazi

značaj visokog kvaliteta vode i kvaliteta cevnog materijala. Brzina korozije, dakle, uslovljena je pritiskom i temperaturom pare kao i sastavom metala. Poseban uticaj imaju temperaturna kolebanja i razmena toplote pri radu parnih kotlova usled kojih može doći do odigravanja hemijskih reakcija koje dovode do razaranja zaštitnih oksidnih prevlaka [6].

Pregrejana para temperature veće od 575 °C na površini čelika gradi FeO:

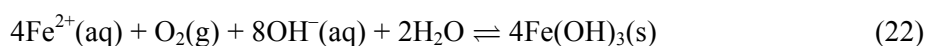


koji se tek na niskim temperaturama razlaže na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe:



Obrada vode u cilju uklanjanja gvožđa iz vode naziva se deferizacija. Deferizacija se zasniva na različitoj rastvorljivosti jedinjenja gvožđa. Bikarbonat dvovalentnog gvožđa, Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, prisutan u podzemnim vodama u većim koncentracijama, predstavlja izraziti korozioni agens zbog velike rastvorljivosti. Jedinjenja trovalentnog gvožđa su, međutim, slabo rastvorna u vodi i lako se uklanjaju taloženjem.

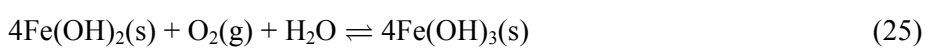
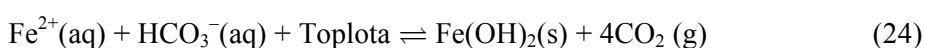
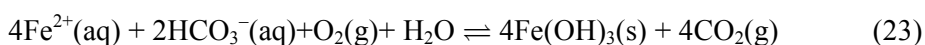
Voda iz bunara se sakuplja u rezervoarima sirove vode. Sirova voda na putu ka peščanom filtru prolazi kroz cevni reaktor u koji se protivstrujno uvodi vazduh pod pritiskom iz kompresora. Kiseonik iz vazduha potpuno oksidiše Fe<sup>2+</sup> jone prisutne u vodi:



Aeracijom se uklanjaju i gasovi rastvoreni u bunarskoj vodi (vodonik-sulfid, H<sub>2</sub>S, i agresivni ugljen-dioksid, CO<sub>2</sub>). Brzina reakcije Fe<sup>2+</sup> jona sa kiseonikom se povećava sa povećanjem pH vrednosti. Aeracija je efikasna pri pH vrednostima većim od 7,50. Nakon aeracije, voda prolazi kroz peščani filter i izdvaja se talog gvožđe(III)–hidroksida. U vodama sa povišenim sadržajem gvožđa uz prisustvo huminskih kiselina potrebna je dodatna obrada vode, jer huminske kiseline sa jonima gvožđa grade stabilne rastvorne komplekse. Između faza aeracije i filtracije uvodi se faza bistrenja koja obuhvata tri koraka:

- oksidaciju uz dodatak oksidacionih sredstava (KMnO<sub>4</sub> ili O<sub>3</sub>),
- koagulaciju (koagulantni su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ili FeCl<sub>2</sub>) i
- flokulaciju.

Sirova voda nakon postupka deferizacije prolazi kroz filtre, jonoizmenjivače i degazator. Joni gvožđa, zaostali u sirovoj vodi nakon procesa deferizacije, uklanjaju se iz vode katjonskim jonoizmenjivačima. Propisani kvalitet napojne vode u termoelektranama dozvoljava prisustvo jona gvožđa u koncentraciji manjoj od 20 μg L<sup>-1</sup>, a u toplanama od 0,1 mg L<sup>-1</sup>. Ako se ove koncentracije premaše, pri zagrevanju vode ili pod dejstvom kiseonika iz vode, iz vode se talože jedinjenja gvožđa prema sledećim jednačinama:



Talozi grade naslage u delu sistema ispred kotla. Kada je koncentracija gvožđa u dodatnoj vodi niska i voda nije izložena dejstvu vazduha, gvožđe se uspešno uklanja katjonskim jonoizmenjivačem.

U kotlovskim naslagama nalaze se i silikati gvožđa. Oni su čvrsti, adherentni i vrlo problematični za uklanjanje. Naslage kotlovskog kamenca uzrokuju pucanje kotlovskih cevi usled izolatorskog dejstva naslaga i stvaranja zona visokog prenosa toplote. Izvor kotlovskih naslaga su proizvodi korozije kao što su magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bakar(I)–oksid i bakar(II)–oksid. Kod protočnih kotlova nagomilavanje metalnih oksida dovodi ne samo do brže korozije u kotlu i taloženja u turbini, već i do većeg pada pritiska u kotlu. Kontinualno praćenje ukupnog sadržaja gvožđa i bakra u vodi može da ukaže na intenzitet korozije u sistemu voda–para.

## 2 KOROZIJA METALA

Naziv korozija potiče od latinske reči *corrodere*, nagrizati. Pod korozijom metala podrazumeva se razaranje metala usled hemijskog ili elektrohemijskog dejstva spoljašnje sredine pri čemu metal prelazi u oksidovani (jonski) oblik.

Različiti su uzroci korozije čelika. Za odigravanje korozije bitan činilac je radna sredina. U cilju sveobuhvatne klasifikacije, korozija čelika se, polazeći od četiri osnovna aspekta, može klasifikovati na sledeće, osnovne vidove korozije:

- I. po mehanizmu i uslovima odigravanja,
- II. po stepenu rasprostranjenosti,
- III. po pojavnom obliku, i
- IV. po vremenu odigravanja.

Osnovna je ipak podela, u savremenoj i klasičnoj literaturi, prema mehanizmu procesa, na hemijsku i elektrohemijsku koroziju [11].

Hemijska korozija se odigrava u neelektrolitima (vreo vazduh, dimni gasovi, nevodeni rastvori: nafta, goriva, maziva) pri čemu nastaju jedinjenja gvožđa s nemetalima (oksidi i sulfidi).

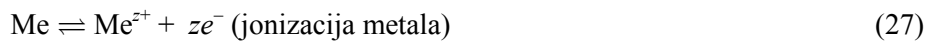
Elektrohemijska korozija se odigrava u elektrolitima, što je i predmet izučavanja u ovoj disertaciji, odigrava se u prirodnoj vodi, industrijskoj, tehničkoj, vodenim rastvorima kiselina, baza i soli, u zemljištu, u sokovima biološkog porekla, u rastopima i u atmosferi. Elektrohemijska korozija je redoks proces u kome dolazi do oksidacije metala (donora elektrona) i redukcije depolarizatora (akceptora elektrona) iz rastvora.

Elektrohemijska korozija sastoji se od više paralelnih i/ili sukcesivnih reakcija oksidacije i redukcije. Atom metala se oksidiše do slobodnog katjona u elektrolitu, pri čemu u metalu nastaje višak slobodnih elektrona. Depolarizator se redukuje prihvatanjem tog viška elektrona. Depolarizator može da bude katjon ili anjon prisutan u elektrolitu, molekuli čvrste supstance (primer su črvsti



produkti korozije) ili jedinjenja rastvorena u elektrolitu, odnosno nekoliko katjona, anjona ili molekula istovremeno.

Proces elektrohemijske korozije sastoji se od oksidacije (jonizacije) metala i redukcije (depolarizacije) depolarizatora, što se može prikazati šemom:



## 2.1 Teorija korozije metala u elektrolitima

Korozija metala u elektrolitima je redoks–proces u kome učestvuje metal izložen elektrolitu kao donor elektrona i neko jedinjenje kao akceptor elektrona (depolarizator). Proces se sastoji od paralelnih reakcija oksidacije i redukcije. Metalni atom (u stvari metalni katjon kod koga je naelektrisanje kompenzovano slobodnim elektronima u kristalnoj rešetki) oksidira u slobodni katjon u elektrolitu, pri čemu u metalu nastaje višak slobodnih elektrona. Depolarizator se redukuje vezivanjem nastalog viška elektrona.

Za ravnotežne potencijale,  $E_r$ , elektrohemijskih procesa važi Nernstova jednačina, koja se može pisati u sledećem obliku:

$$E_r = E_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod (a_i^{v_i})_{oks}}{\prod (a_i^{v_i})_{red}} \quad (30)$$

gde je  $E_r^0$  standardni ravnotežni potencijal,  $R$  univerzalna gasna konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $F$ , Faradejeva konstanta,  $\prod (a_i^{v_i})_{oks}$  i  $\prod (a_i^{v_i})_{red}$  predstavljaju proizvode aktivnosti oksidacionih, odnosno

redukcionih supstanci u elektrodnom procesu, pri čemu eksponenti  $\nu_i$  odgovaraju stehiometrijskim koeficijentima u jednačini procesa.

Za jonizaciju metala koja se može prikazati opštom jednačinom:



u smeru od leva na desno ravnotežni potencijal jednak je:

$$E_{\text{Me} / \text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me} / \text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (32)$$

Standardni potencijal metala  $E_{\text{Me} / \text{Me}^{z+}}^0$  jednak je ravnotežnom potencijalu u elektrolitu sa aktivnošću metalnih jona jednakim jedinici, jer je tada drugi član prethodnog izraza jednak nuli. Ravnotežni potencijal nekog procesa jonizacije metala zavisi od standardnog potencijala, temperature i aktivnosti metalnih jona. Što je ravnotežni potencijal pozitivniji (manje negativan), metal je plemenitiji, odnosno manje sklon jonizaciji (elektrohemijskoj koroziji). Metali sa nižim standardnim potencijalom (na primer Mg, Al, Zn, Fe) imaju obično i niži ravnotežni potencijal, a veći afinitet za koroziju od metala sa višim standardnim potencijalom (na primer Cu, Ag, Pt, Au).

Depolarizacija pri elektrohemijskoj koroziji može se odigrati na više načina. Najvažniji i najčešći procesi su vodonična depolarizacija, odnosno redukcija vodonikovih jona ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) u vodenim rastvorima i kiseonična depolarizacija, odnosno redukcija kiseonika u vodenim rastvorima.

Vodonična depolarizacija u medijima različite pH vrednosti odgovara sledećim jednačinama u smeru sa leva na desno:





Ravnotežni potencijali svih navedenih procesa, na istoj temperaturi i pri jednakoj aktivnosti učesnika međusobno su jednaki jer se radi o istom procesu prikazanom na tri načina. Prema Nernstovoj jednačini važi:

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 + p_0}{p_{\text{H}_2}} E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2 - p_{\text{H}_2}}{p_0} \quad (36)$$

gde je standardni elektrodni potencijal,  $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$  prema konvenciji jednak nula na svim temperaturama, dok je na 25 °C standardni potencijal reakcije pri pH=7,  $E^0 = -0,414$  V, a pri pH=14,  $E^0 = -0,828$  V.

Uz vodoničnu depolarizaciju metal može korodirati samo ako je razlika ravnotežnih potencijala parcijalnih procesa depolarizacije i jonizacije metala,  $\Delta E_r$ :

$$\Delta E_r = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = -E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}} + p_0^{1/2}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Me}^{z+}}^{1/z}} \quad (37)$$

pozitivna veličina.

Na porast afiniteta utiče negativnija vrednost standardnog potencijala jonizacije metala, povećana aktivnost vodonikovih jona (niža pH vrednost), niži parcijalni pritisak vodonika i aktivnost metalnih jona. Uz vodoničnu depolarizaciju odvija se korozija neplemenitih metala u dovoljno kiselom medijumu (primer: gvožđe i cink u sumpornoj i hlorovodničnoj kiselini), korozija veoma neplemenitih metala u neutralnoj sredini (primer: magnezijum u rastvoru natrijum–hlorida), kao i korozija amfoternih metala u jako baznoj sredini koja kompleksiranjem snižava aktivnost metalnih jona (primer: aluminijum, olovo, kalaj i cink u rastvoru natrijum–hidroksida).

Kiseonična depolarizacija u medijima različite pH vrednosti odgovara sledećim jednačinama u smeru sa leve na desnu stranu:



S obzirom da se radi o identičnom procesu prikazanom na tri načina, za njih su ravnotežni potencijali, svedeni na istu temperaturu i jednake aktivnosti učesnika, međusobno jednaki.

Prema Nernstovoj jednačini važi:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{p_0} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{OH}^-}^2 - p_0} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4 - p_0}, \quad (41)$$

gde je standardni elektrodni potencijal, na 25 °C,  $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$  pri pH=0,

$E^0 = 1,229$  V, pri pH=7,  $E^0 = 0,815$  V, a pri pH=14,  $E^0 = 0,401$  V.

Uz kiseoničnu depolarizaciju metal može korodirati samo ako je:

$$\Delta E_r = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E^0 - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}}{a_{\text{Me}^{z+}}^{1/z} \cdot p_0^{1/4}} \quad (42)$$

pozitivna veličina. Porastu afiniteta doprinose: negativniji standardni potencijal jonizacije metala, povišeni parcijalni pritisak vodonika i aktivnost vodonikovih jona (niža pH vrednost), manja aktivnost metalnih jona. Elektrohemijaska korozija često se odigrava uz kiseoničnu depolarizaciju (primer: korozija mnogih metala u slatkoj i morskoj vodi, u rastvorima soli sa približno neutralnom ili baznom sredinom, u atmosferi, u aerisanim rastvorima slabih kiselina, u zemljištu).

Ako se uporede izrazi za kiseoničnu i vodoničnu depolarizaciju može se ustanoviti da je afinitet ka koroziji uz kiseoničnu depolarizaciju pod približno jednakim uslovima (pri istoj pH vrednosti, parcijalnom pritisku kiseonika,

odnosno vodonika, aktivnosti metalnih jona i temperaturi) mnogo izraženiji od afiniteta ka koroziji uz vodoničnu depolarizaciju.

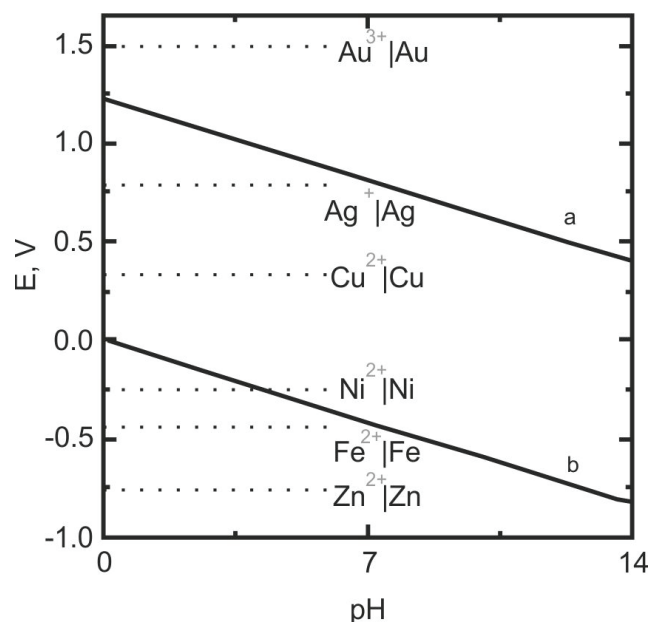
Mnogi metali, odnosno metali sa pozitivnim standardnim potencijalom jonizacije i njihove legure obično nemaju afinitet ka koroziji uz vodoničnu depolarizaciju. Nasuprot tome, afinitet ka koroziji uz kiseoničnu depolarizaciju imaju skoro svi metali u uobičajenim uslovima.

Na slici 5 prikazane su zavisnosti ravnotežnih potencijala polureakcije redukcije vodonika (prava b) i polureakcije oksidacije vode do kiseonika (prava a), datih prethodnim jednačinama u zavisnosti od vrednosti pH rastvora. Oblast između linija zavisnosti ravnotežnih potencijala od pH vrednosti rastvora naziva se elektrohemijska (termodinamička) postojanost vodenih rastvora elektrolita. Na slici su date i vrednosti standardnih ravnotežnih potencijala nekih reakcija rastvaranja i taloženja metala.

Vrednosti standardnih ravnotežnih potencijala većine konstrukcionih metala (osim za bakar, srebro i zlato) negativniji su u odnosu na potencijal standardne vodonične elektrode (0,0 V). Ova činjenica ukazuje da su ispunjeni termodinamički uslovi da u rastvorima elektrolita dođe do rastvaranja (korozije) tih metala uz izdvajanje vodonika prema reakciji:



Isprekidanom linijom su predstavljeni standardni ravnotežni potencijali elektroda prikazanih metala [11]. Na slici 5 prikazani su i standardni potencijali elektroda od cinka i gvožđa koji se nalaze ispod prave b, odnosno ispod ravnotežnog potencijala vodonične reakcije, što ukazuje da ovi metali podležu koroziji uz izdvajanje vodonika.



Slika 5 Termodinamička oblast postojanosti vodenih rastvora elektrolita

[11]

a) ravnotežni potencijal izdvajanja kiseonika u vodi

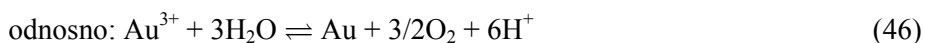
b) ravnotežni potencijal izdvajanja vodonika u vodi

Standardni potencijal elektrode od nikla je ispod prave b u oblasti pH nižim od 4, a iznad u oblasti pH višim od 4, što znači da će nikal biti podložan vodoničnoj koroziji pri pH nižim od 4, a u rastvorima sa pH višim od 4 će biti postojan. Bakar i srebro se nalaze iznad prave ravnotežnog potencijala vodonične reakcije i oni ne podležu vodoničnoj koroziji. Sa druge strane, ukoliko je u rastvoru prisutan rastvoreni kiseonik, bakar i srebro podležu koroziji uz redukciju kiseonika:

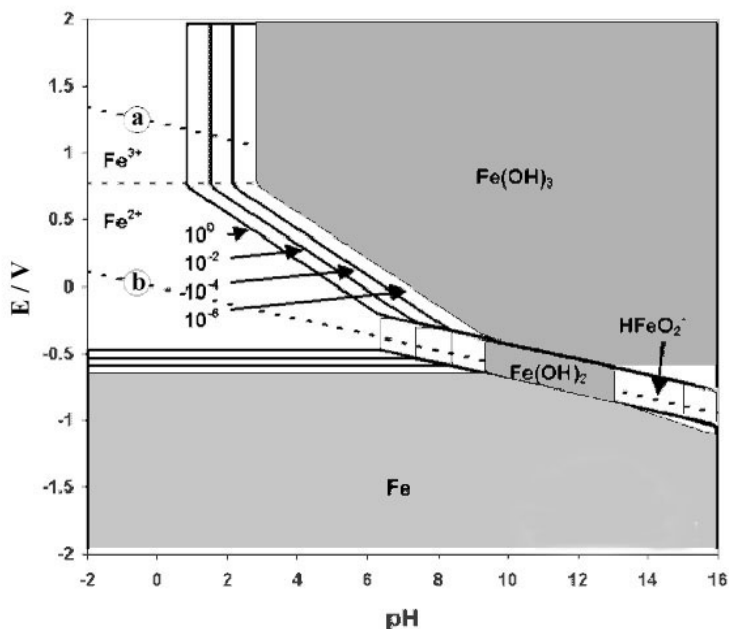


Reakcije čiji se standardni potencijali nalaze iznad linije a, na primer sistem  $\text{Au}^{3+}|\text{Au}$ , razlagaće vodu uz izdvajanje kiseonika prema reakciji:





Prikazani dijagram je idealizovan, ravnotežni redoks potencijali metala zavise od aktivnosti jona metala u rastvoru, a pri vrednostima pH višim od 4 mogu nastati hidroksidi, hidroksokompleksi i bazne soli koje znatno komplikuju izraze za ravnotežne potencijale. Dijagrami u kojima su uzete u obzir ove reakcije, nazivaju se Pourbeovi (*Pourbaix*) dijagrami i na osnovu njih može se na zadovoljavajući način predvideti ponašanje metala u različitim rastvorima elektrolita [13]. Na slici 6 prikazan je Pourbeov dijagram za gvožđe. Različitim reakcijama, kao što se sa slike može videti, odgovaraju različite oblasti ravnotežnih potencijala pri određenim vrednostima pH. Na primer, pri potencijalu od oko  $-0,4$  V i pH vrednosti oko 2, dolazi do korozije gvožđa uz izdavanje vodonika, dok je pri potencijalu nižem od  $-0,6$  V gvožđe stabilno i ne podleže koroziji. Pri višim pH vrednostima rastvora i potencijala može doći do taloženja oksida ili hidroksida metala koji utiču na smanjenje brzine korozije i pasivizaciju metala.



Slika 6 Pourbeov dijagram za gvožđe [13]

Prema tome, osnovni teorijski parametar za koroziju je korozioni potencijal, na osnovu koga se može predvideti ponašanje metala u različitim rastvorima [14–17].

### **Brzina korozije i metode određivanja brzine korozije metala**

Brzina korozije nekog materijala pokazatelj je korozione stabilnosti materijala i mogućnosti primene kao konstrukcionog materijala u određenoj sredini. Brzina korozije,  $v_{kor}$ , iskazana preko gubitka mase metala ili legure, izračunava se na osnovu izraza:

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{A d \tau} \quad (47)$$

gde je  $\Delta m = m_2 - m_1$ , u g  $m^2 h^{-1}$ , gubitak mase metala,  $m_1$ , u g, masa metala pre korozije,  $m_2$ , u g, masa metala posle korozije,  $A$ , površina metala, u  $m^2$ ,  $\tau$ , u h, vreme praćenja korozije.

Određivanje brzine korozije se najtačnije vrši merenjem promene mase uzorka na definisanoj površini koja je bila izložena uticaju ispitivanog rastvora određeno vreme [15].

Uzorak materijala i koroziona sredina se pripremaju tako da što približnije odgovaraju realnim uslovima. Nakon određenog vremena sa uzorka se uklanjaju produkti korozije i meri gubitak mase [16]. Na osnovu brzine korozije može se proceniti postojanost različitih konstrukcionih materijala i njihova potencijalna primena, kao što je prikazano u tabeli 5.



Tabela 5 Brzina korozije metala i ocena mogućnosti njihove primene

Metali i legure		
Ocena hemijske postojanosti	Brzina korozije mm god <sup>-1</sup>	Primena
Vrlo postojan	< 0,1	Konstruktivni materijal za bilo koju mašinu i aparat
Postojan	0,1 – 1,0	Za uređaje jednostavne konstrukcije
Relativno postojan	1,0 – 3,0	Za delove koji se menjaju
Nepostojan	> 3,0	Za delove koji se često menjaju

Struja korozije,  $I_{kor}$ , u A, može se odrediti merenjem polarizacionih krivih ispitivanog materijala u korozionoj sredini, a gubitak mase,  $\Delta m$ , u g, odnosno gubitak debljine može se izračunati iz Faradejevog zakona:

$$I_{kor} d\tau = F dn = F \frac{d(\Delta m)}{M/z} = \frac{zF}{M} d(\Delta m) \quad (48)$$

gde je  $F$ , Faradejeva konstanta ( $96\,487\text{ C mol}^{-1}$ ),  $n$ , broj molova elektrona ekvivalentan masi korodiranog metala,  $M$ , molarna masa metala ili legure u  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $\tau$ , vreme u h.

Izražena preko gubitka mase prethodna jednačina postaje:

$$d(\Delta m) = \frac{M}{zF} I_{kor} d\tau \quad (49)$$

Ako se početna anodna površina označi sa  $A_a$ , iz izraza za brzinu korozije i Faradejevog zakona dobija se:

$$v_{kor} = \frac{M \cdot I_{kor}}{z \cdot F \cdot A_a} = \frac{M}{z \cdot F} j_a \quad (50)$$

gde je  $j_a$ , anodna gustina struje korozije.

### Polarizaciona merenja

Prema Omovom zakonu struja je proporcionalna naponu,  $\Delta E$ , a obrnuto proporcionalna otporu:

$$I_{kor} = \frac{\Delta E}{R} = \frac{E_k - E_a}{R_m + R_e} \quad (51)$$

gde su  $E_k$  i  $E_a$  radni potencijali katode, odnosno anode, a  $R_m$  i  $R_e$ , otpori metalnog i elektrolitičkog dela.

Radni potencijal anode pozitivniji je od ravnotežnog potencijala, a radni potencijal katode negativniji je od ravnotežnog potencijala. Polarizacija je definisana pomakom potencijala katode ili anode u odnosu na ravnotežnu vrednost. Polarizacija katode ili anode raste sa gustinom struje prema određenoj zavisnosti (polarizacioni dijagram). Na slici 7 prikazan je polarizacioni dijagram za gvožđe u kiseloj sredini. Katodna reakcija odgovara reakciji izdvajanja vodonika, kojoj odgovara ravnotežni potencijal  $E_{H_2/H^+}$ , i gustina izmerene struje,  $j_0$ . Na slici 7 isprekidanom linijom 1 date su teorijske polarizacione prave za katodnu reakciju izdvajanja vodonika:

$$j_k = j_{0,H_2} \exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{RT}\right) \quad (52)$$

i anodnog rastvaranja gvožđa:

$$j_a = j_{0,Fe} \exp\left(-\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) \quad (53)$$

gde su:  $j_k$  i  $j_a$ , parcijalna katodna, odnosno anodna gustina struje,  $j_0$ , izmerene na analiziranom metalu,  $\alpha_k$  i  $\alpha_a$ , prividni koeficijenti prelaza (sa mogućim vrednostima od 0,5 ; 1 ; 1,5 i 2),  $F$ , Faradejeva konstanta i  $E$ , korozioni potencijal.

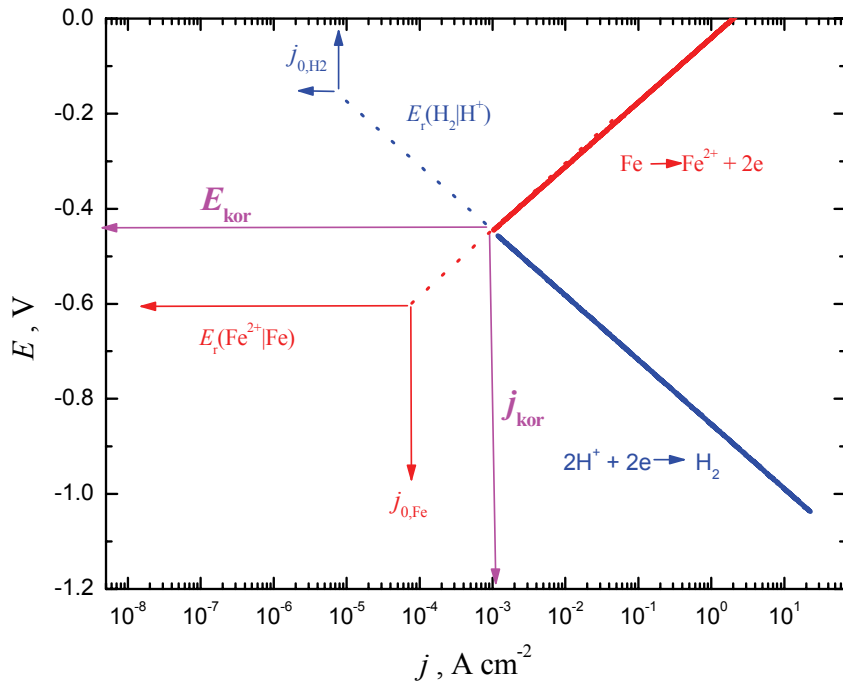
Ukupna polarizaciona kriva, prikazana punom debljom linijom na slici 7, odgovara razlici parcijalnih anodnih i katodnih gustina struja koje se eksperimentalno mogu odrediti za ispitivani metal u određenom rastvoru:

$$j = j_a - j_k = j_{0,Fe} \exp\left(-\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - j_{0,H_2} \exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{RT}\right) \quad (54)$$

U preseku pravih uspostavlja se mešoviti korozioni potencijal,  $E_{kor}$ . Ovaj potencijal odgovara slučaju kada su parcijalna anodna i katodna gustina struje jednake:  $j = j_a = j_k = j_{kor}$ , a gustina struje pri uspostavljenom korozionom

potencijalu odgovara gustini struje  $j_{kor} = \frac{j_{0,H_2}}{j_{0,Fe}} \exp\left[\frac{(\alpha_a + \alpha_k)FE_{kor}}{RT}\right]$ , dok je

$$E_{kor} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha_a + \alpha_k} \log \frac{j_{0,H_2}}{j_{0,Fe}} \quad (55)$$

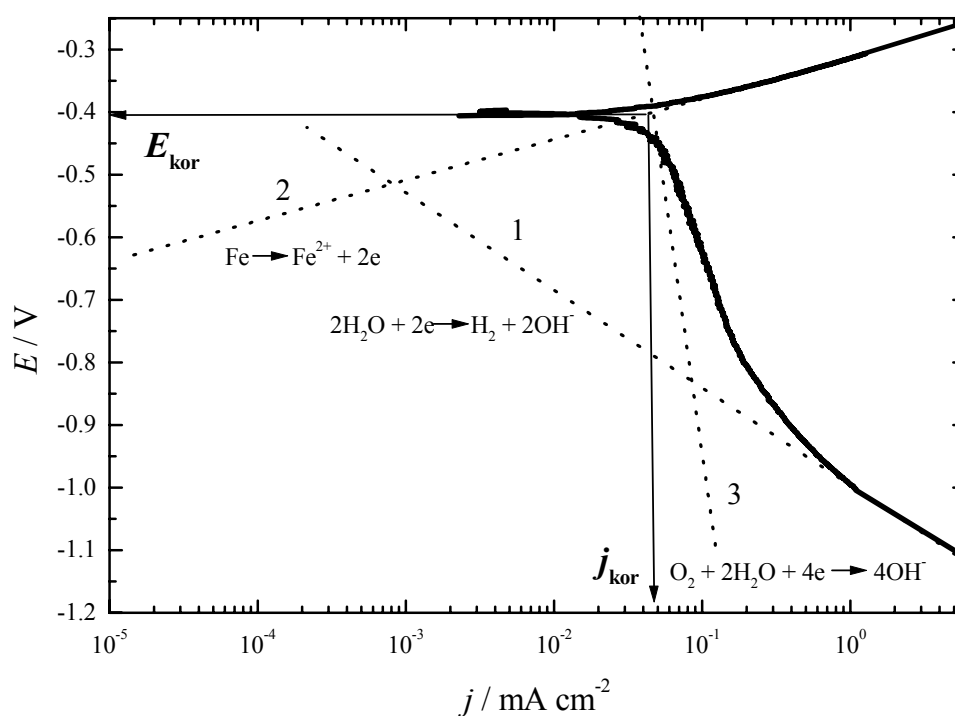


Slika 7 Polarizacioni dijagram korozije gvožđa u kiselom rastvoru (pH=2) [13]

Kako ravnotežni potencijal elektrode od gvožđa, praktično ne zavisi od pH vrednosti rastvora, a ravnotežni potencijal vodonične reakcije zavisi od pH, gustina struje korozije će se povećavati sa smanjenjem pH vrednosti rastvora, odnosno smanjivati sa povećanjem pH vrednosti rastvora.

Koroziji uz izdvajanje vodonika podležu neplemeniti metali u kiselim rastvorima. Međutim, povećanjem pH vrednosti rastvora, koncentracija slobodnih vodoničnih jona se smanjuje. Pri pH vrednostima većim od 5 koncentracija  $H^+$ -jona postaje zanemarljiva ( $c(H^+) \approx 1 \cdot 10^{-5}$ ), uslovi za odigravanje korozije uz izdvajanje vodonika postaju otežani. To je zapaženo za metale čiji je potencijal negativniji od potencijala vodonične reakcije u kiselim rastvorima. Pri tim uslovima u aerisanim rastvorima (neutralni ili alkalni rastvori, morska ili rečna voda, zemljište) zbog prisustva određene koncentracije rastvorenog kiseonika stiču se uslovi za pojavu korozije uz redukciju kiseonika [18].

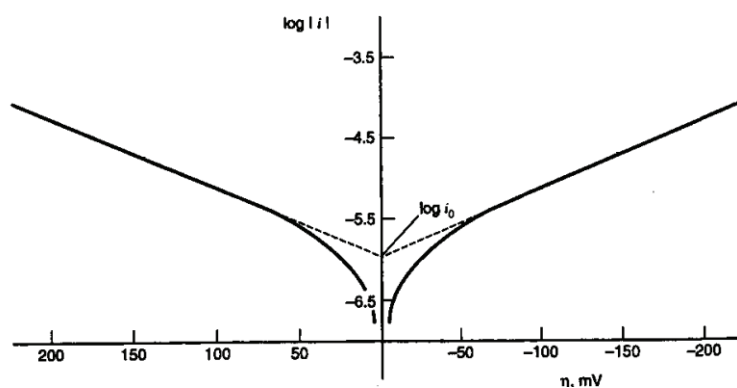
Na slici 8 punom je linijom prikazana polarizaciona kriva za gvožđe u neutralnom rastvoru.



Slika 8 Polarizacioni dijagram korozije gvožđa u 3 % rastvoru natrijum–hlorida (pH=7) [13]

Anodnom delu krive ( $E > -0,4$  V) odgovara reakcija rastvaranja gvožđa, sa teorijskom vrednošću prikazanom isprekidanom pravom 2. Zbog veoma male koncentracije vodoničnih jona, izdvajanje vodonika iz vode, linija 1, moguće je tek pri nižim potencijalima, od oko  $-1,0$  V. U rastvoru se nalazi rastvoreni kiseonik koncentracije koja je reda veličine  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , redukcija kiseonika difuzno je kontrolisana, što je prikazano linijom 3. Usled toga dolazi do korozije uz redukciju kiseonika, a korozioni potencijal i gustina struje korozije se mogu odrediti u preseku teorijskih pravih za rastvaranje gvožđa i redukciju kiseonika.

Polarizaciona merenja mogu da se koriste za određivanje gustine struje korozije,  $j_{kor}$ . Ova vrednost se određuje iz preseka ekstrapoliranih linearnih delova anodne i katodne Tafelove krive. Na slici 9 šematski je prikazan dijagram zavisnosti katodne i anodne polarizacije elektrode od logaritma gustine struje (pune linije), kakva se često dobija pri korozionim ispitivanjima [16,17]. Pri većim vrednostima polarizacije te zavisnosti prelaze u pravolinijske zavisnosti, takozvane Tafelove prave, tako da se ekstrapolacijom Tafelovih prava do korozionog potencijala (isprekidane linije) može odrediti vrednost gustine korozione struje.



Slika 9 Ekstrapolacija Tafelovih pravih i određivanje gustine struje korozije [16]

### **Polarizaciona otpornost**

Polarizaciona otpornost,  $R_p$ , se računa iz nagiba polarizacione krive ( $\Delta E/\Delta j$ ) u blizini korozionog potencijala ( $\pm 10$  mV). Veza između gustine struje korozije,  $j_{kor}$  i  $R_p$  je data Štern–Gerijevom jednačinom (56):

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} \quad (56)$$

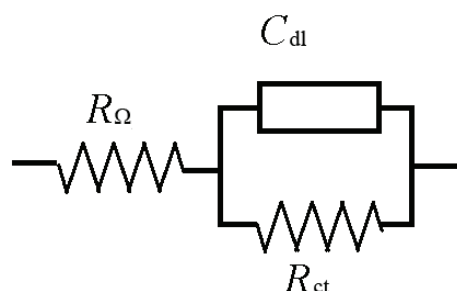
gdje su  $b_a$  i  $b_k$  anodni i katodni Tafelovi nagibi.

### **Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)**

Tehnika spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) bazira se na merenju strujnog odgovora na male sinusne perturbacije potencijala elektrode (5–10 mV), kao funkcije frekvencije perturbacije. Osnovna uloga SEI je u mogućnosti određivanja početka i praćenja procesa korozije, kao i u karakterisanju zaštitnih prevlaka na osnovu kojih se može dobiti informacija o osobinama zaštitnog sistema, kao što su prisustvo defekata, adhezije, barijerna ili žrtvujuća svojstva prevlake. Poznavanje ovih parametara je vrlo korisno u proceni i predviđanju stabilnosti zaštitnih sistema na bazi prevlaka legura. SEI metoda se koristi i za karakterisanje elektrohemijskog taloženja metalnih prevlaka [16].

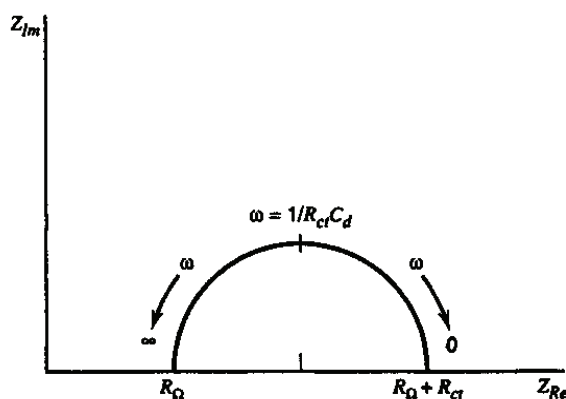
Da bi se dobili traženi rezultati potrebno je za SEI merenja odabrati odgovarajuće ekvivalentno električno kolo, koje bi odgovaralo željenom realnom modelu. Matematički posmatrano moguće je postojanje velikog broja ekvivalentnih električnih kola koja bi dala iste SEI rezultate, tako da je vrlo važno voditi računa o svim podacima koji se mogu dobiti o posmatranom sistemu da bi se izabralo adekvatno ekvivalentno kolo [16, 17].

Uzorak koji se analizira, odnosno elektrohemijska reakcija koja se na njemu odigrava, simulira se ekvivalentnim električnim kolom, kao što je prikazano na slici 10. Kolo je predstavljeno paralelnom vezom između kondenzatora ( $C_{dl}$ ) i otpornika ( $R_{ct}$ ). Kondenzator simulira elektrohemijski dvojni sloj, a otpornik simulira otpornost prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal–elektrolit, odnosno otpornost odigravanju elektrohemijske reakcije na površini metala [17].



Slika 10 Ekvivalentno električno kolo koje simulira elektrohemijску reakciju koja se odigrava na čeličnoj pločici [17]

Otpornost elektrolita,  $R_{\Omega}$ , u rastvoru u kome se ispituje koroziona stabilnost određuje se fitovanjem. Vrednost otpornosti elektrolita može se dobiti fitovanjem, a može se odrediti i okvirno sa dijagrama u kompleksnoj ravni, takozvanog Najkvistovog dijagrama, prikazanog na slici 11. Naime, presek početka SEI polukruga sa  $Z'$  osom predstavlja vrednost  $R_{\Omega}$ , a prečnik polukruga predstavlja vrednost  $R_{ct}$ . Kapacitivnost,  $C_{dl}$  se takođe može odrediti sa dijagrama, iz frekvence koja odgovara maksimumu na polukrugu i primenom adekvatne jednačine.



Slika 11 Dijagram u kompleksnoj ravni simulira elektrohemijскую reakciju koja se odigrava na čeličnoj pločici [17]

## 2.2 SVOJSTVA NERĐAJUĆIH ČELIKA I KOROZIJA

### 2.2.1 Fizičko-hemijska svojstva nerđajućih čelika

U zavisnosti od strukture i sadržaja legirajućih elemenata, nerđajući čelici se dele u pet osnovnih grupa:

- feritni,
- martenzitni,
- austenitni,
- ojačani i
- dupleks.

Svaka grupa čelika se razlikuje po fizičko-hemijskim i magnetnim svojstvima, a posebno po svojstvima koja se ispoljavaju usled izloženosti koroziji [14].

- Feritni nerđajući čelik (tip 430) sadrži u osnovi samo gvožđe i hrom i imaju istu kristalnu strukturu kao gvožđe. Ovaj tip čelika poseduje magnetna svojstva, ne može se otvrdnuti termičkim postupkom. Feritni čelici se koriste za izradu delova koji su izloženi umerenom dejstvu atmosfere korozije. Ukoliko se poveća sadržaj hroma i doda molibden dobija se super feritni nerđajući čelik, koji ima povećanu korozionu otpornost.
- Martenzitni nerđajući čelik (tip 403, 414, i 420) ima u odnosu na feritni manji sadržaj hroma i povećan sadržaj ugljenika. Čelici ovog tipa mogu se termički obraditi radi poboljšavanja mehaničkih svojstava. Martenzitni čelici imaju magnetna svojstva. Otpornost na koroziju je manja od feritnih čelika.
- Austenitni nerđajući čelik sadrži hrom i nikel sa prosečnim sastavom 18 % Cr i 8 % Ni, (serija 304) i najviše se koriste od svih nerđajućih čelika. Ime su dobili po kristalnoj strukturi, imaju kubnu, površinski centriranu kristalnu rešetku. Ne poseduju magnetične osobine. Zbog visokog sadržaja hroma austenitni čelici formiraju pasivni film na površini koji ih štiti od korozije. Mogu se koristiti u svim korozionim sredinama. Dodatak nikla stabilizuje austenitnu strukturu, a u interakciji sa hromom poboljšava se sposobnost formiranja pasivnog filma.



- Ojačani nerđajući čelici sadrže hrom i nikal, a otvrdnuti su definisanom temperaturnom obradom.
- Dupleks nerđajući čelici pored hroma i nikla sadrže manje količine molibdena, azota i bakra, a imaju nizak sadržaj ugljenika. Sastav uzrokuje formiranje mikrostrukture sa podjednakim udelima feritne i austenitne faze. Dupleks materijali poseduju dvostruko veću čvrstoću nego austenitni čelik (serija 300) i povećanu korozionu otpornost u odnosu na martenzitne čelike (serija 400).

