

OBRAZLOŽENJE PRIJEDLOGA TEME DOKTORSKE DISERTACIJE

Kandidat

MoE., Adnan Mujezinović, dipl. ing. el.

Radni naslov teme doktorske disertacije

MODELIRANJE SISTEMA KATODNE ZAŠTITE GALVANSKIM ANODAMA SA DINAMIČKIM NELINEARNIM POLARIZIRAJUĆIM KARAKTERISTIKAMA

Sadržaj

1. Obrazloženje teme	1
2. Pregled stanja u oblasti istraživanja	3
2.1. Osnovne jednačine	3
2.2. Analitički modeli za proračun parametara sistema katodne zaštite	5
2.3. Primjena numeričkih metoda za proračun raspodjele potencijala u sistemu katodne zaštite	7
2.3.1. Metoda konačnih razlika (FDM)	7
2.3.2. Metoda konačnih elemenata (FEM)	7
2.3.3. Metoda graničnih elemenata (BEM)	8
2.3.4. Hibridna BEM/FEM metoda	9
2.4. Vremenski ovisni procesi na elektrodnim površinama	9
3. Zadaci i ciljevi istraživanja	11
4. Metode i koraci istraživanja	11
5. Izvorni znanstveni doprinos	12
Literatura	13

1. Obrazloženje teme

Katodna zaštita se definira kao usporavanje ili potpuno spriječavanje svih vidova korozije podzemnih ili podvodnih metalnih konstrukcija. Zaštita od korozije se postiže tako što se ravnotežni (equilibrium) potencijal podzemne metalne konstrukcije pomjera na negativniju stranu (polarizira se). Polarizacija katodne površine (površine metala koji je predmet zaštite) rezultira imunitetom metalne konstrukcije prema koroziji.

Faktori, koje je potrebno uzeti u obzir prilikom analiziranja mogućih projektnih rješenja suvremenih sistema katodne zaštite, su mnogobrojni i vrlo često međusobno isključivi [1]. Potreban nivo polarizacije elektrodnih površina, kako katodne (primarno je – pomak potencijala metala od njegove ravnotežne vrijednosti) tako i anodne površine, je prvi faktor koji determinira parametre sistema zaštite. Ovakav međuelektrodni sistem je, između ostalog, uvjetovan vremenskom funkcijom promjene polarizirajućih karakteristika elektrodnih reakcija što zahtijeva njihovu analizu u 3D prostoru. Dosadašnja naučna praksa, uglavnom, zadovoljavala se analizom promjene zaštitnog potencijala na katodnoj površini u funkciji povišavanja nivoa potencijala polarizacije [2,3,4]. Mjerenja potencijala, posebno na podzemnim metalnim konstrukcijama koje nisu kvalitetno izolirane, pokazala su da je neophodno uzimati u obzir i promjenu potencijala na anodnim površinama kao funkciju protoka vremena od početka primjene sistema zaštite. Polarizirajući otpori na anodnoj odnosno katodnoj površini, vremenom postaju sve više nelinearni što na kraju rezultira sa smanjivanjem zaštitne struje u sistemu katodne zaštite odnosno snižavanje efikasnosti ovakvog sistema. Ostali faktori, čiji se utjecaji reflektiraju na struju polarizacije a samim tim i na intenzitet korozije su specifični električni otpor elektrolita (utjecaj na intenzitet ionske struje u elektrolitu), ohmski otpor u kabelskoj instalaciji sistema zaštite kao i geometrija šticeenog objekta koja je najčešće kompleksna i po svojoj prirodi složena, što dodatno komplicira proračune prilikom projektiranja sistema katodne zaštite [4, 5].

Metalni cjevovodi (vodovodi, gasovodi, naftovodi, metalni plaševi kabela, itd.) spadaju u najraširenije podzemne metalne instalacije koje su podložne utjecajima svih vidova korozije. Zato, realizacija adekvatne elektrokemijske zaštite ovih podzemnih metalnih instalacija, predstavlja jednu od osnovnih preokupacija u rješavanju njihove pouzdanosti [6].

Ekonomski aspekti korozije podzemnih metalnih struktura predstavljaju svakako jedan od najznačajnijih aspekata zaštite od korozije. Poslijednja opsežna istraživanja koja su provedena u SAD-u u periodu od 1999 – 2001. godine pokazala su da godišnji troškovi zbog razarajućeg djelovanja korozije metala iznose oko 276 milijardi USA dolara što je oko 3.2 % državnog nacionalnog dohotka. Studije provedene u Japanu i zemljama Europske zajednice pokazuju da su troškovi izazvani korozijom u nivou od 4,2 – 4,5 % nacionalnog dohotka [7, 8]. Prethodno prezentirani podaci su nepotpuni jer u obzir ne uzimaju indirektna posljedice izazvane korozijom kao što su fizičke nesreće, ugrožavanje zdravlja ljudi, ekološke katastrofe, gubitke u proizvodnji i dr. Također, smatra se da gotovo 20% svjetske proizvodnje metalurgije (proizvodnja metala iz njihovih ruda) godišnje radi samo da bi nadoknadili gubitak metala izgubljenog u procesu korozije [9].

Pored navedenog, podzemne metalne instalacije kao što su naftovodi i plinovodi su od strateškog značaja za svaku zemlju. Stoga, opsežna istraživanja u području zaštite podzemnih metalnih cjevovoda od korozije, nemaju samo ekonomski nego naučni značaj i šire.

Dosadašnja istraživanja su pokazala de se najveći procent šteta zbog korozije može spriječiti upotrebom suvremenih tehnologija zaštite. Metal se može zaštititi od korozije primjenom različitih metoda. Međutim, jedna od najefikasnijih metoda zaštite jeste primjena sistema katodne zaštite u kombinaciji sa pasivnom zaštitom (omotači od bitumena, polietilena, itd)

[1,2,3,4,5,6,9]. Cijena instaliranja sistema katodne zaštite iznosi između 0.1% - 1 % od ukupne investicione vrijednosti objekta koji se štiti u ovisnosti o tome da li je i čime štićeni objekt izoliran.

