Synthesis : : Materials : : Corrosion : : Environment : : Energy

XVIII YuCorr

Analyse : : Discover : : Coat : : Green : : Protect : : Save : : Sustain

April 12-15, 2016, Tara Mountain, Serbia

Ovaj kompakt disk (CD) sadrži elektronsku Knjigu radova
(u pdf formatu) prezenovanih u okviru
Međunarodne konferencije **XVIII YuCorr**

U knjizi su **plavom bojom** obeleženi aktivni linkovi ka pojedinim njenim delovima, iz Sadržaja do naznačenih stranica.

U vrhu svake strane nalaze se prečice ka **Impresumu** i **Sadržaju** knjige, ka **Indexu** autora,
kao i opcijama za štampanje (**Print**),
zatvaranje dokumanta, odnosno izlaz iz knjige (**Exit**),
i za povratak na ovu stranicu (**Intro**)

Pored toga na disku se nalazi i elektronska kopija
Programa i Knjige izvoda radova prezentovanih na Konferenciji.
Možete joj pristupiti klikom **OVDE**

This CD contains Proceedings
(single pdf file) from
International Conference **XVIII YuCorr**

One can navigate easily through the book contents by a single click on the appropriate links in Contents (**showed in blue**)

All contents of the Proceeding can be accessed through following shortcuts existing at the top of each page:
Impresum (Impress of the Proceedings), **Contents**,
Index (Author Index), **Print** (Print manager),
Exit (which closes the CD) and **Intro** (which leads to this page).

CD contains also a copy of
Programme and Book of Abstracts, which can be accessed
by clicking **HERE**.

Autori snose punu odgovornost za sadržaj, originalnost, jezik i gramatičku korektnost sopstvenih radova.

MEĐUNARODNA KONFERENCIJA

INTERNATIONAL CONFERENCE

STECIŠTE NAUKE I PRAKSE U OBLASTIMA KOROZIJE, ZAŠTITE MATERIJALA I ŽIVOTNE SREDINE

MEETING POINT OF THE SCIENCE AND PRACTICE IN THE FIELDS OF CORROSION, MATERIALS AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

KNJIGA RADOVA

PROCEEDINGS

Pod pokroviteljstvom

Under the auspicies of the

MINISTARSTVO PROSVETE, NAUKE I TEHNOLOŠKOG RAZVOJA REPUBLIKE SRBIJE

MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT OF THE REPUBLIC OF SERBIA

April 12-15, 2016 : : Tara Mountain, Serbia

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

620.193/.197(082)(0.034.2)
621.793/.795(082)(0.034.2)
667.6(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

МЕЂУНАРОДНА конференција YuCorr (18 ; 2016 ; Тара)
Stecište nauke i prakse u oblastima korozije, zaštite materijala i životne sredine [Elektronski izvor] : knjiga radova = Meeting point of the science and practice in the fields of corrosion, materials and environmental protection : proceedings / XVIII YuCorr [Jugoslovenska korozija] Međunarodna konferencija = XVIII YuCorr international conference, April 12-15, 2016, Tara ; [organizatori Udruženje inženjera Srbije za koroziju i zaštitu materijala ... [et al.] = [organized by] Serbian Society of corrosion and materials protection ... [et al.] ; urednici, editors Miomir Pavlović, Aleksandar Dekanski, Miroslav Pavlović. - Beograd : Udruženje inženjera Srbije za koroziju i zaštitu materijala, 2016 (Beograd : Foto futura). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tiraž 200. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-82343-24-0
1. Удружење инжењера Србије за корозију и заштиту материјала (Београд) a) Премази, антикорозиони - Зборници b) Превлаке, антикорозионе – Зборници c) Антикорозиона заштита - Зборници d) Животна средина - Заштита - Зборници
COBISS.SR-ID 222560780

XVIII YUCORR – Međunarodna konferencija | *International Conference*

IZDAVAČ |PUBLISHED BY
UDRUŽENJE INŽENJERA SRBIJE ZA KORZIJU I ZAŠTITU MATERIJALA (UISKOZAM),
SERBIAN SOCIETY OF CORROSION AND MATERIALS PROTECTION (UISKOZAM)
Kneza Miloša 7a/II, 11000 Beograd, Srebija, tel/fax: +381 11 3230 028, office@sitzam.org.rs; www.sitzam.org.rs

ZA IZDAVAČA | FOR PUBLISHER: *Prof. dr MIOMIR PAVLOVIĆ, predsednik UISKOZAM*

NAUČNI ODBOR | *SCIENTIFIC COMMITEE*: *Prof. dr M. Pavlović, Serbia – President*
Prof. dr Đ. Vaštag, Serbia; Prof. dr D. Vuksanović, Montenegro; Prof. dr D. Čamovska, Macedonia;
Prof. dr M. Antonijević, Serbia; Prof. dr M. Jotanović, Bosnia and Herzegovina; Prof. dr S. Stopić, Germany;
Prof. dr R. Zejnilović, Montenegro; Prof. dr V. Alar, Croatia; Dr N. Nikolić, Serbia; Dr I. Krastev, Bulgaria;
Prof. dr J. Bajat, Serbia; Doc. dr M. Gvozdenović, Serbia; Prof. dr S. Hadži Jordanov, Macedonia;
Prof. dr R. Fuchs Godec, Slovenia; Dr R. Jeftić-Mučibabić, Serbia; Dr T. Vidaković-Koch, Germany;
Dr V. Panić, Serbia; Dr M. Stojanović, Serbia; Dr V. Pavelkić, Serbia; Prof. dr D. Jevtić, Serbia
Dr F. Kokalj, Slovenia; Prof. dr I. Juranić, Serbia; Prof. dr M. Gligorić, Bosnia and Herzegovina
Dr B. Bobić, Serbia; Prof. dr A. Kowal, Poland; Prof. dr M. Tomić, Bosnia and Herzegovina

ORGANIZACIONI ODBOR | *ORGANIZING COMMITEE*: *Dr Vladimir Panić – president*
Prof. dr Miomir Pavlović; Jelena Slepčević, B.Sc.; Dr Nebojša Nikolić; Dr Vesna Cvetković;
Doc. dr Milica Gvozdenović; Zagorka Bešić, B.Sc.; Gordana Miljević, B.Sc.; Miomirka Anđić, B.Sc.
Prof. dr Branko Đukić; Dr Miodrag Stojanović; Prof. dr Dragica Jevtić; Dr Aleksandar Dekanski
Dr Miroslav Pavlović; Gavrilo Šekularac, M.Sc.; Milica Košević, M.Sc.

Milja Božić – secretary; Lela Mladenović – secretary

UREDNICI | *EDITORS:* *Prof. dr Miomir Pavlović, Dr Aleksandar Dekanski, Dr Miroslav Pavlović*

OBLAST | *SCIENTIFIC AREA:* KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA / *CORROSION AND MATERIALS PROTECTION*

KOMPJUTERSKA OBRADA I SLOG | *PAGE LAYOUT:* *Dr Aleksandar Dekanski*

ŠTAMPA | *PRINTING:* *FOTO FUTURA, Beograd; E-mail: karadzici@open.telekom.rs*

TIRAŽ | *CIRCULATION:* *200 primeraka / copies*

ISBN 978-86-82343-24-0

ORGANIZATORI XVII YUCORR-a
XVII YUCORR IS ORGANIZED BY

UDRUŽENJE INŽENJERA SRBIJE ZA KOROZIJU I ZAŠTITU MATERIJALA

Serbian Society of Corrosion and Materials Protection

INSTITUT ZA HEMIJU, TEHNOLOGIJU I METALURGIJU, UNIVERZITET U BEOGRADU

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE

Union of Engineers and Tehnicians of Serbia, Belgrade

INŽENJERSKA AKADEMIJA SRBIJE

Engineering Academy of Serbia

INŽENJERSKA KOMORA SRBIJE

Serbian Chamber of Engineers

XVIII YUCORR JE FINANSIJSKI POMOGLO
XVIII YUCORR IS ORGANIZED UNDER THE AUSPICIES OF THE

MINISTARSTVO PROSVETE, NAUKE I TEHNOLOŠKOG RAZVOJA REPUBLIKE SRBIJE

MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT OF THE REPUBLIC OF SERBIA

SPONZORI | *SPONSORS*

MI-METALNA INDUSTRIJA, Beograd

KRAFTPOWERCON, Sweden

JP EPS, OGRANAK DRINSKO-LIMSKE HE, Bajina Bašta

INŽENJERSKA KOMORA SRBIJE, Beograd

INSTITUT ZA PREVENTIVU, Novi Sad

HELIOS SRBIJA, a.d., Gornji Milanovac

SZR GALVA, Kragujevac

UNIPROMET d.o.o., Čačak

TEHNIKA KB, Beograd

ALFATERM d.o.o., Čačak

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE, Beograd

CONTENTS | *SADRŽAJ*

PLENARNA PREDAVANJA | *PLENARY LECTURES* ____ **1**

Prednosti i nedostaci primene biofilmova u inženjerstvu zaštite životne sredine
Benefits and disadvantages of biofilms applications in environmental engineering
Dragan Povrenović, Milena Knežević, Natalija Zdravković ____ **2**

Biokompatibilnost dentalnih legura
Biocompability of dental alloys
Vesna M. Maksimović, Aleksandra D. Čairović, Milovan M. Stoiljković ____ **11**

Bezbednost hrane u Srbiji
Food Safety in Serbia
Pavle Jovanov, Marijana Sakač, Slobodan Gadžurić, Milica Pojić, Mladenka Pestorić, Bojana Šarić, Jovana Kos ____ **22**

Uticaj proizvodnih parametara na koroziono ponašanje belog lima
The influence of production parameters on the corrosion behavior tin plate
Dragan V. Tošković, Miloš B. Rajković ____ **23**

Uticaj metalurškog stanja i legirajućih elemenata na korozione i mehaničke osobine nekih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura
Influence of metallurgical state and alloying elements on the corrosion and mechanical properties of the Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si and Al-Fe-Si Base alloys
Kemal Delijić, Boštjan Markoli, Iztok Naglič, Dragan Radonjić, Farzet Bikić ____ **41**

PREDAVANJA PO POZIVU | *INVITED LECTURES* ____ **54**

Korozija kompozita sa metalnom osnovom
Corrosion of metal matrix composites
Biljana M. Bobić ____ **55**

Uklanjanje arsena, mangana i gvožđa iz voda za piće mikrolegiranom keramikom i peskom
Arsenic, manganese and iron removal from drinking water by microalloyed ceramics and sand
Vesna S. Cvetković ____ **65**

USMENA SAOPŠTENJA | *ORAL PRESENTATIONS* ____ **73**

Monitoring kvaliteta vazduha na području grada Bijeljina
Monitoring of air qalitu of the city of Bijeljina
Božidarka Arsenović, Dijana Đurić, Neđo Đurić, Miodrag Senić ____ **74**

Elektrohemijsko taloženje Zn-Mn legure iz rastvora na bazi eutektičke smeše holin hlorid-urea
The electrochemical deposition of Zn-Mn alloy from choline chloride-urea deep eutectic solvent
Mihael Bučko, Jelena B. Bajat ____ **80**

Primena zelenih tehnologija u procesu nanošenja cink prevlaka
The application of green technology in the process of zinc coating
Olivera Pešić, Marija Krljar, Jadranka Jelenić ____ **86**

Atmospheric corrosion of sterling silver and antitarnish alloys
M. Ranitović, Ž. Kamberović, S. P. Dimitrijević, M. Korać, S. B. Dimitrijević ____ **94**

Uloga tipskog uređaja u procesu prečišćavanja otpadnih voda i njegov uticaj na životnu sredinu
Role of standard unit in the process of wastewater treatment and it's impact on the environment
Dragan Radonjić, Darko Vuksanović, Jelena Šćepanović, Refik Zejnilović **100**

Ab initio *study of graphene interaction with O_2, O and O^-*
Dragana Vasić Anićijević, Ivana Perović, Slađana Maslovara, Milica Marčeta Kaninski, Zoran Laušević **108**

Frost resistance of fiber reinforced cement mortars with expanded clay aggregate
Tijana Vojnović Ćalić, Dragica Jevtić **112**

Izrada izvještaja o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu prostornog plana opštine
Creating of report on strategic assessment of environmental impacts of the municipal spatial plan
Slobodan Bunić, Obrenija Kalamanda, Dragana Đurica, Borislav Malinović, Aleksandar Stojaković, Slaven Filipović **119**

Energetski aspekt primene međuproizvoda prerade šećerne repe u fermentativnim procesima
Energy consumption in application of intermediate products of sugar beet processing in fermentative processes
Rada Jevtić-Mučibabić, Zoltan Zavargo, Nebojša Ilić, Bojana Filipčev, Olivera Šimurina, Jasmina Živković, Tatjana Kuljanin **125**

Ekstrakt žalfije kao inhibitor korozije bakra u 3 % NaCl
Sage extract as inhibitor of copper corrosion in 3 % NaCl
M. G. Riđošić, M. V. Tomić, R. Fuchs-Godec, M. M. Pavlović, M. G. Pavlović, V. M. Mićić **132**

Ispitivanje i sanacija naftovoda na naftovodu JP "Transnafta" Dunav – Novi Sad – Pančevo
Examination and pipe-line recovery of the oil pipeline JP "Transnafta" Dunav – Novi Sad – Pančevo
Željko Krivačević, Dejan Grgić, Saša Stojanović, Aleksandar Pešić **141**

Čestice nalik paučini kao novi tip olovnih čestica formiran procesima elektrohemijskog taloženja
Cobweb-like particles as novel type of particles formed by lead electrodeposition
N. D. Nikolić, S. I. Stevanović, E. R. Ivanović, G. Branković, M. G. Pavlović **172**

Mogućnost inhibicije korozije bakra u kiseloj sredini primenom odabrane jonske tečnosti
Possibility of inhibition of copper corrosion in acidic solution using selected ionic liquids
Đenđi Vaštag, Jelena Nakomčić, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić **173**

Uticaj elektrohemijski formiranog polipirola na fotooksidativnu stabilnost bakar sulfida
The influence of electrochemically synthetized polypyrrole on fotooxidation stability of copper sulfide
Marija Janačković, Milica Gvozdenović, Branimir Jugović, Jasmina Stevanović, Branimir Grgur **174**

Uvođenje reciklažnih procesa u sistem upravljanja otpadom u Republici Srpskoj
Introduction of process recycling in system of waste management in the Republic of Srpska
Veljko Đukić, Biljana Đukić **175**

POSTERSKA SAOPŠTENJA | *POSTER PRESENTATIONS* **175**

Uticaj ekološki prihvatljivih polimernih matrica na električnu provodnost kompozita
Influence of ecologically acceptable polymer matrices on electrical conductivity of composites
Zoran Janković, Ljiljana Rudić Mikić, Marija Pavlović, Anto Gajić, Milana Zarić, Olga Grujić, Miroslav Pavlović **177**

Određivanje nivoa emisija i imisija produkata sagorijevanja i PM10 čestica tokom rada kamenoloma, drobiličnog postrojenja i betonjerke
Determination of level emission and imission of combustion products and PM10 particles during quarry, crushing plant and concrete plants
Darko Vuksanović, Dragan Radonjić, Jelena Šćepanović, Refik Zejnilović **184**

Obnovljivi izvori energije i potencijal gravitacione turbine
Renewable energy and potential gravitational turbines
Irma Dervišević, Vladan Ćosović, Almin Dervišević **193**

Ispitivanje efikasnosti organskih inhibitora na koroziono ponašanje legura sistema Al-si u vodenom rastvoru NaCl
Examination of organic inhibitors efficiency on the corrosion behavior of Al-Si alloys in aqueous solution NaCl
Jelena Šćepanović, Veselinka Grudić, Dragan Radonjić, Darko Vuksanović **202**

Formiranje Nb taloga na staklastom ugljeniku iz hloroaluminatnog rastopa
Formation of Nb deposit on vitrius carbon from chloroaluminate melts
Nataša M. Vukićević, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, Jovan N. Jovićević **207**

Uloga transfer stanica u upravljanju otpadom i njen uticaj na kvalitet životne sredine
Role of transfer station in waste management and its impact on environmental quality
Refik Zejnilović, Darko Vuksanović, Dragan Radonjić, Jelena Šćepanović **209**

Sistem upravljanja otpadom u Republici Srpskoj sa posebnim osvrtom na upravljanje opasnim otpadom
System of waste management in the Republic of Srpska with special reference to hazardous waste management
Božidarka Arsenović, Ana Mičić, Boško Ivanović **218**

Corrosion and microstructural analysis of CuAlNi shape memory alloy in 0.9 % NaCl solution before and after heat treatment
I. Ivanić, S. Kožuh, L. Vrsalović, S. Gudić, B. Kosec, I. Anžel, M. Gojić **226**

*Honeybees (*Apis mellifera*) as bioindicators of metal pollution around thermal power plant "Kostolac"*
Nenad Zarić, Konstantin Ilijević, Ljubiša Stanisavljević, Ivan Gržetić **234**

Metal pollution and health
Nenad Zarić, Konstantin Ilijević, Ljubiša Stanisavljević, Ivan Gržetić **239**

Influence of the α-tocopherol on the long-term stability of hydrophobic coatings within acid media
Regina Fuchs-Godec, Miomir G. Pavlović, M. V. Tomić **243**

The inhibitive effect of anionic polyelectrolyte on the corrosive performance of brass within acid rain solution
Regina Fuchs-Godec **248**

Strukturiranje poliuretanskih nanokompozita za specijalne namene
Structuring of advanced polyurethane nanocomposites for special purposes
Tamara Erceg, Jelena Pavličević, Vladan Mićić, Zoran Bjelović, Vojislav Aleksić, Ivan Ristić, Jaroslava Budinski-Simendić **256**

Impedance spectroscopy and dielectric thermal analysis for polymer characterization
Aleksandra Porjazoska Kujundziski, Dragica Chamovska, Toma Grchev **262**

Sinteza polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina
The synthesis of polymer materials based on renewable resorces
Dejan Kojić, Radmila Radičević, Tamara Erceg, Milovan Jotanović, Vesna Teofilović, Ljiljana Tanasić, Nevena Vukić **267**

Interactions in materials with saturated and unsaturated molecules
Milana M. Zarić, Marijana R. Pantović, Olga Radulović, Vesna Pavelkić, Branko Bugarski, Mirjana Kijevčanin **277**

Električna provodnost PMMA kompozita punjenih bakarnim prahom
Electrical conductivity of PMMA composites filled with copper powder
Marijana Pantović, Anto Gajić, Jasmina Stevanović, Vaso Bojanić, Nebojša Nikolić, Miroslav Pavlović, Miomir Pavlović **283**

Korelacije između različitih načina određivanja količine prirodnog organskog materijala (POM) u vodi sa posebnim osvrtom na odnos između izmerene apsorbance po metodi $UV_{253,7}$ i određivanja totalnog organskog ugljenika (TOC)
Correlations between different ways of determining the amount of natural organic matter (NOM) in water with a special focus on the relationship between the absorbance measured by the method $UV_{253,7}$ and determining the total organic carbon (TOC)
Ivan Krstić, Gordana Krstić-Đorđević **290**

Uloga životne sredine u širenju infektivnih bolesti
The role of environment in infective diseases spreading
Safet Muratović, Emina Muratović, Zoran Kričković **294**

Utjecaj rastvora za vlaženje na koroziju mašinskih delova na ofset mašinama
Dragiša Obradović, Dragan Obradović **300**

Genetski modifikovani organizmi (GMO) stvarnost savremenog društva
Genetically modified organisms (GMO) reality of modern societies
Veljko Đukić, Esad Jakupović **307**

Prilog eksperimentalnom istraživanju kod karakteristične abrazivne elektrohemijske obrade
Contribution to the experimental study of a characteristic abrasive electrochemical processing
Vladan Mićić, Branko Pejović, Milorad Tomić, Stefan Pavlović **313**

Zaštita betonskih površina u agresivnoj sredini elekrolize bakra
Protection of concrete surfaces in aggressive environments of copper electrolysis plant
Zoran Avramović, Aca Živić, Tihomir Milošević **321**

Procena pouzdanosti cevovoda oštećenih korozijom
Reliability assessment of pipeline damaged by corrosion
Ž. Šarkoćević, B. Medjo, M. Rakin, M. Mišić, B. Stojčetović, M. Arsić **327**

Održavanje rastvora za odmašćivanje kao preduslov za povećanje kapaciteta i smanjenje troškova u pogonu za toplo cinkovanje
Slavica Jaćimović **336**

Jedan model za određivanje karakterističnih parametara kod spaljivanja medicinskog otpada
One model for determining characteristic parameters incineration of medical waste
Branko Pejović, Miladin Gligorić, Milorad Tomić, Vladan Mićić, Aleksandar Došić **343**

Karakterizacija elektrohemijski istaloženih prevlaka trojne legure ZnNiCo iz sulfatnog elektrolita
Characterization of electrochemical deposited coating ternary alloy ZnNiCo from sulphate electrolyte
S. Mićin **358**

Praćenje i načini uklanjanja štetnih gasova koji se emituju iz objekata Beogradske kanalizacije
Monitoring and removal of harmful gases that are being issued from Belgrade sewage facilities
Nataša Lukić, Miroslava Vučković ____ **371**

Desulfatizacija fosforne kiseline dodatkom fosfata
Desulphation of phosphoric acid with addition of phosphates
Miloš B. Rajković, Miodrag Ristić, Dragan Tošković, Nemanja Tošković, Danijela Rajić ____ **376**

Tribocorrosion - corrosion in the presence of mechanical loading
Fatima Zivic, Nenad Grujovic, Varun Sharma, Luka Bukvic ____ **388**

Management activities during testing vehicles with upgrades
Radomir Janjić, Blaža Stojanović, Milan Bukvić, Snežana Mališić ____ **398**

Management documented informations during testing vehicles with upgrades
Radomir Janjić, Nenko Brkljač, Blaža Stojanović, Milan Bukvić ____ **401**

Problems of production, use and recycling of motor vehicles
Radomir Janjić, Milan Bukvić, Blaža Stojanović ____ **405**

Elektrohemijsko taloženje trojne legure Zn-Ni-Co iz sulfatnog rastvora
The electrochemical deposition of ternary Zn-Ni-Co alloy on steel from sulfate plating bath
Milorad Tomić, Milica Gvozdenović, M. G. Riđošić, Jelena B. Bajat, M. G. Pavlović ____ **412**

Intra-hospital infections in relation to use of disinfectants and antiseptics in selected health institutions in Republic of Macedonia
Biljana Gjorgjeska, Sofija Petkovska ____ **417**

Karakteristike slojevite strukture cinka dobijene elektrohemijskim taloženjem iz alkalnih elektrolita
Characteristics of layer-like structure of zinc obtained by the electrodeposition from the alkaline electrolyte
M. R. Pantović, S. I. Stevanović, G. Branković, M. G. Pavlović, J. S. Stevanović, N. D. Nikolić ____ **418**

A new potentiometric solid state sensor, based on carbon nanotubes, for anionic surfactant determination in industrial materials and effluents
Nikola Sakač, Milan Sak-Bosnar, Maja Karnaš, Marija Jozanović ____ **420**

Elektrokatalitička svojstva u reakcijama izdvajanja kiseonika i hlora i stabilnost titanijumskih anoda sa RuO_2/TiO_2 prevlakama dobijenih ultrazvučnom sprej pirolizom u elektrostatičkom polju
Electrocatalytical properties in the chlorine and oxygen evolution reactions and stability of titanium anodes with RuO_2/TiO_2 coating obtained by ultrasonic spray pyrolysis synthesis in an electrostatic field
Milica Košević, Srećko Stopić, Bernd Friedrich, Jasmina Stevanović, Vesna Pavelkić, Sanja Krstić, Vladimir Panić ____ **421**

Anticorrosion protection and steel works on vessels under repair
Maksim Zloković ____ *422*

Kvalitet visokoproteinske kaše za doručak sa izolatima sojinih proteina
Quality of high-protein porridge for breakfast with soy protein isolate
Olivera Šimurina, Aleksandra Mišan, Bojana Filipčev, Rada Jevtić-Mučibabić, Ivan Milovanović __ 428

INDEKS AUTORA | *AUTHOR INDEX* ____ **432**

S P O N Z O R I | *S P O N S O R S* ____ **435**

PLENARNA PREDAVANJA

PLENARY LECTURES

Prednosti i nedostaci primene biofilmova u inženjerstvu zaštite životne sredine

Benefits and disadvantages of biofilms applications in environmental engineering

Dragan Povrenović, Milena Knežević, Natalija Zdravković*

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd
*Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade
**Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoseva 12, Belgrade*

Izvod

U inženjerstvu zaštite životne sredine koriste se i ispituju različiti tipovi reaktora kao i njihove modifikacije, sa ciljem postizanja što veće efikasnosti izdvajanja zagađujućih materija. Reaktori sa fontanskim i fontansko-fluidizovanim slojem do sada nisu našli svoju široku praktičnu primenu, i pored toga što se u njima mogu ostvariti intezivni kontakti između faza. Razlog je, pre svega, u složenosti veze fluidomehaničkih karakteristika sistema sa fenomenima prenosa koji se odvijaju između faza. Novija istraživanja na eksperimentalnom nivou, uz korišćenje biofilmova, pokazuju prednosti ovih sistema u poređenju sa klasičnim načinom izvođenja procesa, bioloških transformacija zagađenja, posebno u domenu tretmana otpadnih voda. Eksperimentalna istraživanja obavljenim u ovom radu, u procesu uklanjanja azotnog zagađenja iz otpadne vode u 2D polukoloni sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi, pokazuju da se ovakvi sistemi mogu uspešno primeniti u praksi.

Ključne reči: otpadne vode, fontanski sloj, fontansko-fluidizovani sloj, centralna cev, aerobni i anaerobni tretman

Abstract

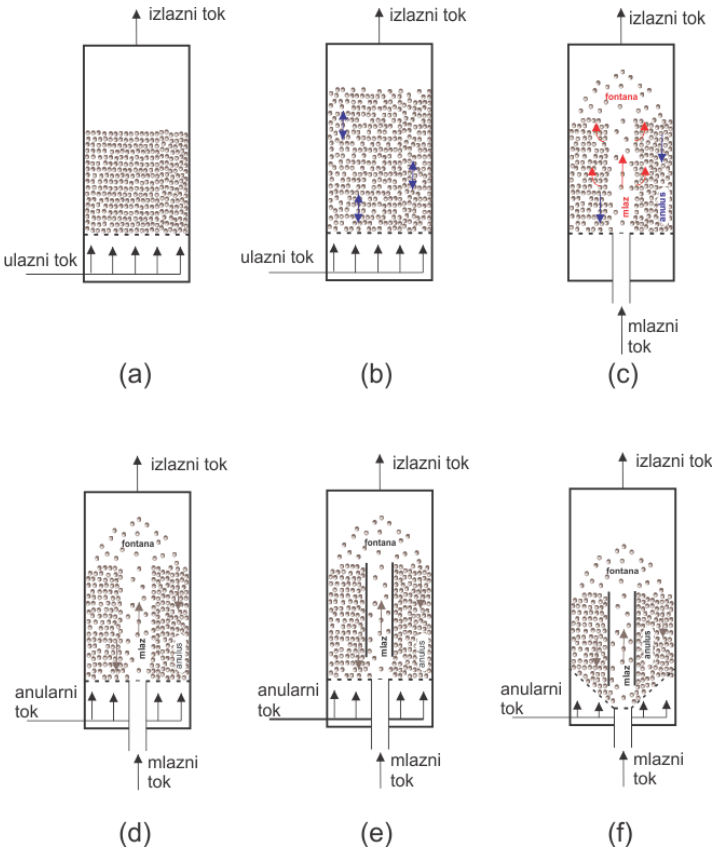
Different types of reactors and their modifications used and tested in environmental engineering, with the aim of maximizing the efficiency of removing of pollutants. The spouted and spout-fluid bed reactors have not found wide practical application, despite the fact that thay have intensive phases contacts. The reason is the complexity of the connection between fluid-mechanic characteristics of the system and the transfer phenomena between phases. Recent experimental research using of biofilms, showing the advantages of this system compared to the conventional systems of the biological transformation of pollution, especially in the field of wastewater treatment. Experimental studies conducted in the process of removing nitrogen pollution from wastewater in 2D semicolumn spout-fluid bed and central tube, show that these systems can be successfully applied in practice.

Uvod

Sposobnost aerobnih i anaerobnih mikroorganizama da biorazgradive zagađujuće materije bilo u tečnom ili gasovitom fluidu transformišu i prevedu u ugljen-dioksid, gasoviti azot, vodu, kod aerobnih, odnosno metan i ugljen dioksid, kod anaerobnih procesa, uz asimilaciju dela zagađenja i u samu biomasu, iskorišćena je u mnogim procesima u inženjerstvu zaštite životne sredine. Uređaji u kojima se odvija process biološke transformacije nazivaju se bioreaktori. U postupcima prečišćavanja otpadnih voda, kao najznačajnije izraženog problema, bioreaktori mogu se svrstati u dve glavne kategorije u zavisnosti od načina rasta mikroorganizama u njima: reaktori sa suspendovanim rastom mikroorganizama i reaktori sa mikroorganizmima imobilisanim na pogodnim nosačima. Pri suspendovanom rastu, mikroorganizmi odgovorni za prečišćavanje otpadne vode se održavaju u suspendovanom stanju odgovarajućim metodama mešanja, bilo mehaničkim postupcima, bilo uvođenjem gasa/vazduha, odnosno generisanjem gasova u samom

reaktoru. Sa druge strane, u reaktorima sa imobilisanom biomasom, mikroorganizmi rastu zakačeni za čvrstu površinu inertnih nosača, gradeći tzv. imobilisane biofilmove.
Ovako obrazovani bakterijski biofilmovi predstavljaju visoko organizovanu populaciju mikroorganizama, koncentrovanih na međupovršini čvrsto/tečno, povezanih ekstracelularnom polimernom sluzavom matricom [1].
Karakteristike i način na koji funkcionišu biofilmovi tesno su povezani sa efikasnošću procesa prečišćavanja otpadnih voda za koji se primenjuju. Biološki procesi prečišćavanja sa biofilmovima odlikuju se brojnim prednostima nad procesima sa suspendovanom biomasom, poput velike specifične površine za rast bakterija i velike gustine biomase po jedinici zapremine reaktora. Sistemi sa imobilisanim mikroorganizmima su veće operativne fleksibilnosti, zahtevaju manje prostora, imaju manje hidrauličko vreme zadržavanja, a veće vreme zadržavanja biomase i imaju veću sposobnost degradacije teško razgradivih jedinjenja [2, 3].
Efikasnost bilo kog biološkog procesa će biti veća ukoliko se poznaju karakteristike korišćenih ili nastalih mikroorganizama koji učestvuju u procesu, specifičnih reakcija koje oni obavljaju, faktora sredine koji utiču na njihove karakteristike, njihove potrebe za nutrijentima i kinetičke parametre reakcija koje se odvijaju.
Kinetika rasta mikroorganizama, zahteva da se pri projektovanju procesa obezbedi dovoljno dugo vreme zadržavanja u reaktoru, kao i efikasno mešanje faza. Sistemi koji se danas najčešće primenjuju podrazumevaju korišćenje inertnih nosača za razvoj biomase u disperznim sistemima koji obezbeđuju dovoljnu kontaktnu površinu za rast i intezivan prenos mase.
U biološkim procesima inertni nosači najčešće služe kao nosioci biofilma, pa sam izbor nosača biofilma predstavlja bitan operativni parameter. Pored veličine, gustine i specifične površine koja je jedna od najbitnijih svojstava nosača, veoma je važna i struktura, odnosno građa nosača zbog potrebnih hidrodinamičkih karakteristika koje moraju biti zadovoljene u zavisnosti od sistema u kom se dati nosači primenjuju. U ispitivanjima različitih sistema korišćeni su nosači mikroorganizama poput peska, lava kamenja,keramičkih ploča, čestica silicijuma i aluminijuma, alginat gel kuglica, različitih vrsta plastika, stakla i mnogi drugi [4,5, 6,7,8].
Zapravo, postoji dosta različitih reaktora disperznog tipa, koji se razlikuju kako po tipu korišćene čvrste faze-nosača, tako i po geometriji, načinu kretanja čestica, uvođenja fluida itd.
Sistemi sa imobilisanom biomasom pored niza prednosti, karakterišu se i visokom kompleksnošću, pa s toga zahtevaju specifična merenja i ispitivanja pojedinačnih i uzajamnih delovanja parametara koji utiču na krajnju primenu ovih sistema.
Kada se disperzni sistemi obrazuju kao sistem čvrsto-tečno, čvrsto-gasovito ili čvrsto-tečno-gasovito, onda se obično radi o sistemima sa pakovanim slojem inertnih nosača (slika 1a), fluidizovanim (slika 1b), fontanskim (slika 1c) ili fontansko-fluidizovanim slojem (slika 1d), gde čvrste čestice mogu biti reaktanti ili inertni nosači kojim se obrazuje određeni sloj.
Fontanski sloj se obrazuje uvođenjem fluida u pakovan sloj čestica kroz mlaznicu osno postavljenu na dnu kolone (slika 1c) Ovako obrazovan sloj se odlikuje uređenim kretanjem čestica u tri odvojene zone. U centralnoj zoni se čestice mlazom fluida nose naviše, da bi nakon odnošenja iznad visine nasutog sloja došle u zonu koja se naziva fontana. U njoj čestice gube kinetičku energiju i padaju na vrh sloja čestica koji okružuje mlazni tok. Ta zona se naziva anulus. Čestice se u ovoj zoni kreću naniže i u radijalnom pravcu, pa na svom putu bivaju ponovo usisane u mlaz da bi nastavile već opisani put i formirale cirkulaciono kretanje čestica u sloju. Fluid koji se dovodi mlaznicom, radi obrazovanja fontanskog sloja, kreće se u mlazu istostrujno sa česticama naviše, ali istovremeno, zbog razlike u pritisku, penetrira u anulus po radijalnom pravcu, duž čitavog mlaza, i u anulusu se kreće naviše, suprotnostrujno u odnosu na čestice.
Fontansko-fluidizovani sloj, (slika 1d) se obrazuje pri istovremenom dovođenju fluida, mlazničnim i anularnim tokom. Karakteriše se istim kretanjem čestica kao i fontanski sloj, ali sa znatno većom količinom fluida u anularnoj zoni, a samim tim i intenzivnijim kontaktom čestica i fluida.

Još jedna od mogućnosti je fontansko-fluidizovani sloj sa centralnom cevi, (slika 1e), gde se nezavisnim anularnim tokom napaja anulus sloja i time povećava intenzitet kontakta fluid-čestice.
Za zadovoljenje potrebnih uslova za adekvatno funkcionisanje biološkog procesa prečišćavanja otpadnih voda, sistem sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi sa koničnim dnom (slika 1f) može predstavljati visoko efikasan i konkurentan sistem.



Slika 1. Formiranje različitih stanja u sloju čestica različitim kombinacijama anularnog i mlaznicnog toka

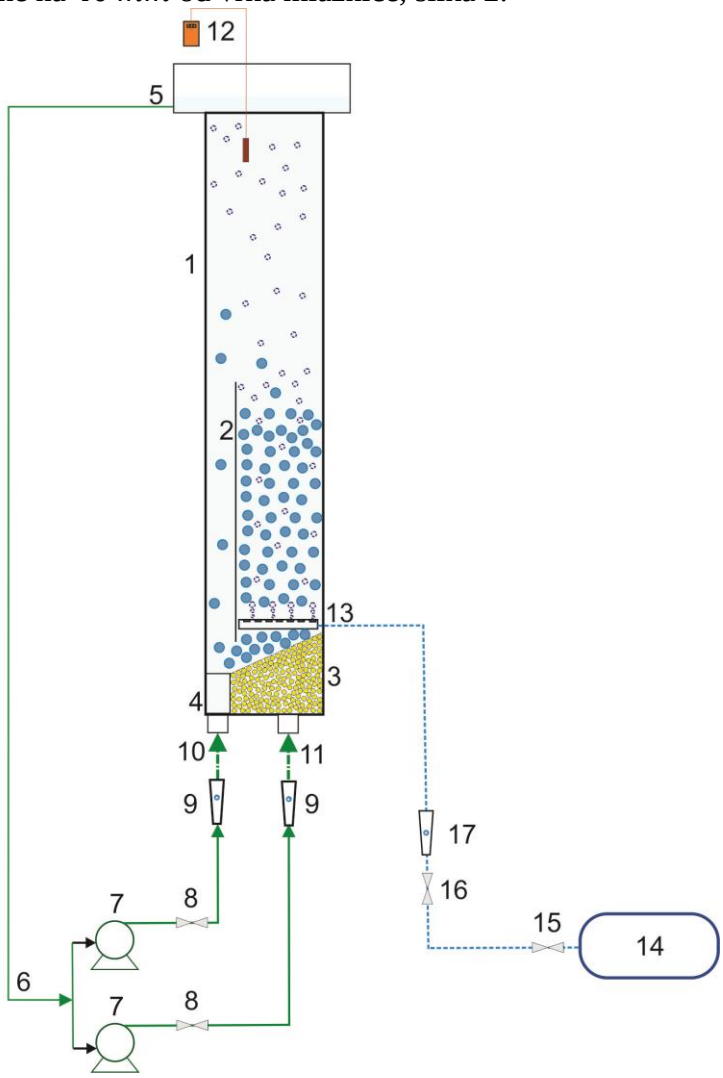
Pored klasičnih cilindričnih kolona opisana stanja je moguće obrazovati i u kolonama različite geometrije.
Reaktori sa fluidizovanim slojem pružaju bolje uslove za prenos mase i imaju veću specifičnu površinu, ali manju sposobnost zadržavanja čvrstih čestica u reaktoru od reaktora s pakovanim slojem. Ovi reaktori ograničeni su na preradu otpadnih voda sa dobro rastvorenim otpadnim materijama ili sa suspendovanim materijama koje mikroorganizmi lako razgrađuju, poput deproteinizovane surutke. Difuzija hranljivih materija do mikroorganizama u šupljinama pakovanja može ograničiti upotrebu ovog tipa reaktora, naročito kada se uzme u obzir činjenica da se sa debljinom biofilma menja stepen metaboličke aktivnosti kod različitih grupa mikroorganizama (sa porastom debljine biofilma raste aktivnost metanogena, a opada aktivnost acetogenih bakterija). Zadržavanje čvrstih čestica najmanje je u reaktoru sa fluidizovanim slojem zbog velike turbulencije i tankih biofilmova. Iz tog razloga, ovaj proces više odgovara obradi otpadnih voda s velikim procentom rastvorljivog HPK sadržaja.
Efikasnost tretmana u reaktorima sa fluidizovanim slojem uglavnom je veća nego kod tretmana s pakovanim slojem pod istim operativnim uslovima, zbog veće brzine prenosa mase supstrata usled veće turbulencije. Prednosti reaktora s fluidizovanim slojem su sposobnost podnošenja šok-opterećenja zbog razblaženja influenta sa reciklovanom strujom i sposobnost podnošenja velikih

hidrauličkih i organskih opterećenja i brzog vraćanja efikasnom prečišćavanju nakon ponovnog uspostavljanja uobičajenih radnih uslova [9].
Anaerobni reaktori sa fluidizovanim slojem pokazali su se izuzetno efikasnim pri prečišćavanju različitih tipova otpadnih voda. Među njima su između ostalih prečisšćavanje primarnog mulja iz postrojenja za preradu otpadnih voda [10,11], otpadnu vodu iz pivara i destilerija sa organskim opterećenjem i do 70 gHPK/l-d [12,13], iz klanica, prerade voća, prerade žitarica [14], otpadna voda iz tekstilne industrije [15], proizvodnje skroba [16] i mnogih drugih.
Izuzetan primer ovog tipa reaktora je obrada otpadne vode iz postrojenja za proizvodnju bioetanola (džibre) u reaktoru sa fluidizovanim slojem i česticama zeolita kao inertnim punjenjem [17]. Uprkos veoma velikom stepenu zagađenosti otpadne vode i HPK koncentracijom od 130 kgHPK/m^3 i koncentracijom suspendovanih čvrstih čestica od 47g TSS/m^3, postignuta je redukcija HPK sadržaja od 88% i 78% redukcije koncentracije čvrstih čestica pri veoma velikom organskom opterećenju od 29 kg HPK/m^3d .
Među nedostacima ovog reaktora je neophodnost velike količine električne energije za napajanje pumpi za održavanje fluidizovanog sloja, cena inertnih čestica, kao i potreba za stalnim nadzorom ovakvih reaktora.
Biološki procesi koji su ispitivani u trofaznom (voda-vazduh-čestice) fontanskom sloju sa centralnom cevi su procesi uklanjanja nitrata i ugljenika [18] i proces degradacije fenola [19].
Proces uklanjanja nitrata (denitrifikacija) i ugljenika je ispitivan u reaktoru sa fontanskim slojem, ukupne zapremine 1,2 L, pomoću mikroorganizama *Pseudomonas syringae* imobilisanih na granularnom aktivnom uglju (GAK). Za fontanovanje nosača korišćen je vazduh uvođen pomoću kompresora.
Za proces degradacije fenola korišćen je fontanski sloj nosača od polimera na bazi nerastvornog ciklodekstrina koji je obrazovan uvođenjem vazduha i vode kroz mlaznicu postavljenu na dnu reaktora.
Rezultati ovih ispitivanja su pokazali visoku efikasnost u uklanjanju kako nitrata i hemijske potrošnje kiseonika (HPK) tako i fenola u reaktoru sa fontanskim slojem. Upravo zbog svoje fleksibinosti i intezivnog kontakta fluida i čestica, reaktor sa fontanskim odnosno fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi može imati svoju primenu u aerobnim postupcima prečišćavanja otpadnih voda.
Da bi se ovaj tip reaktora, sa fontanskim odnosno fontansko-fluidizovanim slojem mogao primeniti za tretman otpadnih voda, neophodno je ispitati uticaj njegovih fluido-mehaničkih karakteristika na niz parametara biološkog procesa kao i njihov međusobni uticaj u ovakvom sistemu.
Biološko uklanjanje nutrijenata, predstavlja inovativni poces za poboljšanje tretmana otpadnih voda usled sve prisutnijeg nutritivnog zagađenja. Azot u obliku amonijaka je veoma toksičan za ribe i ostale vodene organizme jer utiče na smanjenje rastvorenog kiseonika i dovodi do pojave eutrofikacije vodenih površina, pa je stoga neophodno njegovu koncentraciju smaniti u zakonom prihvatljiv opseg.
Intenzivnim istraživanjem mehanizma biološkog uklanjanja nutrijenata, ovaj deo procesa prečišćavanja je postao deo konvencionalnog postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Zbog velikog značaja uklanjanje nutrijenata u tretmanu otpadnih voda postalo je sastavni deo biološkog tretmana otpadnih voda i predmet je mnogih istraživanja u teorijskom i praktičnom smislu. Sistemi sa biološkim uklanjanjem nutrijenata predstavljaju najkomplikovanije biohemijske procese koji se koriste u tretmanu otpadnih voda i javljaju se u velikom broju različitih tehničko-tehnoloških rešenja.
U okviru fluido-mehaničkih ispitivanja trofaznih disperunih sistema pokazalo se da je fontansko-fluidizovani sloj sa centralnom cevi i koničnim dnom, slika 1f, optimalno rešenje za većinu procesa.
U dosadašnjim ispitivanjima ovih sistema [20, 21, 22] pokazano je da reaktor sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi ima više prednosti u odnosu na fontanske ili fontansko-fluidizovane sisteme.

Eksperimentalni sistem

Eksperimentalni sistem u ovom radu je predstavljala 2D polukolona od pleksiglasa, dimenzija $200\ x\ 50\ mm$, ukupne visine $1000\ mm$, sa centralnom cevi dužine $400\ mm$, kvadratnog poprečnog preseka $30\ x\ 50\ mm$, postavljene na $40\ mm$ od vrha mlaznice, slika 2.

1 kolona
2 centralna cev
3 raspodeljivač vode u anulusu
4 mlaznica
5 prelivnik
6 recirkulacioni vod
7 pumpa
8 ventil
9 rotametar
10 mlazni priključak vode
11 anularni priključak vode
12 oksimetar
13 cevni difuzer vazduha
14 kompresor
15 ventil za vazduh
16 regulator protoka
17 rotametar za vazduh



Slika 2. Šema eksperimentalnog sistema

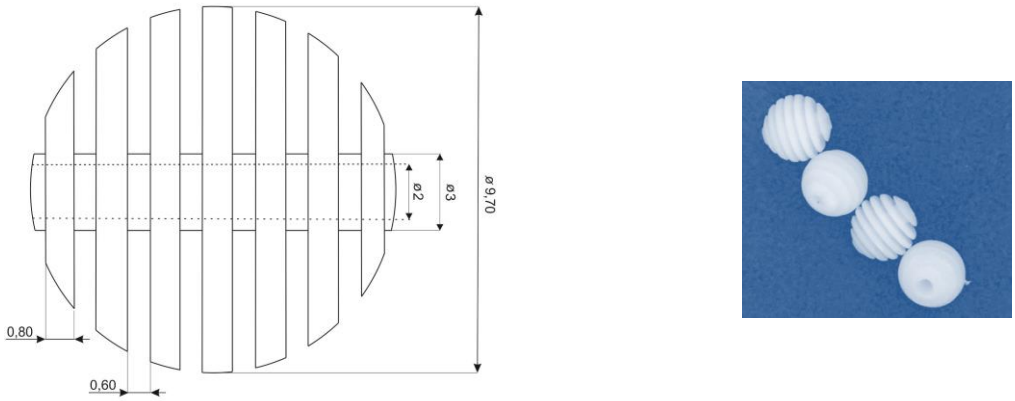
Kao nošači mikroorganizama korišćeni su sferični plastični nosači, slika 3, čije su karakteristike date u tabeli 1. Nosači su ispunjavali 30% zapremine kolone.

Za izvor azota korišćen je NH_4Cl čija je koncentracija menjana sa vremenom. Ukupna zapremina vode u sistemu je iznosila $24\ L$. Sistem je radio šaržno, odnosno na dnevnom nivou je ispuštana voda i uvođena je nova sintetička otpadna voda određenog hemijskog sastava. Protok vode kroz anulus je tokom svih faza eksperimentalnih istraživanja održavan na konstantnoj vrednosti od $0{,}6\ m^3/h$, dok je protok kroz centralnu cev, mlazni tok, varirao od 1 do $1{,}8\ m^3/h$. Vazduh je uvođen u sistem protokom oko $200\ L/h$ na četiri mesta preko otvora prečnika $1\ mm$ lociranih na zidu kolone u anularni sloj čestica.

Vrednosti rastvorenog kiseonika, pH i temperatura su mereni pomoću oksimetra $WTW\ oxi\ 340i$. Koncentracije $NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-,\ alkalitet$, su mereni fotometrijski (*Lovibond MD 600*). Svi uzorci su pre analize profiltrirani kroz filter veličine pora $0{,}45\ \mu m$.

Vizuelizacija i određivanje debljine formiranog biofilma na nosačima je vršena pomoću $-SEM$, $TESCAN\ MIRA\ 3\ XMU$. Imobilisana masa u jedinicama $gVS/nosaču$ je određivana soniciranjem

nosača u $1N$ rastvoru $NaOH$, u ultrazvučnoj kadi $(100W)$ na povišenoj temperaturi, određeno vreme (oko $30\ min - 1h$) i određivanjem COD rastvora nakon odvajanja biofilma sa nosača *(Liu i Capdeville, 1996).*



Slika 3. Plastični nosači

Tabela 1. Karakteristike plastičnog nosača

Masa	$0{,}36\ g$
Gustina	$1\ 410\ kg/m^3$
Prečnik	$9{,}70\ mm$
Površina	$859\ mm^2$
Zapremina	$270\ mm^3$
Tip plastike	$POM\ kopolimer, C\ 9021$

Kolona je zasejana pomoću 1L aktivnog mulja uzetog iz aerobno/anoksi bazena sa postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda grada Subotice.