Pored gvožđa i hroma nerđajući čelici uvek sadrže i određeni procenat ugljenika (0,02 – 1 %), koji se kao i kod običnih čelika dodaje radi poboljšavanja mehaničkih osobina. Povećanje sadržaja ugljenika zahteva i povećanje sadržaja hroma, pošto 1 maseni udeo ugljenika formira 17 masenih udela hrom–karbida, koji znatno umanjuje otpornost prema koroziji.

Ugljenični čelici se dele na:

- Niskougljenični čelik: otprilike 0,05 do 0,29 % sadržaja ugljenika. Niskougljenični čelici imaju relativno nisku vrednost zatezne čvrstoće, ali su jeftini i kovni.
- Čelik sa srednjim sadržajem ugljenika: otprilike 0,30 do 0,59 % sadržaj ugljenika. Poseduje dobru duktilnost i čvrstoću, jako je otporan na habanje.
- Visokougljenični čelik: otprilike 0,6 do 0,99 % sadržaja ugljenika. Vrlo je čvrst, te se koristi za opruge i žice visoke čvrstoće.
- Ultra visokougljenični čelik: otprilike 1,0 do 2,0 % sadržaja ugljenika. Ovi čelici se toplotno obrađuju do veoma visoke čvrstoće. Većina čelika sa preko 1,2 % sadržaja ugljenika se pravi metodama praškaste metalurgije, te obično spadaju u kategoriju visoko legiranih ugljeničnih čelika.

Nerdajući čelici se koriste i preporučuju za korišćenje u okruženju pod dejstvom vode, vlage ili vodene pare. Sa povećanjem sadržaja hroma i molibdena otpornost prema koroziji se povećava. Povećanje sadržaja nikla, takođe, smanjuje rizik od pojave korozije. U zavisnosti od sadržaja legirajućih elemenata austenitni čelici su manje ili više otporni prema opštoj (*eng. general*), tačkastoj (*eng. pitting*) i koroziji u zazorima (*eng. crevice corrosion*). Otpornost prema koroziji povećava sa povećanjem sadržaja hroma, molibdena i azota, a naročito dolazi do izražaja ukoliko se materijal koristi u medijumu koji sadrži hloride [14].

### 2.2.2 Korozija nerdajućih čelika

Korozija čelika i čeličnih konstrukcija predmet je teorijskih i eksperimentalnih istraživanja u mnogim naučnim i stručnim radovima. U ranim radovima korozija je analizirana na osnovu gubitka mase što je u skladu s primarnom definicijom korozije kao procesa trošenja, gubitka čvrstog materijala pod dejstvom okoline. Za procenu uticaja na koroziju primenjivane su elektrohemijske metode [11].

Različiti su uzroci korozije čelika. Za odigravanje korozije bitan činilac je radna sredina. U cilju sveobuhvatne klasifikacije, korozija čelika se polazeći od četiri osnovna aspekta, može klasifikovati na sledeće, osnovne vidove korozije:

- I. po mehanizmu i uslovima odigravanja: galvansku (*eng. galvanic*) koroziju;
- II. po stepenu rasprostranjenosti: opštu (*eng. general*) koroziju; tačkastu (*eng. pitting*) koroziju; koroziju u zazorima (*eng. crevice corrosion*), koroziju na granici zrna, međukristalnu (*eng. intergranular corrosion*) koroziju i kontaktnu (*eng. contact*) koroziju;
- III. po pojavnom obliku: naponsku (*eng. stress*) koroziju; i
- IV. po vremenu odigravanja: fero-jonsku ili kratersku koroziju.

Osnovna je ipak podela u savremenoj i klasičnoj literaturi prema mehanizmu procesa, na hemijsku i elektrohemijsku koroziju. Elektrohemijska korozija se

odigrava u elektrolitima, što je i predmet izučavanja u ovoj disertaciji, odigrava se u prirodnoj vodi, industrijskoj, tehničkoj, vodenim rastvorima kiselina, baza i soli, u zemljištu, u sokovima biološkog porekla, u rastopima i u atmosferi. Elektrohemijska korozija je redoks proces u kome dolazi do oksidacije metala (donora elektrona) i redukcije depolarizatora (akceptora elektrona) iz rastvora. Elektrohemijska korozija se sastoji od više paralelnih i/ili sukcesivnih reakcija oksidacije i redukcije.

Na konkretnom primeru, korozija gvožđa u vodenom rastvoru u kome se pored vodonik-jona, hidroksid-jona, gasovitog kiseonika nalaze i hlorid-joni, može da se pojednostavljeno prikaže na sledeći način.

Primarno nastaju joni dvovalentnog gvožđa uz oslobađanje elektrona sa površine metala gvožđa:



Kao akceptori jona i depolarizatori mogu da učestvuju vodonik-jon (33), i kiseonik (40). Ukoliko u reakciji učestvuje kiseonik zbirna reakcija koja se odigrava prikazuje se na sledeći način [18]:



U vodenim rastvorima na proces korozije utiče pH vrednost rastvora. U neutralnom rastvoru u kome ima dovoljno rastvorenog kiseonika, redukcija kiseonika predstavlja dominantnu katodnu reakciju (38).

Vodeni rastvori jedinjenja hlora, poput HOCl i NH<sub>2</sub>Cl, koja se često nalaze u vodi jer služe za dezinfekciju vode, predstavljaju dobre akceptore elektrona, ali je njihova koncentracija mnogo niža od koncentracije kiseonika:



U rastvorima sa niskom koncentracijom ili u odsustvu kiseonika i sredstava za dezinfekciju može doći do izdvajanja gasovitog vodonika (33).

Iako termodinamički moguća, redukcija protona se retko odigrava u vodi za piće. Redukcija protona moguća je u jako kiseljoj sredini ili u uslovima kada u vodi nema kiseonika, a to nisu uslovi karakteristični za vodu za piće.

Za odigravanje korozije neophodne su sledeće komponente:

- anoda, na kojoj se odigrava oksidacija/ionizacija/rastvaranje metala,
- rastvor elektrolita i
- katoda, na kojoj se odigrava redukcija depolarizatora.

Između anode i katode uspostavlja se potencijalna razlika, pogonska sila za odigravanje reakcije. Tokom odigravanja elektrohemijskih korozionih procesa elektroneutralnost mora biti zadovoljena.

Joni gvožđa koji nastaju jonizacijom mogu da se rastvaraju u vodi, a mogu i da se talože na površini metala u obliku korozionih ljuski [19–24]. Gvožđe koje se taloži na površini metala utiče na rast korozione ljuske i smanjenje brzine korozije gvožđa. Gvožđe koje se usled korozije rastvara u vodi direktno utiče na sadržaj gvožđa u vodi. Uz prisustvo oksidanata u vodi gvožđe koje se oslobađa kao dvovalentno (zelene boje), prelazi u trovalentni oblik (žute boje). Joni trovalentnog gvožđa utiču na promenu boje vode, a zbog niske rastvorljivosti gvožđe(III)–hidroksida [ $K(\text{Fe}(\text{OH})_3)=6,3 \cdot 10^{-38}$ ] u vodi nastaju čestice taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  što dovodi do zamućenja vode [25].

Brzina korozije metala na početku je brza, ali opada kako se korozioni slojevi razvijaju i rastu čime pružaju otpor daljem napredovanju korozije. Korozija gvožđa u vodenoj sredini može biti:

- uniformna, razvija se po celoj površini metala jednako ili
- lokalizovana, odnosno prisutna na specifičnim mestima (tačkasta korozija).

Dok se uniformna korozija manifestuje kroz uniformne korozione slojeve sličnog sastava, lokalizovana korozija daje različite vrste korozionih produkata, različite i po sastavu i udelima komponenti.

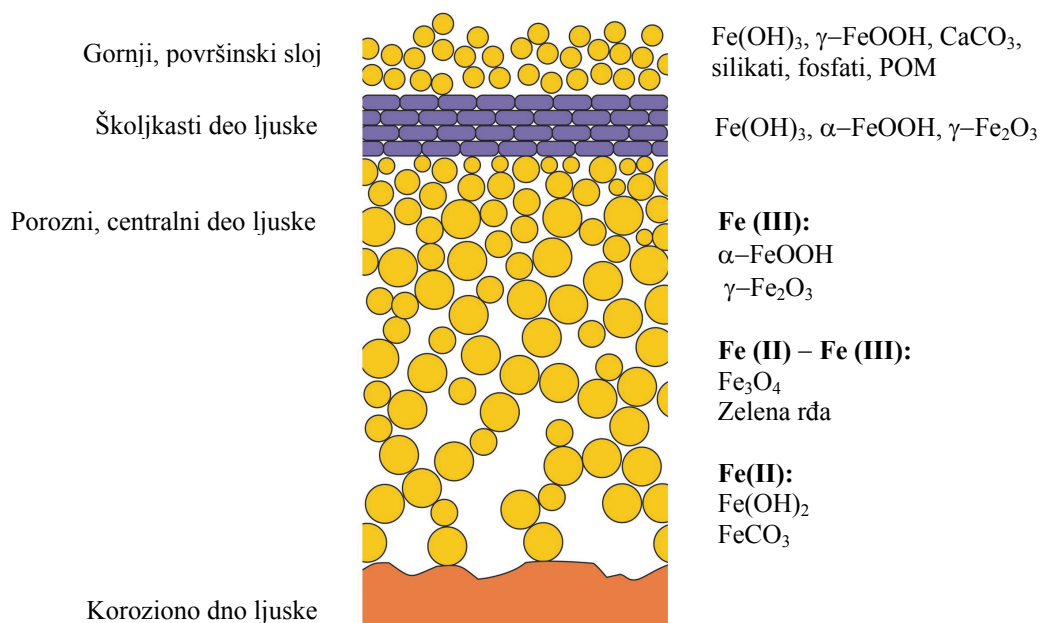
### **2.2.3 Struktura i nastanak korozionih ljuski**

Na osnovu strukture korozionog sloja može se proceniti kako je nastala korozija i kako je formirana koroziona ljuska. Struktura i sastav korozionog sloja na cevima u vodovodu zavisi od:

- tipa materijala od kog su cevi izgrađene i
- sastava vode.

Korodirane cevi u vodovodima su glavni izvor gvožđa koje učestvuje u razvoju i nastanku korozionih ljuski. Struktura i izgled ljuske uslovljeni su prisustvom različitih hemijskih reaktanata i reakcija u vodi [18].

Većina korozionih ljuski ima karakterističnu strukturu i izgled. Na slici 12 šematski su prikazani struktura, izgled i sastav korozione ljuske. Gornji sloj ljuske je fluidizovan i labav, u srednjem sloju su školjkaste naslage, a u centru se nalazi porozni sloj. Korozione ljuske razvijaju se iz centra ka spoljašnjosti, odnosno od površine metala ka vodenoj sredini u kojoj se nalaze joni gvožđa. Utvrđeno je da oksidacioni broj gvožđa raste sa udaljenošću od zida cevi [18]. Struktura ljuske i reakcije koje dovode do formiranja ljuske odigravaju se uz oslobađanje jona gvožđa u vodu, što utiče na promenu boje vode. Struktura ljuske i sastav značajno utiču na reakcije oslobađanja jona gvožđa, dok kvalitet vode utiče na poroznost korozionih ljuski.



Slika 12 Šematski prikaz strukture korozione ljuske sa karakterističnim izgledom i jedinjenjima koja ulaze u sastav svakog sloja u čeličnim vodovodskim cevima

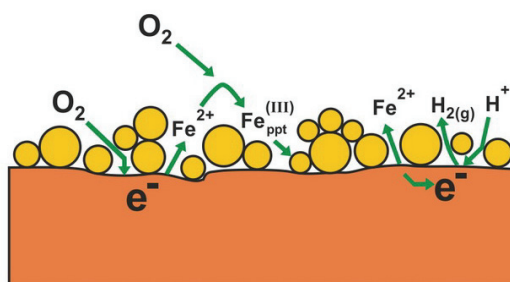
POM – prirodne organske materije koje se hvataju za površinu ljuske

Zelena rđa – hidratizana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid-, sulfat- i karbonat- jone

### Rast ljuske

Rast ljuske posledica je kontinuirane korozije koju prate sukcesivno taloženje i oksidacija korozionih produkata. Kako ljuska raste, oksidanti sve teže difunduju do površine metala. U intermedijarnoj fazi dolazi do nastanka različitih proizvoda. Kako je to prikazano na slici 13 talog koji nastaje na površini nije uniforman i oksidanti imaju pristup samo slobodnim delovima površine metala. Na taj način dolazi do lokalnih „napada” na površinu metala, dolazi do razgradnje metala na anodnim mestima, a oslobođeni elektroni kreću ka katodnim mestima koja su dobri akceptori elektrona. Kako je neophodno održati elektroneutralnost joni koji migriraju u rastvor moraju biti smešteni između katodne i anodne zone. Lokalna korozija manifestuje se kroz nagomilavanje korozionih produkata na anodnim mestima i kroz formiranje korozionih kvržica.

Školjkasti sloj formira se u pravcu prodora oksidanta u korozionu naslagu. Kako se korozione kvržice razvijaju i rastu sve je veća površina koju prekrivaju i vremenom dolazi do njihovog stapanja, čime se površina cevi kompletno prekriva korozionom naslagom. Na ovaj način površina cevi je „zaštićena” od novih dejstava oksidanata [18].



Slika 13 Šematski prikaz nastanka korozivne ljuske sa oksidacionom korozivnom reakcijom

Rastvaranje i otpuštanje jona gvožđa iz korozivnih ljuski odigrava se u dva stupnja. U prvom stupnju površina metala korodira, oksidiše se, čime se povećava koncentracija dvovalentnog gvožđa unutar korozivne ljuske. Joni dvovalentnog gvožđa u porama ljuske su u ravnoteži sa čvrstim jedinjenjima poput  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ili  $\text{FeCO}_3$ , ili sa kompleksnim jedinjenjima dvovalentnog gvožđa kao i sa gvožđem adsorbovanim na površini čvrstih jedinjenja. Oksidacija i hidroliza dvovalentnog gvožđa dovode do nastanka oksida trovalentnog gvožđa. U drugom stupnju dvovalentno gvožđe difunduje u vodu u obliku  $\text{Fe}^{2+}$ -jona.

### Karakterizacija korozivnih naslaga

S obzirom da brojni faktori utiču na formiranje korozivne ljuske: od kvaliteta vode (pH, alkalitet, sadržaj prirodnih organskih materija, sadržaj rastvorenog kiseonika), uslova u vodovodu (promene u protoku vode, sezonske temperaturne oscilacije, mikrobiološka aktivnost, obrada vode, primena korozivnih inhibitora)

do kvaliteta materijala cevi, može se zaključiti da svaka koroziona naslaga ima jedinstvenu strukturu. Međutim, određene pravilnosti, sa aspekta sastava korodiranih cevi su ipak uočene. Utvrđeno je da pod uticajem vode slojevi korodiranih cevi gvožđa imaju sličan sastav i da se korozione naslage sastoje od sledećih jedinjenja:

- goetit ( $\alpha$ -FeOOH),
- lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH),
- magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),
- magemit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),
- gvožđe-oksidi (FeO),
- siderit ( $\text{FeCO}_3$ ),
- gvožđe(II)-hidroksid, ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ),
- gvožđe(III)-hidroksid, ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ),
- ferihidrat ( $5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),
- kalcijum-karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) i
- „zelena rđa”, hidratizirana jedinjenja gvožđa(II)- i gvožđa(III)- koja sadrže  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ili  $\text{CO}_3^{2-}$  -jone u strukturi.

Utvrđeno je takođe da u vodovodnoj mreži nastaju slični korozioni slojevi ili ljuske koje se strukturno sastoje od:

- korozionog dna,
- korozionog centra, koga čine i tečna i čvrsta faza,
- relativno gusti sloj školjkastog oblika koji prekriva centar ljuske i daje strukturni integritet ljuski,
- površinski sloj koji predstavlja granicu između vodene faze i ljuske koji je slabo vezan za ljusku.



Koroziono dno predstavlja izvor gvožđa koje ulazi u sastav korozione ljuske. Koroziono dno nalazi se iza površine korozione pukotine. Nakon nastanka korozione ljuske, korozija dna se odigrava izuzetno sporo ( $\sim 0,5 \text{ mm god}^{-1}$ ) i doprinosi kontinualnom rastu korozione ljuske. Korozioni centar je porozna masa koju čine aglomerati manjih čestica različite morfologije kao što su loptaste, končaste i pljosnate strukture. Eksperimenti su pokazali da centar ljuske po sastavu najčešće čine sledeća čvrsta jedinjenja:  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{FeCO}_3$ , ili je gvožđe rastvoreno i nalazi se u šupljinama i porama sa vodom koja je „zarobljena“ u unutrašnjosti korozione ljuske.

Zelena rđa, hidrati i hidroksidi gvožđa su jedinjenja koja se takođe mogu naći u jezgru korozione ljuske. U korozionoj pukotini veoma je visoka koncentracija gvožđe(II)–hidroksida. Divalentno gvožđe se u kontaktu sa vazduhom oksiduje i brzo prelazi u trovalentno gvožđe. Unutar korozione pukotine pojava šupljina i rupa je uobičajena. Šupljine se mogu pojaviti u kiseloj sredini koja sprečava taloženje oksida i hidroksida. Srednji sloj školjkastog oblika prekriva centar korozione ljuske. Ovaj sloj je gust, debljine od delova milimetra do nekoliko milimetara. Sloj najčešće čine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{FeOOH}$ . Ovaj sloj nalazi se na granici između vode i čvrste faze i sadrži divalentno gvožđe koje se lako oksidiše.

Gornji površinski sloj, na granici ljuske i vode obično čini sloj koji je slabo pričvršćen za ljusku. Gornji sloj izložen je uticaju vode. Faze koje su najčešće prisutne su gvožđe(III)–oksid, kao i amorfni gvožđe(III)–hidroksid, uz taloge silikata, fosfata i karbonata poput  $\text{CaCO}_3$ . Na gornji sloj, odnosno površinu ljuske mogu se adsorbovati prirodne organske materije (POM). S obzirom da je gornji sloj labavo vezan za ljusku dešava se da dođe do otkidanja delova korozione ljuske i da se transportuje kroz vodu, što utiče na mutnoću i boju vode.

#### **2.2.4 Dvosmerna interakcija: uticaj kvaliteta vode na koroziju cevi i promena kvaliteta vode u kontaktu sa korodiranim cevima**

Uticaji jona u vodenoj sredini na koroziju čelika, što je predmet istraživanja u ovoj disertaciji, ispitivani su u radovima mnogih autora. Kao reprezentativni najčešće su izdvajani agresivni joni koji utiču na kiselo-bazna svojstva vodenih rastvora: hlorid- i sulfat- joni u otvorenim sistemima u različitim temperaturnim opsezima. Posebno detaljna istraživanja posvećena su korozionom ponašanju ugljeničnih čelika u zatvorenim sistemima, karakteristični za sisteme za grejanje i hlađenje vode, sistemi voda-para u kojima ugljenični čelici čine osnovne materijale u cevima sistemima. U svim istraživanjima korozija čelika u vodi analizirana je i kao deo ravnotežnog procesa koji se uspostavlja između inhibirajućih (bikarbonat- joni, kiseonik- formiranje pasivnog sloja) i agresivnih jona (hlorid- i sulfat-).

Najveći broj istraživanja posvećen je uticaju hlorid-jona na pojavu korozije [19]. Utvrđeno je da brzina korozije proporcionalno raste sa porastom koncentracije hlorid-jona i sa porastom temperature. Pri nižim koncentracijama jona i na nižim temperaturama brzina korozije je bila manja, a korozioni potencijal viši. Pri srednjim vrednostima koncentracije hlorid-jona i srednjim vrednostima temperatura, koroziona brzina se logaritamski povećava sa smanjenjem potencijala. Pri većim vrednostima koncentracije hlorid-jona brzina korozije je veća, a potencijal niži [19]. Larson i Skold su utvrdili [20] da koroziona svojstva vode zavise od odnosa koncentracija hlorid- i sulfat- jona prema bikarbonat- jonima. Osnovna pretpostavka je da su hlorid- i sulfat- joni, joni koji imaju izrazito agresivno dejstvo, a bikarbonat- joni inhibirajuće dejstvo na razvoj korozije u vodi [21]. U skladu sa tim predložena je koroziona zaštita koja se zasniva na zameni hlorid- i sulfat- jona bikarbonat- jonima u vodi.

Mercer and Lumbard [22] su utvrdili da na koroziju utiče celokupna matrica vodenog rastvora, a ne samo pojedini joni u vodi; utvrdili su da je uticaj hlorid-jona na koroziju različit ukoliko su hlorid-joni prisutni u realnim uzorcima vode za piće ili u destilovanoj vodi iako su koncentracije hlorid-jona iste. Ovaj efekat je objašnjen prisustvom kalcijum-jona u realnim uzorcima vode koji omogućavaju formiranje sloja kalcijum-karbonata koji usporava dalju koroziju. U odsustvu kalcijum-jona pasivni film nastaje kao rezultat inhibirajućeg ponašanja bikarbonat-jona [22].

Relativno mali broj studija i istraživanja analizira uticaj agresivnih jona na povišenim temperaturama i u realnim uzorcima vode. U istraživanjima Takasi-ja i Yamade [19], analizirane su tri vrste uzoraka vode na različitim temperaturnim opsezima i sa različitim koncentracijama hlorid- i sulfat-jona. Ispitivani rastvori bili su uzorak gradske vode, uzorak gradske vode u kojoj su hlorid- i sulfat-joni zamenjeni bikarbonat-jonima procesom jonske izmene i uzorak gradske vode koja je obogaćena dodatkom  $20 \text{ mg L}^{-1}$  hlorid- i sulfat-jona. Koroziona aktivnost vode proporcionalna je porastu koncentracije agresivnih jona. Voda bez hlorid- i sulfat-jona bila je manje koroziona od gradske vode i gradske vode sa povećanim sadržajem hlorida i sulfata. Uticaj temperature na brzinu korozije u svim uzorcima vode bio je sličan. Uočeno je da u svim uzorcima brzina korozije raste s porastom temperature. Nagla je promena brzine do  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , zatim je uočen lagan rast do  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , a posle se primetno opet ubrzava korozija do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Energija aktivacije od  $11,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  određena iz Arenijusovog dijagrama, u temperaturnom opsegu od  $40$  do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ukazuje da je difuzija kiseonika u vodi, ključni parametar za određivanje brzine korozije. Kod uzroka vode bez agresivnih jona, na temperaturama nižim od  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina korozije bila je niska i gotovo nezavisna od postepenog povećanja temperature. Posle  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  brzina korozije raste. Analizom rezultata merenja korozionog potencijala ( $E_{\text{kor}}$ ) i polarizacione otpornosti ( $R_p$ ) uočena su tri opsega u kojima je karakteristična promena brzine korozije. Prvi opseg je opseg niskih

brzina korozije pri velikoj vrednosti polarizacione otpornosti ( $R_p$ ). U drugom opsegu brzina korozije se logaritamski povećava sa smanjenjem potencijala, a u trećem opsegu brzina je konstantna pri nižim potencijalima. Ovi opsezi se mogu pripisati različitim korozionim stanjima. Prvi opseg odgovara pasivnom stanju, drugi, prelaznom stanju narušavanja pasivnog stanja, a treći, koroziju diktiranu difuzijom kiseonika. Ova analiza ukazuje da koroziona svojstva vode za piće zavise od ravnotežnog odnosa između inhibicione aktivnosti kiseonika (formiranja pasivnog filma) i aktivnosti agresivnih hlorid- i sulfat- jona. Za sprečavanje korozije preporučuje se uklanjanje agresivnih jona jonskom izmenom (na anjonskim smolama).

U radu koji se bavi analizom uticaja temperature na koroziju cevi u vodovodima [23] navodi se da je temperatura značajan faktor koji utiče na koroziju vodovodskih cevi. Temperatura utiče na fizička svojstva rastvora u kojem se nalazi cev od gvožđa, menjaju se termodinamička i fizička svojstva korozionih proizvoda, temperatura utiče na brzinu korozije i biološke aktivnosti rastvora. Uticaji temperature i temperaturnog gradijenta doprinose sagledavanju fenomena korozije na novi način u oblasti obrade i prečišćavanja voda. Korozija cevi je indirektno povezana sa zdravstvenim aspektom ljudi, kao potrošača vode. Svaka promena u strukturi površine cevi, svako udubljenje ili kvržica predstavlja potencijalno mesto za razvoj bakterija i direktno utiče na povećanu potrošnju sredstava za dezinfekciju. Povećana koncentracija sredstava za dezinfekciju favorizuje korozione procese. Korozija cevi je izuzetno složen proces na koji utiču brojni faktori kao što je kvalitet vode, uslovi tečenja, biološka aktivnost i korozioni inhibitori. Tradicionalni, uobičajeni parametri kvaliteta vode koji se uzimaju u obzir kod procene korozije jesu pH, alkalitet, puferski kapacitet, rastvoreni kiseonik i korozioni indeksi kao što su: Larsonov, Lanželijeov, Riznarov indeks, indeks agresivnosti vode, kao i potencijal za izdvajanje kalcijum-karbonata. Korozioni indeksi nedovoljno su efikasni kod procene korozije, i danas je primena Lanželijeovog indeksa, najpoznatijeg od svih, skoro napuštena.

Utvrđeno je da kvalitet vode nije uvek direktno „odgovoran” za promene u korozionom ponašanju. U radovima McNeilla [23, 24] utvrđeno je da velike korozione promene u cevima u kojima je voda bila u zastoju (ustajala) ne mogu da budu pripisane promenama pH vrednosti i alkaliteta.

Cevi u sistemima za vodosnabdevanje su položene u zemlju. Cevi se, dakle, nalaze na temperaturi okoline, a temperatura tla je konstantna. Međutim, temperatura vode u cevima može da se menja tokom godine, u skladu sa promenom godišnjeg doba, odnosno sezonskom promenom temperature vode od izvorišta do potrošača. Cev se u letnjem i zimskom periodu može s aspekta korozije, drugačije ponašati. U nekoliko studija [24, 25] koje se bave uticajem temperature na pojavu korozije uočeno je da se gubitak mase sa cevi, za čelične uzorke, smanjuje na nižoj temperaturi, konkretno gubitak mase bio je niži na 13 °C, u odnosu na 20 °C. U vodi u zimskim mesecima izmerena je niža koncentracija gvožđa i manja brzina korozije. Smanjen je i broj pritužbi na crvenu boju vode i opšti kvalitet vode [26]. Promena temperature utiče na gotovo sve parametra kvaliteta vode, od kojih treba izdvojiti: rastvoreni kiseonik, brzinu oksidacije gvožđa, viskozitet i biološku aktivnost.

Viskoznost vode kao termodinamički parametar opada sa porastom temperature od  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ N s m}^{-2}$  pri temperaturi od 5 °C do  $9 \cdot 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$  pri temperaturi od 25 °C. Sa padom viskoziteta brže se odigrava difuzioni transport reaktanata (rastvoreni kiseonik ili drugi elektronakceptor) i produkata (vrste gvožđa(II)– u rastvoru) od površine metala i ka površini metala; veća je brzina korozije. Brzina difuzije  $\text{Fe}^{2+}$ -jona kroz ljusku oksida gvožđa povećava se sa temperaturom. Temperatura ima značajan uticaj na različite termodinamičke karakteristike sistema (koeficijent aktivnosti, rastvorljivost i entalpija reakcije). Koeficijent aktivnosti ( $\gamma$ ) karakterističan je za svaki jon, a povećava se neznatno sa porastom temperature, što je prikazano u tabeli 6 [23].

Tabela 6 Zavisnost koeficijenta aktivnosti,  $\gamma$ , od temperature [23]

Jon	$\gamma$ na 5 °C	$\gamma$ na 25 °C
H <sup>+</sup>	0,916	0,914
OH <sup>-</sup>	0,902	0,900
Fe <sup>2+</sup>	0,686	0,678
Ca <sup>2+</sup>	0,686	0,678
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,679	0,671
Fe <sup>3+</sup>	0,456	0,446
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,408	0,397

Rastvorljivost čvrste faze može se povećavati ili smanjivati, zavisno od znaka entalpije reakcije. U tabeli 7 prikazane su karakteristične vrednosti entalpije reakcije,  $\Delta H_r$ . U tabeli 8 prikazane su karakteristične vrednosti konstanti ravnoteže,  $K$ , odnosno  $\log K$  na dve različite temperature: 5 i 25 °C.

Tabela 7 Zavisnost konstante ravnoteže odabranih jedinjenja gvožđa od temperature [25]

Jedinjenje	$\Delta H_r$ na 25 °C, kJ mol <sup>-1</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub> (s)	19,91
FeCO <sub>3</sub> (s)	-25,67
Fe(OH) <sub>3</sub> (s)	84,52
FeOOH (s)	-61,16
FePO <sub>4</sub> (s)	-28,40
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (s)	-9,36

Tabela 8 Zavisnost konstante ravnoteže ( $\log K$ ) odabranih teško rastvornih jedinjenja od temperature [25]

Jedinjenje	$\log K$ na 25 °C	$\log K$ na 5 °C
Fe(OH) <sub>2</sub>	-14,74	-15,00
	-15,10	-15,35
	-14,70	-14,95
FeCO <sub>3</sub>	-10,24	-9,92
	-10,70	-10,38
	-10,68	-10,36
Fe(OH) <sub>3</sub>	-37,22	-38,29
	-38,70	-39,76
FeOOH	-1,00	-0,23
FePO <sub>4</sub>	-17,82	-17,47
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-26,00	-25,88
CaCO <sub>3</sub>	-8,42	-8,35

Kod nekih karakterističnih taloga, smanjenje temperature sa 25 na 5 °C izaziva značajnu promenu veličine  $\log K$ , od 0,07 do 1,06. Promene koeficijenta aktivnosti i rastvorljivosti utiču na koncentraciju jona gvožđa u rastvoru. U zavisnosti od konkretnih uslova moguće je prisustvo različitih čvrstih faza gvožđa, koje se razlikuju po čvrstini, adhezivnim svojstvima ili zaštitnim svojstvima, kada se formira nova ljuska. Uloga temperature na formiranje tipa jedinjenja gvožđa izuzetno je značajna. Oblasti u kojima su metali otporni (imuni) prema koroziji smanjuje se sa porastom temperature. I pasivizacija, odnosno stabilnost formirane korozione ljuske takođe opada s porastom temperature [26–28].

U nekoliko istraživanja [29–39], identifikovani su različiti tipovi i forme ljuski gvožđa, za isti kvalitet vode, a pri različitim temperaturama od 20 do 100 °C.

Ovaj opseg nije realan u distributivnim sistemima za vodosnabdevanje, ali je od interesa za proučavanje uticaja temperature na korozione procese. Pri određenom pH vrednostima, brzina oksidacije gvožđa povećava se za red veličine ukoliko se temperatura promeni za 15 °C [36, 37]. Promena koncentracije gvožđa na različitim temperaturama utiče na nastanak različitih jedinjenja gvožđa. Temperatura utiče na rastvorljivost, izdržljivost i adhezivnost ljuski koje se formiraju.

Biološka aktivnost u vodi takođe zavisi od temperature vode. Biološka korozija ili biokorozija koja nastaje uz delovanje metabolizma živih bića na proces korozije takođe zavisi od temperature. Grady [40] je izučavao biološku aktivnost mikroorganizama u vodi i uočio da je u temperaturnom opsegu od 5 do 25 °C, biološka aktivnost u porastu. Mikrobi utiču na brzinu nestajanja kiseonika i redukcione uslove. Ispitivanja biološke oksidacije dvovalentnog gvožđa [41–47] pokazala su da je oksidacija veća i brža na povišenoj temperaturi.

Sistemi za vodosnabdevanje mogu biti izloženi promeni temperature, zbog promene u temperaturi na zahvatu. Dnevna promena temperature u rekama mora da bude veoma izražena, jer je različita izloženost sunčevoj svetlosti u toku dana. Temperatura vode u sistemu za vodosnabdevanje, koja crpi vodu iz jednog zahvata može da varira od 5 do 21 °C u toku sezone [46], a u drugom sistemu za vodosnabdevanje od 6 do 28 °C, sa maksimalnom promenom od 1,3 °C u toku dana [47]. Uzrok promeni temperature kod nekih sistema može biti i različit odnos između vode koja se zahvata sa površine i vode koja se uzima kao podzemna voda. U istraživanjima [46] ustajale vode, preko mutnoće, parametra koji je posredni pokazatelj za promenu koncentracije gvožđa, uočen je skokovit pad mutnoće sa padom temperature.

Kao što su uočene promene koncentracije jona gvožđa u vodi koja je u kontaktu sa čeličnim cevima, tako je uočena i promena koncentracije jona bakra u vodi



koja je u kontaktu sa bakarnim cevima. Uočen je i sličan trend promena s promenama temperature. Koncentracija jona metala u vodi raste s porastom temperature vode. McNeill u studijama [23, 24] uticaja temperature na procese korozije ističe i porast koncentracije jona bakra u vodi što je posledica rastvaranja cevi koje su kao jednu od komponenti imale bakar. Ta pojava povezana je sa promenama temperature u vodovodskoj mreži i kućnoj instalaciji.

Uticaj temperature na koroziju može se objasniti i uticajem temperature na koncentraciju kiseonika rastvorenog u vodi. Koncentracija kiseonika u vodi opada sa padom temperature što direktno utiče na reakciju redukcije kiseonika kao depolarizatora. Istraživanja na pilot–postrojenju izgrađenom za ispitivanja jezerskih voda [47] pokazala su skokovite i povezane promene kiseonika i koncentracije jona metala sa promenom temperature jezerske vode.

Uticaj kvaliteta vode na proces korozije čelika može se analizirati i proučavanjem sorpcionih procesa na površini čelika [48–52]. U radu Jeona i saradnika [48] izučavan je uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika analizom adsorpcije jona dvovalentnog gvožđa na površinu hematita. Ispitana je zavisnost adsorpcije od pH vrednosti vode, slobodne površine hematita i vremena izloženosti. Ispitan je uticaj prisustva anjona (hlorid–, sulfat– i nitrat–jona) i katjona (cinka). Svi eksperimenti su rađeni u strogo kontrolisanim anoksičnim uslovima u periodu od 5 ili 30 dana. Proces adsorpcije praćen je analizom koncentracije gvožđe(II)–jona u prisustvu hlorovodonične kiseline, natrijum-hlorida i natrijum-sulfata. U rastvorima u kojima je pH vrednost niža od 6,0 uočeno je rastvaranje adsorbovanog sloja gvožđa što je u skladu sa autokatalitičkim nastankom magnetita koji je za razliku od hematita stabilan u oblastima pH vrednosti iznad 5,9. Za koncentraciju sulfata iznad 1 mM samo 15 % od dodatog gvožđa se rastvara sa 0,5 M HCl. Ove rezultate teško je objasniti izdvajanjem magnetita ili neke druge sulfatne faze. Adsorpcija dvovalentnih metalnih jona na okside gvožđa opisana je i analizirana u

više studija [49–53]. Međutim, samo nekoliko studija kao predmet istraživanja ima adsorpciju gvožđe(II)–jona na čvrstim oksidima trovalentnog gvožđa [54–60]. Razlog za relativno mali broj istraživanja ovog procesa je činjenica da se kiseonik teško uklanja iz sistema, a značajno utiče na sorpcioni proces. Hemizam nastajanja jedinjenja gvožđa menja se bitno u prisustvu oksidacionih ili redukcionih agenasa, kao i u prisustvu svetlosti. Nastanak sekundarnih mineralnih faza (magnetita ili variscita) dodatno čini sistem složenijim [58, 61, 62]. Iako složena ova istraživanja imaju cilj da se analizaju uticaj pH vrednosti vode, uticaj prisustva anjona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ili  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na reakciju gvožđe(II)– jona i hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) kako bi se ostvarilo efikasno uklanjanje gvožđe(II)– jona iz vode. U radu je fokus bio usmeren na reakcije dvovalentnog i trovalentnog gvožđa u uslovima pri pH vrednostima koje odgovaraju blago kiselim, odnosno neutralnim rastvorima. Rezultati ukazuju da se imobilizacija dvovalentnog gvožđa na hematitu odigrava brzo, ali je sorpcija spora zbog nastanka novih faza. Sorpcija se odigrava pri niskim vrednostima pH (pH oko 4,0) što ranije nije uočeno.

Tang i saradnici [63] su ispitivali sastav korozionih naslaga na unutrašnjim površinama cevi u vodovodskim mrežama. U vodovodima se koriste različiti materijali za izradu cevi: gvožđe, pocinkovane cevi, beton, polivinilhlorid, bakar. Ispitivanja su trajala godinu dana. Cevi ispitivanog vodovoda bile su od različitih materijala: polivinilhlorida, duktilne cevi, čelične i pocinkovane. Na čeličnim cevima strukturu glavnih korozionih naslaga čine:  $\text{FeCO}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Utvrđeno je da se na pocinkovanim cevima gvožđe izdvaja kao  $\text{FeCO}_3$ . Brzina rastvaranja izdvojenih naslaga koje sadrže gvožđe zavisi od kvaliteta podloge, materijala od koga su izgrađene cevi u vodovodu i opada u sledećem nizu: čelične cevi > pocinkovane > duktilne > polivinilhloridne. Za čelične cevi je utvrđeno da manje korodiraju ako je u korozionim naslagama veći udeo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  od  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Rezultati dobijeni na pilot–modelu pokazali su da se koncentracija gvožđa povećava ukoliko se alkalitet i pH vrednost smanjuje [62]. Čelične cevi su podložne

koroziji i karakteristični proizvodi korozije koji nastaju na površini starih cevi imaju troslojnu strukturu: donji sloj crne rđe je makroporozni sloj magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , srednji, mikroporozni sloj predstavlja mešavinu jedinjenja dvovalentnog i trovalentnog gvožđa, a gornji sloj crvene rđe sastoji se od goetita,  $\alpha\text{-FeOOH}$  i hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , crvene rđe. Tačan sastav i struktura korozionih naslaga značajno se razlikuju usled različitog kvaliteta vode, kao i različitih uslova protoka vode [64, 65].

Veliki broj istraživanja [66–67] posvećen je otkrivanju uzroka stvaranja „crvene vode”, otkrivanju mehanizama korozije gvožđa koji dovode do emisije gvožđa u vodu. Zaključeno je da su: alkalitet, pH vrednost vode, sadržaj hlorid– i sulfat–jona, ključni parametri kvaliteta vode koji utiču na koroziju gvožđa i pojavu crvene boje vode.

Kuch [68] je pretpostavio da je uzrok crveno obojene vode redukcija i rastvaranje nastalih korozionih naslaga ( $\chi\text{-FeOOH}$ ) kada je u vodi smanjena koncentracija kiseonika. Studija Sontheimer–a i saradnika [69] pokazala je da nastanak siderita,  $\text{FeCO}_3$ , ima značajnu ulogu u koroziji gvožđa. Uprkos brojnim istraživačkim naporima uticaj, zavisnost i uzroci emisije gvožđa iz cevi u vodu nisu jednoznačno razjašnjeni. Karakterizacija hemijskih slojeva koji nastaju izdvajanjem iz vode koja predstavlja mešavinu različitih voda u istim cevima, takođe nije dovela do jasnog razjašnjenja. Isto tako, uticaj izdvojenih slojeva na emisiju gvožđa u vodu nije detaljno ispitan.

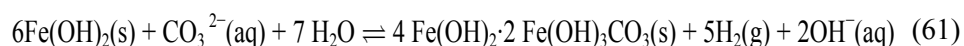
U studiji Tanga i saradnika [63] podzemna, površinska i morska voda pomešane su u različitim udelima i propuštane su kroz pilot postrojenje koje je predstavljalo minijaturni model vodovodskog sistema. Kvalitet vode i nastanak korozionih naslaga praćeni su godinu dana. Analizirana je veza između cevni materijala i kvaliteta vode. Stare cevi iz postojećih vodovoda korišćene su pri konstrukciji pilot–modela. Na osnovu rezultata ispitivanja zaključeno je:

- emisija gvožđa zavisi od kvaliteta vode i od materijala koji čine mrežu u vodovodu. Ukupna koncentracija gvožđa u vodi značajno se povećala kada su stare cevi bile izložene obrađenoj površinskoj vodi ili morskoj vodi koja je prethodno obrađena desalinizacijom. Od materijala koji se koriste za izgradnju vodovodskih cevi liveno gvožđe oslobađa najviše gvožđa, zatim pocinkovani čelik, duktilno gvožđe, i polivinilhlorid.
- glavni proizvodi korozije cevi od livenog gvožđa su:  $\text{FeCO}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cevi od pocinkovanog čelika daju slične korozione produkte s izuzetkom  $\text{FeCO}_3$  koji nije identifikovan i značajne količine cink-oksida,  $\text{ZnO}$ , koji je prisutan u povišenim koncentracijama. Veoma mala količina, ili ni malo, korozionih naslaga nije nađeno na duktilnim cevima i cevima od polivinilhlorida.
- $\text{FeCO}_3$  nije obavezno prisutan u korozionim naslagama na cevima od livenog gvožđa.  $\text{FeCO}_3$  je nestabilan i u kontaktu sa vazduhom prelazi u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Emisija gvožđa se smanjuje kako udeo teško rastvornog  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u korozionim naslagama raste, a povećava se kada je udeo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  veći. Sadržaj rastvorenog gvožđa bio je znatno veći od pretpostavljenog u odnosu na rastvorljivost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , što ukazuje da se gvožđe rastvara iz dela taloga koga čini  $\text{FeCO}_3$ .
- Termodinamički model koji je razvijen polazi od pretpostavke da je za emisiju gvožđa siderit,  $\text{FeCO}_3$ , ključni sastojak koji diktira i rastvorljivost i sadržaj gvožđa u vodi. Pretpostavljeni termodinamički model nije uzeo u obzir pojedinačne oblike gvožđa u naslagama, a one čine 90 % od ukupnog gvožđa i ne predviđa mehanizme emisije gvožđa. Međutim model se pokazao kao veoma koristan za vezu između parametara kvaliteta vode i emisije gvožđa; emisija gvožđa se smanjuje sa smanjenom alkalnošću.