Primjena sistema katodne zaštite na podzemne metalne cjevovode rezultira produžavanjem njihovog životnog vijeka za 10 do 25 godina, ovisno od odabranog rješenja. Može se reći da ne postoji niti jedna potpuna zaštita od korozije. Stoga je veoma bitno pratiti ispravnost i funkcionalnost primijenjenog sistema katodne zaštite mjerenjem zaštitnih parametara i odgovarajućih parametara štićenih objekata tijekom eksploatacije. Uzimajući u obzir dužine metalnih cjevovoda (obično se instaliraju na većim prostorima ili dužinama - npr. cjevovod za vodoopskrbu područja uz Mediteran Republike Libije - Great Man - Made River je dug cca. 2,820 km ili transkontinentalni gasovodi za opskrbu Evrope prirodnim plinom iz Azije, itd.) jasno je da se radi o veoma skupim i dugotrajnim mjerenjima.

Cilj ove disertacije jeste da se preko teoretskih i eksperimentalnih istraživanja definira primjenljivi matematski model za proračun parametara sistema katodne zaštite sa galvanskim anodama koji je primjenljiv za zaštitu armiranobetonskih cjevovoda, koji u obzir uzima nelinearne vremenski promjenljive (dinamičke) polarizirajuće karakteristike elektrodnih površina.

2. Pregled stanja u oblasti istraživanja

Uporedo sa porastom broja podzemnih metalnih konstrukcija i sistema, rastao je i interes za razvojem odgovarajuće zaštite od korozionih procesa. Kako je već prethodno rečeno, katodna zaštita kao komplementarna pasivnoj zaštiti je dokazano najefikasniji vid zaštite ovakvih sistema od korozije.

Za određivanje relevantnih parametara sistema katodne zaštite armiranobetonskih podzemnih cjevovoda koriste se modeli bazirani na određivanju raspodjele potencijala na elektrodnim površinama [10, 11, 12]. Do danas je razvijen veliki broj analitičkih i modela baziranih na numeričkim metodama koje se koriste za proračune u primjeni katodne zaštite.

2.1. Osnovne jednačine

Svrha modeliranja sistema katodne zaštite jeste dobijanje rezultata vrijednosti električnog potencijala i gustoće zaštitne struje u bilo kojoj točki u elektrolitu (obično je to veliki broj točaka) i na elektrodnim površinama [9, 10, 11]. Proračun raspodjele potencijala u elektrolitu svodi se na rješavanje Laplaceove parcijalne diferencijalne jednačine:

$$\nabla(\gamma \nabla \varphi) = 0, \quad (2.1)$$

gdje je φ električni potencijal, γ je specifična provodnost elektrolita u kojem je sistem smješten. Ohmovim zakonom se može pisati da je:

$$j = -\gamma \nabla \varphi. \quad (2.2)$$

Može se zaključiti da su, prema jednačini (2.2), ekvipotencijalne linije i linije gustoće struje međusobno ortogonalne.

Elektrokemijski sistem čine elektrolit i dvije ili više elektrodnih površina između kojih teče struja koja je rezultat reakcija na elektrodnim površinama [6, 9, 10]. Sistem ima, u principu, dva neovisna domena a to su elektrolit, koji se smatra dobrim homogenim provodnikom ionske struje i električni dvosloj elektrodnih površina.

Tada Laplasova jednačina glasi:

$$\nabla^2 \varphi_e = 0, \quad (2.3)$$

gdje je φ_e razlika potencijala na interfeisu elektroda/elektrolit, koja je definirana slijedećim izrazom [10, 11, 12, 13]:

$$\varphi_e = \varphi_m - \eta, \quad (2.4)$$

gdje je φ_m potencijal metala, i η prenapon, koji je određen gustoćom struje razmjene j_e sa elektrolitom čija je funkcionalna ovisnost definirana kao:

$$\eta = f(j_e), \quad (2.5)$$

gdje je j_e – gustoća struje na elektrodnim površinama.

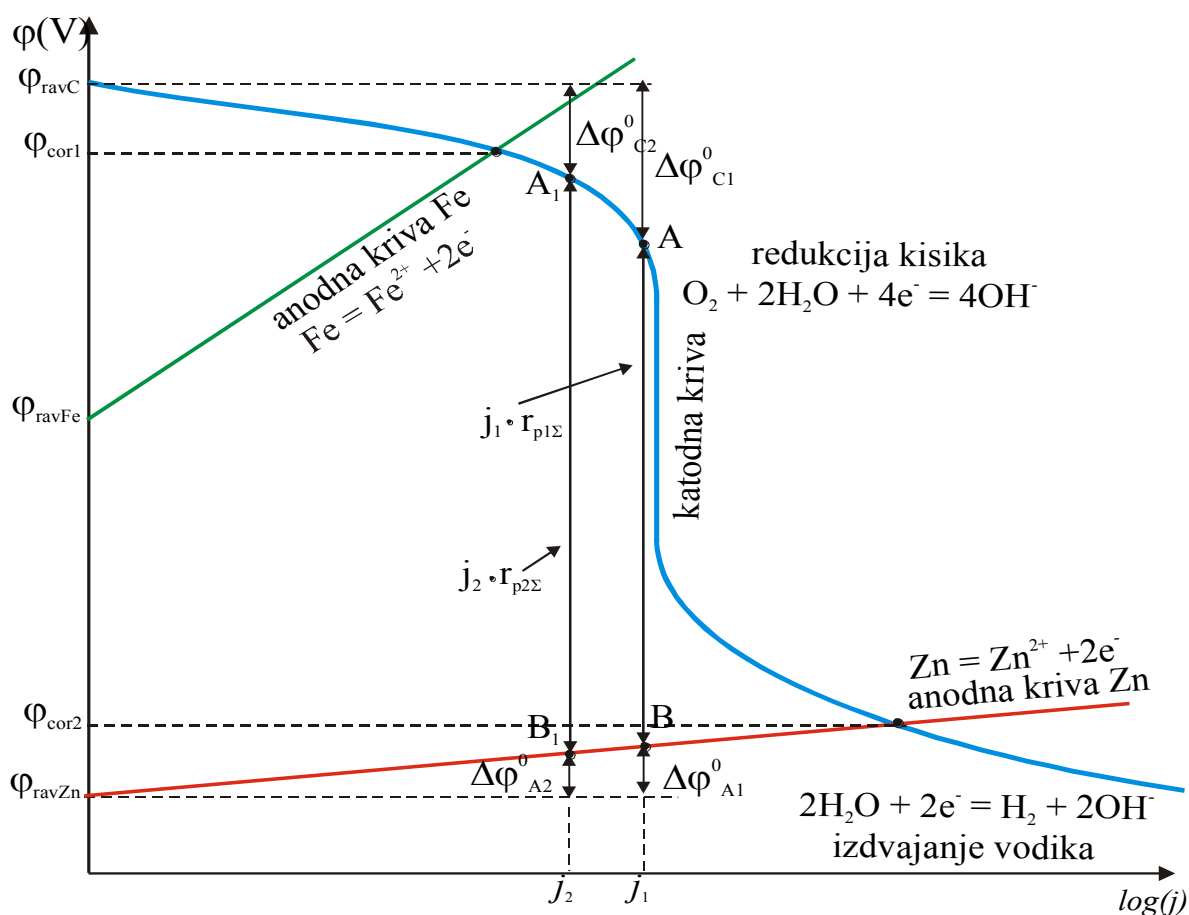
Korektan proračun raspodjele zaštitnog potencijala i gustoće zaštitne struje podrazumjeva definiranje odgovarajućih graničnih uvjeta na cjelokupnoj granici proračunskog domena. Granični uvjeti u sistemu katodne zaštite najčešće se definiraju preko analitičkih izraza za funkcionalne odnose između gustoće zaštitne struje i potencijala na elektrodnim površinama [13, 14, 15]. Uspostavljanje graničnih uvjeta na elektrodnim površinama u sistemima katodne zaštite temelji se na fizikalnim i analitičkim definiranjem elektrokemijskih mehanizama elektrodnih reakcija. Ukupna anodna i katodna gustoća struje je rezultat elektrokemijskih reakcija koje se istovremeno odvijaju na površinama elektroda. Parcijalne elektrokemijske reakcije koje se istovremeno odvijaju na katodnoj površini su otapanje metala, redukcija kisika i izdvajanje vodika. Na anodnim površinama dominantna je reakcija redukcije kisika. Stoga se granični uvjeti na elektrodnim površinama mogu predstaviti slijedećim analitičkim relacijama [16]:

$$j_K = j_{0Fe} \cdot 10^{\frac{\varphi_m - \varphi_e - \varphi_{Fe}}{\beta_{Fe}}} - j_{\lim, O_2} \cdot \left(1 + 10^{\frac{\varphi_m - \varphi_e - \varphi_{O_2}}{\beta_{O_2}}} \right)^{-1} - j_{0H_2} \cdot 10^{\frac{-(\varphi_m - \varphi_e - \varphi_{H_2})}{\beta_{H_2}}} \quad (2.6)$$

$$j_A = j_{\lim, O_2} \cdot \left(10^{\frac{\varphi_m - \varphi_e - \varphi_{corA}}{\beta_A}} - 1 \right) \quad (2.7)$$

gdje je j_K – ukupna gustoća struje na katodnoj površini, j_A – ukupna gustoća struje na anodnoj površini, j_{0Fe} – jedinična gustoća struje koja odgovara reakciji otapanja metala, j_{lim,O_2} – granična vrijednost gustoće struje redukcije kisika, j_{0,H_2} – gustoća struje koja odgovara reakciji izdvajanje vodika, φ_{Fe} , φ_{O_2} , φ_{H_2} , φ_{corA} – korozioni potencijal za odgovarajuće reakcije, respektivno, β_{Fe} , β_{O_2} , β_{H_2} , β_A – Tafelovi koeficijenti.

Granični uvjeti na katodnim površinama se grafički mogu predstaviti kao $\varphi = f(j)$, kako je to prikazano na slici 2.1. Ovaj dijagram predstavlja volt – ampersku karakteristiku sistema katodne zaštite ili polarizirajući dijagram sistema.



Slika 2.1. Grafički prikaz nelinearnog polarizirajućeg dijagrama galvanskog elementa cink/čelik

Sa polarizirajućeg dijagrama jasno se vidi da su granični uvjeti na elektrodnim površinama nelinearni.

2.2. Analitički modeli za proračun parametara sistema katodne zaštite

Analitički modeli koji se koriste za projektiranje sistema katodne zaštite mogu se podijeliti u dva modela. Jedan model se temelji na osnovnim principima elektrotehnike [2, 17] - Ohmov zakon i Kirchoffovi zakoni. U takvim modelima anodni nizovi i cjevovodi se predstavljaju

odgovarajućim istosmjernim naponskim izvorima i aktivnim otporima, dok se otpor tla i otpor spojnih vodova predstavljaju odgovarajućim aktivnim otporima. Ovaj model je jednostavan i imajući u vidu činjenicu da se koriste samo osnovni principi elektrotehnike čine ga veoma jednostavnim za proračune. S druge strane, ovaj tip modela ima veliki broj nedostataka koji se ogledaju u činjenici da je sa predstavljanjem elektroda aktivnim otporom proračunata gustoća zaštitne struje u svim točkama površine elektroda konstantna, što predstavlja grubu aproksimaciju kod dugačkih cjevovoda. Također, polarizirajući efekti u sistemu katodne zaštite ne mogu biti uzeti u obzir jednostavnim elementima kao što su linearni aktivni otpornici. Dodavanjem nelinearnog otpora, koji predstavlja polarizirajući otpor elektroda, može se poboljšati prethodni model [18].

Međutim, određivanje vrijednosti ovog otpora moguće je samo za linearizirane polarizirajuće karakteristike što ovaj model čini neprihvatljivim za moderne sisteme katodne zaštite.

Druga kategorija analitičkih proračuna zasniva se na proračunavanju stacionarnog strujnog polja rješavanjem Laplaceove parcijalne diferencijalne jednačine analitičkim postupcima kao što su separacija varijabli, dobijanje rješenja u obliku beskonačnih redova, metoda superpozicije, metoda konformnog preslikavanja, itd. Primjena ovakvog pristupa ograničena je na jednostavnije geometrije sa visokim stupnjem simetrije kao što je katodna zaštita unutarnjih stjenki bunara uz pretpostavku da je radna točka sistema katodne zaštite na linearnom djelu polarizirajuće karakteristike [10, 19].