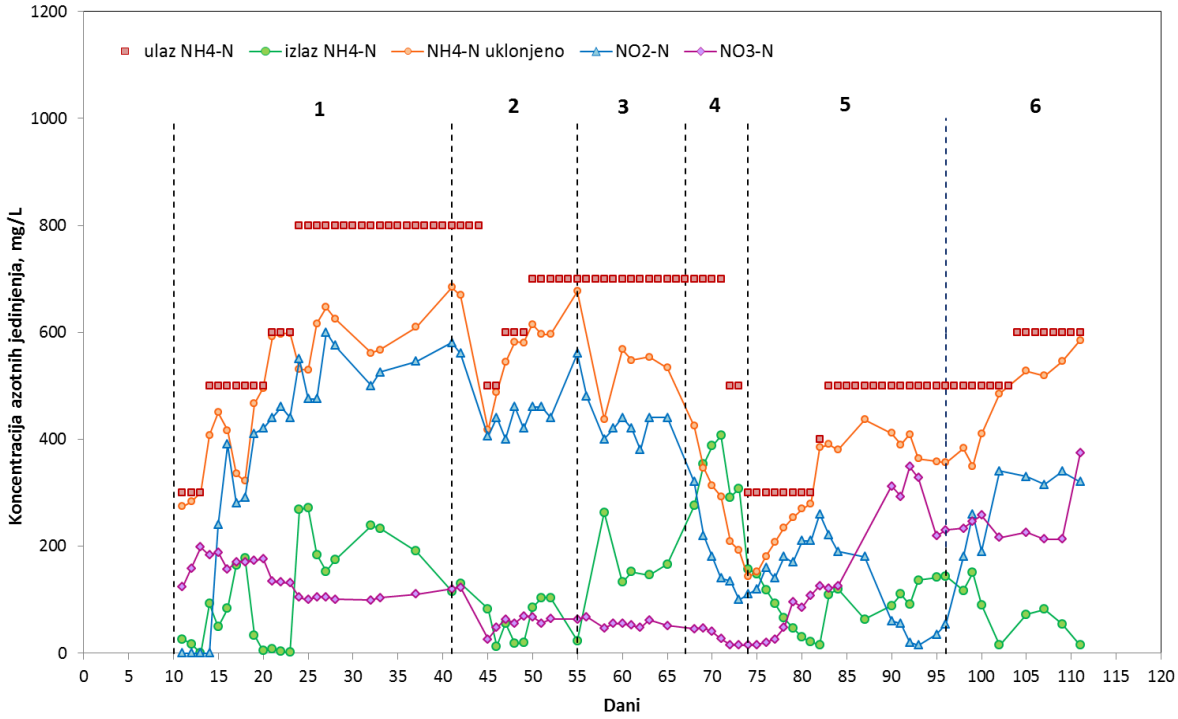
Rezultati i diskusija

Jedan od osnovnih ciljeva ovog istraživanja je bio ispitivanje mogućnosti rasta mikroorganizama na nosačima pri određenim fluido-mehaničkim uslovima, odnosno mogućnosti korišćenja sistema sa fontansko-fluidizovanim slojem sa centralnom cevi u procesu uklanjanja azota iz otpadnih voda. Ovaj tip sistema je karakterističan zbog svoje fluido-mehanike koja preko protoka fluida, cirkulacije čestica i ostalih fenomena koji se javljaju može značajno uticati na formiranje biofilma odnosno na sam proces. S tim u vezi je istraživanje izvođeno pri različitim protocima tečnosti kroz sistem odnosno pri različitim protocima tečnosti kroz mlaz.

Rezultati eksperimentalnog istraživanja koje je trajalo preko 100 dana su prikazani na slici 4.

Dobijeni rezultati ovog istraživanja su pokazali da formiranje, struktura i metabolizam imobilisane mikrobiološke zajednice je u bliskoj vezi sa hidrodinamičkim silama trenja unutar reaktora. Takođe, istraživanjima je pokazano da sile trenja imaju značajan uticaj na strukturu, prenos mase, metaboličko/genetičko ponašanje biofilma [23].

Kretanje čestica koje je veoma karakteristično kod sistema sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi je veoma važan operativni parametar koji utiče na dinamiku bioprocesa. U pakovanim slojevima za biooksidaciju supstrata jedino su odgovorni aktivni mikroorganizmi, a ne ukupna biomasa prisutna u bioreaktoru. Samim tim, maksimalna mikrobiološka aktivnost će biti prisutna kod tankih biofilmova. Kontrolisanje aktivnosti biofilma preko debljine biofilma, koja je u funkciji erozionog faktora, odnosno u funkciji fluido-mehanike sistema se smatra dobrim pristupom za unapređenje efikasnosti procesa.



Slika 4. Promene koncentracije azotnih jedinjenja tokom procesa u 2D polukoloni sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi

Rezultati prikazani na slici pokazuju da je promena fluido-mehanike sistema, pri konstantnim ostalim parametrima sistema, direktno uticala na aktivnost amonijum i nitrit oksidujućih bakterija u sistemu, odnosno na količinu $NH_4{}^+ - N$ prevedenog u $NO_3{}^- - N$ i $NO_2{}^- - N$. U zavisnosti od primenjenog protoka tečnosti kroz mlaz dolazilo je do akumulacije nitrita u sistemu. Razlog je nemogućnost rasta spororastućih nitrit oksidujućih bakterija, a dolazilo je i do otiranja kompletnih slojeva biofilma pri najvećim vrednostima protoka tečnosti čiji je rezultat drastičan pad u oksidaciji amonijum jona. Zapravo razlog akumulacije nitrita tokom trajanja procesa verovatno leži u povezanosti fluido-mehanike sistema sa prirodom funkcionisanja mikroorganizama odnosno samih biofilmova kao i u samoj prirodi prisutne mikrobiološke populacije u datom sistemu.

Zaključak

Uklanjanje azota iz otpadne vode u sistemu sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi koji do sada nije bio upotrebljen u te svrhe, pokazalo se mogućim, što je i bio jedan od glavnih ciljeva ovog istraživanja. Sistem sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi se pokazao i veoma efikasnim u uklanjanju azota iz otpadne vode, dostizanjem vrednosti oko $700\ mg\ N/L$, odnosno oko $7\ kg\ N/m^3 \cdot d$, uz mogućnost dostizanja i viših vrednosti koje bi se postigle odgovarajućim protocima fluida i konstrukcijom sistema, odnosno odgovarajućim operativnim uslovima. Pokazalo se i da je fluido-mehanika jedan od ključnih parametara u kontroli procesa sa biofilmovima. U inženjerskom smislu, hidrodinamikom sistema se može manipulisati kao kontrolni parametar i time uticati na poboljšavanje mikrobiološkog procesa u tretmanu otpadnih voda. Kontolom fluido-mehanike u sistemu sa fontansko-fluidizovanim slojem i centralnom cevi mogu se obezbediti uslovi kako za odigravanje procesa nitrifikacije tako i za odigravanje procesa parcijalne nitrifikacije. Odnsno, reaktor sa fontansko-fluidizovanim slojem ima niz prednosti koje je potrebno uskladiti sa mikrobiološkim procesima i omogućiti ga konkurentnim i visoko efikasnim sistemom kako za različite procese uklanjanja azota iz otpadne vode tako i ugljeničnog i ostalog zagađenja.

Literatura

1. Costerton, J. W., Z. Lewandowski, D. E. Caldwell, D. R. Korber, H. M. Lappin-Scott, Microbialbiofilms. Annual Review of Microbiology 49, (1995) 711-745.
2. Chen, C.Y., Chen, S.D., Biofilm characteristics in biological denitrification biofilm reactors. Water Science and Technolology 41 (4), (2000) 147-154.
3. Verma, M., Brar, S., Blais, J., Tyagi, R., Surampalli, R., Aerobic Biofiltration Processes - Advances in Wastewater Treatment. Pract. Periodical of Haz., Toxic, and Radioactive Waste Mgmt. 10 (4), (2006) 264-276.
4. Aslan, S., Dahab, M., Nitrification and denitrification of ammonium rich wastewater using fluidized-bed biofilm reactors. Journal of Hazardous Materials 156, (2008) 56–63.
5. Andalib, M., Nakhla, G., Sen, D., Zhu, J., Evaluation of biological nutrient removal from wastewater by Twin Circulating Fluidized Bed Bioreactor (TCFBBR) using a predictive fluidization model and AQUIFAS APP, Bioresource Technology 102, (2011) 2400–2410.
6. Bougard, D., Bernet, N., Cheneby, D., Delgenes, J.P., Nitrification of a high-strength wastewater in an inverse turbulent bed reactor: Effect of temperature on nitrite accumulation. Process Biochemistry 41, (2006.) 106-113.
7. Nogueira, R., Melo, L.F., Purkhold, U., Wuertz, S., Wagner, M. Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon, Water Research 36, (2002) 469–481.
8. Stephenson, T., E., Reid, L. M., Avery, B. Jefferson, Media surface properties and the development of nitrifying biofilms in mixed cultures for wastewater treatment. Process Safety and Environmental Protection 91, (2013) 321-324.
9. Borja R., Banks C.J., Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks, Journal of Biotechnology 39 (1995) 251-259
10. Mustafa N., Elbeshbishy E., Naklhla G., Zhu J., Anaerobic digestion of municipal wastewater sludges using anaerobic fluidized bed bioreactor, Bioresource Technology 172 (2014) 461-466
11. Andalib M., Elbeshbishy E., Mustafa N. Hafez H., Nakhla G., Zhu J., Performance of an anaerobic fluidized bed bioreactor (AnFBR) for digestion of primary municipal wastewater treatment biosolids and bioethanol thin stillage, Renewable Energy 71 (2014) 276-285
12. Lazarova, V., Manem, J., Innovative biofilm treatment technologies for water and wastewater treatment, in Biofilms II: process analysis and applications , Bryers JD, Editor. Wiley-Liss: New York. (2000) p. 159-206.
13. Sowmeyan R., Swaminathan G., Evaluation of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater, Bioresource Technology 99 (2008) 3877-3880
14. Borja R., Gonzalez E., Raposo F., Millan F., Martin A., Performance evaluation of a mesophilic anaerobic fluidized-bed reactor treating wastewater derived from the production of proteins from extracted sunflower flour, Bioresource Technology 76 (2001) 45-52
15. Haroun M., Idris A., Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor, Desalination 237 (2009) 357-366
16. Parthiban R, Lyer P.V.R., Sekaran G., Anaerobic tapered fluidized bed reactor for starch wastewater treatment and modeling using multilayer perceptron neural network, Journal of Environmental Sciences 19 (2007) 1416–1423
17. Andalib M., Elbeshbishy E., Mustafa N. Hafez H., Nakhla G., Zhu J., Treatment of thin stillage in a high-rate anaerobic fluidized bed bioreactor (AFBR), Bioresource Technology 121 (2012) 411–418
18. Joshi, K., Rajan, R., Srinikethan, G., Saidutta, M.B., Biological denitrification with immobilized pseudomonas syringae on granular activated carbon using three phase draft tube spouted bed reactor. International Journal of Current Engineering and Technology 4, (2014) 3304-3309.
19. Safont, B., Vitas, A.I., Penas, F.J., Isolation and characterization of phenol degrading bacteria immobilized onto cyclodextrin-hydrogel particles within a draft tube spouted bed reactor. Biochemical Engineering Journal 64, (2012) 69-75.
20. Grbavčić, Z.B., Garić, R.V., Vuković, D.V., Hadzismajlović, Dz.E., Littman, H., Morgan, III M.H., Fluid flow pattern and solids circulation rate in a liquid phase spout-fluid bed with draft tube, The Canadian Journal of Chemical Engineering 70, (1992) 895-903.

21. Littman, H., Paccione, J.D., Plawsky, J.L., New type of draft tube spout-fluid bed. part 1: Hydraulic transport of 1.94 mm glass particles in water. Industrial End Engineering Chemistry Research 48, (2009) 9286–9298.
22. Povrenović, D.S., Grbavčić, Ž.B., Hadžismajlović, Dž.E., Vuković, D.V., Littman, H., Fluid mechanical and termal characteristics of spout-fluid drier with a draft tube. Drying Technology 117, (1992) 343-351.
23. Liu, Y., Tay, J.H., The essential role of hidrodinamics shear force in the formation of biofilm and granular sludge. Water Research 36 (7), (2002) 1653-1665.

Biokompatibilnost dentalnih legura

Biocompability of dental alloys

Vesna M. Maksimović, Aleksandra D. Čairović*, Milovan M. Stoiljković

Institut za nuklearne nauke, "Vinča", Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija
*Stomatološki fakultet, Klinika za stomatološku protetiku, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Vinča, Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia
[*]School of Dental Medicine, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Izvod

Dentalne legure se kao gradivni materijali dugo koriste u stomatologiji. Na svetskom tržištu se danas nudi veliki broj različitih vrsta dentalnih legura. Opšti kriterijum za sve ove materijale je da budu postojani u usnoj duplji dugi niz godina, odnosno u kontaktu sa korozivnom tečnošću kakva je humana saliva. Savremene dentalne legure su kompleksni metalurški sistemi, čija se biokompatibilnost teško može meriti i svakako zahteva multidisciplinaran pristup. Biokompatibilnost dentalnih legura i znanje o njihovoj otpornosti ka koroziji je od presudnog značaja.

Pretapanje dentalnih legura se svakodnevno koristi u stomatološkoj praksi i mnoge studije se bave ispitivanjem uticaja višetrukog topljenja i livenja na fizičke i mehaničke osobine svih tipova dentalnih legura. U radu je dat pregled literature i neki rezultati procene biokompatibilnosti dentalnih legura i pretopljenih dentalnih legura koje se široko koriste u Srbiji. Dat je i primer određivanja brzine otpuštanja jona dentalne legure na bazi Co-Cr sistema.

Abstrakt

Dental alloys as building materials are used in dentistry for a long time. Nowadays, the world market offers a number of different types of dental alloys. The common criterion for these materials is that they are stable in the oral cavity for prolonged time and in contact with corrosive fluid as the human saliva. Contemporary dental alloys are complex metallurgical systems, whose biocompatibility is difficult to measure and that require a multidisciplinary approach. Knowledge about biocompatibility of dental alloys is of great importance. Biocompatibility and corrosion resistance dental alloys are closely interconnected. The practice of reusing of dental alloys is applied daily and many studies concerned with the effect of melting and recasting on the physical and mechanical properties of different types of dental alloys.

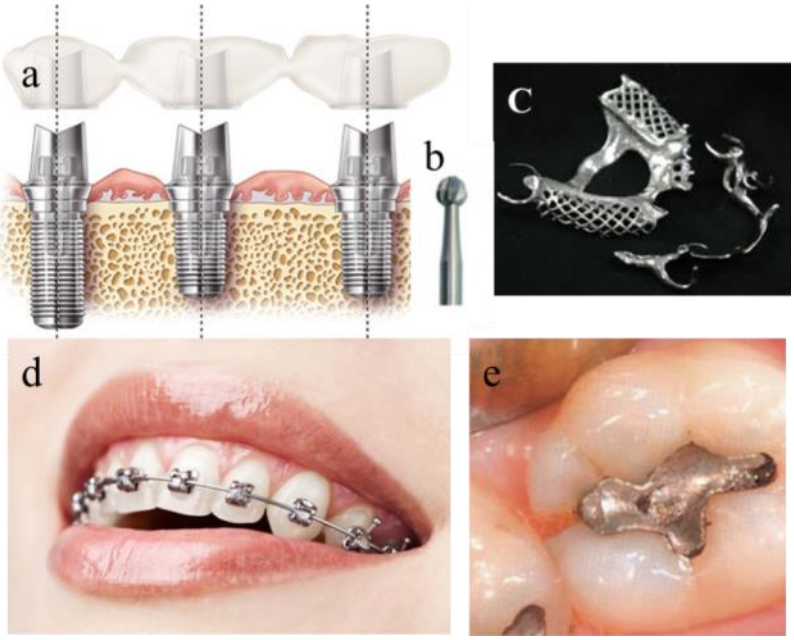
The paper gives a review of the literature and results of evaluation of biocompatibility of dental alloys and reusing dental alloys that are widely used in Serbia. As an example, the ion release rates of recasing Co-Cr base dental alloy are given.

1. Primena legura u stomatologiji

Metalni materijali (uglavnom legure) su materijali koji u stomatologiji imaju široku primenu. Koriste se kao materijali od kojih se izrađuje većina instrumenata, zatim u hirurgiji lica i vilica, u restaurativnoj i dečijoj stomatologiji, u ortodonciji i u stomatološkoj protetici kao gradivni materijal. Dentalne legure imaju dugu tradiciju u stomatologiji, ali tek pronalaskom aparata za livenje 1907. godine i korišćenjem principa centrifugalne sile počinje primena dentalnih legura u pravom smislu te reči [1,2]. Razvoj dentalnih legura odvijao se uporedo sa razvojem metalurgije.

Osnovni medicinski zahtev koji se postavlja pred ove materijale je da nisu toksični po ljudski organizam, s obzirom da većina nadoknada treba da bude postojana dugi niz godina u specifičnoj korozivnoj sredini, kao što je usna duplja [1,3,4]. Biokompatibilnost u širem smislu, označava harmoničan odnos nekog materijala i živih ćelija i tkiva u njegovom okruženju. Generalno, dentalne

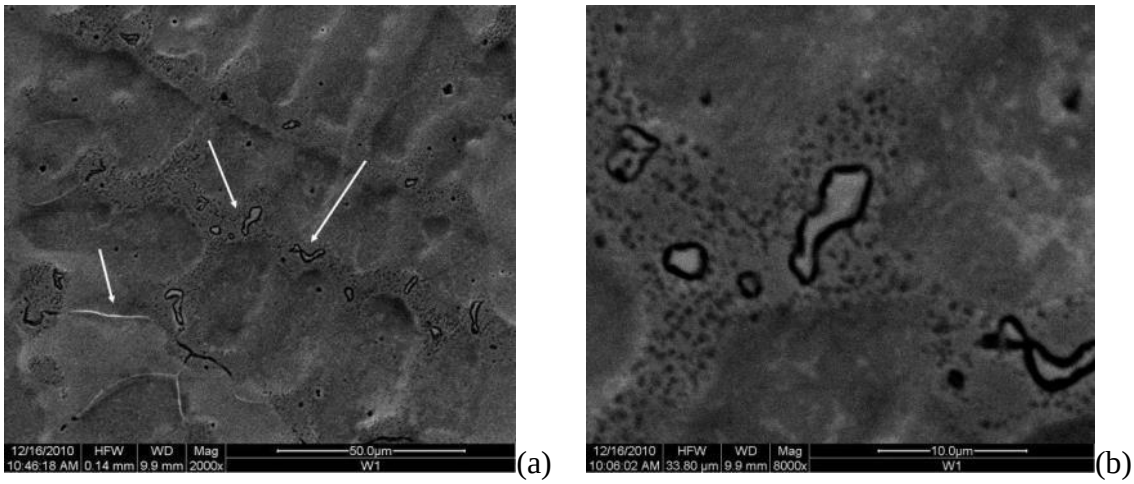
legure, na prvom mestu treba da budu biološki prihvatljive, odnosno biokompatibilne, da ne uzrokuju imunološke reakcije i da nisu kancerogene. Zatim, da su otporne na korozivno delovanje žive sredine, da su kompatibilne sa vatrostalnim masama, odnosno da ne stupaju u hemijsku reakciju u toku livenja (kod legura za livenje), da imaju povoljna fizička i mehanička svojstva (visoku čvrstoću, odgovarajuću tvrdoću i otpornost na abraziju i dr.), da se lako obrađuju, da imaju interval topljenja dovoljno viši od intervala topljenja keramičke mase (kod legura za metal-keramičke sisteme), kao i da ostvaruju dobru vezu s keramikom (kod legura za metal-keramičke sisteme).



Slika 1. Metalni materijali u stomatologiji i neke od njihovih primena; a) implanti; b) čelična freza za obradu; c) mobilne nadoknade; d) žica i e) material za ispune.
Figure 1. Metallic materials in dentistry and some of their applications; a) implants; b) steel cutting processing; c) mobile dentures; d) wire; e) dental amalgam.

U literaturi se može naći veliki broj klasifikacija dentalnih legura u zavisnosti od namene, hemijskog sastava i dr. Na pr. 1984 ADA (*American Dental Association*) je izvršila jednostavnu klasifikaciju dentalnih legura za livenje u zavisnosti od sadržaja plemenitih metala, svrstavši ih u tri kategorije:
a) visoko plemenite legure (eng. *high nobel metal alloy*) - HN, koje sadrže ≥ 40 mas.% Au i ≥ 60 mas.% plemenitih metala (Au+ Ir + Os + Pd + Pt + Rh + Ru),
b) plemenite legure (eng. *noble metal alloy*) - (N), koje sadrže ≥ 25 mas.% plemenitih metala,
c) bazne legure (eng. *predominantly base metal alloy*) - (PB), koje sadrže < 25 mas. % plemenitih metala [1,2].
Na svetskom tržištu se danas nudi veliki broj dentalnih legura, a dentalna industrija teži stvaranju novih legura koje bi bile biokompatibilne i hemijski otporne u korozivnoj sredini uz istovremeno posedovanje dobrih mehaničkih osobina. Jasno je da idealna dentalna legura ne postoji i da se proizvođači trude da proizvedu leguru za svačiji džep [5,6]. U razvijenijim zemljama kao što su Sjedinjene Američke Države, Japan i neke zemlje članice EU, legure sa visokim sadržajem zlata i keramički materijali se široko koriste. To nije slučaj sa zemljama u razvoju i nerazvijenim zemljama [6]. Povećanje cene zlata u proteklim decenijama dovelo je do razvoja baznih legura, pre svega Ni-Ci i Co-Cr dentalnih legura. Na pr. neke legure na bazi zlata na tržištu mogu biti 30 ili više puta skuplje nego bazne legure [2]. Danas se oko 90 % skeletiranih parcijalnih proteza izrađuje od baznih dentalnih legura [7].

Legure su sastavljene od dva ili više metala, koji stvaraju jednu ili više faza u strukturi. Faze su u hemijskom i fizičkom smislu homogeni deo sistema sa jednakom kristalnom građom i od drugih faza su razdvojene faznim granicama. Hemijski sastav izdvojene faze, koji može da varira u određenom koncentracijskom području, može se veoma razlikovati od hemijskog sastava celokupne legure. Dentalne legure, koje obično sadrže četiri ili više metala i nemetala, uglavnom su višefazne (heterogene-sadrže zrna više različitih faza) [1-3]. U svakom slučaju, savremene dentalne legure su kompleksni metalurški sistemi, čija se biokompatibilnost teško može meriti i svakako zahteva multidisciplinaran pristup. Na slici 2 je prikazana mikrostruktura široko korišćenje legure na bazi sistema Ni-Cr Wiron 99 (liveno stanje) i ukazuje na višefaznu složenu strukturu.



Slika 2. Mikrostruktura Ni-Cr dentalne legure Wiron 99 Bego, Nemačka.
Figure 2. Microstructure of Ni-Cr dental alloy Wiron 99, Bego, Germany

2. Višestruko topljenje i livenje dentalnih legura

U ekonomski slabije razvijenim zemljama pretapanje prethodno topljenih i livenih legura je rutinska procedura koja se koristi u dentalnim laboratorijama u cilju daljeg smanjena cene nadoknada [8]. Publikovani radovi [8-13] ukazuju da se ova procedura široko koristi, mada postoji naglašena klinička sugestija da dodatak do 50% nove količine iste dentalne legure, koja nije prethodno korišćena, ne smanjuje citotoksično dejstvo Co-Cr, Ni-Cr i Au-Pt legura i da takvu proceduru treba izbegavati u svakodnevnoj praksi [8]. Ova procedura se koristi i kod plemenitih [11, 14-16], ali i baznih dentalnih legura [17-22]. Rezultati ukazuju da se pretapanjem menja hemijski sastav legura i usled toga dolazi do smanjenja sadržaja legirajućih elemenata, kao što su Cu, Sn, Zn, Cr, Ti [8] i Fe usled isparavanja i oksidacije [15]. Smanjenje sadržaja ovih elemenata može da oslabi vezu keramike i površine metalne konstrukcije [17]. Takođe je pokazano da dolazi do promene veličine zrna [11], sadržaja nečistoća i mikroporoznosti [11], odnosno promene mikrostrukture i mehaničkih svojstava [8,11,23]. Generalno, nova i više puta pretapana legura nemaju isti sastav, mikrostrukturu, fizička i mehanička svojstva, otpornost prema koroziji, sklonost ka otpuštanju jona i što je najvažnije, nemaju isti biološki kvalitet.

Herasawa N. i Marek M. u svom radu [24] ukazuju da dolazi do smanjenja otpornosti ka koroziji dentalnih legura Ag-Pd, naročito posle petog topljenja i livenja, dok Ayad M.F. i sar. [25] navode da pretapanje ne utiče na sklonost ka koroziji visoko plenenite legure (Au > 70wt.%). Bazne dentalne legure koje sadrže Co i Mo pokazuje veću otpornost prema koroziji nego one koje sadrže Ni [8].

Za svaku od dentalnih legura proizvođač u deklaraciji daje tačan hemijski sastav. Međutim, pretapanje dentalnih legura u praksi ostavlja nerazjašnjeno pitanje: kakav je tačan hemijski sastav i mikrostruktura ovako dobijenih odlivaka? Iz ovoga proizilazi jedno još važnije pitanje, a to je: kakva su biološka svojstva tako dobijenih odlivaka? Više puta topljena i livena legura menja svoj

hemijski sastav koji utiče na fizičko-mehanička svojstva legure. Izmenjena fizičko-mehanička svojstva nepovoljno utiču na okruženje u koje se postavlja zubna nadoknada što, dalje, dovodi do neželjenih reakcija kako lokalnih, tako i sistemskih.

3. Testovi za dokazivanje biokompatibilnosti dentalnih legura

Danas u svetu postoje mnogobrojne zakonske regulative i propisi kojima se određuju standardi za dentalne legure. Osnovna podela testova za ocenjivanje biokompatibilnosti je ona koja ih svrstava u dve grupe, a to su testovi *in vitro* i testovi *in vivo* [26]. Testovi *in vitro* se izvode na izolovanim ćelijama, trajnim ćelijskim linijama, bakterijama, gljivicama, kulturama tkiva ili organa ili specijalno dizajniranim modelima. Pored dobrih osobina (relativno su jeftini, ponovljivi su, daju odgovore na mnoga pitanja, itd.) imaju i jedan nedostatak, a to je da ne prikazuju realno uticaj materijala na žive ćelije kao što to čine testovi *in vivo*. *In vivo* testovi se izvode na eksperimentalnim životinjama, pacijentima ili dobrovoljcima. Oni su skupi i teško ponovljivi. Prednost im je ta što verno prikazuju efekte materijala na živa tkiva. Međutim, danas zbog zaštite eksperimentalnih životinja i pooštravanja etičkih principa za izvođenje testova *in vivo*, nauka teži razvijanju novih testova na veštačkim modelima tkiva i organa.

Da bi neki stomatološki materijal dobio pravo da bude registrovan i stavljen u kliničku upotrebu ISO standardi propisuju čitav niz testova kojim se taj materijal mora ispitati. Izbor testova zavisi od grupe materijala, vrste i tipa kontakta koji taj materijal ostvaruje sa oralnim ili dentalnim tkivima i od dužine kontakta materijala i tkiva (do 24h, produženi kontakt 24h - 30 dana ili trajni kontakt preko 30 dana).

Standardizacija olakšava rad lekarima i tehničarima i štiti pacijente. Za ocenjivanje biokompatibilnosti postoji tri grupe standardizovanih testova, a to su:

a) inicijalni (primarni) testovi za ocenjivanje biokompatibilnosti - testovi citotoksičnosti u *in vitro* uslovima i testovi sistemske toksičnosti i mutagenosti,

b) sekundarni testovi za ocenjivanje biokompatibilnosti kojima se ispituje mogućnost nekog materijala da izazove toksične efekte, iritaciju kože i senzibilizaciju i

c) specifični upotrebni testovi kojima se ocenjuje biokompatibilnost dentalnih materijala aplikovanih na zubna tkiva. To su *in vitro* i *in vivo* testovi.

Za ispitivanje citotoksičnih efekata koji nastaju usled oslobađanja metalnih jona iz dentalnih legura koriste se mnogi *in vivo* i *in vitro* testovi zasnovani na ćelijskim linijama životinjskog ili humanog porekla (najčešće su to fibroblasti ili fibroblastima slične ćelije ili koštane ćelije). Prilikom izvođenja ovih testova prate se mnogi parametri koji pokazuju promenu mehanizama citotoksične promene, a to su: proliferacija ćelija, odnosno množenje ćelija deljenjem, promena ćelijske morfologije, metabolička aktivnost ćelija, uticaj na enzimske sisteme, faktor rasta β i dr.

Pre početka testiranja neophodno je na adekvatan način pripremiti test-uzorke. Oni moraju biti napravljeni u dovoljno velikom broju identičnih kopija kao i odgovarajućih pozitivnih i negativnih kontrola. ISO standardi propisuju metodologiju pripreme čvrstih, tečnih i isparljivih uzoraka stomatoloških materijala.

3.1. In vitro testovi procene citotoksičnosti dentalnih legura

3.1.1. Kvalitativni test za procenu citotoksičnosti

Kvalitativnim testom se procenjuje citotoksični efekat na osnovu morfoloških karakteristika ćelijskih kultura, na osnovu standarda za medicinska sredstva [27]. Pri tome se vrši analiza i beleženje degenerativnih promena (vakuolizacija ćelija, fragmentacija i liza ćelija, odlepljivanje ćelija od podloge, promene u zapremini ćelija). Posebno se analiziraju ćelije oko postavljenog test uzorka.

Promene normalnih morfoloških karakteristika ćelija mogu se numerički izraziti indeksom promena, a to je ujedno i interpretacija rezultata:

- 0 - bez promena: ćelije su normalnog izgleda i nema promena u morfologiji ćelija oko testiranog uzorka.
- 1 - blage promene: oko testiranog uzorka u prečniku do 2.5 mm do 50% ćelija je odvojeno od podloge, smanjene zapremine, kondenzovane citoplazme ili jedra, prisutne su fragmentisane ili lizirane ćelije. Takođe su prisutne i druge karakteristike degeneracije ćelija, uključujući vakuolizaciju citoplazme. Periferno od ove zone ćelije su normalnog izgleda.
- 2 - srednje izražene promene: oko testiranog uzorka u prečniku do 5 mm više od 50% ćelija je odvojeno od podloge, smanjene zapremine, kondenzovane citoplazme ili jedra, prisutne su fragmentisane ili lizirane ćelije. Takođe su prisutne i druge karakteristike degeneracije ćelija, uključujući vakuolizaciju citoplazme. Periferno od ove zone ćelije su normalnog izgleda.
- 3 - ozbiljne promene: unutar cele površine bazena plastične ploče (uključujući i ivične zone) više od 80% ćelija je odlepljeno od podloge, smanjene zapremine, kondenzovane citoplazme ili jedra, prisutne su fragmentisane ili lizirane ćelije. Takođe su prisutne i druge karakteristike degeneracije ćelija, uključujući vakuolizaciju citoplazme. Periferno od ove zone ćelije su adherentne i normalnog izgleda.

Tabela 1. Efekat dentalnih legura na L929 ćelije u 24.-časovnoj kulturi (kvalitativni test).*
Table 1. Effect of dental alloys on fibroblast L929 cells in the 24-hour culture (qualitative test).*

Vrsta uzorka	Indeks promena**
Negativna kontrola (medijum)	0
Negativna kontrola (staklo)	0
Pozitivna kontrola	3
Dentor S (Au - 75.5%; Pt - 4.4%; Pd - 1.2%; Ag - 11.0%; Cu - 6.7%; Zn – 1.2%); D1	0
M-Palador liv (Ag - 65.0%; Pd - 21.0%; Au - 4.0%; Cu - 9.0%; Zn - 1.0%); P1	0
Remanium GM 800+(Co - 63,3%; Cr - 30%; Mo - 5%; Si - 1%; Mn, C, N - manje 1%; ne sadrži Ni, Be i Fe); R1	0
Wiron 99 (Ni - 65.0%; Cr - 22.5%; Mo - 9,5%; Nb, Si, Fe, Cr, C); W1	0

*L929 - fibroblasti miša
**Indeks promena je određen na osnovu standarda [27].

3.1.2. Kvantitativni test za procenu citotoksičnosti

Citotoksični efekat se procenjuje na osnovu određivanja procenta nekrotičnih ćelija u kulturi (procenta citotoksičnosti) na osnovu standarda [28].

Na osnovu numeričkih pokazatelja vrši se izračunavanje odgovarajućih indeksa. Na pr. indeks:

- 0 - nedetektabilna citotoksičnost ili bazalna citotoksičnost koja se detektuje u kontroli,
- 1 - manje od 20% nekrotičnih ćelija,
- 2 - 20-40% nekrotičnih ćelija,
- 3 - > 40% do < 60% nekrotičnih ćelija,
- 4 - 60% do < 80% nekrotičnih ćelija,
- 5- više od 80% nekrotičnih ćelija.

Interpretacija rezultata se vrši na osnovu indeksa:

- indeks 0 - nema citotoksičnog efekta,
- indeks 1 - blaga citotoksičnost,
- indeks 2 i 3 - umerena citotoksičnost,
- indeks 4 i 5 - ozbiljna citotoksičnost.

Tabela 2. Efekat dentalne legure Wiron 99(W1) i pretopljene legure na L929 fibroblaste u 24.-časovnoj kulturi (kvantitativni test).*
Table 2. Effect of dental alloy Wiron 99(W1) and recasting alloy on fibroblast L929 cells in the 24-hour culture (quantitative test).

Vrsta uzorka	Procenat ćelija u nekrozi ± SD**
Negativna kontrola (medijum)	2.0 ± 0.6
Negativna kontrola (staklo)	2.7 ± 0.50
Pozitivna kontrola	100 ± 0.03
W1	2.5 ± 0.5
W4	3.0 ± 0.9
W8	3.3 ± 0.9

*W4 i W8, legura Wiron 99 (W1) je pretopljen 4 puta (W4) i 8 puta (W8).
**Stepen citotoksičnosti (nekroza ćelija) je određivan na osnovu standarda [28].

4. Usna duplja kao korozivna sredina

Usna duplja je složena, dinamična korozivna sredina ispunjena salivom, koja predstavlja kompleksan fluidni sistem koji luče pljuvačne žlezde [29,30] kontrolisane od strane nervnog sistema. Njena pH vrednost je neznatno bazna (pH=7.4) [29]. Humana saliva sadrži organske i neorganske supstance, vodu, glikoproteine, enzime, antimikrobne suprtance, i smatra se da jedan odrasli čovek u toku dana luči više od 1.5 l ove tečnost. Međutim, u toku dana, pH vrednost prirodne salive može da se kreće od jako kisele do jako bazne (pH 2-11), dok temperatura varira od 0 do 70ºC, a sve ove varijacije zavise uglavnom od unosa hrane i pića konzumenta [7,9,30-32].
Jasno je da sva ispitivanja treba sprovesti u ovom medijumu, međutim pošto je prirodna, humana saliva nestabilna, nije moguća standardizacija *in vitro* studija. Zato je potrebno sintetisati veštačku salivu, koja će reagovati na sličan način kao i prirodna. U literaturi se spomilje veliki broj rastvora koji se koriste pri *in vitro* ispitivanju i simuliraju prirodnu salivu. Duffo' i sar. su u svom radu [30] pregledno dali listu korišćenih rastvora koji simuliraju veštačku salivu, zapravo uporedili su ponašanje 17 različitih rastvora i prirodne, humane salive na koroziono ponašanje Cu-Al dentalne legure.

5. Biokompatibilnost i korozivna otpornost dentalnih legura

Biokompatibilnost dentalnih legura je neraskidivo vezana sa koncentarcijom jona koji se otpuštaju. U živim sistemima, kao što je ljudski organizam, neki metali imaju biološke funkcije. Dok je Fe neophodno u relativno visokim koncentracijama, drugi elementi Zn, Cu, Ni, Co, Mo i možda Cr su od suštinskog značaja samo u tragovima za neki živi sistem, dok pri višim koncentracijama mogu postati toksični. Neki metali kao što su Hg, Pb, C, a i U nemaju jasne biološke funkcije pa su toksični čak i pri veoma niskim nivoima koncentracija [31].
Kao što je već rečeno, hemijski sastav heterogenih višefaznih legura se po zapremini menja, pa otpornost na koroziju i biokompatibilnost zavise od fazne strukture legure, odnosno, od interakcije biološke okoline sa pojedinim fazama, gde procentualni udeo pojedinih elemenata može biti potpuno drugačiji od ukupnog procentualnog udela u leguri. Pri koroziji dentalnih legura u usnoj duplji se oslobađaju metalni pozitivno naelektrisani joni (katjoni), koji se rastvaraju u salivi, što ima za posledicu i eventualno reagovanje sa okolnim tkivima, ali i gutanje i mogućnost resorpcije od strane enterocita. Toksični efekti koji mogu da se jave zavise od brzine rastvaranja, toksičnog potencijala samog katjona, brzine reagovanja sa okolnim tkivom i naravno, njegove koncentracije. U odnosu na mesto delovanja toksični efekti mogu biti lokalni (usna duplja) ili sistemski (u slučaju resorpcije putem gutanja). O sistemskoj toksičnosti razmišljamo samo u teorijskom smislu, jer je kritični sadržaj za ispoljavnja sistemske toksičnosti nekog metala relativno veliki. U slučaju korozije dentalnih legura, sadržaji koji se rastvaraju u salivi nisu značajno veliki, a i enterociti su za

većinu metala dobra barijera (oko 10-30% od ukupne količine katjona se resorbuje). Pluća ne predstavljaju barijeru i udisanje para metala ili čestica manjih od 2.5 μm, ima za posledicu prelazak tih čestica u krvotok.
U Tabeli 3 su prikazani rezultati gubitka mase kod različitih ispitivanih dentalnih legura.

Tabela 3. Gubitak mase nekih dentalnih legura (μg/cm^2/dan) [33].
Table 3. Mass loss of some dental alloys (μg/cm2/dan) [33].

Tip legure	ADA klasifikacija	Faze	Prosečan gubitak mase* (μg/cm^2/dan)
Au-Pt	HN	M	0.071
Au-Pd	HN	S	0.005
Pd-Cu-Ga	N	M	0.011
Pd-Ag	N	M	0.048
Au-Cu-Ag	HN	S	0.152
Au-Ag-Cu	N	S	0.184
Ag-Pd	N	M	0.109
Ni-Cr	PB	M	0.021

S - jednofazni sistem; M - višefazni sistem.
*površina dentalne krune je iznosila od 2 do 3 cm^2.

Sama korozija legiranog elementa ne može biti merilo biokompatibilnosti, ali je ipak indikator njegovog toksičnog potencijala. Proces korozije zavisi od hemijskog sastava legure, fazne strukture, ali i biološke okoline u kojoj se legura nalazi. Biološki odgovor na prisutne jone elemenata iz legure zavisi od samog elementa, kinetike otpuštanja i vremena izloženosti tkiva jonima tih elemenata. Uprkos kompleksnosti procesa danas je još uvek najrelevantnije merilo biokompatibilnosti korozija, odnosno, količina i brzina otpuštanja jona u usnoj duplji, a literaturni podaci ukazuju da praktično sve dentalne legure otpuštaju jone [4,23,31,33]. Otpuštanje nije proporcionalno sastavu legure, a otpuštanje jona se razlikuje kod jednofaznih i višefaznih legura. Prof. J.C.Wataha navodi da kod jednofaznih visokoplemenitih legura, koje sadrže 50 at.% Au, manje od 2 % od ukupne količine rastvorenih elemenata čini zlato, a samo 32 at.% Cu u toj leguri ima za posledicu 85% rastvorenih katjona bakra, u odnosu na ukupnu količinu rastvorenih jona. Kod višefazne legure povećava se rastvarljivost legirajućih elemenata. Na pr. kod višefazne legure, gde je udeo Au veći od 50 at.%, rastvorena je do 30 puta veća masa Au, u odnosu na jednofaznu leguru (isti procentuani udeo Au). Takođe neki elementi koji se označavaju kao "labilni" imaju po svojoj prirodi veću tendenciji ka otpuštanju (Cu, Ni, Ga - veoma labilni, Ag - umereno i Au, Pd i Pt - veoma slabo labilni). Labilnost elemenata zavisi i od količine i vrste drugih atoma u leguri, ali i od okoline u kojoj se legura nalazi [33].

6. Kinetika otpuštanja jona u dentalnoj leguri na bazi sistema Co-Cr

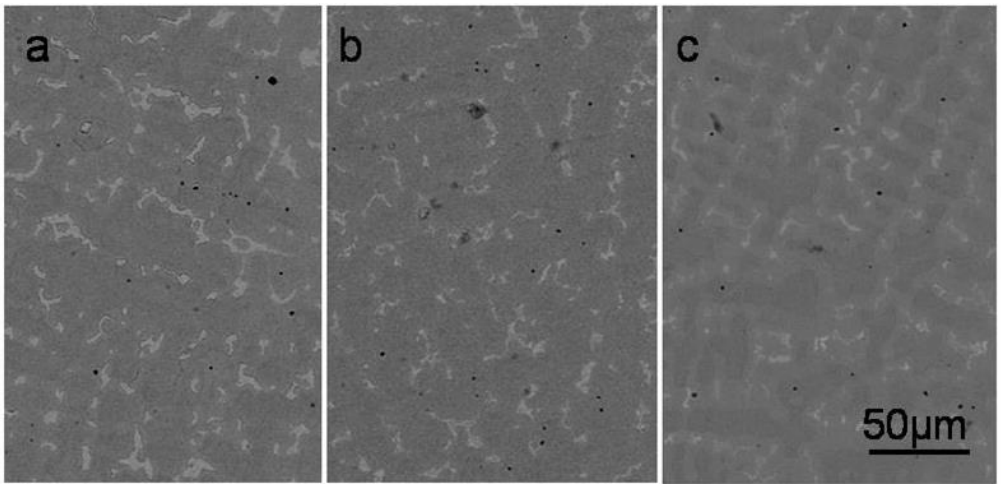
U literaturi praktično nema podataka o određivanju brzine otpuštanja jona iz dentalnih legura u veštačkim rastvorima salive. Istraživanja se svode na merenje otpuštanja jona u kraćem vremenskom periodu od nekoliko sedmica [13,31] ili gubitka mase u dužem vremenskom periodu (nekoliko meseci) [4, 33].
Izvršeno je merenje otpuštanja jona dentalne legure na bazi sistema Co-Cr, proizvođača Sanitaria, Austrija, komercijalnog naziva Dentalit C. Hemijski sastav ispitivane legure po deklaraciji proizvođača prikazan je u Tabeli 4.
Uzorci legure su pretapani jednom, četiri i osam puta.

Na slici 3. je prikazana mikrostruktura dentalne legure nakon različitog broja pretapanja i jasno se uočavaju razlike u dendritnoj strukturi ispitivane dentalne legure. Može se uočiti da sa povećanjem broja pretapanja legura postaje homogenija.

Tabela 4. Hemijski sastav ispitivane dentalne legure (mas.%) po deklaraciji proizvođača.
Table 4. Chemical composition of investigated dental alloy in accordance to the declaration of manufacture.

Element	Co	Cr	Mo	Nb	Ostali elementi
mas.%	60	30	5.5	1	Fe*, Mn, Cu, Si

*sadržaj Fe u leguri (mas.%) je određena pomoću dve metode:optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), Fe = 0.92±0.03; Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF), Fe = 1.06±0.03.

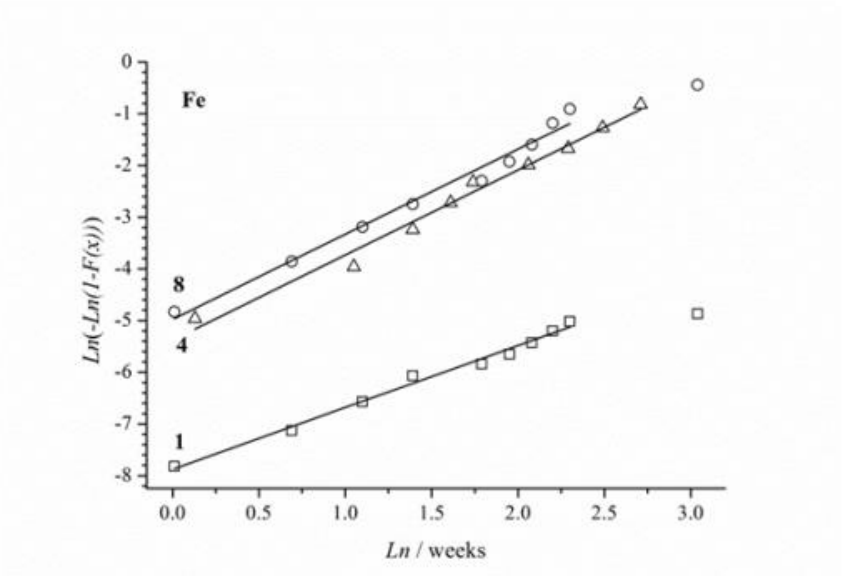


Slika 3. Mikrostruktura (SEM-BE) Co-Cr- dentalne legure. Uticaj broja pretapanja na mikrostrukturu: (a) prvo, (b) četvrto i (c) osmo topljenje i livenje.
Figure 3. SEM (BSE) images of Co-Cr dental alloy. Effect of number of recasting on the alloy microstructure: (a) once recasted, (b) four times and (c) eight times recasted.

Otpuštanje jona u veštačkoj salivi [31] je praćeno *in vitro* tokom 22 nedelje (5.5 meseci) na temperaturi od 37^0C. Otpuštanje je praćeno merenjem koncentracije jona u rastvoru tehnikom ICP-OES. Za sve tri vrste odlivaka u rastvorima je registrovano prisustvo samo jednog osnovnog elementa Co i pratećeg Fe dok je koncentracija ostalih elemenata bila ispod granice detekcije čak i nakon perioda od 22 nedelje.
Kumulativno povećanje koncentracije Co i Fe u rastvoru se sa zadovoljavajućom preciznošću (R^2=0.97-0.99) može opisati Weibull kumulativnom distribucijom (CDF) [34-36]:

$$F(x) = 1 - e^{-(\frac{x}{n})^k}$$

Na grafiku je dat primer linearizovane CDF za slučaj Fe i sve tri vrste odlivaka.
U Tabeli 5. su dati parametri linearizovane Weibull CDF distribucije za oba elementa. Vrednosti parametra *k*, parametar oblika Weibull distribucije, pokazuju da brzine otpuštanja Co i Fe nisu konstantne već da rastu sa vremenom. Vrednosti parametra *n*, parametar vremena Weibull distribucije, pokazuju da brzine otpuštanja jona značajno rastu sa povećanjem broja pretapanja, ali da je povećanje sve sporije kako raste broj pretapanja. Nakon "bezbroj" pretapanja brzine otpuštanja Co i Fe dostižu maksimalne vrednosti. Brzina otpuštanja Fe je uvek veća od brzine otpuštanja Co, ali razlika se smanjuje sa povećanjem broja pretapanja.



Slika 3. Linearizovana kumulativna distribucija Fe jona za jednom, četiri i osam puta livene uzorake.
Figure 3. The Weibull linear fit plots for Fe and for once, four times and eight times casting samples.

Tabela 5. Vrednost parametra oblika Weibull distribucije za Co i Fe jone.
Table 5. The value of the shape parameter Weibull distribution of Co and Fe ions.

Jon	N	*k*	-*k*·ln(*n*)	*n*, nedelja
Fe	1	1.20±0.04	7.88±0.07	711±38 (~13.7 godina)
	4	1.66±0.07	5.5±0.1	27±2 (~0.5 godine)
	8	1.65±0.08	5.0±0.1	21±2 (~0.4 godine)
	∞			11±1 (~0.2 godine)
Co	1	1.10±0.06	11.3±0.1	28930±3000 (~556 godine)
	4	1.58±0.05	9.5±0.1	409±10 (~8 godine)
	8	1.5±0.1	8.6±0.2	310±80 (~6 godine)
	∞			134 (~2.5 godine)

Potvrđeno je da je jedanput topljena i livena legura na bazi Co-Cr najstabilnija u smislu otpuštanja jona.

7. Umesto zaključka

Usna duplja predstavlja veoma složenu i dinamičnu sredinu u kojoj dentalne legure treba da izdrže dugotrajan kontakt sa salivom, dugotrajan pritisak žvakanja, kontakt sa raznim hemijskim agensima poreklom iz hrane, i dr.. Razumljivo je da svaki materijal u takvim uslovima mora da pretrpi promene u svom hemijskom sastavu i strukturi.

Dentalne legure koji se danas koriste u stomatologiji su po svom sastavu kompleksni sistemi (višekomponentne legure) i moraju ispuniti više osnovnih uslova, među kojima su najvažniji biokompatibilnost, elektrohemijska postojanost i otpornost na koroziju, međusobna kompatibilnost

dentalnih materijala koji su postavljeni jedan do drugog (međusobna inertnost) i odgovarajuća fizička i mehanička svojsta. Među svim kriterijumima, najvažniji kriterijum je biokompatibilnost, koja udružuje zahteve za netoksičnost dentalnih legura u organizmu, kao i mikrostrukturnu, termodinamičku i elektrohemijsku stabilnost. Dentalne legure se ocenjuju u pogledu mehaničkih, fizičkih i drugih svojstava, ali je obavezno i proceniti ponašanje tog materijala u uslovima usne duplje i utvrditi uticaj jona elemenata od kojih je legura sastavljena na organizam u celini (njihovu citotoksičnost). Drugim rečima, treba postići odgovarajući balans između mehaničkih svojtava dentalnih legura i biokompatibilnosti, jer su ta dva važna kvaliteta u suprotnosti. U postupku prerade dentalnih legura one se višestruko pretapaju i liju, ali toj proces može bitno da utiče na smanjenje biokompatibilnosti.