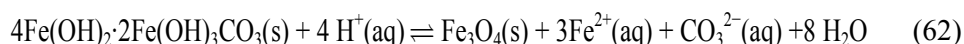
Lee sa saradnicima [70] je izučavao koroziju ugljeničnih čelika u anoksičnim uslovima u rastvorima različitih koncentracija natrijumovih soli:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaCl}$ . Simulirani su uslovi u kojima se vodeni medijum menja od karbonatnog do hloridnog rastvora. U koncentrovanim

karbonatnim rastvorima korozija se odigrava u porama taloga siderita,  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pri čemu se pored siderita grade i kompleksna jedinjenja dvovalentnog gvožđa i bikarbonata. U smeši, pri niskim koncentracijama  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  homogena naslaga zelene rđe prekriva površinu cevi što utiče na smanjenje brzine korozije. U koncentrovanom rastvoru NaCl, u odsustvu  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  bez puferskog efekta, ukoliko je i u tragovima prisutan kiseonik, brzi korozioni procesi vode ka formiranju naslaga čvrstih jedinjenja trovalentnog gvožđa. U koncentrovanom karbonatnom rastvoru na početku nastaje talog  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  koji je zbog naizmeničnog rastvaranja i taloženja porozan. Eksperimenti su pokazali povećan sadržaj  $\text{Fe}^{2+}$ -jona koji nastaju rastvaranjem kompleksnog jedinjenja  $\text{FeHCO}_3/\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . Oslobađanjem vodonika i gvožđa ubrzavaju se katodna i anodna reakcija u porama depozita.

Refait i saradnici [71] su vršili elektrohemijska merenja i utvrdili da je primarni korozioni faktor za koroziju čelika koncentracija karbonata u vodi. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) ima osnovnu ulogu u mogućnosti određivanja početka i praćenja procesa korozije. Karbonatna jedinjenja ubrzavaju i katodnu i anodnu reakciju. Pri nižim koncentracijama karbonatnih jona u vodi izdvajanje naslaga nije izraženo, a  $\text{Fe}^{2+}$ -joni grade zelenu rđu i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . U rastvoru sa smešom različitih anjona korozioni procesi dovode do nastanka zelene rđe, u koju se ugrađuju  $\text{CO}_3^{2-}$ -joni, pre  $\text{SO}_4^{2-}$  jona [71–73]. Zelena rđa, u koju su ugrađeni karbonatni joni intermedijarnim reakcijama, prelazi u  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-FeOOH}$  [71]. Voltametrijska merenja ukazuju da talog  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  nastaje u prvoj fazi, a zatim, u odsustvu kiseonika nastaju oksidi trovalentnog gvožđa što može da se prikaže kao [72]:



U narednom koraku dolazi do konverzije nastalih produkata u  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Konverzija je spora što je u skladu sa uočenom malom količinom izdvojenog taloga  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nastanak zelene rđe, taloga u kome je ugrađen karbonat može biti ubrzan u prisustvu kiseonika [71].

Refait i saradnici [73] su izučavali koroziju čeličnih materijala pod uticajem hlorid-jona u vodi. Impedansna i SEM analiza ukazuju da se čelik pasivira u rastvoru NaCl pri koncentraciji od oko  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Korozioni potencijal,  $E_{\text{kor}}$ , odgovara potencijalu izdvajanja vodonika iz vode,  $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$  pri pH 8,9, što ukazuje da nema značajne termodinamičke pogonske sile za korozione procese. Voltmetrijska merenja u hloridnim rastvorima pokazala su da prisustvo hlorid-jona smanjuje oksidaciju čelika što se pripisuje istiskivanju  $\text{OH}^-$ -jona sa površine metala. Manja brzina korozije u rastvoru u kome se nalazi smeša više jona u odnosu na rastvor u kome se nalaze samo hlorid-joni može se objasniti odsustvom puferskog kapaciteta (karbonatni joni nisu prisutni i nema puferske smeše:  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ). U uslovima mirovanja redukcija  $\text{H}_2\text{O}$  uslovljava lokalni porast pH vrednosti. Minimalna lokalna promena pH vrednosti pomera  $E_{\text{kor}}$  u stabilniju oblast u kojoj se talog sastoji od smeše  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  [74–76]. Istovremeno svaki lokalni porast koncentracije rastvorenog  $\text{Fe}^{2+}$ -jona povećava stabilnost  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nagli prestanak korozionih procesa može biti izazvan nastankom tankog sloja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Visoka vrednost odnosa koncentracija  $\text{Cl}^-$  i  $\text{OH}^-$  podstiče nastanak jedinjenja trovalentnog gvožđa u prisustvu kiseonika.

U istom radu Refait i saradnici [73] analizirali su i koroziju ugljeničnih čelika u anoksičnim i neutralnim vodenim rastvorima. Rezultati analize doveli su do sledećih zaključaka:

- u koncentrovanim karbonatnim rastvorima gde inicijalni nastanak depozita  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  može blokirati i prekriti površinu brzinu korozije održavaju karbonati koji ubrzavaju katodne i anodne reakcije.

- u razblaženim karbonatnim rastvorima sa više različitih anjona brzina korozije je značajno niža; kompleksiranje dvovalentnog gvožđa sa bikarbonat-jonima nije izraženo, a konverzija dvovalentnog gvožđa u zelenu rđu  $\text{FeCO}_3$  i dalje u talog  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , je izraženija, korozione naslage su kompaktnije čime se ostvaruje efikasnija zaštita od dalje korozije.
- u hloridnom rastvoru, u odsustvu drugih jona (posebno  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ) korozija je izuzetno spora, čelik je pasiviran. Odsustvo puferskog dejstva karbonata znači da lokalna promena pH i porast koncentracije dvovalentnog gvožđa u rastvoru podstiče formiranje stabilnog taloga,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tragovi kiseonika doprinose u ovim uslovima stabilizaciji i pasiviranju površinskih slojeva.

U radu Azhera i saradnika [74] analizirana je kinetika oksidacije dvovalentnog gvožđa u vodi. Oksidacija gvožđa u vodi može se prikazati sledećim jednačinama:



Na osnovu prikazanih jednačina sledi da 1 mol kiseonika oksiduje 4 mola dvovalentnog gvožđa u idealnim uslovima (1 mg kiseonika oksiduje 7 mg dvovalentnog gvožđa).

Kinetika oksidacije dvovalentnog gvožđa analizirana je u radovima više istraživača [74–78]. Utvrđeno je da oksidacija zavisi od koncentracije gvožđa i kiseonika, ali najviše od koncentracije  $\text{OH}^-$ -jona, odnosno od pH vrednosti pri kojima se oksidacija odigrava:

$$v_{\text{Fe}^{2+}} = K [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 [\text{O}_2] \quad (65)$$

Utvrđeno je da kinetička konstanta ( $K$ ) zavisi od jonske jačine rastvora i prisustva korespondentnih jona [75–80]. Konstanta,  $K$  opada kako jonska jačina raste, a brzina oksidacije opada u zavisnosti od koncentracije anjona u sledećem nizu:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Autokatalitički efekat uočen je kada je

produkt oksidacije bio nestabilni lepidokrokit,  $\gamma$ -FeOOH [77, 79], iako dodatak gvožđe hidroksida (do  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) nije značajno uticao na brzinu reakcije [74].

Budući da brzina oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$ -jona zavisi od koncentracije kiseonika, neophodno je u analizu uključiti probleme koji nastaju usled prisustva kiseonika u vodenoj sredini. Sa tehnološkog aspekta voda se može zasititi kiseonikom na sledeće načine:

- aeracionim tornjevima pod pritiskom (komprimovan vazduh se finim mehurićima raspršuje u vodu [81]);
- primenom statičkih miksera za transfer mase [82–83];
- primenom sprej reaktora [84]. Primenuju se za veoma koncentrovane rastvore, u kojima je koncentracija dvovalentnog gvožđa iznad  $150 \text{ mg L}^{-1}$ .
- gravitacionim aeratorima kod kojih sirova voda cirkuliše kaskadno i u stalnom je kontaktu sa spoljašnjim vazduhom; oksidacija i izdvajanje naslaga odigravaju se istovremeno [84].

Uticao kiseonika na korozione reakcije različit je u vodenim rastvorima bogatim kiseonikom i u uslovima bez kiseonika (anoksični uslovi). Reakcija oslobađanja gvožđa sa korozione površine u prisustvu kiseonika prikazana je na slici 14 [18]. U prisustvu oksidanata (kiseonik ili hlor) koroziona površina (na površini i u unutrašnjosti, u kojoj je kisela sredina) može reagovati na više načina. Kada je katodno mesto van sloja ljuske koji ima strukturu školjke (reakcioni putevi A i B) migracijom jona mora biti zadovoljena elektroneutralnost reakcije. Ako je školjkasti sloj gust i nepropusan, migracija jona je otežana i otpor postojećeg korozionog sloja može biti tako jak da se zaustavi dalja korozija. Koncentracija i vrsta anjona, pH i koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$ -jona u porama određuju da li će  $\text{Fe}^{2+}$ -joni ostati u rastvoru ili će doći do taloženja.

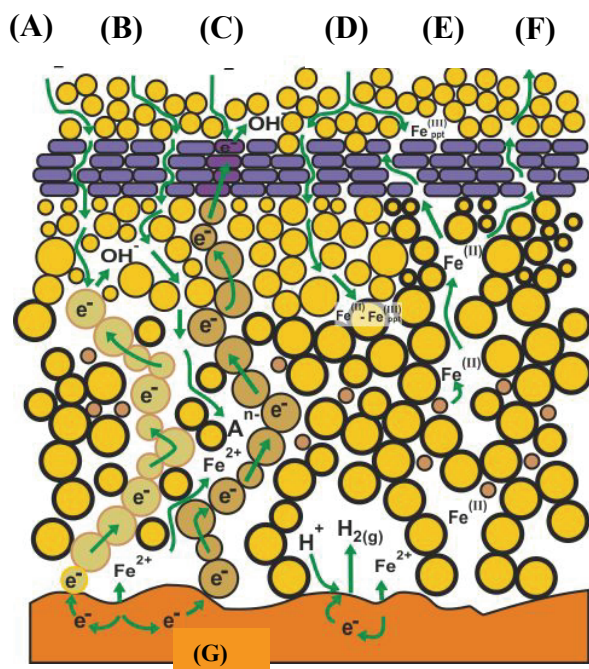
Voda u porama korozionih ljuski predstavlja elektrolit, odnosno medijum za transport jona gvožđa izvan granice korozionih naslaga, kao i za transport anjona



do ivice cevi kako bi se održala elektroneutralnost unutar ljuske, kako je prikazano reakcionim pute B na slici 14. Elektroni mogu reagovati u ljuski sa kiseonikom. Njihova putanja zavisiće od koncentracije oksidanata. Mesto reakcije zavisiće od koncentracije oksidanta uz samu ljusku, kao i od poroznosti i provodljivosti korozione ljuske. Mesto odigravanja katodne reakcije zavisi od prodornosti kiseonika i drugih oksidanata, odnosno koliko je uspešna redukcija  $Fe^{2+}$ -jona (reakcioni putevi C, D i E na slici 39).

Ako su u rastvoru dominantni karbonat-, bikarbonat- i hidroksid- joni, pH vrednost u centru korozione ljuske će biti relativno visoka, a ako su u rastvoru dominantni hlorid- i sulfat- joni pH vrednost će biti relativno niska. Čak i kada je rastvoreni kiseonik prisutan u vodi, dvovalentno gvožđe može difundovati u vodu, kao što je prikazano reakcionim putem F na slici 14. Za ovaj reakcioni put zone koje nemaju kiseonika su preduslov da bi se ovako odigralo oslobađanje gvožđa. Dvovalentno gvožđe prolazi kroz ljusku i ostaje dvovalentno u ovoj lokalizovanoj anoksičnoj zoni, sve do kontakta sa vodom u kojoj dolazi do oksidacije do trovalentnog gvožđa i nastanka čestica taloga. Čestice mogu dospeti u čašu vode ili se taložiti, što zavisi od karakteristika čestica i uslova tečenja u cevima. Može doći do izdvajanja vodonika usled reakcije  $H^+$ -jona iz vode sa površinom metala (reakcioni put G na slici 14). Deo korozionog procesa koji se odigrava na ovaj način zavisi od raspoloživosti i dostupnosti  $H^+$ -jona unutar korozionih pukotina.

Ipak, kada dvovalentno gvožđe difunduje u vodu bogatu kiseonikom oksidacija dvovalentnog gvožđa u trovalentno isključuje mogućnost ravnoteže između čvrstih čestica dvovalentnog gvožđa i jona gvožđa u vodi. Pod ovim uslovima sadržaj gvožđa u vodi diktiran je kinetikom otpuštanja gvožđa, mnogo više nego rastvorljivošću gvožđa.

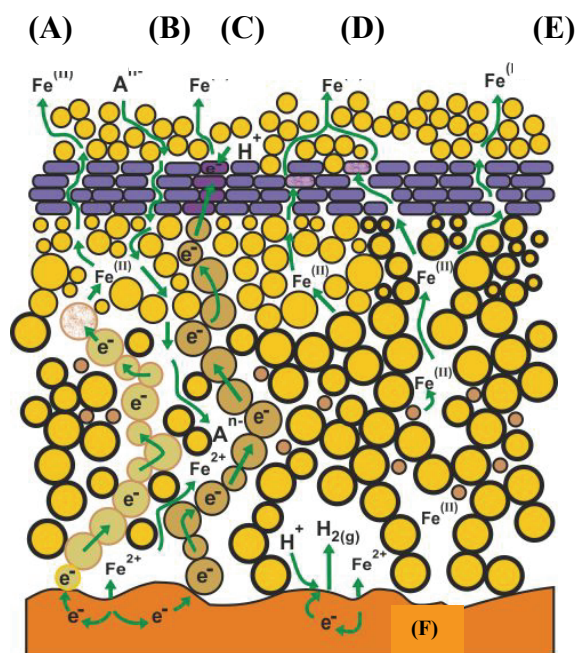


Slika 14 Šematski prikaz mogućih korozivnih reakcija (A–G) na korozionim ljuskama kod kojih je voda bogata kiseonikom [18]

Anoksija, odnosno anoksični uslovi javljaju se u vodovodu kada voda ne protiče kroz cevi. Oksidanti difuduju iz vode ka površini metala (cevima) i stupaju u reakciju sa jonima dvovalentnog gvožđa. Stagnacija vode doprinosi utrošku kiseonika i drugih oksidanata jer nema nove, sveže vode koja obnavlja količinu oksidanata u blizini cevi.

Alternativne putanje za proces oslobađanja gvožđa u anoksičnim uslovima prikazane su na slici 15. Redukcijom gvožđe(III)–hidroksida sa korozivnih ljuski može se odigrati katodna reakcija. Redukcija jedinjenja gvožđa može se odigrati kao što je prikazano na slici 15, preko reakcione putanje A. Moguća je i reakcija na granici faza ljuska–voda kao što je prikazano reakcionom putanjom C. Uočeno je da se redukcija kod nekih oksida odigrava lakše, kao i da stabilnost različitih oksida gvožđa prema redukciji opada prema sledećeme redosledu:

gvožđe(III)–hidrat, lepidokrokit, hematiti i goetit. Kada je redukcija lepidokrokita katodna reakcija, provodljivost korozivne ljuske ima značajnu ulogu u određivanju brzine korozije na cevima. Lokalno povećanje pH vrednosti očekuje se na mestu odigravanja katodne reakcije, što utiče na taloženje  $\text{CaCO}_3$ , kada je zadovoljen uslov da su koncentracije jona veće od proizvoda rastvorljivosti. U odsustvu bilo kog oksidanta (kiseonika ili hlora) u kontaktu sa korozivnom ljuskom, školjkasti sloj diktira difuziju dvovalentnog gvožđa ili vrši restrikciju u transportu anjona iz vode do anode. Moguće je da se u dugotrajnim anoksičnim uslovima delovi školjkastog sloja redukuju i rastvore, što je prikazano reakcionom putanjom D na slici 15 [18]. Rezultat ovakve reakcione putanje jeste povećana poroznost i brža difuzija dvovalentnog gvožđa u vodu. Redukcija  $\text{H}^+$ –jona prezentovana putanjom F, na slici 15, odigrava se u šupljinama fluida.



Slika 15 Šematski prikaz različitih reakcija korozije i oslobađanje gvožđa prema raznim putanjama (A–F) u anoksičnim uslovima [18]

U istraživanjima koja se bave modeliranjem i rastom korozivnih ljuski uočen je značaj interakcije korodiranih cevi i vode [18]. Posledice interakcije su degradacija kvaliteta vode i razaranje materijala.

### **2.2.5 Uticaj na kvalitet vode u kontaktu sa korozivnim ljuskama**

U radovima mnogih autora [85–90] ispitivan je međusobni uticaj korozivnih procesa u vodovodima i kvalitet vode. Kao najopštiji zaključak ovih istraživanja može se izdvojiti činjenica da korozija direktno i indirektno utiče na sledeće pojave i promene kvaliteta vode:

- pojavu „crvene boje vode” kada je direktna posledica oslobađanja jona gvožđa sa korozivnih ljuski u vodu,
- povećanu potrošnju hlora i rastvorenog kiseonika,
- razvoj biofilma i
- adsorpciju i akumulaciju štetnih supstanci na korozivnim naslagama; posebno je istražen afinitet hidrata gvožđa prema jedinjenjima arsena, fosfora i hroma [89,90], što indirektno utiče na kvalitet vode.

U ranijim istraživanjima Sarina i saradnika [18] analiziran je uticaj koncentracije rastvorenog kiseonika, jednog od ključnih parametara kvaliteta vode, na oslobađanje gvožđa iz starih, korodiranih cevi. Karakterizacija korozivnih naslaga pokazala je da se porozni, gornji, čvrsti slojevi trovalentnog gvožđa (goetita ( $\alpha$ -FeOOH), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), i magemita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )). U unutrašnjosti ljuske izmerena je visoka koncentracija rastvornog gvožđe(II)- jona. Oslobađanje jona gvožđa ispitivano je u protočnom i stacionarnom sistemu. Analiza je pokazala da se gvožđe oslobađa u dvovalentnom obliku u vodu. Analiza vode na sadržaj kiseonika pokazala je da se veća količina gvožđa oslobađa u stacionarnim uslovima ispitivanja, u odnosu na nestacionarne, za istu koncentraciju rastvorenog kiseonika. Veća koncentracija rastvorenog kiseonika u vodi pri stacionarnim uslovima utiče na smanjenje količine jona gvožđa koja se oslobađa

u rastvor. Rezultati istraživanja pokazuju da koncentracija jona gvožđa koje se oslobađa u vodu zavisi od rastvorljivosti korodiranih ljuski, odnosno od mikrostrukture i sastava korozivnih naslaga.

U istraživanjima korozije vodovodskih cevi potvrđeno je saznanje da čelične cevi nakon određenog vremena podležu unutrašnjoj koroziji i da posle izvesnog vremena dolazi do intenzivnog izdvajanja korozivnih naslaga koje smanjuju hidraulički kapacitet cevi. Energija neophodna za isporuku vode utvrđenim protokom je veća, a kvalitet vode je (zbog korozije) smanjen.

Korozivne naslage u starim vodovodskim cevima imaju poroznu i slojevitou strukturu [18, 91]. Jedinjenja koja se obično nalaze u sastavu korozivnih naslaga su goetit ( $\alpha$ -FeOOH), lepidokrokrit ( $\gamma$ -FeOOH), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), gvožđe(II)-hidroksid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), gvožđe(III)-hidroksid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), gvožđe(III)-hidrat ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), zelena rđa (kompleksno jedinjenje, hemijske formule  $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ ) i kalcijum-karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) [69].

U vodovodima u kojima se voda isporučuje cevima bez korozivne zaštite uočena je češća pojava „crvene vode”. Najčešći uzrok za ovu pojavu je oslobađanje jona gvožđa sa korozivnih naslaga ili čak čvrstih čestica taloga. Na boju vode najveći uticaj imaju  $\text{Fe}^{3+}$ -joni koji imaju žutu boju, ali u interakciji sa drugim jonima i drugim česticama doprinose stvaranju crvene boje vode. Koncentracija jona gvožđa u vodi je ograničena, US EPA propisala je MDK za gvožđe od  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  za vodu za piće [2]. Korozija gvožđa u vodovodskim cevima predstavlja primarni uzrok prisustva jona gvožđa u vodi, što je potvrđeno nekim istraživanjima koja kao objekat ispitivanja imaju analizu promene sa novougrađenim vodovodskim cevima [20, 64].

Sa vodovodskih cevi joni gvožđa se oslobađaju u vodu procesima:

- oksidacije gvožđa unutar cevnog sistema,
- rastvaranjem jedinjenja gvožđa sa korozionih naslaga i
- hidrauličkim spiranjem čestica sa korozionih naslaga.

Brzina korozije čistih površina cevi povećava se sa povećanjem koncentracije kiseonika. U prisustvu korozionih naslaga brzina difuzije kiseonika ka metalu je otežana, korozija usporena. U korozionim naslagama vodovodskih cevi vladaju redukcionni uslovi, u šupljinama korozionih slojeva prisutno je dvovalentno gvožđe [92–94].

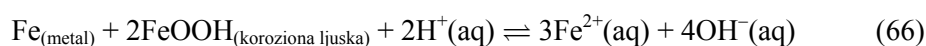
Kuch [68] je u svojim istraživanjima otkrio da se kod korozionih naslaga starih do jedne godine, ne može, kao merilo za procenu brzine korozije koristiti potrošnja rastvorenog kiseonika. Neophodno je uvažiti činjenicu da se kiseonik troši i u drugim reakcijama koje nisu direktno povezane za koroziju.

Izučavajući redukciju kiseonika u prisustvu filma oksida gvožđa koji se nanosi na zlato, Stratman [95] je uočio da se kiseonik troši na oksidaciju Fe(II)– jona, a ne na reakciju koja se odigrava na graničnoj površini metal/elektrolit koja je karakteristična za koroziju [95]. Ova ispitivanja rađena su na uzorcima tankih korozionih naslaga (oko 175  $\mu\text{m}$ ) i starih do godinu dana. Osnovni cilj Stratmanovih kao i Sarinovih istraživanja bio je da se razjasni uticaj kiseonika u vodi na oslobađanje jona gvožđa iz korodiranih naslaga vodovodskih cevi [18, 92, 95].

Interakcija korodiranih površina vodovodskih cevi i vode dovodi do novih promena i u kvalitetu materijala i u kvalitetu vode. Prepoznato je da sastav vode utiče na oslobađanje jona gvožđa sa korodiranih površina cevi. Izdvojeni su parametri kvaliteta vode koji imaju najveći značaj za promene na korodiranim mestima cevi, to su: rastvoreni kiseonik, pH vrednost vode, alkalitet, puferski

kapacitet, protok vode, temperatura i prisustvo inhibitora korozije. Na interakciju materijal cevi/voda takođe utiče način na koji je voda obrađena pre distribucije. U toku obrade vode, u vodi se mogu naći reagensi koji su namerno dodati u vodu u cilju unapređenja kvaliteta vode, međutim, ukoliko je koncentracija ovih jedinjenja veća od dozvoljene, to može dovesti do narušavanja kvaliteta vode, ali i do stvaranja uslova pri kojima se proces korozije ubrzava. To su jedinjenja koja se dodaju u cilju koagulacije, flokulacije, hlorisanja, ozonizacije, jedinjenja koja istovremeno predstavljaju aktivne depolarizatore u procesu korozije i mogu uticati na pojačan afinitet komponenata cevi prema koroziji.

U studijama i radovima u kojima je osnovni predmet ispitivanja interakcija vode i materijala u vodovodnim sistemima [95] posebno se izdvaja uticaj fizičkih parametara vode i hidrodinamičkih uslova. To su pre svih temperatura i protok. Temperatura utiče na sve ravnotežne procese u vodi i u toku korozije. Dominantan uticaj temperature na korozione procese može se sagledati kroz uticaj temperature na rastvorljivost gasovitog kiseonika u vodi i na rastvorljivost teško rastvornih taloga koji se grade u toku korozije. Rastvorljivost kiseonika se smanjuje na višim temperaturama. Pri pritisku od 1 atmosfere, teorijska zasićenost vode kiseonikom je  $8,26 \text{ mg L}^{-1}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u odnosu na  $12,77 \text{ mg L}^{-1}$  na  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sadržaj kiseonika utiče na koroziju gvožđa. Kiseonik je jedan od glavnih učesnika (depolarizatora, akceptora elektrona) u elektrohemijskoj koroziji gvožđa. Na višim temperaturama, ima manje kiseonika tako da će obim i stepen korozije verovatno biti ograničen. U odsustvu kiseonika u vodi favorizovana je sledeća reakcija korozije:



Reakcija (66), poznata je kao *Kuchova* reakcija [68], egzotermna je i sporije se odigrava na višim temperaturama. Promena u sadržaju kiseonika utiče na: brzinu korozije, nastanak jonskih vrsta i jedinjenja gvožđa, sastav korozione ljuske.

## **II EKSPERIMENTALNI DEO**





### 3.1.1 Hemikalije

Hemikalije korišćene za koroziona ispitivanja bile su:

- NaCl (Fluka, p.a.),
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, p.a.),
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck, p.a.).

Hemikalije korišćene za analizu uticaja parametara kvaliteta vode na emisiju gvožđa iz korozionih naslaga su:

- NaOH (97 %, Aldrich),
- HCl (36,5 %, Zorka Šabac),
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %, Sigma–Aldrich),
- FerroZine (97 %, Aldrich),
- Standardi za ICP–MS, multielementarni 70 006 (Fluka),
- Azot, ultra–čisti,
- Ultra–čista voda (mili–Q Millipore).

Hemikalije korišćene za analizu zavarenog spoja feritnog i austenitnog čelika.

- 3 % rastvor NaCl (Fluka, p.a.).

### 3.1.2 Uzorci

Koroziona ispitivanja analizirana su na uzorcima mekog čelika (oznaka: 1212) sledećih karakteristika: hladno valjani, gustine 7,86 g cm<sup>-3</sup>, tvrdoća po Brinnell–ovoj metodi 167, zatezna čvrstoća 415 Pa, maksimalna zatezna čvrstoća 540 Pa, Modul smicanja 79 979 Pa, Jungov modul elastičnosti 200 Pa. Sastav ispitivanog mekog čelika prikazan je u tabeli 9.

Tabela 9 Sastav mekog čelika austenitne strukture, oznaka 1212

Element	Gvožđe (Fe)	Ugljenik (C)	Fosfor (P)	Mangan (Mn)	Sumpor (S)
%, maseni	98,52–99,07	do 0,13	0,07–0,12	0,7–1,00	0,16–0,23

Uzorci korodiranih cevi koji su korišćeni za analizu uticaja parametara kvaliteta vode na emisiju gvožđa uzeti su sa dva mesta iz Beogradskog vodovoda:

- uzorak # 1 uzet je sa Senjaka, i
- uzorak # 2 uzet je iz Njegoševe ulice.

Korozija vara ispitivana je analizom vara feritnog i austenitnog čelika koji je dostavljen iz fabrike koja proizvodi sudopere. Čelik feritne strukture koristi se za izradu ocednih ploča i dna posuđa. Čelik austenitne strukture koristi se za izradu korita sudopera i tela posuđa.

Materijali koji su analizirani su:

- nerđajući čelik sa feritnom strukturom i definisanim sastavom prikazanim u tabeli 10, oznake UGINOX F17 (X6Cr17 ili 1.4016 prema NF EN 10095, odnosno AISI 430 prema ASTM A 240),
- nerđajući čelik sa austenitnom strukturom i definisanim sastavom prikazanim u tabeli 11, oznake UGINOX 18 (9E, 9D, 9DDQ) (X5CrNi18-10 ili 1.4301 prema NF EN 10088-2, odnosno AISI 304 prema ASTM A 240).

Tabela 10 Sastav čelika feritne strukture, tip UGINOX F17

Element	Hrom (Cr)	Ugljenik (C)	Silicijum (Si)	Mangan (Mn)
%, maseni	16,5	0,05	0,35	0,40

Tabela 11 Sastav čelika austenitne strukture, tip UGINOX 18

Element	Hrom (Cr)	Ugljenik (C)	Silicijum (Si)	Mangan (Mn)	Nikal (Ni)
%, maseni	18,0-18,2	0,04-0,05	0,50	1,10-1,50	8,30-9,20

Var je nastao primenom kolektora struje od Cu–Cr sa kontaktnom površinom konstantnog prečnika od 1 mm spajanjem materijala elektrootpornim zavarivanjem elektrodom od legure bakra, CB4 (W.N.2.1580) sa 2,2 % kobalta i 0,5 % berilijuma.

### 3.1.3 Metode i tehnike

Metode za analizu pločice čelika

Hemijske analize pločice niskougljeničnog čelika koja je korišćena za koroziona ispitivanja obuhvatile su [96, 97]:

- atomsku apsorpcionu spektroskopiju (*eng.* atomic absorption spectroscopy (AAS)) na instrumentu Perkin-Elmer, USA AANALYST 400 za određivanje sadržaja gvožđa, mangana, cinka, kadmijuma, olova, nikla i bakra;
- jonsku hromatografiju (*eng.* ion chromatography (IC)) na Metrohm 861 IC aparatu za određivanje sadržaja hlorida i sulfata,
- spektrofotometriju na spektrofotometru Hach DR 2800 za određivanje sadržaja fosfata.

Za analizu korozije pločice ispitivani su sledeći parametri kvaliteta vode:

- sadržaj reprezentativnih (hlorid–, sulfat– i bikarbonat–) jona, u prisustvu pločice, ispitivana je jonskom hromatografijom. Korišćen je jonski hromatograf, tip Metrohm 861.
- sadržaj gvožđa određivan je spektrofotometrijskom tehnikom. Instrument korišćen za analizu gvožđa je spektrofotometar firme Hach DR 2800.
- brzina korozije u rastvoru sa hlorid–, sulfat– i bikarbonat– jonima. Brzina korozije je određivana ekstrapolacijom Tafelovih pravih na potencijal

otvorenog kola. Polarizacione krive su snimane brzinom promene potencijala od  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ , posle uspostavljanja konstatnog potencijala otvorenog kola. Merenja su vršena korišćenjem potenciostata/galvanostata ZRA Reference 600, Gamry Instruments.

- električna provodljivost, određena je merenjem na konduktometru, firme WTW Multimeter 340i.
- pH vrednost, određena je na pH-metru firme WTW Multimeter 340i.

Metode za karakterizaciju cevi i nastalih korozionih proizvoda

Karakterizacija cevi i nastalih korozionih proizvoda urađena je primenom instrumentalnih tehnika i metoda osetljivih i pouzdanih za kvalitativnu i kvantitativnu analizu odabranih materijala. Primenjene su sledeće metode i tehnike:

- gravimetrijske, volumetrijske i atomske apsorpcione analize, za određivanje sastava uzoraka,
- skenirajuća elektronska mikroskopija (*eng.* Scanning Electron Microscope (SEM)) na JEOL JSM 5800 instrumentu (na 25 kV), za analizu mikrostrukture korozionih površina,
- rendgenska strukturna analiza (*eng.* X-ray diffraction, (XRD)) na Bruker D8 rendgenu, Cu K $\alpha$  1,2 zračenjem,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , za analizu čvrstih faza u odabranim uzorcima. Instrument na kome su rađene XRD analize bio je Bruker D8 rendgen, sa fokusirajućom slikom sa ulaznim monohromatorom Johansonovog tipa, sa Cu K $\alpha$  1,2 zračenjem, pri talasnoj dužini  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Uslovi merenja bili su: modul merenja - transmisioni ( $\Theta$ - $\Theta$ ), Bragg-Brentano, Cu K $\alpha$  =  $1,54059 \text{ \AA}$ , skenirajuća metoda u opsegu  $2\Theta = 10$ - $80^\circ$ , sa korakom  $0,05^\circ$  i ekspozicijom od 5 s. Analizirani uzorci obrađeni su u EVA V 9.0 softveru. Sadržaj određenih faza u uzorcima određen je prema bazi podataka koja ima niz referentnih snimaka difrakcija za utvrđivanje prisustva različitih mineralnih vrsta. Uzorci su snimljeni tri puta, i prosečna vrednost za sadržaj određenih vrsta je izračunat.

- BET adsorpciona izoterma (*eng.* Brunauer, Emmett and E. Teller (BET)), za određivanje slobodne površine uzoraka [98].

Od parametara kvaliteta vode koji su značajni za karakterizaciju korozivnih proizvoda u cevima ispitivani su sledeći [96]:

- sadržaj gvožđa u vodi, UV–Vis spektrofotometrijskom metodom,
- niske koncentracije gvožđa urađena su na ICP–MS-u, sa granicom detekcije  $1 \text{ ng L}^{-1}$ .
- pH-vrednost, na pH–metru WTW 340i. Preciznost korišćenog uređaja je  $\pm 0,01$ .
- sadržaj rastvorenog kiseonika, pomoću kiseonične sonde WTW 340i,
- temperatura vode, pomoću temperaturnog senzora na WTW 340i multimetarskom instrumentu.

Metode analize uzoraka vara

Kod uzoraka materijala koji čine var i kod vara ispitivane su sledeće karakteristike:

- sastav elemenata na površini uzorka rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom, (*eng.* X–ray fluorescence (XRF)). Korišćena je EDXRF tehnika sa ekscitacionim izvorima  $^{109}\text{Cd}$  i  $^{241}\text{Am}$ , po modifikovanoj metodi EPA 6200 i atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS),
- sadržaj elemenata gravimetrijskom analizom, sa tačnošću  $\pm 0,01 \%$ ,
- metalografska optička ispitivanja uzoraka izvedena su NIKON DIC kamerom, a mikrostruktura uzoraka analizirana je kompjuterskim programom (u *Photoshop*–u).
- opšta otpornost materijala na koroziju određena je polarizacionim ispitivanjima. Ispitivanja su vršena u 3 % rastvoru NaCl, uz dodatak HCl, kojim je regulisana vrednost pH rastvora na 4,0.

### 3.1.4 Postupci primenjeni za pripreme uzoraka i analize uzoraka

#### Priprema pločica čelika

Isečene pločice od mekog čelika pripremljene se za merenja u rastvorima elektrolita na sledeći način: svaka pločica je oprana deterdžentom u vodi na 60 °C, uronjena u rastvor urotropina (inhibitor korozije) u 30 % HCl, isprana u običnoj i destilovanoj vodi i obrisana i osušena. Svaka pločica izmerena je na analitičkoj vagi nakon opisane pripreme.

Analiza uticaja ključnih parametara kvaliteta vode na koroziju pločica obuhvatala je sledeće postupke:

- praćenje promene sadržaja odabranih (hlorid-, sulfat- i bikarbonat-) jona, u prisustvu pločice čelika, u šaržnom sistemu. Uzorci vode analizirani su svakih pet dana.
- praćenje promene sadržaja gvožđa, u prisustvu pločice čelika, u šaržnom sistemu. Uzorci vode analizirani su svakih pet dana.
- praćenje brzine korozije u rastvoru sa smešom odabranih jona (hlorid-, sulfat- i bikarbonat-). Brzina korozije je određivana ekstrapolacijom Tafelovih pravih na potencijal otvorenog kola. Polarizacione krive su snimane brzinom promene potencijala od  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ , posle uspostavljanja konstatnog potencijala otvorenog kola.
- kontrolu i merenje električne provodljivosti, u prisustvu pločice čelika, u šaržnom sistemu. Uzorci vode analizirani su svakih pet dana.
- merenje i praćenje promene pH vrednosti, u prisustvu pločice čelika, u šaržnom sistemu. Uzorci vode analizirani su svakih pet dana.
- impedansna merenja koja su rađena u rastvoru sa smešom ispitivanih jona (hlorid, sulfat i bikarbonat jon). Ćelija sa tri elektrode je korišćena u eksperimentima. Radna elektroda je bila uzorak niskougljeničnog čelika (ispitivana površina bila je  $1 \text{ cm}^2$ ), kontra elektroda bila je mrežica od platine, a referentna je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Impedansna merenja su rađena na otvorenom kolu uz potenciostat, odnosno galavanostat

tip Gamry, Reference 600 potentiostat/galvanostat/ZRA. Merenja su izvedena na potencijalu otvorenog kola u opsegu frekvencije od 300 kHz do 10 mHz uz sinusoidalni napon amplitude 5 mV.

Sistem za merenje impedanse sastojao se iz potenciostata/galvanostata ZRA Reference 600, Gamry Instruments. Eksperimentalni rezultati su analizirani pomoću Echem Analyst, računarskog programa za izračunavanje parametara ekvivalentnog električnog kola.

### **Karakterizacija cevi i korozionih proizvoda**

Oba uzorka cevi (uzorak # 1 sa Senjaka i uzorak # 2 iz Njegoševe ulice) izdvojena su nakon oštećenja, upravo usled dejstva korozije. Uzorci dužine 50 cm su isečeni na mestu havarije. Cevi su transportovane u laboratoriju u roku od 24 sata nakon uzorkovanja. Naslage sa unutrašnje površine cevi uzorkovane su struganjem naslaga sterilisanom lopaticom. Pripremljen je i kompozitni uzorak koji predstavlja sastruganu korodiranu naslagu i meki unutrašnji sloj materije. Kompozitni uzorak uzorkovan je sa svake cevi sa korodiranog mesta, mesta na kom se pojavila naprslina.

### **Priprema uzoraka za analizu parametara kvaliteta vode i interakciju sa korozionim proizvodima sa korodiranih cevi**

Kompozitni uzorci sa ispitivanih uzoraka cevi ( $m=5,00$  g) su prebačeni u erlenmajer ( $V=500$  mL) u koji je dodato 300,0 mL vode, na sobnoj temperaturi ( $t=20$  °C) i praćene su promene odabranih parametara kvaliteta vode u kontaktu sa korodiranim kompozitnim uzorcima.

Parametri kvaliteta vode koji su analizirani, a ključni su u interakciji sa korozionim proizvodima [96]:

- koncentracija gvožđa u vodi određivana je UV–Vis spektrofotometrijskom metodom na UV–Vis spektrofotometru (Hach–Lange, DR 2800). Merenja niskih koncentracija gvožđa urađena su na ICP–MS–u (Agilent Technologies 7500), čija je granica detekcije  $1 \text{ ng L}^{-1}$ ,



- analiza uticaja pH vrednosti ispitivana je pri pH 6,00; 7,00 i 8,00. Rastvori pH pripremljeni su dodavanjem odgovarajućeg reagensa. Za snižavanje pH vrednosti dodata je HCl, a za povećanje pH dodata je NaOH. Početna pH, bez podešavanja bila je 7,50
- analiza uticaja temperature sastojala se u postavljanju uzoraka u komore odgovarajućih temperatura. Temperature na kojima su rađena ispitivanja odgovaraju realnim uslovima u kojima se distributivne cevi nalaze. Odabrane temperature za analizu su: 5, 10 i 20 °C.
- analiza uticaja rastvorenog kiseonika obuhvata merenja u vodi na atmosferskom pritisku, u vodi zasićenom kiseonikom i u vodi u atmosferi azota.

### **Korozija usled zavarivanja feritnog i austenitnog čelika**

Osnovni uzorci materijala kao i zavareni spoj austenitnog i feritnog materijala su analizirani rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom (XRF), tehnikom kvalitativne hemijske analize koja daje identifikaciju elemenata na površini uzorka. Korišćena je EDXRF tehnika sa ekscitacionim izvorima <sup>109</sup>Cd i <sup>241</sup>Am, po modifikovanoj metodi EPA 6200. Izvršena je kvantitativna hemijska analiza određivanja elemenata atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS) uzoraka rastvorenih u pogodnom rastvoru, kao i klasična metoda gravimetrijske analize (GA), a rezultati su prikazani kao srednja vrednost tri nezavisna merenja sa tačnošću  $\pm 0,01$  %. Var je nastao primenom kolektora struje od Cu–Cr elektora sa kontaktnom površinom konstantnog prečnika od 1 mm. Metalografska optička ispitivanja uzoraka izvedena su NIKON DIC kamerom. Fotografije mikrostrukture uzoraka analizirane su kompjuterskim programom Photoshop. Polarizaciona merenja koja ukazuju na opštu otpornost materijala na koroziju vršena su u 3 % rastvoru NaCl, uz dodatak HCl, kojim je regulisana vrednost pH rastvora na 4,00. Ovaj rastvor simulira najrigoroznije uslove koji se mogu pojaviti pri korišćenju finalnih proizvoda.