Analitički model predložen u [20] zasnovan je na rješavanju Laplaceove parcijalne diferencijalne jednačine u formi Furierovog reda za proračun raspodjele potencijala na površini vanjske stjenke cjevovoda za slučaj sistema katodne zaštite sa nametnutom strujom i sa anodama koje su paralelne štićenom cjevovodu cijelom dužinom. Također, i u ovom modelu pretpostavljena je linearna ovisnost potencijala o gustoći zaštitne struje. Ovakav pristup osim što daje približne rezultate, zbog pretpostavke da je raspodjela gustoće zaštitne struje na katodnoj površini homogena, također, ima ograničenu primjenu zbog razmatrane geometrije anodnog niza.

Za geometrijski kompleksne strukture, kao što su magistralni čelični cjevovodi, može se primijeniti analitički proračun raspodjele polja koji se bazira na integralnim jednačinama koje predstavljaju partikularna rješenja Poissonove parcijalne diferencijalne jednačine za odgovarajuće komponente [6, 21]. Ukupna vrijednost potencijala u nekoj točki na površini štićenog objekta, određuje se primjenom principa superpozicije dvaju komponenti:

- a) prva komponenta koja predstavlja sumu potencijala koju stvaraju točkasti izvori (anodna uzemljenja), i potencijal koga stvaraju induktivna opterećenja na cjevovodu koji se nalazi u domenu polja točkastog strujnog izvora,
- b) druga komponenta predstavlja učešće potencijala uslijed postojanja zone drenaže na cjevovodu.

Nedostatak prethodnog modela je u tome što se anodni nizovi tretiraju kao točkasti izvori struje, što predstavlja veoma grubu aproksimaciju posebno kod sistema katodne zaštite

galvanskim anodama koje odlikuje veliki broj anodnih nizova na relativno malim međusobnim udaljenostima. Također, ovaj model ne uzima u obzir ni međusobnu interakciju anodnih nizova. U ranijim primjenama ovaj model se najčešće koristio za proračun sistema katodne zaštite sa nametnutom strujom kada su udaljenosti između anodnih uzemljenja velike (reda kilometara), te sistema zaštite sa relativno velikom dužinom zaštitne zone. Danas se izbjegava primjena ovakvih modela zbog toga što u obzir ne uzimaju realne polarizirajuće efekte na elektrodnim površinama.

2.3. Primjena numeričkih metoda za proračun raspodjele potencijala u sistemu katodne zaštite

2.3.1. Metoda konačnih razlika (FDM)

U ranim sedamdesetim godinama prošlog stoljeća za rješavanje problema raspodjele potencijala i gustoće zaštitne struje korištena je metoda konačnih razlika (eng. Finite Diferrent Method) [22]. Ova metoda zahtijeva diskretizaciju cijelokupnog domena sa mrežom elemenata. Rješenja se nalaze u čvorištima mreže. Iako se primjenom ove metode dobijaju rezultati sa zadovoljavajućom točnošću danas se veoma rijetko, gotovo nikako ne koristi prilikom modeliranja realnih sistema katodne zaštite zbog potrebe za diskretizacijom cijelokupnog domena. Nedostaci, koji su ovu metodu eliminirali iz ovog područja, su veliko vrijeme potrebno za proračun ako je riječ o kompleksnim strukturama koje je neophodno modelirati u 3D prostoru (što je velikom broju praktičnih slučajeva najčešće potrebno) zbog veoma velikog broja čvorova u kojima je potrebno vršiti proračun. Ova metoda se danas primjenjuje isključivo samo kod proračuna raspodjele potencijala i gustoće zaštitne struje sistema katodne zaštite sa jednostavnom geometrijom.

2.3.2. Metoda konačnih elemenata (FEM)

Metoda konačnih elementa (eng. Finite Element Method) predstavlja jednu od najčešće korištenih numeričkih metoda u znanosti i inženjerstvu. Karakterizira je robusnost, modularnost i multidisciplinarnost. Kod metode konačnih elemenata cijelokupni domen od interesa se dijeli na volumne elemente konačnih dimenzija. Za svaki konačni element piše se skup algebarskih jednačina čijim se rješavanjem dobija raspodjela polja unutar svakog konačnog elementa. Za razliku od metode konačnih diferencija, metoda konačnih elemenata je algoritmična i relativno jednostavna za programirati za opće jednačine polja [10, 11]. Kao i kod modeliranja većine inženjerskih problema, metoda konačnih elemenata je našla primjenu u oblasti katodne zaštite kod modeliranja jednostavnih laboratorijskih elektrodnih sistema ili primjene sistema katodne zaštite objekata čije su dimenzije elektroda približno jednake i postavljene u elektrolit ograničenih dimenzija [23, 24]. Međutim, ova metoda nije pogodna za modeliranje sistema katodne zaštite podzemnih cjevovoda zbog potrebe za diskretizacijom cijelokupnog domena (elektrolita) koji se razmatra kao polubeskonačan domen i zbog velike razlike u dimenzijama poddomena (elektrolit kao beskonačan poddomen i npr. debljina stjenke cjevovoda koja iznosi svega nekoliko centimetara). To rezultira velikim brojem konačnih elemenata a samim tim i velikim matričnim sistemima.

2.3.3. Metoda graničnih elemenata (BEM)

Jedna od najefikasnijih metoda za rješavanje problema u oblasti katodne zaštite je metoda graničnih elemenata (eng. Boundary Element Method). Osnovna prednost ovog metoda je što se zahtijeva diskretizacija samo na granici razmatranog domena i nema potrebe za diskretizacijom beskonačnih granica [16, 25]. Za modeliranje sistema katodne zaštite podzemnih cjevovoda metodom graničnih elemenata potrebno je Laplaceovu jednačinu koja vrijedi za razmatrani domen (elektrolit) transformirati u integralnu jednačinu koja tretira samo granične površine (površine anoda i katode). Diskretizacija ove jednačine kao i primjena graničnih uvjeta dovodi do formiranja sistema algebarskih jednačina kojeg je potrebno riješiti. Kod nelinearnih graničnih uvjeta, kao što je to slučaj u primjeni katodne zaštite, algebarski sistem jednačina je nelinearan, te je za njegovo rješavanje potrebno koristiti iterativne metode kao što je Newton – Raphsonova metoda [26, 27, 28, 29].