References

24. Wataha, J.C., Messer, R.L., Casting alloys, *Dent. Clin. North Am*., 2004, 48, 499-512.
25. Anusavice, K.J., *Philips' Science of Dental Materials*, 10ed W.B. Saunders Company, Pennsylvania, 1996, pp.423-523.
26. Karimi, S., Nickchi, T., Alfantazi, A., Effect of bovine serum on the corrosion behavior of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 3262-3272.
27. Karimi, S., Nickchi, T., Alfantazi, A., Long-term corrosion investigation of AISI 316L, Co-Cr-Mo, and Ti-6Al-4V alloys in simulated body solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258, 6087-6096.
28. Starčukova, J., Starčuk Jr. Z, Hubálková, H., Linetsky, I., Magnetic suspctibility and electrical conductivity of metallic dental materials and their impact on MR imaging artifacts, *Dent. Mat.*, 2008, 24, 715-793.
29. Elshahawy W., Watanabe, I., Biocompatibility of dental alloys in dental fixed prosthodontics, *Tanta Dent. J*., 2014, 11, 150-159.
30. Sharma, M., Kumar, A.V.R., Singh, N., Adya, N., Saluja B., Electrochemical Corrosion Behavior of Dental/Implant Alloys in Artificial Saliva, *J. Mater. Eng. and Perform*., 2008, 17(5), 695-701.
31. Imirzalioglu, P., Alaaddinoglu E., Yilmaz, Z., Oduncuoglu, B., Yilmaz, B., Rosenstiel, S., Influence of recasting different types of dental alloys on gingival fibroblast cytotoxicity, *J. Prosthet. Dent.*, 2012, 107(1), 24-33.
32. Ameer, M.A., Khamis, E., Al-Motlaq, M., Electrohemical behavior of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys, *Corros. Sci.*, 2004, 46, 2825-2836.
33. Nakhaei, M.R., Ghanbarzadeh, J., Goharian, R, The Efeect of Recast Base metal Alloys on Crown's Marginal Accuracy, *J. Med. Sci*, 2008, 8(6), 599-602.
34. Maksimović, V.M., Čairović, A.D., Pantić, J.R, Cvijović-Alagić, I.Lj. The Recasting Effect of the High Gold Dental Alloy Properties, *J. Min. Metall. Sect.-B.Metall.*, 2015, 51(1), 55-59.
35. Čairović, A., Djordjević, I., Bulatović, M., Mojić, M., Momčilović, M., Stošić-Grujić, S., Maksimović, V., Maksimović-Ivanić, D., Mijatović, S., Stamenković, D., In Vitro assessment of Ni-Cr and Co-Cr dental alloys upon recasting: Cellular Compatibility, *Dig. J. Nanometer. Bios.*, 2013, 8(2), 877-886.
36. Chandra, T.S., Kumar, N.S., Kumari, B.K., Evaluation cytotoxicity of recycled Ni-Cr dental casting alloys: An in vitro study, *Trends. Biomater.Artif.Organs.*, 2011, 25(2), 51-59.
37. Stamenković, D.S., Čairović, A., Čolić, M., Rudolf, R., Radović, K., Đorđevic, I. The effect of repeated casting on biocompatibility of a dental gold alloy, *Acta Vet-Beograd*, 2009, 59(5-6), 641-652.
38. Vaillant-Corroy, A.S., Corne P., De March, P., Fleutot, S., Cleymand, F., Influence of recastring on the quality of dental alloys: A systematic review, *J .Prosthet. Dent*, 2015, 114, 205-211e3.
39. Fitzpatrick, B.J., Brockhurst, P., Gullotta, E., Determination of gold alloy loss during the production of cast dental restorations, *Aust. Dent. J.*, 1998, 43(3), 417-421.
40. Madani, A.S., Rokni, S.R., Mohammadi, A., Bahrami, M., The effect of recasting on bond strength between porcelain and base-metal alloys, *J. Prosthodont.*, 2011, (20), 190-194.
41. Al-Hiyasat, A.S., Darmani, H., The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys, *J .Prosthet. Dent.*, 2005, 93(2), 158-163.
42. Jabbar, M.A.A., Comparative study of the corrosion behavior between casting and recasting of the three types of non-precious alloys, *J. Bagh. Coll. Dentistry*, 2008, 20(2), 14-19.

43. Palaskar, J., Nadgir, D.V., Shah, I., Effect of recasting of nickel-chromium alloy on it porosity, *Contemp. Clin. Dent.*, 2010, 1(4), 237-242.
44. Ozysgin, L.S., Tuncer, R., Avci, E., Hardness, behavior and metal surface evaluation of recasting non-precious dental alloys, *Key Eng. Mater.*, 2007, 330-332, 1425-1428.
45. Palaskar, J., Nadgir, D.V., Shah, I., Effect of recasting of nickel-chromium alloy on its hardness, *Int. J. Dent. Clin.*,2010, 2(4), 8-11.
46. Peraire, M., Martinez-Gomis, J., Anglada, J.M., Bizar, J., Salsench, J., Gil, F.J, Effect of recasting on the chemical composition, microstructure, microhardness and ion release of 3 dental casting alloys and titanium, *Int. J. Prosthodont.*, 2007, 20(3), 286-288.
47. Horasawa, N. Marek, M., Effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy, *Dent. Mater.*, 2004, 20, 352-357.
48. Ayad, M.F., Ayad, G.M. Corrosion behavior of as-received and previously cast type III gold alloy, *J. Prosthodnont*., 2010, 19, 194-199.
49. Syrjänen, S., Hensten-Pettersen, A., Kangasniemi, K., Yli-Urpo, A., *In vitro* and *in vivo* biological responses to some dental alloys tested separately and in combinations, *Biomaterials*, 1985, 6(3), 169-176.
50. SRPS EN ISO 10993- 5: 2011, Biological evaluation of medical devices-Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity
51. SRPS EN ISO 7405:2010, Dentistry - Evaluation of biocompatibility of medical devices used in dentistry
52. Preetha, A., Banerjee, R., Comparison of Artificial Saliva Substitutes, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2005, 18(2), 178-186.
53. Duffo, G.S., Castillo, E.Q., Development of an artificial saliva solution for studying the corrosion behavior of dental alloys, *Corrosion*, 2004, 60(6), 594-602.
54. Mutlu-Sagesen, L. Ergun, G., Karabult, E., Ion release from metal-ceramics alloys in three different media, *Dent. Mater. J.*, 2011, 30(5), 598-610.
55. Duffo, G.S., Farina, S.B., Corrosion behaviour of a dental alloy in some beverages and drinks, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 115(1), 235-238.
56. Wataha, J.C., Biocompatibility of dental casting alloys: A review, *J. Prosthet. Dent.*, 2000, 83(2), 223-234.
57. Van Boekel, M.A.J.S., On the use of the Weibull model to describe thermal inactivation of microbial vegetative cells. *Int. J. Food Microbiol*., 2002, 74, 139-159.
58. Quinn, J. B., Quinn, G.D., A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials, *Dent. Mat.*, 2010, 26, 135-147.
59. Tiryakioglu, M., Campbell, J., Weibull Analysis of Mechanical Data for Castings: A Guide to the Interpretation of Probability Plots, *Metall. Mater. Trans. A.*, 2010, 41A, 3121-3129.

Bezbednost hrane u Srbiji

Food Safety in Serbia

Pavle Jovanov✉, Marijana Sakač, Slobodan Gadžurić*, Milica Pojić, Mladenka Pestorić, Bojana Šarić, Jovana Kos

Institute of Food Technology in Novi Sad, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia
**Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection*
Faculty of Sciences University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia
✉Corresponding author - e-mail: pavle.jovanov@fins.uns.ac.rs, Phone: +381214853790

Two principal organisations are involved in food safety in Serbia: The Ministry of Agriculture, Forestry and Water Management (with four responsible directorates: Veterinary; Plant Protection; General and the Directorate for National Reference Laboratories) and the Ministry of Health. Both ministries are responsible for the development of food safety legislation of which The Law on Food Safety (Official Gazette RS no.41/09), which reflects the requirements of the EU General Food Law Regulation 178/2002, is the most important. Analytical studies and compliance monitoring are conducted by a range of accredited and authorised private laboratories and institutes, accredited to ISO 17025. The Law on Food Safety also puts in place the delegation of responsibilities, management and organisation of official controls which are conducted based on risk assessment. Serbia has been also developing systems to establish the Rapid Alert System on food and feed. Although there are favourable control reports there is a need for further strengthening of the administrative capacity (to address the lack of resources in terms of personnel, training, equipment and IT) of those institutions involved in monitoring food chain safety, in particular the veterinary, phytosanitary and national reference laboratories.

Acknowledgement: *The authors appreciate funding from the Ministry of Education and Science of the Republic of Serbia (Project No. ON172012 and TR31029) and Provincial Secretariat for Science and Technological Development of the Autonomous Province of Vojvodina, Project No. 114-451-716/2015-03 for supporting this effort.*

Uticaj proizvodnih parametara na koroziono ponašanje belog lima

The influence of production parameters on the corrosion behavior tin plate

Dragan V. Tošković, Miloš B. Rajković*

Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska,BiH
*Poljoprivredni fakultet u Zemunu, Univerzitet u Beogradu, Republika Srbija

University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, Republic of Srpska, BiH
Faculty of Agriculture in Zemun, University of Belgrade, Republic of Serbia

Izvod

Beli lim predstavlja elektrolitički kalajisani čelični lim naknadno termički obrađen i hemijski tretetiran. Iako kalaj obezbeđuje čeliku određenu otpornost na koroziju, posude od belog lima su često lakirane da bi se obezbedila inertna barijera između metala i namirnice. Pored njegovih odličnih barijernih svojstava prema gasovima, vodenoj pari, svetlosti i mirisima, beli lim podnosi visoke termičke tretmane i može se hermetički zatvarati što ga čini pogodnim za sterilne namirnice. Kao takav koristiti se najviše za proizvodnju konzervi u prehrambenoj, hemijskoj i elektrohemijskoj industriji. Njegova relativno mala težina i velika mehanička snaga ga čini jednostavnim za transport i skladištenje. Beli lim se lako reciklira, i to više puta bez gubitka kvaliteta i značajno je jeftiniji od aluminijuma. U ovom radu prikazan je uticaj proizvodnih parametara na koroziono ponašanje belog lima.

Abstract

Tinplate represents electrolitic tinned steel sheet which is subsequently heat-treated and chemically treated. Although tin provides certain steel corrosion resistance of tinplate containers are often painted to provide an inert barrier between the metal and food. In addition to its excellent barrier properties towards gases, water vapor, light and sences, white sheet metal withstands high heat treatments and can be hermetically closed making it suitable for sterile supplies. As such, it is used mostly for canning in the food, chemical and electrochemical industry. Its relatively light weight and high mechanical strength makes it easy to transport and storage. Tin-coated steel is easy to recycle, and to several times without loss of quality, and is significantly less expensive than aluminum.

1. Proizvodnja belog lima kroz istoriju

Postupak izrade belog lima otkriven je još početkom 14. veka i u početku se beli lim izrađivao na potpuno zanatski način iz kovanog gvozdenog lima. Englezi i Francuzi su u 17. veku počeli industrijski proizvoditi beli lim. Pravi povod za razvoj industije belog lima dao je Napoleon, koji je za ishranu svojih trupa trošio velike količine hrane u kozervisanom obliku, jer je njegova armija zbog raznih bolesti imala veće trupne gubitke, nego u borbama. Zbog toga je Francuska vlada 1795. godine raspisala veliku nagradu od 12 000 zlatnih franaka za onoga koji bi pronašao efikasan i praktično upotrebljiv metod konzervisanja prehrambenih artikala. Nekako u to vreme francuski pivar, kuvar i poslastičar Nikolas Appert je otkrio da je moguće životne namirnice hermetički zatvorene, nakon zagrevanja, očuvati za duže vreme u upotrebljivom stanju i za to je dobio zasluženu nagradu. Peter Durand, engleski trgovac, prvi put je u istoriji konzervisanja ukazao na izvanrednu upotrebu belog lima za industrijsku izradu konzervnih limenki i on se smatra osnivačem industrijske upotrebljive limene ambalaže. [1]

Proizvodnja belog lima prvih decenija svoga razvoja, početkom 20. veka, odvijala po postupku „na toplo“, tj uranjanjem čeličnog lima u rastopljen kalaj, što je do II svetskog rata bio dominantan način proizvodnje. Izrazita konjuktura belog lima koja je neprekidno rasla zbog masovne primene belog lima u konzervnoj industriji (od početka veka do 1970. god. proizvodnja belih limova porasla

je 17 puta), tridsetih godina dovela je do novog - elektrolitičkog postupka proizvodnje. Elektrolitički proces davao je neuporedivo tanju prevlaku kalaja na čeličnom limu, a bio je produktivniji i ekonomičniji od toplog postupka. Tokom pedesetih godina, elektrolitički postupak proizvodnje belog lima dalje je usavršavan u smislu redukcije debljine nanosa kalaja i poboljšanja osobina prevlake. Tako se debljina elektrolitički staloženog sloja kalaja, sa 150μm iz pedesetih godina, svela na 0.4 – 2 μm. Efekti racionalizacije potrošnje kalaja za račun smanjenja debljine prevlake, najbolje se vide iz podatka da je između 1950. i 1967. god. svetska proizvodnja belih limova udvostručila (od $2 \cdot 10^9$ m^2 na $4 \cdot 10^9$ m^2), a utrošak kalaja je pri tome opao sa 36.000 t na 30.500 t.

Elektrolitičko kalajisanje čeličnog lima moguće je iz različitih rastvora, pa je shodno tome razvijeno više komercijalnih postupaka proizvodnje belog lima. Osnovna podela ovih postupaka počiva na primeni alkalnih i kiselih elektrolita za kalajisanje. Alkalni rastvori sadrže Sn^{4+} jone a imaju dva bitna nedostatka u odnosu na kisele rastvore. To su: dvostruko veća energija potrebna za razelektrisanje Sn^{4+} u odnosu na Sn^{2+} jone koji se primenjuju u kiselim elektrolitima; i, manje gustine struja sa kojim rade alkalni elektroliti. I jedan i drugi nedostatak imaju svoje negativne efekte na ekonomiju postupka, pa je alkalni postupak energetski zahtevniji, a istovremeno manje produktivan. Iz ovih razloga, od 1960. godine se ne grade nova postrojenja za proizvodnju belih limova po alkalnom postupku.

Postupaka sa kiselim elektrolitom ima više, a u svim je kalaj prisutan u obliku Sn^{2+} jona. Prema izgrađenim kapacitetima za proizvodnju belog lima, od kiselih postupaka najzastupljeniji je US Steel postupak (fenolsulfonski elektrolit), zatim slede postupci sa halogenim elektrolitima (Weirton-Steel - Du Pont) sa hloridnim i Ruselstain sa fluornim elektrolitom. Pored ovih postoje još neki komercijalni postupci (sulfaminski, pirofosfatni itd.), ali je njihova zastupljenost u svetskoj proizvodnji belih limova zanemarljiva.

US Steel postupak proizvodnje belog lima, razvijen je od Schloeter-ovog postupka za elektrolitičko kalajisanje koji se pojavio u Nemačkoj 1925. god. Schloeter-ov postupak se zasnivao na sulfatno-sulfonatnom elektrolitu, a davao je, debele ali porozne kalajne prevlake. Razvoju postupka doprinelo je usavršavanje procesa hladnog valjanja i proizvodnja kvalitetne hladno-valjane čelične trake. 1937. godine usavršen proces, pod imenom US Steel postupak, komercijalno je primenjem. Današnji US Steel postupak u osnovi je sličan postupku koji se pojavio 1943. godine. U toku usavršavanja Schloeter-ovog procesa uvedene su neka značajna poboljšanja: primenjena je pokretna katoda (čelična hladno valjana traka), izmenjen je sastav elektrolita uvođenjem aditiva za poboljšanje kvaliteta kalajnog depozita, uvedena je rekuperacija elektrolita i primenjeno je elektro-otporno stapanje kalajnog depozita, pasivacija i nauljivanje belog lima.

Drugi vid izmene US Steel postupka ostvarila je japanska kompanije Nippon Steel, uvodeći u ćeliju za kalajisanje, umesto kalajnih rastvornih anoda, nerastvorne anode. Po ovom postupku radi fabrika belih limova Hirohata Works u gradu Hirohata od 1983. godine.

Na nerastvornoj anodi, pri elektrolitičkom postupku dolazi do oksidacije vode prisutne u elektrolitu, uz povećanje kiselosti elektrolita:

$$\mathbf{H_2O - 2e \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+} \qquad \mathbf{(1)}$$

dok je katodna reakcija nepromenjena:

$$\mathbf{Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn} \qquad \mathbf{(2)}$$

Nippon Steel, pored eliminisanja problema porasta sadržaja Sn^{2+} u radnom elektrolitu, referiše nekoliko poboljšanja u odnosu na proces sa rastvornom anodom, među kojima su najznačajnija: redukcija normativa električne energije po toni kalaja, i ravnomernija distribucija kalaja po površini belog lima.

U funkciji anoda, na pomenutom postrojenju koriste se tzv. dimenziono stabilne anode (DSA). DSA su se pojavile sedamdesetih godina u industriji hlora i hidroksida, a sastoje se od titanske osnove koja je zaštićena prevlakom plemenitih metala ili njihovih oksida.
Kako se na ovom postrojenju ne koriste rastvorne anode od kalaja, nadoknađivanje kalajnih jona u radnom elektrolitu vrši se na poseban način:
Metalni kalaj u obliku granula se u posebnoj koloni, u fluidizovanom sloju rastvara u struji radnog elektrolita obogaćenog kiseonikom. Hemijska reakcija koja opisuje rastvaranje metalnog kalaja je sledeća:

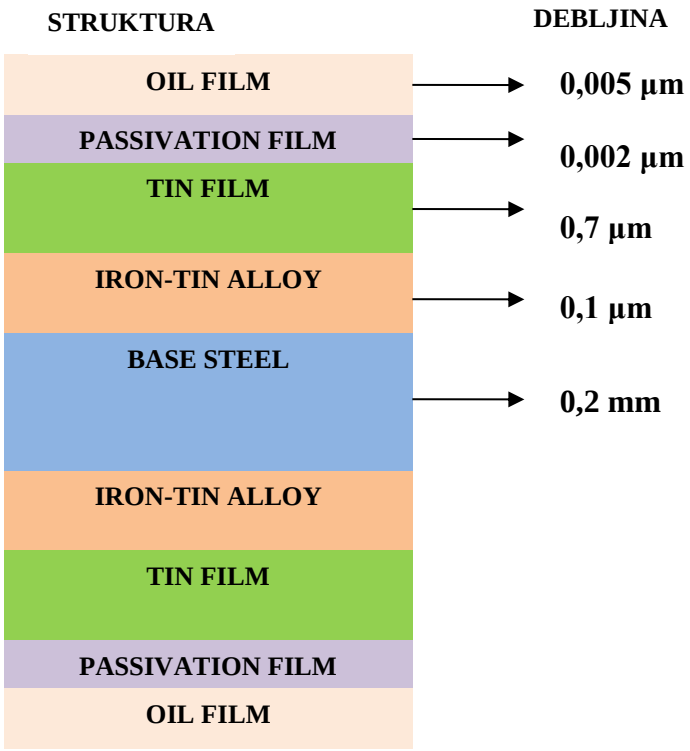
$$\mathbf{Sn + 1/2O_2 + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2O} \qquad \mathbf{(3)}$$

Brzinu reakcije rastvaranja kalaja određuje sadržaj kiseonoka u elektrolitu. Uvođenje kiseonika u elektrolit ostvaruje se usisavanjem vazduha preko venturi-mešača koji je u vezi sa automatskim detektorom saržaja Sn2+ jona u elektrolitu. Pri nižem sadržaju kalajnih stano jona u elektrolitu, preko venturi-mešača se usisava veća količina vazduha što ubrzava rastvaranje kalaja dovodeći sadržaj Sn^{2+} jona i kiselost elektrolita u oblast optimalnih koncentracija. Elektrolit kruži kroz kolonu za rastvaranje kalaja pri čemu se kontinualno odvodi deo obogaćenog, a dovodi deo osiromašenog radnog elektrolita iz sistema za elektrokalajisanje. Bilansno posmatrano, brzina rastvaranja kalaja u koloni izjednačava se sa brzinom izdvajanja kalaja na katodi, pri čemu se sadržaj stano-jona kalaja održava konstantnim (u okviru ± 1,5 gSn^{2+}/dm^3). Kod sistema sa rastvornim anodama, bez obzira na način održavanja, sadržaj kalaja varira u okviru ±2,5 gSn^{2+}/dm^3.
U novije vreme razvijen je i jedan potpuno nov postupak koji daje tzv. hromirani beli lim. Ovakav proizvod je, zapravo, tankim slojem hroma elektrolitički prevučen čelični lim. U odnosu na „obični“ beli lim odlikuje se boljim mehaničkim osobinama, spaja se zavarivanjem [1].
U svetu se svake godine proizvede 5 miliona tona belog lima, a u Srbiji se od 2008. godine može proizvoditi 200 000 t godišnje [2-4] .

2. Struktura belog lima

Beli lim je najzastupljeniji materijal za proizvodnju limene ambalaže i njegova struktura je višeslojna (sl. 1). Osnovni materijal je čelični lim prevučen slojem kalaja i pored njega postoje i slojevi legura kalaj-gvožđe ($FeSn_2$) koji se obrazuju tokom procesa rastapanja i pasivizacioni filmovi koji sadrže okside kalaja i hroma.
Za proizvodnju metalne ambalaže koriste se tri vrste čelika koje se razlikuju po hemijskom sastavu i označavaju se sa L, MC i MR. Tip L se koristi za veoma korozione proizvode. Tip MC je male otpornosti na koroziju, dok tip MR se upotrebljava za umereno korozione proizvode. Pored ova tri tipa koriste se još K i STP limovi. Ovi limovi su izuzetno otporni na koroziju i pogodni su kada je potreban dug vek trajanja kiselog proizvoda. Debljina čeličnog lima koji se koristi za izradu limenki zavisi od veličine limenke i kreće se od 0,15 mm za male limenke do 0.30 mm za velike limenke. U nekim slučajevima se koriste i tanji i deblji limovi.
Kalajne prevlake se nanose na čelik hemijskim ili elektrohemijskim procesom. Danas se pretežno koriste elektrolitički procesi nanosa kalaja na čeličnu osnovu. Beli limovi se proizvode sa ravnomernim ili diferencijalnim nanosom kalajne prevlake. Minimalni nanos iznosi 2,8 g/m^2 a maksimalni 11,2 g/m^2 po strani. Prevlaka dobijena na ovaj način je ujednačena, ali poroznija i manje otporna na koroziju u poređenju sa belim limom dobijenim toplim uranjanjem. Elektrolitički beli lim sa nejednakim težinama kalajne prevlake po strani table (diferencijalni beli lim) je veoma uobičajen u industriji konzervisanja prehrambenih proizvoda. Njegova glavna prednost je mogućnost postojanja veće debljine prevlake na agresivnijoj strani (uvek unutrašnja strana), kao što su komadi voća u sirupima, konzervisanje dečije hrane i mleka, gde se završni sloj hemijske obrade-pasivizacija ne vrši iz natrijum-bihromata, nego iz natrijum-karbonata.
Legura kalaj-gvožđe ($FeSn_2$) stvara se difuzijom kalaja u čelični lim tokom procesa rastapanja kalajne prevlake. Debljina ove legure iznosi 10-30% kalajnog sloja. Ovaj zaštitni „pregradni“ sloj

ima važnu ulogu u otpornosti na koroziju i što je on kompaktniji i kontinualniji postiže se veća zaštita. U idealnim uslovima $FeSn_2$ formira tanak, gusto sabijen sloj, koji potpuno pokriva čeličnu osnovu. Ako se tokom procesa rastapanja dobije ujednačeni čvrsto sabijen sloj legure (bez obzira da li se kalaj nanosi iz kade za kiselo ili alkalno kalajisanje), smatra se da lim ima kvalitet K lima koji je veoma otporan na koroziju. Kada sloj legure nije kontinualan, čelična osnova je izložena kroz pore i korozija je ubrzana. Elektrohemijski, ovaj sloj je katodni u odnosu na kalaj i gvožđe. Međutim, konstatovano je da se legura lako polarizuje čime se malo doprinosi galvanskoj reakciji dekalajisanja. U većini slučajeva kalaj se rastvara do sloja legure, a ne do gvožđa. Pošto su slojevi kalaja i legure fizički povezani, efektivni potencijal je potencijal spajanja Sn + $FeSn_2$. Smer ovog potencijala će odrediti da li samo kalaj ili i kalaj i gvožđe odlaze u rastvor.



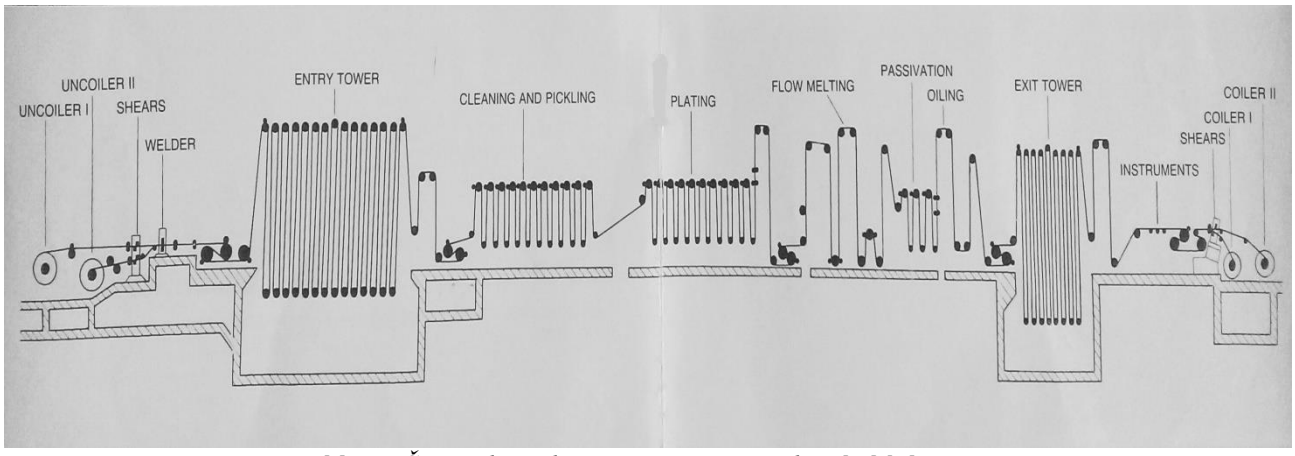
Slika 1. Višeslojna struktura belog lima, šematski poprečni presek
Fig. 1. Multilayer structure of tinplate

U toku skladištenja, na belom limu se mogu formirati filmovi kalaj-oksida. Ovi oksidi su se dugo smatrali greškama u adheziji organskih premaza, žutim površinskim obezbojenjem i teškoćama pri lemljenju, naročito kod belog lima dobijenog „toplim“ uranjanjem. Da bi se sprečila nekontrolisana oksidacija kalaja i obrazovanje sulfidnih mrlja nekim vrstama prehrambenih proizvoda, kao i da bi se ostvarila zaštita od korozije tokom skladištenja i da bi se poboljšalo prijanjanje laka, beli lim se lako podvrgava pasivizaciji. Za pasivizaciju belog lima koriste se tri glavna procesa: katodni natrijum-dihromat (CDC), koji stvara visoko efikasan film protiv stvaranja kalaj-oksida, potapanje u natrijum-dihromat (PDCD), koji pruža umerenu zaštitu od stvaranja oksida uz ograničenu stabilnost u toku skladištenja i katodni natrijum-karbonat (CSC), koji je najmanje efikasan od sva tri načina. Ovi procesi daju bezbojan površinski film (debljine nekoliko nanometara) nestehiometrijskog oksida. U zavisnosti od vrste i inteziteta tretmana, utvrđene su različite količine Sn, SnO_2 i različitih jedinjenja trovalentnog hrom-oksida i metalnog hroma. Pasivizacija daje površinski sloj koji je otporan ne samo na oksidaciju, već i na stvaranje mrlja od proizvoda koji sadrže sumpor, a utiče i na bolje prijanjanje laka.

Poslednja faza obrade belog lima je podmazivanje i mazivo koje se koristi je biljno (pamukovo ili palmino) ulje ili sintetičko (dioktil sebacat). Film maziva je monomolekularne debljine, a težina mu se kreće od 3-5 mg/m^2 sa svake strane. On smanjuje oštećenje abrazijom i olakšava rad sa belim limom tokom proizvodnje limenki. Prilikom dužeg skladištenja mazivo može da pretrpi promene usled isparavanja, polimerizacije ili stvaranja sapuna. Ove promene mogu prouzrokovati probleme u procesu nanošenja laka, zbog neujednačenog kvašenja površine [5-10].

3. Operacije za proizvodnju belih limova

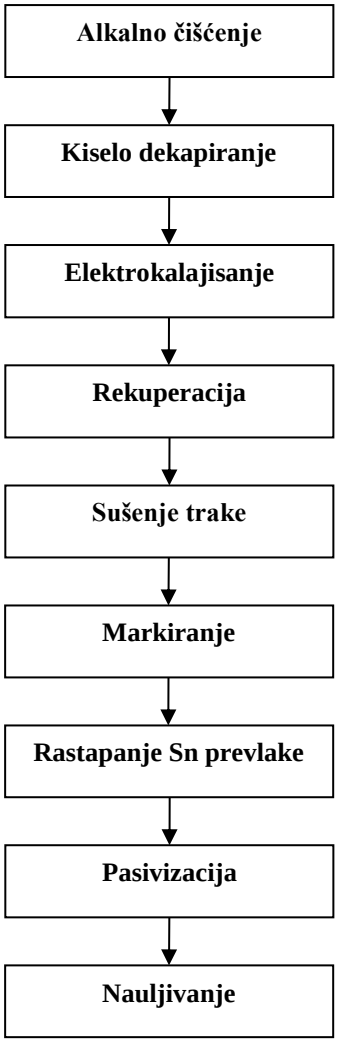
Proizvodnja belog lima sastoji se iz niza operacija koje uključuju pripremu, elektrokalajisanje, hemijski tretman čelične trake. Nakon završne operacije beli lim odlazi na sečenje (određene dimenzije tabli) ili na motanje u koturove i kao takav se isporučuje na dalju obradu. Na slikama 2 i 3. šematski su prikazane operacije pri proizvodnji belog lima [11].



Slika 2. Šematski prikaz procesa proizvodnje belih limova
Fig. 2. Schematic diagram of manuafcuring process of tinplate

Hladno valjane čelične trake (HVL) u koturovima posle bočnog obrezivanja ivica, obično su malo kontaminirane mašću i uljem od valjanja onečišćenjem iz proizvodnje. Proces čišćenja je u stvari proces saponifikacije, gde se odvija reakcija između masti i ulja sa trake, sa NaOH iz rastvora za alkalno čišćenje. Pošto za čišćenje trake nema mnogo vremena na raspolaganju, hemijsko čišćenje u alkalnim rastvorima mora da se potpomogne elektrolitičkim putem. Kao elektroliti koriste se smeše od polifosfata, natrijum hidroksida i aditiva za kvašenje, a mogu se koristiti i sredstva za čišćenje pripremljena na bazi fosfata. Kao elektrode koriste se meki čelici, a traka može da bude anoda ili katoda u odnosu na electrode. U praksi je tipično da traka u jednom prolazu bude anoda, a u drugom katoda. Nakon čišćenja neophodno je izvršiti ispiranje trake sa procesnom vodom odgovarajućeg kvaliteta kako ne bi došlo do kontaminacije i neutralizacije kiseline za dekapiranje. Mada traka posle alkalnog čišćenja i ispiranja ne bi trebalo da sadrži nečistoće mineralnog porekla, alkalno sredstvo za čišćenje ne može da ukloni i okside koji su se nagradili u različitim fazama obrade čelika. Cilj kiselog dekapiranja je da se odstrane svi oksidi i da se veoma malo nagrize traka. Zbog kratkog vremena, kao u slučaju alkalnog čišćenja, koristi se elektrolitičko dekapiranje koje može da bude katodno ili anodno ili kombinacija jednog i drugog. Anodnim dekapiranjem smanjuje se stvaranje naslaga kalaja na kondutorskim valjcima. Zbog ekonomičnosti uvek se koristi čista H_2SO_4. Ispiranje trake nakon dekapiranja vrši se procesnom vodom odgovarajućeg kvaliteta.
Elektrokalajisanje može da se vrši elektrolizom iz vrlo velikog broja rastvora (kiselih ili alkalnih). Sekcija za elektrokalajisanje se sastoji od nekoliko vertikalno postavljenih kada poređanih u paru, tako da traka prolazi kontinuirano kroz svaku kadu, pa se debljina kalajne prevlake neprestano povećava u svakom prolazu kroz kade. Kade su od gumiranog konstrukcionog čelika i u njima su smešteni potapajući gumirani valjci sa pogonom. U kadi su smeštena još dva konduktorska valjka.

Struja se dovodi na ove valjke i prenosi se sa valjaka na traku, tako da ona postaje katoda u odnosu na kalajne anode koje vise na mostovima i uronjene su u elektrolit za kalajisanje. Anode su od čistog kalaja (klasa A) i napravljene su livenjem u kalupima.



Slika 3. Blok šema operacija proizvodnje belog lima
Fig. 3. Block sheme of operations in tinplate production

Funkcija sistema za rekuperaciju je da se spreči ili smanji gubitak elektrolita koji je adheziono vezan za traku i sa njom izlazi iz zadnje kade za elektrokalajisanje. Da bi se rekuperisao bar jedan deo elektrolita, traka se ispira razblaženim rastvorom fenolsulfonske kiseline. Ovo ispiranje se može obaviti provođenjem trake kroz kadu koja je obložena gumom u kojoj se nalazi rastvor za rekuperaciju ili raspršivanjem rastvora po traci. Na ovaj način rekuperiše se više od 90% elektrolita koji je trakom napustio sekciju za elektrokalajisanje. Nakon izlaska trake iz sekcije za rekuperaciju traka odlazi u sušionik na sušenje. Sušenje se obavlja provlačenjem trake između mlaznica sa toplim vazduhom.

U praksi se pokazalo da u mnogim slučajevima nije potrebno da spoljašnja strana limenke bude pokrivena istom debljinom kalaja kao unutrašnja, jer tanja prevlaka sa jedne strane, a deblja sa druge strane lima daje zadovoljavajuće kvalitete proizvoda, a predstavlja i uštedu. Zato su razrađene metode za proizvodnju diferencijalnih kalajisanih limova. Ovakav proizvod će biti od koristi samo pod uslovom da se strana sa tanjom prevlakom lako razlikuje od strane sa debljom prevlakom. Ima više sistema za raspoznavanje strana, a u današnje vreme se najviše upotrebljava postupak

štampanja valjcima. Uređaj za markiranje, valjkom koji dolazi u dodir sa trakom, nakvašen je sa 2% rastvorom Na_2CO_3. Rastvor se osuši na traci i posle rastapanja daje na strani trake koja je bila u dodiru sa uređajem za štampanje tamne (matirane) površine.

Da bi se dobio sjajan i blistav izgled belog lima, traka se zagreva do temperature nešto iznad 232°C, što je tačka topljenja kalaja, pa se naglo hladi tako da prevlaka očvrsne pre nego što dođe u dodir sa valjkom. Nakon rastapanja, beli lim ide u sekciju za hemijsko tretiranje (pasivizaciju) koja ima najveći uticaj na sposobnost prijanjanja laka na površinu belog lima. Zadovoljavajući rezultati u praksi, u pogledu pasivizacije, postignuti su pri korišćenju postupka 311. Površina kalaja se tretira katodno u rastvoru koji sadrži natrijum-bihromat. Rastvor za tretiranje se pumpa iz skladišnog rezervoara u kadu za tretiranje. Rezervoar je snabdeven sistemom cevi koje se greju parom, pa se tako održava rastvor za tretiranje na željenoj temperaturi. Koncentracija rastvora je 20-30 g/dm^3 $Na_2Cr_2O_7$. Temperatura rastvora se kreće u granicama 46-52°C. Preporučuje se da pH vrednost rastvora za tretiranje bude u granicama od 4 do 6. Za vreme rada pH vrednost se povećava do 6,5 ali se može kontrolisati dodavanjem hromne kiseline umesto $Na_2Cr_2O_7$. Anode za ovaj postupak su od čelika sa malim procentom ugljenika, a postavljene su 32 mm od trake. Minimalna katodna struja je 3,2 A/dm^2, a ona je ujedno i optimalna.

Nakon što se limovi hemijski tretiraju , isperu i osuše, na njihovu površinu se nanosi tanak sloj maziva. Funkcija ovog filma je da svede na minimum oštećenja koja mogu nastati abrazijom. Limovi koji su zaštićeni mazivom olakšavaju sortiranje, rukovanje, operacije prerade i operacije lakiranja i štampanja [11].

4. Korozija belih limova

Mehanizam korozije belih limova kod običnih kalajisanih konzervi je suštinski mehanizam katodne zaštite čelika gde kalaj služi kao žrtvujuća anoda. Metalna površina limenke izložena korozivnoj sredini sastoji se od velike površine kalaja i male površine legure i čelika koji su izloženi kroz pore i ogrebotine kalajne prevlake. Da bi kalaj mogao da predstavlja zaštitu, on bi trebalo biti anodni u odnosu na čelik u anaerobnim uslovima. Ipak, kalaj spojen sa čelikom može biti anodni ili katodni u zavisnosti od korozione sredine. Ako se radi o razblaženoj kiseloj sredini u prisustvu vazduha, kalaj je anodni, a u konzervama sa kiselim prehrambenim proizvodima bez prisustva vazduha, na početku kalaj je anodni, ali kasnije dolazi do obrtanja polarnosti i kalaj postaje anoda. Ovo obrtanje polarnosti je u vezi sa viškom vodoničnog potencijala kalaja u odnosu na gvožđe i niskom konstantom rastvorljivosti stano hidroksida koji se formira i taloži na katodi smanjujući koncentracije stano jona u poređenju sa gvožđem. Smanjenje koncentracije stano jona usled formiranja rastvorljivih kompleksa sa nekim organskim ligandima u proizvodu, takođe delimično utiče na obrtanje polarnosti kalaja i rakcije ove vrste znatno slabe aktivnost Sn^{2+} jona sa kojima je kalaj u ravnoteži proizvodeći potencijal kalaja koji je mnogo aktivniji i manje plemenitiji od gvožđa u ovim uslovima. Odnos između rastvorenog kalaja i koncentracije gvožđa mora biti manji od $5 \cdot 10^{-11}$ da bi kalaj postao aktivan u odnosu na gvožđe i ovakvi niski nivoi se mogu ostvariti samo obrazovanjem kalajnih kompleksa.

Korozija u konzervama sa kiselim prehrambenim proizvodima se sastoji od tri faze. U prvoj fazi, slojevi ulja i kalaj oksida se skidaju sa površine limenke i brzina rastvaranja kalaja je velika. Ova faza je pod katodnom kontrolom čime se redukuju kiseonik i depolarizatori. Brzina i trajanje ove faze je od četiri do 15 dana u zavisnosti od tipa proizvoda i procesnih parametara. U drugoj fazi, koja je duga i spora, brzina korozije je skoro konstantna. U ovoj fazi dolazi do povećanja postojećih pora i ogrebotina prilikom rastvaranja kalaja čime se otkrivaju čelik i legura i istovremeno dolazi do proliferacije galvanskih ćelija, pa otkriveni čelik i pore predstavljaju mesta za katodnu reakciju razvijanja vodonika. Ta površina diktira brzinu; sa smanjenjem odnosa između površine kalaja i čelika u procesu smanjuje se i polarizacija. Otkrivanjem čelika upravlja integritet elektrohemijski inertnog sloja legure; što je on homogeniji i kontinualniji, bolja je zaštita u poslednjim fazama

korozije. U trećoj fazi su ogoljene velike površine čelika i time je veća i brzina rastvaranja kalaja i gvožđa. Vodonik se razvija velikom brzinom u gasovitom obliku i akumulira uz gubitak vakuuma i eventualno bubrenje perforacije.

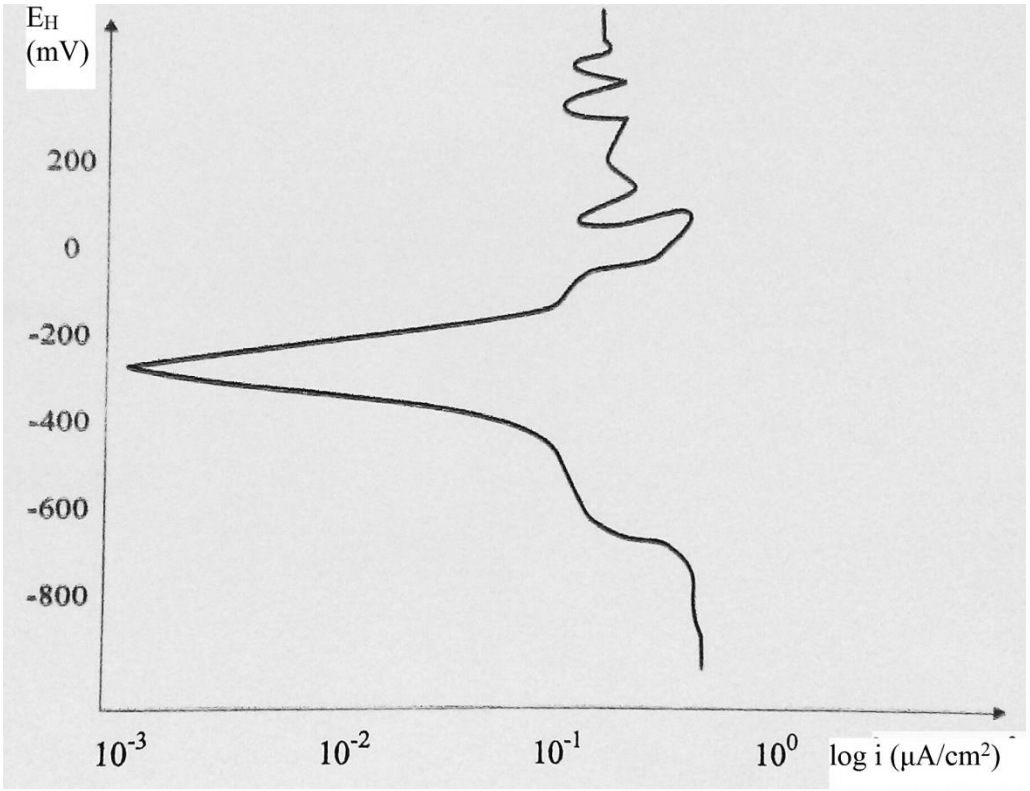
Kod belih limova razlikuju se sledeće vrste unutrašnje korozije:

1. Uobičajeno dekalajisanje – kalaj je anodni u odnosu na čelik i pruža kompletnu katodnu zaštitu. Rastvaranjem kalaja i razvijanjem vodonika na nezaštićenom čeliku je sporo. Ovaj spoj je pod katodnom kontrolom i površina nezaštićenog čelika određuje struju spoja. Kalaj ulazi u komplekse, vodonik se vezuje za depolarizatore i dobija se odgovarajući vek trajanja. Ova situacija je karakteristična za proizvode od limuna i pomorandže, kompota od breskve i kajsije i druge proizvode sa niskim pH koji se pakuju u obične kalajisane limenke.
2. Brzo dekalajisanje – kalaj je dovoljno anodni da zaštiti čelik ali je struja spoja velika. Brzina rastvaranja kalaja i razvijanja vodonika je velika, pa dolazi do brzih oštećenja. Ona može biti rezultat:
   - velikih nezaštićenih površina čelika usled čega su struje spoja velike;
   - čelika koji brže korodira i teže se polarizuje katodno;
   - jakih sredstava za obrazovanje kompleksa u proizvodu koji odstranjuju Sn2+ iz rastvora i čine kalaj više anodnim.

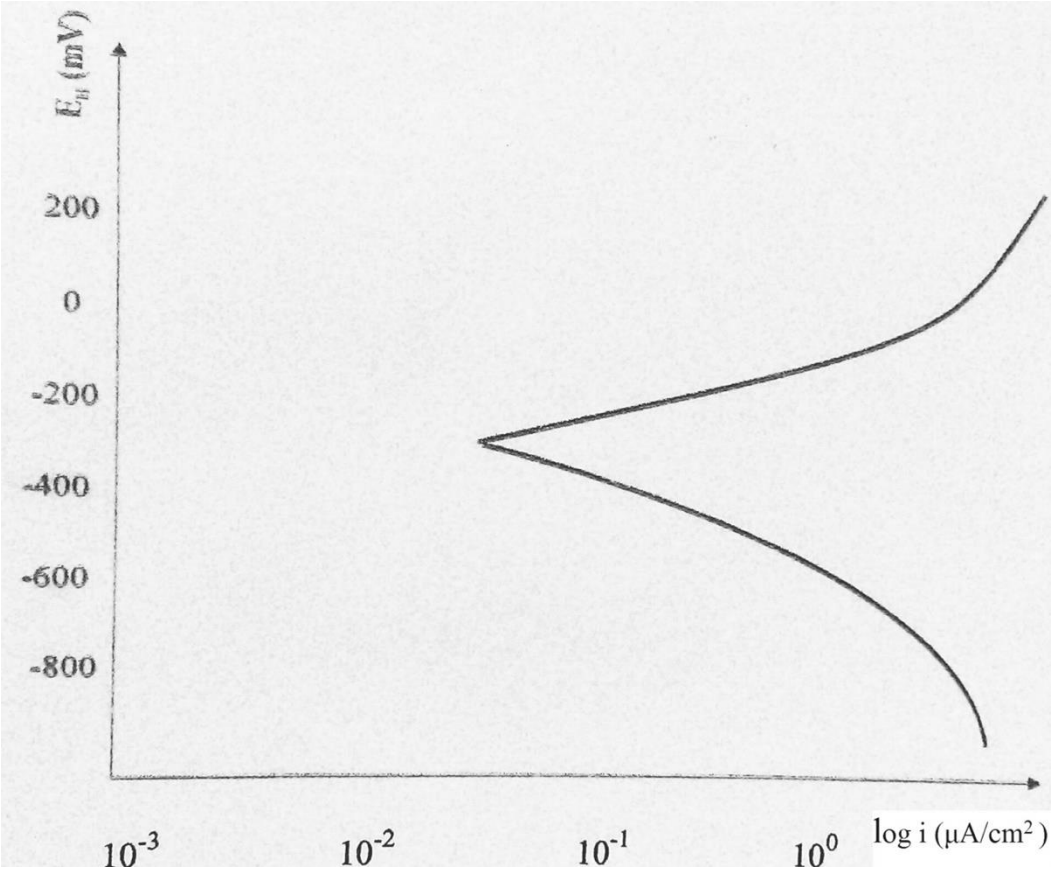
   Ova situacija je karakteristična za paradajz i agresivne proizvode od limuna i pomorandže.
3. Delimično dekalajisanje i stvaranje rupica – kalaj je anodni u odnosu na čelik, ali lokalne anode na ovom drugom su više anodne u odnosu na kalaj, tako da je zaštita ograničena. Izloženi čelik nastavlja da korodira i rano dolazi do oštećenja usled bubrenja izazvanog vodonikom ili perforacijom. Ovo ponašanje je tipično za čelik lošijeg kvaliteta ili za posebno problematične proizvode kao što su suve šljive ili nektar od krušaka.
4. Samo stvaranje rupica – u ovom slučaju uobičajena situacija je obrnuta pa je čelik anoda u odnosu na kalaj. Rezultat je kombinacija struje spoaj i struje lokalnih anoda; gvožđe se rastvara na izloženoj površini čelika i dolazi do rupičaste korozije brzinom koja odgovara kombinovanoj struji. Brzo dolazi do oštećenja zbog mehurova vodonika ili perforacije. Ovaj mehanizam je prilično redak i može se pojaviti kod visoko korozivnih proizvoda kao što je povrće u slano kiselom rastvoru i gazirana bezalkoholna pića fosforisana pomoću fosforne kiseline; može se sprečiti lakiranjem konzervi.

Korozione karakteristike se mogu ispitivati primenom elektrohemijskih metoda od kojih se najčešće koriste potenciodinamička metoda i metoda AC impedanse. Potenciodinamička metoda omogućava brzo upoznavanje kvalitativnih osobina složenih elektrohemijskih sistema, pa se često koriste za preliminarna ispitivanja u cilju dobijanja podataka koji upućuju na izbor adekvatnih metoda za proučavanje kinetike i mehanizma određenog elektrohemijskog, odnosno korozionog procesa. Metoda AC impedanse se zasniva na saopštavanju naizmeničnog napona (ili naizmenične struje) male amplitude radnoj elektrodi i merenju impedanse elektrode. Metoda omogućava određivanje vrednosti i strukture impedansne granice dodira faza metal-elektrolit pri odvijanju elektrohemijskih reakcija [5-10].

Na slikama 5 i 6. su date krive polarizacije, dobijene primenom potenciodinamičke metode, kalaja i gvožđa kao komponenata belog lima u bistrom soku od višnje. U soku od višnje zapaža se da struja korozije kalaja mala i ovakvo ponašanje kalaja ukazuje na moguću pojavu pasivizacije, u prilog čega upućuje i oblik polarizacione krive kalaja u ovom soku, koja u anodnom pravcu sadrži prepoznatljivu pasivnu oblast. Za razliku od kalaja, gvožđe ne pokazuje tendenciju ka pasivizaciji i u celoj anodnoj oblasti se rastvara u aktivnom stanju u oblasti primenjenih potencijala.