### **III REZULTATI I DISKUSIJA**



#### 4.1 Izbor opsega koncentracija ispitivanih jona u vodi za eksperimente na osnovu uporednog pregleda sastava i kvaliteta voda u Srbiji

U cilju pravilnog izbora opsega koncentracija jona koji su ispitivani napravljen je pregled i komparativna analiza sadržaja jona hlorida, sulfata i bikarbonata u različitim vodama (površinskim i flaširanim vodama za piće).

U tabeli 12 prikazan je kvalitet vode u odabranim rečnim vodama. U cilju komparativne analize u tabeli su prikazani sadržaji parametara koji karakterišu kvalitet i tip vode. Odabrani su sledeći katjoni:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; anjoni:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; oksidi:  $\text{SiO}_2$ ; i opšti parametri koji ukazuju na alkalnost, kiselost, sadržaj elektrolita i minerala: pH, suvi ostatak (na 180 °C), elektroprovodljivost i tvrdoća.

Tabela 12 Kvalitet površinskih, rečnih voda u Srbiji [99]

PARAMETRI KVALITETA VODE	Koncentracija ( $\text{mg L}^{-1}$ )				
	Dunav	Tisa	Sava	Drina	Velika Morava
KATJONI					
Natrijum ( $\text{Na}^+$ )	14	25	8	2	10
Kalijum ( $\text{K}^+$ )	2	2	1	0,5	1,7
Kalcijum ( $\text{Ca}^{2+}$ )	56	41	49	30	60
Magnezijum ( $\text{Mg}^{2+}$ )	12	11	12	8	16
ANJONI					
Hlorid ( $\text{Cl}^-$ )	17	26	7	2	6
Fluorid ( $\text{F}^-$ )	/	/	/	/	/
Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	33	42	22	12	26
Hidrogenkarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ )	180	152	222	190	205
Fosfat ( $\text{HPO}_4^-$ )	0,05	0,05	0,04	0,03	0,1
Silikat ( $\text{SiO}_2$ )	4	6	7	7	11
OSTALI PARAMETRI					
pH	8,0	7,6	7,7	8,0	7,3
Suvi ostatak na 180 °C	250	233	180	190	230
Elektroprovodljivost, $\mu\text{S cm}^{-1}$	342	331	350	250	408

U tabelama 13 i 14 prikazan je sadržaj pojedinih komponenti u nekim inostranim stonim vodama (*Evian*, Francuska, *Athos*, Grčka i *Vera*, Italija) i u domaćim vodama Rosa, Prolom, Heba, Eko voda (Heba), Voda Vrnjci, Duboka, Vujić voda i Kopaonik. U cilju komparativne analize u tabelama su prikazani sadržaji onih parametara koji po pravilniku karakterišu kvalitet i tip vode, a koji se obavezno nalaze na deklaraciji flaširane vode. To je sadržaj katjona: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>; anjona: Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; oksida: SiO<sub>2</sub>; kao i opštih parametara koji ukazuju na alkalnost, kiselost, sadržaj elektrolita i minerala: pH, suvi ostatak (na 180 °C), elektroprovodljivost i tvrdoća.

Tabela 13 Kvalitet inostranih stonih mineralnih voda (kvalitet očitao sa deklaracije)

PARAMETRI KVALITETA VODE	Koncentracija (mg L <sup>-1</sup> )		
	<i>Evian</i> Francuska	<i>Athos</i> Grčka	<i>Vera</i> Italija
<b>KATJONI</b>			
Natrijum (Na <sup>+</sup> )	5,00	18,50	2,0
Kalijum (K <sup>+</sup> )	1,00	1,10	0,6
Kalcijum (Ca <sup>2+</sup> )	55,7	49,0	36
Magnezijum (Mg <sup>2+</sup> )	14,5	9,10	13
<b>ANJONI</b>			
Hlorid (Cl <sup>-</sup> )	4,5	30,50	2,1
Fluorid (F <sup>-</sup> )	/	0,10	/
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	10,00	21,10	18
Hidrogenkarbonat	357,00	264,2	154
Fosfat (HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	/	16,10	/
Silikati (SiO <sub>2</sub> )	13,50	18,40	9,0
<b>OSTALI PARAMETRI</b>			
pH	7,2	7,8	8,0
Suvi ostatak na 180 °C	850,0	478,9	160
Elektroprovodljivost, μS	/	550,0	/
Tvrdoća, °dH	/	13,21	/

Tabela 14 Kvalitet stonih mineralnih voda u Srbiji (kvalitet očitao sa deklaracije)

PARAMETRI KVALITETA VODE	Koncentracija (mg L <sup>-1</sup> )							
	<i>Rosa</i>	<i>Prolom</i>	<i>Heba</i>	<i>EkoAqua</i> ( <i>Heba</i> )	<i>Voda</i> <i>Vrnjci</i>	<i>Duboka</i>	<i>Vujić</i>	<i>Kopaonik</i>
KATJONI								
Natrijum (Na <sup>+</sup> )	2,50	49,70	1072	32,4	450	56	3,0	374
Kalijum (K <sup>+</sup> )	0,5	0,30	67,84	3,5	64	4,5	1,0	7,0
Kalcijum (Ca <sup>2+</sup> )	10,5	1,60	51,65	46,85	70	242	97	23,8
Magnezijum (Mg <sup>2+</sup> )	1,46	0,02	9,96	14,82	62	19	22	13,0
ANJONI								
Hlorid (Cl <sup>-</sup> )	2,5	7,50	55,95	18,82	29	16	10	54
Fluorid (F <sup>-</sup> )	/	0,12	5,7	/	2	2	/	1,95
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	3,5	1,60	129,92	24,26	27	7,8	8	10,3
Hidrogen-karbonat	36,00	92,72	2900	220	1732	910	378	950
Fosfat (HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	/	0,04	/	/	/	/	/	/
Silikati (SiO <sub>2</sub> )	13,00	/	/	/	/	/	/	/
OSTALI PARAMETRI								
pH	7,20	8,5	/	/	/	6,5	7,1	/
Suvi ostatak na 180 °C	52,00	175,0	3290	220	1673	810	350	917
Elektroprovodljivost, μS	65,00	/	/	/	/	/	/	/
Tvrdoća, °dH	1,80	0,40	/	/	/	/	/	/

Analiza sadržaja određenih parametara u realnim uzorcima voda ukazuje na opsege i granične vrednosti koje treba primeniti za model rastvora i eksperimentalni rad.

Odabrani su sledeći opsezi za analizu uticaja anjona:

- sulfati u opsegu od 0-100 mg L<sup>-1</sup>
- hloridi u opsegu od 0-100 mg L<sup>-1</sup>
- bikarbonati u opsegu od 0-1 000 mg L<sup>-1</sup>.

## 4.2 Rezultati analize prevlake na čeličnoj pločici za koroziona ispitivanja

Rezultati ispitivanja sadržaja elemenata u prevlaci čelične pločice prikazani su u tabeli 15.

Tabela 15 Rezultati ispitivanja prevlake na pločici čelika

ELEMENT/JON	KVALITET Sadržaj (%)	METODA ODREĐIVANJA
KATJONI		
Gvožđe, Fe	99,70	AAS <sup>1</sup>
Mangan, Mn	0,220	AAS <sup>1</sup>
Cink, Zn	0,052	AAS <sup>1</sup>
Kadmijum, Cd	<0,0001	AAS <sup>1</sup>
Olovo, Pb	<0,001	AAS <sup>1</sup>
Nikal, Ni	<0,001	AAS <sup>1</sup>
Bakar, Cu	<0,001	AAS <sup>1</sup>
ANJONI		
Karbonati, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<0,01	Kvalitativno! Nema izdvajanja gasova u rastvoru 1 M HCl na 60 °C u toku τ=30 min.
Fosfati, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,01	Spektrofotometrijski
Hloridi, Cl <sup>-</sup>	<0,01	IC <sup>2</sup>
Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0,01	IC <sup>2</sup>

<sup>1</sup> atomska apsorpciona spektroskopija (*eng.* Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)) za određivanje sadržaja gvožđa, mangana, cinka, kadmijuma, olova, nikla i bakra;

<sup>2</sup> jonska hromatografija (*eng.* ion chromatography (IC)) za određivanje sadržaja katjona i anjona u vodi;

### 4.3 Rezultati analize čelične pločice za koroziona ispitivanja

Rezultati određivanja sastava čelične pločice koja je korišćena u ispitivanjima korozije prikazani su u tabeli 16.

Tabela 16 Rezultati ispitivanja sastava čelične pločice

ELEMENT/JON	KVALITET Sadržaj (%)	METODA ODREĐIVANJA
KATJONI		
Gvožđe, Fe	98,94	AAS <sup>1</sup>
Mangan, Mn	0,136	AAS <sup>1</sup>
Cink, Zn	0,003	AAS <sup>1</sup>
Kadmijum, Cd	0,0001	AAS <sup>1</sup>
Olovo, Pb	0,053	AAS <sup>1</sup>
Nikal, Ni	0,022	AAS <sup>1</sup>
Bakar, Cu	0,038	AAS <sup>1</sup>
ANJONI		
Karbonati, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<0,01	Kvalitativno! Nema izdvajanja gasova u rastvoru 1 M HCl na 60 °C u toku τ=30 min.
Fosfati, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,01	Spektrofotometrijski
Hloridi, Cl <sup>-</sup>	<0,01	IC <sup>2</sup>
Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0,01	IC <sup>2</sup>

<sup>1</sup> atomska apsorpciona spektroskopija (*eng.* Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)) za određivanje sadržaja gvožđa, mangana, cinka, kadmijuma, olova, nikla i bakra;

<sup>2</sup> jonska hromatografija (*eng.* ion chromatography (IC) za određivanje sadržaja katjona i anjona u vodi;



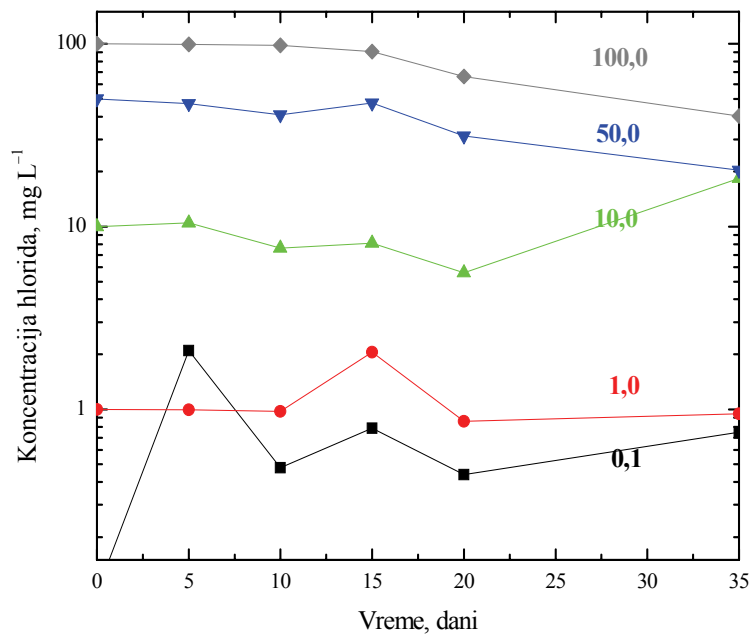
Primenom savremenih instrumentalnih tehnika analiziran je sastav čelične pločice za koroziona ispitivanja, kao i sastav prevlake na pločici. Rezultati analize pokazali su da se radi o uzorku niskougleničnog čelika.

#### **4.4 Rezultati ispitivanja uticaja ključnih parametara kvaliteta vode na koroziju čelične pločice**

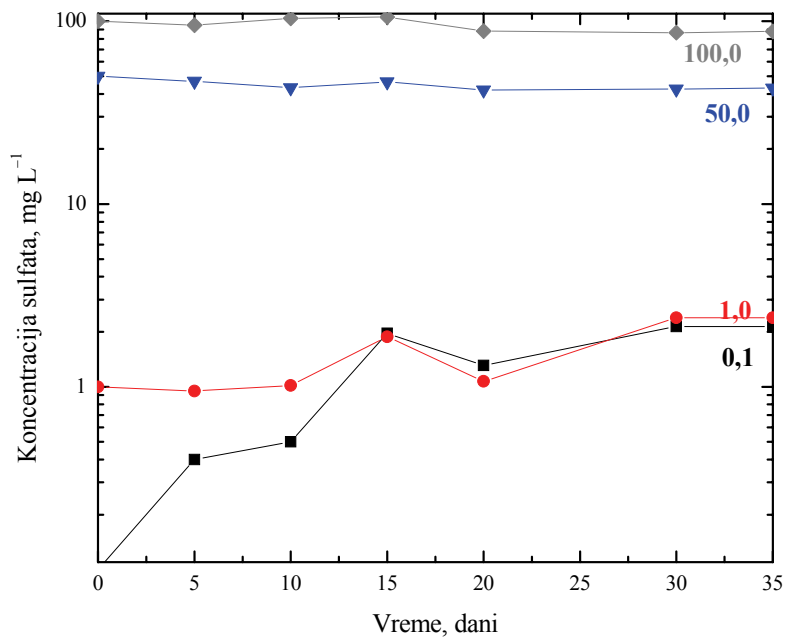
##### **4.4.1 Uticaj odabranih anjona**

Uticaj parametara kvaliteta vode na koroziju čelične pločice obuhvatao je analizu uticaja odabranih anjona: hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona.

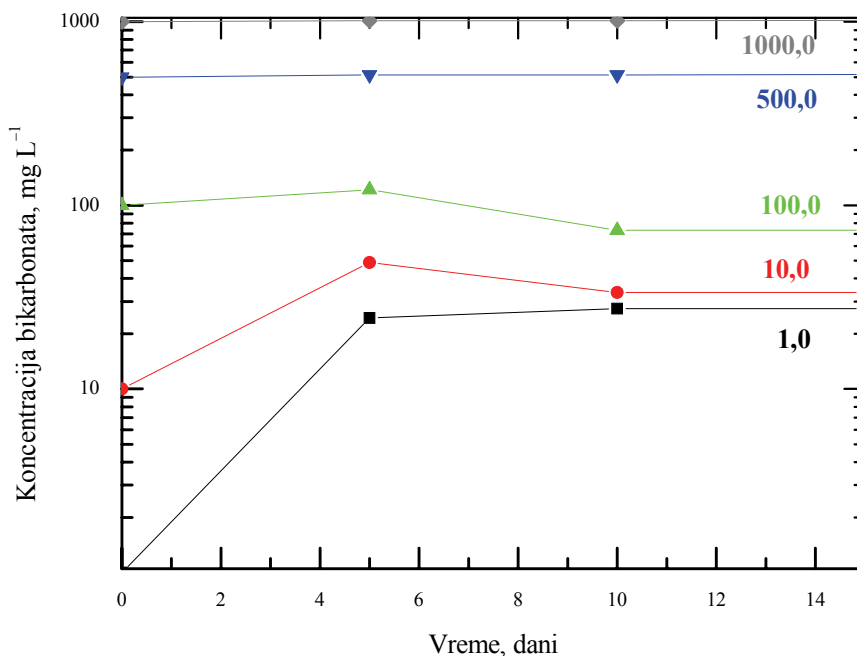
Za praćenje promene sadržaja odabranih jona, u prisustvu pločice čelika, u šaržnom sistemu analizirana je promena koncentracije jona u uzorcima vode na svakih pet dana. Eksperimenti su obuhvatali sledeću proceduru: prethodno pripremljena pločica (očišćena, oprana i izmerena) uronjena je u vodeni rastvor sa odgovarajućom koncentracijom ispitivanog jona. U svakom eksperimentu praćena je promena: koncentracije jona sa vremenom, sadržaja gvožđa, pH, provodljivosti i na kraju eksperimenta merena je promena mase čelične pločice. Na slikama 16, 17 i 18 prikazani su rezultati ispitivanja za hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jone.



Slika 16 Promena koncentracije hlorid-jona u zavisnosti od vremena



Slika 17 Promena koncentracije sulfat-jona u zavisnosti od vremena



Slika 18 Promena koncentracije bikarbonat-jona u zavisnosti od vremena

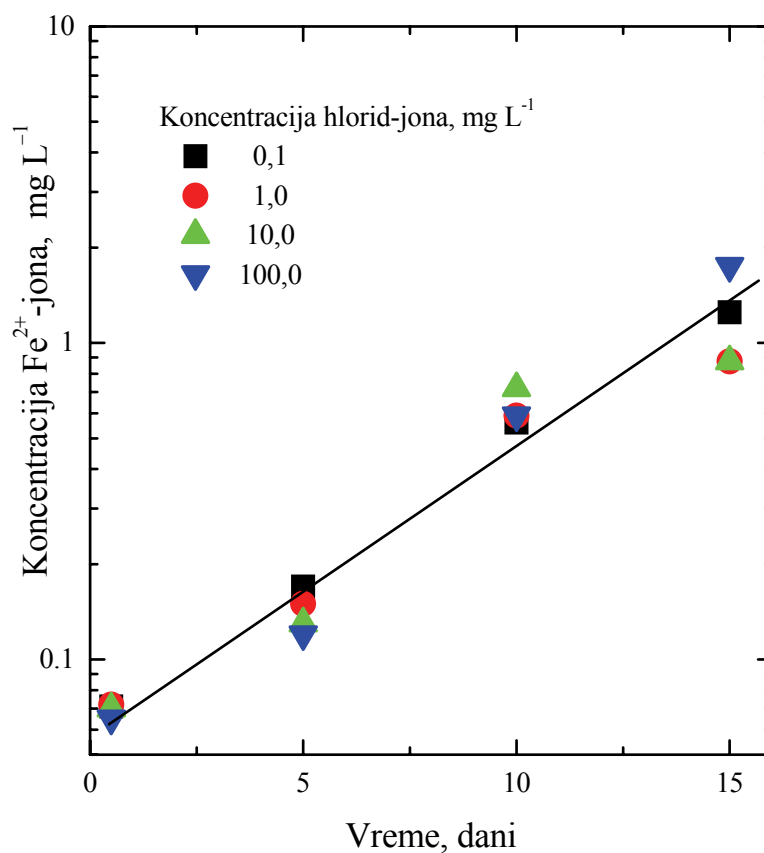
Na osnovu rezultata praćenja koncentracije  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$  jona (kao što je prikazano na slikama 16, 17 i 18) u dugotrajnom kontaktu sa pločicom čelika (do 15 dana) može se zaključiti da nije došlo do interakcije između gvožđa i ispitivanih jona. Koncentracije jona (hlorid- i sulfat- joni) koje su ispitivane bile su u opsegu od 1–100  $\text{mg L}^{-1}$ , a za bikarbonat- jone koncentracija je bila veća (zbog veće zastupljenosti u vodi), i do 1000  $\text{mg L}^{-1}$ . U opsegu koncentracija koje su analizirane, za ispitivani vremenski period značajna promena koncentracije hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona u prisustvu čelika nije uočena. Na početku merenja uočena su početna kolebanja, odnosno skokovite promene u merenoj koncentraciji, posebno kod razblaženih rastvora. Uzrok ovim kolebanjima su različiti uticaji koji mogu ometati merenja i uticati na reprezentativna merenja (na primer: staklo može otpuštati određene jone), a i merenja su u blizini granice detekcije što u znatnoj meri utiče na tačnost i pouzdanost merenja. Za ovako niske

koncentracije ispitivanih anjona može se reći da se ne troše, ne smanjuje se njihova koncentracija i ne povećava se, dakle ne nagrađuju se talozi, kompleksi ili gasovi koji se mogu odrediti ili uočiti u rastvoru.

#### **4.4.2 Promena koncentracije jona gvožđa u rastvorima niskih koncentracija**

Rezultati ispitivanja promene koncentracije jona gvožđa za određeni vremenski period u šaržnom sistemu u prisustvu pločice od niskolegirajućeg čelika za hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jone prikazani su na slikama 19, 20 i 21.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 19 može se zaključiti da se koncentracija rastvorenog gvožđa menja po istovetnoj zavisnosti, da ima isti trend nezavisno od koncentracije hlorid- jona u rastvoru. Trend je rastući, a zatim dolazi do pada koncentracije. Hloridna korozija metala odigrava se na površini metala u prisustvu agresivnih anjona elektrolita [3]. Za hloridnu koroziju je karakteristično da ima lokalni karakter, dok je veća površina metala prevučena pasivnim filmom. Čelici koji su pasivirani u oksidacionoj sredini, podležu mestimičnoj, hloridnoj koroziji. Uticaj legirajućih elemenata nerđajućih čelika na otpornost prema hloridnoj koroziji prikazan je u tabeli 17 [11]. Ugljenični čelici su zbog sklonosti ka pasiviranju otporniji prema hloridnoj koroziji nego nerđajući čelici. Način obrade površine metala ima uticaja na otpornost metala prema hloridnoj koroziji. Hloridna korozija je manje karakteristična za poliranu nego za hrapavu površinu metala, što se tumači homogenijom strukturom pasivnog sloja na poliranoj površini.

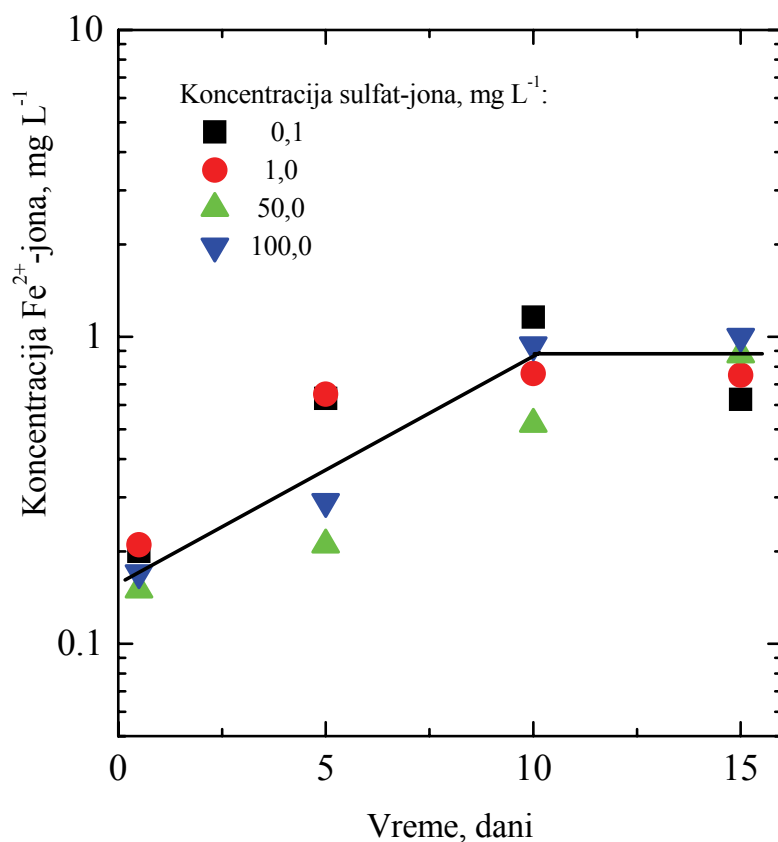


Slika 19 Promena koncentracije gvožđa u rastvoru u prisustvu hlorida

Tabela 17 Uticaj legirajućih elemenata nerđajućih čelika na otpornost prema hloridnoj koroziji

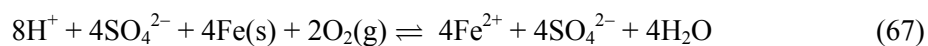
Element	Otpornost prema hloridnoj koroziji
Hrom	Raste
Nikal	Raste
Molibden	Raste
Silicijum	Opada (raste u prisustvu Mo; opada u prisustvu FeCl <sub>3</sub> ; u drugim sredinama nema uticaja)
Sumpor i selen	
Ugljenik	Opada
Azot	Opada
	Opada

U svojstvu inicijatora hloridne korozije metala najčešće deluju hloridi, ali i jedinjenja koja sadrže halogene elemente. Kao inicijatori hloridne korozije, i to vrlo agresivni, izdvajaju se soli  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  i  $\text{HgCl}_2$ . U rastvorima soli hlorida čiji katjoni ne deluju kao oksidaciona sredstva ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), takođe se odigrava hloridna korozija metala, ali ne tako intenzivno kao u rastvorima  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{CuCl}_2$ .  $\text{CuCl}_2$  i  $\text{FeCl}_3$  mogu da izazovu hloridnu koroziju metala i u rastvorima bez kiseonika jer katjoni ovih soli deluju kao oksidaciona sredstva koja se mogu katodno redukovati. Rastvaranje metala, koji je uronjen u rastvor natrijum–hlorida, može da se odigrava trenutno, velikom brzinom i to na mestima na kojima je narušena homogenost površinskog sloja (urez, zarez, prslina, ogrebotina, klizna stepenica i dr.). Uzrok brzog mestimičnog rastvaranja metala može da bude i lokalna razlika u koncentraciji rastvora. Hloridi iz rastvora u najvećoj meri migriraju prema tako oštećenim mestima, jer se na taj način održava elektroneutralnost sistema [3]. Oksidovano gvožđe, elektropozitivni joni gvožđa elektrostatički privlače elektronegativne jone. U oštećenjima se lokalno koncentriše so  $\text{MeCl}_n$  ( $\text{Me}^{n+}$  – katjon metala) koja podleže hidrolizi uz stvaranje jona vodonika. Nastali joni vodonika deluju kao agensi korozije i vremenom je ubrzavaju. Rastvaranje metala praćeno je difuzijom hlorida u nastalo udubljenje, stvaranjem i hidrolizom soli  $\text{MeCl}_n$ , izdvajanjem vodonika u graničnim površinama i redukcijom kiseonika uz stvaranje hidroksid–jona. Hidroksid–joni reaguju sa jonima metala gradeći teško rastvorna jedinjenja. Ova teško rastvorna jedinjenja mogu da se izdvoje na površini metala u obliku prevlake, koja usporava katodni proces, a time i rastvaranje metala, posebno onih, koji imaju sklonost ka stvaranju prirodnih zaštitnih slojeva [3].

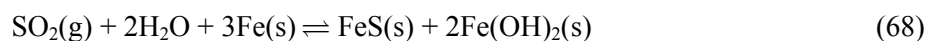


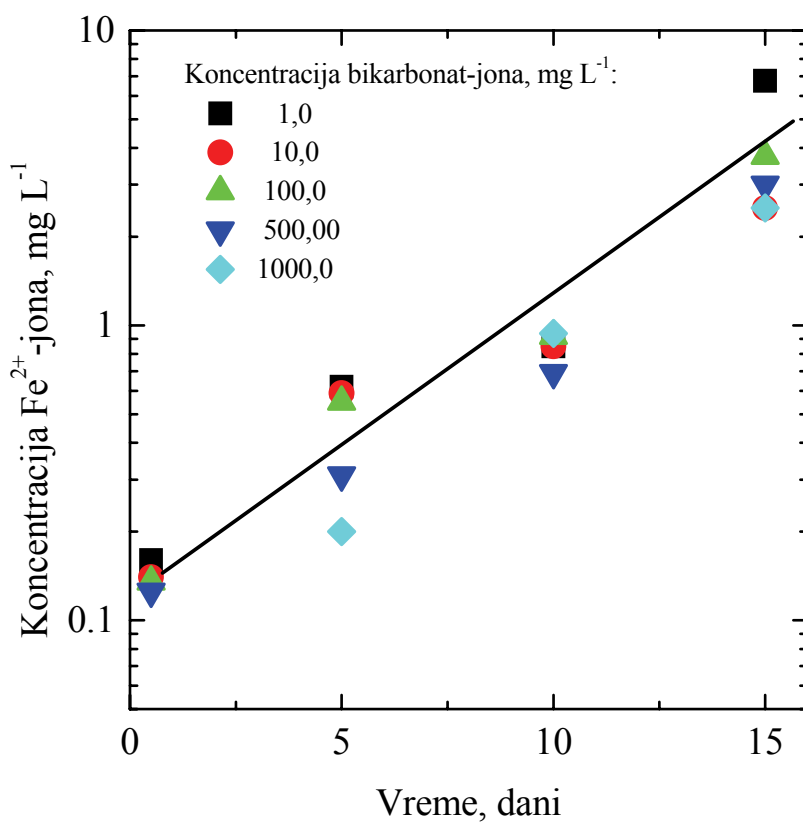
Slika 20 Promena koncentracije gvožđa u rastvoru u prisustvu sulfata

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 18 može se zaključiti da se koncentracija rastvornog gvožđa menja po istovetnoj zavisnosti, da ima isti trend nezavisno od koncentracije sulfat-jona u rastvoru. Da bi se sagledao uticaj sulfata na čelične površine treba poći od činjenice da sulfati rastvaraju oksidni zaštitni sloj i aktiviraju proces korozije [3]:



Korozija gvožđa u atmosferi sumpor-dioksida bez kiseonika odigrava se prema reakciji [3]:



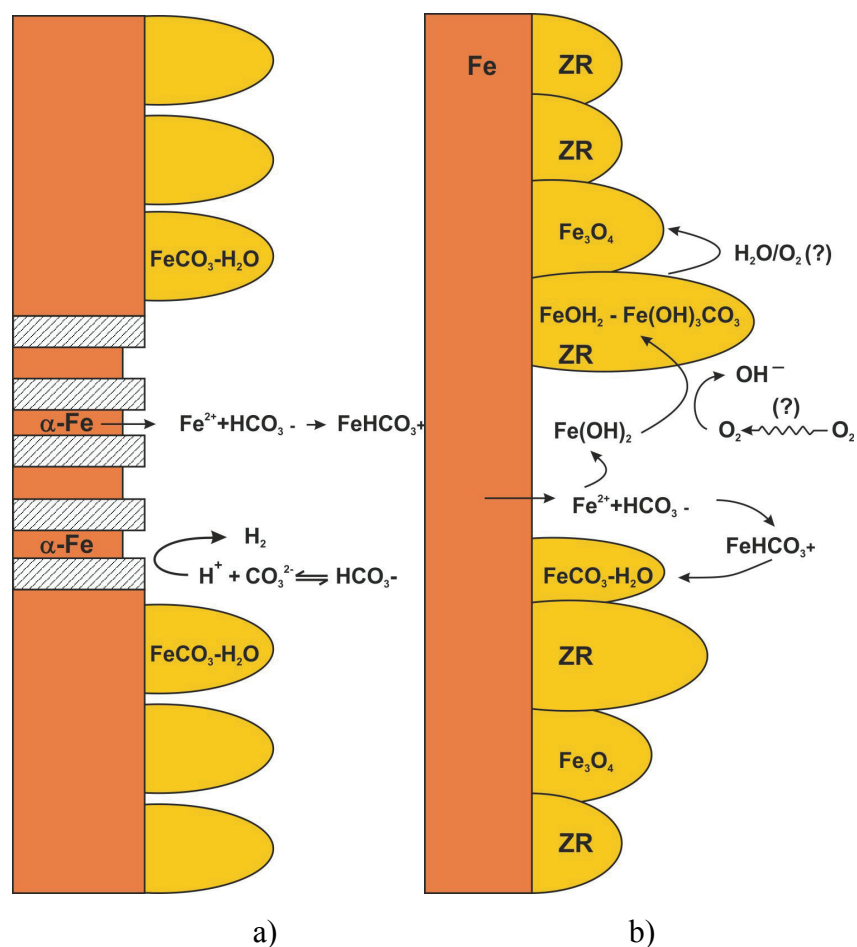


Slika 21 Promena koncentracije gvožđa u rastvoru u prisustvu bikarbonata

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 21 može se zaključiti da se koncentracija rastvornog gvožđa menja po istovetnoj zavisnosti, da ima isti trend nezavisno od koncentracije bikarbonat-jona u rastvoru.

Mehanizam korozije u rastvoru zasićenom karbonatima odigrava u skladu sa šemom prikazanom na slici 22 [68].





Slika 22 Šematski prikaz anodne i katodne reakcije na površini ugljeničnog čelika:

a) u rastvoru zasićenom karbonatima

b) u rastvoru sa smešom anjona [68].

ZR–zelena rđa–hidratizirana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid-, sulfat- i karbonat-jone

U rastvoru zasićenom karbonatima, u odsustvu kiseonika (slika 22a) utvrđeno je da se na početku brzo formira talog  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Talog vremenom postaje porozan usled sukcesivnog rastvaranja i taloženja. Eksperimentalnim putem utvrđeno je da su  $\text{Fe}^{2+}$  -joni prisutni u vodenom rastvoru. Pretpostavlja se da potiču od rastvornih soli:  $\text{FeHCO}_3$  i  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . U porama taloga  $\text{FeCO}_3$  ubrzano se odigrava i katodna i anodna reakcija, zbog prisustva pozitivnih i

negativnih jonskih vrsta koje nastaju rastvaranjem taloga. U slučaju da je talog porozan može se očekivati korozija sa izdvajanjem debelih naslaga. Pri nižim koncentracijama karbonata, koje su korišćene u ispitivanjima u tezi, stabilizovanje (vezivanje u stabilne taloge – komplekse karbonata)  $Fe^{2+}$ -jona nije izraženo te se može očekivati taloženje  $Fe^{2+}$ -jona u obliku zelene rđe  $Fe_3O_4$ . Zelena rđa predstavlja hidratizirana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid-, sulfat- i karbonat- jone. Za reakciju izdvajanja zelene rđe, u prisustvu kiseonika (slika 22b) optimalna pH vrednost je u intervalu od 8,0 do 9,0. Reakcija je spora, a brža je u rastvoru bogatom kiseonikom, što je potvrđeno u eksperimentima sa promenom koncentracije rastvorenog kiseonika u vodi.

#### 4.4.3 Brzina korozije u rastvoru niskih koncentracija

Brzina korozije nekog materijala pokazatelj je korozivne stabilnosti ispitivanog materijala i mogućnosti primene kao konstrukcionog materijala u određenoj sredini.

Brzina korozije čelične pločice određivana je u standardnim rastvorima (sa hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jonima u destilovanoj vodi koncentracije  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Brzina korozije,  $v_{kor}$ , određena je kao gubitak mase čelične pločice,  $\Delta m$ , u g, gde je  $m_1$ , u g, masa pločice pre izlaganja korozionim ispitivanjima, a  $m_2$ , u g, masa pločice koja je izložena dejstvu korozije, izmerene površine čelične pločice,  $A$ , u  $\text{m}^2$ , u određenom vremenskom intervalu,  $\tau$ , u god. Brzina korozije obično se izražava u  $\text{g m}^{-2}\text{god}^{-1}$  i primer za jedan od ispitivanih uzoraka pločice dat je jednačinom (69):

$$v_{kor} = \frac{d(\Delta m)}{A d\tau} = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot \tau} = \frac{0,9905 - 0,9555}{16 \cdot 8760} = 0,0025 \text{ g m}^{-2}\text{god}^{-1}. \quad (69)$$

Struja korozije,  $I_{kor}$ , se može odrediti i snimanjem polarizacionih krivih datog materijala u korozionoj sredini, a gubitak mase,  $\Delta m$ , odnosno gubitak debljine može se izračunati iz Faradejevog zakona (70):

$$I_{kor} d\tau = F dn = F \frac{d(\Delta m)}{M/n} = \frac{zF}{M} d(\Delta m), \quad (70)$$

gde je  $F$ , Faradejeva konstanta ( $26,8 \text{ A h mol}^{-1}$ ),  $n$ , broj molova elektrona ekvivalentan masi korodiranog metala,  $M$ , molarna masa metala, u  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $\tau$ , vreme, (obično se uzima period od godinu dana 8760 h) [97].

Izražena preko gubitka mase, za  $A=0,0016 \text{ cm}^2$ , jednačina (69) postaje:

$$I_{kor} = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{\tau \cdot A \cdot M} = \frac{0,0025 \cdot 2 \cdot 26,8}{8760 \cdot 0,0016 \cdot 55,86} = 1,7 \text{ mA} \quad (71)$$

Brzina korozije,  $v_{kor}$ , određena je kombinacijom jednačina (69) i (71):

$$v_{kor} = \frac{\tau \cdot \Delta m}{A \cdot T \cdot \rho} = \frac{8,76 \cdot 10^4 \cdot 0,035}{16 \cdot 17 \cdot 24 \cdot 7,85} = 0,06 \text{ mm god}^{-1} \quad (72)$$

gde su:

$\tau$  = period od godinu dana, 8 760, h

$T$  = vreme izlaganja, h

$A$  = površina uzorka,  $\text{cm}^2$

$\Delta m$  = gubitak mase, g

$\rho$  = gustina,  $\text{g cm}^{-3}$ .

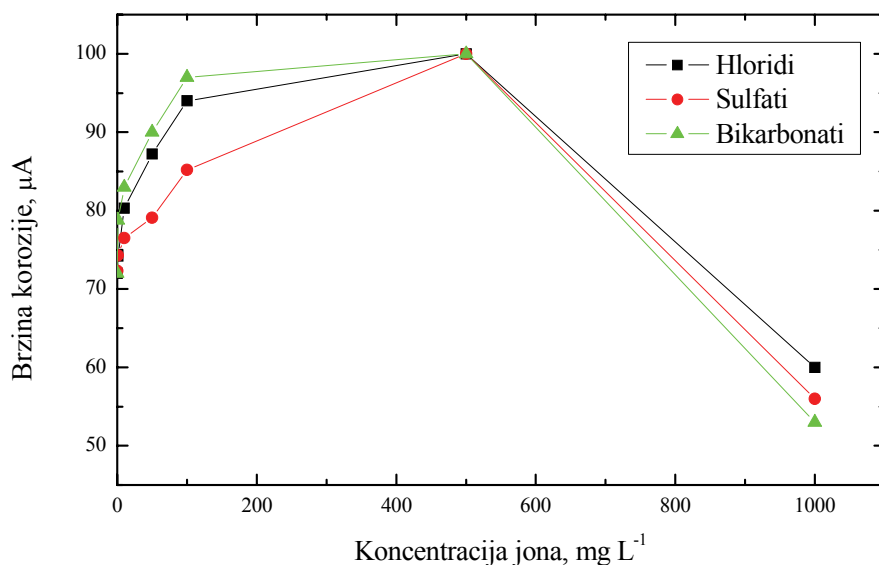
Ako se početna anodna površina označi sa  $A_a$ , iz izraza za brzinu korozije i Faradejevog zakona dobija se jednačina (50). U skladu sa prethodno navedenim jednačinama na osnovu kojih se mogu odrediti veličine koje su značajne za proces korozije za koroziona ispitivanja čelične pločice u pripremljenim rastvorima sa hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jonima izračunati su i određeni gubici mase, struja korozije i gustina korozije, kao što je prikazano u tabeli 18.

Tabela 18 Rezultati dobijeni za brzinu korozije i gustinu struje za ispitivane rastvore bikarbonata, hlorida i sulfata

Rastvor, mg L <sup>-1</sup>	<i>m</i> <sub>1</sub> , g	<i>m</i> <sub>2</sub> , g	$\Delta m$	<i>I</i> <sub>kor.</sub> , $\mu\text{A}$	<i>j</i> , $\mu\text{A cm}^{-2}$
HLORIDI					
0,1	1,0522	0,9748	0,0774	72,0	4,50
1,0	1,0594	0,9797	0,0797	74,2	4,64
10,0	1,1070	1,0207	0,0863	80,3	5,02
50,0	1,0720	0,9783	0,0937	87,2	5,45
100,0	1,0245	0,9233	0,1012	94,0	5,88
SULFATI					
0,1	1,0568	0,9791	0,0777	72,3	4,52
1,0	1,1051	1,0252	0,0799	74,3	4,64
10,0	1,0678	0,9827	0,0851	79,1	4,94
100,0	1,0799	0,9883	0,0916	85,2	5,32
BIKARBONATI					
1	1,0583	0,9736	0,0847	78,8	4,90
10	1,0351	0,9459	0,0892	83,0	5,12
100	1,0309	0,9267	0,1042	97,0	6,06
1000	1,0550	0,9982	0,0568	53,0	3,13

Kod sulfata i hlorida gubitak mase, brzina korozije i gustina struje proporcionalni su porastu koncentracije agenasa korozije. Kod bikarbonata trend je rastući, izuzev odstupanja za rastvor koncentracije bikarbonat jona od 1000 mg L<sup>-1</sup>. Raspon brzine korozije, za sve ispitivane rastvore, je od 72,0 do 97,0  $\mu\text{A}$ , a gustina struje je od 4,50 do 6,06  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Izuzetak je rastvor koncentracije bikarbonat- jona od 1000 mg L<sup>-1</sup> kod kog je izmerena gustina struje 3,13  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

Kako bi zavisnost brzine korozije od promene koncentracije ispitivanih jona lakše mogla da se prati, dobijeni rezultati prikazani su na slici 23. Brzina korozije raste do koncentracije od 500 mg L<sup>-1</sup>. Zatim se sistem stabilizuje, brzina korozije dostiže maksimum u tački u kojoj je koncentracija tačno 500 mg L<sup>-1</sup>. Nakon tačke maksimuma dolazi do opadanja brzine korozije. Potrebno je istaći da je uočen isti odziv za sve ispitivane jone. Pretpostavka je da nakon dostizanja maksimuma dolazi do izdvajanja sloja Fe(OH)<sub>2</sub> koji usporava koroziju.