Kao najpogodnija metoda za proračun parametara sistema katodne zaštite podzemnih čeličnih cjevovoda, ova metoda je tijekom posljednja dva desetljeća unapređivana kroz hibridizaciju sa drugim matematskim metodama i kao takva korištena za specializirane proračune u primjeni sistema katodne zaštite. U nastavku su navedene samo neke interesantne aplikacije ovakvih tipova metoda za specijalizirane proračune u primjeni sistema katodne zaštite.

- Za određivanje optimane izlazne struje i lokacije anodnih nizova u sistemima katodne zaštite nametnutom strujom podzemnih cjevovoda i oplata brodova mnogi autori su koristili hibridnu metodu zasnovanu na metodi graničnih elemenata za proračun raspodjele potencijala i optimizacione metode kao što su gradijentna metoda, Gauss – Newtonov metoda [30], metoda simuliranog kaljenja [31] ili kombinacije optimizacionih metoda [32] za proračune optimalne lokacije i izlazne struje.
- Za proračun pada napona na delaminacijskom regionu na cjevovodu za slučaj postojanja zaštitnog omotača korištenjem kombinirane 1D – 2D metode graničnih elemenata. Prethodno pomenuti model u obzir uzima i ionski tok struje unutar delaminacionog regiona. U prezentiranom modelu, područje oštećenja izolacije cjevovoda kao i delaminacioni region u radiusu od tri centimetra modeliran je 2D BEM metodom dok je ostali delaminacioni region koji je viši od tri centimetra modeliran 1D BEM metodom [33, 34].
- Za interpretaciju rezultata mjerenja ON potencijala (mjereni potencijal na površini zemlje iznad cjevovoda u toku rada sistema katodne zaštite), OFF potencijala (mjereni potencijal na površini zemlje iznad cjevovoda kada je sistema katodne zaštite isključen) i gustoće zaštitne struje, u cilju ustanovljavanja stanja prevlaka i procjene postojanja i veličine defekata u prevlaci, koji je zasnovan na metodi graničnih elemenata i nelinearnoj regresionoj analizi. Zbog robusnosti modela elektrodne površine diskretizirane su cilindričnim graničnim elementima, polarizirajuća kriva anode predstavljena je linearno, dok je za katodnu površinu korištena linearizirana polarizirajuća karakteristika [35, 36].

2.3.4. Hibridna BEM/FEM metoda

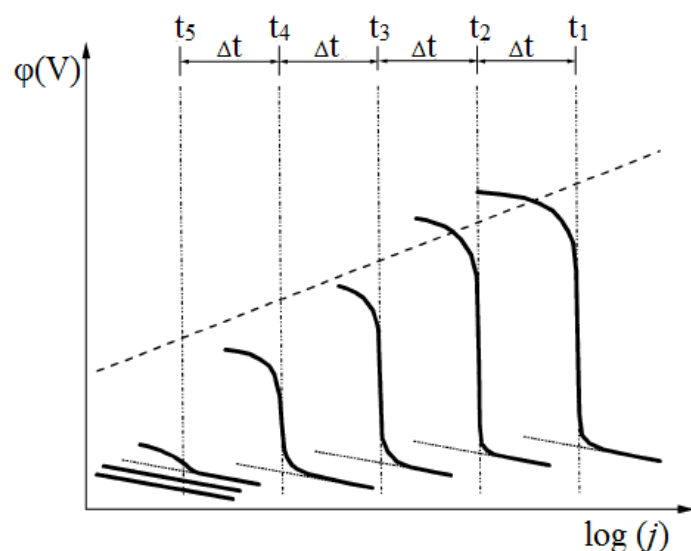
Iako je metoda graničnih elemenata jedna od najčešće korištenih metoda za modeliranje sistema katodne zaštite, ona ne daje zadovoljavajuće rezultate za slučaj veoma dugih elektrodnih površina kao što su dugi cjevovodi. Razlog tome leži u činjenici što ova metoda tretira granične površine kao ekvipotencijalne tj. ne uzima u obzir promjenu potencijala na elektrodnim površinama. Za prevazilaženje ovog problema predlaže se primjena hibridne BEM/FEM metode [9, 10]. Metoda graničnih elemenata pogodna je za rješavanje stacionarnih strujnih polja u beskonačnim i polubeskonačnim domenima, tako da je ona pogodna za proračun potencijala u samom elektrolitu. S druge strane, metoda konačnih elemenata pogodna je za rješavanje stacionarnih strujnih polja ograničenih domena, pa se ona primjenjuje za proračune unutar elektroda. Potencijal na granici elektrolit – elektroda proračunava se primjenom hibridne BEM/FEM metode, iterativnim postupcima [9, 10, 37, 38, 39, 40].

Hibridnu BEM/FEM metodu karakteriše visoka točnost rezultata u usporedbi s ostalim metodama. Najveći nedostaci ove metode jesu veliko vrijeme potrebno za proračun (u usporedbi sa metodom graničnih elemenata) i veoma kompleksna implementacija.

2.4. Vremenski ovisni procesi na elektrodnim površinama

Fizikalni, kemijski i biološki fenomeni koji se javljaju na elektrodnim površinama u elektrolitu su veoma kompleksni, te su kao takvi predmet istraživanja u istraživačkim centrima širom svijeta. Veličine koje imaju značajan utjecaj na ove fenomene su potencijal, gustoća struje, vrijeme, temperatura, hemijske karakteristike, itd. Stoga, stupanj redukcije kisika i izdvajanja vodika na katodnoj površini u elektrolitu se ne može izraziti pomoću jednostavnog odnosa između potencijala i gustoće struje, kako je dato izrazom (2.6). Stupanj redukcije kisika i izdvajanja vodika je u velikoj mjeri utjecan svojstvima karbonatnih naslaga koje se nakupljaju na katodnoj površini kao posljedica rada sistema katodne zaštite. Ove naslage, koje su u biti električki izolacioni materijal, smanjuju zahtjev za strujom u funkciji vremena. Upravo ovo je razlog zašto dolazi do promjene polarizirajućih karakteristika u funkciji vremena.