Slika 4. Kriva polarizacije elektrode od kalaja u soku od višnje
Fig. 4. Electrode polarization curve of tin in cherry juce



Slika 5. Kriva polarizacije electrode od gvožđa u soku od višnje
Fig. 5. Electrode polarization curve of iron in cherry juce

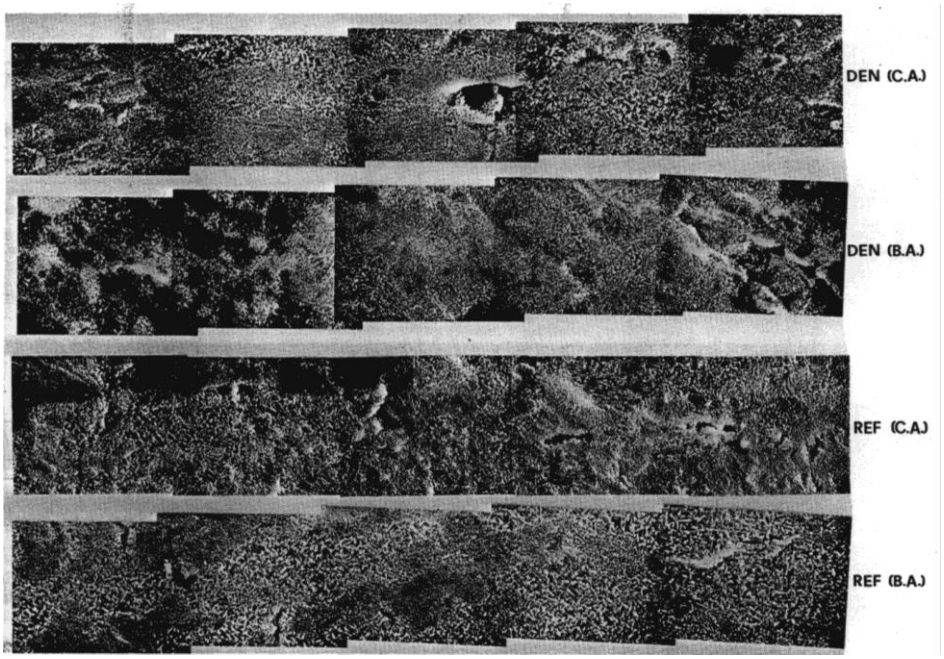
5. Uticaj proizvodnih parametara na koroziono ponašanje belog lima

Od parametara proizvodnje zavisi koroziona postojanost belog lima. U ovom radu opisan je EDN proces, odnosno uticaj dekapiranja na konačni kvalitet belog lima. Takođe je ispitana i struktura pasivizacionog sloja od koje zavisi koroziona postojanost belog lima.

5.1. EDN proces

Osnovni princip EDN procesa može se jasno videti razmatranjem elektrohemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama za vreme obrade, gde se čelična traka koja treba sa se dekapira podvrgava katodnoj i anodnoj polarizaciji u neutralnom elektrolitu koji se sastoji od rastvora natrijum-sulfata.
Tokom katodne faze crni lim se podvrgava alkalnom čišćenju usled lokalnog povećavanja pH vrednosti rastvora na graničnoj površini čelik-elektrolit koje nastaje kao posledica razvijanja vodonika. Neorganska ili metalna kontaminacija odstranjuje se sa površine crnog lima anodnom fazom koja se sastoji od rastvaranja metala ili razvijanja vodonika, što izaziva lokalnu proizvodnju kisele sredine, tj. tipični uslovi za kiselinsko čišćenje stvaraju se na mestu reakcije. Pošto se elektrohemijske reakcije sastoje od anodnog rastvaranja čelika i elektrolitičkog razlaganja vode, ne dolazi do potrošnje soli a neutralnost elektrolitičkog rastvora održava se zbog toga što se u svakom trenutku lokalne razlike u pH sasvim kompenzuju suprotnom reakcijom koja se odvija na odgovarajućim elektrodama. Kao rezultat EDN obrade, površina crnog lima se oslobađa bilo kojih organskih i neorganskih kontaminatora, tako da su ispunjeni uslovi površine koji su potrebni za najbolje prijanjanje i kontinuitet nanosa.
Proučavanje primene EDN procesa na linijama za elektrolitičko kalajisanje u početku je podsticano kao pokušaj da se smanji šteta od korozije i troškovi održavanja pogona. Tek pošto su probe u vezi sa primenom EDN u industrijskom obimu izvršene, poboljšanje kvaliteta belog lima proizvedenog eksperimentalno zamenom i alkalnog čišćenja i kiselinskog dekapiranja EDN procesom, postalo je očigledno. Posebna pažnja posvećena je koroziji belog lima i drugim važnim osobinama, koje umnogome zavise od načina pripreme i čistoće površine čelične podloge. U tom smislu, potrebno je detaljno ispitati morfologiju intermedijarnog sloja legure gvožđe-kalaj i poroznost belog lima i otpornost na koroziju.
Posmatranja površine dekalajisane legure pomoću SEM mikroskopa pokazala su tipičan izgled koji se susreće kod elektrolitičkog belog lima proizvedenog Ferostan procesom. U stvari, kao rezultat prirode elektrolita za kalajisanje, fina struktura sloja legure pokazuje sićušne pravougaone kristalite, na čiju orijentaciju utiče struktura čelične podloge. Ispitivani slojevi legure pokazuju slična svojstva, bez ikakvih važnih razlika u pogledu postupka pripreme površine pre elektrolitičkog kalajisanja.
Pregledanjem velikog asortimana uzoraka konstantovano je da je postojanje oštećenja legure zbog nehomogenih graničnih površina gvožđe-kalaj retko, pa je stoga važnija vrsta oštećenja sloja loša pokrivenost ili kontinuitet , koje, sa druge strane, utiče na koroziono ponašanje belog lima.
Tipična struktura sloja legura posmatrana pomoću SEM mikroskopa na produženim delovima dekalajisanih površina prikazan je na slici 6.
Na slici su vidljivi tipični oblici epitaksijalnog rasta legure, prizmatična ili spoljašnja struktura kristalita, koja proističe iz rasta legure na (111) orijentisanoj čeličnoj podlozi, dominira, dok je manje očigledna epitaksijalna distribucija legure koja se odvija na (110) ravni.
U prisustvu tačkastih oštećenja ili granica kristala, kristaliti legure su znatno veći i raspoređeni pod pravim uglom ili paralelno jedni prema drugima, čime se obrazuje otvorena mreža, tako da se široke zone donje čelične površine ostave nepokrivene. Takav neparalelan i ekstenzivan letaralni rast već je primećen na (100) ravni pojedinačnih kristala gvožđa, a odsustvo epitaksije pripisuje se prisustvu oksida gvožđa na površini pre elektrolitičkog kalajisanja, zbog tendencije (100) površina da lako oksidiraju ili da apsorbuju sloj kiseonika koji se ne odstrani tokom kalajisanja u kiselim

elektrolitima. U stvari, postojanje površinskih oksida može da objasni i smanjenje broja mesta za formiranje jezgara kristalizacije i način rasta legure.



*Slika 6. SEM snimci dekalajisanih površina legure kod eksperimentalnog (EDN) i konvencionalnog (REF) belog lima proizvedenog od kontinualno odžarivane (CA) čelične podloge ili čelične podloge odžarivane pod zvonom (BA *Originalno uvećanje x5.000. Svaki komplet fotografija odnosi se na dekalajisanu površinu od oko 100x17 μm*

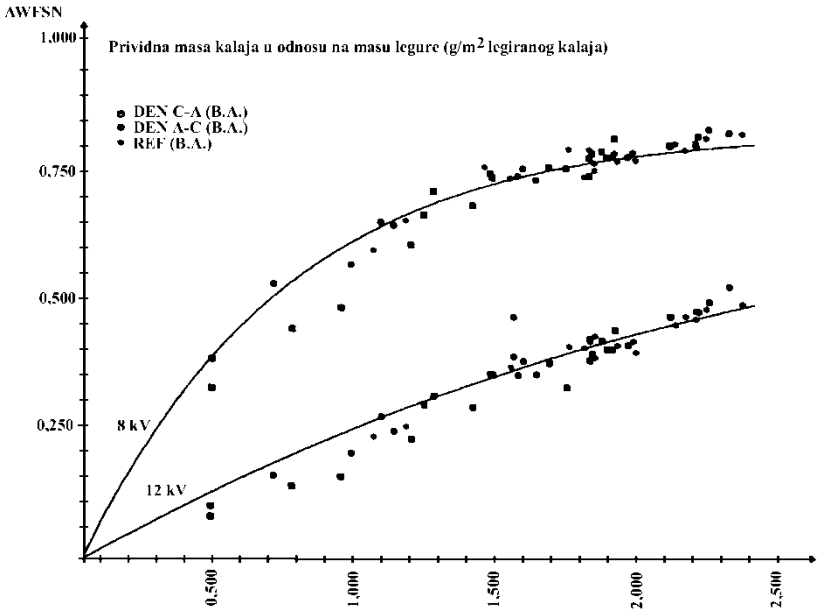
*Fig. 6. SEM photomicrographs of detinned alloy surfaces in experimental (EDN) and conventional (REF) tinplate produced with either continuous (CA) or batch annealed (BA) steel substrate *Original magnification x5.000; each set of photographs refers to a detinned surface area of about 100x17 μm*

Slike površina legure dobijene na SEM mikroskopu pokazuju da beli lim proizveden uz korišćenje kiselinskog čišćenja pre elektrolitičkog kalajisanja pokazuje nešto lošiji kontinuitet sloja legure u poređenju sa eksperimentalnim EDN belim limom dobijenim uz korišćenje neutralnog dekapiranja. Ovaj dokaz potvrđen je kvantitativnim SEM-EDAX merenjima koja je, osim morfoloških slika analiza pomoću SEM dala prividnu težinu kalaja u sloju legure. Pošto je $FeSn_2$ stehiometrijsko jedinjenje, prividna težina kalaja treba da bude konstantna i jednaka 0,81, pod uslovom da dubina koja se analizira bude orgraničena na sloj legure. U praksi, stvarno prodiranje elektronskog snopa je veće od srednje debljine sloja legure, tako da analizirana zona obuhvata i deo čelične podloge do stepena koji predstavlja funkciju i potencijala elektronskog ubrzanja i debljine legure. Stoga se izmerena prividna težina kalaja razblažuje usled udela podloge.

Rezultati eksperimenta pokazali su da prodiranje elektrona pri 8 kV odgovara sloju legure od oko 1,4 g/m^2 legiranog kalaja, dok potencijal ubrzanja od 12 kV povećava prodiranje snopa do debljine legure od oko 3 g/m^2.

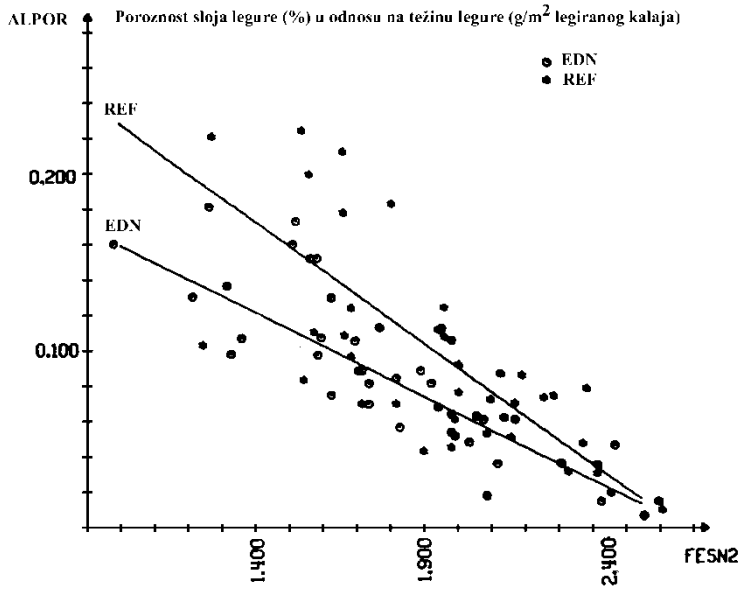
Prividna težina kalaja merena EDAX analizom prikazana je na slici 8. kao funkcija srednje težine legura kod EDN i REF belog lima proizvedenog od crnog lima odžarenog pod zvonom (BA) (C (katodni) – A (anodni) ili A (anodni) – C (katodni) označavaju redosled polarnosti primenjen tokom neutralnog dekapiranja.

Rad pri potencijalu elektronskog snopa od 12 kV daje odnos između prividne težine kalaja i težine legure koji je linearan, tako da su eksperimentalni uslovi za korišćenje elektronske sonde kao mere za debljinu sloja ispunjeni.



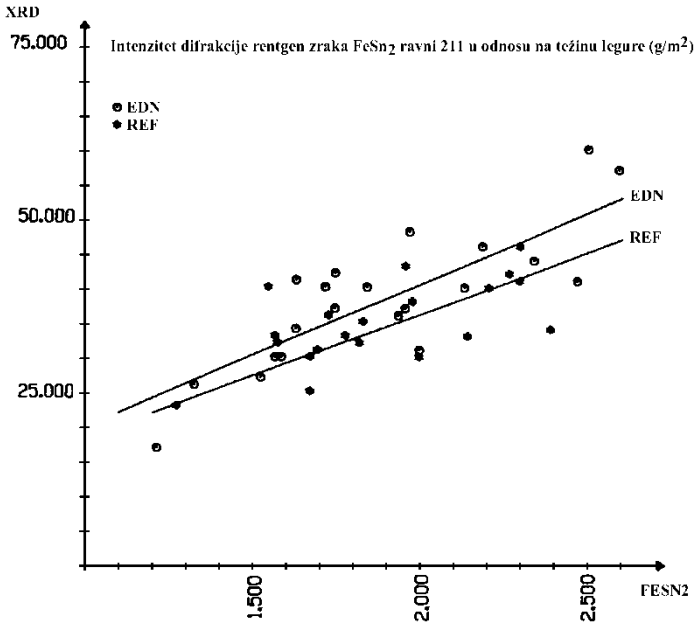
Slika 7. Prividna težina kalaja merena na dekalajisanim površinama legure SEM-EDAX analizom pri različitim potencijalima elektronskog snopa, kao funkcija težine legurekod EDN i REF belog lima
Fig. 7. Apparent weight fraction of tin, measured on detinned alloy surfaces by DEM-EDAX analysis at different electron beam potentials, as a function of alloy weight in EDN and REF tinplate

U gornjem delu grafikona na slici 7 prikazane su eksperimentalne tačke detektovane pri 8 kV. Zbog manje dubine korišćene pri analizi, prividna težina merena na istim dekalajisanim površinama legure je veća. Osim toga, kao posledica malog prodiranja elektrona, prividna težina kalaja u sloju legure približava se stehiometrijskoj vrednosti kada se pređe ograničavajuća debljina od oko 1,4 g/m^2 legiranog kalaja.
Merenja izvršena pri 8 kV su veoma korisna za (polu) kvantitativno ocenjivanje poroznosti sloja legure. U ovom slučaju srednja debljina legure može lako da se pretvori u ”izračunatu” težinu kalaja, koja ne može da bude veća od 0,81 (izračunata težina kalaja = 0,58 x težina legure, u g/m^2).
Odnos između prividne i izračunate težine kalaja je direktna indikacija stepena pokrivenosti koja se postiže slojem legure. Kada se komplement pokrivenosti dovede do jedinstva, odmah se dobija poroznost sloja legure. Kao rezultat spomenutih pretpostavki i aproksimacija, vrednost za poroznost sloja dobijena na ovaj način mogla bi da bude numerički različita od stvarne apsolutne poroznosti, ali je njena praktična vrednost u cilju poređenja očigledna.
Poroznost sloja legure (u %) dekalajisane površine merene SEM-EDAX analizom data je na slici 3, kao funkcija srednje težine legure. Statistička analiza eksperimentalnih podataka (višestruka stepenasta regresija) pokazuje linearni odnos između poroznosti i debljine i pokazuje sasvim jasno da EDN beli lim karakteriše znatno niža poroznost legure u poređenju sa REF belim limom.
Na slici 8. superiornost EDN belog lima prikazana je bez osvrta na postupak odžarivanja čelika i redosled polarnosti usvojen prilikom neutralnog dekapiranja. U tom smislu, nije primećen određeni uticaj polarnosti pri dekapiranju, dok je razlika u kvalitetu između EDN i referentnog (REF) belog lima bila mnogo više izražena u slučaju kontinualno (CA) odžarivanog crnog lima.
Metalografska ispitivanja sloja legure uključivala su i analizu difrakcijom rendgen zraka. Dekalajisane površine pokazale su prioritetnu orijentaciju $FeSn_2$ kristalita duž (211) ravni. Kako kristalna struktura $FeSn_2$ može da pokaže i heksagonalne i tetragonalne simetrije, (211) orijentacija u tetragonalnoj strukturi ekvivalentna je (111) orijentaciji kod pseudoheksagonalne simetrije. Kako je struktura crnog lima prevashodno (111) orijentisana, dobijeni rezultat je u saglasnosti sa epitaksijalnim načinom rasta sloja legure. Osim toga, moguće je zaključiti da (211) orijentaciju pokazuju cilindrični $FeSn_2$ kristali.



Slika 8. Korelacija procenta poroznosti sloja legure i težine legure kod EDN i REF belog lima
Fig. 8. Correlation of alloy layer percent porosity with alloy weight in EDN and REF tinplate

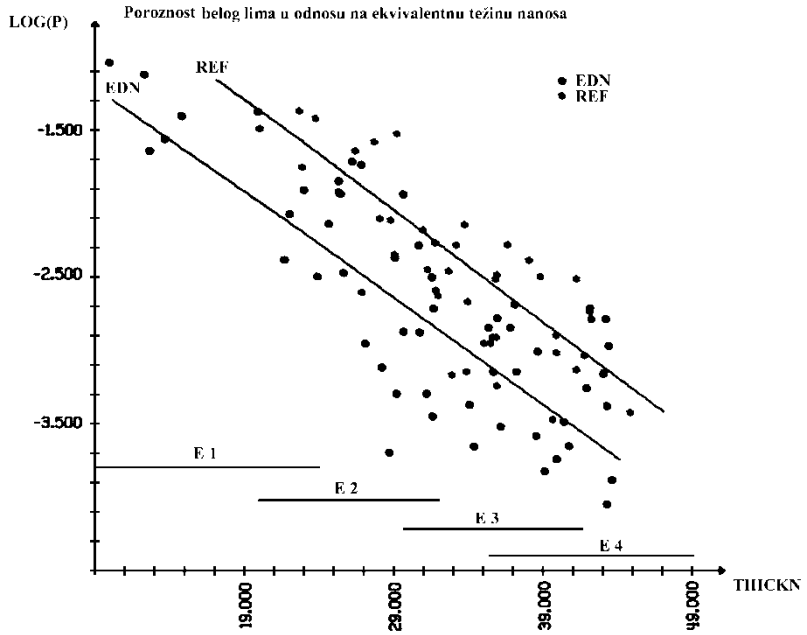
Intenzitet XRD (difrakcije rendgen zraka, u proizvoljnim jedinicama) (211) orijentisanog $FeSn_2$ grafički je predstavljen kao funkcija srednje težine legure i konstantovana je linearna korelacija, kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Uticaj EDN tretmana pre elektrolitičkog kalajisanja na intenzitet difrakcije rendgen zraka (proizvoljne jedinice) (211) ravni $FeSn_2$
Fig. 9. Influence of the EDN treatment prior to electrotinning on X-ray diffraction intensity (arbitrary units) of $FeSn_2$ (211) planes

Kod EDN belog lima intenzitet XRD (211) ravni $FeSn_2$ kao funkcije težine legure je znatno veći nego kod referentnih materijala. Pošto je struktura čelične podloge bila praktično ista i kod eksperimentalnog i kod referentnog belog lima, veća orijentacija legure prema pojedinoj ravni podrazumeva izrazito smanjenje nepravilnog rasta kristalita legure, što je opet povezano sa prisustvom površinske kontaminiranosti crnog lima.

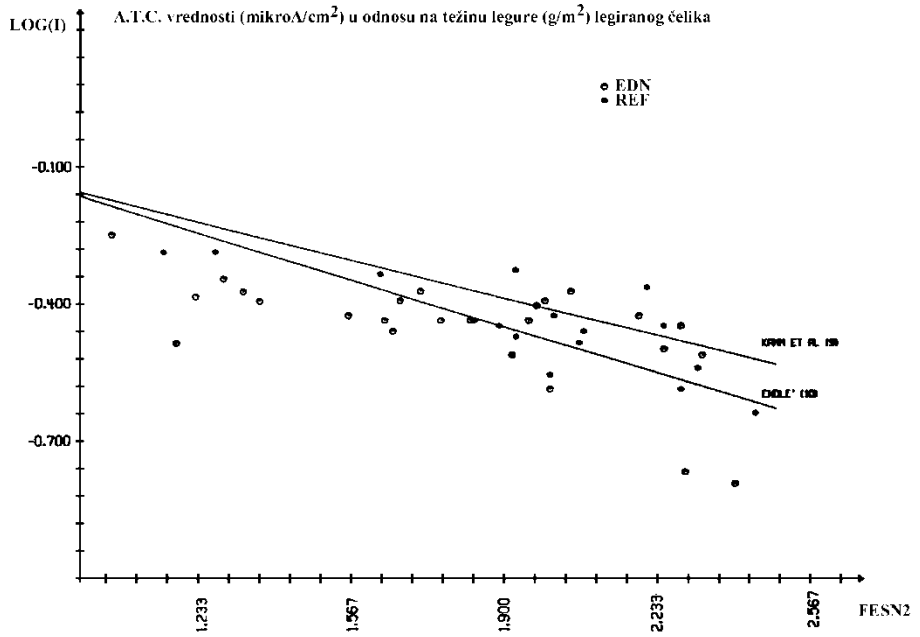
U spomenutim ispitivanjima beli lim je ocenjivan procenom strukturnih osobina srednjeg sloja legure, koji igra važnu ulogu u ponašanju belog lima. Drugi faktor koji određuje otpornost belog lima na koroziju jeste ukupna poroznost nanosa, koja nastaje kao rezultat nastajanja oštećenja koja zahvataju i sloj legure i kalajni nanos.
ASTM specifikacija za beli lim opisuje test poroznosti, poznat kao test gvozdenog rastvora i elektrohemijska metoda za određivanje poroznosti koja se zasniva na merenju omske otpornosti elektrolita u kanalima pora je na raspolaganju. Poroznost belog lima može se izraziti kao prividna površina pora uz uzimanje u obzir odnosa između električnog naboja merenog na svakom uzorku belog lima i količine naboja koja se odnosi na uzorak nekalajisanog čelika.
Procentualnost vrednost za poroznost dobijena na ovaj način može biti neznatno različita od stvarne poroznosti nanosa, međutim, ona još uvek ima značaja za komparativno procenjivanje belog lima.
Poroznost nanosa EDN i REF belog lima određena potenciostatskim postupkom prikazana je na slici 5 kao funkcija ”ekvivalentne” debljine nanosa, koja je linearna kombinacija težine kalajnog nanosa i sloja legure. Empirijski faktor 10 korišćen je pri izračunavanju ekvivalentne debljine nanosa (ekvivalentna debljina = težina kalaja + 10 x težina legure), što potvrđuje važnost sloja legure pri regulisanju ukupne poroznosti belog lima.
Linearni odnos između logaritma poroznosti i ekvivalentne debljine nanosa je očigledan iz podataka na slici 10. Logaritamska funkcija pokazuje da poroznost belog lima zavisi od verovatnoće javljanja pora u kalajnom nanosu koje su srodne sa porama u sloju legure, pa se zbog toga ukupna poroznost nanosa daje pomoću proizvoda funkcija pojedinačnih verovatnoća, izražena kao težina nanosa.
Važnost sadašnjeg predstavljanja podataka o poroznosti potkrepljena je sposobnošću rezultata za beli lim različitih težina nanosa da budu grafički predstavljeni zajedno.



Slika 10. Korelacija između procenta poroznosti celog nanaosa iekvivalentne debljine nanosa EDN i REF belog lima
Fig. 10. Correlation between percent porosity of the whole coating and equivalent coating thickness of EDN and REF tinplate

Konstantovan je izrazit uticaj postupka za pripremu površine crnog lima pre elektrolitičkog kalajisanja u smislu ukupne poroznosti belog lima. Analiza regresije eksperimentalnih podataka o poroznosti pokazuje da EDN beli lim karakteriše poboljšan kvalitet u odnosu na beli lim koji se trenutno proizvodi uz korišćenje kiselinskog dekapiranja, posebno u slučaju kada se radi o crnom limu odžarivanom pod zvonom (BA).

Uticaj postupka za pripremu površine crnog lima pre kalajisanja na konačnu poroznost belog lima može da se objasni uzimanjem u obzir mehanizma obrazovanja pora. Ustvari, poroznost belog lima se reguliše rastapanjem i uglavnom se određuje fenomenom loše athezivnosti koji se javlja u prisustvu defekata ili kontaminanata na graničnoj površini gvožđe-kalaj. Stoga je očigledna zavisnost poroznosti belog lima od stepena čistoće čelične podloge.
Otpornost na koroziju eksperimentalnog i tekućeg belog lima ocenjena je preko standardnog ATC testa i elektrohemijskih metoda. Prema ASTM specifikacijama ATC testovi nisu izvršeni niskim nanosom kalaja (laki beli lim). Kod ATC testova radi se o dekalajisanim površinama, pa su stoga još jednom uključene osobine sloja legure. Rezultati ATC testova na eksperimentalnom EDN i tekućem belom REF limu prikazani su na slici 11.



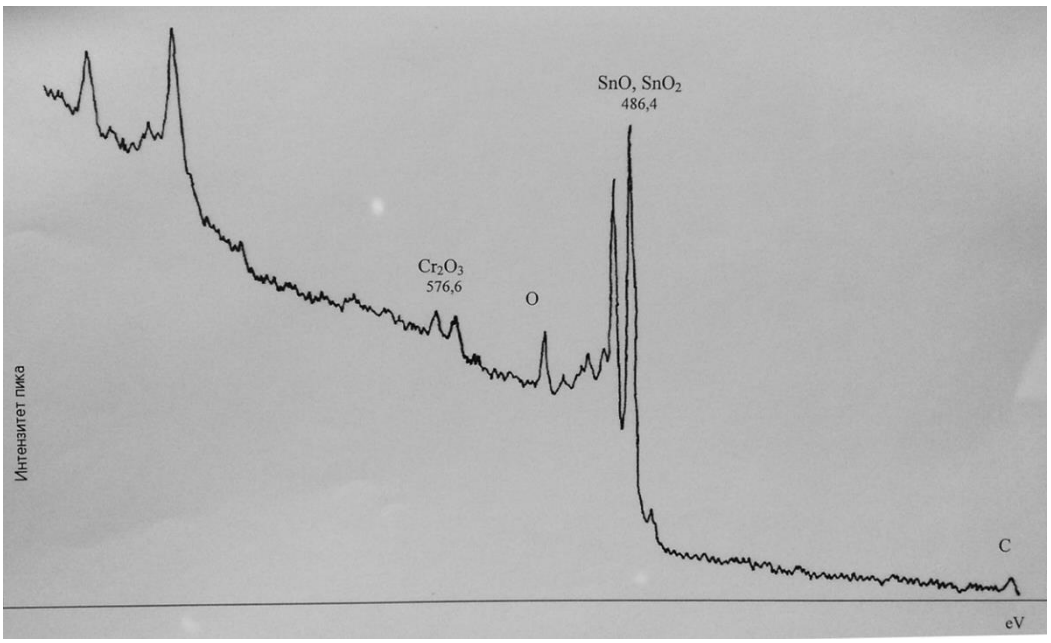
Slika 11. Uticaj EDN tretmana pre elektrolitičkog kalajisanja na ATC vrednost. Prikazani su tipični odnosi iz literature
Fig. 11. Influence of the EDN treatment prior to electroplating on ATC value. Typical relationships from the literature are sghown

Poroznost donjeg sloja EDN belog lima izražena je i pomoću ATC vrednosti, a posebno u slučaju belog lima proizvedenog od crnog lima, odžarivanog pof zvonom (BA). Bolje osobine EDN belog lima su očigledne naročito u prisustvu tanjih slojeva legure.
Odnos između ATC vrednosti i težine legure je logaritamska funkcija, kao što je to navedeno u literaturi. Linije ucrtane u grafičkom prikazu izvedene su iz navedenih radova.
Na osnovu gornjih ATC rezultata potvrđen je veći kontinuitet sloja legure kod EDN belog lima koji je već primećen kod metalografskih ispitivanja.
Pokušaj da se ATC vrednost dovede u vezu sa poroznošću sloja legure doveo je do rezultata koji nije u potpunosti saglasan sa prethodnim rezultatima iz literature, verovatno zbog korišćenja sasvim različitih metoda za određivanje poroznosti.
Otpornost belog lima na koroziju u vodi kao medijumu procenjena je pomoću brzog elektrohemijskog testa pogodnog za ocenjivanje ponašanja belog lima u limenkama sa hranom. Ova metoda je posebno pogodna za simuliranje uslova u graničnoj površini metal-rastvor koji se javljaju u kasnom periodu korozije, tj. posle izbacivanja kiseonika ili drugih depolarizatora prisutnih na početku u malim koncentracijama.

Brzina korozije stacionarnog stanja i otpornost na polarizaciju merena u citratnom puferu na 37°C pokazuje da je otpornost na koroziju EDN belog lima značajno povećana u odnosu na tekući beli lim. Srednje poboljšanje otpornosti na koroziju iznosi oko 20% a nikada nije manje od 10%. Tipične vrednosti za otpornost na polarizaciju bile su 13 i 14,5 nA/cm^2 za EDN i REF materijale. Povoljan uticaj neutralnog dekapiranja pre kalajisanja se stoga posmatra u smislu otpornosti na koroziju i kao ATC vrednost i kao brzina korozije u vodi kao medijumu [12].

5.2. Ispitivanje strukture pasivizacionog sloja

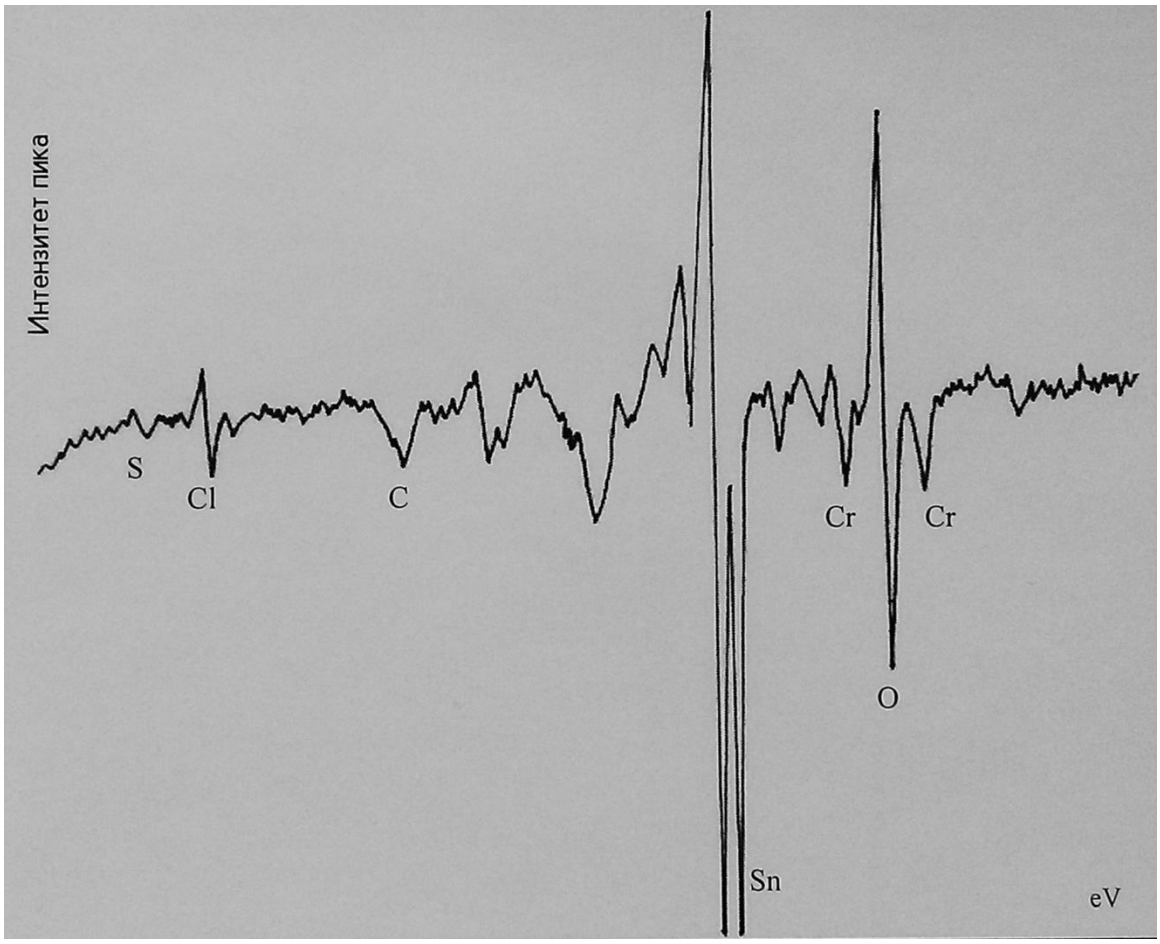
Uloga pasivizacionog filma je dvojaka: služi kao prevlaka koja sprečava oksidaciju kalajne prevlake i kao osnova za nanošenje lakova. Od pasivizacionog filma zavisi koroziona postojanost belih limova. Za ispitivanje strukture pasivizacionog sloja koriste se metode Auger spektroskopije (AES) i fotoelektron spektroskopije (ESCA). Fotoelektronskom spektroskopijom određuje se elementarni sastav na površini uzorka i valentno stanje nekih elemenata. Na slici 12. dat je ESCA-spektar belog lima. Na površini belog lima se mogu videti SnO i SnO_2 karakteristični pikovi i nema nagoveštaja elementarnog kalaja što je očekivano s obzirom da je sav kalaj oksidovao. Vremenom profilisanja sigurno bi se našao i pik koji odgovara elementarnom kalaju. Metodom ESCA konstatovano je i prisustvo oksida hroma koji se nalazi samo u obliku Cr_2O_3 i nema prisustva elementarnog hroma.



Slika 12. ESCA - spektar površine uzorka 1.
Fig. 12. ESCA - range surface of sample 1.

AES analiza određuje elementarni sastav površine belog lima i njegov atomski procentualni sastav. Na slici 13. je prikazan AES spektar belog lima bez bušenja. Na površini uzorka nađena je velika količina ugljenika koji verovatno potiče od sloja ulja. Profilisanjem uzorka količina ugljenika opada jer u pasivizacionom sloju nema ulja. Na površini je primetna i određena količina sumpora i hlora koja opada profilisanjem uzorka. Ova količina navedenih elemenata nije prisutna u pasivizacionom sloju, već samo u površinskom, verovatno usled fizičke adsorpcije tih elemenata. Do fizičke adsorpcije sumpora i hlora došlo je zbog rada okolnih fabrika i tadašnjih atmosferskih uslova koji su vladali kada je sniman AES spektar. Količina kiseonika raste do određene dubine (usled filma ulja i oksida hroma i kalaja), a daljim profilisanjem količina kiseonika opada jer se smanjuju i količine kalaj i hrom oksida. Količina hroma takođe na početku raste jer je pasivizacioni sloj u kome se nalazi oksid hroma pokriven slojem ulja i profilisanjem raste relativna količina hroma.

Daljim profilisanjem količina hroma opada jer se skida pasivizacioni sloj. Količina kalaja tokom profilisanja stalno raste jer se bušenjem približava kalajnoj prevlaci.



Slika 13. AES – spektar uzorka 1. bez bušenja
Fig. 13. AES Range of sample 1. without drilling

6. Zaključak

Rezultati rada su pokazali:

- Primena neutralnog elektrolitičkog dekapiranja (EDN procesa) na linijama za elektrolitičko kalajisanje je ispitivana i potvrđena u industrijskom obimu. Eksperimentalni beli lim proizveden je na Ferrostan linijama prema tekućem postupku, izuzev faze pripreme crnog lima, kada je korišćeno dekapiranje u neutralnom elektrolitu umesto alkalnog čišćenja i dekapiranja sumpornom kiselinom. Eksperimentalni beli lim proizveden na ovaj način u industrijskim probama zadovoljio je sve estetske zahteve i bio podvrgnut detaljnim laboratorijskim ispitivanjima da bi se njegov kvalitet i osobine uporedile sa onima koje pokazuje standardni beli lim proizveden Ferrostan postupkom. Ocena osobina belog lima obuhvatila je metalografska ispitivanja sloja legure skrenovanjem pomoću elektronskog mikroskopa i analizama pomoću difrakcije rendgen zraka, ATC testovima i testovima korozije i određivanjem ukupne poroznosti nanosa. Posebna pažnja posvećena je proučavanju morfologije sloja legure $FeSn_2$, zbog važne uloge koju igra kod otpornosti belog lima na koroziju. Svi rezultati pokazuju da su osobine EDN belog lima bolje od osobina tekućeg belog lima proizvedenog uz korišćenje tradicionalnog kiselinskog čišćenja. Metalografska ispitivanja sloja legure izvršena SEM-EDAX analizom dovela su do zaključka da je poboljšani kvalitet belog lima koji se dobija EDN procesom uglavnom nastao zbog bolje čistoće površine crnog lima pre elektrolitičkog kalajisanja.

Očigledno, kiselinski tretman je podjednako efikasan za potpuno čišćenje površine belog lima, ali, zbog jako agresivne sredine, on poboljšava re-oksidaciju čelične površine na vazduhu tokom prelaska sa dekapiranja na kalajisanje. Nasuprot tome, površina crnog lima očišćena EDN procesom može da stigne u kadu za kalajisanje a da na nju ne utiče ovaj važan fenomen oksidacije. Dokaz za ovakvu razliku dat je pomoću SEM slika sloja legure: tipična morfologija rasta legure na kontaminiranim površinama je znatno manje izražena kod EDN belog lima nego kod referentnog belog lima (REF). Osim toga, SEM-EDAX analiza je takođe dala kvantitativna merenja većeg kontinuiteta i ujednačenosti sloja legure koju pokazuje EDN beli lim u smislu poroznosti legure. Analiza difrakcijom rendgen zraka pokazala je da sloj legure kod EDN belog lima karakteriše izražena orijentacija duž ravni koja odgovara epitaksijalnom rastu na čeličnoj podlozi. Elektrohemijsko određivanje poroznosti belog lima jasno je potvrdilo bolje osobine EDN belog lima. U stvari, poroznost belog lima takođe može da se dovede u vezu sa stepenom čistoće površine crnog lima pre elektrolitičkog kalajisanja. Testovi korozije su nedvosmisleno pokazali superiornost EDN belog lima u odnosu na standardni beli lim u pogledu ATC vrednosti i u pogledu brzina korozije.

- Primenom Auger i fotoelektron spektroskopije ispitivana je struktura pasivizacionog sloja na belim limovima. ESCA metodom konstatovano je prisustvo oksida hroma i kalaja u pasivizacionom sloju, dok prisustvo elementarnog hroma i kalaja nije zapaženo. AES analizom je dokazano da se pasivizacioni sloj sastoji od kiseonika, hroma i kalaja. Količine kiseonika i hroma profilisanjem opadaju, dok količina kalaja raste. AES analizom je dokazano da se površina pasivizacionog filma sastoji od velike količine ugljenika, koji potiče od sloja ulja, zatim određene količine sumpora i hlora koji nisu prisutni u pasivizacionom sloju već samo na površini sloja i koji su verovatno dospeli usled fizičke adsorpcije tih elemenata. Profilisanjem filma količina pomenutih elemenata opada.

7. Literatura

1. Stanojević D., Savremena proizvodnja belih limova i njen dalji razvoj, pregledni rad, "Metalurgija", broj 2, Beograd, 1996. (113-128)
2. Coles R., Dowell D., Kirwan M. J.: Food Packaging Technology, Blackwell Publishing, London (2003) p. 408
3. http://www.tinplateworkers.co.uk/modern-trade-role/
4. www.zelsd.rs
5. F.A. Paine, The Packing User`s Handbook, Blackie Academic & Profesional, London, 1996.
6. Tošković D., Rajković M.B., Lačnjević I.C., Određivanje korozionih svojstava nelakiranog belog lima elektrohemijskom polarizacionom metodom radi primene u prehrambenoj industriji, Deo 1. Merenje korozionih svojstava konzervi napunjenih pasterizovanom višnjom i kašom kajsije, Zaštita materijala 40(2), 1999.
7. Biber H.E., Kinetika rasta $FeSn_2$ slojeva na belom limu, J.Electrochem.Soc.113, 1966.
8. Biber H.E., Harter W.T., Rast $FeSn_2$ slojeva na specifično orjentisanim kristalima gvožđa, J.Electrochem.Soc.113, 1966.
9. Neish R.A. i grupa, Stabilizovanje površine belog lima, Food Tehnol., XIV, 1960.
10. Britton S.C., Bright K., Ispitivanje oksidnih filmova na kalaju i belom limu, Mettalurgia, 56, 1957.
11. Carter P.R., Helwing E.J., Uobičajeno hemijsko tretiranje belih limova za specifične namena, Metal Finish, 1981.
12. Tošković D., Rajković M., Vasiljević Lj., Stanojević D., Uticaj zalegiranog sloja ($FeSn_2$) i poroznosti kalajne prevlake na koroziju belog lima, "Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental", International conference YuCorr, Tara, 2013.

Uticaj metalurškog stanja i legirajućih elemenata na korozione i mehaničke osobine nekih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura

Influence of Metallurgical State and Alloying Elements on the Corrosion and Mechanical Properties of the Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si and Al-Fe-Si Base Alloys

Kemal Delijić, Boštjan Markoli*, Iztok Naglič*, Dragan Radonjić, Farzet Bikić**

Faculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, Podgorica, Montenegro
Faculty of Natural Sciences and Engineering, University of Ljubljana, Aškerčeva 12, Slovenia
***University of Zenica, Faculty of Metallurgy and Materials Science, Bosnia and Herzegovina*

Summary

From a corrosion perspective, aluminum and its alloys have been a successful materials used for many applications like commodity roles, automotive and vital structural components in aircrafts, and numerous Al-based alloys are successfully used in different environmental or atmospheric conditions in their conventional metallurgical forms. In this paper, we discuss the influence of some tempers and chemical composition on the corrosion behavior of some Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si and Al-Fe-Si alloys alloys in their final commercially usable metallurgical states. These alloys are often used for many automotive applications in forms of sheets, extrusions, hydro-formed sections and castings. Novel multi-component Al-Mn base alloy reinforced with quasi-crystals are investigated and compared in their corrosion performances with listed conventional Al-materials. The corrosion behavior analysis is performed taking into account the role of metallurgical state and chemical composition of alloys, by quantifying and comparing the alloy durability in the sense of corrosion rates and other corrosion characteristics, as well as the formability and deformation resistance.

Izvod

Posmatrano iz perspektive korozionog ponašanja, Al i njegove legure su se pokazali kao kvalitetni metalni materijali za mnoge namjene, kao što su proizvodi široke potrošnje, automobilski i vitalni dijelovi vazduhoplovnih konstrukcija, pri čemu se brojne Al-legure veoma uspješno koriste u različitim ambijentalnim/atmosferskim uslovima, u odgovarajućim metalurškim stanjima. U ovom radu se analizira uticaj stanja i legirajućih elemenata na koroziono ponašanje nekih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura u finalnim komercijalno upotrebljivim metalurškim stanjima. Ove legure se često se koriste, pored ostalog, za automobilske namjene u obliku limova/tankih traka, profila, hidro-oblikovanih sekcija i odlivaka. Multi-komponentna legure, u osnovi Al-Mn, ojačana kvazi-kristalima, iz kategorije novih naprednih Al materijala, je ispitivana u cilju upoređenja korozionih performansi u odnosu na navedene konvencionalne Al materijale. Analiza korozionog ponašanja vršena je uzimajući u obzir ulogu metalurših stanja i legirajućih elemenata, kvantifikovanjem i upoređenjem otpornosti legura u smislu brzine korozije i drugih korozionih karakteristika, kao i osobina koje definišu sposobnost oblikovanja i otpornost na deformaciju.

Uvod

Aluminijum ima važnu ulogu kao inženjerski i konstrukcioni materijal, koji se prema upotrebi, nalazi odmah poslije legura željeza, a rast u proizvodnji i primjeni je kontinuiran [1-3]. Veliki broj Al legura se veoma uspješno može upotrijebiti u raznim abijentalnim uslovima, čak i u svojim konvencionalnim metalurškim formama, što daje prostora industriji u oblasti korozione zaštite za ispunjavanje uslova tržišta, čak i kod zahtjevnijih situacija, kao što je na primjer vazduhoplovna industrija. Relativno čisti aluminijum ima dobre korozione osobine zbog svog površinskog oksidnog sloja, koji je posebno stabilan u neutralnim rastvorima uz odličnu otpornost na tačkastu koroziju. Ipak, u rastvorima koji sadrže Cl^- jone aluminijum i njegove legure su osjetljivi na koroziju, jer se, u prisustvu kiseonika, metal lako polarizuje do svog "piting" potencijala [4]. Sastav

čvrstog rastvora aluminijuma određuje korozioni potencijal aluminijumskih legura u datom korozionom ambijentu. Legiranje aluminijuma različitim elementima vrši se iz raznih razloga, pri čemu je poboljšanje mehaničkih osobina glavni razlog. Ti elementi formiraju heterogenosti u mikrostrukturi, što je glavni uzrok lokalizacije korozije, pri čemu svaki element/konstituent legure ima različite uticaje na koroziono ponašanje aluminijuma odnosno njegove legure [4]. Ovi strukturni konstituenti često imaju korozione potencijale različite od potencijala matrice čvrstog rastvora, što rezultuje formiranjem mikro-galvanske ćelije koju je moguće eksperimentalno potvrditi [2, 4, 5, 6]. Posebnim mjerenjima potencijala granica zrna i samih zrna moguće je kvantifikovati razlike potencijala koje izazivaju npr. intergranularnu ili naponsku koroziju, a mjerenjima korozionih potencijala intermetalnih mikro-konstituenata kao i njihovog ponašanja u uslovima potenciodinamičke polarizacije moguća je značajno preciznija karakterizacija lokalizovane korozije [7].

Uticaj pojedinih legirajućih elemenata na koroziju Al i Al-legura

Magnezijum je jedan od glavnih elemenata koji se koristi za legiranje aluminijuma, za poboljšanje mehaničkih osobina. Nalazi se u Al legurama serija 2xxx, 3xxx, 5xxx, 6xxx i 7xxx. Stabilizuje GP zone, ima visoku rastvorljivost u Al i smanjuje gustinu legure. Kada je u čvrstom rastvoru, ne utiče značajnije na piting koroziju i smanjuje brzinu katodne reakcije. Sa druge strane, višak Mg u leguri, ili dugotrajno izlaganje legure povišenim temperaturama može izazvati taloženje Al_8Mg_2 ili $Al3Mg_2$ faza duž granica zrna, "anodnih" u odnosu na Al matricu, što vodi lokalizovanoj koroziji [4]. Dodatak silicijuma, sa magnezijom (Al legure serije 6xxx) vodi formiranju/precipitaciji faze Mg_2Si. Postoji veoma veliki obim literaturnih podataka o ovoj seriji legura, pri čemu je elektrohemijsko ponašanje Mg_2Si faze definisano kao "više anodno" odnosno "manje plemenito" u odnosu na Al-matricu, što izaziva njeno selektivno rastvaranje. Neke Al-Mg-Si legure sadrže višak silicijuma, koji povećava brzinu katodne reakcije, što nije pogodno pošto se silicijum pozicionira duž granica zrna uz moguće uzrokovanje intergranularne i naponske korozije [8, 9]. Prisustvo bakra se smatra štetnim za korozione osobine Al legura zbog formiranja "katodnih" čestica, kao što su Al_2Cu i $AlCu_2Mg$ koje su sposobne da održavaju katodnu reakciju. Ako se u legurama koristi mali sadržaj bakra (mikrolegiranje), njegov negativni uticaj je minimalan i obično je kompenzovan drugim kriterijumima dizajniranja legure (npr čvrstoća, termičko ojačavanje itd). Legure serije 2xxx sadrže veće koncentracije Cu, dok je u legurama 6xxx prisutan u tragovima i ipak poboljšava čvrstoću kroz taložno ojačavanje. Slično je kod legura 7xxx koje sadrže znatne koncentracije Cu zbog postizanja visokih čvrstoća, uz smanjenje sklonosti ka naponskoj koroziji formiranjem precipitata kao što je $Mg(Zn,Cu)_2$ [4]. Cink se dodaje visokočvrstim Al legurama, kao što su 7050 i 7150, zbog precipitacionog ojačavanja fazama kao što je $MgZn_2$ distribuiranim unutar Al matrice, pri čemu se isti efekti dobijaju i njegovim dodavanjem u Al-Mg legure serije 5xxx [10]. Dodatkom cinka leguri tipa 5083 moguće je redukovati koroziju zbog formiranja Al-Mg-Zn (τ faze) umjesto Al_3Mg_2 (β faze) koja je vezana za stvaranje pukotina kao posledice naponske korozije [11, 12]. Željezo je u komercijalnom Al i Al legurama prisutno kao nečistoća, zbog karakteristika procesa proizvodnje primarnog metala, kao i legura. Ukoliko ne postoje specifični razlozi vezani za specijalne namjene, jednostavno je neisplativo potpuno uklanjanje željeza (čak i u slučaju legura namijenjenih aeronautičkoj industriji). Iako je Fe uglavnom prisutno u vrlo malim količinama, djeluje negativno na koroziono ponašanje Al materijala zbog male rastvorljivosti u Al, odnosno sposobnosti da formira intermetalide, kao što je Al_3Fe, koji su "katodni" u odnosu na Al-matricu. Nadalje, Fe ima kapacitet da održava katodnu reakciju efikasnije od Al. U složenijim višekomponentnim legurama željezo može reagovati sa drugim legirajućim elementima, kao što su Mn i Cu, koji su takodje problematični sa stanovišta korozije (npr formiranjem Al_7Cu_2Fe) jer kombinovani Fe i Cu omogućavaju veću efektivnost katodne reakcije. Korozija u uslovima ovih "katodnih" konstituenata vodi lokalizovanom porastu pH rastvora uz pojačano anodno rastvaranje Al matrice u blizini faza Al_3Fe [13]. Dodatak mangana može smanjiti osjetljivost Al legura na piting koroziju, posebno u kontekstu modifikovanja intermetalnih čestica koje sadrže željezo, uz smanjenje nivoa ukupne korozije i

formiranje Al_6MnFe faze sa sličnim elektrohemijskim potencijalom kao Al matrica. Takodje je uočeno da višak mangana može uzrokovati povećanje katodne aktivnosti, jer se pri koncentracijama iznad granice rastvorljivosti Mn u Al (Mn>1,25% tež.) formira Al_6Mn faza [14]. Generalno, prisustvo mikrokonstituenata na bazi mangana nema tako nepovoljan efekat na koroziono ponašanje Al legura kao intermetalidi koji sadrže Fe i Cu. U prisustvu litijuma u Al-legurama se formira ojačavajuća faza Al_3Li. Homogeno dispergovana Al_3Li kroz matricu legure znatno povećava čvrstoću, ali ukoliko je rasporedjena i u granicama zrna ima negativan uticaj na koroziono ponašanje, jer se u zonama bogatim litijumom javlja lokalizovano rastvaranje čime se znatno povećavaju šanse za intergranularnu koroziju. Elementi kao Zr, Cr, Sc, Ti, W i Sr se u Al legure dodaju u malim količinama (npr. <0,2 tež %) u cilju smanjenja veličine zrna, usporenja rekristalizacije, kao i smanjenja uticaja intermetalnih jedinjenja. Zr i Ti mogu formirati intermetalide u rastopu legura na visokim temperaturama, koji ostaju u vidu veoma malih disperzoida Al_3Zr i Al_3Ti unutar očvrsle matrice, u kojoj, zbog vrlo malih dimenzija (npr. << 1μm) imaju vrlo mali uticaj na koroziju. Prema nekim autorima, sposobnost ovih elemenata da utiču na rekristalizaciju, smanjuje brzinu korozije zbog sprečavanja formiranja granica zrna pod velikim uglom [15]. Osim toga, moguće su i složene sekundarne i tercijarne reakcije izmedju slabo rastvorljivih elemenata koje su izvan predvidjanja koja se definišu jednostavnim faznim dijagramima [4].