S

lika 23 Zavisnost brzine korozije od koncentracije različitih anjona

U radovima Takasakija analiziran je uticaj niske koncentracije anjona (hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona koncentracije do  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) na koroziju ugljeničnih čelika u vodi za piće [19]. Utvrđeno je da je brzina korozije proporcionalna povećanju koncentracije analiziranih jona, kao i povećanju temperature, što u ovim istraživanjima nije potvrđeno. U okviru ovih istraživanja primećen je rast, a zatim opadanje brzine korozije. Pri nižim koncentracijama, kao i pri nižim temperaturama (poglavlje 4.7.2) brzina korozije bila je manja, a korozioni potencijal viši. Takasaki je zaključio da je koroziono ponašanje u vodi za piće moguće odrediti iz ravnoteže inhibirajućeg ponašanja kiseonika (formiranja pasivnog filma) i aktivnosti agresivnih jona, hlorida i sulfata [19].

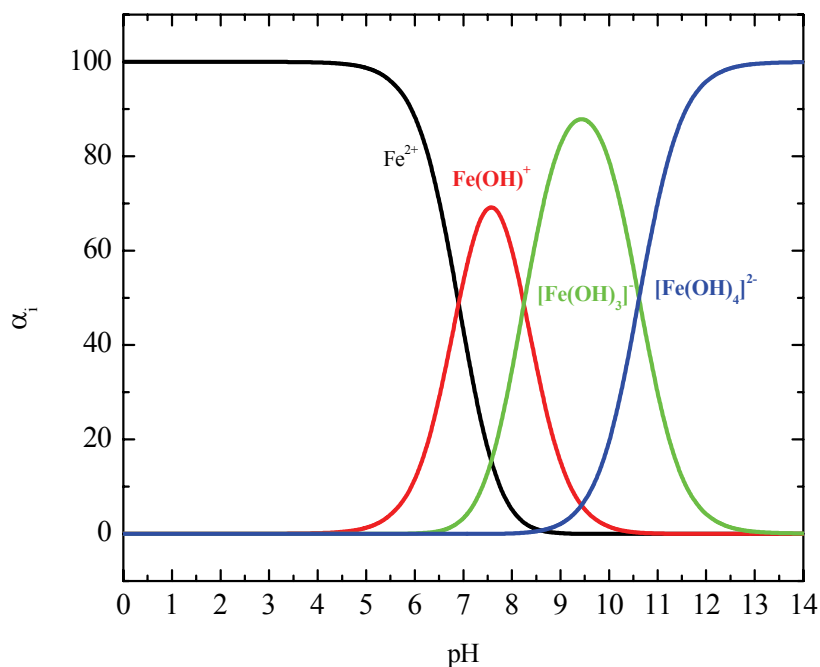
#### 4.4.4 Uticaj pH na raspodelu dvovalentnog gvožđa

Promena pH vrednosti i u najmanjoj meri utiče na promenu korozionog potencijala čelika,  $E_{kor}$ , u vodi. U cilju sagledavanja efekata korozije čelične pločice merena je pH vrednost u rastvorima ispitivanih jona pre i posle izlaganja pločice korozionom dejstvu jona.

Pored promene pH vrednosti svaka promena u koncentraciji rastvorenog gvožđa povećava stabilnost korozionih proizvoda (taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Prema istraživanjima Takasakija [19], redukcija vode koja podržava korozioni proces, jednačina (35), utiče na porast pH vrednosti. Nagla promena i zastoj u koroziji može se desiti usled formiranja tankog filma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , koji delimično nastaje usled prisustva vazdušnog kiseonika što je je potvrđeno modernim instrumentalnim tehnikama (Ramanova spektroskopija) i analizama [18]. Odnos između  $\text{Cl}^-$  i  $\text{OH}^-$  jona, kao i vazdušnog kiseonika, značajno utiče na formiranje Fe(III) vrsta u prisustvu kiseonika [19].

Za rastvor svakog jona izmerena je pH vrednost, pre,  $\text{pH}_1$ , i posle izlaganja pločice korozionom dejstvu jona,  $\text{pH}_2$ . Izračunata je promena pH vrednosti,  $\Delta\text{pH}$ . U tabeli 19 prikazani su rezultati merenja pH u rastvorima ispitivanih jona u cilju sagledavanja efekata korozije čelične pločice.

Uticaj pH na raspodelu različitih vrsta gvožđa(II) u vodi je veoma značajan. Raspodela, oblici i udeo vrsta gvožđa(II) prikazani su na slici 24.



Slika 24 Raspodela i udeo jonskih i molekulskih vrsta gvožđa(II)

Tabela 19 Rezultati merenja promena pH vrednosti pre i posle dejstva korozije na čeličnu pločicu

RASTVOR, mg L <sup>-1</sup>	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	ΔpH
<b>HLORIDI</b>			
0,1	5,30	8,05	2,75
1,0	5,25	7,93	2,68
10,0	5,19	7,61	2,42
50,0	5,32	7,16	1,84
100,0	5,34	6,98	1,64
<b>SULFATI</b>			
0,1	5,99	9,09	3,1
1,0	5,63	8,85	3,22
50,0	5,31	8,07	2,76
100,0	5,28	7,80	2,52
<b>BIKARBONATI</b>			
1	5,57	8,19	2,62
10	6,07	8,09	2,02
100	7,04	7,85	0,81
1000	8,37	8,92	0,55

Na osnovu izmerenih pH vrednosti (iz tabele 19) može se pretpostaviti koje su vrste jona/jedinjenja gvožđa(II) prisutne u rastvoru prema teorijskoj raspodeli koja je prikazana na slici 24. U tabeli 20 prikazana su jedinjenja koja su prisutna pri izmerenim pH vrednostima.

Tabela 20 Jonske i molekulske vrste gvožđa(II) koje su prisutne pri izmerenim pH vrednostima

RASTVOR, mg L <sup>-1</sup>	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	Jedinjenje gvožđa(II) pre i posle korozionog ispitivanja
<b>HLORIDI</b>			
0,1	5,30	8,05	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1,0	5,25	7,93	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
10,0	5,19	7,61	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
50,0	5,32	7,16	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
100,0	5,34	6,98	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup>
<b>SULFATI</b>			
0,1	5,99	9,09	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1,0	5,63	8,85	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
50,0	5,31	8,07	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
100,0	5,28	7,80	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
<b>BIKARBONATI</b>			
1	5,57	8,19	Od Fe <sup>2+</sup> do Fe(OH) <sup>+</sup> i [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
10	6,07	8,09	Od Fe <sup>2+</sup> i Fe(OH) <sup>+</sup> do [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
100	7,04	7,85	Od Fe(OH) <sup>+</sup> do [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1000	8,37	8,92	Od Fe(OH) <sup>+</sup> do [Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>

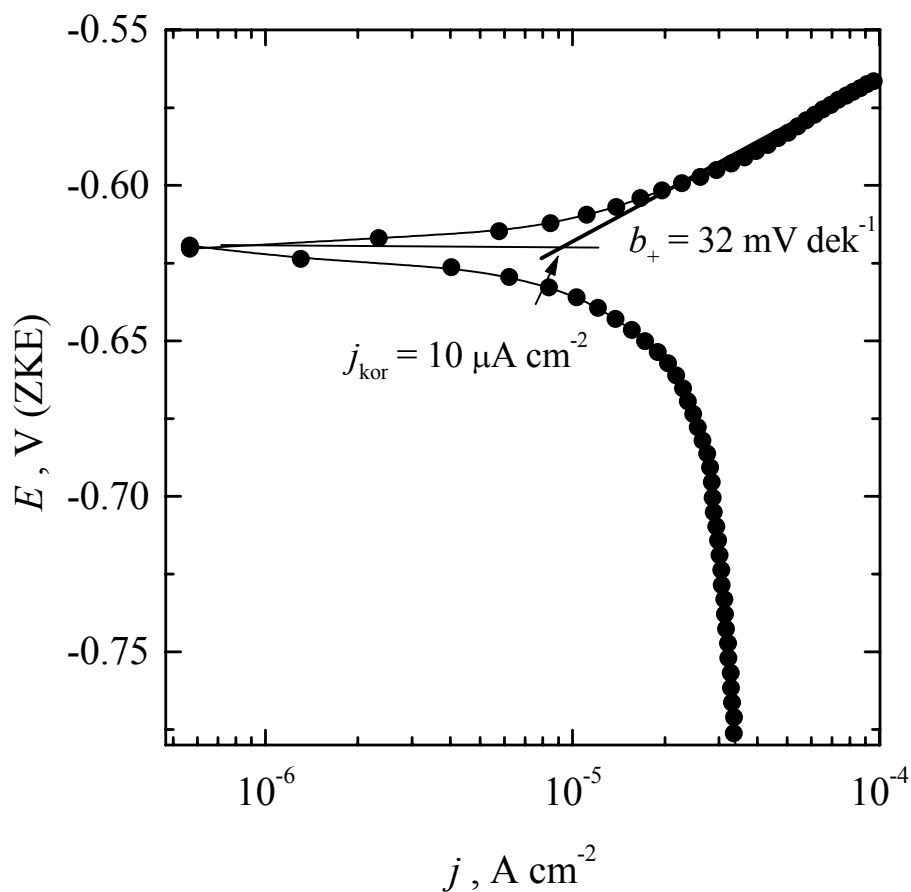
#### 4.4.5 Polarizaciona merenja i spektroskopija elektrohemijske impedancije

Elektrohemijska merenja (polarizaciona, linearna polarizacija i elektrohemijska impedancija) mogu da se iskoriste za određivanje gustine struje korozije. U ovom delu rada su urađena elektrohemijska merenja koja su upoređena sa rezultatima dobijenim merenjem zavisnosti koncentracije gvožđa u rastvoru koji je sadrži 100 mg L<sup>-1</sup> hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona. Na slici 25 prikazana je polarizaciona kriva korozije mekog čelika u navedenom rastvoru. Polarizacione krive su snimane brzinom promene potencijala od 0,2 mV s<sup>-1</sup>, posle uspostavljanja konstatnog potencijala otvorenog kola.

Merenja su vršena korišćenjem potencioštata/galvanostata ZRA Reference 600, Gamry Instruments. Gustina struje korozije od 10 μA cm<sup>-2</sup> je određena iz preseka anodne Tafelove linije čiji je nagib iznosio 32 mV po dekadi gustine

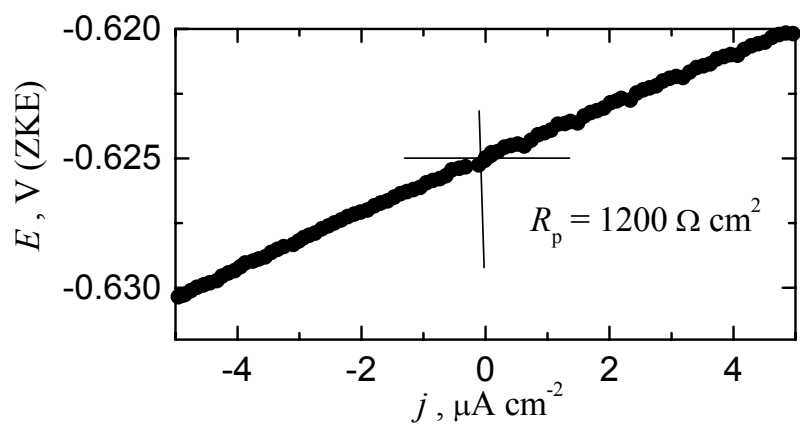


struje, pošto je katodna kriva pod dominantnom difuzionom kontrolom redukcije kiseonika. Kriva je korigovana za omsku otpornost elektrolita u iznosu od  $860 \Omega \text{ cm}^2$  određenog iz merenja elektrohemijske impedancije, slika 26.

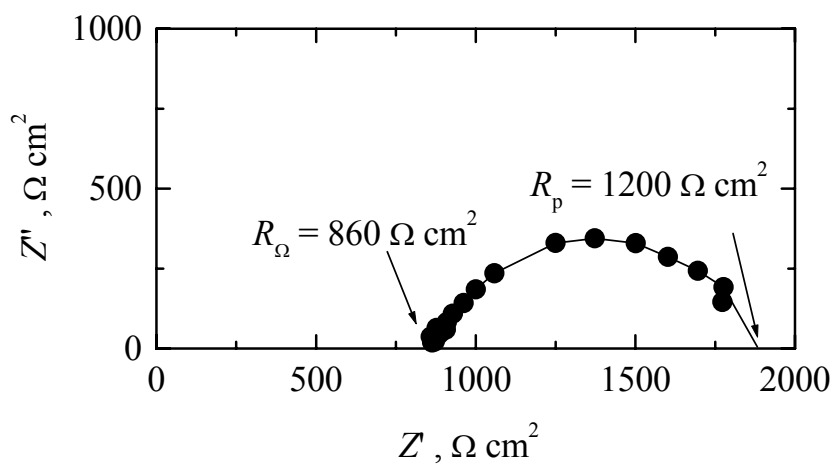


Slika 25 Polarizaciona kriva mekog čelika u uzorku vode sa  $100 \text{ mg L}^{-1}$  hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona,  $\text{pH}=7,50$

Na slici 26 su prikazani rezultati dobijeni linearnom polarizacionom metodom i elektrohemijomskom impedansnom tehnikom prikazanom u obliku Najkvistovog dijagrama.



a)



b)

Slika 26 Rezultati određivanja polarizacionog otpora za realni uzorak vode sa koncentracijom hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona od  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} + 7,50$

a) linearna polarizacija b) elektrohemijaska impedancija

Iz ovih dijagrama su određene polarizacione otpornosti sistema u iznosu od  $1200 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . Korišćenjem jednačine (73) koja važi kada je jedna od reakcija pod difuzionom kontrolom

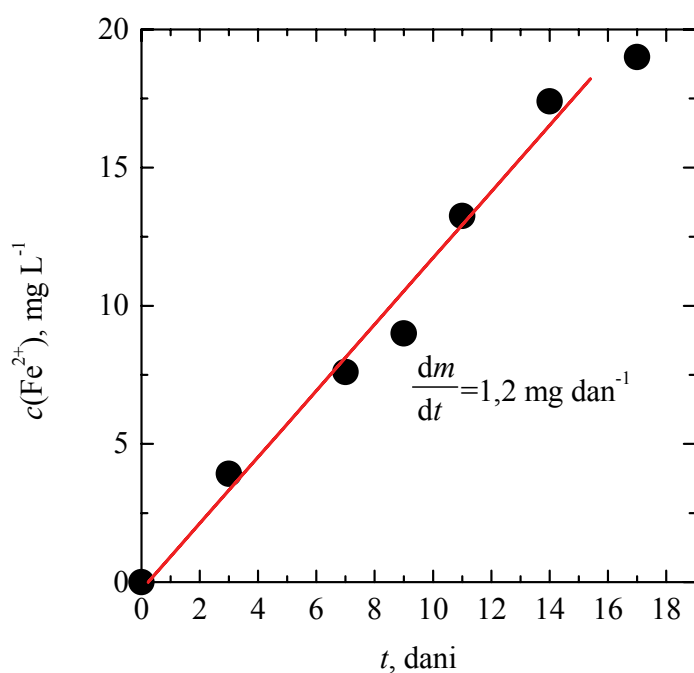
$$j_{\text{corr}} = \frac{b_+}{2.303R_p} \quad (73)$$

za oba slučaja je izračunata gustina struje korozije od  $11 \mu\text{A cm}^{-2}$ , što je u saglasnosti sa prethodno dobijenom vrednošću. Na slici 27 je prikazana promena koncentracije gvožđa u rastvoru tokom vremena za ispitivani realni uzorak vode sa koncentracijom hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona od  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,50$ . Iz nagiba promene koncentracije gvožđa tokom vremena određena je gustina struje korozije od  $3 \mu\text{A cm}^{-2}$  prema (74)

$$j_{\text{kor}} = \frac{I_{\text{kor}}}{S(\text{Fe})} = \frac{nF}{S(\text{Fe})M(\text{Fe})} \times \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (74)$$

Na osnovu razlike mase uzorka gvožđa pre i posle merenja od  $\Delta m = 2,1 \text{ mg}$  takođe je određena gustina struje korozije od  $5 \mu\text{A cm}^{-2}$  primenom jednačine (75)

$$j_{\text{kor}} = \frac{I_{\text{kor}}}{S(\text{Fe})} = \frac{nF\Delta m}{t M(\text{Fe})} \quad (75)$$



Slika 27. Zavisnost promene koncentracije gvožđa od vremena za realni uzorak vode

Mada izgleda da su određene vrednosti gustine struje korozije određene različitim metodama veoma slične, razlika od  $5-7 \mu\text{A cm}^{-2}$  ukazuje da ipak dolazi do malog formiranja slabo rastvornih jedinjenja gvožđa tokom dužeg izlaganja čelika u korozionom medijumu.

U istraživanjima Kuch-a [68] impedansna merenja u rastvoru sa hlorid-jonima i u rastvoru sa smešom anjona ukazuju da koncentracija hlorid-jona nema značajan uticaj na pojavu korozije. U rastvoru sa smešom anjona, gde su prisutni karbonati (smeša  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  jona) dolazi do izdvajanja različitih taloga, pa je zaključeno da su karbonati ključni parametar koji utiče na pojavu korozije. Određena brzina korozije značajno je manja kada je koncentracija karbonata niža, što se moglo očekivati ako usvoji pretpostavka da karbonati ubrzavaju i katodnu i anodnu reakciju [68].

U istraživanjima Kuch-a [68] impedansna merenja u rastvoru sa hlorid-jonima i u rastvoru sa smešom anjona ukazuju da koncentracija hlorid-jona nema značajan uticaj na pojavu korozije. U rastvoru sa smešom anjona, gde su prisutni karbonati (smeša  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  jona) dolazi do izdvajanja različitih taloga, pa je zaključeno da su karbonati ključni parametar koji utiče na pojavu korozije. Određena brzina korozije značajno je manja kada je koncentracija karbonata niža, što se moglo očekivati ako usvoji pretpostavka da karbonati ubrzavaju i katodnu i anodnu reakciju [68].

#### **4.5 Karakterizacija cevi i korozionih proizvoda**

U ovom eksperimentalnom delu teze analizirane su čelične cevi koje su deo sistema za distribuciju vode za piće u Beogradu. Cilj ispitivanja bio je nalaženje zavisnosti parametara kvaliteta vode i pojave korozionih naslaga na cevima. Analiziran je uticaj ključnih parametara kvaliteta vode: pH vrednosti, rastvorenog kiseonika i temperature.

Eksperimenti su bili podeljeni na dve grupe analiza:

1. **analize sastava cevi u vodovodskom sistemu i**
2. **analize parametara kvaliteta vode.**

#### 4.5.1 Analiza cevi u vodovodskom sistemu

Za analizu sastava cevi izabrane su čelične cevi koje se najčešće koriste u beogradskoj vodovodnoj mreži [100]. U tabeli 21 prikazani su podaci o prosečnoj starosti cevovoda i dužini cevi. Budući da su u vodovodu ugrađene različite vrste cevi uz podatak o starosti i dužini cevi dat je i podatak o udelu zastupljenosti čeličnih cevi u vodovodu u procentima. Vodovodne cevi u beogradskoj vodovodnoj mreži sukcesivno se zamenjuju novim, nekorodiranim cevima kako bi sistem bio funkcionalan [100].

Tabela 21 Podaci o prosečnoj starosti cevovoda u beogradskom vodovodu, zastupljenosti i dužini [100]

Prosečna starost cevovoda	Zastupljenost, %	Dužina, km
Od 2001. do 2008. g.	14,5	417,8
Od 1991. do 2000. g.	14,7	423,6
Od 1981. do 1990. g.	19,6	564,8
Od 1971. do 1980. g.	18,7	538,9
Od 1961. do 1970. g.	21,2	610,9
Od 1951. do 1960. g.	6,1	175,8
Preko 57 godina	5,2	149,8
	<b>Ukupno</b>	<b>2 882,00</b>

Uzorci cevi uzeti su sa dva mesta u sistemu:

- uzorak # 1 sa Senjaka, i
- uzorak # 2 iz Njegoševe ulice.

### Karakterizacija cevi i korozionih naslaga

Karakterizacija cevi i korozionih naslaga urađena je primenom odgovarajućih analitičkih tehnika i metoda.

### Rezultati gravimetrijske, volumetrijske i atomske apsorpcione analize korozionih naslaga

Rezultati kvalitativne i kvantitativne analize korozionih naslaga u cevima prikazani su u tabeli 22 kao rezultati gravimetrijske, volumetrijske i atomske apsorpcione analize na osnovu kojih je izvršena procena sastava i sadržaja elemenata i jedinjenja koja ulaze u sastav korozionih naslaga.

Tabela 22 Sastav uzoraka analiziranih korozionih naslaga

Jedinjenje	Sadržaj, %	
	#1	#2
Silicijum-dioksid, SiO <sub>2</sub>	<0,01	12,27
Gvožđe (III)-oksid, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,38	31,90
Gvožđe(II)-oksid, FeO	33,96	5,67
Aluminijum-oksid, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,001
Kalcijum-oksid, CaO	<0,01	46,97
Magnezijum-oksid, MgO	<0,01	0,015
Sadržaj drugih metala		
Cink, Zn	0,024	0,023
Nikal, Ni	0,019	<0,001
Bakar, Cu	0,115	0,039
Mangan, Mn	0,073	0,032
Kadmijum, Cd	0,0002	<0,0001
Olovo, Pb	<0,001	<0,001
Hrom, Cr	<0,001	<0,001

*Napomena:* Svi rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja.

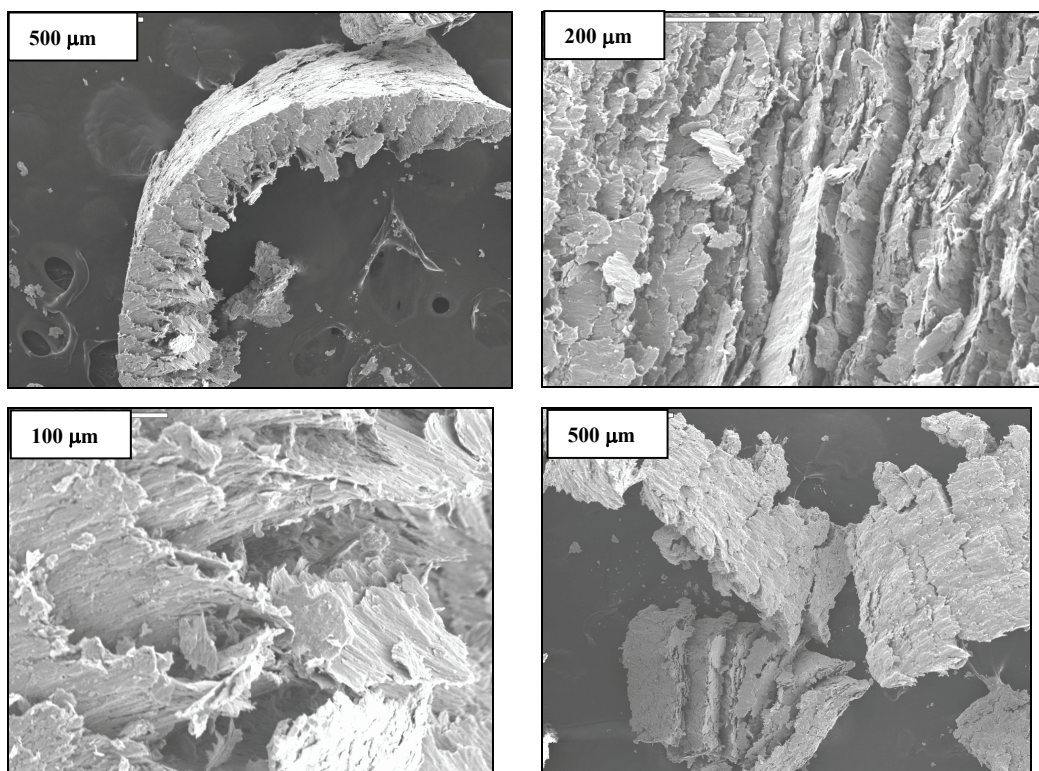
U korozionim naslagama uzorka #1 silicijum–dioksid nije zastupljen (<0,01 %), a sadržaj oba oksida gvožđa je relativno visok (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=34,38; % FeO= 33,96).

U korozionim naslagama uzorka #2 silicijum–dioksid veoma je zastupljen (12,27 %), a sadržaj gvožđe(III)–oksida a je relativno visok (%  $\text{Fe}_2\text{O}_3=31,90$ ), dok je gvožđe(II)–oksid manje zastupljeno (%  $\text{FeO}= 5,67$ ).

Na sastav korozionih naslaga uticali su različiti operativni uslovi.

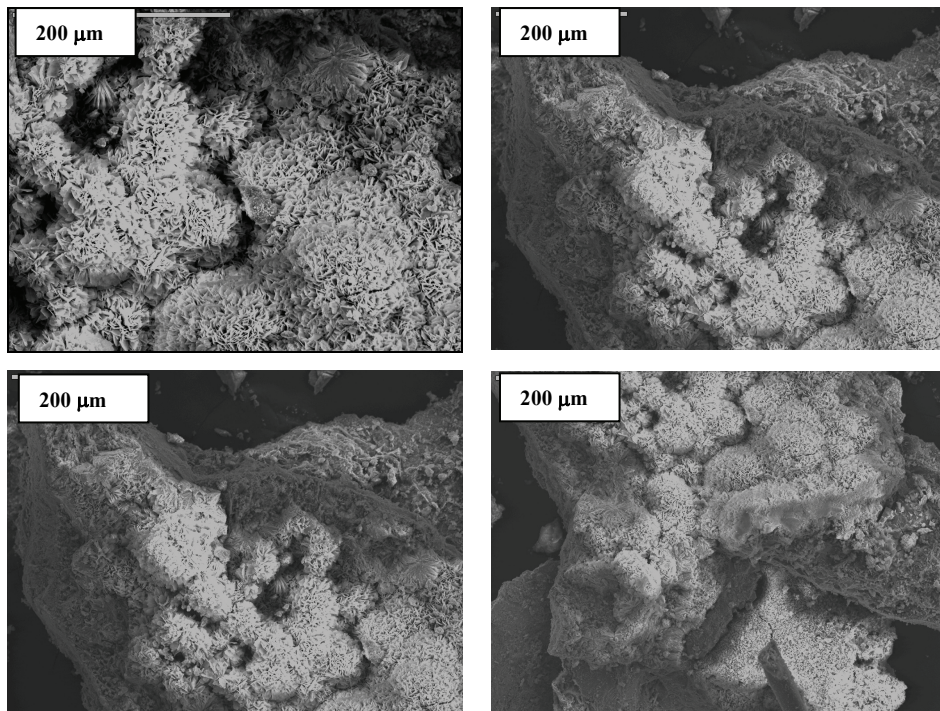
### Rezultati analize mikrostrukture korozionih naslaga

U cilju analize mikrostrukture korozionih naslaga, koja podrazumeva analizu površine, morfologije i homogenosti uzoraka korozionih naslaga primenjena je analiza skenirajućim elektronskim mikroskopskom (SEM). SEM mikrofotografije uzoraka korozionih naslaga #1 i #2 prikazane su na slikama 28 i 29.



Slika 28 SEM mikrofotografije korozionih naslaga uzorka #1

Utvrđeno je da su površine uzoraka #1 i #2 neujednačene i strukturno različite. Analizirani uzorci sadrže čestice različitih oblika i veličina u rasponu od 200  $\mu\text{m}$  – 2 mm. Uzorak #1 predstavljaju opiljci korozivnih naslaga kod kojih površina nije narušena prisustvom silicijum-dioksida. Uzorak #2 prekrivena je kristalnim oblicima kalcijum–karbonata i silicijum–dioksida. Rezultati SEM analize potvrđuju rezultate gravimetrijskih, volumetrijskih i atomskih apsorpcionih analiza, kao i rendgenskih strukturnih analiza, koje ukazuju na prisustvo kalcijum–oksida, siderita i gvožđe–karbonata kod uzorka #2. Rezultati ukazuju da je proces kalcifikacije cevnih naslaga veoma zastupljen.



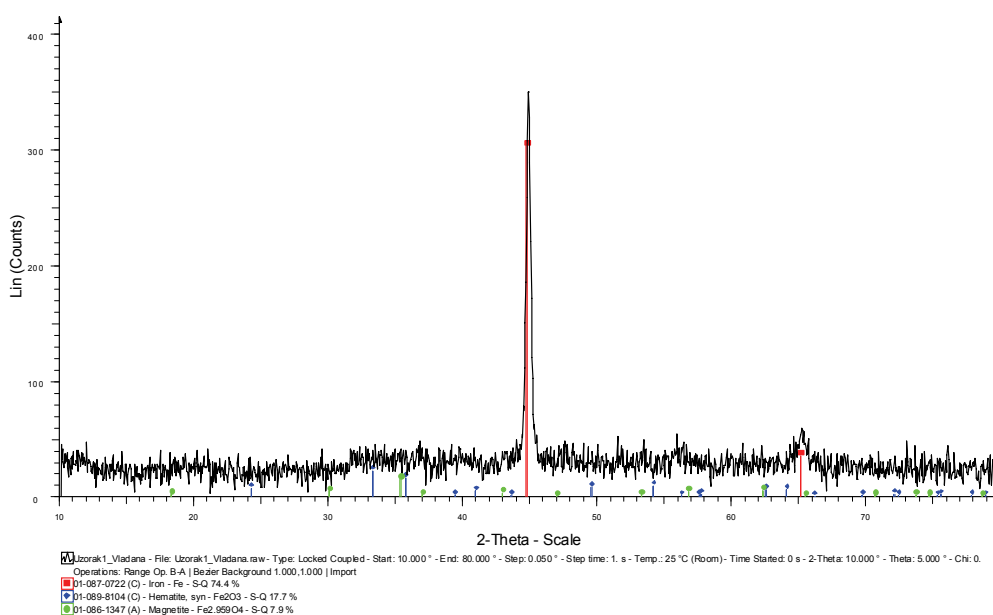
Slika 29 SEM mikrofotografije korozivnih naslaga uzorka #2



### Rezultati analize čvrstih (kristaliničnih) faza u korozionim naslagama

U cilju određivanja čvrstih (kristaliničnih) faza u ispitivanim uzorcima korozionih naslaga primenjena je rendgenska strukturna analiza (*eng.* X-ray diffraction, (XRD)). Rezultati XRD analize uzoraka korozionih naslaga prikazani su na slikama 30 (uzorak #1) i 31 (uzorak #2). U uzorku #1, u korozionim naslagama identifikovano je prisustvo: elementarnog gvožđa (% Fe=74,4), hematita (%  $\text{Fe}_2\text{O}_3=17,7$ ) i magnetita (%  $\text{Fe}_3\text{O}_4=7,9$ ). Prisustvo oksida gvožđa u korozionim naslagama posledica je korozije, koja je nastala sporom oksidacijom gvožđa iz cevi.

Pretpostavlja se da je visok sadržaj nultog (elementarnog) gvožđa posledica uklanjanja gvožđa pri struganju sa cevi.

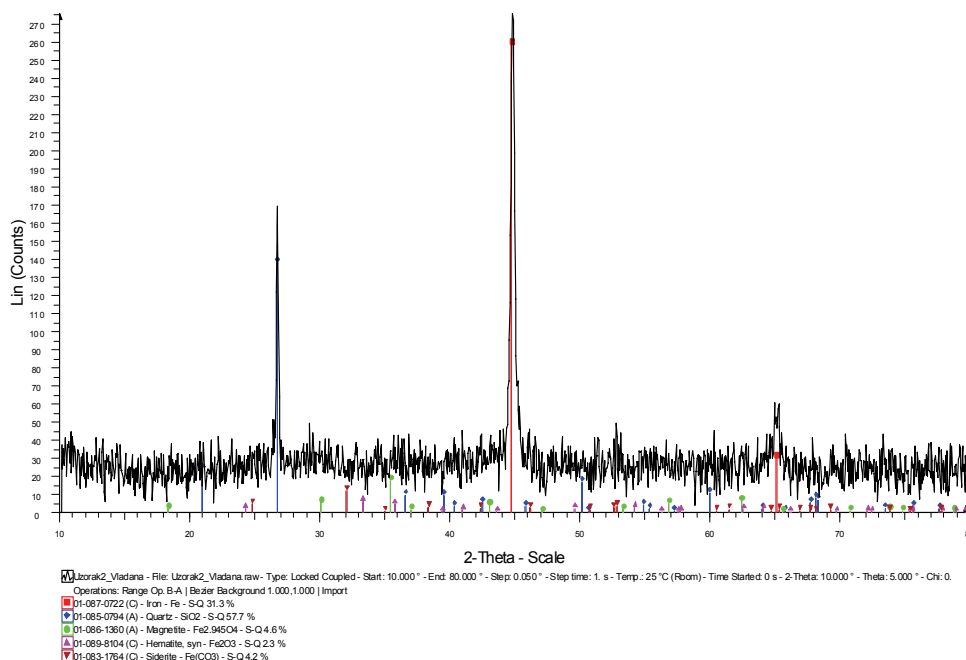


Slika 30 XRD snimak uzorka korozione naslage #1

Rezultati analize uzorka korozione naslage #2 pokazali su da su oksidi gvožđa najzastupljenija kristalinična jedinjenja. Utvrđeno je prisustvo prisustvo: hematita (%  $\text{Fe}_2\text{O}_3=2,3$ ), magnetita (%  $\text{Fe}_3\text{O}_4=4,6$ ) i siderita (%  $\text{FeCO}_3=4,2$ ), koji su osnovna jedinjenja koja nastaju kao korozioni proizvodi. Kao i kod

uzorka #1 određen je i izmeren značajan udeo elementarnog gvožđa (% Fe=31,3). Kod uzorka #2, u skladu sa gravimetrijskim, volumetrijskim i atomsko apsorpcionim merenjima i SEM analizama, utvrđen je i znatan udeo silicijum–dioksida (% SiO<sub>2</sub>=57,7). Siderit (FeCO<sub>3</sub>), čija se veća količina očekivala, verovatno nije izmeren jer nije stabilan kada je izložen vazduhu.

Rezultati XRD analize u skladu su sa rezultatima istraživanja Sarina i Pechera [92,101]. Zelena rđa, koju čine hidratizana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid-, sulfat- i karbonat- jone nije detektovan XRD analizom jer se smatra da nije postojana i oksiduje se u vazduhu u stabilnije oblike, kao što su  $\alpha$ -FeOOH ili Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pretpostavlja se da je prisustvo ovih faza posledica spore oksidacije. S obzirom da su i kod jednog i drugog uzorka određeni hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), a nije detektovan lepidokrokit (lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH)), smatra se da je oksidacija korozivnih naslaga bila spora, prema Sarinovom tumačenju oksidacije korozivnih naslaga [92].



Slika 31 XRD snimak uzorka korozivne naslage #2

## **Rezultati analize za određivanje slobodne površine uzoraka korozivnih naslaga**

Za određivanje slobodne (aktivne) površine uzoraka primenjena je BET analiza [98]. Aktivna površina uzoraka analizira se u cilju određivanja poroznosti materijala i mogućnosti materijala da adsorbuje (zadrži i ugradi) jedinjenja (molekule, jone) sa kojima stupa u kontakt.

Priprema uzorka #1 izvedena je na temperaturi od 110 °C. Vreme trajanja analize bilo je 16 h. Masa uzorka #1 bila je 3,2243 g. Adsorbat, gas koji je korišćen za određivanje adsorpcionih izoterma i BET analize bio je azot (N<sub>2</sub>).

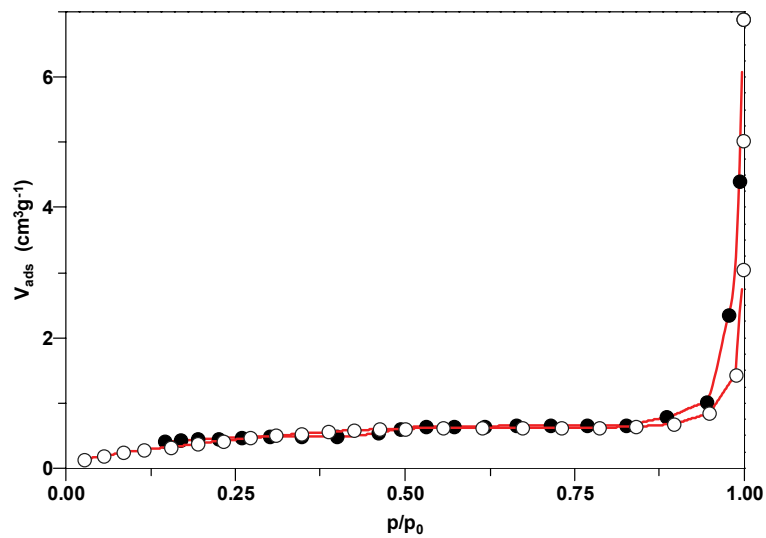
Priprema uzorka #2 izvedena je na temperaturi od 100 °C. Vreme trajanja analize bilo je 16 h. Masa uzorka #2 bila je 3,052 g. Adsorbat, gas koji je korišćen za određivanje adsorpcionih izoterma i BET analize bio je azot (N<sub>2</sub>).

Rezultati analize aktivne površine uzoraka korozivnih naslaga prikazani su na slici 32 (adsorpciona izoterma za uzorak #1) i 33 (BET aktivna površina uzorka #1) i 34 (adsorpciona izoterma za uzorak #2) i 35 (BET aktivna površina uzorka #2).

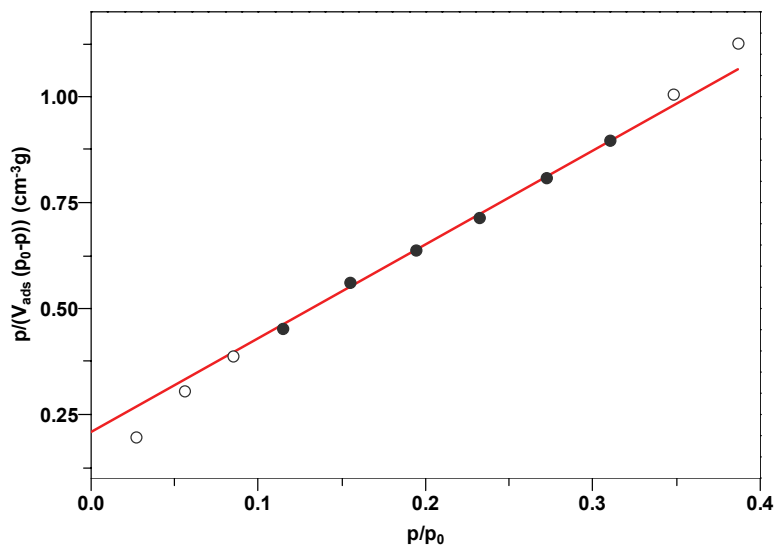
Merenje poroznosti uzoraka korozivnih naslaga pokazala su da je poroznost uzorka #1 znatno veća od poroznosti uzorka #2. Izmerena zapremina jednog sloja ispitivanog adsorbenta (azota) koja se adsorbuje u pore uzorka #1 bila je 5,5517 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Izmerena zapremina jednog sloja ispitivanog adsorbenta (azota) koja se adsorbuje u pore uzorka #2 bila je 0,4131 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Zapremina pora za uzorak #1 na početku merenja, pri p/p<sup>0</sup> 0,999 je bila 0,0386 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, a na kraju merenja pri p/p<sup>0</sup> 0,999 bila je 0,0217 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Zapremina pora za uzorak #2 na početku merenja, pri p/p<sup>0</sup> 0,999 je bila 0,01060 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, a na kraju merenja pri p/p<sup>0</sup> 0,980 bila je 0,0020 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

Određena i izmerena vrednost poroznosti ispitivanih uzoraka u skladu je sa prethodnim analizama. Površina uzorka #2 prekrivena je slojem silicijum–dioksida i siderita koji sprečavaju površinu uzorka da bude aktivna u adsorpciji azota.

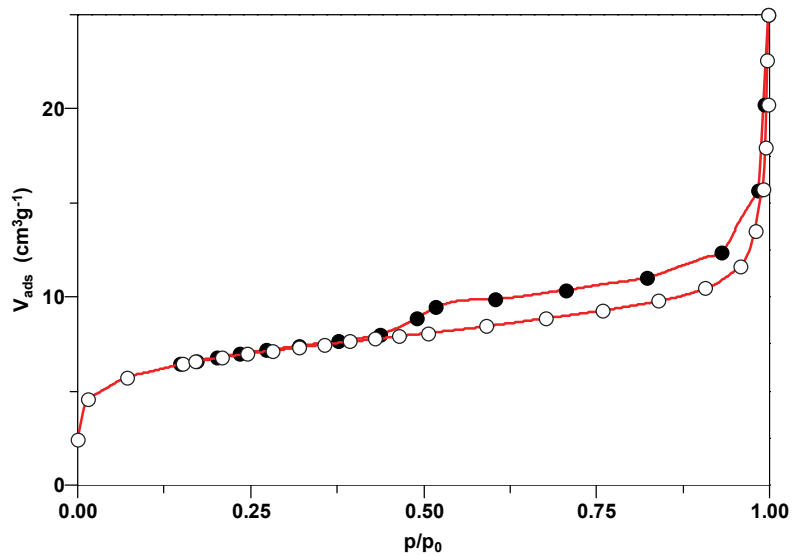
Analiza aktivne površine (BET analiza) pokazala je da uzorak #1 ima specifičnu površinu od  $1,7979 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a uzorak #2  $24,165 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  što predstavlja razliku od 13 puta (u korist uzorka #2). Razlika u strukturi analiziranih uzoraka korozivnih naslaga potvrđena je ispitivanjima slobodne (aktivne) površine.