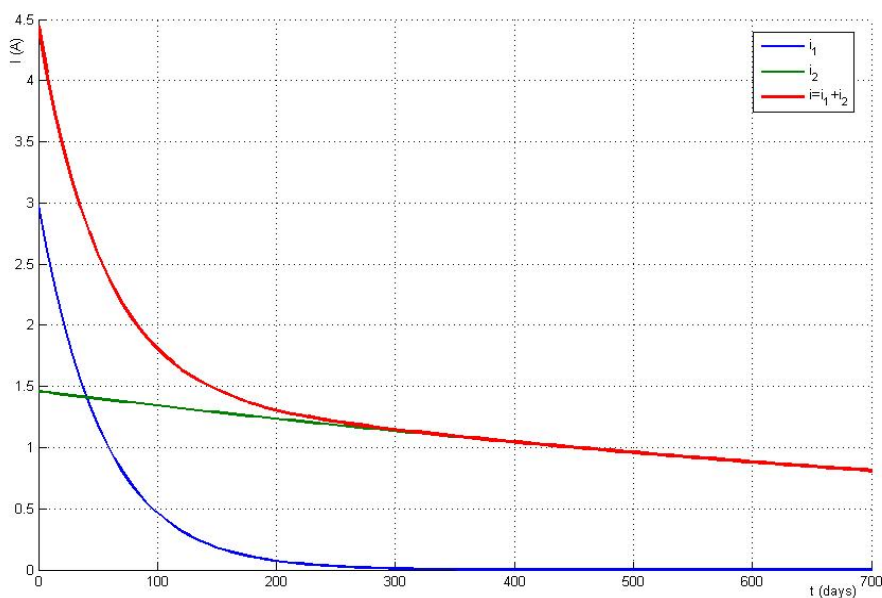
Za korektno modeliranje sistema katodne zaštite, u obzir je potrebno uzeti promjene polarizirajućih karakteristika koje se događaju na katodnoj površini. Shematski prikaz promjene polarizirajućih karakteristika na katodnoj površini u funkciji vremena (dinamičke polarizirajuće karakteristike na katodnoj površini), prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Dinamičke nelinearne polarizirajuće krive na katodnoj površini

Gotovo sva dosadašnja istraživanja, koja su se bavila dinamičkim polarizirajućim karakteristikama, pretpostavljaju da do promjene polarizirajuće karakteristike dolazi samo na katodnim površinama, dok se smatra da su polarizirajuće karakteristike anodnih površina vremenski neovisne [41, 42, 43, 44, 45].

Eksperimentalnim putem je utvrđeno da je izlazna struja, a samim tim i gustoća struje galvanskih anoda, ovisna o vremenu do trenutka potpune polarizacije štice objekta [9, 46, 47]. Na slici 2.3. prikazana je funkcionalna ovisnost izlazne struje galvanskih anoda o vremenu do trenutka potpune polarizacije štice objekta.



Slika 2.3. Funkcionalna ovisnost izlazne struje o vremenu galvanskih anoda

Kada je u pitanju vremenska promjena polarizirajućih karakteristika anodnih nizova u funkciji vremena, kako prije tako i nakon potpune polarizacije štice objekta, u dostupnoj literaturi nema nikakvih informacija o njenoj promjeni što onemogućuje konstruiranje modela sistema katodne zaštite sa potpunim dinamičkim polarizirajućim karakteristikama.

3. Zadaci i ciljevi istraživanja

Osnovni cilj predložene doktorske disertacije jeste razvoj novog matematskog modela za proračun raspodjele potencijala i gustoće zaštitne struje u sistemu katodne zaštite galvanskim anodama sa potpunim dinamičkim nelinearnim graničnim uvjetima.

Ovaj cilj će se realizirati kroz dva zadatka. Prvi zadatak jeste definirati realan model sa odgovarajućim karakteristikama polarizirajućih krivih na obje elektrodne površine. Imajući u vidu da se do sada nije ozbiljnije razmatrala polarizirajuća kriva anodne površine (do sada se uzimala, uglavnom, kao linearna bez funkcionalne ovisnosti o vremenu) u ovom istraživanju, kako teoretskom tako i eksperimentalnom, bit će posebno stavljen akcent na polarizirajuće karakteristike anodne površine. Polazna pretpostavka jeste da postoji funkcionalna ovisnost gustoće zaštitne struje (od vremena) koju daje anodna površina te da se mijenjaju njene polarizirajuće karakteristike tijekom vremena eksploatacije.

Drugi zadatak jeste implementacija razvijenog numeričkog modela sa korištenjem potpunih funkcionalnih ovisnosti elektrodnih površina. Taj model će biti općeprihvatljiv kod suvremenih istraživanja u oblasti primjene elektrokemijske zaštite. Bit će dati proračuni u trodimenzionalnom sistemu koji će garantirati i dobijanje odgovarajućih realnih rezultata.

Kao potvrda razvijenog matematskog modela bit će provedena eksperimentalna istraživanja kako u laboratorijskim uvjetima tako i terenska mjerenja na konkretnom objektu koji je štice sistemom katodne zaštite galvanskim anodama od cinka.

4. Metode i koraci istraživanja

U predloženoj doktorskoj disertaciji težište istraživanja će biti numerički proračuni i mjerenja svih parametara elektrokemijskog sistema tijekom njegove eksploatacije u odgovarajućim realnim uvjetima. Nelinearne karakteristike elektrodnih površina, u dosadašnjoj praksi, su osnovni uvjet nastanka relativno velikih grešaka kod proračuna parametara ovih sistema. Stoga, kod pravljenja vlastite metodologije istraživanja prema zadacima i ciljevima istraživanja te pravljenja plana istraživanja, u središtu interesa bit će polarizacioni procesi i promjena njihovih karakteristika tijekom vremena sa valorizacijom svih utjecajnih faktora.