Legirajući elementi i termomehaničko procesiranje imaju važnu ulogu u formiranju mikrostrukture. Kod homogenih legura, kao što su legure serije 1xxx i 5xxx koroziona osjetljivost je mala jer skoro da ne postoje mikro-lokalizovane zone pogodne za koroziono razlaganje, za razliku od legura tipa 2xxx, 6xxx i 7xxx koje su, po pravilu, mikrostrukturno veoma heterogene sa znatnim količinama intermetalida. Intermetalne čestice se klasifikuju u tri grupe: precipitati (formiraju se nukleacijom i daljim rastom, dimenzija 1-300 nm), konstituentne čestice (porijeklom od nerastvorljivih elemenata ili nečistoća, dimenzija od nekoliko μm do nekoliko desetina μm, te disperzoidi (dimenzija << 1μm). Svaki od navedenih konstituenata, čiji način formiranja, sastav i dimenzije direktno zavise od termomehaničkog načina prerade, imaju i različite elektrohemijske karakteristike i diktiraju podjednako i mehaničko i korozione ponašanje datog materijala [4].

U radu je diskutovan uticaj kombinacija pojedinih legurajućih elemenata na koroziono ponašanje nekih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura u finalnim komercijalno upotrebljivim metalurškim stanjima. Ove legure se često se koriste, pored ostalog, za automobilske namjene u obliku limova/tankih traka (limovi za karoserije ili tanke trake za izmjenjivače toplote), profila, hidro-oblikovanih sekcija i odlivaka. Multi-komponentna legure, u osnovi Al-Mn, ojačana kvazi-kristalima, iz kategorije novih naprednih Al materijala, je ispitivana u cilju upoređenja korozionih performansi u odnosu na navedene konvencionalne Al materijale [16-19].

Eksperiment

Za komparativno analiziranje uticaja metalurškog stanja i legirajućih elemenata na korozione i mehaničke osobine nekih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura, korišćeni su materijali čiji su hemijski sastavi navedeni u tabeli 1. Legure Al-Mg, sa različitim sadržajem Mn, Zn i Cu, proizvedene su u laboratorijskim uslovima, uz topljenje u elektrootpornoj peći i livenje ploča dimenzija h×b×l=10×100×200 mm u čeličnoj kokili. Ploče su nakon livenja podvrgavane homogenizacionom žarenju u trajanju 4h na temperaturama izmedju 470-510 ^oC (u zavisnosti od hemijskog sastava), a zatim hladno valjane, uz medjufazna žarenja, do traka debljine 1 mm.

Legure Al-Mg-Si su ispitivane u obliku presovanih profila, industrijski proizvedenih ekstruzijom polukontinuirano livenih i homogenizovanih trupaca. Sve legure projektovane su, sa neznatnim viškom silicijuma. Polukontinuirano liveni trupci, dužine 7 m, prečnika 0,2 m homogenizaciono su žareni 12 h na temperaturi 570 ^oC, sječeni na dužini 0,62 m i presovani na hidrauličnoj presi sa direktnim isticanjem metala, uz odnos presovanja 74. Presovani profili su kaljeni direktno na presi (osim legure AlMg0.7Si1.2Mn0.8) , hladjeni do ambijentalne temperature, podvrgavani zatezanju za podužno ispravljanje profila i zatim vještački stareni u laboratorijskim uslovima.

Tabela 1.Hemijski sastavi ispitivanih materijala, tež %, (ostalo Al)
Table 1. Chemical compositions of tested materials, wt. % (Al rest)

Type of Alloy		Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr
Al-Fe-Si	AlFe0.83Si0.18		0.18	0.01	0.83			
	AlFe0.74Si0.52		0.52	0.077	0.74			
	AlFe0.66Si0.58Mn0.37		0.58	0.37	0.66			
	AlFe1.34Si0.14Mn0.43		0.14	0.43	1.34			
Al-Mg-Si	AlMg0.44Si0.54	0.44	0.54	0.006	0.46		0.12	
	AlMg0.63Si0.71	0.63	0.71	0.07	0.23			
	AlMg0.65Si0.76Zr0.1	0.65	0.76	0.12	0.21			0.1
	AlMg1Si0.91Mn0.47	1.03	0.92	0.47	0.21			
	AlMg0.7Si1.2Mn0.8	0.7	1.22	0.81	0.23			
Al-Mg	AlMg4Mn0.4	4.23	0.13	0.42	0.26			
	AlMg4Mn0.4Zn0.3	4.03	0.22	0.43	0.24	0.16	0.34	
	AlMg4Zn1.3Mn0.4	4	0.21	0.21	0.22	0.18	1.31	
Al-Mn	AlMn5.4Cu3.2Mg2.5Si1	2,58	1,05	5,46		3,25		
	AlMn6.5Cu3Mg4.5Si1.6	4,51	1,61	6,52		3,09		
	AlMn10Cu4Mg7Si2	6,95	1,99	10,11		3,93		

Legure Al-Mn, sa različitim sadržajima Cu, Mg i Si pripremljene su u laboratorijskim uslovima. Topljenje i livenje je vršeno pri temperaturi od 880 ^{o}C, a legure su livene u bakarnu kokilu dimenzija 100x100x120 mm, uz formiranje cilindričnih odlivaka prečnika 5 i 15 mm, uz brzine hladjenja od oko 500 ^{o}C/s i oko 200 ^{o}C/s respektivno.
Za ispitivanje legura tipa Al-Fe-Si korišćene kontinuirano livene trake legura sa različitim sadržajima Fe, Si i Mn. U cilju analiziranja uticaja legirajućih elemenata formirane su legure sa: balansiranim odnosom željeza u odnosu na silicijum (Fe/Si≈1), viškom željeza u odnosu na silicijum, (Fe/Si=4,8-5,6); visokim odnosom željeza i silicijuma (Fe/Si≈10). Kontinuirano livene trake, debljine 7 mm, su proizvedene u industrijskim uslovima na uredjaju "3C" pri brzini livenja trake od 1m/min i temperaturi livenja od 690 ^{o}C. Uzorci od kontuniuirano livenih traka su u laboratorijskim uslovima homogenizovani, hladno valjani uz medjufazna rekristalizaciona žarenja, uz dobijanje tanke trake debljine 0.5 mm koja uobičajeno predstavlja polaznu debljinu za proizvodnju tankih traka i folija. Sve trake su nakon završnog hladnog valjanja finalno rekristalizaciono žarene u istim uslovima.
U okviru eksperimenata vršeno je ispitivanje mehaničkog ponašanja legura kao i njihovih korozionih osobina. Ispitivanja su vršena po standardnim metodologijama, korišćenjem "Instron" i "FPZ 100/1, VEb Thüringen Industriewerk" univezalnih uređaja za ispitivanje jednoosnim zatezanjem/sabijanjem. Za legure Al-Mg, Al-Mg-Si i AlFe-Se vršena su zatezna mehanička ispitivanja uz određivanja granice tečenja, zatezne čvrstoće i ukupnog izduženja, a kod odlivaka Al-Mn legura mehanička testiranja su vršenja sabijanjem, uz odredjivanje pritisne granice popuštanja, pritisne čvrstoće i stepena sabijanja do pojave loma. Koroziona ispitivanja su vršena na uzorcima u finalnim metalurškim stanjima, ubrzanim metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije uz određivanje odgovarajućih korozionih karakteristika, korišćenjem opreme PAR-352 (potenciostat-galvanostat mod 273, ćelija MK-047 softvera PAR SOFTCORR 352 II uz automatsku obradu eksperimentalnih podataka). Ispitivanja su vršena u 3% vodenom rastvoru NaCl (0.51 mol NaCl).

Rezultati i analiza

Koroziono ponašanje ispitivanih grupa legura vršeno je ubrzanim metodama, u 3% rastvoru NaCl, potenciodinamičkom i linearnom polarizacijom. Vrijednosti ravnotežnih potencijala $E_{(i=0)}$, za reakcije u uslovima potenciodinamičkih ispitivanja, predstavljene su na slikama 1.a-d. Izmjereni ravnotežni potencijali kretali su se u sledećim intervalima: od -714 do -821 mV kod valjanih traka

od Al-Fe-Si legura u meko žarenom stanju; od -739 do -805 mV kod profila od Al-Mg-Si legura u vještački starenom stanju; od -729 do -789 mV kod valjanih traka od Al-Mg legura u meko žarenom stanju; od -858 do -881 mV kod Al-Mn legura u livenom stanju.

Povećanje ukupnog sadržaja Fe, Si i Mn, kod valjanih legura Al-Fe-Si u meko žarenom stanju, pomjera $E_{(i=0)}$ ka negativnijim vrijednostima, pri čemu se uočava da dodatak mangana, kod legura sa sličnim odnosima Fe/Si takodje pomjera $E_{(i=0)}$ ka negativnijim vrijednostima potencijala. Porast ukupnog sadržaja legirajućih elemenata od oko 1% izaziva smanjenje potencijala za oko 107 mV u uslovima eksperimenta, slika 1.a. Rezultati se odnose na uzorke dobijene valjanjem konti-livene trake do debljine 0,5 mm, uz međufazno žarenje na 480 ^{o}C/ 6h nakon valjanja do 2mm, i završno žarenje do mekog stanja. Povećanje ukupnog sadržaja legurajućih elemenata kod ispitivanih Al-Mg-Si termički ojačanih profila, uz prateće povećanje sadržaja "slobodnog" silicijuma u odnosu na stehiometrijski potreban za formiranje Mg_2Si faze, izaziva neznatan porast vrijednosti $E_{(i=0)}$ u uslovima potenciodinamičkih testiranja u 3% rastvoru NaCl. Porast sadržaja legirajućih elemenata od oko 1,4% kod ispitivanih Al-Mg-Si vještački starenih legura izaziva povećanje potencijala za oko 66 mV u uslovima eksperimenta, slika 1.b. [20]

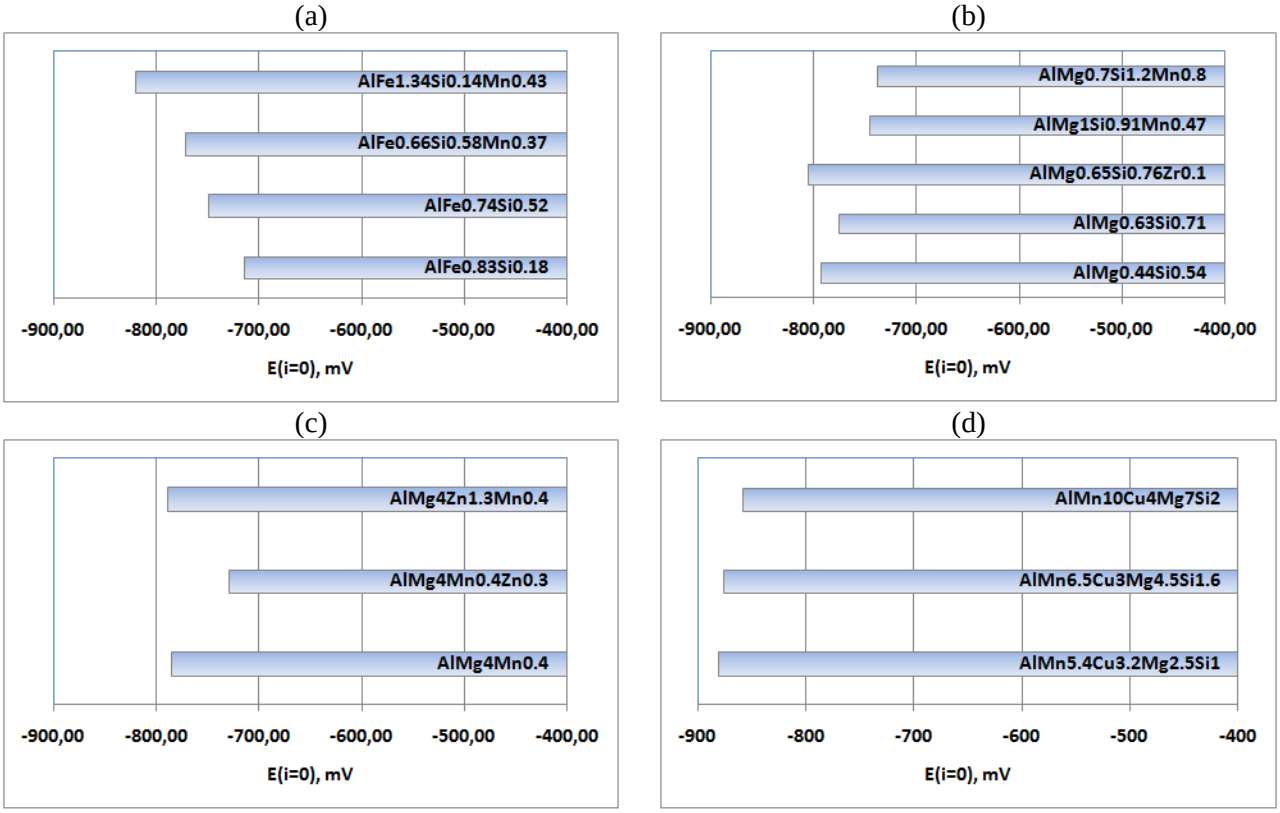
Ispitivane Al-Mg legure u obliku meko žarenih limova, kao i Al-Mn legure u livenom stanju pokazuju malu osjetljivost $E_{(i=0)}$ u uslovima potenciodinamičke polarizacije u odnosu na testirane intervale sadržaja legirajućih elemenata. Povećanje ukupnog sadržaja legirajućih elemenata (Mn+Cu+Mg+Si) od oko 10%, kod ispitivanih legura tipa Al-Mn, u livenom stanju, izaziva neznatan porast potencijala (oko oko 20 mV) u datim uslovima eksperimenta, slika 1.d.

Polarizacione krive koje karakterišu ponašanje ispitivanih legura u potenciodinamičkim uslovima prikazane su na slikama 2-5. Primjetne su sličnosti u oblicima anodnih i katodnih djelova polarizacionih krivih. Indikuju se i određene razlike u nagibima anodnih djelova krivih koji karakterišu rastvarajuće procese, za sve ispitivane grupe legura, u korelaciji sa gustinama struja korozije predstavljenim na slici 9. Najveću osjetljivost na sadržaj i medjusobne odnose legirajućih elemenata, u smislu pozicioniranja potenciodinamičkih krivih u polju potencijala, pokazuju meko žareni limovi od ispitivanih Al-Fe-Si legura, dobijeni valjanjem kontinuirano livenih taka. Legure sa balansiranim odnosima Fe/Si (1,1; 1,4) pokazuju vrlo bliske odnose potencijala i gustine struje, kao i oblike anodnih i katodnih djelova krivih, uz napomenu da dodatak mangana pomjera, u neznatnom, krive ka nižim vrijednostima potencijala, slika 2. Potenciodinamička kriva za leguru sa vrlo visokim odnosom Fe/Si (9,6) i sadržajem mangana od oko 0,4% se nalazi u negativnijoj oblasti potencijala u poredjenju sa drugim Al-Fe-Si legurama.

Vještački stareni presovani profili od legura Al-Mg-Si, kao i meko žareni valjani limovi od legura Al-Mg pokazuju slične vrijednosti i oblike potenciodinamičkih krivih i njihovu pozicioniranost u odnosu na potencijale i gustine struja, slike 3 i 4. Ispitivane Al-Mn legure u livenom stanju, u prosjeku, pokazuju niže vrijednosti potencijala za oko 110 mV u odnosu na Al-Mg legure koje se mogu okarakterisati kao koroziono stabilne. Za potrebe eksperimenta su pripremljene tri legure Al-Mn sa različitim sadržajem mangana, kao i pratećih legirajućih elemenata (Cu, Mg, Si), sa ciljem formiranja primarnih kvazikristala u strukturi u procesu kristalizacije uz visoke brzine hlađenja [17-19]. Kvazikristalno stanje se definiše kao "treće stanje" materijala i kao takvo ima posebne fizičke i metalurške osobine, a kvazikristali su nadjeni kod većeg broja sistema Al legura, kao ravnotežne ili metastabilne faze [21]. Najnoviji rezultati pokazuju da se primarni kvazi-kristali mogu formirati i pri srednjim brzinama hlađenja (oko 500 ^{o}C/s) u Al-Mn sistemu legura, uz dodatak elemenata kao što su Cu, Si, Mg, pri čemu je razvoj legura orijentisan ka dobijanju kombinacije određenih, najčešće mehaničkih, osobina. Kod legura ojačanih kvazi-kristalima, poboljšanje mehaničkih osobina može omogućiti primjenu u konstukcionoj oblasti, pri čemu je glavna prednost ove vrste materijala odličan odnos čvrstoća/gustina.

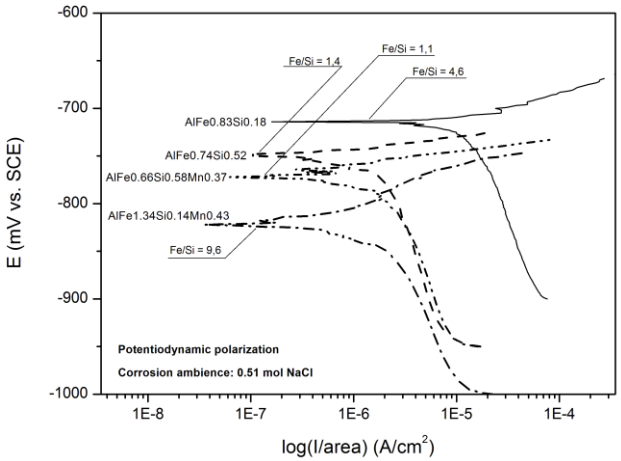
Prema uslovima eksperimenta, vezanim za izradu Al-Mn legura uz stvaranje uslova za formiranje kvazikristala u strukturi, izrađivani su udlivci prečnika 5 i 15 mm, uz brzine hlađenja koje su iznosile 500 ^{o}C/s odnosno 200 ^{o}C/s respektivno. Uticaj brzine hlađenja, kao i vještačkog starenja, na

koroziono ponašanje AlMn10Cu4Mg7Si2 legure, sa identifikovanim kvazikristalima u strukturi, u potenciodinamičkim uslovima testiranja. ilustrovan je na slici 6.



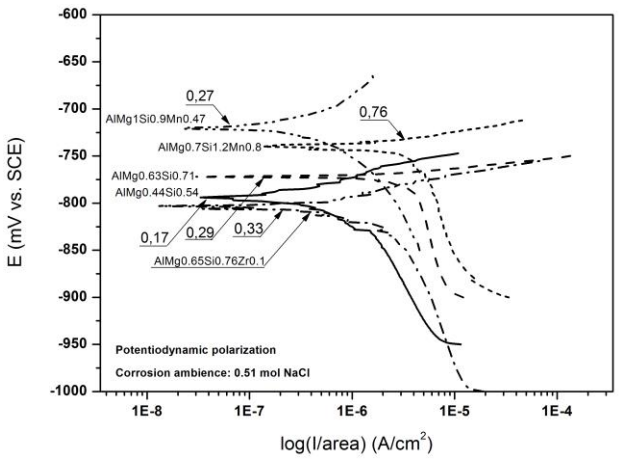
Slika 1. Ravnotežni potencijali $E_{(i=0)}$ za reakcije u uslovima potenciodinamičkih ispitivanja legura, u 3% rastvoru NaCl kod (a) valjanih traka od Al-Fe-Si legura u meko žarenom stanju, (b) profila od Al-Mg-Si legura u vještački starenom stanju, (c) valjanih traka od Al-Mg legura u meko žarenom stanju, (d) Al-Mn legura u livenom stanju

Figure 1. Equilibrium potentials $E_{(I=0)}$ under potentiodynamic polarization of tested alloys in 3% solution of NaCl for (a) rolled Al-Fe-Si annealed sheets, (b) Al-Mg-Si artifically aged extrusions, (c) rolled Al-Mg annealed sheets, (d) Al-Mn "as cast" alloys



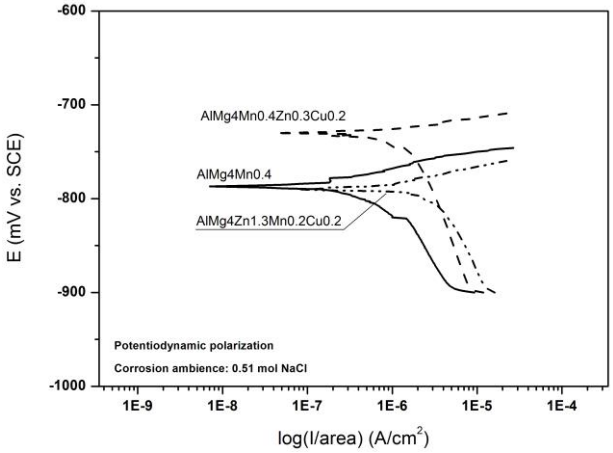
Slika 2. Uticaj hemijskog sastava i odnosa Fe/Si na krive potenciodinamičke polarizacije valjanih Al-Fe-Si legura u mekom stanju

Figure 2. Influence of chemical composition and Fe/Si ratio on potentiodynamic polarization curves of rolled Al-Fe-Si annealed sheets



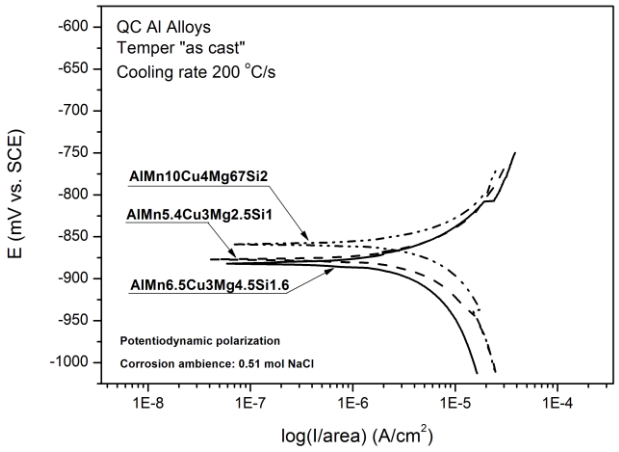
Slika 3. Uticaj hemijskog sastava i viška slicijuma na krive potenciodinamičke polarizacije Al-Mg-Si profila u vještački starenom stanju

Figure 3. Influence of chemical composition and excess of silicon on potentiodynamic polarization curves of Al-Mg-Si aged extrusions



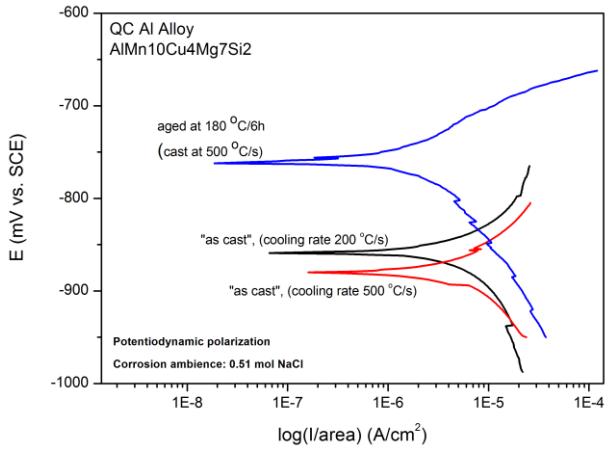
Slika 4. Uticaj hemijskog sastava na krive potenciodinamičke polarizacije valjanih Al-Mg legura u mekom stanju

Figure 4. Influence of chemical composition and Fe/Si ratio on potentiodynamic polarization curves of rolled and annealed sheets Al-Fe-Si



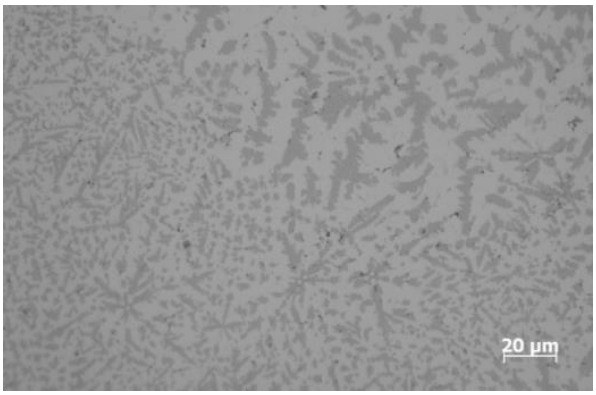
Slika 5. Uticaj hemijskog sastava na krive potenciodinamičke polarizacije livenih Al-Mn legura ojačanih kvazikristalima

Figure 5. Influence of chemical composition on potentiodynamic polarization curves of Al-Mn as cast alloys reinforced with quasicrystals



Slika 6. Uticaj brzine hlađenja i tremičkog tretmana legure AlMn10Cu4Mg7Si2, ojačane kvazikristalima, na odnose potencijala i gustine struje korozije u uslovima potenciodinamičke polarizacije

Figure 6. Influence of cooling rates and heat treatment of AlMn10Cu4Mg7Si2 alloy, reinforced with quasicrystals, on potential vs. corrosion current density ratios under potentiodynamic polarization

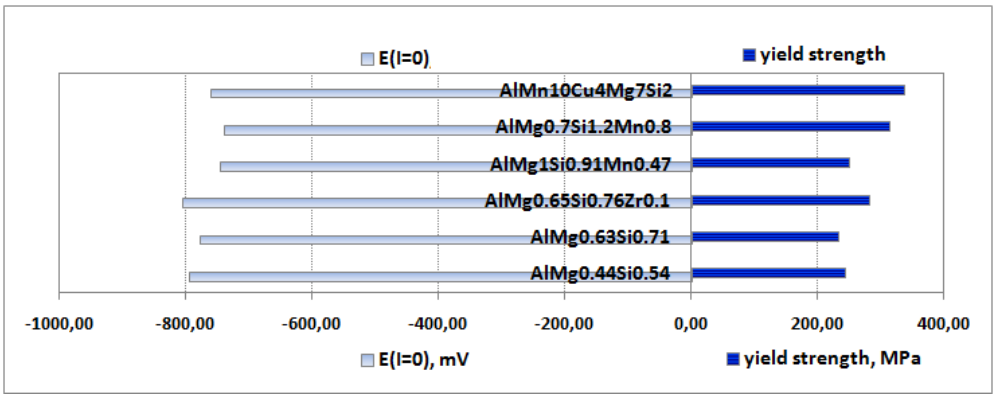


Slika 7. Izgled mikrostrukture u centralnom dijelu odlivka legure AlMn10Cu4Mg7Si2,svjetlosna mikroskopija, (brzina hladjenja 500 °C/s) [18]

Figure 7. Light microscopy image of central regions of AlMn10Cu4Mg7Si2 cast sample (cooling rate 500 °C/s)

Potenciodinamička kriva legure AlMn10Cu4Mg7Si2 u livenom stanju, nakon livenja pri brzini hladjenja od 500 °C/s nalazi se u negativnijem području potencijala, uz izmjerenu vrijednost $E_{(i=0)}$ od -880 mV. Primarne faze, koje su prisutne u leguri, dominantno imaju dendritnu morfologiju, pri čemu su ove faze, uglavnom, ikosahedralna kvazikristalna faza (iQCs) sa morfologijom koja ukazuje na karakterističnu 5-kraku simetriju. U nekim slučajevima uočene su i dekagonalne (QCS) faze i kristalne faze, slika 7 [18]. Vještačko starenje uzorka na temperaturi 180 °C u vremenu od 6h, prethodno livenog uz brzinu hladjenja od 500 °C/s izaziva pomjeranje potenciodinamičke krive ka manje negativnim vrijednostima potencijala za oko 120 mV. Prema izmjerenoj vrijednosti ravnotežnog potencijala $E_{(i=0)}$ = - 759 mV, kao i prema vrijednostima granice popuštanja u vještački starenom stanju, legura AlMn10Cu4Mg7Si2 je bliska osobinama ispitivanih vještački starenih Al-

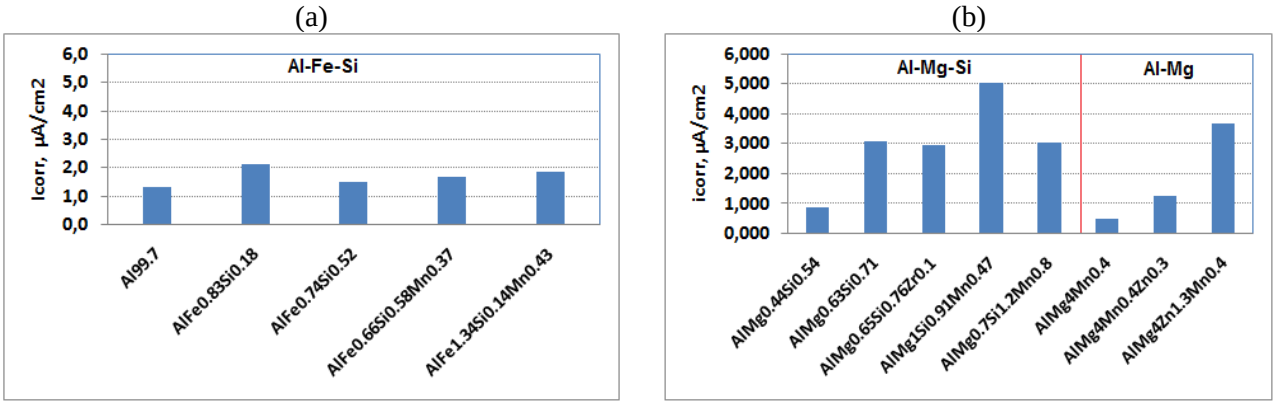
Mg-Si legure, posebno leguri AlMg0.7Si1.2Mn0,3 u T6 stanju, koja pripada tipu AA6082 Al legura, slika 8.
Slika 9 ilustruje zavisnost struje korozije, u uslovima potenciodinamičke polarizacije, od prisustva legirajućih elemenata kod finalnih metalurških stanja ispitivanih materijala. Struja korozije generalno raste sa porastom sadržaja glavnih legirajućih elemenata kod svih ispitivanih tipova legura. Kod folijskih legura Al-Fe-Si u meko žarenom stanju izmjerene su gustine struje korozije u intervalu 1,3-2 $\mu A/cm^2$, dok su se kod termički ojačanih Al-Mg-Si profila te vrijednosti kretale oko 3 $\mu A/cm^2$. Prirodno čvrste Al-Mg legure ispitivane u obliku valjanih meko žarenih traka su pokazale vrlo male gustine struje korozije, posebno legura bez dodatka cinka i bakra, kod koje je izmjerena gustina struje od oko 0,5 $\mu A/cm^2$. Dodatak cinka, i u izvjesnoj količini i bakra, u cilju poboljšanja mehaničkih osobina Al-Mg legura, povećava gustine struje korozije i do osam puta u odnosu na osnovnu leguru, ali uz napomenu da su te vrijednosti ekvivalentne korozionim strujama kod legura Al-Mg-Si, slika 9.b [22].



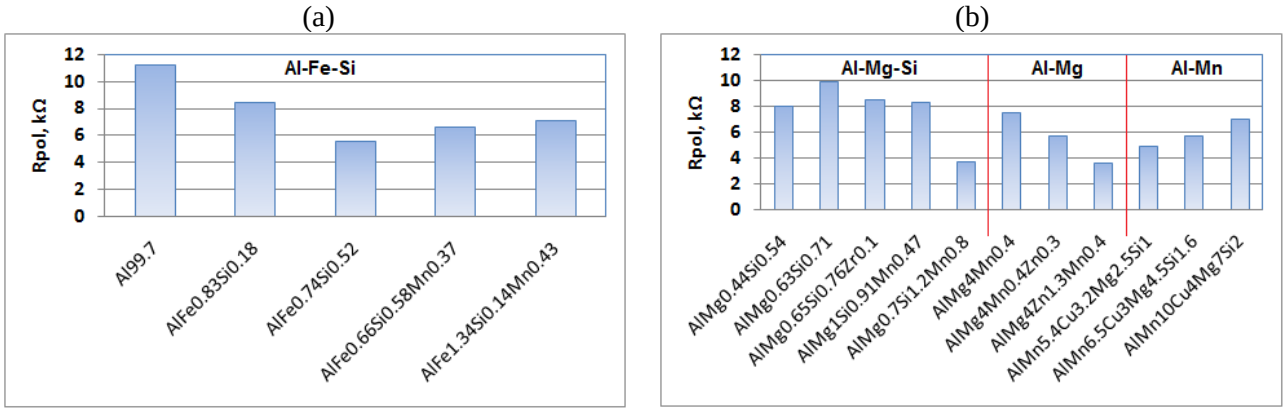
Slika 8. Uporedjenje ravnotežnih potencijala pri potenciodinamičkim ispitivanjima i granice popuštanja kod ispitivanih Al-Mg-Si legura i legure AlMn10Cu4Mg7Si2 u finalnim, vještački starenim stanjima
Figure 8. Equilibrium potentials (potentiodynamic $E_{(i=0)}$) and yield stresses of tested Al-Mg-Si and AlMn10Cu4Mg7Si2 alloys in final artificially aged tempers

Korozione karakteristike ispitivanih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura u uslovima linearne polarizacije ilustrovane su na slikama 10-12. Polarizaciona otpornost meko žarenih Al-Fe-Si legura je oko 40% niža od otpornosti trake od Al99,7 u meko žarenom stanju, slika 10.a. Ispitivane legure Al-Mg-Si, koje su vještački starene nakon kaljenja direktno na presi u struji vazduha, pokazuju uravnotežene vrijednosti polarizacione otpornosti, u 3% rastvoru NCl, od oko 8 kΩ, dok je kod legure AlMg0.7Si1.2Mn0,3 u T6 stanju, koja pripada tipu AA6082 Al legura izmjerena skoro dvostuko niža polarizaciona otpornost, slika 10.b. Kod legura Al-Mg je identifikovano linearno smanjenje R_{pol} sa dodatkom cinka i bakra, čiji sadržaji su dizajnirani u cilju uticanja na povećanje čvrstoće i optimizovanje odnosa korozija-čvrstoća-plastičnost, uz smanjenje R_{pol} sa 7,5 kΩ izmjerenog kod bazne AlMg4Mn0.4 do oko 3,5 kΩ kod legure sa 1,3% Zn. Povećanje sadržaja mangana i magnezijuma u ispitivanim Al-Mn legurama, očvrslim pri brzini hlađenja od oko 200 $^oC/s$, uzrokuje porast polarizacione otpornosti, u intervalu od 5 do 7 kΩ, uz indiciranje da su te vrijednosti bliske vrijednostima izmjerenim kod legura Al-Mg, slika 10.b.
Brzine korozije ispitivanih materijala u uslovima testiranja linearnim polarizovanjem predstavljene su na slici 11, posmatrano kao uniformno smanjenje debljine materijala na godišnjem nivou, ekstrapolisano prema uslovima ubrzanog testiranja korozionog ponašanja. Al-Fe-Si materijali pokazuju brzine korozije, na nivou smanjenja debljine, od oko 1,3 µm na godišnjem nivou, slika 11.a. Vještački starene legure Al-Mg-Si, termički obrađene nakon kaljenja direktno na presi u struji

vazduha pokazuju, bez razlike, brzine korozije koje su u prosjeku oko 1 µm na godišnjem nivou, uz indiciranje da je kod legure AlMg0.7Si1.2Mn0,3 u T6 stanju izmjerena 2,3 puta veća brzina korozije, koja je na istom nivou izmjerenom kod AlMg4Zn1.3Mn0.4, slika 11.b.



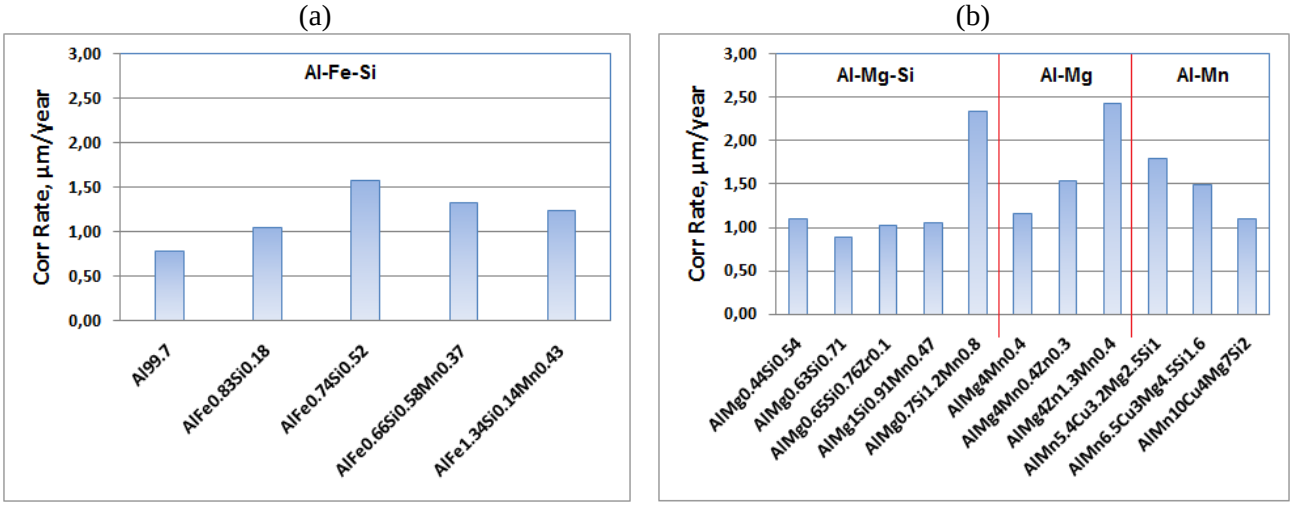
Slika 9.Struje korozije pri potenciodinamičkoj polarizaciji (a) meko žarenih valjanih traka Al-Fe-Si legura i (b) vještački starenih Al-Mg-Si profila i meko žarenih valjanih traka Al-Mg legura, 3% NaCl
Figure 9. Corrosion current under potentiodynamic polarization of (a) rolled and annealed Al-Fe-Si sheets and (b) Al-Mg-Si aged extrusions, rolled and annealed Al-Mg sheets. Conditions: 3% NaCl, open to air at room temperature



Slika 10. Polarizacione otpornosti pri linearnoj polarizaciji (a) meko žarenih valjanih traka Al-Fe-Si legura i (b) vještački starenih Al-Mg-Si profila, meko žarenih valjanih traka Al-Mg legura i odlivaka Al-Mn legura livenih pri brzini hladjenja od oko 200 °C/s
Figure 10. Polarization resistance values of (a) rolled and annealed Al-Fe-Si sheets and (b) artificially aged Al-Mg-Si extrusions, rolled and annealed Al-Mg sheets, "as cast" Al-Mn samples solidified at cooling rates of 200 °C/s. Conditions: 3% NaCl, open to air at room temperature

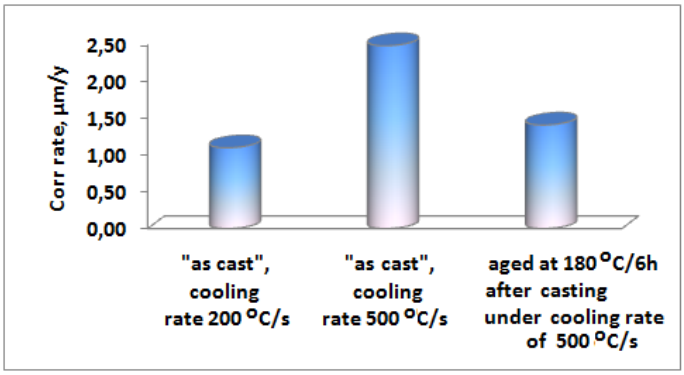
Kod Al-Mn legura, očvrslim pri brzini hlađenja od oko 200 °C/s, indicirano je neznatno smanjenje brzine korozije sa porastom sadržaja mangana i magnezijuma, uz napomenu su legure pokazale niže brzine korozije u odnosu na leguru AlMg0.7Si1.2Mn0.3 u T6 stanju, sa najizraženijim efektima precipitacionog ojačavanja za dati tip legura i granicom popuštanja bliskoj ispitivanim Al-Mn legurama livenim u neravnotežnim uslovima pri visokom brzinama hladjenja, slika 11.b. Uticaj brzine hlađenja pri očvršćavanju, kao i vještačkog starenja, na brzinu korozije legure AlMn10Cu4Mg7Si2, ilustrovan je na slici 12.
Očvršćavanje u uslovima hlađenja brzinama od 500 °C/s koje omogućavaju formiranje kvazikristala u strukturi legure, praćeno efektima presićenosti čvrstog rastvora legirajućim elementima, daje brzine korozije, u datim uslovima eksperimenta, u vidu uniformnog smanjenja debljine uzorka od

oko 2,5 µm na godišnjem nivou, što u odnosu na uslove hlađenja nižim brzinama (200 °C/s) predstavlja oko 2,2 puta veću brzinu korozije. Naknadno vještačko starenje uzorka na temperaturi 180 °C u vremenu od 6h, prethodno livenog uz brzinu hladjenja od 500 °C/s relaksira efekte neravnotežnih uslova očvršćavanja i snižava brzine korozije do nivoa smanjenja debljine ove vrste materijala u 3% rastvoru NaCl na oko 1,4 µm na godišnjem nivou.



Slika 11. Brzine korozije pri linearnoj polarizaciji (a) meko žarenih valjanih traka Al-Fe-Si legura i (b) vještački starenih Al-Mg-Si profila, meko žarenih valjanih traka Al-Mg legura i odlivaka Al-Mn legura livenih pri brzini hladjenja od oko 200 °C/s

Figure 11. Corrosion rates of (a) rolled and annealed Al-Fe-Si sheets and (b) artificially aged Al-Mg-Si extrusions, rolled and annealed Al-Mg sheets, "as cast" Al-Mn samples solidified at cooling rates of 200 °C/s. Conditions: 3% NaCl, open to air at room temperature

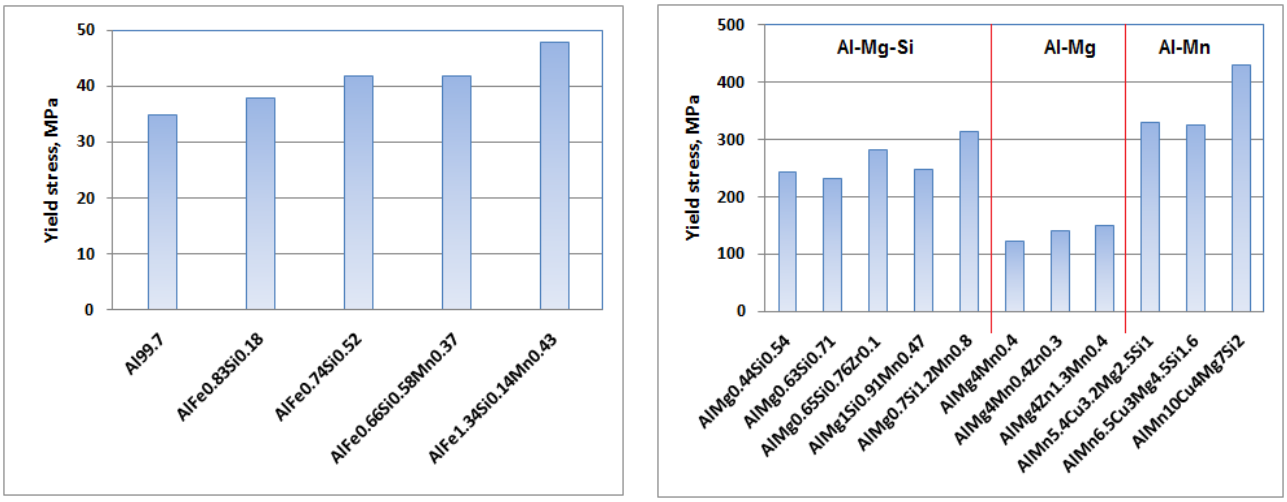


Slika 12. Uticaj brzine hlađenja i tremičkog tretmana legure AlMn10Cu4Mg7Si2, ojačane kvazikristalima, na brzinu korozije u uslovima linearne polarizacije

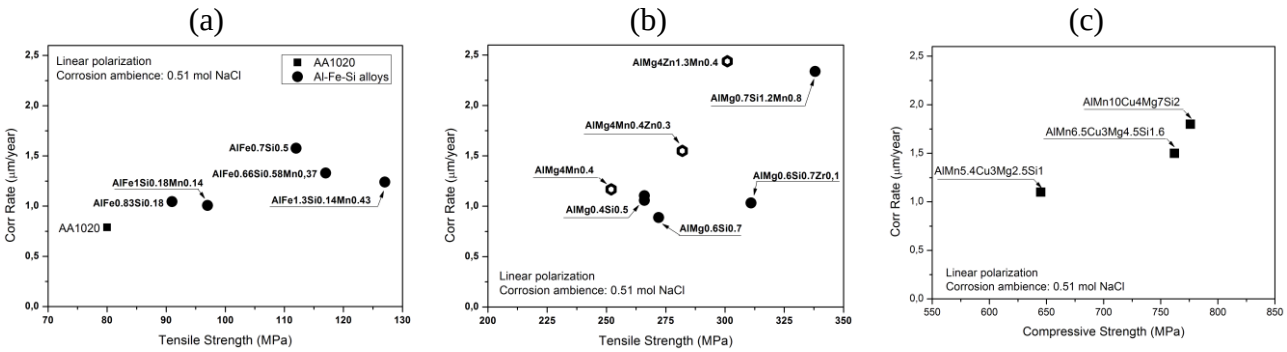
Figure 12. Influence of cooling rates and heat treatment of AlMn10Cu4Mg7Si2alloy, reinforced with quasicrystals, on corrosion rates under potentiodynamic polarization

Granice popuštanja pri zatezanju meko žarenih valjanih traka Al-Fe-Si legura, vještački starenih Al-Mg-Si profila, meko žarenih valjanih traka Al-Mg legura, kao i pri sabijanju Al-Mn legura u livenom stanju, predstavljene su na slici 13. Na posredan način se može indicirati korelativni odnos izmedju povećanja brzine korozije (slika 11) i porasta granice popuštanja pri ispitivanjima jednoosnim opterećenjem kod ispitivanih Al-Fe-Si, Al-Mg-Si i Al-Mg, u vidu relativne direktne proporcionalnosti. Kod legura Al-Mn, veći stepen legiranosti povećava granicu popuštanja uz sniženje brzine korozije u uslovima provedenog eksperimenta. Pozicioniranje odnosa zateznih čvrstoća i brzine korozije za legure Al-Fe-Si, Al-Mg-Si, Al-Mg, kao i pritisnih čvrstoća i brzine

korozije za legure Al-Mn indicirano je na na slici 14. Kod svih ispitivanih tipova legura se indicira relativna direktna korelacija u promjenama maksimalne čvrstoće legura u ispitivanim stanjima i brzina korozije u korišćenom korozionom ambijentu.



Slika 13. Granice popuštanja pri jednoosnom opterećenju (a) meko žarenih valjanih traka Al-Fe-Si legura i (b) vještački starenih Al-Mg-Si profila, meko žarenih valjanih traka Al-Mg legura i odlivaka Al-Mn legura
Figure 13. Yield stresses under uniaxial loading of (a) rolled and annealed Al-Fe-Si sheets and (b) artificially aged Al-Mg-Si extrusions, rolled and annealed Al-Mg sheets, "as cast" Al-Mn samples



Slika 14. Korelativni odnosi brzina korozije i (a) zatezne čvrstoće Al-Fe-Si legura u mekom stanju, (b) zatezne čvrstoće legura vještački starenih Al-Mg-Si i meko žarenih Al-Mg legura (c) pritisne čvrstoće livenih Al-Mn legura
Figure 14. Corrosion rates against (a) tensile strength of Al-Fe-Si annealed alloys, (b) tensile strength of aged Al-Mg-Si and annealed Al-Mg alloys and (c) compressive strength of "as cast" Al-Mn alloys.