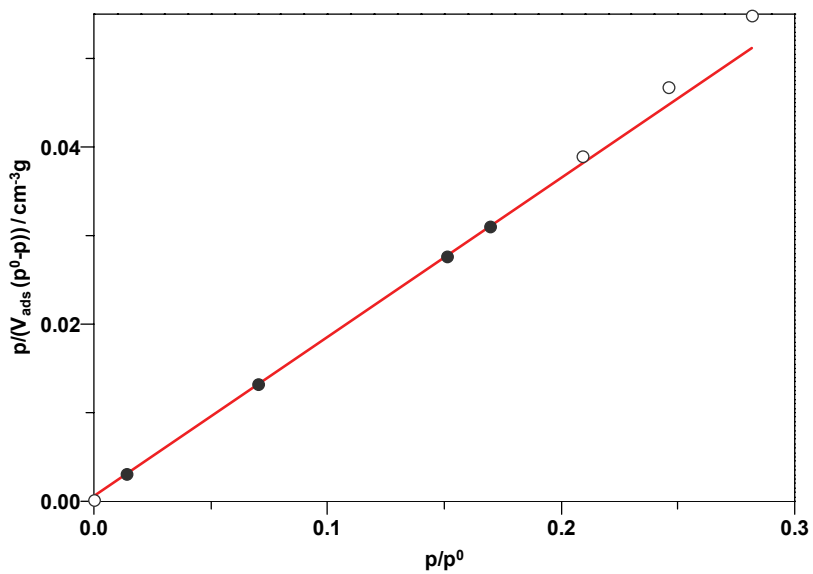
Slika 32 Adsorpciona izoterma uzorka #1  
○-kriva sorpcije ●-kriva desorpcije



Slika 33 BET aktivna površina za uzorak #1



Slika 34 Adsorpciona izoterma uzorka #2  
 ○-kriva sorpcije ●-kriva desorpcije



Slika 35 BET aktivna površina za uzorak #2

#### **4.6 Analiza parametara kvaliteta vode**

Korozija cevi u distributivnim sistemima utiče na kvalitet vode za piće. U ovom delu disertacije analiziran je uticaj korodiranih cevi na kvalitet vode. U analizi su razmatrani parametri koji najefektnije i najjednostavnije mogu da ukažu na međusobe uticaje kvaliteta vode i korozije cevi kao i posledice ovih interakcija. Izabrani su sledeći parametri: pH vrednost vode, temperatura vode i koncentracije kiseonika i jona gvožđa u vodi.

Dobijeni rezultati mogu da ukažu na puteve za bolju kontrolu korozije u vodovodima. Mehanizmi oslobađanja gvožđa iz korodiranih cevi, uticaji hemijskih i hidrauličkih parametara na brzinu korozije mogu da dovedu do razvoja modela za kontrolu korozije i efikasniju primenu mera za sprečavanje korozije čime bi se smanjio negativan uticaj korozije na kvalitet vode, ali i unapredio pouzdan i dugotrajan rad sistema za snabdevanje vode.

##### **4.6.1 pH vrednost**

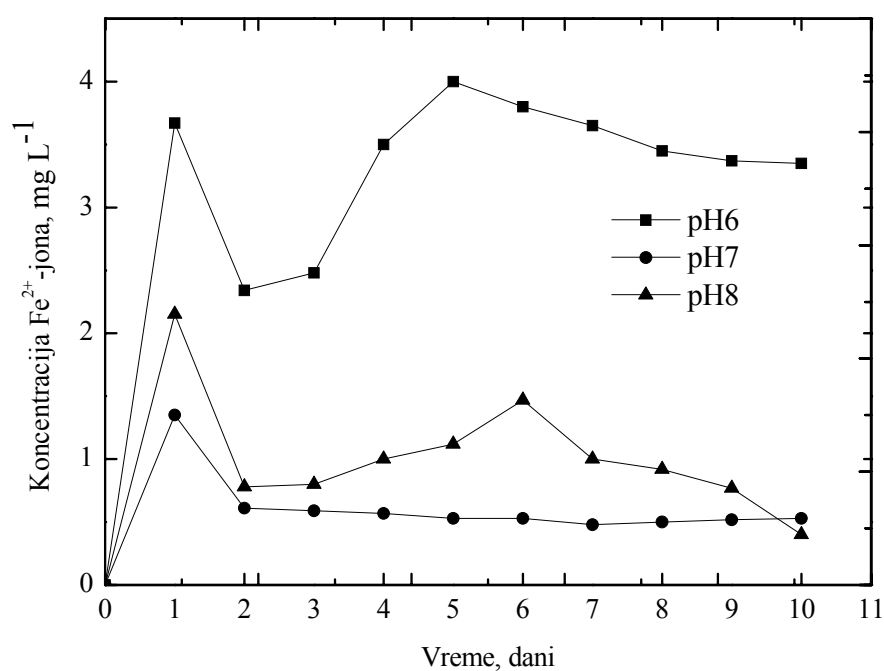
pH vrednost vode ima značajan uticaj na kvalitet vode, na koroziju čvrstih materijala i na stabilnost već izdvojenih korozionih naslaga.

Analiza uticaja pH vrednosti vode na korozione naslage u vodi određena je merenjem koncentracije jona gvožđa u destilovanoj vodi, jona koji nastaju procesom korozije (oksidacije) u interakciji sa korozionim naslagama [92]. Zavisnost koncentracije jona gvožđa u vodi od pH vrednosti vode ispitivana je kroz dva seta eksperimenata.

I Prvi set eksperimenata izveden je s ciljem da se prati izdvajanje jona gvožđa iz korozionih naslaga u zavisnosti od vremena. Korozione naslage ( $m= 5$  g) potopljene su u 300 mL destilovane vode, na temperaturi od 20 °C i konstantnoj pH vrednosti. pH vrednosti podešene su tako da odgovaraju pH vrednostima u realnom vodovodnim sistemima: 6,0, 7,0 i 8,0. Za svaku pH vrednost (tri pH

vrednosti) pripremljene su po tri probe. pH vrednosti i koncentracija jona gvožđa u vodi merena je dnevno u periodu od 10 dana. U ovom opsegu pH vrednosti koncentraciju rastvorenog gvožđa predstavljaju  $\text{Fe}^{2+}$ -joni, mada su u rastvoru prisutne i druge jonske vrste dvovalentnog gvožđa:  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ . Dobijeni rezultati prikazani su na slici 36.

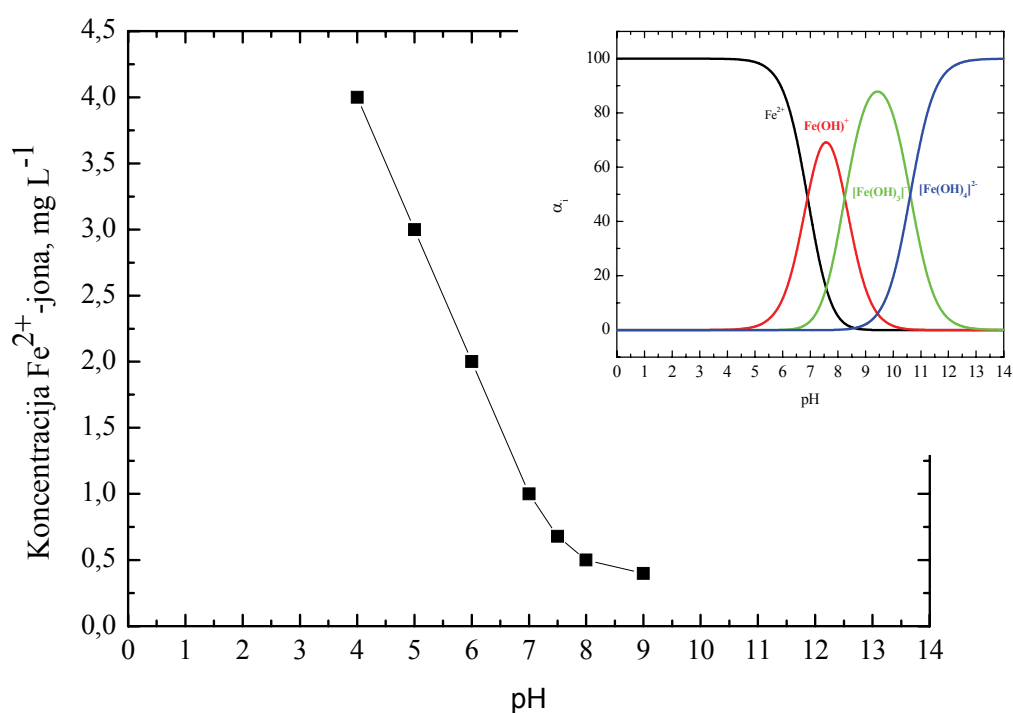
II Drugi set eksperimenata izveden je s ciljem da se prati izdvajanje jona gvožđa iz korozivnih naslaga u zavisnosti od pH vrednosti vode. Korozivne naslage ( $m=5$  g) potopljene su u 300 mL destilovane vode, na temperaturi od 20 °C. Koncentracija jona gvožđa izmerena je posle 10 dana. Za svaku pH vrednost (šest pH vrednosti) pripremljene su po tri probe. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 37.



Slika 36 Zavisnost koncentracije rastvorenog gvožđa od vremena kontakta sa korozivnim naslagama

pH vrednost vode ima značajan uticaj na korozione naslage. Za sve materijale koji sadrže gvožđe korozija se najjednostavnije može prikazati kao anodna oksidacija gvožđa (jednačina (56)) praćena redukcijom kiseonika iz vode (jednačina (40)).

U zavisnosti od pH vrednosti vode moguće su i druge reakcije, ali se smatra da u vodi za piće za koju su karakteristične pH vrednosti oko 7 i u kojoj ima dovoljno rastvorenog kiseonika, redukcija kiseonika predstavlja dominantnu katodnu reakciju [92].



Slika 37 Zavisnost promene koncentracija Fe<sup>2+</sup>-jona u destilovanoj vodi od pH vrednosti vode.

U svim ispitivanim rastvorima u kojima su ispitivane korozione naslage dokazano je prisustvo jona gvožđa što potvrđuje odigravanje procesa korozije. Za sve ispitivane rastvore karakteristično je da se koncentracija Fe<sup>2+</sup>-jona u vodi



naglo povećava u toku prvog dana, zatim se koncentracija postepeno smanjuje, da bi se posle 10 dana uravnotežila i stabilizovala bez promena. Na početku se dakle, uočava najveća skokovita promena koncentracije što se može objasniti najvećom pogonskom silom koja se uspostavlja između koncentracije gvožđa u korozionim naslagama i destilovane vode. Posle ovog skoka uspostavlja se ravnoteža i koncentracija gvožđa dostiže konstantnu vrednost. Najveća izmerena koncentracija gvožđa za prikazane eksperimentalne uslove iznosila je  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  ( $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Najmanja izmerena koncentracija iznosila je  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) što je u saglasnosti s ravnotežnom koncentracijom  $\text{Fe}^{2+}$ -jona koja može da se izračuna na osnovu proizvoda rastvorljivosti taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Proizvod rastvorljivosti,  $K$ , i rastvorljivost,  $R$ , karakterističnih, teško rastvornih hidroksida gvožđa iznose, za  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :  $K_{(\text{Fe}(\text{OH})_2)}=7,9 \cdot 10^{-15}$ ;  $R=1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , a za  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $K_{(\text{Fe}(\text{OH})_3)}=6,3 \cdot 10^{-38}$ ,  $R=3,54 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  [82, 107]. Na taj način je potvrđeno da se u ispitivanim uslovima u vodi zaista nalaze  $\text{Fe}^{2+}$ -joni.

Rezultati prikazani na slici 34 ukazuju da je koncentracija jona gvožđa u vodi najmanja pri  $\text{pH}=7$ , u toku celog vremenskog opsega. Sa porastom kiselosti, pri  $\text{pH}=6$ , koncentracija jona gvožđa u vodi značajno raste. Sa porastom baznosti, pri  $\text{pH}=8$ , koncentracija jona gvožđa neznatno raste (u odnosu na vrednosti u neutralnim rastvorima), ali se posle deset dana uravnotežuje na nižim vrednostima. U gornjem desnom uglu slike 35 prikazana je teorijska raspodela različitih oblika jedinjenja gvožđa na osnovu koje sledi da sa porastom  $\text{pH}$  vrednosti opada udeo slobodnog  $\text{Fe}^{2+}$ -jona u vodi, a raste udeo ostalih jonskih vrsta dvovalentnog gvožđa:  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Ovo se odnosi samo na jonske oblike gvožđa koji su u ravnoteži sa teško rastvornim talozima koji se izdvajaju u toku stajanja, što može da ima uticaja na smanjenje ukupne koncentracije gvožđa u vodi što je i potvrđeno rezultatima prikazanim na slici 37.

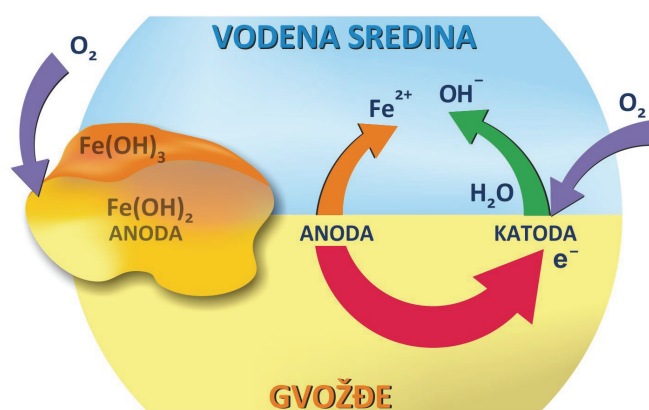
Rezultati merenja pH vrednosti vode pre i posle izlaganja korozionim naslagama pokazali su da je pH vrednost voda ostala uravnotežena. Iako se u procesu redukcije kiseonika troše  $H^+$ -joni, smanjenje njihove koncentracije se kompenzuje hidrolizom  $Fe^{2+}$ -jona (nastankom kompleksnih jonskih vrsta tipa:  $[Fe(OH)]^+$ ,  $[Fe(OH)_3]^-$ ,  $[Fe(OH)_4]^{2-}$ , pri čemu se troše  $OH^-$  -joni iz rastvora.

Sarin i saradnici [18] su utvrdili da u blago alkalnim rastvorima dolazi do formiranja korozionih naslaga i da su one kompaktnije od korozionih ljuski koje se formiraju u blago kiselim rastvorima. Korozione ljuske u vodovodima sa blago alkalnim vodama imaju veću poroznost nego korozione ljuske koje nastaju u vodovodima u kojima je voda veće alkalnosti.

S obzirom da je oksidacija gvožđa inicijalna reakcija u nastanku korozionih ljuski, anjoni koji grade kompleksna jedinjenja sa jonima gvožđa imaju značajan uticaj na strukturu i brzinu stvaranja korozionih ljuski [18]. Tako na primer, prisustvo hlora ( $Cl_2$ ) u vodi utiče na izdvajanje naslaga lepidokrokita,  $\gamma$ - $FeOOH$ , a ne magnetita,  $Fe_3O_4$ , koji predstavlja najefikasniji zaštitni film i sprečava dalje napredovanje korozije. Prisustvo hlora otežava kondenzaciju  $OH^-$ -grupa, koje učestvuju u formiranju  $Fe-O-Fe$  mostova. Isto tako prisustvo sulfata podstiče nastanak goetita,  $\alpha$ - $FeOOH$ . Eksperimentalno je utvrđeno da se pri koncentraciji sulfat-jona od  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  i pri pH vrednosti 11, formira samo magnetit, a pri višoj koncentraciji sulfat-jona od  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pri istoj pH vrednosti formira samo goetit.

Volk [108] je ispitivao i pokazao da pH vrednost i bikarbonat-joni imaju uticaj na oksidaciju  $FeCl_2$  i strukturu izdvojenih naslaga. Pri istim uslovima (sobna temperatura,  $pH=6$ ) promena koncentracije bikarbonat-jona od 0 do  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  dovela je do transformacije lepidokrokita,  $\gamma$ - $FeOOH$ , do goetita,  $\alpha$ - $FeOOH$ . Po Volku, pH vrednost vode, koncentracija i vrsta drugih anjona i koncentracija gvožđa u porama korozionih naslaga određuju da li će  $Fe^{2+}$ -joni ostati u rastvoru ili će doći do taloženja i izdvajanja novih taloga.

Ispitivanja u ovom delu eksperimentalnog rada vršena su u najjednostavnijim uslovima, u destilovanoj vodi, na sobnoj temperaturi i pH vrednostima bliskim neutralnim vrednostima. Potvrđeno je da i u ovim uslovima dolazi do oksidacije gvožđa do  $\text{Fe}^{2+}$  -jona i do redukcije kiseonika. U realnim uslovima elektrohemijska korozija metala napreduje i dalje preko sekundarnih procesa, u kojima primarni proizvodi korozije reaguju ili međusobno ili sa elektrolitom, rastvorenim gasovima uz stvaranje teško rastvornih jedinjenja na površini metala. Na slici 38 prikazan je mehanizam korozije čelika u vodi uz odigravanje primarnih i sekundarnih korozionih procesa.



Slika 38 Mehanizam stvaranja sekundarnih proizvoda korozije

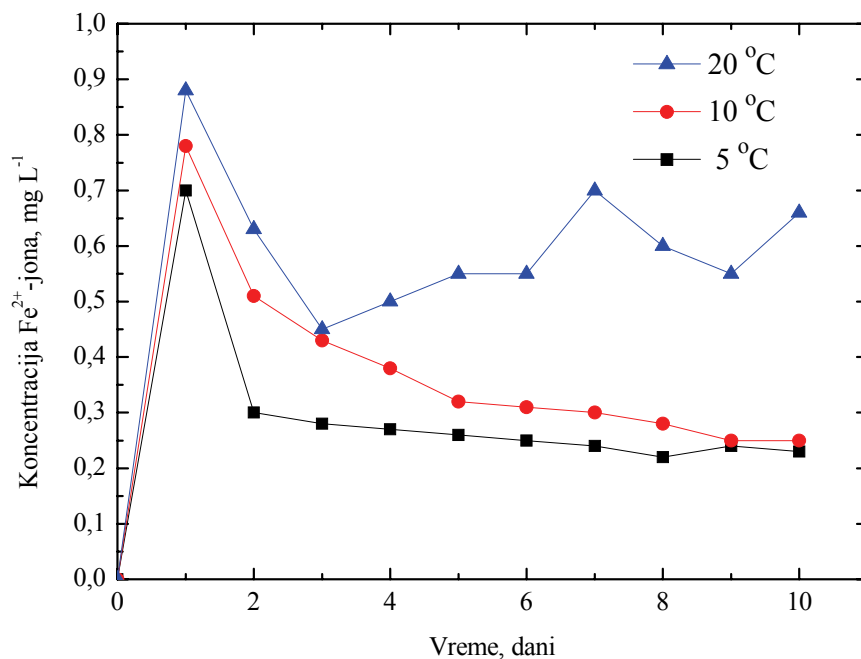
$\text{Fe}^{2+}$ -joni nastali u primarnom procesu korozije, mogu pri  $\text{pH} > 5,5$  da grade teško rastvorne hidrokside (jednačina (76)):



Talag,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , može da reaguje dalje sa kiseonikom rastvorenim u vodi gradeći još teže rastvorni talog,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , kao što je ilustrativno prikazano na slici 36. Sloj sekundarnih, teško rastvornih proizvoda korozije metala poseduje zaštitna svojstva koja čine metal hemijski postojanim.

#### 4.6.2 Temperatura

Temperatura utiče na sve ravnotežne procese koji se odigravaju u vodi, pa samim tim i na sve procese vezane za koroziju. U ovom delu eksperimentalnog rada analiziran je uticaj temperature na ponašanje korozivnih naslaga u vodi. Analiza se najjednostavnije može pratiti analizom koncentracije jona gvožđa u destilovanoj vodi, jona koji u vodi nastaju korozijom–oksidacijom korozivnih naslaga. Brzina izdvajanja jona gvožđa sa korozivnih naslaga ispitivana je na tri karakteristične temperature: 5, 10 i 20 °C. Analiza je vršena u komori u kojoj je moguća regulacija i održavanje konstantne temperature vode i okoline. Korozivne naslage ( $m= 5$  g) potopljene su u 300 mL destilovane vode, pH vrednost bila je 7,5. Za svaku temperaturu pripremljene su po tri probe. Koncentracija jona gvožđa u vodi merena je dnevno u periodu od 10 dana. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 39.



Slika 39 Zavisnost koncentracije gvožđa u vodi od vremena izloženosti korozivnih naslaga na različitim temperaturama vode

U ovom setu eksperimenata utvrđeno je da se koncentracija jona gvožđa menja sa promenom temperature. Temperatura destilovane vode u jednoj seriji ispitivanja održavana je konstantnom, ali je praćena promena koncentracije jona gvožđa u zavisnosti od vremena izloženosti korozionih naslaga zadatoj temperaturi. Za tri serije merenja, za tri različite temperature vršena su merenja u toku deset dana. Rezultati merenja (merene su tri probe) pokazali su da se sa porastom temperature povećava koncentracija jona gvožđa u rastvoru. Na temperaturi vode od 5 °C izmerena je koncentracija gvožđa od 0,3 mg L<sup>-1</sup>, a na 20 °C dvostruko veća, 0,6 mg L<sup>-1</sup>.

Uočeno je da je u okviru jednog seta merenja, na svakoj od zadatih temperatura koncentracija jona gvožđa najveća, što je već uočen trend, na početku ispitivanja, zatim se koncentracija smanjuje. Ravnoteža se uspostavlja posle deset dana. Niže koncentracije gvožđa na nižoj temperaturi ukazuju da su korozioni procesi sporiji na nižim temperaturama. Rezultati su u skladu sa prethodnim istraživanjima uticaja pH vrednosti i istraživanjima Volka [108].

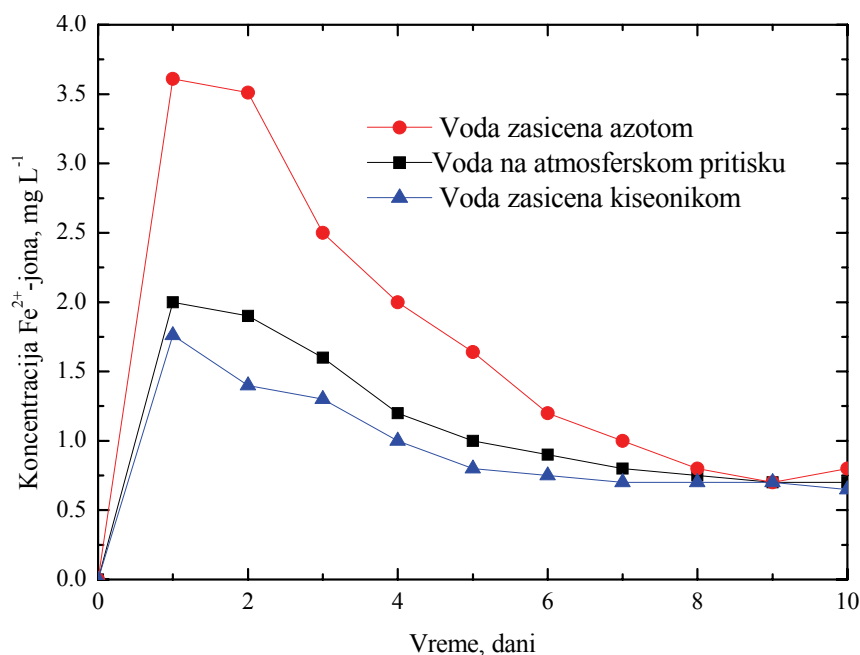
Kod analize uticaja temperature na koroziju treba uzeti u obzir dva fenomena. Prvi, povećanje temperature ubrzava koroziju, i drugi na različitim temperaturama, za isti kvalitet vode, korozija se manifestuje na potpuno različite načine. U istraživanjima Volka [108] uočeno je da cevovodi u kojima se temperatura vode menja (raste ili opada u određenom periodu) korodiraju brže nego cevovodi kod kojih je temperatura konstantna.

#### **4.6.3 Rastvoreni kiseonik**

Sadržaj kiseonika rastvorenog u vodi utiče na primarne i sekundarne procese vezane za koroziju čelika u vodi. Kiseonik, kao depolarizator, učestvuje u primarnoj reakciji redukcije čime se održavaju uslovi bitni za odigravanje elektrohemijske korozije, a učestvuje i u sekundarnom procesu oksidacije dvovalentnog gvožđa u trovalentno.

U ovom delu eksperimentalnog rada analiziran je uticaj kiseonika rastvorenog u vodi na ponašanje korozivnih naslaga u vodi. Analiza korozije najjednostavnije se može pratiti analizom koncentracije jona gvožđa u destilovanoj vodi u koju je dodatno uveden kiseonik. Brzina oslobađanja jona gvožđa sa korozivnih naslaga ( $m=5\text{ g}$ ) u vodu ispitivana je u 300 mL destilovane vode na temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=7,5$ . Eksperimenti su izvedeni u tri serije. U svim serijama korišćena je ista destilovana voda. U prvoj seriji ispitivanja su vršena na atmosferskom pritisku, koncentracija kiseonika u vodi je bila  $8,0\text{ mg L}^{-1}$ . U drugoj seriji ispitivanja su vršena sa vodom zasićenom kiseonikom, barbotiranjem iz duvaljke uveden je vazduh i na taj način ostvarena maksimalna koncentracija kiseonika. U destilovanoj vodi, zasićenoj kiseonikom, koncentracija kiseonika bila je  $8,4\text{ mg L}^{-1}$ , što odgovara vrednosti zasićenja, karakterističnoj za ispitivanu temperaturu. U trećoj seriji ispitivanja su vršena u atmosferi azota, barbotiranjem je iz duvaljke uveden azot i na taj način postignuta je minimalna koncentracija kiseonika. U destilovanoj vodi, zasićenoj azotom, koncentracija kiseonika bila je  $5,4\text{ mg L}^{-1}$ . Za svaku koncentraciju kiseonika pripremljene su po tri probe. Koncentracija jona gvožđa u vodi merena je dnevno u periodu od 10 dana. Koncentracija gvožđa u destilovanoj vodi, u atmosferi azota i kiseonika, zbog reproduktivnosti merena je direktno iz ispiralice u koju je kontinualno i za vreme merenja uveden kiseonik, odnosno azot. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 40.

U ovom setu eksperimenata utvrđeno je da se koncentracija jona gvožđa menja sa promenom kiseonika u vodi. Koncentracija jona gvožđa je najveća, što je opšti trend, na početku ispitivanja, zatim se smanjuje i uravnotežava posle osam dana. Rezultati merenja (merene su po tri probe za tri serije merenja) pokazali su da se sa porastom kiseonika smanjuje koncentracija jona gvožđa u vodi. U destilovanoj vodi zasićenoj kiseonikom oslobađa se  $0,7\text{ mg L}^{-1}$ , u destilovanoj vodi zasićenoj azotom oslobađa se  $0,8\text{ mg L}^{-1}$  a u običnoj destilovanoj vodi  $0,65\text{ mg L}^{-1}$  jona gvožđa.



Slika 40 Zavisnost koncentracije jona gvožđa od koncentracije kiseonika u vodi

Rezultati merenja ispitivanja mogu da se protumače na sledeći način: niži sadržaj rastvorenog kiseonika utiče povoljno na oslobađanje jona dvovalentnog gvožđa iz korozivnih naslaga, viši sadržaj utiče na odigravanje i drugih sekundarnih reakcija. Visoka koncentracija kiseonika utiče na oksidaciju  $\text{Fe}^{2+}$ -jona do  $\text{Fe}^{3+}$ -jona.  $\text{Fe}^{3+}$ -joni hidrolizuju i grade teško rastvorne taloge, čime se koncentracija jona gvožđa u rastvoru smanjuje. Ovo tumačenje je u skladu sa rezultatima do kojih su došli Sarin [18, 91, 92], McNeill [23,24] i Volk [108].

Kod korodiranih cevi gvožđe se oslobađa bez jasne matematičke zavisnosti u odnosu na brzinu korozije gvožđa. Interakcija korodiranih površina i uticaj kvaliteta vode na koroziju nisu u potpunosti razjašnjene. Prepoznato je da kvalitet vode može uticati na oslobađanje gvožđa sa korodiranih površina. Faktori koji imaju najveći značaj su: rastvoreni kiseonik, pH vrednost, alkalitet, puferski kapacitet, protok vode, temperatura, obrada vode, prisustvo i primena inhibitora i promene u kvalitetu vode.

#### **4.7 Analiza korozije vara feritnog i austenitnog čelika**

U ovom eksperimentalnom delu analizirana je korozija vara feritnog i austenitnog nerđajućeg čelika. Uzorak koji je analiziran je uzorak vara na sudoperi koja nastaje postupcima izvlačenja, krzanja i savijanja (orebrena ocedna ploča sudopere od feritnog nerđajućeg čelika) i postupcima dubokog izvlačenja i krzanja (korito sudopere od austenitnog nerđajućeg čelika) i naknadnim spajanjem elektrootpornim zavarivanjem sa elektrodom od legure bakra sa 2,2 % kobalta i 0,5 % berilijuma.

Za proizvodnju sudopera koriste se sledeće vrste materijala:

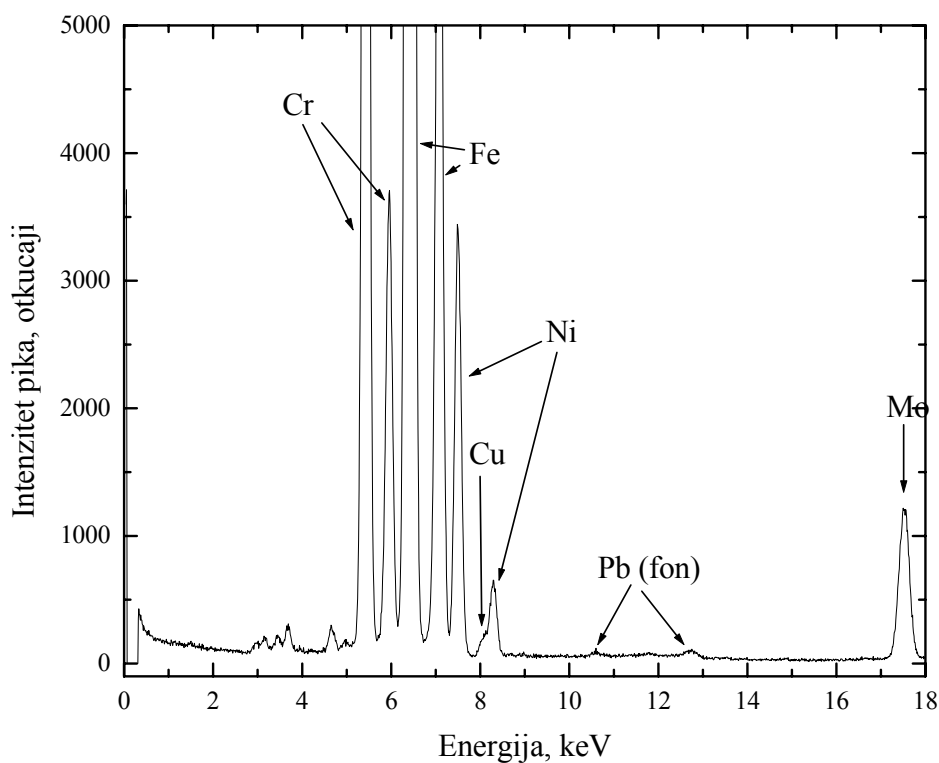
- nerđajući čelik sa feritnom strukturom i definisanim sastavom, oznake UGINOX F17 (X6Cr17 ili 1.4016 prema NF EN 10095, odnosno AISI 430 prema ASTM A 240),
- nerđajući čelik sa austenitnom strukturom i definisanim sastavom, oznake UGINOX 18 (9E, 9D, 9DDQ) (X5CrNi18–10 ili 1.4301 prema NF EN 10088–2, odnosno AISI 304 prema ASTM A 240),

##### **4.7.1 Površinska i kvantitativna hemijska analiza uzoraka**

Rezultati kvantitativne hemijske analize primenom AAS i GA pokazuju da je sadržaj Cr i Mn u feritnom uzorku materijala koji se koristi za proizvodnju sudopera manji od očekivanog dok je sadržaj Si mnogo manji od deklarisanog. Primenom navedenih metoda analize potvrđeno je da se u uzorku nalazi oko 0,17 % Ni. Određeni sadržaj ugljenika i organskih nečistoća je iznad deklarisanog. Po deklaraciji proizvođača srednja vrednost sadržaja ugljenika je 0,05 %, dok analiza ukazuje da je sadržaj znatno veći. Povećan sadržaj ugljenika utiče na intenzivno izluživanje karbida, što uz smanjen sadržaj hroma i silicijuma u materijalu može biti jedan od osnovnih uzroka pojave korozije zavarenog spoj [109].



Na slici 41, na kojoj je prikazan EDXRF spektar vara ne vidi se jasno pik bakra. Bakar je prekriven pikom nikla i nije moguće odrediti sadržaj bakra u ovom uzorku. Ispitivani uzorak sa mesta vara analiziran je kvalitativnom AAS metodom. Rezultati AAS analize ukazuju da se u ispitivanom uzorku bakar nalazi u znatnoj količini. Izmerena vrednost od 0,24 % uključuje i delove materijala u blizini zavarenog spoja koji ne sadrže bakar. Pretpostavka je da je sadržaj bakra u samom varu veći što utiče na korozionu otpornost (na galvansku koroziju).

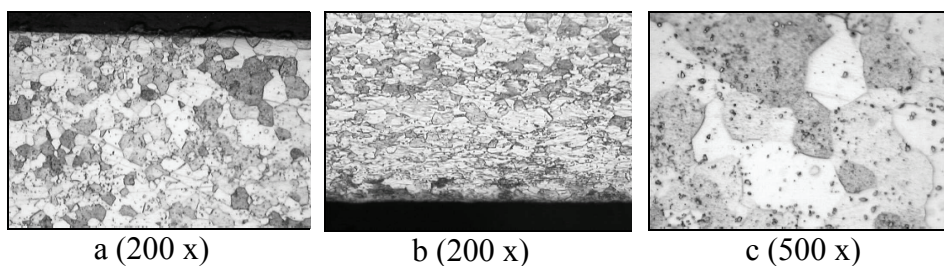


Slika 41 EDXRF spektar vara na spoju osnovnih materijala

Analiza uzorka zavarenog spoja ukazuje da se tokom zavarivanja u spoj unosi određena količina bakra (koji potiče od primene bakarnog kolektora struje) koja potencijalno može izazvati pojavu galvanske korozije [109].

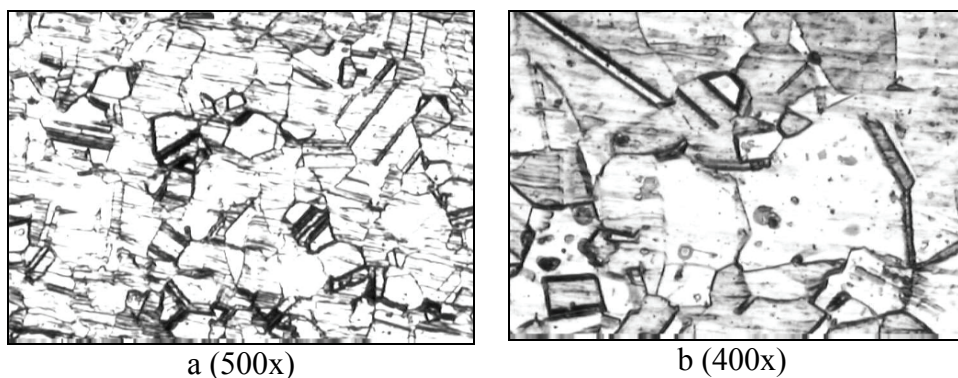
#### 4.7.2 Metalografska ispitivanja

Mikrostruktura feritnog čelika prikazana je na slici 42, a mikrostruktura austenitnog čelika na slici 43. Analiza ukazuje da je mikrostruktura feritnog čelika neujednačena po preseku, slika 42 (a,b i c) i da se sastoji od zrna ferita i čestica karbida. Do  $\sim 2/3$  preseka, zrna ferita su poligonalna i prilično ujednačene veličine (sitnozrna struktura), slika 42a. Poslednja trećina preseka, ka drugoj površini lima, je sa deformisanim zrnima ferita što ukazuje na nepotpuno rekristalizovanu strukturu, slika 42b. Čestice karbida su sitnozrne, mnogobrojne, globularnog oblika i pretežno izlužene unutar feritnih zrna, slika 42b.



Slika 42 Mikrofotografije osnovnog feritnog materijala

Na slici 43 prikazana je mikrostruktura osnovnog materijala austenitnog čelika. Po preseku struktura ovog materijala je ujednačena, grubozrna, austenitna sa dvojnica žarenja, slika 43a. Veličina zrna austenita je prilično uniformna ali su prisutna i izrazito gruba zrna prikazana na slici 43b.

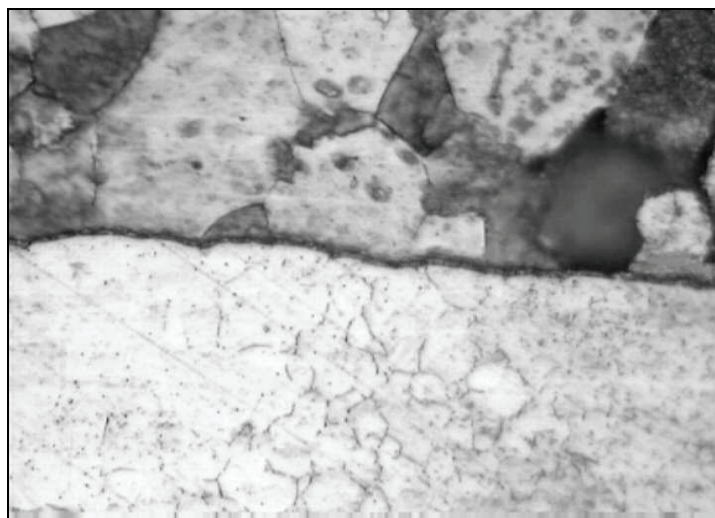


Slika 43 Mikrofotografije osnovnog austenitnog materijala

### **Var austenitnog i feritnog materijala**

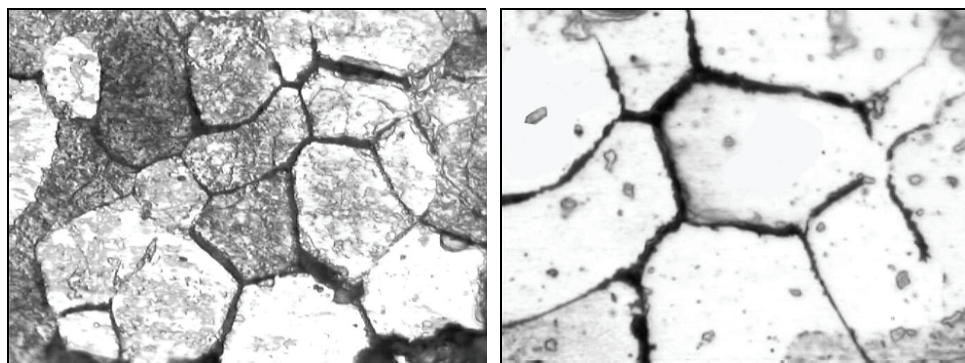
Mikrostruktura zavarenog spoja austenita i ferita posmatrana je u poliranom i nagriženom stanju. Da bi se utvrdila dubina prodiranja korozije, po dužini vara, brušenjem je skinuto nekoliko slojeva i ponovo je ispitivana mikrostruktura. Na zavarenom spoju uočljiva su značajna oštećenja u feritnom delu ali i na samom spoju. Analizom tamnih površina uočava se prisustvo oksida (prisutne su dve vrste oksida).

Nakon nagrivanja uzorka pojavile su se granice zrna feritnog čelika i slabije naglašene granice austenitnog čelika, kako je prikazano na slici 44. Primetan je rast feritnih zrna, u odnosu na polazno stanje (direktno utiče na veličinu i raspodelu karbida u feritnom delu vara).



Slika 44 Struktura čelika u blizini spoja nakon nagrivanja. Feritni materijal je gornji, a austenitni donji na slici (uvećanje 500x)

Nakon nagrivanja korozija kod feritnog materijala predstavlja međukristalnu koroziju kao što je prikazano na slikama 45 (a i b) i 46 (a i b).