Tijekom izrade doktorske disertacije planirano je provesti slijedeća istraživanja:

- odgovarajuća laboratorijska istraživanja koja će biti provedena na galvanskom elementu cink/čelik za slučaj elektrolitičkih otopina različitog kemijskog sastava i različitih električkih značajki (polarizacijska mjerenja u troelektrodnom sistemu koji se sastoji od anode, katode i referentne elektrode);
- odgovarajuća terenska ispitivanja na konkretnom objektu koji je štićen sistemom katodne zaštite galvanskim anodama od cinka (mjerenje ON i OFF potencijala štićenog objekta i mjerenje izlazne struje iz galvanskih anoda);
- matematska obrada eksperimentanih rezultata sa ciljem konstruiranja dinamičkih nelinearnih graničnih uvjeta (statistička obrada mjerenih rezultata, analiza grešaka mjerenja, regresiona analiza);
- proračun raspodjele potencijala u elektrolitu i na elektrodnim površinama, kao i proračun gustoće zaštitne struje (numerički proračun sa grafičkom interpretacijom rezultata u 3D prostoru);
- verifikacija rezultata proračuna raspodjele gustoće zaštitne struje i potencijala sa eksperimentalno dobivenim vrijednostima.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja bit će matematski obrađeni te će se na osnovu njih konstruisati dinamički nelinearni granični uvjeti. Ovako konstruisani granični uvjeti bit će iskorišteni kao ulazni parametri za numeričke proračune raspodjele potencijala i gustoće zaštitne struje u vremenskim trenucima od interesa. Ovo će biti urađeno kao eventualna korekcija za poboljšanje prethodno provedenog proračuna sa pretpostavljenim zadatim ulaznim podacima.

5. Očekivani znanstveni doprinos disertacije

Očekivani znanstveni doprinosi predložene teme doktorske disertacije su:

- Razvoj matematskog modela funkcionalne ovisnosti promjene zaštitnog potencijala (gustoće struje) u sistemu katodne zaštite galvanskim anodama koji se temelji na regresionim metodama za konstruiranje nelinearnih dinamičkih graničnih uvjeta na elektrodama. Ovaj model treba da uključi funkcionalne ovisnosti promjene zaštitnih potencijala u toku vremena eksploatacije i promjene nivoa polarizacije kako objekta koji se štiti tako i galvanskih anoda.
- Definiranje matematskog modela za proračun raspodjele potencijala kao i gustoće zaštitne struje sistema katodne zaštite galvanskim anodama, koji će se bazirati na BEM ili hibridnoj BEM-FEM metodi koja uzima u obzir promjenu polarizirajućih karakteristika elektroda tijekom vremena. Također, zbog nelinearnosti dinamičkih graničnih uvjeta na elektrodnim površinama, koristiće se Newton – Raphsonova metoda u kombinaciji sa odabranom metodom za proračun gustoće zaštitne struje i raspodjele potencijala u vremenu.

Predloženi model će se razvijati u MATLAB softverskom okruženju.

Ovakav pristup modeliranju sistema katodne zaštite bi u znatnoj mjeri doprinio smanjenju grešaka proračuna izazvanih zanemarivanjem vremenskih promjena polarizirajućih parametara elektrodnih površina.

Literatura

- [1] L. Lazzari, P. Pedferri, „Cathodic Protection, Polipress“, Milano, 1st edition, 2006.
- [2] J. H. Morgan „Cathodic Protection Design“ NACE, International, Houston, TX, 1993.
- [3] V. Cicek „Cathodic protection: Industrial solutions for protection against corrosion“, Wiley, 2013.
- [4] A. W. Peabody „Control of pipeline corrosion“, Second edition, NACE, Houston, TX, 2001.
- [5] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz „Handbook of cathodic corrosion protection“, Gulf Publishing Company, Houston, TX, 1997.
- [6] A. Muharemović „Doprinos analizi uticaja polarizacionih efekata u optimizaciji i dimenzionisanju sistema katodne zaštite“, Doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Sarajevu, Sarajevo 1988.
- [7] G. H. Koch, M. P.H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani & J.H. Payer „Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States“, PUBLICATION No. FHWA-RD-01-156, NACE International, 2002.
- [8] “Cost of Corrosion to exceed \$1 Trillion in the United States in 2012-G2MT Labs-The Future of Materials Conditions Assessment,” <http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/>.
- [9] I. Turković „Prilog proučavanju utjecaja nelinearne raspodjele napona i struje na optimizaciju zaštitnih dužina u domenu katodne zaštite“, Doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Sarajevu, Sarajevo 2010.
- [10] D. P. Riemer "Modeling cathodic protection for pipeline networks", PhD Theses, University of Florida, USA, Florida, 2000.
- [11] R. A. Adey, P. Y. Hang „Computer simulation as an aid to corrosion control and reduction“, NACE Corrosion 99, USA San Antonio, 1999.
- [12] K. Amaya „Mathematical modeling for corrosion analysis“, Corrosion and Boundary Element Methods, Advances in Boundary Elements, Vol. 12., pp. 1-12., 2006.
- [13] A. Muharemović, I. Turković, A. Muharemović, S. Tašaković, A. Mujezinović „Calculation methods of cathodic protection system parameters with vertical anode zinc strings“, 20TH International expert meeting, Power Engineering, Slovenia, Maribor 2011.
- [14] A. B. Peratta, J. M. W. Baynham, R. A. Adey „Computational modeling of cathodic protection systems for pipelines in multi-layer soil“, Electrochemical Process Simulation III, 2009.
- [15] J. F. Fan, S. N. R. Pakalapati, T. V. Nguyen, R. E. White, R. B. Griffin "Mathematical Modeling of Cathodic Protection Using the Boundary Element Method with a Nonlinear Polarization Curve", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 139., No.7., pp. 1932-1936., 1992.