Zaključna razmatranja

Analiza korozionog ponašanja vršena je uzimajući u obzir ulogu metalurških stanja i legirajućih elemenata, kvantifikovanjem i komparacijom korozione otpornosti legura, kao i osobina koje definišu sposobnost oblikovanja i otpornost na deformaciju. Multi-komponentne legure, u osnovi Al-Mn, ojačane kvazi-kristalima, iz kategorije novih naprednih Al materijala, ispitivane su u cilju upoređenja korozionih performansi sa ponašanjem nekih Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si i Al-Fe-Si legura u finalnim komercijalno upotrebljivim metalurškim stanjima.

Najveću osjetljivost na sadržaj i medjusobne odnose legirajućih elemenata, u smislu pozicioniranja potenciodinamičkih krivih u polju potencijala, pokazali su meko žareni limovi od ispitivanih Al-Fe-Si legura, dobijeni valjanjem kontinuirano livenih taka, dok su najmanju osjetljivost $E_{(i=0)}$ u uslovima potenciodinamičke polarizacije, u odnosu na testirane intervale sadržaja legirajućih elemenata, pokazale multi-komponentne Al-Mn legure u livenom stanju. Za povećanje ukupnog

sadržaja legirajućih elemenata (Mn+Cu+Mg+Si) od oko 10%, kod ispitivanih legura tipa Al-Mn, izmjeren je neznatan porast potencijala (oko oko 20 mV) u datim uslovima eksperimenta. Ispitivane Al-Mn legure u livenom stanju, u prosjeku, pokazale su niže vrijednosti potencijala za oko 110 mV u odnosu na Al-Mg legure koje se karakterišu kao koroziono stabilne.

Vještački starene legure Al-Mg-Si koje su precipitaciono žarene nakon kaljenja direktno na presi u struji vazduha, pokazuju uravnotežene vrijednosti polarizacione otpornosti od oko 8 kΩ, dok je kod legure AlMg0.7Si1.2Mn0,3 u T6 stanju, koja pripada tipu AA6082 Al legura izmjerena skoro dvostuko niža polarizaciona otpornost.

Vještačko starenje legure AlMn10Cu4Mg7Si2 na temperaturi 180 ^{o}C u vremenu od 6h, prethodno livene pri brzini hladjenja od 500 ^{o}C/s pomjera potenciodinamičke krive ka manje negativnim vrijednostima potencijala za oko 120 mV. Prema vrijednosti $E_{(i=0)}$ = - 759 mV, kao i prema vrijednostima granice popuštanja u vještački starenom stanju, legura AlMn10Cu4Mg7Si2 je bliska osobinama ispitivane vještački starene legure AlMg0.7Si1.2Mn0,3 u T6 stanju, koja pripada tipu AA6082 Al legura. Takodje, vještačko starenje legure AlMn10Cu4Mg7Si2 prethodno livene pri brzini hladjenja od 500 ^{o}C/s relaksira efekte neravnotežnih uslova očvršćavanja i snižava brzine korozije do nivoa smanjenja debljine ove vrste materijala u 3% rastvoru NaCl na oko 1,4 μm/godišnje, što odgovara rangu osobina ispitvanih Al-Mg legura.

Kod svih ispitivanih tipova legura se indicira relativna direktna korelacija u promjenama maksimalne čvrstoće legura u ispitivanim stanjima i brzina korozije u korišćenom korozionom ambijentu.

Literatura

1. Birbilis, N., T. Muster, et al.. Corrosion of Aluminum Alloys. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition, (2011) CRC Press: 705-736.
2. Davis, J. R.,. Corrosion of aluminum and aluminum alloys, Materials Park, (1999) OH : ASM International.
3. Delijić K., Challenges and Opportunities for Aluminum Based Materials - Research and Industrial Perspectives in EU and SEE States, Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE 2015), Belgrade, June 3rd-5th 2015., www.mme-see-org, Proc. Pg 3-20, ISBN 978-86-87183-27-8, 669(082) 66.017/.018(082) 621.7/.9(082), COBISS.SR-ID 215339276
4. Sukiman N. L., Zhou X., Birbilis N., Hughes A.E., Mol J. M. C., Garcia S. J., Zhou X. and Thompson G. E., Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications, Chapter 2, Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques And Developments, (2013) Intech http://Dx.Doi.Org/10.5772/53752 Intech
5. Guillaumin V. and Mankowski G., Localized Corrosion Of 2024 T351 Aluminium Alloy In Chloride Media. (1998).Corrosion Science 41(3): 421-438
6. Birbilis N., T. Muster, Et Al. Corrosion of Aluminum Alloys. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition, ,(2011).CRC Press: 705-736
7. Birbilis, N. and R. G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. (2005) Journal of The Electrochemical Society 152(4): B140.
8. Eckermann, F., Suter T., et al., The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al–Mg–Si alloys. Electrochimica Acta 54(2): 844-855.
9. Zeng, F.-l., Z.-l. Wei, et al. (2011). Corrosion mechanism associated with Mg2Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys. (2008) Transactions of Nonferrous Metals Society of China 21(12): 2559-2567.
10. Polmear, I. J. Light alloys : from traditional alloys to nanocrystals, Oxford; Burlington, MA : (2006) Elsevier/Butterworth-Heinemann.
11. Carroll, M. C., P. I. Gouma, et al. Effects of minor Cu additions on a Zn modified Al-5083 alloy, (2001). Materials Science and Engineering: A 319–321(0): 425-428.
12. Carroll, M. C., P. I. Gouma, et al.. Effects of Zn additions on the grain boundary precipitation and corrosion of Al-5083. (2000) Scripta Materialia 42(4): 335-340.
13. Ambat, R., A. J. Davenport, et al.. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. (2006)Corrosion Science 48(11): 3455-3471.

14. Liu, Y. and Y. F. Cheng, Role of second phase particles in pitting corrosion of 3003 Al alloy in NaCl solution, (2010) Materials and Corrosion 61(3): 211-217.
15. Fang, H. C., K. H. Chen, et al.n Effect of Cr, Yb and Zr additions on localized corrosion of Al–Zn–Mg–Cu alloy, (2009) Corrosion Science 51(12): 2872-2877.
16. Markoli B., Delijić K., Štrekelj N., Naglič I., Room Temperature Deformation Of In-Situ Grown Quasicrystals Embedded In Al-Based Cast Alloy, Metallurgical and Materials Engineering Journal, Vol 19 (4) (2013) p. 329-336 ISSN 2271-8961 UDC: 620.17:669.715, (Original Scientific Paper) [COBISS.CG-ID 6688781]
17. Markoli B., Delijić K., Štrekelj N., Naglič I., Influence of Cooling Rate and Alloying Elements on the Microstructure of the Al-Mn-Based Alloy, (2014) Contemporary Materials Journal, Pg 30-36 V-1 ISSN 1586-8677 UDK 669.715'3'74 doi: 10.7251/COMEN1401030M
18. Naglič I., Delijić K., Samardžija Z., Bikić F., Leskovar B., Markoli B., Microstructure and Mechanical Properties of Al-Alloys with Quasicrystals, Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE 2015), Belgrade, June 3rd-5th 2015, www.mme-see-org, Proc. Pg 67-71, ISBN 978-86-87183-27-8, 669(082) 66.017/.018(082) 621.7/.9(082), COBISS.SR-ID 215339276
19. Naglič I., Samardžija Z., Kobe S., Leskovar B., Delijić K., Markoli B., Influence of Cu, Mg and Si on formation of metastable quasicrystals in Al-Mn based alloys. 23rd International Conference on Materials and Technology, 28-30 September 2015, Portorož, Slovenia. Book of abstracts. Ljubljana. (2015), Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, str. 183. ISBN 978-961-92518-8-1 [COBISS.SI-ID 1565535]
20. Delijić K., Markoli B., The influence of the chemical composition and type of alloy on corrosion performances of some medium strength Al-Mg-Si series of alloys, (2014) Metallurgical and Materials Engineering Journal, ISSN 2271-8961 UDC: 620.17:669.715 Vol 20 No 2, Pg. 131-140,
21. Štrekelj N., Naglič I., Klančnik G., Nagode A., Markoli B., Microstructural changes in quasicrystalline Al-Mn-Be-Cu alloy after various heat treatments. (Apr. 2015) International journal of materials research, ISSN 1862-5282, , vol. 106, no. 4, str. 342-351
22. Delijić K., Markoli B., Naglič I., The Influence of the Chemical Composition on the Corrosion Performances of Some Al-Fe-Si, Al-Mg-Si and Al-Mg-Mn Type of Alloys**, (**2014) Metallurgical and Materials Engineering Journal, ISSN 2271-8961 UDC: 620.17:669.715 Vol 20 No 4, Pg. 217-233.

PREDAVANJA PO POZIVU

INVITED LECTURES

Korozija kompozita sa metalnom osnovom

Corrosion of metal matrix composites

Biljana M. Bobić

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija

University in Belgrade, Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

Izvod

U ovom radu opisani su najčešći oblici korozije kompozita sa metalnom osnovom (MMC) i razmatrani uticajni faktori korozije. Prisustvo ojačanja u mikrostrukturi MMC može da prouzrokuju ubrzanu koroziju matrice kompozita, u odnosu na monolitnu matričnu leguru. Posebna pažnja posvećena je korozionom ponašanju kompozita sa osnovom od legura aluminijuma. Glavni oblici korozije MMC su galvanska korozija između konstituenata kompozita, hemijska degradacija međufaza i ojačanja, mikrostrukturna korozija i korozija kao posledica tehnike dobijanja kompozita. Otpornost prema koroziji MMC može znatno da varira, u zavisnosti od kvaliteta matrične legure i ojačanja, tehnike dobijanja kompozita, naknadne termomehaničke obrade itd. Ovo ukazuje da formiranje baze podataka sa pouzdanim i konzistentnim podacima o korozionom ponašanju MMC nije moguće, sve dok ne budu razvijeni standardi za njihovu proizvodnju i karakterizaciju.

Abstract

The most common corrosion forms of metal matrix composites (MMC) were described in this paper as well as factors affecting MMC corrosion. The presence of reinforcements in the microstructure of the MMC may cause accelerated corrosion of the composite matrix, compared to the monolithic matrix alloy. Special attention was paid to the corrosion behavior of the composites with a base of aluminum alloys. The main types of corrosion in MMC are galvanic corrosion between composite constituents, chemical degradation of interphases and reinforcements, microstructure-influenced corrosion and processing-induced corrosion. Corrosion behavior of MMC may vary significantly due to the quality of the matrix alloy and reinforcements, the manufacturing technique, the thermomechanical processing and other factors. Therefore, it is difficult to form a corrosion database with reliable and consistent data on the corrosion behavior for a specific MMC group, considering that standards for the manufacturing and processing of MMCs are not developed.

Uvod

Kao posledica intenzivnog razvoja novih materijala neprekidno se povećava količina informacija o postupcima njihovog dobijanja, njihovim karkteristikama i području primene. Prema nekim procenama danas se primenjuje oko 70 000 do 100 000 različitih vrsta materijala. Savremeni kompozitni materijali predstavljaju relativno novu grupu materijala, čiji je razvoj započeo kasnih 40-ih godina prošlog veka. Proizvodnja kompozitnih materijala neprekidno raste, uz očekivanje da sredinom 21-og veka dostigne maksimum.

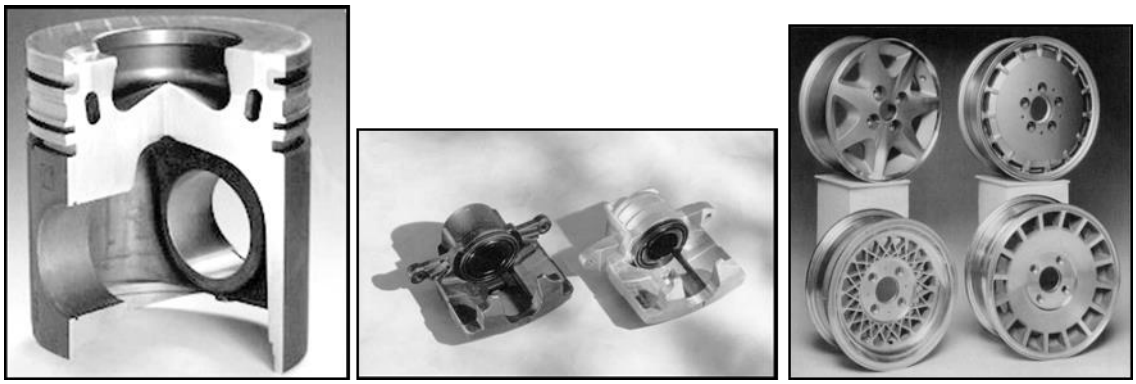
Kompozitni materijal nastaje spajanjem dva ili više različitih materijala, sa ciljem da se dobije nov materijal koji ima jedinstvena i bolja svojstva u odnosu na svojstva sastavnih komponenata. Cilj proizvodnje kompozita je, najčešće, da se dobije materijal sa boljim fizičkim, mehaničkim i toplotnim karakteristikama, ali cilj može biti i dobijanje kompozitnog materijala sa većom otpornošću prema habanju, koroziji, visokim temperaturama itd.

Kompozitni materijal ima heterogenu strukturu, koju čine dve ili više faza koje se međusobno ne mešaju niti rastvaraju. Jedna faza, koja se naziva ojačanjem, daje jačinu i tvrdoću kompozitu, dok

druga faza, koja se naziva matricom, okružuje fragmente ojačanja i drži ih zajedno. Između matrice i ojačanja postoji granični region. To može biti dodirna površina koju zajednički formiraju matrica i ojačanje, ili je to posebna, namerno dodata faza, koja se naziva međufaza [1].
Klasifikacija kompozita se obično vrši prema vrsti matrice ili prema obliku ojačanja. Matrica kompozita može biti metalna, keramička ili od nekog organskog materijala. Ojačanja mogu biti u obliku čestica, viskera, vlakana. Posebnu grupu kompozitnih materijala predstavljaju tzv. strukturni kompoziti, gde spadaju različiti lamelarni kompoziti i sendvič strukture.
Tokom poslednjih nekoliko decenija proizvedeni su mnogi novi kompozitni materijali sa izuzetnim fizičkim, mehaničkim, toplotnim i drugim karakteristikama, koji su našli široku primenu u automobilskoj i avionskoj industriji, elektronskoj industriji, građevinarstvu, medicini.

Kompoziti sa metalnom osnovom

Razvoj kompozitnih materijala sa metalnom osnovom započeo je oko 1960. godine. Njihov koncept zasnovan je na korišćenju najboljih karakteristika dva različita materijala, kao što su duktilnost i žilavost metalnih matrica, odnosno čvrstoća i tvrdoća keramičkih ojačanja, sa ciljem da se dobije materijal sa superiornim svojstvima u odnosu na neojačanu metalnu matricu. Svojstva kompozita sa metalnom osnovom zavise od svojstava metalne matrice, ojačanja i granice faza matrica/ojačanje. Kao osnova kompozita najčešće se koriste legure aluminijuma, magnezijuma, titana, bakra ili nerđajući čelici, dok se tvrde keramičke čestice (SiC, B_4C, Al_2O_3, TiC, ZrO_2) koriste kao ojačanje. Njihovo prisustvo u metalnoj matrici dovodi do porasta čvrstoće i tvrdoće, povećane otpornosti prema habanju i zamoru, kao i do smanjenja težine i toplotnog širenja [2].
Struktura kompozita sa metalnom osnovom je heterogena. Elementi ojačanja mogu biti ravnomerno raspoređeni u metalnoj matrici (homogeni tip kompozita) ili mogu biti orijentisani u određenom pravcu. Kontinualno ojačani kompoziti sadrže vlakna ojačavajuće faze, a diskontinualno ojačani čestice ili viskere. Diskontinualno ojačani kompoziti odlikuju se izotropnim svojstvima i znatno nižim troškovima proizvodnje nego kontinualno ojačani kompoziti.
Kompoziti sa metalnom osnovom poseduju niz atraktivnih mehaničkih i fizičkih svojstava, pa se široko primenjuju u automobilskoj i avio industriji, brodogradnji, industriji naoružanja, proizvodnji sportske opreme itd.



Slika 1. Primena kompozita sa metalnom osnovom u automobilskoj industriji: klipovi motora, kočione čeljusti, kočioni diskovi i doboši [3].

Prilikom projektovanja i izrade kompozita za specifičnu primenu, izbor metalne matrice i ojačanja vrši se sa ciljem da se pogodnom kombinacijom dobije materijal sa željenim fizičkim, mehaničkim, toplotnim ili tribološkim karakteristikama, dok je interakcija kompozita sa okolnom sredinom od sekundarnog značaja [4]. Međutim, primena kompozita može biti ograničena njihovom otpornošću prema koroziji, koja je često manja od otpornosti monolitne matrične legure.

Korozija kompozita sa metalnom osnovom

Za uspešnu primenu nekog kompozitnog materijala sa specifičnim fizičkim, mehaničkim, ili termičkim svojstvima neophodna je i njegova visoka otpornost prema koroziji u realnim uslovima eksploatacije, u konkretnoj korozionoj sredini.

Interakcija korozione sredine i kompozitnih materijala sa metalnom osnovom može da dovede do pogoršanja svojstava kompozita. Pojavni oblici korozije su različiti i zavise od prirode matrice i ojačanja, kao i od uslova primene kompozita. Na primer, kompoziti sa osnovom od legura cinka najčešće podležu opštoj, ravnomernoj koroziji, dok je za kompozite sa osnovom od legura aluminijuma karakteristična piting korozija.

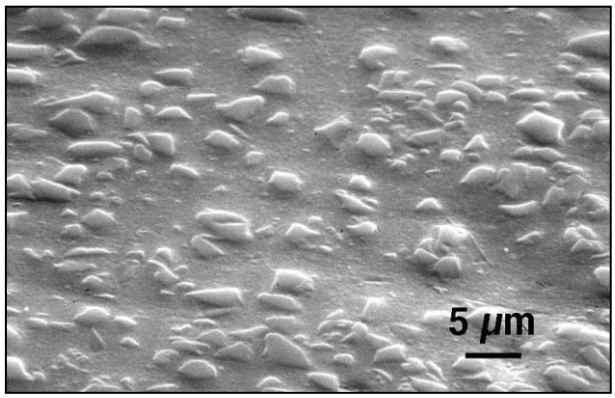
Na ponašanje kompozita u korozionoj sredini, pored hemijskog sastava i koncentracije korozione sredine, utiče sastav i mikrostruktura matrične legure, prisustvo ojačanja (vrsta, veličina, oblik i raspored u strukturi matrice), kao i postupak dobijanja kompozita. Prisustvo čestica ojačanja, kao i način dobijanja kompozita, mogu da prouzrokuju ubrzanu koroziju metalne osnove kompozita, u poređenju sa korozijom monolitne matrične legure. Pri izboru metalne matrice i ojačanja treba voditi računa o njihovoj kompatibilnosti, da tokom izrade kompozita ne bi došlo do neželjenih hemijskih reakcija na graničnoj površini osnova/ojačanje i obrazovanja hemijskih jedinjenja koja nepovoljno utiču na otpornost kompozita prema koroziji [4].

Prisustvo ojačanja u mikrostrukturi kompozita sa metalnom osnovom može izazvati segregacije, obrazovanje dislokacija i formiranje mikropukotina ili mikroprslina. Na koroziono ponašanje kompozita utiču elektrohemijske i hemijske interakcije između konstituenata u kompozitu, kao i prisustvo međufaza i ojačanja koja su podložne hemijskoj degradaciji. Glavni oblici korozije kompozita sa metalnom osnovom su:

- Galvanska korozija
- Hemijska degradacija međufaza i ojačanja
- Mikrostrukturna korozija
- Korozija kao posledica procesnih uslova u postupku dobijanja kompozita

Galvanska korozija se javlja između osnovnog metala (matrice), ojačanja i međufaza. Stepen galvanske korozije zavisi od elektrohemijskih osobina matrične legure i korozione sredine, kao i od uticaja ojačanja i međufaza, a posebno od odnosa (veličine) anodnih i katodnih površina.

Galvanska korozija kompozita sa metalnom osnovom koji su ojačani provodnim, plemenitim česticama, ispoljava se u korozionim sredinama u kojima osnovni metal aktivno korodira. Prisustvo kiseonika i hloridnih jona u korozionoj sredini značajno utiče na brzinu galvanske korozije.



Slika 2. Galvanska korozija kompozita: metalna matrica se rastvara, a ojačanja ostaju u reljefu, SEM.

Za ojačanje kompozita sa metalnom osnovom često se koriste ojačanja koja su poluprovodnici (SiC i silicijum) [5] ili izolatori (Al_2O_3 i liskun). Kod ojačanja sa veoma visokim otpornostima, veliki omski gubici kroz ojačanja mogu znatno da ograniče galvansku koroziju, jer gustina galvanske struje postaje zanemarljiva. Otpornost ojačanja raste sa smanjenjem veličine čestica ojačanja [4].

U toku proizvodnje kompozita, hemijske reakcije između ojačanja i matrice mogu da dovedu do formiranja međufaze ili do obrazovanja intermetalnog jedinjenja na granici faza ojačanje/matrica. Ako je međufaza ili intermetalno jedinjenje efikasnija katoda od ojačanja, onda galvanska korozija može biti intenzivnija nego što se moglo predvideti na osnovu polaznih komponenata kompozita.

Hemijska degradacija međufaza i ojačanja

Korozija kompozita sa metalmom osnovom može da bude posledica hemijske degradacije međufaza i ojačanja. Kod kompozita sa osnovom od aluminijumskih legura, koji sadrže grafitna vlakna ili SiC čestice, može doći do obrazovanja međufaze Al_4C_3. Ova faza nastaje reakcijom aluminijuna sa ugljenikom ili silicijum-karbidom [6,7]:

$$4\ Al(l) + 3\ C(s) = Al_4C_3(s) \quad (1)$$
$$4\ Al(l) + 3\ SiC(s) = Al_4C_3(s) + 3\ Si(s) \quad (2)$$

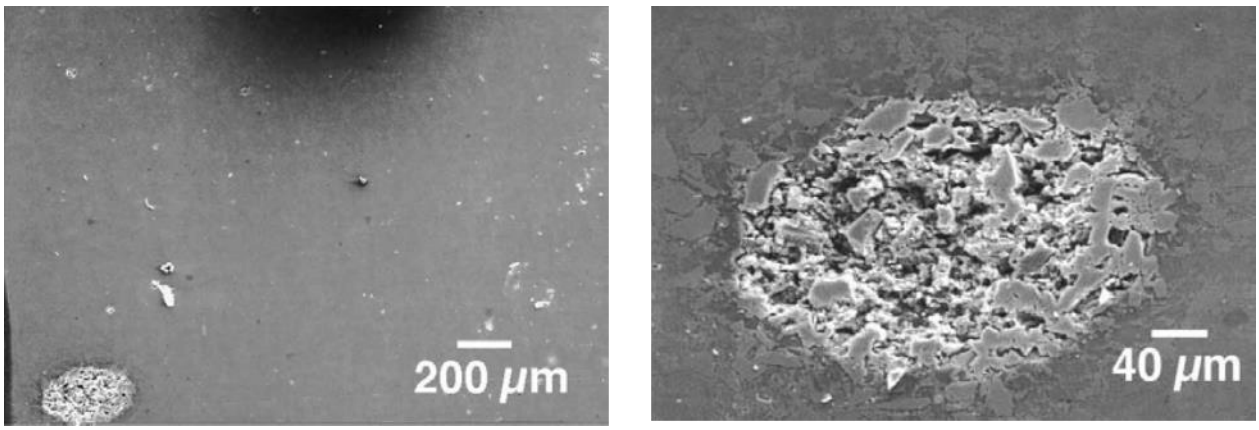
Pri izlaganju kompozita dejstvu vlage međufaza Al_4C_3 podleže hidrolizi, uz oslobađanje metana:

$$Al_4C_3(s) + 12\ H_2O(l) = 4\ Al(OH)_3(s) + 3\ CH_4(g) \quad (3)$$

Hemijska degradacija međufaza ne može se otkriti primenom elektrohemijskih metoda, npr. pomoću krivih polarizacije.

Mikrostrukturna korozija

Fizičko prisustvo ojačanja može da ima sekundarne efekte na koroziju kompozita sa metalnom osnovom. Kompoziti sa osnovom od legura aluminijuma podležu značajnoj koroziji tokom potapanja u rastvorima koji ne sadrže hloride. Ojačanja, koja su inertna u odnosu na matricu, ostaju u reljefu dok matrica korodira ostavljajući mrežu prslina (slika 3 i 4). Rastvor u ovim prslinama postaje kiseo ili alkalan [8], što sprečava pasivaciju matrice.



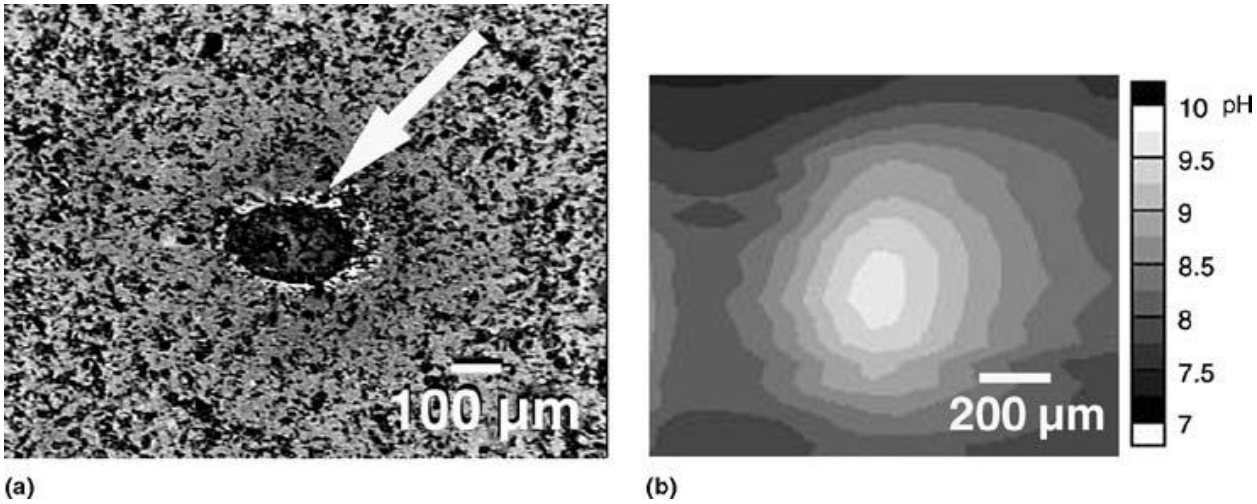
Slika 3. Lokalizovan korozija kompozita Al/Si_p posle 120 h izlaganja u aeriranom rastvoru 0.5 M Na_2SO_4, SEM.

U prisustvu čestica ojačanja (Si) dolazi do obrazovanja mikroprslina u matrici kompozita. Usled odvijanja korozionih procesa (jednačina 4), u mikroprslinama se povećava kiselost rastvora (pH ↓), što dovodi do intenzivne lokalizovane korozije:

$$2\ Al^{3+} + 3\ H_2O = Al_2O_3 + 6\ H^+ \quad (4)$$

U toku očvršćavanja kompozitnih masa, oko ojačanja mogu da se formiraju intermetalne faze. Otpornost intermetalnih faza prema koroziji može biti različita od otpornosti metalne matrice. Plemenite i inertne intermetalne faze mogu da izazovu galvansku koroziju osnove. Pri rastvaranju aktivnih intermetalnih faza, u kompozitima nastaju pukotine i zazori. Pokazano je da u Al/Al_2O_3 kompozitima, koji su ojačani vlaknima, korodiraju intermetalne faze Al_8Mg_5 i Mg_2Si koje su

nastale u graničnoj oblasti matrica/ojačanje. Takođe, kod Al/Al_2O_3 kompozita, koji su ojačani česticama, dolazi do piting korozije u rastvorima hlorida, usled prisustva intermetalne faze $MgAl_3$ [4].

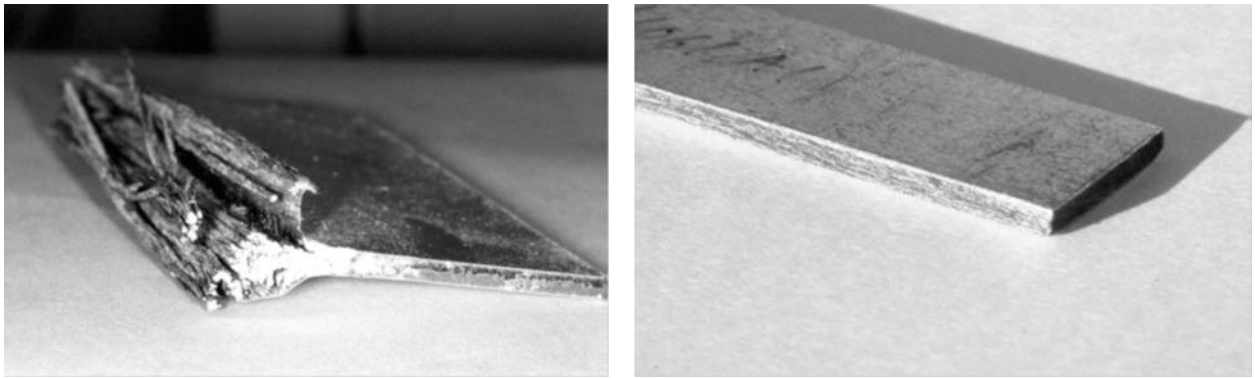


Slika 4. Lokalizovana korozija u prisustvu ojačanja. (a) Kompozit Al/Si_p u aeriranom rastvoru 0.5 M Na_2SO_4, OM. Oblast lokalizovane korozije označena je strelicom. (b) pH profil u istoj oblasti [8].

U toku zagrevanja i hlađenja (očvršćavanja) kompozitnih masa dolazi do generisanja dislokacija, usled različitih koeficijenata termičkog širenja metalne matrice i ojačanja. Veća gustina dislokacija može da utiče na koroziju kompozita sa metalnom osnovom. Kod Al/SiC kompozita, koji su ojačani česticama, zapažena je korozija u blizini međufazne granice matrica/čestica, što je pripisano visokoj gustini dislokacija, usled različitih koeficijenata toplotnog širenja SiC čestica i aluminijuma [9,10].

Korozija kao posledica procesnih uslova u postupku dobijanja kompozita

Korozija kompozitnih materijala sa metalnom osnovom, koja nije direktno prouzrokovana prisustvom ojačanja ili interakcijom matrice i ojačanja, obično je posledica procesnih uslova pri dobijanju kompozita. Neki tipovi kompozita Al/grafit, koji su podvrgnuti obradi sa TiB_2 u parnoj fazi, pokazali su veliku osetljivost prema koroziji. Naizgled identični kompoziti, ali od različitih šarži, koji su tokom 10 godina čuvani u laboratoriji, na vazduhu, pokazali su dramatičnu razliku u korozionom ponašanju (slika 5). Do korozije je došlo usled prisustva hlorida u mikrostrukturi kompozita [11].



Slika 5. Različito koroziono ponašanje istog kompozita, iz različitih šarži. (a) Kompozit 6061-T6/Gr sa izraženom raslojavajućom korozijom, posle 10 godina izlaganja na vazduhu. (b) Kompozit 6061-T6/Gr posle 10 godina izlaganja na vazduhu, bez znakova degradacije [11].

Hloridi su nenamerno uneti u kompozite tokom njihovog dobijanja, zbog korišćenja gasovitog $TiCl_4$ i BCl_3. Korozija Al/grafit kompozita je nepredvidljiva i može prouzrokovati katastrofalne otkaze (lomove) u sredinama gde se korozija obično ne očekuje. Prisustvo hlorida u mikrostrukturi kompozita Al/grafit prouzrokuje koroziju, čak i u sredinama koje ne sadrže hloride [11].

Korozija kompozita sa osnovom od legura aluminijuma

Od svih kompozitnih materijala sa metalnom osnovom, kompoziti sa osnovom og Al legura se danas najviše komercijalno proizvode i primenjuju. Kod ovih kompozita zaštitni oksidni film obezbeđuje otpornost prema koroziji. Dodavanje ojačanja u vidu čestica ili vlakana može da dovede do pojave diskontinuiteta u oksidnom filmu, čime se povećava broj mesta gde otpočinje odvijanje korozionih procesa. Koroziona istraživanja vezana za kompozite sa matricom od Al legura su bila najčešće usmerena na ispitivanje uticaja ojačanja na otpornost kompozita prema koroziji.

Al/grafit kompoziti odlikuju se visokom toplotnom provodljivošću, veoma niskim koeficijentom toplotnog širenja i visokom čvrstoćom, tako da su pogodni za izradu termički stabilnih konstrukcija sa posebnom namenom. Poznato je da je ova vrsta kompozita, sa grafitnim vlaknima (6061Al/C/40f), korišćena pri izradi antene za Hablov svemirski teleskop. Čestično ojačani kompoziti Al/grafit primenjuju se u različitim tribomehaničkim sistemima, zbog dobre otpornosti prema habanju.

Grafit ima relativno malu oblast termodinamičke stabilnosti u *E*-pH dijagramu, mada je pri normalnom pritisku i temperaturi relativno stabilan u vodi. Grafit je takođe električni provodnik i efikasna katoda u aeriranim rastvorima, pa u tim uslovima (u prisustvu kiseonika) dolazi do galvanske korozije Al/grafit kompozita.

Drugi uzrok degradacije kompozita Al/grafit je prisustvo međufaze Al_4C_3, koja može da nastane reakcijom između aluminijuma i ugljenika tokom dobijanja kompozita (jednačina 1). Ova međufaza se lako razlaže u prisustvu vode, pri čemu nastaje metan i aluminijum hidroksid (jednačina 3).

Do ubrzane korozije kompozita Al/grafit dolazi kada su u mikrostrukturi kompozita prisutni hloridi [11], koji izazivaju piting koroziju, što je mnogo opasnije od galvanske korozije koja je inherentna Al/grafit kompozitima.

Al/SiC kompoziti mogu biti ojačani SiC česticma, viskerima ili monofilamentima. Ovi kompoziti se primenjuju u automobilskoj industriji za proizvodnju pogonskih osovina, kočionih čeljusti i kočionih doboša. Takođe se primenjuju u avio industriji za proizvodnju rukavaca za lopatice helikoptera (2009/SiC/15p), poklopce za pristup gorivu na avionima (6092/SiC/17.5p), zatim za izradu ogledala za teleskope, za razne biciklističke komponente itd. Al/SiC kompoziti sa više od 30 vol.% ojačanja (AlSi/SiC/70p) našli su široku primenu u elektronici kao materijali za električne provodnike, apsorbere toplote itd., zbog izuzetno visoke toplotne provodljivosti, niskog koeficijenta toplotnog širenja, ekstremno visoke čvrstoće.

Električna otpornost SiC zavisi od njegove čistoće i može da varira od 10^{-5} do 10^{13} Ω cm. Ako je SiC male čistoće, njegova otpornost je niska. U vodenim rastvorima SiC može da služi kao inertna elektroda za redukciju kiseonika. U zavisnosti od tipa SiC (visoke ili niske čistoće), moguća je galvanska korozija u kontaktu sa aluminijumom. Stepen galvanske korozije veoma zavisi od tipa SiC ojačanja. Otpornost SiC može biti uzrok oprečnih rezultata u literaturi. Na primer, nema jasnih dokaza o galvanskoj koroziji kompozita 6061/SiC sa 17 do 27 vol.% SiC čestica [12].

Eksperimentalni rezultati su pokazali da je brzina korozije Al/SiC kompozita sa čestičnim ojačanjima veća od brzine korozije monolitne matrične legure [13] i raste sa povećanjem sadržaja SiC, u aeriranim rastvorima hlorida. Pokazano je da brzina korozije kompozita 6092-T6/SiC, izračunta na osnovu gubitka mase kompozita u vlažnoj komori, raste sa povećanjem sadržaja SiC čestica od 5, 10, 20, 40 do 50 vol.% [14]. Pri sadržaju SiC čestica od 50 vol.% brzina korozije kompozita sa SiC česticama velike čistoće i visokom otpornošću (zeleni SiC) je znatno niža nego za kompozit sa istim sadržajem SiC čestica, sa niskom električnom otpornošću (crni SiC).

Prisustvo SiC čestica u matrici kompozita (Al) ne utiče u većoj meri na gustinu struje pasivacije aluminijum i na potencijal pitinga [15], što ukazuje da ove čestice ne smanjuju otpornost pasivnog filma (na Al) prema obrazovanju pitinga. Međutim, prisustvo SiC čestica indirektno utiče na morfologiju pitova. Pitovi se obrazuju na intermetalnim česticama, koje su sitnije i brojnije u kompozitima sa SiC ojačanjima, nego u matričnim legurama, jer SiC čestice olakšavaju taloženje intermetalnih faza [12].

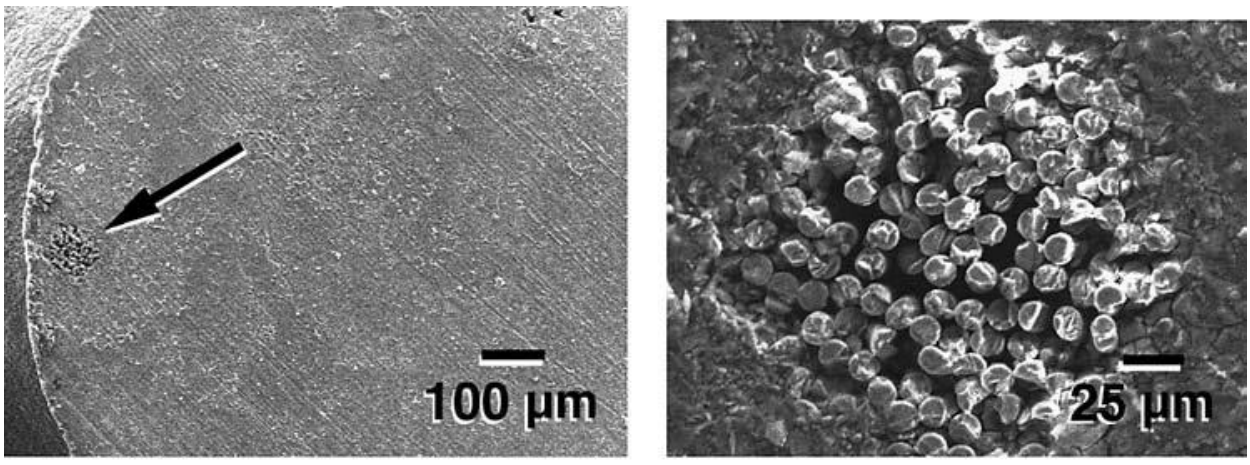
Koroziono ponašanje čestičnih Al/SiC kompozita je takođe osetljivo na procesne uslove pri dobijanju kompozita, jer oni mogu da utiču na gustinu dislokacija i taloženje aktivnih faza u Al matricama. Pokazano je da termička obrada i ekstruzija imaju povoljan uticaj na otpornost prema koroziji. Ekstruzija poboljšava otpornost prema koroziji livenih Al/SiC kompozita, jer dovodi do smanjenja količine pora i smanjenja nakupina SiC čestica u kompozitima [16].

Smatra se da korozija u blizini međufazne granice Al/SiC može biti prouzrokovana visokom gustinom dislokacija, segregacijom legirajućih elemenata prema međufaznoj granici ili formiranjem Al_4C_3, koji podleže hidrolizi. Ovo jedinjenje je uzrok korozije kompozita koji su ojačani SiC česticama ili vlaknima [17].

Formiranje mikropukotina oko čestica ojačanja, koje ostaju u reljefu pri koroziji matrice, takođe dovodi do intenzivnije korozije 6092-T6/SiC kompozita. Usled lokalnog povećanja ili smanjenja pH rastvora [18] matrica kompozita (Al) gubi sposobnost pasivacije.

Al/Al$_2$O$_3$ kompoziti mogu biti ojačani česticama ili vlaknima Al_2O_3. Karakteristike ovih kompozita su mala težina, niska toplotna provodljivost i izuzetna otpornost prema habanju. U automobilskoj industriji Al/Al_2O_3 kompoziti ojačani kratkim vlaknima koriste se za izradu klipova, blokova motora, glava cilindara itd. Kontinualno ojačani Al/Al_2O_3 kompoziti odlikuju se visokom čvrstoćom, velikim prigušnim kapacitetom i malim toplotnim širenjem, pa se primenjuju za izradu pogonskih vratila, kočionih čeljusti i jezgara u provodničkim kablovima.

Otpornost Al_2O_3 (99.7 wt. %) je veća od 10^{14} Ω cm, pa galvanska korozija između Al_2O_3 i Al nije verovatna. Kompozit sa osnovom od čistog Al/Al_2O_3 ima izvanrednu otpornost prema koroziji, zbog odsustva galvanske korozije i minimalne količine katodnih mesta, koja potiču od provodnih međufaza i intermetalnih precipitata. Zapažena su samo mala koroziona oštećenja na kompozitu Al/Al_2O_3 koji je bio izložen dejstvu morske atmosfere tokom 11 meseci (slika 6).



Slika 6. Žica od Al/Al$_2$O$_3$ kompozita, izložena dejstvu morske atmosfere tokom 11 meseci, SEM. (a) Minimalno koroziono oštećenje u oblasti označenoj strelicom. (b) Uvećan prikaz oblasti označene strelicom na slici (a).

Al_2O_3 ojačanja u kompozitima sa osnovom od legura Al obično ne utiču na piting potencijal u hloridnim rastvorima [19, 20] kao ni na gustinu struje pasivacije. Međutim, mikrobiološka korozija

je intenzivnija na čestično ojačanim Al/Al_2O_3 kompozitima, nego na monolitnoj matričnoj leguri, što ukazuje da je formiranje biofilma olakšano na česticama Al_2O_3 ili na međufaznoj granici Al/Al_2O_3 [21].
Prisustvo intermetalnih jedinjenja i segregacija legirajućih elemenata olakšavaju pojavu lokalizovane korozije u blizini ojačanja, u hloridnim rastvorima. U kompozitu sa osnovom od Al legure koja sadrži 2 mas.% Mg, detektovan je visok sadržaj Mg (10 mas.%) u blizini ojačanja koji potiče od intermetalnog jedinjenja Mg_2Al_3. Piting korozija u blizini ojačanja pripisana je koroziji ovog intermetalnog jedinjenja. Takođe je pokazano da intermetalna jedinjenja Al_8Mg_5 i Mg_2Si prouzrokuju koroziju u Al/Al_2O_3 kompozitima [22].

Ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom

Ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom ima veliki značaj za razvoj ovih materijala, počev od izbora metalne matrice i ojačavajuće faze, preko kontrole kvaliteta dobijenih kompozita, do predviđanje veka njihove upotrebe. S obzirom na veliki broj faktora koji mogu da utiču na ponašanje u korozionoj sredini, ne postoji univerzalan test za ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom.
Metode koje se primenjuju za ocenu korozionih oštećnja na konvencionalnim metalnim materijalima ne mogu se uvek primeniti na kompozitne materijale. U nekim slučajevima dolazi do intenzivne korozije metalne osnove kompozita, tako da dispergovana faza koja ostaje u strukturi može da utiče na rezultate merenja. Na primer, merenje dubine prodiranja korozije u kompozitima je otežano, jer čestice ili vlakna ojačivača mogu da spreče kontakt merne sonde sa površinom matrice i tako onemoguće merenje stvarne dubine. U tom slučaju, dubina prodiranja korozije može se odrediti na osnovu metalografskih ispitivanja.
Merenje gubitka čvrstoće kompozita, posle izlaganja dejstvu korozine sredine, takođe se primenjuje za ocenu oštećenja koja su posledica odvijanja procesa korozije. Ovakva ispitivanja su pogodna za ocenu otpornosti prema koroziji kompozitnih materijala, kod kojih procesi korozije prodiru duboko u unutrašnjost materijala, duž granične površine matrica/ojačanje [23].
Brzina korozije određuje se kod kompozita sa metalnom osnovom koji podležu opštoj ravnomernoj koroziji. Određivanje brzine korozije može se izvršiti na uzorcima koji se izlažu dejstvu klimatskih faktora na atmosferskim korozionim stanicama (dugotrajna ispitivanja), u laboratorijskim komorama koje simuliraju i ubrzavaju uslove koji postoje u prirodnim sredinama, ili potapanjem uzoraka u rastvore koji su po sastavu slični korozionim sredinama u realnim uslovima primene kompozita. Ispitivanja u laboratorijskim komorama i metoda potapanja obično se koriste za rangiranje kompozita u okviru grupe srodnih materijala. Ova ispitivanja se najčešće izvode u kiselim ili hloridnim rastvorima (3,5 ili 5 mas.% NaCl), gde je koncentracija agresivnih jona veća nego u očekivanim realnim uslovima primene kompozita. Stepen ubrzanja korozionih procesa u ovakvim rastvorima nije poznat, a ne postoji ni saglasnost u pogledu vrste i koncentracije rastvora za ispitivanje.

Metoda potapanja je standardana laboratorijska metoda za ispitivanje opšte korozije metalnih materijala. Ova metoda primenjuje se za ispitivanje opšte korozije kompozita sa metalnom osnovom, uz određivanje gubitka mase uzoraka kompozita tokom izlaganja. Gubitak mase je posledica razaranja odredjenih mikrokonstituenata u strukturi kompozita usled odvijanja korozionih procesa. Metoda potapanja se najčešće koristi za preliminaran izbor kompozitnih materijala, mada se vek upotrebe kompozita ne može proceniti samo na osnovu rezultata dobijenih ovakvim ispitivanjem. Metoda potapanja ponekad se primenjuje zajedno sa drugim metodama, kao što su ispitivanja mehaničkih svojstava kompozita, da bi se dobila kompletnija slika o otpornosti kompozitnih materijala prema koroziji.
Za određivanje brzine opšte korozije kompozita u rastvorima elektrolita mogu se primeniti i elektrohemijske metode, kao što je linearna polarizacija, ekstrapolacija Tafelovih pravaca i

elektrohemijska impedansna spektroskopija. Rezultat ovih merenja je gustina struje korozije j_{kor}, koja se može izraziti kao dubina prodiranja procesa korozije.
Ispitivanje anodnog rastvaranja kompozita i ispitivanje galvanske korozije između matrice i ojačanja u rastvorima elektrolita zasniva se na primeni elektrohemijske polarizacije na uzorke kompozita, odnosno na dobijanju anodnih krivih polarizacije. Anodne krive polarizacije se takođe primenjuju za ispitivanje piting korozije kompozita sa osnovom od legura aluminijuma.

Zaključak

Kompoziti sa metalnom osnovom poseduju niz atraktivnih mehaničkih i fizičkih svojstava, pa se široko primenjuju u automobilskoj i avio industriji, brodogradnji, industriji naoružanja, proizvodnji sportske opreme itd. Prilikom projektovanja i izrade kompozita za specifičnu primenu, izbor metalne matrice i ojačanja vrši se sa ciljem da se pogodnom kombinacijom dobije materijal sa željenim fizičkim, mehaničkim, toplotnim ili tribološkim karakteristikama, dok je interakcija kompozita sa okolnom sredinom od sekundarnog značaja. Primena kompozita je često ograničena njihovom otpornošću prema koroziji, koja može biti manja od otpornosti monolitne matrične legure. Koroziono ponašanje kompozita sa metalnom osnovom zavisi od brojnih faktora kao što su sastav matrične legure i ojačanja, vrsta, veličina i raspodela ojačanja u matrici kompozita, mikrostruktura matrice, prisustvo međufaza. Glavni oblici korozije kompozita sa metalnom osnovom su: galvanska korozija između konstituenata kompozita, hemijska degradacija međufaza i ojačanja, mikrostrukturna korozija i korozija kao posledica tehnike dobijanja kompozita.
Da bi se mogli uspešno primeniti, kompoziti sa metalnom osnovom treba da pokazuju visoku otpornost prema koroziji u specifičnim uslovima eksploatcije. Otpornost prema koroziji u okviru iste grupe kompozita može znatno da varira, u zavisnosti od kvaliteta matrične legure i ojačanja, tehnike dobijanja kompozita, naknadne termomehaničke obrade itd. Ovo ukazuje da formiranje baze podataka sa pouzdanim i konzistentnim podacima o korozionom ponašanju kompozita sa metalnom osnovom nije moguće, sve dok ne budu razvijeni standardi za njihovu proizvodnju i karakterizaciju.

Zahvalnica: *Ovaj rad finansiralo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kroz projekat TR 35021.*

Reference

1. Daniel B. Miracle, Steven L. Donaldson, Introduction to Composites in ASM Handbook Vol. 21: Composites, ASM International, 2001 pp. 39-65.
2. David E. Alman, Properties of Metal-Matrix Composites in ASM Handbook Vol. 21: Composites, ASM International, 2001 pp. 1946-1995.
3. Warren H. Hunt, Jr., Daniel B. Miracle, Automotive Applications of Metal-Matrix Composites in ASM Handbook Vol. 21: Composites, ASM International, 2001 pp. 2341-2349.
4. L.H. Hihara, Corrosion of Metal-Matrix Composites in ASM Handbook Vol. 13B Corrosion: Materials, ASM International, 2005 pp. 526-542.
5. H. Ding, L.H. Hihara, Galvanic Corrosion and Localized Degradation Aluminum-Matrix Composites Reinforced with Silicon Particulates, J. Electrochem. Soc. 2008, 155 (5) 226-233.
6. T. Iseki, T. Kameda, T. Maruyama, Interfacial Reactions between SiC andAluminum during Joining, J. Mater. Sci. 1984, 19, 1692-1698.
7. I.W. Hall, Corrosion of carbon/magnesium metal matrix composites, Scr. Metall. 1987, 21, 1717–1721.
8. H. Ding, L.H. Hihara, Localized Corrosion Currents and pH Profile over B_4C, SiC and Al_2O_3 Reinforced 6092 Aluminum Composites: I In 0.5 M Na_2SO_4 Solution, J. Electrochem. Soc. 2005, 152 (4) 161-167.
9. Z. Ahmad, P.T. Paulette, B.J.A. Aleem, Mechanism of Localized Corrosion of Aluminum-Silicon Carbide Composites in a Chloride Containing Environment, J. Mater. Sci. 2000, 35, 2573-2579.
10. H.-Y. Yao, R.-Z. Zhu, Interfacial Preferential Dissolution on Silicon Carbide Particulate/Aluminum Composites, Corrosion 1998, 54 (7) 499-503.