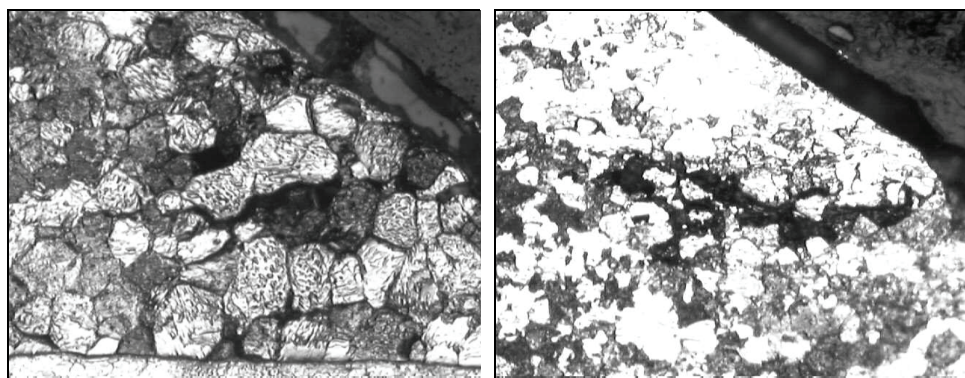


a (uvećanje 500x)

b (uvećanje 1000x)

Slika 45 Interkristalna korozija feritnog materijala blizu zavarenog spoja

Pri manjem uvećanju može se konstatovati da postoje i naznake naponske korozije feritnog materijala u blizini zavarenog spoja, slika 46 (a i b).



a

b

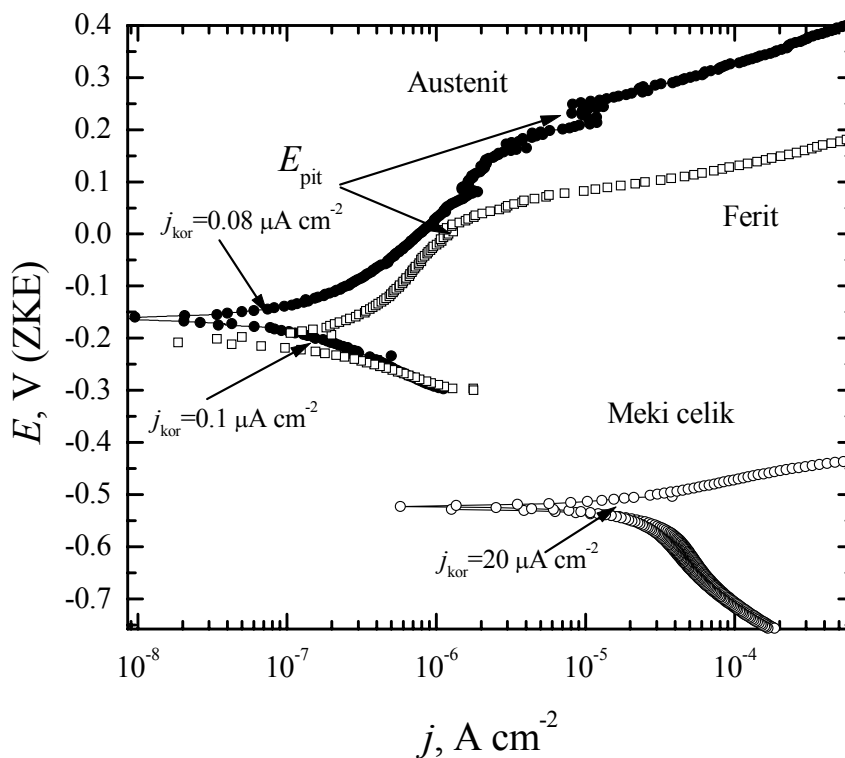
Slika 46 Međukristalna i naznaka naponske korozija feritnog materijala u blizini zavarenog spoja, uvećanje 200x

Tokom zavarivanja, u zoni spoja, došlo je do rastvaranja čestica karbida (koje su u polaznom stanju pretežno bile sitne i izlužene unutar zrna) i do formiranja znatno grubljih čestica karbida, izluženih po granicama zrna koje predstavljaju potencijalna mesta korozije. Drugi uzrok pojave korozije može biti i polazna, delimično deformisana struktura, odnosno prisutna naprezanja koja u pogodnim uslovima mogu prouzrokovati naponsku koroziju [109].

Širina pojasa oko zavarenog spoja, u kome se javljaju znaci korozije, je oko 250  $\mu\text{m}$  i poklapa se sa širinom zone deformisane strukture u polaznom stanju lima. Izvan ove zone sa znacima korozije blizu slobodne površine lima, u pravcu spoja, čestice karbida su sitne i pretežno izlučene unutar zrna (kao u polaznom stanju). Ispitivanje preseka (skidanjem slojeva) po dužini spoja pokazalo je zapreminsko prisustvo korozije.

#### 4.7.3 Polarizaciona ispitivanja

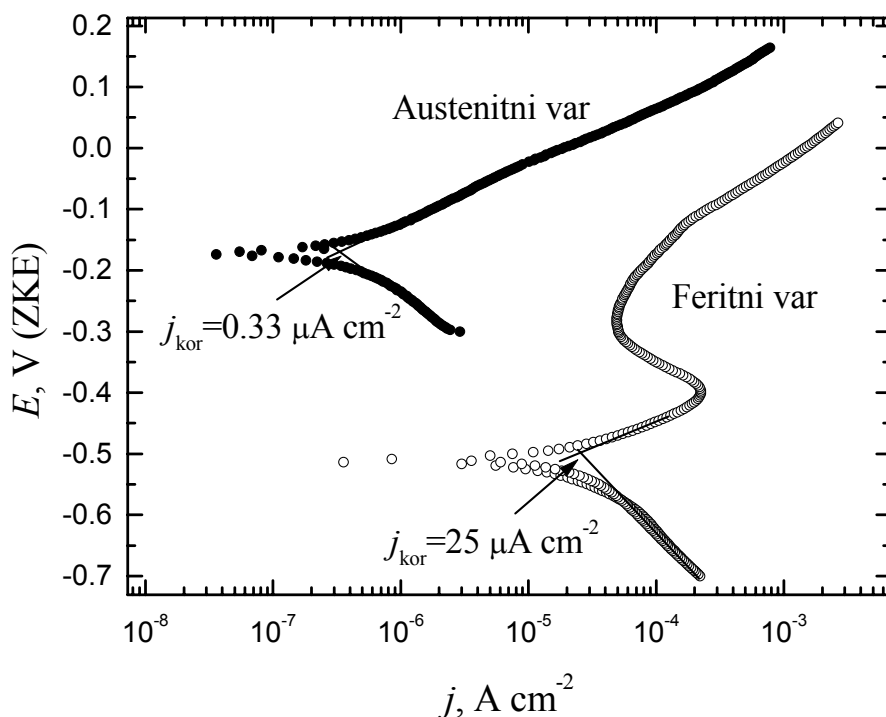
Polarizaciona merenja ukazuju na opštu otpornost materijala na koroziju. Na slici 47 prikazane su polarizacione krive austenitnog i feritnog materijala u rastvoru NaCl, pH=4,0.



Slika 47 Polarizacione krive osnovnih materijala (feritni i austenitni čelik) u poređenju sa mekim čelikom u 3 % rastvoru NaCl, pH = 4,0

Na osnovu vrednosti korozionog potencijala,  $E_{kor} = -0,2$  V, može se zaključiti da se nerđajući čelici na korozionom potencijalu nalaze u pasivnom stanju. Vrednost korozionog potencijala mekog čelika, koja se može koristiti za poređenje, u istom rastvoru je  $E_{kor} = -0,53$  V. Gustina struje korozije,  $j_{kor} = 0,08 \mu\text{A cm}^{-2}$ , za austenitni i  $j_{kor} = 0,10 \mu\text{A cm}^{-2}$  za feritni, su vrednosti koje su u skladu sa podacima za ove vrste čelika u ispitivanom rastvoru. Poređenja radi vrednost gustine struje korozije mekog čelika,  $j_{kor} = 20 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Potencijali prelaska iz pasivnog u aktivno stanje, se razlikuju za oko 0,2 V, što ukazuje da feritni materijal ima izraženiju tendenciju ka tačkastoj koroziji u odnosu na austenitni materijal. Prisustvo nečistoća kao što su elektropozitivniji metali ili uključci (karbidi, oksidi nitrída) veoma lako utiču na feritni materijal i menjaju korozioni potencijal u pozitivnom smeru (za oko 0,15 V) što uzrokuje intenzivnu pojavu tačkaste korozije.

Na slici 48 prikazane su polarizacione krive feritnog i austenitnog vara. Austenitni materijal nije pretrpeo značajne promene u odnosu na osnovni materijal, što je u skladu sa metalografskim ispitivanjima. Međutim, koroziona svojstva feritnog materijala su značajno izmenjena. Vrednost korozionog potencijala od  $E_{kor} = -0,53$  V ukazuje da ovaj materijal nakon termičkog tretmana ne pokazuje sposobnost repasivacije zaštitnog oksidnog filma. Gustina struje korozije je povećana 250 puta, a potencijal pojave tačkaste korozije negativiran za skoro 0,25 V. Feritni materijal, usled izluživanja hrom-karbida po granicama zrna i gubitka repasivacionih osobina veoma lako podleže različitim vidovima korozije. Indikativno je da se u galvanskom spoju sa austenitnim materijalom, korozioni potencijal termički tretiranog feritnog materijal može povećati do vrednosti proboja pasivnog filma.

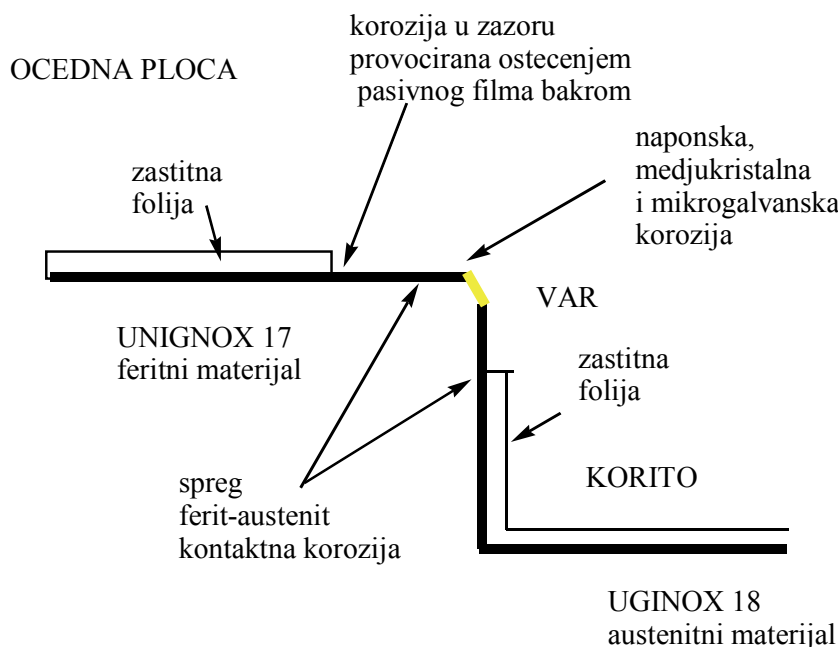


Slika 48 Polarizacione krive materijala podvrgnutih zavarivanju

Uslove zavarivanja treba podesiti tako da uticaj temperature bude što kratkotrajniji kako bi se onemogućilo rastvaranje i ponovno izluživanje čestica karbida, posebno po granicama zrna. Korozija u blizini zavarenog spoja je rezultat međudelovanja naponske, međukristalne (usled izluživanja karbida) i mikrogalvanske korozije (usled prisustva bakra i anodne polarizacije feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom). Pri zavarivanju potrebno je obratiti pažnju na sledeće: operaciji zavarivanja mora prethoditi kvalitetna operacija odmašćivanja, pošto svaki tragovi ulja, masnoća ili sličnih organskih onečišćenja, tokom zavarivanja mogu dovesti do izluživanja karbida i smanjenja antikorozijskih karakteristika i poželjno bi bilo zameniti leguru od koje je izrađen kolektor struje koja u sebi sadrži pored bakra, kobalt i gvožđe, legurom na bazi bakar-volfram ili čistim volframom [109].

Detaljnim ispitivanjem otpornosti na koroziju vara feritnih i austenitnih materijala doneti su sledeći zaključci o uzrocima korozije kod proizvodnog programa sudopera.

Korozija ocedne ploče je posledica delovanja više vidova korozije, kako je shematski prikazano na slici 49. Korozija u blizini zavarenog spoja je rezultat delovanja naponske, međukristalne (usled izluživanja karbida) i mikrogalvanske korozije (usled prisustva bakra i anodne polarizacije feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom). Korozija u blizini zaštitne folije je provocirana korozijom u zazoru, usled oštećenja pasivnog filma alatom od bakra i malom sposobnošću repasivacije feritnog materijala, kao i usled delimične anodne polarizacije feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom. Korozija na mestima udaljenim od zavarenog spoja na ocednoj ploči posledica je prisustva napona u osnovnom materijalu koji su povećani postupcima orebrivanja ocedne ploče i utiskivanje znaka preduzeća, što uzrokuje naponsku koroziju, kontaminacije površine metalnim uključcima, kao i oštećenja pasivnog filma.



Slika 49 Šematski prikaz uzroka pojave korozije sudopera



## **IV ZAKLJUČAK**



#### IV ZAKLJUČAK SA KONKRETNIM REZULTATIMA

U doktorskoj disertaciji pod nazivom „Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika” povezan je kvalitet vode (preko sadržaja jedinjenja koja se nalaze u prirodnim i industrijskim vodama) sa brzinom korozije čelika koji je najrašireniji i najjeftiniji konstrukcioni materijal.

Dominantni agensi korozije u prirodnim i industrijskim vodama koji su analizirani su neorganski anjoni (hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jon). Koncentracije jona (hlorid- i sulfat-) koje su ispitivane bile su u opsegu od 1–100 mg L<sup>-1</sup>, a za bikarbonat- jone koncentracija je bila veća (zbog veće zastupljenosti u vodi), i iznosila je do 1000 mg L<sup>-1</sup>. U opsegu koncentracija koje su analizirane, za ispitivani vremenski period značajna promena koncentracije hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona u prisustvu čelika nije uočena. Za ovako niske koncentracije ispitivanih anjona može se reći da se ne troše, ne smanjuje se njihova koncentracija i ne povećava se, dakle ne nagrađuju se talozi, kompleksi ili gasovi koji se mogu odrediti ili uočiti u rastvoru.

Rezultati ispitivanja promene koncentracije jona gvožđa za određeni vremenski period, u šaržnom sistemu, u prisustvu pločice od čelika, za hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jone ukazali su da koncentracija rastvornog gvožđa kod svih ispitivanih rastvora ima isti trend nezavisno od koncentracije hloridnog, sulfatnog ili bikarbonatnog jona u rastvoru.

Da bi se sagledao uticaj sulfata na čelične površine treba poći od činjenice da sulfati rastvaraju oksidni zaštitni sloj i aktiviraju proces korozije kao što je prikazano jednačinom (67). Korozija gvožđa u atmosferi sumpor–dioksida bez kiseonika odvija se prema reakciji prikazanoj jednačinom (68).

U rastvoru zasićenom karbonatima, u odsustvu kiseonika utvrđeno je da se na početku brzo formira talog FeCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Talog vremenom postaje porozan usled

sukcesivnog rastvaranja i taloženja. Eksperimentalnim putem utvrđeno je da su  $\text{Fe}^{2+}$  -joni prisutni u vodenom rastvoru. Pretpostavlja se da potiču od rastvornih soli:  $\text{FeHCO}_3$  i  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . U porama taloga  $\text{FeCO}_3$  ubrzano se odigrava i katodna i anodna reakcija, zbog prisustva pozitivnih i negativnih jonskih vrsta koje nastaju rastvaranjem taloga. U slučaju da je talog porozan može se očekivati korozija sa izdvajanjem debelih naslaga. Pri nižim koncentracijama karbonata stabilizovanje (vezivanje u stabilne taloge-komplekse karbonata)  $\text{Fe}^{2+}$ -jona nije izraženo te se može očekivati taloženje  $\text{Fe}^{2+}$ -jona u obliku zelene rđe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Zelena rđa predstavlja hidratizirana jedinjenja gvožđa koja sadrže hlorid-, sulfat- i karbonat- jone. Za reakciju izdvajanja zelene rđe, u prisustvu kiseonika optimalna pH vrednost je u intervalu od 8,0 do 9,0. Reakcija je spora, a brža je u rastvoru bogatom kiseonikom.

Izračunati su i određeni gubici mase, struja korozije i gustina korozije. Kod hlorid- i sulfat- jona gubitak mase, brzina korozije i gustina struje korozije proporcionalne su porastu koncentracije jona. Kod bikarbonata trend je rastući, izuzev odstupanja za rastvor koncentracije bikarbonat jona od  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Raspon brzine korozije, za sve ispitivane rastvore, je od  $72,0$  do  $97,0 \mu\text{A}$ , a gustina struje je od  $4,50$  do  $6,06 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Izuzetak je rastvor koncentracije bikarbonat-jona od  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  kod kog je izmerena gustina struje  $3,13 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

Doprinos prvog dela eksperimenata u disertaciji je što je na osnovu dobijenih rezultata predložen model kinetike korozije čelika pri niskim koncentracijama agenasa korozije.

U cilju sagledavanja efekata korozije čelične pločice merena je pH vrednost u rastvorima ispitivanih jona pre i posle izlaganja pločice korozionom dejstvu jona. Promena pH vrednosti i u najmanjoj meri utiče na promenu korozionog

potencijala vode. Pored promene pH vrednosti svaka promena u koncentraciji rastvorenog gvožđa povećava stabilnost korozivnih proizvoda (taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ).

Rezultati dobijeni spektroskopijom elektrohemijske impedancije potvrđuju da je zbog niske koncentracije jona ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona) brzina korozije malih vrednosti. Izmeren je korozivni potencijal,  $E_{\text{kor}} = -0,66 \text{ V}$ , i korozivna struja,  $j_{\text{kor}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ .

Otpor promeni naelektrisanja veliki je zbog niske aktivnosti ispitivanog rastvora, određena je vrednost,  $R_{\Omega}$ ,  $856,6 \text{ k}\Omega (\pm 12,05 \Omega)$ . Polarizaciona otpornost dobijena sa dijagrama,  $R_{\text{ot}}$ , ukazuje da je otpornost ispitivanog velika i iznosi  $1030 \text{ k}\Omega (\pm 45,02 \Omega)$ .

Pored analize uticaja jona na koroziju čelika, analizirane su korozivne naslage sa korodiranih cevi koje su deo sistema za distribuciju vode za piće u Beogradu. Analizirani su ključni parametri kvaliteta vode: pH vrednost, rastvoreni kiseonik i temperatura. Utvrđeno je da se kod korodiranih cevi gvožđe oslobađa bez definisane zavisnosti u odnosu na brzinu korozije gvožđa. Posledica dvosmerene interakcije između cevi i vode jeste degradacija kvaliteta vode i razaranje materijala.

Rezultati različitih instrumentalnih analiza pokazali su da su površine ispitivanih uzoraka neujednačene i strukturno različite. U korozivnim naslagama ispitivanog uzorka #1 silicijum-dioksid nije zastupljen ( $<0,01 \%$ ), a sadržaj oba oksida gvožđa je relativno visok ( $\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 34,38$ ;  $\% \text{FeO} = 33,96$ ). U korozivnim naslagama uzorka #2 silicijum-dioksid veoma je zastupljen ( $12,27 \%$ ), a sadržaj gvožđe(III)-oksida a je relativno visok ( $\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 31,90$ ), dok je gvožđe(II)-oksid manje zastupljeno ( $\% \text{FeO} = 5,67$ ). SEM analize ukazuju da su površine uzoraka #1 i #2 neujednačene i strukturno različite. Analizirani uzorci sadrže čestice različitih oblika i veličina u rasponu od  $200 \mu\text{m} - 2 \text{ mm}$ . Uzorak #1 predstavljaju opiljci korozivnih naslaga kod kojih površina nije narušena

prisustvom silicijum–dioksida. Uzorak #2 prekrivena je kristalnim oblicima kalcijum–karbonata i silicijum–dioksida. Rezultati ukazuju da je proces kalcifikacije cevnih naslaga kod uzorka #2 veoma zastupljen. Rezultati XRD analize uzoraka ukazuju da je u uzorku #1 u korozionim naslagama identifikovano prisustvo: elementarnog gvožđa (% Fe=74,4), hematita (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=17,7) i magnetita (% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>=7,9). Prisustvo oksida gvožđa u korozionim naslagama posledica je korozije, koja je nastala sporom oksidacijom gvožđa iz cevi. Pretpostavlja se da je visok sadržaj nultog (elementarnog) gvožđa posledica uklanjanja gvožđa pri struganju sa cevi. Rezultati XRD analize uzorka korozione naslage #2 pokazali su da su oksidi gvožđa najzastupljenija kristalinična jedinjenja. Utvrđeno je prisustvo prisustvo: hematita(% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2,3), magnetita (% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>=4,6) i siderita (% FeCO<sub>3</sub>=4,2), koji su osnovna jedinjenja koja nastaju kao korozioni proizvodi. Kao i kod uzorka #1 određen je i izmeren značajan udeo elementarnog gvožđa (%Fe=31,3). Kod uzorka #2, u skladu sa gravimetrijskim, volumetrijskim i atomsko apsorpcionim merenjima i SEM analizama, utvrđen je i znatan udeo silicijum-dioksida (% SiO<sub>2</sub>=57,7). Siderit (FeCO<sub>3</sub>), čija se veća količina očekivala, verovatno nije izmeren jer nije stabilan kada je izložen vazduhu. Analiza aktivne površine (BET analiza) pokazala je da uzorak #1 ima specifičnu površinu od 1,7979 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a uzorak #2 24,165 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> što predstavlja razliku od 13 puta (u korist uzorka #2). Razlika u strukturi analiziranih uzoraka korozionih naslaga potvrđena je ispitivanjima slobodne (aktivne) površine.

Na sasatav korozionih naslaga uticali su različiti operativni uslovi.

Korodirane cevi u distributivnim sistemima utiču na kvalitet vode za piće. U ovom delu disertacije analizirani su parametri koji efektno i jednostavno mogu da ukažu na međusobni uticaj kvaliteta vode i koroziju cevi kao i posledice ovih interakcija. Izabrani parametri su: pH vrednost vode, temperatura vode, koncentracija kiseonika i koncentracija jona gvožđa u vodi. Doprinos disertacije u ovom delu je što omogućava bolju kontrolu korozije u vodovodima.

Analiza uticaja pH vrednosti vode na koroziju čelika u vodi analizirana je merenjem koncentracije jona gvožđa u destilovanoj vodi. Značajan uticaj na koroziju ima pH vrednost vode. Za sve materijale koji sadrže gvožđe korozija se najjednostavnije može prikazati kao anodna oksidacija gvožđa (jednačina (57)) praćena redukcijom kiseonika (jednačina (38)) iz vode.

U zavisnosti od pH vrednosti vode moguće su i druge reakcije, ali se smatra da u vodi za piće za koju su karakteristične pH vrednosti oko 7 i u kojoj ima dovoljno rastvorenog kiseonika, redukcija kiseonika predstavlja dominantnu katodnu reakciju.

U svim ispitivanim rastvorima u kojima su ispitivane korozione naslage dokazano je prisustvo jona gvožđa što potvrđuje odigravanje procesa korozije. Za sve ispitivane rastvore karakteristično je da se koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$ -jona u vodi naglo povećava u toku prvog dana, zatim se koncentracija postepeno smanjuje, da bi se posle 10 dana uravnotežila i stabilizovala bez promena. Na početku se uočava najveća skokovita promena koncentracije što se može objasniti najvećom pogonskom silom koja se uspostavlja između koncentracije gvožđa u korozionim naslagama i destilovane vode. Posle ovog skoka uspostavlja se ravnoteža i koncentracija gvožđa dostiže konstantnu vrednost. Najveće izmerena koncentracija gvožđa za prikazane eksperimentalne uslove iznosila je  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  ( $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Najmanja izmerena koncentracija iznosila je  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) što je u saglasnosti s ravnotežnom koncentracijom  $\text{Fe}^{2+}$ -jona koja može da se izračuna na osnovu proizvoda rastvorljivosti taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . U okviru ovih ispitivanja je utvrđeno odigravanje korozije, oksidacija gvožđa do  $\text{Fe}^{2+}$ -jona i redukcija kiseonika.

U delu eksperimenata koji se bave uticajem temperature brzina izdvajanja jona gvožđa ispitivana je na: 5, 10 i 20 °C. Niže koncentracije gvožđa na nižoj temperaturi ukazuju da su korozioni procesi sporiji na nižim temperaturama. Uočeno je da povećanje temperature ubrzava koroziju. U ovom setu eksperimenata utvrđeno je da se koncentracija jona gvožđa menja sa promenom

temperature. Temperatura destilovane vode u jednoj seriji ispitivanja održavana je konstantnom, ali je praćena promena koncentracije jona gvožđa u zavisnosti od vremena izloženosti korozivnih naslaga zadatoj temperaturi. Za tri serije merenja, za tri različite temperature vršena su merenja u toku deset dana. Rezultati merenja (merene su tri probe) pokazali su da se sa porastom temperature povećava koncentracija jona gvožđa u rastvoru. Na temperaturi vode od 5 °C izmerena je koncentracija gvožđa od 0,3 mg L<sup>-1</sup>, a na 20 °C dvostruko veća, 0,6 mg L<sup>-1</sup>. Ključni doprinos kod uticaja analize temperature na korozivne procese je da se na različitim temperaturama, za isti kvalitet vode, korozija manifestuje na potpuno različite načine. Uticaj temperature na koroziju može se objasniti i uticajem temperature na koncentraciju kiseonika rastvorenog u vodi. Koncentracija kiseonika u vodi opada sa padom temperature što direktno utiče na reakciju redukcije kiseonika kao depolarizatora. Sadržaj kiseonika rastvorenog u vodi utiče na primarne i sekundarne procese vezane za koroziju čelika u vodi. Kiseonik, kao depolarizator, učestvuje u primarnoj reakciji redukcije čime se održavaju uslovi bitni za odigravanje elektrohemijske korozije, a učestvuje i u sekundarnom procesu oksidacije dvovalentnog gvožđa u trovalentno.

U analizi uticaja rastvorenog kiseonika utvrđeno je da se koncentracija jona gvožđa menja sa promenom kiseonika u vodi. Koncentracija jona gvožđa je najveća, što je opšti trend, na početku ispitivanja, zatim se smanjuje i uravnotežava posle osam dana. Rezultati merenja (merene su po tri probe za tri serije merenja) pokazali su da se sa porastom kiseonika smanjuje koncentracija jona gvožđa u vodi. U destilovanoj vodi zasićenoj kiseonikom oslobađa se 0,7 mg L<sup>-1</sup>, u destilovanoj vodi zasićenoj azotom oslobađa se 0,8 mg L<sup>-1</sup> a u običnoj destilovanoj vodi 0,65 mg L<sup>-1</sup> jona gvožđa. Rezultati merenja ukazuju da niži sadržaj rastvorenog kiseonika utiče povoljno na oslobađanje jona dvovalentnog gvožđa iz korozivnih naslaga, a viši sadržaj utiče na odigravanje i



drugih sekundarnih reakcija. Visoka koncentracija kiseonika utiče na oksidaciju  $\text{Fe}^{2+}$ -jona do  $\text{Fe}^{3+}$ -jona.  $\text{Fe}^{3+}$ -joni hidrolizuju i grade teško rastvorne taloge, čime se koncentracija jona gvožđa u rastvoru smanjuje.

Ispitivanjem uzroka pojave korozije kod varenog dela feritnog i austenitnog materijala utvrđeno je da je korozija u blizini zavarenog spoja feritnog i austenitnog materijala rezultat delovanja naponske, međukristalne (usled izluživanja karbida) i mikrogalvanske korozije (usled prisustva bakra i anodne polarizacije feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom). Doprinos ovog dela eksperimentalnih istraživanja je što su analize zavarenih spojeva ukazale na unapređenje optimalnih uslova pri zavarivanju. Proces treba podesiti tako da temperaturna promena pri zavarivanju bude što kraća, kako bi se onemogućilo rastvaranje i izluživanje čestica karbida po granicama zrna. Vrednost korozionog potencijala za feritni materijal od  $E_{\text{kor}} = -0,53 \text{ V}$  ukazuje da ovaj materijal nakon termičkog tretmana ne pokazuje sposobnost repasivacije zaštitnog oksidnog filma. Gustina struje korozije je povećana 250 puta, a potencijal pojave tačkaste korozije negativiran za skoro 0,25 V. Feritni materijal, usled izluživanja hrom-karbida po granicama zrna i gubitka repasivacionih osobina veoma lako podleže različitim vidovima korozije. Indikativno je da se u galvanskom spoju sa austenitnim materijalom, korozioni potencijal termički tretiranog feritnog materijal može povećati do vrednosti proboja pasivnog filma.



## OPŠTI ZAKLJUČAK

U doktorskoj disertaciji pod nazivom „Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika” povezan je kvalitet vode (preko sadržaja jedinjenja koja se nalaze u prirodnim i industrijskim vodama) sa brzinom korozije čelika koji je najrašireniji i najjeftiniji konstrukcioni materijal.

Dominantni agensi korozije u prirodnim i industrijskim vodama koji su analizirani su neorganski anjoni (hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jon). Koncentracije navedenih agenasa korozije u prirodnim i industrijskim vodama veoma su niske, od 1 $\mu$ g do nekoliko grama, i za njihovo određivanje korišćene su različite analitičke i elektrohemijske tehnike, kao i metoda za određivanje brzine korozije čelika. Doprinos prvog dela eksperimenata u disertaciji je što je na osnovu dobijenih rezultata predložen model kinetike korozije čelika pri niskim koncentracijama agenasa korozije.

Koncentracije jona (hlorid- i sulfat- joni) koje su ispitivane bile su u opsegu od 1–100 mg L<sup>-1</sup>, a za bikarbonat-jone koncentracija je bila veća (zbog veće zastupljenosti u vodi), i iznosila je do 1000 mg L<sup>-1</sup>. Rezultati ispitivanja promene koncentracije jona gvožđa za određeni vremenski period, u šaržnom sistemu, u prisustvu pločice od čelika, za hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jone ukazali su da koncentracija rastvornog gvožđa kod svih ispitivanih rastvora ima isti trend nezavisno od koncentracije hloridnog, sulfatnog ili bikarbonatnog jona u rastvoru. Doprinos disertacije je što je povezana koncentracija rastvorenog gvožđa i koncentracija ispitivanih anjona.

Izračunati su i određeni gubici mase, struja korozije i gustina korozije. Kod sulfat- i hlorid- jona gubitak mase, brzina korozije i gustina struje proporcionalna je porastu koncentracije jona. Kod bikarbonata trend je rastući, izuzev odstupanja za rastvor koncentracije bikarbonat jona od 1000 mg L<sup>-1</sup>. U cilju sagledavanja efekata korozije čelične pločice merena je pH vrednost u rastvorima ispitivanih jona pre i posle izlaganja pločice korozionom dejstvu

jona. Promena pH vrednosti i u najmanjoj meri utiče na promenu korozionog potencijala vode. Pored promene pH vrednosti svaka promena u koncentraciji rastvorenog gvožđa povećava stabilnost korozionih proizvoda (taloga  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Rezultati dobijeni spektroskopijom elektrohemijske impedanse potvrđuju da je zbog niske koncentracije jona ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  hlorid-, sulfat- i bikarbonat- jona) brzina korozije malih vrednosti. Otpor promeni naelektrisanja veliki je zbog niske aktivnosti ispitivanog rastvora.

Pored analize uticaja jona na koroziju čelika, analizirane su korozione naslage sa korodiranih cevi koje su deo sistema za distribuciju vode za piće u Beogradu. Analizirani su ključni parametri kvaliteta vode: pH vrednost, rastvoreni kiseonik i temperatura. Utvrđeno je da se kod korodiranih cevi gvožđe oslobađa bez definisane zavisnosti u odnosu na brzinu korozije gvožđa. Posledica dvosmerene interakcije između cevi i vode jeste degradacija kvaliteta vode i razaranje materijala.

Rezultati različitih instrumentalnih analiza pokazali su da su površine ispitivanih uzoraka neujednačene i strukturno različite. Analizirani uzorci sadrže čestice različitih oblika i veličina.

Prisustvo oksida gvožđa u korozionim naslagama posledica je korozije, koja je nastala sporom oksidacijom gvožđa iz cevi. Korodirane cevi u distributivnim sistemima utiču na kvalitet vode za piće. U ovom delu disertacije analizirani su parametri koji efektno i jednostavno mogu da ukažu na međusobni uticaj kvaliteta vode i koroziju cevi kao i posledice ovih interakcija. Izabrani su sledeći parametri: pH vrednost vode, temperatura vode, koncentracija kiseonika i koncentracija jona gvožđa u vodi. Doprinos disertacije u ovom delu je što omogućava bolju kontrolu korozije u vodovodima. Mehanizmi oslobađanja gvožđa iz korodiranih cevi, uticaji hemijskih i hidrauličkih parametara na brzinu korozije mogu da dovedu do razvoja modela za kontrolu korozije i efikasniju primenu mera za sprečavanje korozije čime bi se smanjio negativan uticaj korozije na kvalitet vode, uz istovremeno povećanje pouzdanosti i radnog veka sistema za snabdevanje vode.

Analiza uticaja pH vrednosti vode na koroziju čelika u vodi analizirana je merenjem koncentracije jona gvožđa u destilovanoj vodi.

Značajan uticaj na koroziju ima pH vrednost vode. Za sve materijale koji sadrže gvožđe korozija se najjednostavnije može prikazati kao anodna oksidacija gvožđa (jednačina (57)) praćena redukcijom kiseonika (jednačina (38)) iz vode.

U zavisnosti od pH vrednosti vode moguće su i druge reakcije, ali se smatra da u vodi za piće za koju su karakteristične pH vrednosti oko 7 i u kojoj ima dovoljno rastvorenog kiseonika, redukcija kiseonika predstavlja dominantnu katodnu reakciju. U okviru ovih ispitivanja je utvrđeno odigravanje korozije, oksidacija gvožđa do  $\text{Fe}^{2+}$  -jona i redukcija kiseonika. U delu eksperimenata koji se bave uticajem temperature brzina izdvajanja jona gvožđa ispitivana je na: 5, 10 i 20 °C. Niže koncentracije gvožđa na nižoj temperaturi ukazuju da su korozioni procesi sporiji na nižim temperaturama. Uočeno je da povećanje temperature ubrzava koroziju. Ključni doprinos kod uticaja analize temperature na korozione procese je da se na različitim temperaturama, za isti kvalitet vode, korozija manifestuje na potpuno različite načine. Uticaj temperature na koroziju može se objasniti i uticajem temperature na koncentraciju kiseonika rastvorenog u vodi. Koncentracija kiseonika u vodi opada sa padom temperature što direktno utiče na reakciju redukcije kiseonika kao depolarizatora. Sadržaj kiseonika rastvorenog u vodi utiče na primarne i sekundarne procese vezane za koroziju čelika u vodi. Kiseonik, kao depolarizator, učestvuje u primarnoj reakciji redukcije čime se održavaju uslovi bitni za odigravanje elektrohemijske korozije, a učestvuje i u sekundarnom procesu oksidacije dvovalentnog gvožđa u trovalentno. U ovom setu eksperimenata utvrđeno je da se koncentracija jona gvožđa menja sa promenom kiseonika u vodi. Rezultati merenja pokazali su da se sa porastom kiseonika smanjuje koncentracija jona gvožđa u vodi. Rezultati merenja ukazuju da niži sadržaj rastvorenog kiseonika utiče povoljno na oslobađanje jona dvovalentnog gvožđa iz korozionih naslaga, a viši sadržaj utiče na odigravanje i drugih sekundarnih reakcija. Visoka koncentracija kiseonika

utiče na oksidaciju  $\text{Fe}^{2+}$ -jona do  $\text{Fe}^{3+}$ -jona.  $\text{Fe}^{3+}$ -joni hidrolizuju i grade teško rastvorne taloge, čime se koncentracija jona gvožđa u rastvoru smanjuje.

Ispitivanjem uzroka pojave korozije kod varenog dela feritnog i austenitnog materijala utvrđeno je da je korozija u blizini zavarenog spoja feritnog i austenitnog materijala rezultat delovanja naponske, međukristalne (usled izluživanja karbida) i mikrogalvanske korozije (usled prisustva bakra i anodne polarizacije feritnog materijala u spoju sa austenitnim materijalom). Doprinos ovog dela eksperimentalnih istraživanja je što su analize zavarenih spojeva ukazale na unapređenje optimalnih uslova pri zavarivanju. Proces treba podesiti tako da temperaturna promena pri zavarivanju bude što kraća, kako bi se onemogućilo rastvaranje i izluživanje čestica karbida po granicama zrna.

Usled sve većeg značaja koje dobija racionalno korišćenje voda za ljudsku upotrebu i u industrijske svrhe, promena kvaliteta vode usled korzije, čini temu disertacije veoma aktuelnom. Pošto 21. vek, pored naftne krize donosi i deficit u čistim prirodnim vodama, rezultati doktorske disertacije donose značajne rezultate u povezivanju kvaliteta voda pri korišćenju i obradi prirodnih i otpadnih voda sa korozijom najzastupljenijeg konstrukcionog materijala, čelika. Ispitivanje uticaja koncentracije hlorida, sulfata, bikarbonata na koroziju čelika, koja predstavlja značajan rezultat za industriju dobijanja, prerade, flaširanja voda, kao i transport i distribuciju voda može imati značaj za unapređenje kvaliteta čelika.