- [16] A. Mujezinović, A. Muharemović, I. Turković, A. Muharemović "Calculation of the Protective Current Density Distribution of a Cathodic Protection System with Galvanic Anodes in Terms of Double-layer Electrolyte", 34TH International conference on Boundary Elements Method and Other Reduction Methods, BEM/MRM, Croatia, Split, 2012.
- [17] R. A. Corbett „Cathodic protection as an equivalent electrical circuit“, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. IA-21, No. 6, November/December 1985.
- [18] L. I. Freiman „On the Insulation Resistance of an Underground Pipeline Polarization Component and Total Resistance“, Protection of Metals, Vol. 37., No. 3, pp. 268 – 279., 2001.
- [19] S. Martinez, I. Štern „A mathematical model for the internal cathodic protection of cylindrical structures by wire anodes“, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30., No. 9., pp. 1053-1060., 2000.
- [20] J. Newman „Cathodic Protection with Parallel Cylinders“, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 138., No. 12., pp. 3554 –3560., Decembar 1991.
- [21] В . Н. Остапенко, Л. Н. Ягупольская, В. В. Лукович, И. Н. Кохановский, Е. В. Егоров, Ю. А. Кузьменко, Ю. Г. Калькутин, „Электрохимическая защита трубопроводов от коррозии“, Kiev 1988.
- [22] J. P. Sale „The evolution of anode configuration for the internal cathodic protection of the pipes“, Conference on Corrosion and Protection of Pipes and Pipelines.
- [23] M. Masud, M. Arita, L. E. Ju, K. Hanada, H. Minagawa, K. Kawamata, „The Application of FEM to Cathodic Corrosion Protection of Steel Reinforcement in Concrete“, Materials transactions, Vol. 45., No.12., pp. 3349-3355., 2004.
- [24] E. Kurgan, A. Wantuch „Impressed cathodic protection of underground structures“, Przegląd Elektrotechniczny, Vol. 87., No. 5., pp. 96-99., 2011.
- [25] S. Martinez „Evaluation of the Uniform Current Density Assumption in Cathodic Protection System with Close Anode to Cathode Arrangement“, Materials and Corrosion, Vol. 61., No. 4., pp. 338-342., 2010.
- [26] E. Chisholm, L. J. Gray, G. E. Giles „Solution of Nonlinear Polarization Boundary Conditions“, Electronic Journal of Boundary Elements, Vol. 1., No. .3., pp. 418 – 438., 2007.
- [27] A. B. Peratta, J. M. W. Baynham, R. A. Adey, J. Vittonato „Advances in Cathodic Protection Modeling of Deep Well Casing in Multi – Layered Media“, NACE International Conference & Expo, CORROSION, USA, Georgia, Atlanta, 2009.
- [28] V. G. DeGiorgi „Corrosion basics and Computer Modeling“, Industrial applications of the boundary element method, Computational Mechanics, pp. 47 – 79., 1993.
- [29] W. Sun „Optimal control of impressed cathodic protection systems in ship building“, Applied mathematical modelling, Vol. 20., No. 11., pp. 823-828., November 1996.
- [30] H. Y. Hang, R. A. Adey „Design optimisation of ship ICCP systems“, 21ST International Conference on Boundary Element, 1999.
- [31] S. Aoki, K. Amaya „Optimization of cathodic protection system by BEM“, Engineering Analysis With Boundary Elements Vol. 19., No. 2., January 1997.

- [32] K. N. Allahar, M. E. Orazem, „On the extension of CP models to address cathodic protection under a delaminated coating“, *Journal on Corrosion Science*, Elsevier, Vol. 51., No. 5., pp. 962 – 970., 2009.
- [33] K. N. Allahar „Mathematical modeling of disbonded coating and cathodic delamination systems“, PhD Theses, University of Florida, USA, Florida, 2003.
- [34] C. Qiu „Model for interpretation of pipeline survey data“, PhD Theses, University of Florida, USA, Florida, 2003.
- [35] C. Qiu, M. E. Orazem „A weighted nonlinear regression-based inverse model for interpretation of pipeline survey data“, *Electrochimica Acta*, Vol. 49., No. 22., pp. 3965–3975., March 2004.
- [36] A. B. Peratta, J. M.W. Baynham, R. A. Adey „A computational approach for assessing coating performance in cathodically protected transmission pipelines“, *NACE International Conference & Expo, CORROSION*, USA, Georgia, Atlanta, 2009.
- [37] D. P. Riemer, M. E. Orazem „Modeling coating flaws with non-linear polarization curves for long pipelines“, *Corrosion and Boundary Element Methods, Advances in Boundary Elements*, Vol. 12., pp. 225-259., 2006.
- [38] A. Muharemović, H. Zildžo, I. Turković, H. Matoruga „Modeling of Protection Current/Potential Distribution in Cathodic Protection Systems with a Galvanic Anode by Using the Cupled BEM/FEM Method“, *Journal of Energy*, Croatia, Vol. 58., No. 6., pp. 496 – 517., 2009.
- [39] A. Muharemović, H. Zildžo, N. Behlilović, I. Turković „Numerical model for calculation of parameters of cathodic protection system with galvanic anodes“, *XXII International Symposium on Information, Communication and Automation Technologies (ICAT)*, IEEE, Sarajevo, 2009.
- [40] C. Liu, A. Shankar, M. E. Orazem, D. P. Riemer „Numerical simulations for cathodic protection of pipelines“, *Underground pipeline corrosion, Detection, analysis and prevention*, Edited by M. E. Orazem, Woodhead Publishing, 2014.
- [41] J. A. F. Santiago, J. C. F. Telles „On Boundary Elements for Simulation of Cathodic Protection System with Dynamic Polarization Curves“, *International journal for numerical methods in engineering*, Vol. 40., No. 14., pp. 2611-2627., 1997.
- [42] J. A. F. Santiago, J. C. F. Telles „A solution technique for cathodic protection system with dynamic boundary conditions by the boundary element method“ *Advances in engineering software*, Vol. 30., No. 9., pp. 663-671., 1999.
- [43] S. L. Carson, M. E. Orazem „Time – dependent polarization behaviour of pipeline grade steel in low ionic strength environments“, *Journal of applied electrochemistry* Vol. 29., No. 6., pp. 707-721., 1999.
- [44] C. Li, M. Du, J. Sun, Y. Li, F. Liu „Finite Element Modeling of Cathodic Protection of Pipelines under Simulating Thermocline Environment in Deep Water Using a Dynamic Boundary Conditions“, *Corrosion Science*, Vol. 52., No. 3., pp. 678-687., 2010.
- [45] K. Nisancioglu, M. E. Orazem „Application of Potential Theory in Cathodic Protection“, *ECS Transactions*, Vol. 16., No. 13., pp. 47-57., 2008.
- [46] A. Muharemović, N. Behlilović, I. Turković, A. Muharemović „Functional relationship between cathodic protection current/potential and duration of system

deployment in desert conditions“, *Advances in Engineering Software*, Vol. 42., No. 6., pp. 359-367., 2011.

- [47] A. Muharemović, I. Turković, S. Bišanović „Functional relationship between cathodic protection current/potential and duration of system deployment in desert conditions“, *Electrocor*, Bologna, 2009.