11. L.H. Hihara, R.M. Latanision, Localized corrosion induced in graphite/aluminum metal-matrix composites by residual microstructural chloride, Corrosion 1991, 47, 335-341.
12. A.J. Griffiths, A. Turnbull, An Investigation of the Electrochemical Polarisation Behaviour of 6061 Aluminum Metal Matrix Composites, Corros. Sci. 1994, 36 (1) 23-35.
13. O.P. Modi et al., Corrosion Behaviour of Squeeze-Cast Aluminum Alloy-Silicon Carbide Composites, J. Mater. Sci. 1992, 27, 3897-3902.
14. G.A. Hawthorn and L.H. Hihara, Out-Door and Laboratory Corrosion Studies of Aluminum Metal-Matrix Composites, U.S. Army Corrosion Summit 2004 (Cocoa Beach, FL), U.S. Army, 2004
15. G.E. Kiourtsidis, S.M. Skolianos, E.G. Pavlidou, A Study on Pitting Behaviour of AA2024/SiCp Composites Using the Double Cycle Polarization Technique, Corros. Sci. 1999, 41, 1185-1203.
16. Z. Ahmad, B.J. Abdul Aleem, Effect of Temper on Seawater Corrosion of an Aluminum-Silicon Carbide Composite Alloy, Corrosion 1996, 52 (11) 857-864.
17. J.K. Park, J.P. Lucas, Moisture Effect on SiCp/6061 A1 MMC: Dissolution of Interfacial $A1_4C_3$, Scr. Mater. 1997, 37 (4) 511-516.
18. L.H. Hihara, H. Ding, T. Devarajan, Corrosion-Initiation Sites on Aluminum Metal-Matrix Composites, U.S. Army Corrosion Summit 2004 (Cocoa Beach, FL), U.S. Army, 2004
19. S.L. Coleman, V.D. Scott, B.McEnaney, Corrosion Behaviour of Aluminium-Based Metal Matrix Composites, J. Mater. Sci. 1994, 29, 2826-2834.
20. P.C.R. Nunes, L.V. Ramanathan, Corrosion Behavior of Alumina-Aluminum and Silicon Carbide-Aluminum Metal-Matrix Composites, Corrosion 1995, 51 (8) 610-617.
21. R.U. Vaidya et al., Effect of Microbiologically Influenced Corrosion on the Tensile Stress-Strain Response of Aluminum and Alumina-Particle Reinforced Aluminum Composite, Corrosion, 1997, 53 (2) 136-141.
22. J.M.G. DeSalazar et al., Corrosion Behaviour of AA6061 and AA7005 Reinforced with Al_2O_3 Particles in Aerated 3.5% Chloride Solutions: Potentiodynamic Measurements and Microstructure Evaluation, Corros. Sci. 1999, 41, 529-545.
23. G.W. Roper, P.A. Attwood, Corrosion Behaviour of Aluminum Matrix Composites, J. Mater. Sci. 1995, 30 898-903.

Uklanjanje arsena, mangana i gvozđa iz voda za piće mikrolegiranom keramikom i peskom

Arsenic, manganese and iron removal from drinking water by microalloyed ceramics and sand

Vesna S. Cvetković

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, CEH, Njegoševa 12, 11001 Beograd

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Department of Electrochemistry, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11001 Belgrade, Serbia,

Izvod

Kaolinitno-bentonitna keramika pripremljena u ovom radu poseduje veoma poroznu neuniformnu strukturu i nestehiometriju prisutnih elemenata i jedinjenja. U dodiru ove keramike sa modelnim vodenim rastvorom As(V) ili Mn(II) ustanovljeno je da se koncentracije arsena i/ili mangana u rastvorima smanjuju. Do smanjenja koncentracije arsena ili mangana u vodi dolazi usled rastvaranja metala sa izrazito negativnim standarnim potencijalima (Na, K, Ca, Al i Mg) što snabdeva elektronima procese redukcije As i/ili Mn jona do njihovih elementarnih oblika na keramičkoj podlozi. Keramika pripremljena sa viškom od 2 mas.% Mg i 2 mas.% Al, u toku 30 minuta kontakta sa modelnom vodom smanjivala je početnu koncentraciju arsenovih jona za oko 70 – 90% i/ ili manganovih jona do 81%.

Rezultati ispitivanja pokazali su i da se postupkom mikrolegiranja kvarcnog peska aluminijumom i magnezijumom, dobija elektrohemijski aktivan materijal velike specifične površine. Mikrolegirani kvarcni pesak, pripremljen hemijsko-termičkim postupkom u trideset minutnom kontaktu sa modelnim vodenim rastvorom u kome su zastupljeni As(V), Mn(II) i Fe(III), smanjuje koncentracije polutanata do ispod MDK. Polutanti se iz ispitivanih modelnih vodenih rastvora uklanjaju redukciono-adsorpcionim i sorpcionim procesima izazvanim rastvaranjem Al i Mg (koji imaju standardne elektrohemijske potencijale značajno negativnije od potencijala navedenih metala i metaloida) sa površine mikrolegiranog peska, što obezbeđuje elektrone za redukciju najvećeg dela arsenovih, manganovih i jona gvožđa do njihovog elementarnog oblika na i u površini peska.

Abstract

Mg-enriched kaolinite–bentonite ceramics prepared in this work exhibited very porous and non-uniform structures. During the interaction of this ceramics with aqueous solutions of As(V) (conc. 177 μg As(V) L^{-1} - 482 μg As(V) L^{-1}), it was observed that the concentrations of arsenic in the solution decrease. Changes of metals concentrations in the ceramics and arsenic concentrations in water solutions appear to be on the account of arsenic deposition into the ceramics surface. The interaction of the ceramic samples prepared at 600 °C and 800 °C with used arsenic aqueous model solutions reduced their arsenic concentration about 70–90%.

It was observed that during the interaction of Mg enriched kaolinite-bentonite ceramics (2 wt.% of Mg and Al surplus each), with manganese aqueous solutions (530 μg L^{-1} –530 mg L^{-1} of Mn(II)), the manganese concentration decreases. The changes of metal concentration are on account of manganese deposition on the ceramics surface. The interaction of the ceramic samples prepared at 800 ^{0}C with the manganese aqueous solutions for 24 h reduced manganese concentration up to 81% The aim of this work was also to investigate chemically and thermally treated quartz sand as an active agent for arsenic removal from drinking waters. Experimental results have shown that with Mg an Al microalloyed quartz sand produced electrochemically active material with large surface area. Microalloyed quartz sand in contact with As(V), Mn(II) and Fe(III) in model water

solution for 30 minutes, decreased the concentrations down to less than MAC. The pollutants were removed from model solutions by adsorption-reduction and sorption processes induced by Mg and Al (having very negative standard electrochemical potentials) dissolution from the microalloyed sand surface which supplied electrons for the reduction of most ionic species to elemental state.

Uvod

Prisustvo arsena u vodi, posledica je različitih prirodnih procesa kroz vekove. Nažalost, nije zanemarljiv ni uticaj čoveka koji doprinosi emisijom gasova nastalih sagorevanjem fosilnih goriva, proizvodnjom i upotrebom proizvoda koji sadrže arsen, a poslednjih decenija i uvećanom potrošnjom pesticida i herbicida. Da li je voda zagađena arsenom ili ne, veoma je teško odrediti, jer, čak i u ekstremno visokim koncentracijama, prisustvo arsena ne izaziva promenu ukusa, mirisa, boje ili izgleda vode. Da se razviju simptomi oboljenja izazvani arsenom, potrebno je duže vreme, a simptomi hroničnog trovanja arsenom, na žalost, veoma su slični simptomima drugih oboljenja [1,2].

Veoma često se u vodi, a posebno u prirodnim vodama zajedno sa arsenom mogu javiti i organske supstance, gvožđe, mangan, vodonik-sulfid, amonijak i slični polutanti. Gvožđe i mangan utiču na organoleptička svojstva vode, izazivaju gorko-sladunjav i opor ukus, menjaju boju vode pa ih je stoga lakše identifikovati kao zagađivače.

U mnogim postrojenjima za prečišćavanje prirodnih voda startuje se sa prosečnim koncentracijama ovih polutanata koje su i do nekoliko desetina puta veće od maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) u vodi za piće [3]. Za uklanjanje navedenih zagađivača u pripremi vode za piće primenjuju se različite tehnologije samostalno ili u kombinaciji sa drugim tehnologijama i procesima. Međutim, postojeće tehnologije uklanjanja arsena i ostalih polutanata iz voda namenjenih za piće završavaju se nuzproizvodima i otpadom sa visokim koncentracijama uklonjenih polutanata koji zahtevaju naknadne tehnologije dodatne prerade, neutralizacije i deaktivacije hemijski i biološki aktivnih materija.

Imajući u vidu složenost procesa uklanjanja samo arsena iz vode za piće i\ili arsena u kombinaciji sa drugim elementima prisutnim u vodi, nije iznenađujuće da postojeće tehnologije i pored visoke cene koštanja nisu dale konačna i pouzdana rešenja u ukljanjanju zagađivača i svođenja njihove koncentracije ispod propisane granice Svetske zdravstvene organizacije o ispravnosti vode za piće [3].

U poslednje vreme, prirodni materijali kao što su glineni minerali i minerali uopšte, sve više su predmet istraživanja kao potencijalno dobri i jeftini sorbenti i adsorbenti za uklanjanje metala i metaloida iz voda zagađenih metaloidima, metalima i organskim supstancama [4-7].

Ovaj rad predstavlja pregled rezultata istraživanja novosintetisanih materijala, mikrolegirane keramike i mikrolegiranog peska sa ciljem uklanjanja As(V), Fe(III) i Mn(II) iz vodenih rastvora do koncentracija manjih od standardom propisane vrednosti u vodi za piće: arsen C(As)<10 μgL^{-1}; gvožđe C(Fe)<300 μgL^{-1} i mangan C(Mn)<50 μgL^{-1}.

Eksperimentalni deo

Primarni cilj bio je da se sintetišu materijali koji bi se uspešno upotrebljavali za uklanjanje jonskih i koloidnih formi metala i metaloida u pripremi vode za piće, a da budu jeftini i laki za proizvodnju. U tu svrhu korišćeni su kvarcni pesak sa najmanje 98,50 mas.% SiO_2, srednje veličine zrna 0,278 mm, iz Rgotine Srbija, i prirodne gline sastavljene uglavnom od smeše kaolinita i bentonita iz sela Lece, Srbija. Cilj je bio da se dodatkom aktivnih komponenti u ove polazne materijale hemijsko-termičkom preradom dobiju materijali velike specifične aktivne površine obogaćeni magnezijumom.

Priprema magnezijumom obogaćene aluminosilikatne keramike u suštini se svodi na formiranje keramičkog kompozita mikrolegiranjem zamešanog glinenog testa. U plastičnu masu gline dodate

su rastvori soli $Mg(NO_3)_2x6H_2O$ (6mas.%) i $(NH_4)_2CO_3$, i formirano novo plastično testo. Od takvog materijala pravljene su sfere prečnika 1cm, koje su nakon 30 minuta sušenja na vazduhu žarene 60 minuta na 600 °C, 800 °C ili 900 °C u pećima koje imaju sposobnost bezbednog uklanjanja azot oksidnih gasova [4].

Hemijska i termička obrada kvarcnog peska započinjala je uklanjanjem neželjenih sastojaka is peska kome je zatim dodavan zasićeni vodeni rastvor $Mg(CO_3)_4Mg(OH)_2$ x $5H_2O$ u količini koja obezbeđuje da količina Mg u materijalu predstavlja određeni maseni procenat (na primer 2mas.% magnezijuma). Nakon 30 minuta sušenja formirane testaste mase u peći na 170 °C dobijeni materijal je 60 minuta žaren na 800 °C. Tokom hlađenja termički obrađeni materijal s vremena na vreme je mešan da bi se sprečila aglomeracija [7,8].

Modelni rastvor arsena je pripreman rastvaranjem standardnog rastvora arsena (V) (Merck, p.a. Nemačka) u dejonizovanoj vodi. Koncentracije arsena u modelnom rastvoru su bile: u prvom 177 µg As(V) L^{-1}, u drugom 212 µg As(V) L^{-1} i u trećem modelnom rastvoru 482 µg As (V) L^{-1}.

Modelni rastvor mangana pripremljen je rastvaranjem $MnCl_2x4H_2O$ (Lach-ner p.a. Czech Republic) u dejonizovanoj vodi. Koncentracije mangana u modelnom rastvoru su bile: 530 µg Mn(II) L^{-1}, 53 mg Mn(II) L^{-1}, 530 mg Mn(II) L^{-1}.

Modelni rastvor arsena, mangana i gvožđa je pripremljen rastvaranjem standardnog rastvora arsena (V), $MnCl_2x4H_2O$ i $FeCl_3x6H_2O$ (Merck, p.a. Nemačka) u dejonizovanoj vodi, a njihove koncentracija u modelnom rastvoru bile su: arsena 212µg As(V) L^{-1}, mangana 1,41mg Mn(II) L^{-1} i gvožđa 0,51 mg Fe(III) L^{-1}.

Samo je koncentracija arsena u modelnom vodenom rastvoru od 177 µg As(V) L^{-1}, odnosno 212 µg As(V) L^{-1} simulacija pijaćih voda u nekim delovima Vojvodine. Ostale korišćene koncentracije su namerno učinjene većim od realnog stanja.

Eksperimenti su započinjani skenirajućom elektronskom mikroskopijm (SEM,"JEOL JSM-5300", Japan) dobijenih mikrolegiranih materijala (keramike i peska) zatim i merenjem pH i E_{rox} (pH-metar - Hach, sensION 3, SAD) u pripremljenim modelnim rastvorima pre kontakta sa termohemijski obrađenom keramikom i/ili peskom.

Uticaj napravljenog keramičkog kompozita na koncentraciju arsena u modelnim vodama meren je tako što je u plastičnoj posudi sa 13 kuglica keramičkog kompozita (ukupna masa kuglica 28g) usuto 250ml pripremljenog modelnog rastvora As(V) odgovarajuće koncentracije. Vreme kontakta uz povremeno mešanje plastičnim štapićem iznosilo je 30 minuta. Nakon toga obavljena je filtacija vode kroz crnu filter traku, izmeren pH, Erox i koncentracija As u dobijenom filtratu. Isti postupak je ponovljan i sa drugim i trećim modelnim rastvorom arsena.

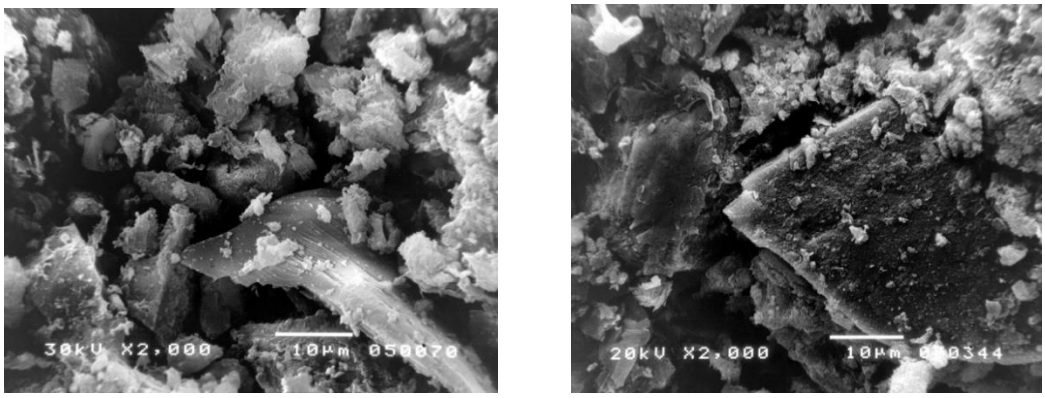
Kao i u prethodnim eksperimentima u plastičnoj posudi sa 13 kuglica keramičkog kompozita (masa 28g) usuto je 250ml modelnog rastvora Mn(II) ranije navedene koncentracije. Vreme kontakta uz povremeno mešanje plastičnim štapićem iznosilo je takođe 30 minuta. Nakon toga obavljena je filtacija kroz crnu filter traku, izmeren pH, Erox i koncentracija Mn dobijenog filtrata. Ponovljen je isti postupak za drugi i za treći modelni rastvor mangana.

Dejstvo termohemijski obrađenog peska na modelne vode ispitano je na sledeći način. Na 5 g prethodno u ahatnom avanu usitnjenog termo-hemijski obrađenog kvarcnog peska u plastičnoj posudi usuto je 250ml pripremljenog modelnog rastvora. Uz povremeno mešanje plastičnim štapićem vreme kontakta iznosilo je 30 minuta. Nakon toga obavljena je filtacija kroz crnu filter traku, izmereni pH i koncentracija As, Mn i Fe u dobijenom filtratu.

Ostatak nakon filtracije – keramičke kuglice ili pesak, osušen je na sobnoj temperaturi na filter papiru i dat na SEM i EDS ("JEOL JSM-5300", Japan) analizu.

Rezultati

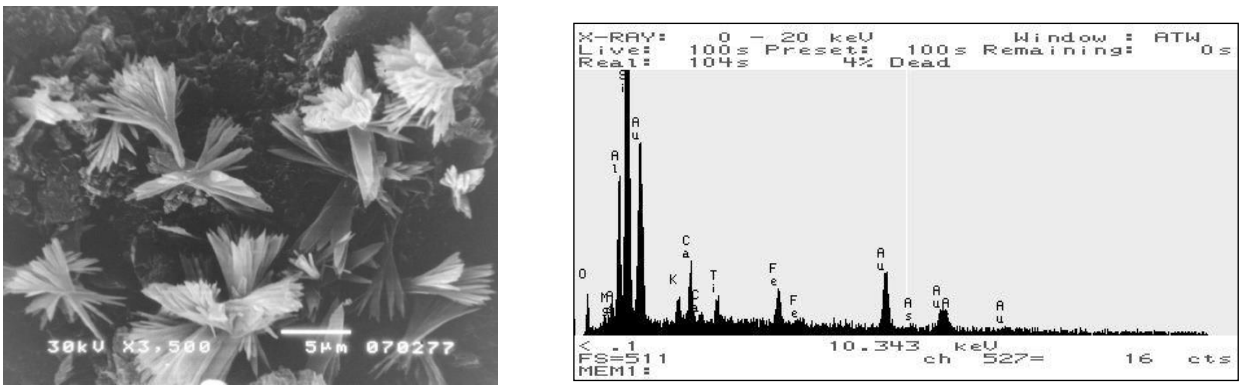
Na Slici 1. a) i b) prikazane su SEM fotografije keramičkog kompozita obogaćenog magnezijumom sinterovanog na 600 °C pre i posle kontakta sa vodenim rastvorom arsena u trajanju od 30 minuta.



a) *b)*

Slika 1. SEM fotografije keramičkog kompozita obogaćenog magnezijumom (6mas.%); a) pre i b) posle kontakta sa modelnim rastvorom arsena (konc. 177 μgL^{-1} As(V)) u trajanju od 30 min.[4].

Na Slici 2. a) i b) prikazane su SEM fotografije i EDS analiza keramičkog kompozita obogaćenog magnezijumom sinterovanog na 600 °C nakon kontakta sa vodenim rastvorom arsena.



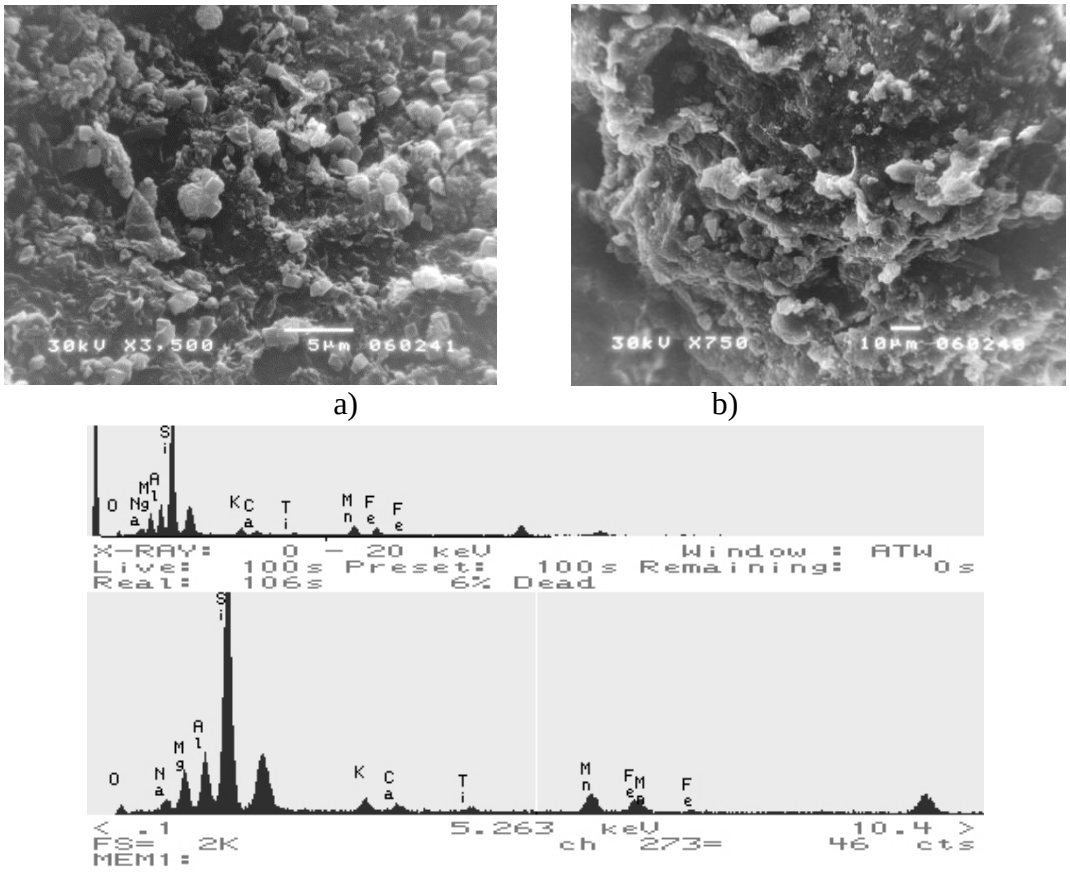
a) *b)*

Slika 2. a) SEM fotografija i b) EDS analiza keramičkog kompozita obogaćenog magnezijumom (6mas.%) nakon 48 sati kontakta sa modelnim rastvorom arsena (konc. 500 mgL^{-1}As(V)) [4].

Na Slici 3. a) i b) prikazane su SEM fotografije keramičkog kompozita obogaćenog magnezijumom i sinterovanog na 800 °C pre i posle kontakta sa vodenim rastvorom mangana i c) EDS analiza tog kompozita nakon kontakta.
Slika 4. a) i b) pokazuje SEM fotografije uzorka kvarcnog peska obogaćenog magnezijumom pre i posle kontakta sa vodenim rastvorom arsena, mangana i gvožđa.

Tabela 1. predstavlja promenu koncentracije As i Mn, Erox, rH faktora i pH vrednosti, modelnih rastvora pre i posle kontakta sa keramičkim kompozitom.

Tabela 1. Prikaz delovanja keramičkog kompozita na uklanjanje Mn i As iz vode								
	Pre tretmana				**Nakon tretmana u trajanju od 30 min**			
	Mn (II)	**As (V)**			**Mn (II)**	**As (V)**		
Koncentracija μgL^{-1}	530	177	212	482	132	9	24	**42**
pH vrednost	5,42	5,35	5,41	5,46	5,81	8,25	8,56	**8,75**
E_{ROX} mV vs. NHE	381,3	375,2	380	382,1	390,2	385	394,2	**407,3**
rH vrednost	**23,55**	**23,2**	**23,5**	**23,6**	**24,62**	**29,3**	**30,2**	**31,1**



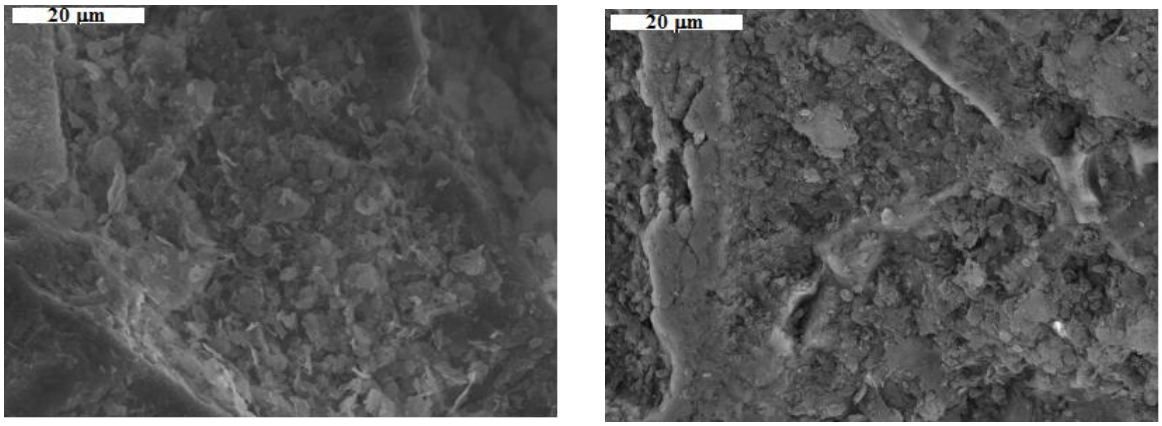
a) b)

c)

Slika 3. SEM fotografije keramičkog kompozita obogaćenog magnezijumom (6mas.%); a) pre i b) nakon 24 sata kontakta sa modelnim rastvorom mangana (konc. 530 mgL^{-1} Mn(II)); c) EDS analiza keramičkog kompozita sa Slike 3.b) [5].

Diskusija

U ovom radu u opisanim postupcima ispitivani su novi procesi kao i njihova uspešnost u uklanjanju arsena, mangana i gvožđa iz vode za piće pomoću nove magnezijumom obogaćene kaolinitno-bentonitne keramike ili hemijsko-termički obrađenog peska obogaćenog magnezijumom. Ostvareni eksperimenatalni rezultati pokazali su se obećavajućim.



a) b)

Slika 4. SEM fotografije kvarcnog peska obogaćenog magnezijumom (2mas.% Mg) i termički obrađenog na 800 ^{o}C; a) pre i b) nakon tretmana sa modelnim rastvorom.

Tabela 2. predstavlja promenu koncentracije As, Mn, Fe, Mg i pH vrednosti, modelnog vodenog rastvora arsena, mangana i gvožđa pre i posle kontakta sa termički i hemijski obrađenim peskom.

	Modelni rastvor pre tretmana	**Modelni rastvor nakon tretmana**	
Vreme, min		30	150
pH vrednost	8.9	10.39	10.48
c_{As} / μgL^{-1}	200	<0.5	<0.5
c_{Mn} / mgL^{-1}	1.41	<0.018	<0.018
c_{Fe} / mgL^{-1}	0.51	<0.044	<0.044
c_{Mg} / mgL^{-1}	<0,003	5,2	9,1

U slučaju kaolinitno-bentonitne keramike zadatak je bio definisanje sastava, s obzirom na učešće dodatog Mg i Al, kao i određivanje uslova termičkog tretmana prilikom formiranja keramike, a sve na osnovu efikasnosti ove keramike u uklanjanju arsena i mangana iz modelnih rastvora. Eksperimenti su pokazali da je keramika formirana od kaolinitno-bentonitne glinene smeše u kojoj je 2 mas.% Mg i 2 mas.% Al, a koja je termički tretirana na 800 °C najuspešnija u uklanjanju navedenih polutanata. Keramički kompozit (Sl. 1.a) i Sl. 3.a)) karakteriše nestehiometrija prisutnih elemenata (Mg, Al, Ca Na, Si, Fe, O) i jedinjenja, različit odnos mikrokristalnih, makrokristalnih i amorfnih faznih struktura, kao i visoka poroznost i razvijenost površine. XRD, EDS i IR analize su pokazale da je ova keramika kompozit različitih faza, (anortit – $CaAl_2Si_2O_8$; albit – $NaAlSi_3O_8$; paligorskit $(Mg,Al)_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{28}H_2O$, kaolinit i bentonit), sa malim metalnim zrnima Mg i Al i nestehiometrijskih jedinjenja-faza formiranih zahvaljujući njihovom višku. Ovakav sastav omogućava u kontaktu sa vodom nastajanje veoma aktivnih površinskih centara za brojne elektrohemijske procese odgovorne za redukciju metala i metaloida prisutnih u vodi, a zatim i procese adsorpcije/desorpcije na površini. AAS analize koncentracija As, Mn, Fe pojedinačno ili zajedno u modelnim vodama pre i posle kontakta sa ovakvom keramikom pokazuju uočljivo smanjenje.

Tako je, na primer, koncentracija arsena koja je u modelnom rastvoru bila 177 μg As(V)L^{-1} pre kontakta, nakon 30 minuta tretmana sa mikrolegiranom keramikom smanjena ispod granice MDK (9 μg As(V)L^{-1}). U ispitivanom modelnom rastvoru koncentracija mangana je nakon 30 minuta kontakta sa keramičkim kompozitom umanjena za 75% do 81% u odnosu na početnu koncentraciju (Tabela 1).

Rezultati tretmana keramike sa modelnom vodom u trajanju od 24 do 48 sati sa modelnom vodom u kojoj su polutanti bili u neuobičajeno velikim koncentracijama za pijaću vodu (500 mgL^{-1}As(V) ili 530 mgL^{-1} Mn(II) bili su posebno interesantni. Posle 48 sati uklonjeno je oko 83% mangana (AAS) koji se u obliku sitnih metalnih zrna mogao videti na površini keramike (Slika 3). U drugom modelnom rastvoru u velikoj meri uklonjen je i arsen koji se može videti u obliku cvetova na površini keramike. Nakon završetka svakog od ovakvih eksperimenata pored umanjenja koncentracije polutanata u modelnim rastvorima primećeno je povećanje koncentracije Mg, pH i nakon produženog vremena tretmana uočljivo formiranje želatinoznog taloga magnezijum hidroksida.

Čini se da se višak Mg, Al, Ca, K i Na u dodiru sa modelnim rastvorom rastvaraju sa površine keramike jer su elektrodni potencijali tih metala veoma negativni (K = - 2,931 V vs. NVE, Ca = - 2,868 V vs. NVE, Na = - 2,710 V vs. NVE, Mg = - 2,372 V vs.NVE, Al = - 1,662 V vs. NVE). Ovo rastvaranje proizvodi elektrone koji vrše redukciju arsena i/ili mangana (sve jonske vrste arsena u vodi imaju pozitivnije potencijale redukcije, od – 0,680 V do 0,250 V vs NVE) do elementarnog arsena i mangana (Mn = - 1,857 V vs. NVE) do atomskog oblika.

Primenjena obrada peska termo–hemijskim postupkom (Slika 4.a)), dala je materijal velike specifične površine, mikrokristalnih i amorfnih stehiometrijskih i nestehiometrijskih oksida sa

viškom metala, u našem slučaju uglavnom sa viškom aluminijuma i magnezijuma u obliku metalnih zrna i oksidnih nakupina, kao i značajnog poroziteta.
U slučaju modelnog rastvora u kome su početne koncentracije polutanata bile 200 μg As(V)L^{-1}, 1,41 mgL^{-1} Mn(II) i 0,51 mgL^{-1} Fe(III), nakon 30 minuta tretmana sa obrađenim peskom te koncentracije se smanjuju ispod granice detekcije AAS-om dok je pH povećan, a koncentracija Mg značajno uvećana u odnosu na početnu (Tabela 2). Porast pH vrednosti modelnih rastvora nakon kontakta sa obrađenim peskom značajno raste, jer se u ovim rastvorima formiraju magnezijum hidroksid od rastvorenog Mg i verovatno Fe(III)oksihidrat. Povoljnost je što Fe(III) oksihidrat verovatno služi i kao sorpciono sredstvo za Fe(II) i Mn(II) vrste.
Prema rezultatima naših istraživanja [6,8], može se pretpostaviti da se promenom strukture, morfologije i stehiometrijskog sastava novonastale površine kompozita u dodiru sa zagađenim vodenim rastvorom omogućava na površini istovremena sorpcija i elektronska izmena. Izgleda da se višak magnezijuma (E^o = - 2,372 V vs. NVE) i aluminijuma (E^o = - 1,662V vs. NVE) zbog svojih negativnih standardnih elektrodnih potencijala lako rastvara u kontaktu sa vodenim rastvorom. Aluminijum u dodiru sa ovim rastvorom rastvara se veoma sporo i gradi pasivni oksidni sloj što doprinosi bržem rastvaranju magnezijuma, pod istim uslovima. Ovo vodi povećanju pH i pomeranju redoks potencijala ka pozitivnijim vrednostima (promene sastava modelne vode u smeru oksidacionih osobina sredine) što se odražava i na povećanje vrednosti rH faktora (Tabela 1).
Magnezijum koji se rastvara sa površine mikrolegiranog materijala rastvaranjem stvara u vodenom rastvoru elektrone koji redukuju As(V) i ostale As vrste, Mn(II), Fe(III)/Fe(II) čiji su standardni potencijali redukcije u tom rastvoru pozitivniji od standardnog potencijala Mg. Tako redukovane vrste se najverovatnije sorbuju na površini nestehiometrijskih faza (Sl. 2.a) i b), Sl. 3.b) i c), Sl. 4.b)).
Dakle, spontanim redukcionim procesima i dodatnom sorpcijom, uklanjaju se svi metali, metaloidi i njihovi jonski oblici elektropozitivniji od magnezijuma, a njihovo elementarno stanje atoma zadržava u makro, mikro i mezoporama amorfnog i delimično kristaličnog materijala Sl. 2.a) i b).
Smatramo da je potrebno naglasiti da posle upotrebe keramički kompozit i termohemijski obrađeni pesak ne predstavljaju štetnu i opasnu materiju, jer se arsen, mangan i gvožđe koji su uklonjeni iz vode nalaze u elementarnom stanju i pasivni su, dakle, ekološki bezopasni. Kompozit i pesak mogu se, na primer, koristiti u smeši sa drugim pogodnim građevinskim materijalima u niskogradnji.

Zaključak

Rezultati ispitivanja ukazuju na to da se mikrolegirana keramika i termohemijski obrađeni pesak mogu uspešno koristiti u procesima prečišćavanja pitke vode od neželjenih jona metala i metaloida, posebno arsena, mangana i gvožđa. Dodavanje Mg i Al u pogodnom obliku smeši kaolinitno-bentonitne gline ili pesku nakon termičke obrade daje veoma porozna, mikrokristalična i amorfna područja stehiometrijskih i nestehiometrijskih oksida i nešto metaliziranih (u ovom slučaju višak Mg i Al) područja u površinama formirane keramike i obrađenog peska. U dodiru sa vodenim rastvorima ove površine pokazuju veliku elektrohemijsku i hemijsku aktivnost.
Formirana keramika i obrađeni pesak u dodiru sa modelnim rastvorima zagađenim arsenom, manganom i gvožđem, umanjuju koncentraciju polutanata (posebno ili zajedno) na vrednosti ispod MDK.
U procesu interakcije keramičkog kompozita ili obrađenog peska sa vodom zagađenom arsenom, manganom i gvožđem dolazi do redukcije njihovih vrsta u rastvoru elektronima oslobođenim rastvaranjem Mg, Al, Ca, K i Na iz nestehiometrijskih nestabilnih faza sa površina keramike i/ili peska. Pri tome magnezijum obezbeđuje elektrone za redukciju najvećeg dela arsenovih, manganovih i gvozdenih vrsta u rastvoru do elementarnog oblika deponovanog na površini keramike ili peska.
Spontani redukcioni procesi i dodatne sorpcije uklanjaju metale, metaloide i njihove jonske oblike koji su elektropozitivniji od aluminijuma i magnezijuma, a njihovo elementarno stanje atoma

zadržava se u makro, mezo i mikroporama amorfnog i delimično kristaličnog materijala formirane keramike i obrađenog peska

Iskorišćeni keramički kompozit i obrađeni pesak ne zahtevaju proces regeneracije jer se arsen, mangan i gvožđe nalaze u metalnom stanju ili u obliku oksida pa su pasivni i ekološki bezopasni, nakon upotrebe se mogu koristiti kao građevinski materijal-malter, beton i sl.

Iz svega navedenog sledi da se pažljivim planiranjem i ispravnim odabirom aktivnih komponenti koje se unose u kaolinitno-bentonitnu glinu ili prirodni pesak mogu programirati odnosno praviti materijali sa površinama čija elektrohemijska aktivnost i kapacitet mogu biti namenjeni za prečišćavanje vode po unapred zadatim potrebama.

Literatura

1. Thomas, S. Y., Choong, T., Chuah, T. G., Robiah, Y., Gregory Koay, F. L., Azni, I., Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 2007, 217, 139–166.
2. Petruševski, B., Sharma, S., Scippers, J. C., Arsen u vodi za piće - osnovna hemija, detekcija, standardi, rasprostranjenost i efekti na zdravlje, *Voda i sanitarna tehnika*, 2005, 35, 11-18.
3. World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, 3rd ed., 1. Recommendations, WHO, Geneva, 2004.
4. Cvetković, V. S., Purenović, J.M., Purenović, M. M., Jovićević, J.N., Interaction of Mg enriched kaolinite-bentonite ceramics with arsenic aqueous solutions, *Desalination*, 2009, 249, 582-590.
5. Cvetković, V. S., Purenović, M. M., Jovićević, J.N., Manganese removal from water by magnesium enriched kaolinite-bentonite ceramics“, *Desalin. and water treat.* 2010, 24, 202–209.
6. Ruiping, L., Lihua, S., Jiuhui, Q., Guibai, L., Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: In situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents, *Desalination*, 2009, 249, 1233–1237.
7. Cvetković, V. S., Vukićević, N. M., Tomić, I. D., Vidović, M. M., Jovićević, J. N., Uklanjanje arsena iz vode pomoću peska obogaćenog magnezijumom i aluminijumom, *Voda i sanitarna tehnika*, 2012, 3-4, 41-48.
8. Cvetković, V. S., Purenović, M. M., Jovićević, J.N., Uklanjanje arsena iz vode mikrolegiranim peskom, Book of contributions to The 10th International conference of water and sewage systems, p.107, Jahorina-Pale, Bosnia and Hercegovina, 2010.

USMENA SAOPŠTENJA

ORAL PRESENTATIONS

Monitoring kvaliteta vazduha na području grada Bijeljina

Monitoring of air qalitu of the city of Bijeljina

Božidarka Arsenović, Dijana Đurić*, Neđo Đurić**, Miodrag Senić

Orao a.d. Bijeljina, Republika Srpska
*Geografski fakultet Beograd, Republika Srbija
**Tehnički institut Bijeljina, Republika Srpska

Izvod

U radu su prikazani rezultati kontinuiranih mjerenja sadržaja sumpor dioksida, SO_2 mjerenih na tri lokacije u gradu Bijeljina. Istraživanja su vršena sa ciljem utvrđivanja uticaja emisije iz domaćinstava, industrijskih i energetskih postrojenja u toku 2010.-2014. godine na kvalitet vazduha. Kao neophodan uslov za ocjenu kvaliteta vazduha, praćeni su i meteorološki parametri bitni za utvrđivanje veze između stanja atmosfere i zagađenosti vazduha.

***Ključne riječi**: zagađenje vazduha, polutanti, SO_2*

Abstract

This paper presents the results of continuous measurements of sulfur dioxide, SO_2 measured at three locations in the town of Bijeljina. Goal of this investigation was to determine the influence of emission from households, industry and energy process during the season of heating objects on air qualitu the period 2010.-2014. hearing. Meteorological parameters are important for determination connection batween atmosphere and air pollution.

***Key words:** air polution, pollutants, SO_2*

Uvod

Problemu zagađenja vazduha posvećuje se mala pažnja. Obično se smatra da se u atmosferu mogu ispustiti zagađujuće materije bez štete po životnu sredinu, smatrajući da će vjetar odnijeti zagađenje. Upravo se navedeno dešava i tada problem lokalnog zagađenja vazduha postaje međunarodni i tek se tada počinje razmišljati o posljedicama.

Problem zagađenja vazduha je u velikoj mjeri prisutan i u Republici Srpskoj. Mali broj lokalnih zajednica vrši praćenje kvaliteta vazduha, a i monitoring emisije nije zastupljen u mjeri u kojoj je neophodno.

Zagađenje vazduha, koje ima sve veći uticaj na zdravlje stanovništva, postaje problem koji treba rješavati. U tom smislu je očekivati i da Republika Srpska, pored ostalih obaveza, uskladi zakonsku regulativu sa standardima Evropske unije i razvije mrežu monitoringa.

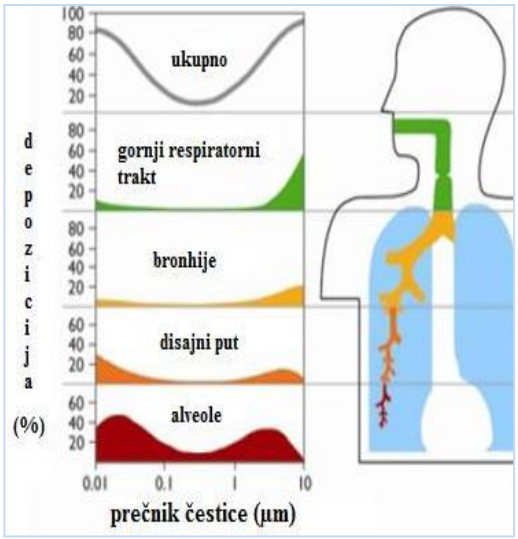
Za život na Zemlji najznačajniji je najbliži sloj Zemljinoj površini, troposfera, do visine od oko 12-15 km, u kojem se odvija život. Obezbjeđuje osnovne uslove za život na Zemlji: kiseonik neophodan za disanje, ugljen-dioksid neophodan za biosintezu, azot neophodan za sintezu biljnih bjelančevina i sunčevu radijaciju [2]. U troposferi se nalazi najveća količina atmosferske vode i u njemu se odvija proces kruženja vode u prirodi i stvaranje gotovo svih oblaka i padavina. Zbog toga, od pojava u troposferi najvećim dijelom zavise klimatske promjene.

Zagađivači koji se pojavljuju u atmosferi

Praćenje kvaliteta vazduha se vrši u cijelom svijetu na lokalnom, nacionalnom i globalnom nivou. Lokalno praćenje kvaliteta vazduha obuhvata pojedina urbana područja, EPA (Environmental Protection Agency) je kao glavne zagađivače vazduha označila čvrste čestice: sumpordioksid, ugljenmonoksid, azotne okside, ozon i teške metale za koje je definisala standarde u cilju zaštite

zdravlja ljudi i ekosistema. Ove materije predstavljaju primarne zagađujuće materije čije koncentracije variraju, zavisno od meteoroloških uslova (najveće su koncentracije u jesen i zimu), njihovom interakcijom nastaju mnogo opasnije i nedovoljno ispitane sekundarne zagađujuće materije.

Čvrste čestice u vazduhu se definišu kao svaka dispergovana materija (čvrsta ili tečna) čiji su pojedini agregati veći od pojdinačnih molekula. Zavisno od veličine, razvrstavaju se u dvije grupe i to taložne čestice čija je veličina veća od 10 μm i lebdeće čestice – aerosoli, čija je veličina manja 10 μm. Lebdeće čestice prašine, pepela, tečnih kapi dima i drugih kondenzovanih gasovitih jedinjenja suspendovanih u vazduhu (aerosoli) smatraju se najštetnijim zagađivačima vazduha [1,2]. Posebno su opasne čestice prečnika 2.5 μm, označene kao $PM_{2.5}$ koje udisanjem dospijevaju do najmanjih alveola u plućima i sa sobom unose brojne opasne materije, slika 1.



Slika1. Depozicija čestica u respiratorni sistem u zavisnosti od veličine

Slika 2. Otežano disanje oboljelih od astme

Čestice rasipaju sunčeve zrake u različite talasne dužine, zavisno od veličine čestica, njihove koncentracije, njihove prirode i dr, dok dio sunčeve radijacije i same adsorbuju.

Čestice iz vazduha mogu da imaju toksične uticaje, bilo patološke ili fiziološke prirode na tri načina: po svojoj prirodi čestice mogu biti toksične, prisustvo inertne čestice u respiratornom sistemu može da ometa izbacivanje iz toga sistema drugih toksičnih materija, slika 2 i čestice mogu da služe kao nosači toksičnih materija.

Sumpor dioksid, SO_2 je gas bez boje, ne gori niti stvara eksplozivne smješe. Oštrog je mirisa. (većina ljudi ga može osjetiti već kod njegovih koncentracija u vazduhu od 1 ppm). Dobro je rastvorljiv u vodi (11. 3 g/100 ml vode na sobnoj temperaturi).

Glavni izvor emisije SO_2 povezan sa djelovanjem čovjeka je izgaranje fosilnih goriva opterećenih sumpornim spojevima naročito uglja i loživih ulja. U blizini grada Bijeljine, na udaljenosti od 18 km, nalazi se veliki izvor SO_2, Termoelektrana Ugljevik. Ovaj energetski objekat koristi ugalj sa visokim sadržajem sumpora (4-5%), [3] tako da dolazi do značajne emisije ovog polutanta, (ova emisija se procjenjuje na oko 143 678 t/godišnje).

U gradovima su to najčešće mala ložišta pa se tako ovaj polutant smatra jednim od najopasnijih komponenti gradskog smoga u zimskim mjesecima. S obzirom na uticaje sumpor dioksida na čovjeka, potrebno je istaći da on sjedinjen sa finom prašinom ima izraženo štetno dejstvo na sluzokožu (oči) i disajne puteve. Uticaj SO_2 na biljni svijet je značajno izražen a ogleda se prvenstveno u razgrađivanju hlorofila i odumiranju pojedinih tkiva. Ovo negativno dejstvo SO_2 posebno je izraženo kod osetljivih vrsta zimzelenih šuma koje trpe štete već pri koncentracija od 0.05 mg/m^3.

Ugljen monoksid, CO je jedan od najrasprostranjenijih aerozagađivača koji nastaje nepotpunim sagorijevanjem fosilnih goriva u energetskim postrojenjima, automobilima, domaćinstvima i pri različitim industrijskim procesima. Procjenjuje se da je emisija CO iz motornih vozila, kao najvećeg pojedinačnog emitera u atmosferu do 60% od ukupno emitovanog [2,3]. Osim toga, značajni su i prirodni izvori ugljen monoksida, čije količine su približno jednake količinama antropogenog porijekla. Izvori CO antropogenog porijekla su obično smješteni u urbanim i industrijskim sredinama. Time i tako nastali CO ima poseban uticaj na njegovu ukupnu koncentraciju u urbanim sredinama, odnosno na ukupno aerozagađenje. Iako je ukupna količina CO nastala prirodnim putem velika, zbog njegove velike disperzije, taj uticaj na aerozagađenje je zanemarljiv.
Od ***oksida azota, NO_x*** koji se pojavljuju u vazduhu najznačajniji su polutanti ***azot monoksid, NO*** i ***azot dioksid, NO_2***. Povećanje ukupne koncentracije ovih oksida su karakteristične za kasne jesenje i zimske dane zbog izgaranja većih količina tečnih, čvrstih i gasovitih goriva (proizvodnja toplotne enrgije).
Dejstvo NO na čovjeka je slično dejstvu CO, tj. dolazi do istiskivanja kiseonika iz krvi, odnosno nastanka methemoglobina, čime je ugroženo snabdijevanje organizma O_2. Činjenica je da su koncentracije NO koje se pojavljuju u atmosferi jedva škodljive, međutim, njihov značaj kao aerozagađivača je bitan, prvenstveno zbog stvaranja azotdioksida, NO_2 koji je toksičniji i naročito štetan za disajne organe. Dejstvo NO_x na biljke se ispoljava, prvenstveno kroz uticaje NO_2, (voštani izgled lišća, nekroza i prevremeno opadanje lišća). S obzirom na ove negativne uticaje, u svijetu se danas smatra da su sve vrste biljaka zaštićene od uticaja NO_x za dugotrajne koncentracije od 0.03 mg/m^3.
Ozon, O_3 kao alotropska modifikacija kiseonika sa tri atom O, nastaje u atmosferi prilikom električnih pražnjenja i djelovanjem ultraljubičastih, UV zraka. Obzirom da je molekula O_3 vrlo nestabilna, sunce ga, ne samo stvara, već i stalno razgrađuje, stvarajući ponovo molekularni kiseonik, O_2 i slobodne atome kiseonika, O. O_3 je opšteprisutan u Zemljinoj atmosferi: u slojevima pri zemlji je jedan od opasnih zagađivača sa štetnim uticajem na pluća; ozon u gornjim slojevima atmosfere upija UV zračenje sa sunca, sprečavajući na taj način da, po život opasno UV zračenje, ne dođe do Zemlje. Upijajući većinu UV-B zraka sa sunca prije nego što dođu do Zemlje, ozonski omotač štiti našu planetu od štetnih utjicaja po život. O_3 generišu brojni eletrični uređaji, posebno oni koji koriste visok napon poput laserskih štampača, mašina za fotokopiranje ili lučno zavarivanje, kao i svi električni motori (srazmjerno veličini i snazi motora).
Udisanjem, tzv. prizemni O_3 dolazi u kontakt sa svim dijelovima disajnog sistema u kome se u potpunosti resorbuje uz lokalno i sistemsko djelovanje.
Emisija ***ugljovodonika*** u atmosferu iz urbanih i industrijskih područja, kao posljedica cjelokupne ljudske aktivnosti, veoma je značajna. Emiteri su: motorna vozila, oko 50%, industrijski procesi, do 15%, isparavanje rastvarača, do 10% kao i drugi izvori (izgaranje fosilnih goriva, šumski požari, požari smetljišta).