## **V LITERATURA**





## LITERATURA

- [1] V. Rekalic, Analiza zagađivača vazduha i vode, TMF, Beograd, 1989
- [2] B.Dalmacija, I.I.Tumbas, Analiza vode-kontrola kvaliteta, tumačenje rezultata, PMF Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2004
- [3] Lj. Rajaković, D. Čičkarić i drugi, Korozioni potencijal vode u termoenergetskim postrojenjima EPS-a, Studija TMF-a, MF-a i EPS-a, Codex, Beograd, 2002
- [4] V. N. Rajaković N. V., Lj. V. Rajaković, Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih, Hemijska industrija, 57 (7-8) (2003) 307-317
- [5] M. Dragojević, M. Popović, S. Stević, V. Šćepanović, Opšta hemija I deo, TMF, Beograd, 1994
- [6] V.N.Rajaković-Ognjanović, D.Z.Živojinović, B.N.Grgur, Lj.V.Rajaković, Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants, Applied Thermal Engineering, 31 (2011) 119–128
- [7] R. Vidić, Hemija vode, GF, Beograd, 2005
- [8] P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, The Journal of Supercritical Fluids, 29 (2004) 1–29
- [9] H.H. Erdem, A. Dagdas, S.H. Sevilgen, B. Cetin, A.V. Akkaya, B. Sahin, I. Teke, C. Gungor, S. Atas, Thermodynamic analysis of an existing coal-fired power plant for district heating/cooling application, Applied Thermal Engineering, 30 (2010) 181–187
- [10] M. De Paepe, E. Dick, Technological and economical analysis of water recovery in steam injected gas turbine, Applied Thermal Engineering, 21 (2010) 135–156
- [11] S. Mladenović, Korozija materijala, TMF, Belgrade 1990
- [12] Službeni list SRJ, Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće 42/98
- [13] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, New York, 1966
- [14] P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999

- [15] Korozija metala i legura, opšti principi za ispitivanje korozije, JUS, ISO 11845, 1999
- [16] S.Mentus, U.Mioc, Odabrane metode fizičko-hemijske analize, Fakultet za fizicku hemiju, Beograd, 1993.
- [17] J.B.Bajat, Prevlake legure cinka-elektrohemijsko dobijanje i koroziona stabilnost, SITZAMS, Beograd, 2009.
- [18] P. Sarin, V. L. Snoeyink, D.A. Lytle, W. M. Kriven, Iron Corrosion Scales: Model for Scale Growth, Iron Release, and Colored Water Formation, *Journal of Environmental Engineering American Society of Civil Engineers*, 130 (2004) 364–373
- [19] S. Takasaki, Y. Yamada, Effects of temperature and aggressive anions on corrosion of carbon steel in potable water, *Corrosion Science*, 49 (2007) 240–247
- [20] T.E. Larson, R.V. Skold, *Corrosion*, 14 (1958) 285–288
- [21] G. Butler, H.C.K. Ison, *Corrosion and its Prevention in Water*, Leonard Hill, London, 1966
- [22] A.D. Mercer, E.A. Lumbar, Corrosion of mild steel in water, *British Corrosion Journal*, 30 (1995) 43–55
- [23] L. S. McNeill, M. Edwards, The Importance of Temperature In Assessing Iron Pipe Corrosion in Water Distribution Systems, *Environmental Monitoring and Assessment* 77 (2002) 229–242
- [24] L. S. McNeill, M. Edwards, Phosphate Inhibitors and Red Water in Stagnant Pipes, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 126 (2000) 1096–1102
- [25] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third Edition. John Wiley and Sons, Inc New York, 1996
- [26] L. Fiksdal, Water Quality and Internal Corrosion of Iron Pipes, *Proceedings of Internal Corrosion in Water Distribution Systems*, Goteborg, Sweden, (1995) 111–115
- [27] W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Second Edition, Prentice-Hall, Inc Englewood Cliffs, New Jersey, 1952

- [28] J. F. Pankow, *Aquatic Chemistry Concepts*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1991
- [29] P.C. Singer, W. Stumm, The Solubility of Ferrous Iron in Carbonate-Bearing Waters, *Journal of American Water Works Association*, 62 (1970) 198–202
- [30] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix Diagrams for Iron at 25-300 °C *Corrosion Science*, 38 (1996) 2121–2135
- [31] K. Mabuchi, Y. Horii, H. Takahashi, M. Nagayama, Effect of Temperature and Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in High-Temperature Water, *Corrosion*, 47 (1991) 500–508
- [32] G.B. Hatch, Second Corrosion Study of Pipe Exposed to Domestic Waters, *Materials Protection*, 9 (1970) 34–44
- [33] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, The Mechanism of Atmospheric Rusting and The Protective Amorphous Rust on Low Alloy Steel, *Corrosion Science*, 14 (1974) 279-289
- [34] H. Schwitzer, H. Bohni, Influence of Accelerated Weathering on the Corrosion of Low-Alloy Steels, *Journal of the Electrochemical Society*, 127 (1980) 15–20
- [35] C. R. Valentini, C.A. Moina, J.R. Vilche, A.J. Arvia, The Electrochemical Behaviour of Iron in Stagnant and Stirred Potassium Carbonate-Bicarbonate Solutions in the 0-75 °C Temperature Range, *Corrosion Science*, 25 (1985) 985–996
- [36] J.M. Blengino, M. Keddad, J. P. Labbe, L. Robbiola, Physico-chemical Characterization of Corrosion Layers Formed on Iron in a Sodium Carbonate-Bicarbonate Containing Environment, *Corrosion Science* 37 (1995) 621–625
- [37] L. J. Simpson, C. A. Melendres, Surface-Enhanced Raman Spectroelectrochemical Studies of Corrosion Films on Iron in Aqueous Carbonate Solution, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 2146–2153
- [38] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third Edition. John Wiley and Sons, Inc, New York, 1996
- [39] F. J. Millero, Effect of Ionic Interactions on the Oxidation of Fe (II) and Cu (I) in Natural Waters, *Marine Chemistry*, 28 (1989) 1–18

- [40] C. P. L. Grady Jr., H.C. Lim, *Biological Wastewater Treatment*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980
- [41] G.V. Denisov, B. G. Kovrov, T.F. Kovaleva, Effect of the pH and Temperature of the Medium on the Rate of Oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  by a Culture of *Thiobacillus ferrooxidans* and the Coefficient of Efficiency of Biosynthesis, *Microbiology*, 50 (1981) 696–675
- [42] T.V. Kovalenko, G. I. Karavaiko, V. P. Piskunov, Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  Ions in the Oxidation of Ferrous Iron by *Thiobacillus ferrooxidans* at Various Temperatures, *Microbiology*, 51 (1982) 142–148
- [43] M. Nemati, C. Webb, A Kinetic Model for Biological Oxidation of Ferrous Iron by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biotechnology and Bioengineering*, 53 (1997) 478–486
- [44] A. Okereke, S.E. Stevens Jr., Kinetics of Iron Oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* *Applied and Environmental Microbiology*, 57 (1991) 1052–1056
- [45] D. M. MacQuarrie, D. S. Mavinic, D. G. Neden, Greater Vancouver Water District Drinking Water Corrosion Inhibitor Testing, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 24 (1997) 34–52
- [46] B. Holden, M. Greetham, B. T. Croll, J. Scutt, The Effect of Changing Inter Process and Final Disinfection Reagents on Corrosion and Biofilm Growth in Distribution Pipes, *Water Science Technology*, 32 (1995) 213–220
- [47] A. Habibian, Effect of Temperature Changes on Water-Main Breaks, *Journal of Transportation Engineering*, 120 (1994) 312–321
- [48] B.-H. Jeon, B. A. Dempsey, W. D. Burgos, R. A. Royer, Reactions of ferrous iron with hematite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191 (2001) 41–55
- [49] C. A. Christophi, L. Axe, Competition of Cd, Cu, and Pb Adsorption on Goethite, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 126 (2000) 66-74
- [50] C.R. Collins, K.V. Ragnarsdottir, D.M. Sherman, Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 2989–3002

- [51] J.G. Webster, P.J. Swedlund, K.S. Webster, Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron (III) Oxy Hydroxy Sulfate, *Environmental Science and Technology*, 32 (1998) 1361–1368
- [52] C.E. Cowan, J.M. Zachara, C.T. Resch, Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements, *Environmental Science and Technology*, 25 (1991) 437–446
- [53] D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley & Sons, New York, 1990
- [54] E. Liger, L. Charlet, P. Van Cappellen, Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron (II), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 2939–2955
- [55] H. Tamura, K. Goto, M. Nagayama, The effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in neutral solutions, *Corrosion Science*, 16 (1976) 197–207
- [56] L. Charlet, E. Liger, P. Gerasimo Decontamination of TCE- and U-rich water by granular iron: role of sorbed Fe(II), *Journal of Environmental Engineering ACSE*, 124 (1998) 25–30
- [57] L. Charlet, E. Silvestar, E. Liger, N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluids by Fe(II): the surface  $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{II}}\text{OH}^{\circ}$  species, as major reductant, *Chemical Geology*, 151 (1998) 85–93
- [58] J.M. Zachara, S.C. Smith, J.K. Fredickson, The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of  $\text{Co(II)EDTA}^{2-}$  to goethite and a subsurface sediment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 1345–1362
- [59] B.R. Coughlin, A.T. Stone, Nonreversible Adsorption of Divalent Metal Ions (Mn II, Co II, Ni II, Cu II, and Pb II) onto Goethite: Effects of Acidification, Fe II Addition, and Picolinic Acid Addition, *Environmental Science and Technology*, 29 (1995) 2445–2455
- [60] Y. Zhang, L. Charlet, P.W. Schindler, Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), *Colloids and Surfaces*, 63 (1992) 259–268
- [61] D.C. Cooper, F. Picardal, J. Rivera, C. Talbot, Zinc Immobilization and Magnetite Formation via Ferric Oxide Reduction by *Shewanella putrefaciens* 200, *Environmental Science and Technology*, 34 (2000) 100–106

- [62] J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, D.W. Kennedy, H. Dong, T.C. Onstott, N.W. Hinman, S-M. Li, Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (1998) 3239–3257
- [63] Z. Tang, S. Hong, W. Xiao, J. Taylor, Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system, *Corrosion Science*, 48 (2006) 322–342
- [64] G. Butler, H.C.K. Joon, *Corrosion and its Prevention in Waters*, Leonard-Hill, London, 1966
- [65] O.H. Tuovinen, K.S. Button, A. Vuorinen, L. Carlson, D.M. Mair, L.A. Yut, Bacterial, chemical, and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines, *Journal of American Water Works Association*, 72 (1980) 626–635
- [66] J.S. Taylor, J.J. Dietz, S.K. Hong, A.A. Randall, Distribution system water quality following blending surface, ground and saline sources, in: *Proceeding of ACE Conference*, 2003
- [67] S. Price, T.F. Jefferson, Corrosion control strategies for changing water supplies in Tucson Arizona, *Journal of New England Water Works Association* 111 (1997) 285–293
- [68] A. Kuch, Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron (III) oxide scales formed in waters, *Corrosion Science*, 28 (1988) 221–231
- [69] H. Sontheimer, W. Kollé, V.L. Snoeyink, Siderite model of the formation of corrosion-resistant scales, *Journal of American Water Works Association*, 73 (1981) 572–579
- [70] C.T. Lee, Z. Qina, M. Odziemkowski, D.W. Shoesmith, The influence of groundwater anions on the impedance behaviour of carbon steel corroding under anoxic conditions, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1558–1568
- [71] P. Refait, J.-M.R. Genin, The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one, *Corrosion Science*, 34 (1993) 797–819

- [72] J. O'M. Bockris, D. Drazic, The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities, *Electrochimica Acta* 7 (1962) 293–313
- [73] P. Refait, J.-M.R. Genin, The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one, *Corrosion Science*, 34 (1993) 797–819
- [74] N. El Azher, B. Gourich, C. Vialb, M. Belhaj Soulami, M. Ziyad, Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 47 (2008) 1877–1886
- [75] W. Stumm, G.F. Lee, Oxygenation of ferrous iron, *Industrial and Engineering Chemistry*, 53 (1961) 143–146
- [76] P.C. Singer, W. Stumm, Acidic mine drainage: the rate-determining step, *Science*, 167 (1970) 1121–1123
- [77] R. Jobin, M.M. Ghosh, Effect of buffer intensity and organic matter on the oxygenation of ferrous iron, *Journal of American Water Works Association*, 64 (1972), 590–595
- [78] W. Sung, J. Morgan, Kinetics and products of ferrous iron oxygenation in aqueous systems, *Environmental Science and Technology*, 14 (1980) 561–568
- [79] W. Davidson, G. Seed, The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47 (1983) 67–69
- [80] H. Tamura, K. Goto, M. Nagayama, The effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in neutral solutions, *Corrosion Science*, 16 (1976) 197–207
- [81] M. Roustan, *Transferts gaz–liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*, Tec&Doc-Lavoisier, Paris, France, 2003
- [82] D. Klein, R.D. Neufeld, Use of multiple orifice spray reactor to accelerate ferrous iron oxidation in acidic mine water, *Journal Mine Water and the Environment*, 24 (2005) 186–193
- [83] Degrémont, *Water treatment handbook/Mémento technique de l'eau* (10th ed.), Lavoisier SAS, Paris, France, 2005

- [84] G. Dimitrakos Michalacos, J. Martinez Nieva, D.V. Vayenas, G. Lyberatos, Removal of iron from potable water using a trickling filter, *Water Research*, 31 (1997) 991–996
- [85] E. E. Geldreich, M. W. LeChevallier, *Microbial quality control in distribution systems*, Water quality and treatment, McGraw Hill, New York, 1999
- [86] M.W. LeChevallier, C.D. Lowry, R.G. Lee, D.L. Gibbon, Examining the relationship between iron corrosion and disinfection of biofilm bacteria, *Journal of American Water Works Association*, 85 (1993) 111–123
- [87] O.H. Tuovinen, D.M. Mair, J. Banovic, Chlorine demand and trihalomethane formation by tubercles from cast iron water mains, *Environmental Technology Letters*, 5 (1984) 97–108
- [88] K.P. Raven, A. Jain, R.H. Loeppert, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite—kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes, *Environmental Science and Technology*, 32 (1998) 344–349
- [89] N.B. Issa, V. N. Rajaković-Ognjanović, B. M. Jovanović, Lj. V. Rajaković, Determination of inorganic arsenic species in natural waters—Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins, *Analytica Chimica Acta*, 673 (2010) 185–193
- [90] M. M. Benjamin, H. Sontheimer, P. Leroy P, *Corrosion of iron and steel, Internal corrosion of water distribution systems*, Denver CO: American Water Works Association Research Foundation, (1996) 29–70
- [91] P. Sarin, V.L. Snoeyink, J. Bebeeb, K.K. Jimb, M.A. Beckett, W.M. Kriven, J.A. Clement, Iron release from corroded iron pipes in drinkingwater distribution systems: effect of dissolved oxygen, *Water Research*, 38 (2004) 1259–1269
- [92] P. Sarin, V. L. Snoeyink, J. Bebee, W. M. Kriven, J. A. Clement, Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Water Research*, 35 (2001) 2961–2969
- [93] H. Sontheimer, W. Kolle, V.L. Snoeyink, The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales, *Journal of American Water Works Association*, 73 (1981) 572–579



- [94] O.H. Tuovinen, K.S. Button, A. Vuorinen, L. Carlson, D. Mair, L.A. Yut, Bacterial, chemical, and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines, *Journal of American Water Works Association*, 72 (1980) 626–635
- [95] M. Stratmann, J. Muller, The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates, *Corrosion Science*, 36 (1994) 327–359
- [96] 21st Edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: Centennial Edition, 2005
- [97] Korozija metala i legura, postupci za uklanjanje produkata korozije sa uzoraka za ispitivanje korozije, JUS C.A5.005, 1989
- [98] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society*, 60 (1938) 309–319
- [99] Godišnji izveštaj Republičkog hidrometeorološkog zavoda 2008. godine, Beograd
- [100] Beogradski vodovod i kanalizacija, Godišnji izveštaj 2008, Beograd
- [101] K. Pecher, S. B. Haderlain, R. P. Schwarzenbach, Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides, *Environmental science and technology*, 36 (2002) 1734–1741
- [102] L.J. Hem, E.A. Vik, A. Bjornson-Langen, Water treatment to reduce internal corrosion in the drinking water distribution system in Oslo, *Water Science and Technology: Water Supply*, 1 (2001) 91–96
- [103] K.E. Shull, Experimental approach to corrosion control, *Journal of American Water Works Association*, 72 (1980) 280–285
- [104] S.J. Oh, S.-J. Kwon, J.-Y. Lee, J.-Y. Yoo, W.-Y. Choo, Oxidation of Fe<sup>2+</sup> ions in sulfate- and chloride-containing aqueous medium, *Corrosion*, 58 (2002) 498–504
- [105] L.S. McNeill, M. Edwards, Iron pipe corrosion in distribution systems, *Journal of American Water Works Association*, 93 (2001) 88–100
- [106] Internal Corrosion of Water Distribution Systems, second ed., American Water Works Association Research Foundation, DVGW-Technologiezentrum Wasser, 1996

- [107] U. Schwertmann, Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant and Soil*, 130 (1991) 1–25
- [108] C. Volk, E. Dundore, J. Schiermann, M. LeChevallier, Practical Evaluation of Iron Corrosion Control in a Drinking Water Distribution System, *Water Research*, 34 (2000) 1967–1974
- [109] V. N. Rajaković-Ognjanović, B. N. Grgur, Corrosion of austenite and ferrite stainless steel weld, *Journal of Serbian Chemical Society*, Article in Press, Accepted on 24<sup>th</sup> of December, 2010

## **VI PRILOG**



### **Biografski podaci o kandidatu**

Mr Vladana N. Rajaković-Ognjanović rođena je 18.10.1975. godine u Beogradu. Posle završene VI Beogradske gimnazije, upisala je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu 1994. godine. Diplomirala je 1999. godine, sa prosečnom ocenom tokom studija 8,70 i ocenom deset na diplomskom ispitu na Katedri za Organsku hemijsku tehnologiju.

Tokom studija, u periodu od avgusta do decembra 1998, boravila je na stručnoj praksi na Institutu za hranu „Matforsk”, u Osu, u Norveškoj, gde je radila na razvoju i primeni multisenzorskog „Elektronskog nosa”, instrumenta koji se zasniva na nizu gasnih senzora i koji se koristi za analizu uzoraka hrane.

U periodu od januara 2000. do juna 2004. radila je na Elektrotehničkom institutu „Nikola Tesla“ kao istraživač-saradnik u Laboratoriji za ispitivanje elektroizolacionih materijala. Istovremeno sa poslovima na institutu, koji obuhvataju kontrolu i analizu elektroizolacionih materijala (transformatorskih ulja) intenzivno se bavi naučno-istraživačkim radom. U tom smislu, u periodu od septembra 2001. do decembra 2002. boravila je na Univerzitetu Ludvig-Maksimilijan u Minhenu, gde se bavila istraživanjima iz oblasti nanotehnologija. Učestvovala je sa saopštenjima na više naučnih skupova u zemlji i inostranstvu, objavila više naučnih radova u stručnim publikacijama, saradivala na realizaciji više naučnih i stručnih projekata iz oblasti tehnološkog razvoja i dr.

Od juna 2004. godine nalazi se u zvanju asisteta-pripravnika na Građevinskom fakultetu. U aprilu 2005. godine na istom fakultetu izabrana je u zvanje asistenta. Aktivno učestvuje u izvođenju nastave na III (računske i eksperimentalne vežbe na predmetu „Kvalitet vode“) i na I godini redovnih studija (računske vežbe na predmetu „Osnove ekološkog inženjerstva“). Trenutno je angažovana na realizaciji projekata iz oblasti tehnološkog razvoja i iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja, koja su finansirana od strane Ministarstva za nauku i tehnologiju. Autor je ili koautor većeg broja publikovanih radova, saopštenja i monografija.

U okviru svoje stručne i naučne oblasti upisala je 2000. godine poslediplomske studije na TMF-u u Beogradu (profil: Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo) i položila sve programom predviđene ispite. Magistarski rad sa temom: „Prečišćavanje zauljenih voda – destabilizovanje emulzija zamrzavanjem i mikrotalasnim zagrevanjem“ odbranila je 26.11.2004. godine na TMF-u, kod mentora prof.dr. Dejana Skale i time stekla akademski naziv magistra tehničkih nauka.

U aprilu 2006. godine prijavila je doktorsku disertaciju sa temom: „Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika“ na TMF-u, na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju pod mentorstvom prof. dr Branimira Grgura.

U decembru 2004. godine položila je stručni ispit iz oblasti tehnologije pred Komisijom Saveza inženjera i tehničara Srbije.

Kandidat govori, čita i piše engleski, služi se nemačkim i francuskim jezikom. Zahvaljujući tome može da održava intenzivnu naučnu komunikaciju.

## Objavljeni naučni radovi i saopštenja koji čine deo doktorske disertacije

Radovi objavljeni u naučnim časopisima međunarodnog značaja - M20

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu – M22

1. Rajaković-Ognjanović V., Živojinović D., Grgur B., Rajaković Lj., *Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants*, Applied Thermal Engineering Vol. 31, No. 1, 119-128, (2011), IF (2009)=1,922

Rad u međunarodnom časopisu – M23

1. Rajaković-Ognjanović V., Grgur B., *Corrosion of austenite and ferrite stainless steel weld*, Journal of the Serbian Chemical Society, (Rad prihvaćen za štampu 24.12.2010.)

Zbornici međunarodnih naučnih skupova – M30

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu – M34

1. Rajaković-Ognjanović V., Grgur B., *The impact of water quality on the corrosion of water distribution pipes*, Second Regional Symposium on Electrochemistry South-east Europe (RSE-SEE), Belgrade, Serbia, Book of Abstracts CPA-O-03, 34 (2010), ISBN 978-86-7132-043-6.
2. Rajaković Lj., Rajaković-Ognjanović V., Grgur B., *Corrosion in the Water-Steam Cycle in Thermal-Power Plants*, Euroanalysis 2009, Innsbruck, Austria, Book of abstracts P#078-B1, 74 (www.euroanalysis2009.at) (2009)
3. Rajaković-Ognjanović V., Grgur B., *Two-way interaction: the impact of water quality on the corrosion of water distribution pipes and the change of water quality from the contact with the distribution materials*, CEOCOR, Wien, Austria 2009. Book of abstracts, Paper B01 (2009).

Zbornici skupova nacionalnog značaja – M60

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini – M63

1. Rajaković-Ognjanović V., Jovanović B., Aleksić G., Rajaković Lj., *Pristup sveobuhvatnom rešavanju obrade otpadnih voda u termoenergetskim postrojenjima, primer: TE Kostolac*, Electra V, Divčibare 2008, Zbornik radova (ISBN 978-86-85013-06-5) 77-83 (2008).
2. Rajaković-Ognjanović V., Jovanović B., Milić O., Rajaković Lj., *Otpadne vode iz proizvodnje metalnog posuda primer: fabrika „Metalac“*, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 2009, Zbornik radova (ISBN -13 978-86-82931-28-7) 93-98 (2009).
3. Rajaković-Ognjanović V., Jovanović B., Lončarević-Đešnić N., Aleksić G., Rajaković Lj., *Otpadne vode termoenergetskih postrojenja primer: TE „Kostolac“*, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 2009, Zbornik radova (ISBN -13 978-86-82931-28-7) 98-103 (2009).

Saradnja sa privredom (projekti, studije i elaborati)

1. D.Ljubisavljević, Rajaković-Ognjanović V., *Izveštaj o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu plana detaljne regulacije za otvaranje i eksploataciju površinskog kopa „Veliki Crljeni”*, GF, 75 str., Beograd (2006).
2. Rajaković-Ognjanović V., Jovanović B., Aleksić G., *Prethodna studija opravdanosti sa Generalnim projektom tretmana otpadnih voda za TE Kostolac A i B*, Studija CIP-a za EPS, pod rukovodstvom Lj.Rajaković, Beograd (2009).
3. Rajaković-Ognjanović V., Lj.V.Rajaković, *Studija o proceni uticaja na životnu sredinu projekta: Predtretman tehnoloških otpadnih voda „Metalac-posuđe”* d.o.o, TMF, (2009).

## Reference

### VLADANA RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ

#### DISERTACIJE

##### **Odbranjena magistarska teza**

**Vladana N. Rajaković:** „Prečišćavanje zauljenih voda – destabilizovanje emulzija zamrzavanjem i mikrotalasnim zagrevanjem“, TMF, Beograd, 2004.

#### NASTAVNA AKTIVNOST

Kandidat je angažovan na realizaciji nastave na I i III godini redovnih studija u izvođenju računskih vežbi iz predmeta: „Osnove ekološkog inženjerstva“ i eksperimentalnih i računskih vežbi iz predmeta: „Kvalitet voda“.

#### NAUČNO-ISTRAŽIVAČKA DELATNOST

##### **Pregledni članci, poglavlja u knjigama**

1. **V. Rajaković**, Lj.Rajakovic, Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih, Hemijska Industrija, 57 (7-8) (2003) 307-317.
2. **V.N.Rajaković**, V.Pejović, K.Drakić, Komparativna analiza silikonskih i mineralnih transformatorskih ulja, Godišnji zbornik radova Elektrotehničkog instituta Nikola Tesla, Beograd (2003)

##### **Naučni radovi objavljeni**

##### **U časopisima međunarodnog značaja**

1. **V.N.Rajakovic**, S. Mintova, J. Senker, T.Bein, Synthesis and characterization of V and Ti-substituted mesoporous molecular sieves, Materials Science and Engineering C (2003) 817-821.
2. **V.N.Rajaković**, D.Skala, Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation, Journal of Separation and Purification Technology 49(2) (2006) 192-196.
3. **V.N.Rajakovic**, G. Aleksić, M. Radetić, Lj. Rajaković, Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials, Journal of Hazardous Materials, 143(1-2) (2007) 494-499.
4. **V.N.Rajakovic**, G. Aleksić, Lj. Rajaković, Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials, Journal of Hazardous Materials, 154(1-3) (2008) 558-563.
5. N.B.Issa, **V.N.Rajaković-Ognjanović**, B.M.Jovanović, Lj.V.Rajaković, Determination of Inorganic Arsenic Species in Natural Waters-Benefits of Separation and Preconcentration on Ion Exchange and Hybrid Resins, Analytica Chimica Acta, 673(2) (2010) 185-193.



6. **V.N.Rajaković-Ognjanović**, D.Z.Živojinovic, B.N.Grgur, Lj.V.Rajaković, Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants, *Applied Thermal Engineering*, 31(1) (2011) 119-128.
7. **V.N.Rajaković-Ognjanović**, B.N. Grgur B., Corrosion of austenite and ferrite stainless steel weld, *Journal of the Serbian Chemical Society*, (Rad prihvaćen za štampu 24.12.2010.)

#### U časopisima nacionalnog značaja

1. **V.Rajaković**, D.Skala, Demulzifikacija naizmeničnim hlađenjem i zagrevanjem, *Hemijska Industrija*, 58 (2004), 343-350.
2. **V.N.Rajaković**, D.Ljubisavljević, D.Skala, Fizičke metode za prečišćavanje otpadnih voda-primenjena metode naizmeničnog mržnjenja i hlađenja i mikrotalasnog zagrevanja za obradu zauljenih voda, *Vodoprivreda* 37 (2005) 71-81
3. **V.N. Rajaković**, Lj.Rajaković, Monitoring životne sredine u JP EPS Primer: JP RB Kolubara, *Energetika* 1 (2005) 20-26

#### 4. Naučna saopštenja

##### 4.1 Na međunarodnim skupovima štampana u celini

1. D.Nešković, **V.Rajaković**, Lj.Rajaković, The application of a pair of piezoelectric sensors for characterization of chemisorption filters, Hun-pra-Partec, Budapest, Hungary, Book of papers, 135-140 (2001).
2. J.Lukić, **V.Rajaković**, Impact of particles in insulating oils on working ability of power transformers, Hun-pra-Partec, Budapest, Hungary, Book of papers, 112-119 (2001).
3. **V.Rajaković**, K.Drakić, J.Lukić, A.Onjia, Đ.Janacković, The improvement of analyzing the characteristics of electrical insulating oil with the metal-in-oil analysis, 16<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2004, Prague, Czech Republic, Book of Summaries P7.81, 1932, and full paper on CD-ROM of Full Texts (2004).
4. J.Lukić, **V. Rajaković**, K.Drakić, Gas and liquid chromatographic analysis of mineral insulating oils as diagnostic tool for prediction of operating condition and life time of power transformers, 16<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2004, Prague, Czech Republic, Book of Summaries P7.201, 2083, and full paper on CD-ROM of Full Texts (2004).

##### 4.2 Na međunarodnim skupovima štampana u izvodu

1. **V. Rajaković**, D.Čičkarić, K.Trivunac, Lj.Rajaković, Chemical Sensors in Green Analytical Chemistry, Euroanalysis XII, European Conference on Analytical Chemistry, Dortmund, Germany, Book of Abstracts, P2-019, 449 (2002).

2. **V. Rajaković**, S. Mintova, J. Senker, T.Bein, Synthesis and characterization of V and Ti-substituted mesoporous molecular sieves, E-MRS, European Materials Research Society, Strasbourg, France, Book of Abstracts: A-Current trends in nanoscience-from materials to application, A/PI-17 (2003).
3. **V.Rajaković**, D. Čičkarić, D. Antonović, Lj.Rajaković, L.Zeltser, Scanning tunneling microscopy (STM) and its application in analytical chemistry, International Forum Analytics and Analysts, Voronezh-Russia, Book of abstracts I, 124 (2003).
4. **V. Rajaković**, S. Mintova, Lj.Rajaković, D. Čičkarić, D. Antonović, The removal of heavy metals from aqueous solution using modified mesoporous molecular sieves, International Forum Analytics and Analysts, Voronezh-Russia, Book of abstracts II, 532 (2003).
5. **V. Rajaković**, J. Lukić, K.Drakić, A. Onjia, Metals analysis in Insulating Oils as an Addition in Determination of the Fault Type, 4<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries on Chemical Sciences in Changing Times: Visions, Challenges and Solutions, ICOSECS 4, Book of Abstracts, Vol. I General Topics and Plenary Lectures, Belgrade, Serbia and Montenegro, GT-P 13, 47 (2004).
6. **V. Rajaković**, D.Skala, Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method and microwave radiation, Euroanalysis XIII, European Conference on Analytical Chemistry, Salamanca, Spain, Book of Abstracts, Poster Session: PS2-227 (2004).
7. Lj.Rajakovic, **V.Rajaković**, D.Čičkarić, Trace elements from coal in waste water, Euroanalysis XIII, European Conference on Analytical Chemistry, Salamanca, Spain, Book of Abstracts, Poster Session:PS2-302 (2004).
8. **V.N. Rajaković**, Heavy metal removal from wastewater by modified mesoporous materials, International Symposium Catalytic processes on advanced micro- and mesoporous materials, September 2-5, 2005, Nessebar, Bulgaria, Poster session II – Catalysis, PS II-83, Book of Abstracts, 141, (2005).
9. **V.N.Rajaković**, D. Skala, The waste water treatment - oil removal by freeze and thaw (microwave) method, Objects of the Analysis, International conference Analytical chemistry and chemical analysis (AC&CA-05), 12-18. 09. 2005, Kijev, Ukrajina.
10. Lj. Rajaković, **V. N. Rajaković-Ognjanović**, B. Grgur, Corrosion in the Water-Steam Cycle in Thermal-Power Plants, Euroanalysis 2009, Innsbruck, Austria, Book of abstracts P#078-B1, 74 (www.euroanalysis2009.at) (2009)
11. **V. N. Rajaković-Ognjanović**, B. Grgur, Two-way interaction: the impact of water quality on the corrosion of water distribution pipes and the change of water quality from the contact with the distribution materials, CEOCOR, Wien, Austria 2009. Book of abstracts, Paper B01 (2009).

12. **V.N. Rajaković-Ognjanović**, B.N. Grgur, The impact of water quality on the corrosion of water distribution pipes, Second Regional Symposium on Electrochemistry South-east Europe (RSE-SEE), Belgrade, Serbia, Book of Abstracts CPA-O-03, 34 (2010), ISBN 978-86-7132-043-6.

#### 4.3 Na skupovima nacionalnog značaja štampana u celini

1. **V.Rajaković**, D.Čičkarić, Lj.Rajaković, Mogućnost primene gasnih senzora (PQC) u kontroli kvaliteta mesa, Eko konferencija 2002, Novi Sad, 209-215, (2002).
2. D.Žarković, D.Čičkarić, **V.Rajaković**, M.Krgović, Lj.Rajaković, Konceptija sistema za prečišćavanje otpadnih voda industrije celuloze i papira, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Budva, A 59-65 (2003).
3. D.Žarković, D.Čičkarić, **V.Rajaković**, Lj.Rajaković, Priprema procesne vode u industriji celuloze i papira, IX jugoslovenski simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike sa međunarodnim učešćem, Zlatibor, Zbornik radova, 182-185 (2003).
4. D.Žarković, D.Čičkarić, **V.Rajaković**, M.Krgović, Lj.Rajaković, Prečišćavanje otpadnih voda industrije celuloze i papira, IX jugoslovenski simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike sa međunarodnim učešćem, Zlatibor, Zbornik radova, 199-204 (2003).
5. **V.Rajaković**, V.Pejović, J.Lukić, K.Drakić, A.Onjia, Analiza jedinjenja furana u izolacionim uljima, 26. Savetovanje JUKO-CIGRE, Teslić, Bosna i Hercegovina, Zbornik radova, Grupa 12-Transformatori, R 12-16 (2003).
6. **V.Rajaković**, D.Skala, Nove ideje i istraživanja kod prečišćavanja zauljenih voda, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni i čvrsti otpad, Zlatibor, Zbornik radova 68-72 (2004).
7. J.Lukić, A.Bojković, **V.Rajaković**, K.Drakić, Đ.Jovanović, D.Teslić, Dijagnostika stanja čvrste izolacije transformatora analizom 2-furfurala rastvorenog ulju, JUKO CIRED, Regionalno savetovanje o elektrodistributivnim mrežama, Herceg Novi, Zbornik radova 61-65 (2004).
8. K.Drakić, **V.Rajaković**, J.Lukić, G.Mitrović, S.Milić, M.Antić, Hemijska regeneracija transformatorskih ulja kod transformatora koji ne izdržavaju visoke vakuume, JUKO CIRED, Regionalno savetovanje o elektrodistributivnim mrežama, Herceg Novi, Zbornik radova 35-39 (2004).
9. S.Sremac, Ž.Todorović, K.Drakić, **V.Rajaković**, J.Lukić, A.Onjia, Analitičke tehnike za određivanje furana u transformatorskim uljima, Međunarodna naučno-stručna konferencija, ELECTRA III, Herceg Novi, 378-380 (2004).

10. **V.N. Rajaković**, D.Ljubisavljević, Pregled postupaka za obradu opasnog otpada, Savez građevinskih inženjera i tehničara Srbije i Crne Gore, IV naučno-stručno savetovanje Ocena stanja, održavanje i sanacija građevinskih objekata i naselja, Zlatibor 415-421 (2005).
11. **V.N.Rajaković**, N.Pavlović, N.Lončarević-Đešnjić, Lj.V.Rajaković, D.Ljubisavljević, A.Onjia, Kontrola tragova akrilamida u vodi obrađenoj poliakrilamidnim elektrolitom, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 42-48 (2005).
12. Z.Naunović, A.Perić-Grujić, **V.N.Rajaković**, Lj.V.Rajaković, Dezinfekcija vode UV zračenjem, principi i praksa, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 64-68 (2005).
13. D.Čičkarić, I.Novaković, **V.N.Rajaković**, Lj.V.Rajaković, Sprega laboratorijskih, portabl i on-line merenja u cilju kontrole kvaliteta vode, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 102-108 (2005).
14. **V.N.Rajaković**, D.Čičkarić, I.Novaković, Lj.Rajaković, Kontinualni monitoring kvaliteta vode vodotoka, 34. Konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i taštite voda VODA 2005, Kopaonik 373-379 (2005).
15. B. Jovanović, **V.N. Rajaković**, M. Milojević, N. Lončarević-Đešnjić, Lj. Rajaković, Uklanjanje arsena iz vode za piće: obrada otpadnih voda i otpadnih materijala, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Subotica 1-8 (2006).
16. B. Jovanović, A. Đukić, **V.N. Rajaković-Ognjanović**, Lj. Rajaković, Pregled savremenih metoda za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda postupkom aktivnog mulja, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Kruševac 2007, Zbornik radova (ISBN 86-82931-20-1) 15-21 (2007).
17. M. Milosavljević, **V.N. Rajaković-Ognjanović**, G. Aleksić, N. Starović, N. Lončarević-Đešnjić, Lj. Rajaković, Uticaj otpadnih voda cementara na kvalitet površinskih i podzemnih voda, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Kruševac 2007, Zbornik radova (ISBN 86-82931-20-1) 73-79 (2007).
18. **V.Rajaković-Ognjanović**, B.Jovanović, Lj.Rajaković, G.Aleksić, T. Stefanović, B.Gligorijević, S. Andrić, Prečišćavanje zauljenih otpadnih voda termoenergetskih objekata- prmer: TE Kostolac, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, 14-17 april, 2008, Vrsac, Zbornik radova 75-81 (2008).
19. M. Mihajlović, J. Lukić, **V.Rajaković-Ognjanović**, Kontrola kvaliteta otpadne vode-projekat „Osam mernih mesta” u JKP BVK, 37. konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda VODA 2008, Mataruška Banja 2008, Zbornik radova (ISBN 978-86-904241-5-5) 319-325 (2008).

20. Lj. Rajaković, B. Jovanović, **V.N. Rajaković-Ognjanović**, Otpadne vode: regulativa RS/EU, dileme i nedoumice, EKO-JUSTUS I, Pravo i životna sredina u privredi i praksi, Kopaonik 2008, Zbornik radova (ISBN 978-86-85013-05-8) 219-224 (2008).
21. **V.N. Rajaković-Ognjanović**, B. Jovanović, G. Aleksić, Lj. Rajaković, Pristup sveobuhvatnom rešavanju obrade otpadnih voda u termoenergetskim postrojenjima, primer: TE Kostolac, Electra V, Divčibare 2008, Zbornik radova (ISBN 978-86-85013-06-5) 77-83 (2008).
22. **V.N. Rajaković-Ognjanović**, B. Jovanović, O.Milić, Lj. Rajaković, Otpadne vode iz proizvodnje metalnog posuđa primer: fabrika „Metalac“, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 2009, Zbornik radova (ISBN -13 978-86-82931-28-7) 93-98 (2009).
23. **V.N. Rajaković-Ognjanović**, B. Jovanović, N. Lončarević-Dešnić, G. Aleksić, Lj. Rajaković, Otpadne vode termoenergetskih postrojenja primer: TE „Kostolac“, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 2009, Zbornik radova (ISBN -13 978-86-82931-28-7) 98-103 (2009).
24. Lj. Rajaković, B. Jovanović, **V.N. Rajaković-Ognjanović**, Uticaj otpadnih voda sa deponije TE Kostolac na životnu sredinu, Deponije pepela, šljake i jalovine u termoelektranama i rudnicima, Banja Vrujci 2009, Zbornik radova (ISBN 978-86-80809-46-5) 171-177 (2009).

## **5. Tehničke realizacije**

### **5.1 Učešće u naučnim projektima**

1. Fundamentalni projekat Ministarstva za nauku i tehnologiju pod rukovodstvom Lj.V.Rajaković, Razvoj analitičkih metoda i tehnika za kontrolu kvaliteta i analizu tragova supstanci, TMF, Beograd (2002-2005).
2. Nacionalni program uređenja, zaštite i korišćenja voda u Srbiji, projekat pod rukovodstvom S.Milenkovića: Unapređenje metodologije i modela za efikasno praćenje i upravljanje kvalitetom voda u vodotocima, broj:NPV-18A(2004-2007).
3. Fundamentalni projekat Ministarstva za nauku i tehnologiju pod rukovodstvom A.Onjia, Projekat: 142039 - Nove metode i tehnike za separaciju i specijaciju hemijskih elemenata u tragovima, organskih supstanci i radionuklida i identifikaciju njihovih izvora, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd (2005-2010)
4. Projekat integralnih i interdisciplinarnih istraživanja Ministarstva za nauku i tehnologiju, pod rukovodstvom A. Onjia, Projekat: 43009-Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd (2011-2015).

5. Projekat tehnološkog razvoja Ministarstva za nauku i tehnologiju, pod rukovodstvom D. Prodanovića, Projekat: TR 37010 "Sistemi za odvođenje kišnih voda kao deo urbane i saobraćajne infrastrukture", Građevinski fakultet, Beograd (2011-2015).

### 5.2 Međunarodni projekti

1. Međunarodni projekat pod rukovodstvom P.Jovančića: EMCO, Reduction of environmental risks, posed by Emerging Contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes, Contract number: FP6, INCO CT 2004-509188 (2004-2006).

### 5.3 Saradnja sa privredom (projekti, studije i elaborati)

1. Lj.V.Rajaković, D.Z.Čičkarić, **V.N.Rajaković** i drugi: "Korozija termoenergetskih postrojenja", Knjiga 4, TENT A, EPS/TMF, Beograd (2004)
2. Lj.V.Rajaković, D.Z.Čičkarić, **V.N.Rajaković** i drugi: "Korozija termoenergetskih postrojenja", Knjiga 5, TENT B, EPS/TMF, Beograd (2004)
3. Lj.V.Rajaković, D.Z.Čičkarić, **V.N.Rajaković** i drugi, Korozija termoenergetskih postrojenja TE-TO Zrenjanin, Knjiga 6, EPS/TMF, Beograd (2003)
4. Lj.V.Rajaković, D.Z.Čičkarić, **V.N.Rajaković** i drugi: "Korozija termoenergetskih postrojenja", Knjiga 7, EPS/TMF, Beograd (2005)
5. Lj.Rajaković, D.Čičkarić, **V.Rajaković** i drugi: "Korozija termoenergetskih postrojenja", Knjiga 4, TENT A, EPS/TMF, Beograd (2004).
6. Lj.Rajaković, D.Čičkarić, **V.Rajaković** i drugi: "Korozija termoenergetskih postrojenja", Knjiga 5, TENT B, EPS/TMF, Beograd (2004).
7. Lj.Rajaković, D.Čičkarić, **V.Rajaković** i drugi, Korozija termoenergetskih postrojenja TE-TO Zrenjanin, Knjiga 6, EPS/TMF, Beograd (2003).
8. Lj.Rajaković, D.Čičkarić, **V.Rajaković** i drugi: "Korozija termoenergetskih postrojenja", Knjiga 7, EPS/TMF, Beograd (2005).
9. Lj.Rajaković, D. Čičkarić, K.Trivunac (saradnici TMF-a), **V. Rajaković** (saradnik GF-a), G.Aleksić (saradnik CIP-a), Lj.Gradišar, LJ. Nešić, J.Jović, J.Kerečki, J.Čučković, P.Radovanović (saradnici EPS-a), Vera-Šijački (saradnici sa Mašinskog fakulteta), P.Stefanović (i saradnici iz NI Vinča): Mere i postupci za pouzdan i efikasan sistem kontrole korozionog stanja, vodeno parnog ciklusa TE i TETO EPS-a i preporuke za primenu novih tehnologija - I i II faza, Programski zadatak br. 4/99, TMF, Beograd (1999-2005).

10. Lj.Rajaković, **V.Rajaković**, D.Čičkarić, I.Novaković: Elaborat za opremanje laboratorije za monitoring životne sredine i JP Kolubara Lazarevac, Interna publikacija EPS/TMF, 283 str., Beograd (2004).
11. D.Ljubisavljević, A.Đukić, V.Jelenković, D.Kos, B.Jovanović, B.Babić, **V.Rajaković**: Generalni i idejni projekat Centralnog postrojenja za preradu otpadnih voda Vrbasa i Kule-preliminarni izveštaj o sagledavanju varijanti tehničkog rešenja, GF, 58 str., Beograd (2004).
12. D.Ljubisavljević, **V.N.Rajaković**, Izveštaj o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu plana detaljne regulacije za otvaranje i eksploataciju površinskog kopa „Veliki Crljeni”, GF, 75 str., Beograd (2006).
13. Prethodna studija opravdanosti sa Generalnim projektom tretmana otpadnih voda Obrenovca, GF, Beograd (2007).
14. Prethodna studija opravdanosti sa Generalnim projektom tretmana otpadnih voda za TE Kostolac A i B, Studija CIP-a za EPS, pod rukovodstvom Lj.Rajaković, Beograd (2009).
15. Studija o funkcionisanju Beogradske kanalizacije u neredovnim i izuzetnim okolnostima; Uprava za vode, Sekretarijat za komunalne i stambene poslove Grada Beograda, GF, (2008).
16. **V.N.Rajaković-Ognjanović**, Lj.V.Rajaković, Studija o proceni uticaja na životnu sredinu projekta: Predtretman tehnoloških otpadnih voda „Metalac-posuđe” d.o.o, TMF, (2009).

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Утицај квалитета воде на корозију челика

---

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

Београду, 22.1.2014.

Mладана Рајковић-Озђићковић



## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај квалитета воде на корозију челика

---

---

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

Младана Рајковић Огњановић