Zakonska regulativa

Nivo koncentracije zagađujućih materija utvrđuje se mjerenjem koncentracija zagađujućih materija u vazduhu, na određenom mjestu, kojom se izražava kvalitet vazduha, naziva se ***imisija***. Nadležno Ministarstvo propisuje granične vrijednosti imisije, obezbjeđuje propisno praćenje kvaliteta vazduha u naselju i evidenciju podataka, obezbjeđuje praćenje osnovnih meteoroloških elemenata i prati uticaj zagađenog vazduha na zdravlje ljudi [4]. Cilj kontrole kvaliteta vazduha je zaštita zdravlja ljudi, odnosno, utvrđivanje izvora zagađenja, utvrđivanje stepena zagađenja, utvrđivanje kretanja zagađenosti vazduha u toku godine, procjena opterećenosti pojedinih lokacija, utvrđivanje kritičnih situacija u cilju upozorenja javnosti, utvrđivanje mjera zaštite.
U Republici Srpskoj zakon i pravilnici koji regulišu problematiku zaštite vazduha, monitoringa i graničnih vrijednosti kvaliteta vazduha su:

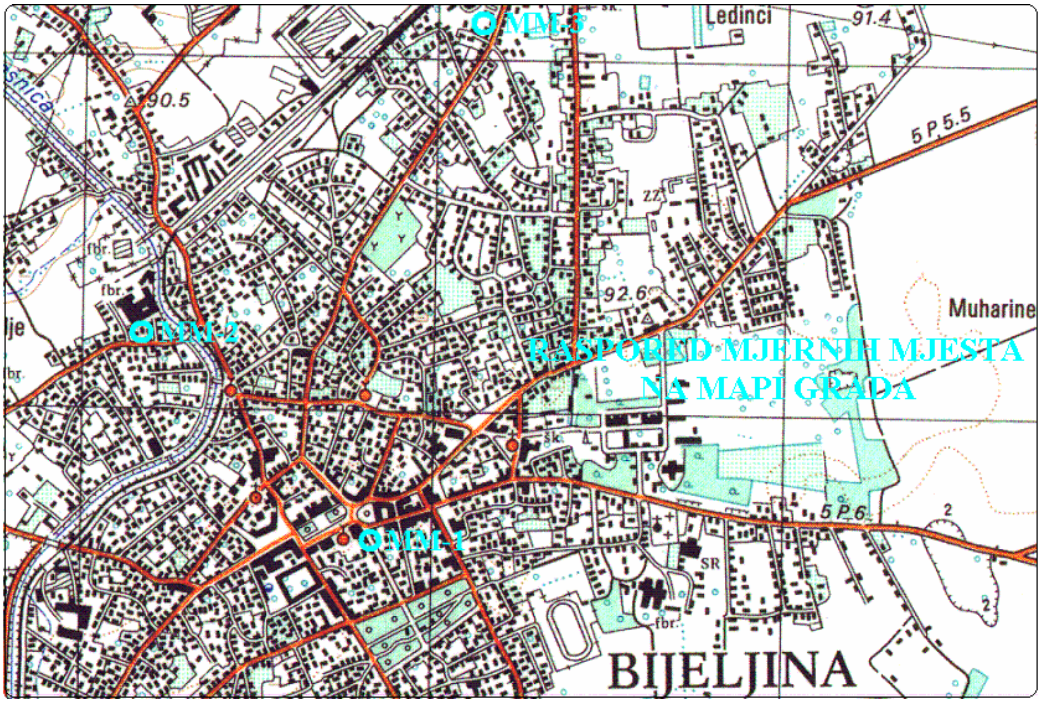
- Zakon o zaštiti vazduha (Sl. glasnik Republike Srpske broj 53/02),

- Pravilnik o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha (Sl. glasnik Republike Srpske broj 39/05),
- Pravilnik o monitoringu kvaliteta vazduha (Sl. glasnik Republike Srpske broj 39/05),
- Pravilnik o monitoringu emisija zagađujućih materija u vazduh (Sl. glasnik Republike Srpske broj 39/05).

Pravilnikom o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha utvrđene su granične vrijednosti kvaliteta vazduha i ciljne vrijednosti kvaliteta vazduha, kao indikatori planiranja kvaliteta vazduha u prostoru, te pragovi upozorenja i pragovi/granice uzbune za pravovremeno djelovanje u slučaju kratkotrajnih pojava prekograničnog zagađenja vazduha.
Kvalitet vazduha je predstavljen koncentracijom date zagađujuće materije u vazduhu i izražava se u mikrogramima zagađujuće materije po kubnom metru vazduha, svedeno na temperaturu od 293 [K] i pritisak od 101.3 [kPa], [5].

Monitoring kvaliteta vazduha na području grada Bijeljine

Za praćenje kvaliteta vazduha u gradu Bijeljini postavljene su tri mjerne stanice; jedna sa automatskim monitoring sistemom koji obezbjeđuje podatke o trenutnim koncentracijama polutanata, njihovim prosječnim vrijednostima u željenom definisanom vremenu i opremom za mjerenje osnovnih meteoroloških parametara, kao i dvije mjerne stanice sa poluautomatskim sistemom praćenja sadržaja polutanata u vazduhu. Monitoring sistem praćenja emisije polutanata u Bijeljini vrši Tehnički institut Bijeljina uz korištenje savremene metodologije i moderne opreme.
Na slici 1 su prikazane lokacije mjernih stanica:
MM 1 - mjerna stanica, plato ispred zgrade Opštine Bijeljina,
MM 2 - mjerna stanica u ulici Sremska kod prijemne zgrade preduzeća “Panafleks” i
MM 3 - mjerna stanica u ulici Dimitrija Tucovića, Laboratorija preduzeća “Žitopromet”.



Slika 3. Raspored mjernih stanica na mapi grada (N.Božić, 2009.)

Eksperimentalni dio

Metodologija i metode

Praćenje koncentracije sumpor dioksida vršilo se automatskim monitorom APSA - 370 marke HORIBA (Japan) čije su karakteristike:

- monitor za mjerenje sumpor dioksida u atmosferskom vazduha: SO_2
- mjerni opseg: 0 [ppm] до 0.05/0.1/0.2/0.5 [ppm]
- minimalna osjetljivost: 0.5 [ppb]
- princip mjerenja: metod ultravioletne fluorescencije, EN 14212

Na slici 4 dat je slikovit prikaz automatske mobilne mjerne stanice, slika 4-a dok su na slici 4-b prikazani monitori za mjerenje SO_2, NO_x, CO, ozona, LČ $_{10}$ i ULČ.

a) *b)*

Slika 4. Automatska mjerna stanica, a; Monitori za mjerenje koncentracija: SO_2, NO_x, CO,O_3, LČ $_{10}$ i ULČ, b; Tehnički institut Bijeljina (slika N. Božić, 2015.)

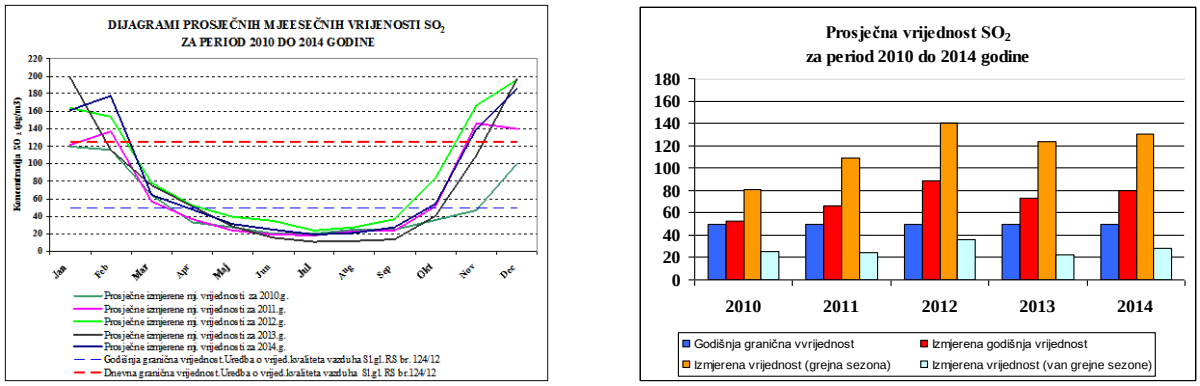
Rezultati ispitivanja i analiza dobijenih rezultata

U tabeli 1 prikazane su vrijednosti prosječnih mjesečnih koncentracija SO_2 za period 2010.-2014. godine.

Tabela 1. Prosječne mjesečne vrijednosti koncentracija SO_2 za period 2010.-2014. godine

	Prosječne mjesečne koncentracije SO_2, µg/m^3					**Granična godišnja vrijednost**
	2010	2011	2012	2013	2014	
januar	120.1	121.3	163.8	199.1	161.5	50
februar	115.6	136.8	153.8	116.1	177.9	50
mart	64.6	57.2	78.3	75.9	64.3	50
april	33.2	36.4	52.3	51.6	47.5	50
maj	27.2	24.0	39.9	28.1	31.4	50
jun	19.8	19.4	34.8	15.5	24.7	50
jul	20.3	18.6	23.7	10.9	19.5	50
avgust	24.9	23.2	27.3	12.3	21.4	50
septembar	24.7	23.8	37.2	13.5	27.6	50
oktobar	36.3	51.6	84.0	40.5	54.2	50
novembar	47.0	146.5	166.2	109.8	139.6	50
decembar	100.4	139.8	195.7	197.3	185.6	50
Prosj. god. vrijednost	**52.8**	**66.6**	**88.1**	**72.55**	**79.6**	**50**

Na slici 5 dat je grafički prikaz rezultata mjerenja.



Slika 5: Dijagrami prosječnih mjesečnih vrijednosti koncentracija SO_2 za period 2010-14 godine

Rezultati mjerenja koncentracije SO_2 u vazduhu grada Bijeljine pokazuju da su izmjerene godišnje vrijednosti tokom perioda od pet godina veće od godišnje granične vrijednosti (50 µg/m^3). Ovdje treba naglasiti da je ovo posljedica imisije u sezoni grijanja oktobar – mart kada su prosječne mjesečne vrijednosti bile u većini mjeseci znatno više od godišnje granične vrijednosti od 50 µg/m^3. U toku ljetne sezone (april – septembar) prosječne mjesečne koncentracije su znatno ispod godišnje granične vrijednosti.

Zaključak

Na osnovu rezultata ispitivanja sadržaja SO_2 mjerenih u gradu Bijeljina, može se zaključiti da su koncentracije sumpor dioksida u stalnom porastu od 2010. godine, što se može očekivati i u budućnosti zbog stalnog priliva stanovništva u gradsku sredinu i stalnog porasta količina uglja koje se sagorijevaju.

U zimskom periodu, kada su jako niske temperature, u gradu se osjete povećane koncentracije i ostalih zagađujućih materija.

Literatura

1. D. Šukao, B. Arsenović: „Ispitivanje uticaja lebdećih čestica, $PM_{10,}$ na kvalitet vazduha u gradu Banja Luka“ VI Naučni skup sa međunarodnim učešćem, Sinergija, 2010; Zbornik radova (str 257-279)
2. N. Bozić: „Kvalitet vazduha u regionu SI BiH i značaj informisanja o kvalitetu“; Studija o kvalitetu vazduha u SI BiH; Centar za ekologiju i energiju, Tuzla 2009.
3. N. Đurić, N. Božić, R. Babić, B.Stojanović, M.Vidaković: „Monitoring ukupnih azotnih oksida u vazduhu grada Bijeljine“; UDC 504.3.054.(497.6 Bijeljina); Tehnički institut Bijeljina; Arhiv za tehničke nauke, G III, N^0 3
4. P. Ilić: „Zagađenje i kontrola kvaliteta vazduha u funkciji zaštite životne sredine“; Nezavisni univerzitet Banja Luka, 2014.
5. Đuković J, Bojanić V. Aerozagađenje, Institut zaštite i ekologije, Banja Luka, 2000.
6. B. Arsenović: „Hemija i biohemija životne sredine“ Nezavisni univerzitet Banja Luka, 2013.
7. Zakon o zaštiti vazduha (Sl. glasnik Republike Srpske broj 53/02)
8. Pravilnik o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha (Sl. glasnik Republike Srpske broj 39/05)
9. Pravilnik o monitoringu kvaliteta vazduha (Sl. glasnik Republike Srpske broj 39/05)
10. Pravilnik o monitoringu emisija zagađujućih materija u vazduh (Sl. glasnik Republike Srpske broj 39/05).

Elektrohemijsko taloženje Zn-Mn legure iz rastvora na bazi eutektičke smeše holin hlorid-urea

The electrochemical deposition of Zn-Mn alloy from choline chloride-urea deep eutectic solvent

Mihael Bučko, Jelena B. Bajat*

Univerzitet odbrane, Vojna akademija, Pavla Jurišića Šturma 33, Beograd
*Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

University of Defence, Military Academy, Pavla Jurišića Šturma 33, Belgrade
**Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade*

Izvod

Eutektička smeša sastavljena od holin hlorida i uree se od 2002. godine primenjuje kao elektrolit u elektrohemijskom taloženju metalnih prevlaka. Osnovna prednost navedenog elektrolita u odnosu na vodu, je činjenica da se katodno razlaganje elektrolita odigrava na negativnijem elektrodnom potencijalu, u poređenju sa potencijalom izdvajanja vodonika iz vodenih elektrolita. Stoga se može očekivati veće iskorišćenje struje pri taloženju metala čiji je potencijal redukcije negativniji od potencijala izdvajanja vodonika.Cilj ovog rada je ispitivanje procesa elektrohemijskog taloženja prevlake legure Zn-Mn, u cilju zaštite čeličnog supstrata od korozije, iz elektrolita na bazi smeše holin hlorid-urea. Linearnom voltametrijom je utvrđen potencijal redukcije jona Zn^{2+} i Mn^{2+} u zavisnosti od njihove koncentracije u elektrolitu. Izračunato je iskorišćenje struje za taloženje legure različitim gustinama struje, merenjem prirasta mase prevlaka. Uticaj parametara taloženja na morfologiju i hemijski sastav prevlaka je utvrđen skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Navedeni rezultati su upoređeni sa rezultatima ostvarenim u vodenom elektrolitu, koji se danas primenjuje u industriji za taloženje prevlaka legura Zn.

Abstract

Choline chloride-urea deep eutectic solvent has been used since 2002 as an electrolyte in the electrochemical deposition of metal coatings. The main advantage of this electrolyte over the aqueous one is the fact that the cathodic decomposition of electrolyte takes place at a more negative electrode potential, in comparison to the potential of hydrogen evolution in aqueous electrolytes. So, a higher current efficiency is expected in the electrodeposition of metals having more negative reduction potential than the potential of the hydrogen evolution. The aim of this work was to examine the process of Zn-Mn alloy coating electrodeposition from choline chloride-urea electrolyte, as a protective coating on steel substrate. The dependence of the reduction potential for Zn^{2+} and Mn^{2+} species on their concentration in the electrolyte was established by linear sweep voltammetry. The current efficiency for the electrodeposition of the alloy at different current densities was calculated by measuring the coating weight gain. The influence of deposition parameters on the morphology and chemical composition of the coatings was determined by scanning electron microscopy. These results were compared with those recorded in the aqueous electrolyte, which is used for the conventional deposition of zinc alloy coatings.

1. Uvod

S obzirom da je korozija Zn u pH neutralnoj sredini znatno sporija od korozije čelika, 50% godišnje proizvodnje Zn se potroši na stvaranje zaštitnih prevlaka na čeliku [1]. U cilju poboljšanja zaštitnog efekta navedene prevlake, često se koriste legure Zn sa Ni, Co, Fe ili Mn [2]. Iako je Mn elektronegativniji element od Zn, više ispitivanja je potvrdilo bolju korozionu otpornost legure Zn–Mn u odnosu na čisti Zn, u pH neutralnim sredinama bogatim agresivnim solima kao što su hloridi i sulfati [3].

Prevlake Zn–Mn se mogu dobiti postupkom vruće metalizacije, ali je češći postupak njihovog dobijanja, elektrohemijsko taloženje. Elektrohemijsko taloženje se može vršiti iz različitih elektrolita na bazi vode kao rastvarača, međutim ovaj postupak prate nedostaci kao što su nisko iskorišćenje struje i dobijanje dendritne površine [4]. Prevlake sa kvalitetnijom morfologijom se mogu elektrohemijski taložiti iz jonskih tečnosti sa organskim katjonima i anjonima, ali je ograničavajući faktor za komercijalnu primenu postupka, visoka cena navedenih elektrolita [5].
Od 2002. godine, ispituje se elektrohemijsko taloženje metala iz nove vrste jonske tečnosti, čija je osnovna prednost, niska cena proizvodnje. U pitanju je eutektička smeša holin hlorida i uree sa tačkom topljenja od 12 °C, što je posledica formiranja vodoničnih veza između molekula uree i hlorid jona. Obe sirovine za proizvodnju smeše su pristupačne i proizvode se u milionima tona godišnje [6]. Do danas je u ovom elektrolitu uspešno izvedeno elektrohemijsko taloženje velikog broja metala i legura, a samo neki od njih su Cu, Cr, Ni, Co, Zn, Ga, Ag, Au i Mn [7]. Istraživanja pokazuju da navedeni elektrolit pokazuje sledeće prednosti u odnosu na vodene rastvore: a) širi elektrohemijski prozor, što podrazumeva da se elektrohemijsko razlaganje elektrolita vrši na negativnijem potencijalu na katodi, odnosno pozitivnijem na anodi, u poređenju sa potencijalima elektrolize vode i b) visoka rastvorljivost soli metala [7].
Cilj ovog rada je elektrohemijsko taloženje Zn–Mn prevlake iz eutektičke smeše holin hlorid-urea. Potencijali redukcije jona Zn^{2+} i Mn^{2+} u zavisnosti od njihove koncentracije u elektrolitu, su određeni metodom linearne voltametrije. Izračunato je iskorišćenje struje za taloženje legure različitim gustinama struje, merenjem prirasta mase prevlaka. Uticaj parametara taloženja na morfologiju i hemijski sastav prevlaka je utvrđen skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetskom disperzionom atomskom analizom. Navedeni rezultati su poređeni sa rezultatima ostvarenim u vodenom elektrolitu.

2. Eksperimentalni deo

U cilju pravljenja eutektičke smeše, holin hlorid i urea su pomešani u molskom odnosu 1:2. Smeša je zagrevana uz dodatno mešanje do 70 °C, sve dok se nije dobila bezbojna tečnost (nekoliko minuta). U datoj smeši su rastvarane soli $ZnCl_2$ i $MnCl_2$ u različitim koncentracijama, kako bi se dobili elektroliti za taloženje metala. Sve korišćene supstance su bile p.a. čistoće.
Sva elektrohemijska ispitivanja kao i taloženje prevlaka su vršeni na 70 °C. Elektrohemijska merenja su vršena na uređaju Gamry Reference 600 Potentiostat. Radna elektroda je bila čelična pločica utopljena u masu epoksida, površine 0,25 cm^2. Pre svakog merenja, elektroda je polirana brusnim papirom različite finoće (600, 800, 1200), odmašćena rastvorom NaOH u etanolu i dekapirana u 2 mol dm^{-3} HCl. Pomoćna elektroda u svim merenjima, kao i prilikom taloženja legure, je bila pločica od čistog Zn, dok je zasićena kalomelova elektroda korišćena kao referentna elektroda.
Prevlake Zn–Mn legure na čeličnom supstratu su taložene galvanostatski, gustinama struje u opsegu između 1 i 10 mA cm^{-2}. Iskorišćenje struje za proces taloženja je određivano primenom Faradejevog zakona elektrolize, merenjem mase prevlake. Nakon taloženja, uzorci su uranjani u aceton, da bi se odstranio elektrolit sa površine prevlaka, i zatim sušeni na vazduhu.
Morfologija površina Zn–Mn prevlaka je ispitivana skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), marke Tescan, VEGA TS 5130 MM. Analiza hemijskog sastava taloga je vršena energetskom disperzionom atomskom analizom (EDS), uređajem INCAPenta-FETex3, Oxford Instruments.

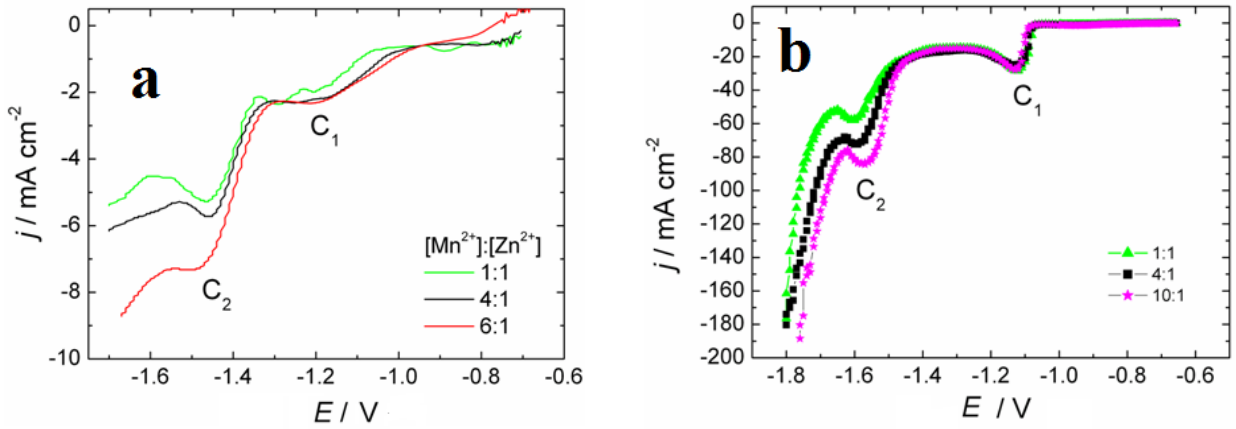
3. Rezultati i diskusija

3.1. Elektrohemijsko taloženje Zn–Mn legure

Elektrohemijsko ponašanje redoks parova Zn^{2+}/Zn i Mn^{2+}/Mn na elektrodi od čelika, u elektrolitu holin hlorid–urea, je ispitano tehnikom linearne voltametrije. Voltamogrami su snimljeni brzinom promene elektrodnog potencijala od 20 mV s^{-1}, u opsegu od –700 do –1700 mV u odnosu na

zasićenu kalomelovu elektrodu. Na Sl. 1a su prikazani voltamogrami za različite koncentracije soli metala u rastvoru holin hlorid–urea. Radi poređenja, na Sl. 1b su dati voltamogrami snimljeni pri istoj brzini promene potencijala, ali u vodenom rastvoru hlorida cinka i mangana.

Kada se radna elektroda polarizuje negativno, pri određenom elektrodnom potencijalu gustina struje raste i javlja se prvi strujni vrh, C_1, koji je jednakog intenziteta nezavisno od koncentracije $MnCl_2$, i za koji je poznato iz ranijih istraživanja, da predstavlja proces redukcije $Zn^{2+} \rightarrow Zn$. Drugi strujni vrh, C_2, čiji intenzitet pravilno raste sa porastom koncentracije $MnCl_2$, predstavlja proces redukcije $Mn^{2+} \rightarrow Mn$ [8]. Može se primetiti da proces redukcije jona Zn^{2+} u nevodenom rastvoru (Sl. 1a) počinje na negativnijem potencijalu u poređenju sa vodenim rastvorom (Sl. 1b), dok je u slučaju redukcije jona Mn^{2+}, obrnuto, odnosno redukcija započinje na pozitivnijem potencijalu u nevodenom elektrolitu. Drugim rečima, u rastvoru holin hlorid–urea, potencijali redukcije jona Zn i Mn su bliže jedan drugom. Druga razlika između procesa taloženja iz različitih elektrolita, predstavljenih na Sl. 1, je merena gustina struje. Uočava se da je brzina katodnih procesa u nevodenom elektrolitu znatno manja. Iako se ispitivanje taloženja metala u rastvoru holin hlorid–urea vršilo na 70 °C, viskoznost tog rastvora je i dalje velika, što za posledicu ima nižu provodljivost rastvora i usporenje elektrohemijskih reakcija [7].



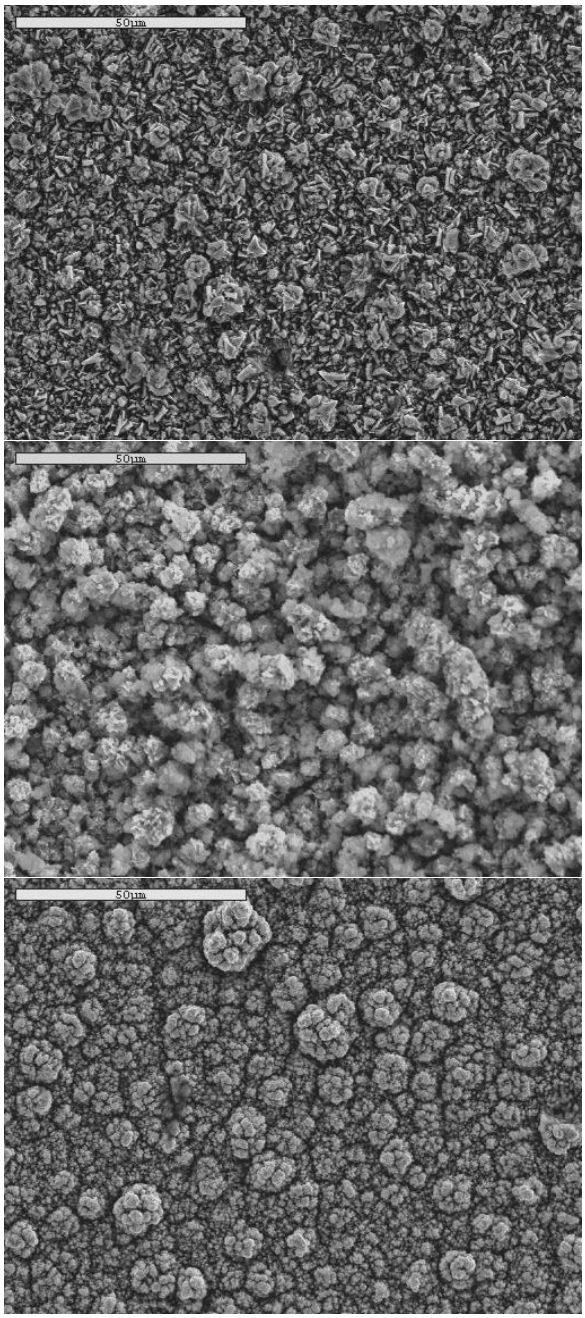
Sl. 1. Linearni voltamogrami koji pokazuju elektrohemijsko ponašanje soli $ZnCl_2$ i $MnCl_2$ rastvorenih u a) elektrolitu holin hlorid–urea, koncentracija $ZnCl_2$ = 0,1 mol dm^{-3} i b) vodi, koncentracija $ZnCl_2$ = 0,1 mol dm^{-3}

Na osnovu *j–E* zavisnosti prikazanih na Sl. 1a, prevlaka Zn–Mn legure iz elektrolita holin hlorid–urea je elektrohemijski taložena konstantnim gustinama struje od 1 do 10 mA cm^{-2}, u različitim intervalima vremena, kako bi se dobili uzorci različitih debljina. Iskorišćenje struje za taloženje legure, izračunato merenjem mase uzoraka pre i nakon taloženja prevlake, je visoko (95–98%) za kraće vremenske intervale taloženja (debljina prevlaka do 10 μm), međutim iskorišćenje opada pri dužim vremenskim intervalima. Navedena vrednost iskorišćenja struje predstavlja veliki napredak u odnosu na proces taloženja Zn–Mn legure iz vodenog elektrolita, gde se vrednosti iskorišćenja kreću između 55 i 95% [8].

Iskorišćenje struje manje od 100% ukazuje da se na katodi, pored redukcije jona metala, odigrava i redukcija jona ili molekula osnovnog elektrolita. U vodenom rastvoru, to je proces izdvajanja vodonika. Sa druge strane, istraživanja u rastvorima holin hlorida i uree su pokazala da je iskorišćenje struje za taloženje različitih metala, po pravilu, niže od 100%, zbog odigravanja dva parazitska procesa: izdvajanja vodonika iz vode koja se nalazi u jonskoj tečnosti kao nečistoća, i redukcije holin katjona pri čemu se stvara gas trimetilamin [9, 10].

3.2. Morfologija površine i hemijski sastav Zn–Mn prevlaka

Brojna istraživanja elektrohemijskog taloženja metala u vodenom elektrolitu su pokazala da gustina struje taloženja najčešće ima sledeći uticaj na morfologiju prevlaka: pri nižim gustinama struje, dok je taloženje u oblasti aktivacione kontrole, prevlake su kompaktne, neporozne i sa velikim kristalnim zrnima; pri većoj gustini struje dolazi do mešovite aktivacione i difuzione kontrole taloženja, što za posledicu ima smanjenje veličine kristalnih zrna, da bi se pri daljem porastu zadate gustine struje, prevlaka taložila pri difuzionoj kontroli, što rezultuje stvaranjem dendritnih i pregorelih taloga [11]. Voltamogrami na Sl. 1a pokazuju da se u širokoj oblasti promene potencijala, gustina struje taloženja u nevodenom elektrolitu menja vrlo malo, svega nekoliko mA cm^{-2}. Zato je bilo interesantno ispitati kako upravo mala promena gustine struje taloženja, menja morfologiju i hemijski sastav prevlaka.



Koncentracija jona metala u elektrolitu:
$[Mn^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0{,}1$ mol dm^{-3}

$j = 3$ mA cm^{-2}

Hemijski sastav prevlake:
Zn 47 at.%
Mn 28 at.%
O 25 at. %

Koncentracija jona metala u elektrolitu:
$[Mn^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0{,}1$ mol dm^{-3}

$j = 5$ mA cm^{-2}

Hemijski sastav prevlake:
Zn 59 at.%
Mn 31 at.%
O 10 at. %

Koncentracija jona metala u elektrolitu:
$[Mn^{2+}] = 0{,}4$ mol dm^{-3}
$[Zn^{2+}] = 0{,}1$ mol dm^{-3}

$j = 5$ mA cm^{-2}

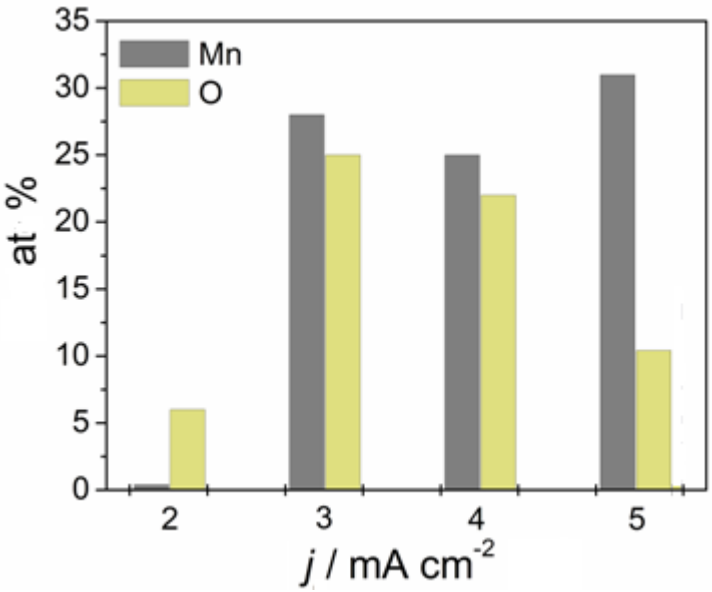
Hemijski sastav prevlake:
Zn 50 at.%
Mn 27 at.%
O 23 at. %

Sl. 2. SEM mikrofotografije Zn–Mn prevlaka dobijenih različitim parametrima taloženja iz elektrolita holin hlorid–urea. Parametri taloženja i hemijski sastav prevlaka su navedeni pored slika.

Površina Zn–Mn legura taloženih sa dve gustine struje i iz dva elektrolita gde je bio različit odnos jona metala, je prikazana na Sl. 2. Mikrofotografije pokazuju da je kompaktni, gusti i neporozan talog dobijen pri obe gustine struje taloženja, i pri različitim koncentracijama jona metala. Međutim, jasno se vidi i uticaj gustine struje taloženja: glatka prevlaka se dobija gustinom struje od 3 mA cm^{-2}, ali povećanje gustine struje uzrokuje da iz glatke prevlake rastu pojedinačni, veći aglomerati, što kao rezultat daje karfiolastu strukturu (mikrofotografije uzoraka taloženih sa 5 mA cm^{-2}). Mikrofotografije prevlaka dobijenih višim gustinama struje od 5 mA cm^{-2} nisu prikazane zato što su ti uzorci dobijeni uz znatno manje iskorišćenje struje, verovatno usled intenzivnog izdvajanja gasa na katodi. Može se zaključiti da porast gustine struje taloženja u nevodenom elektrolitu sastavljenom od holin hlorida i uree, utiče na morfologiju površine prevlaka legure, veoma slično uticaju ovog parametra taloženja u vodenim rastvorima.

Analiza elementarnog sastava Zn–Mn prevlaka je izvršena EDS metodom. Naučni radovi o elektrohemijskom taloženju Zn–Mn legure iz vodenog elektrolita [8, 12] su pokazali da se sadržaj Mn u leguri može menjati zadavanjem određene gustine struje taloženja, odnosno da veća gustina struje daje leguru sa više Mn. Međutim, takođe je pokazano da nije lako dobiti prevlake sa više od 20 at.% Mn, zato što je u ovom slučaju potrebno taložiti legure visokim gustinama struje, što za posledicu ima stvaranje dendritne prevlake sa jedne strane i uključivanje hidroksida metala u prevlaku sa druge strane [8, 12].

Nasuprot rezultatima u vodenom rastvoru, ovaj rad pokazuje da već niske gustine struje taloženja omogućavaju stvaranje prevlaka sa visokim procentom Mn, kao što potvrđuju rezultati analize hemijskog sastava dati na Sl. 2 i Sl. 3. Pri najnižoj zadatoj gustini struje, 2 mA cm^{-2}, talog nije sadržao Mn, što znači da nije dostignut radni potencijal redukcije Mn^{2+} jona. Kada se uporedi hemijski sastav prevlaka taloženih gustinama struje od 3 do 5 mA cm^{-2} na Sl. 3, vidi se da se sadržaj Mn razlikuje za nekoliko procenata, ali je prilično ujednačen, oko 30 at.%. Hemijska analiza Zn–Mn uzoraka taloženih iz smeše holin hlorida i uree je, pored visokog procenta Mn, pokazala i visok sadržaj kiseonika, između 10 i 25 at.%. Jedan deo detektovanog kiseonika vodi poreklo iz oksida metala koji se brzo stvaraju na površini Zn–Mn legure stajanjem na vazduhu [3]. Međutim, potrebna su dalja ispitivanja da bi se utvrdilo da li su po dubini prevlaka prisutni hidroksidi metala, kao posledica redukcije molekula vode koji su prisutni kao nečistoća u svim jonskim tečnostima [9,10].



Sl. 3. Sadržaj Mn i O u Zn–Mn prevlakama taloženim iz holin hlorid–urea elektrolita sa 0,1 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ i $MnCl_2$, različitim gustinama struje.

4. Zaključci

U ovom radu je ispitivano elektrohemijsko taloženje zaštitne prevlake Zn–Mn legure na čeličnom supstratu, iz nevodenog elektrolita nastalog rastvaranjem različitih koncentracija $ZnCl_2$ i $MnCl_2$ u eutektičkoj smeši holin hlorida i uree. U poređenju sa procesom taloženja iste legure iz vodenog rastvora, može se izvući nekoliko zaključaka. Prvo, iskorišćenje struje u nevodenom elektrolitu je znatno veće (95–98%) iz razloga što u smeši holin hlorida i uree nema vode koja bi se redukovala na radnoj elektrodi tokom taloženja legure. Drugo, porast gustine struje taloženja ima sličan uticaj u vodenom i nevodenom elektrolitu, što podrazumeva da se formiraju dendritne prevlake kada je gustina struje taloženja dovoljno visoka da se taloženje metala vrši u difuzionoj kontroli. Bez obzira na to, ovaj rad je pokazao da se u opsegu gustina struje 3–5 mA cm^{-2}, u smeši holin hlorida i uree talože kompaktne i neporozne prevlake. I treće, taloženjem Zn–Mn legure iz nevodene smeše holin hlorida i uree, mogu se dobiti prevlake sa većim procentom Mn (oko 30 at.%) u poređenju sa prevlakama dobijenim iz vodenih rastvora.

5. Literatura

1. I. Daigo, S. Osako, Y. Adachi, Y. Matsuno, *Time-series analysis of global zinc demand associated with steel*, Resour. Conserv. Recyc. 82 (2014) 35–40.
2. J.B. Bajat, S. Stanković, B.M. Jokić, S.I. Stevanović, *Corrosion stability of Zn–Co alloys deposited from baths with high and low Co content - The influence of deposition current density*, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2745–2753.
3. Z.I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, *Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings*, Corros. Sci. 51 (2009) 2703–2715.
4. M. Bučko, J. Rogan, S.I. Stevanović, S. Stanković, J.B. Bajat, *The influence of anion type in electrolyte on the properties of electrodeposited Zn–Mn alloy coatings*, Surf. Coat. Technol. 228 (2013) 221–228.
5. P.Y. Chen, C.L. Hussey, *The electrodeposition of Mn and Zn–Mn alloys from the room-temperature tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethane)sulfonyl)imide ionic liquid*, Electrochim. Acta 52 (2007) 1857–1864.
6. A.P. Abbott, K.J. McKenzie, *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*, Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 4265–4279.
7. E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Deep eutectic solvents and their applications*, Chem. Rev. 114 (2014) 11060–11082.
8. M. Bučko, J. Rogan, B. Jokić, M. Mitrić, U. Lačnjevac, J.B. Bajat, *Electrodeposition of Zn–Mn alloys at high current densities from chloride electrolyte*, J. Solid State Electrochem. 17 (2013) 1409–1419.
9. D. Yue, Y. Jia, Y. Yao, J. Sun, Y. Jing, *Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea*, Electrochim. Acta 65 (2012) 30– 36.
10. K. Haerens, E. Matthijs, K. Binnemans, B. Bruggen, *Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues*, Green Chem. 11 (2009) 1357–1365.
11. F.C. Walsh, C.T.J. Low, *A review of developments in the electrodeposition of tin*, Surf. Coat. Technology 288 (2016) 79–94.
12. M. Bučko, U. Lačnjevac, J.B. Bajat, *The influence of substituted aromatic aldehydes on the electrodeposition of Zn–Mn alloy*, J. Serb. Chem. Soc. 78 (2013) 1569–1581.

Primena zelenih tehnologija u procesu nanošenja cink prevlaka

The application of green technology in the process of zinc coating

Olivera Pešić, Marija Krljar, Jadranka Jelenić

Akcionarsko društvo za tehnološko-metaluršku obradu „PPT-TMO“ AD, Cara Dušana 101 Trstenik, Srbija

Stock company for technological-matallurgical processing „PPT-TMO“ AD, Cara Dušana 101 Trstenik, Serbia

Izvod

U ovom radu je prikazan pokušaj zamene zabranjene borne kiseline iz elektrolita za kiselo cinkovanje, u pogonu galvanske zaštite preduzeća „PPT-TMO“ AD. U eksperimentima je kao zamena za bornu kiselinu u elektrolitu za kiselo cinkovanje korišćen dodatak pod trgovačkim imenom „Zylite Stabilizer ATOTECH“. Izvršeno eksperimentalno poređenje rezultata elektrotaloženja cinka iz dva elektrolita pod istim radnim režimom: elektrolita za kiselo cinkovanje (trgovačko ime „Zylite HT“) sa preparatom „Zylite Stabilizer“ umesto borne kiseline i elektrolita sa bornom kiselinom koja je postepeno tokom elektrolize zamenjivana rečenim preparatom. Poređene su karakteristike prevlaka cinka dobijenih iz dva elektrolita: izgled, brzina taloženja prevlake, debljina sloja, ravnomernost debljine prevlake. Pored ovih karakteristika prevlake mereni su i neki parametri elektrolita, kao što su pH elektrolita i potrošnja osnovnih soli tokom cinkovanja. Na osnovu rezultata eksperimenata zaključeno je da je moguća zamena borne kiseline u kiselom elektrolitu „Zylite HT“ preparatom „Zylite Stabilizer“ bez gubitka kvaliteta prevlake istaloženog cinka.

***Ključne reči**: zelene tehnologije, cink prevlaka, borna kiselina*

Abstract

This work isthe report on an attempt to replace the forbidden (illegal) boric acid in the acid electrolyte for zinc electroplating facilities in „PPT-TMO“AD company. In the experiments performed the replacement for boric acidwas an addition toacid electrolyte under trade mark name „Zylite Stabilizer ATOTECH“. Comparison of the results obtained for acidzinc electroplating from two prepared electrolytes, one under trade mark name „Zylite HT“,and the otherwhere boric acid was gradually replaced, is reported. Zinc layers obtained characteristics: appearance, thickness, deposition rate anduniformity are presented.The characteristics of the electrolytes used such as pH and salt component consumption were recorded and compared. Experimental resultslead to conclusion that „Zylite Stabilizer“ can be possible replacement for boric acid in acidelectrolyte „Zylite HT“ for zinc electroplating with no quality loss for zinc coating.

***Keywords:**green technologies, zinc coating, boric acid*

Uvod

Zelene tehnologije ili ekotehnologije predstavljaju primenu nauke o životnoj sredini u očuvanju resursa i umanjenju negativnog uticaja aktivnosti čoveka na životnu sredinu. To podrazumeva korišćenje „zelenih hemikalija“, koje nemaju ili imaju vrlo mali uticaj na životnu sredinu. Prekretnicu u kratkoj istoriji zelenih tehnologija označio je Kjoto protokol iz 1997. godine [1]. Protokol je predstavljen kao dodatak Konvenciji Ujedinjenih Nacija o klimatskim promenama i usmeren je na borbu protiv globalnog zagrevanja. Iako je usvojen još 1997. Kjoto protokol je stupio na snagu tek 2005. godine. Zakon EU zabranjuje korišćenje CN^-, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{6+}, H_3BO_3 u pogonima galvanizacije.

Primena zelenih tehnologija, u procesima galvanizacije firme „PPT TMO“ započinje 2006. godine kada je šestovalentni jon hroma (Cr^{6+}) zamenjen trovalentnim jonom (Cr^{3+}) u rastvoru koji se koristi za hromaticaciju prevlake cinka [2]. Automobilska kompanija „Ford“ ne koristi šestovalentni jon hroma u galvanizaciji od dvehiljadite godine.
Elektrohemijski istaložene prevlake cinka, zbog dobre zaštitne sposobnosti, imaju sve veću primenu u savremenoj industriji. Oko 25% ukupnog broja elektrohemijski nanesenih metalnih zaštitnih prevlaka odnosi se na cinkove prevlake. U galvanskom spregu cink – gvožđe (odnosno čelik), cink ima ulogu anode i svojim rastvaranjem u dodiru sa okolinom štiti prekriveni materijal od korozije. Pri tome vodonik se izdvaja u meri koju određuje vrsta elektrolita i radni uslova sredine[3-7].
Poslednjih godina u stručnoj literaturi pojavio se veći broj radova o toksičnosti H_3BO_3.U IUCLID-u (International Uniform Chemical Information Database) EK je objavljeno da H_3BO_3 u velikim dozama izaziva toksične efekte: oštećenja kardiovaskularnog sistema, promene na koštanoj srži teratogene promene na fetusima kunića i miševa. Kao rezultat toga EK je u avgustu 2008.godine objavila dopunu EU direktive 67/548/EEC o klasifikaciji borne kiseline, kao supstance toksične za reprodukciju kategorije 2 (oznaka R_{60}- može smanjiti plodnost; oznaka R_{61} – može štetno delovati na plod), u jako toksičnu[8-18].Pored ekoloških aspekta štetnosti borne kiseline ona se izuzetno teško rastvara pa je samim tim vrlo teško vršiti korekciju iste u radnom elektrolitu. Cilj ovoga rada je da se ispita mogućnost isključivanja borne kiseline iz elektrolita za kiselo cinkovanje.

Eksperimentalni deo

Eksperimentalni deo je rađen u laboratoriji galvanske zaštite „PPT TMO“-a u dve elektrohemijske ćelije zapremine po 6 L (dm^3), slika 1. U obe ćelije su korišćene po dve cinkove anode (99,95% Zn), čija je pojedinačna površina iznosila po 0,6 dm^2. Kao eksperimentalni uzorci korišćena su dva radna rastvora - elektrolita čija osnova je bio elektrolit za kiselo cinkovanje „ZYLITE HT“. Prvi elektrolit je napravljen bez borne kiseline uz dodavanje preparata-Atotech hemije koji je vršio ulogu pufera:

Radni rastvor 1 – Elektrolit 1 (bez borne kiseline):zapremina 6 L

Dejonizovana voda	4,8l
$ZnCl_2$..	318g
KCl...	1,06g
Zylite Stabilizer..	270ml
Zylite HT osnovni dodatak	180ml
Zylite HT dodatak za sjaj.	12ml

Oba radna rastvora formirana su na osnovu tehnološkog upustva dobavljača preparata „ZYLITE HT“.
Prvo je rastvorena potrebna količina $ZnCl_2$ u dejonizovanoj vodi koja je zagrejana do 60^oC. Zatim je dodata izmerena količina KCl i uz mešanje rastvorena. Rastvor je ostavljen da se ohladi do sobne temperature, a potom prebačen u radnu kadu i dopunjen vodom do radne zapremine (Slika 1.a). Na kraju su u kadu sipane odmerene zapremine Zylite Stabilizer–a, osnovnog dodatka za kiseli cink i sjaj.
Kao drugi radni rastvor korišćen je elektrolit uzet iz kade za kiselo cinkovanje firme „PPT TMO“. Ovaj rastvor u količini od 6 L sadrži bornu kiselinu smanjene koncentracije koja je podešavana preparatom Zylite stabilizator. Iz kade za kiselo cinkovanje uzeto je 4L rastvora. Analizom su određene koncentracije osnovnih komponenti tog rastvora, a zatim je napravljeno još 2L rastvora elektrolita Zylite HT, sa količinama osnovnih soli ($ZnCl_2$ i KCl) dovoljnim da se njihova koncentracija u finalnoj zapremini od 6 L ne promeni, ali bez dodavanja borne kiseline. i dodataka za navedenu zapreminu. Cilj je bio da se na ovakav način smanji koncentracija H_3BO_3 u drugom elektrolitu. Ovako pripremljen radni rastvor 2 unesen je u kadu za elektrolizu (Slika 1.b).

Koncentracije osnovnih komponenti radnih rastvora se moraju održavati u opsegu navedenom u tehnološkom uputstvu, da bi elektrolit bio radno aktivan (tabela 1). Treba voditi računa da odnos $[Zn^{2+}]$:$[Cl^{-}]$ bude 1:4,4. Ako hoćemo da dobijemo bolji dubinski učinak, pri radu na alatu, tu razmeru treba povećati na 1:5,6. Koncentracija hlorida ne bi trebala da bude veća od 180 g/l jer se pri većoj koncentraciji otežava nanošenje prevlake.

a) *b)*

Slika 1. Elektrolitička ćelija sa kiselim elektrolitom za cinkovanje sa a) Zylite Stabilizer-om (elektrolit 1) i b) bornom kiselinom u elktrolitu i korekcijom Zylite Stabilizer-om (elektrolit 2).

Tabela 1. Koncentracije osnovnih komponenti u elektrolitu za kiselo cinkovanje

Komponenta	c / g l^{-1}
Zn^{2+}	25 (20–30)
Cl^{-}	100 (110–140)
H_3BO_3	30 (25–30)

Režimi rada nanošenja prevlake cinka iz oba radna rastvora:

T	-45 ^{o}C
pH	5,0–5,3 (pH papir 4,3–6,1)
	(korekcija sa HCl (1:1) i KOH 10%)
Gustina elektrolita	1,15 g/cm^3 na 20 ^{o}C
Gustina struje	3 A/dm^2 (2-6 A/dm^2)
Iskorišćenje struje	–98 %
Brzina nanošenja	1 μm za 2 min (pri 2 A/dm^2)
	15 μm za 60 min (pri 1 A/dm^2)
Napon	2–3 V

Korekcija Zylite HT osnovni dodatak i Zylite HT dodatak za sjaj se vrši na osnovu prosečno potrošenih amper sati tokom elektrolize.

Postupak po kome je vršeno nanošenja prevlake cinka iz kiselog elektrolita Zylite HT sastoji se od sledećih koraka:

1. Kontrola kvaliteta površine uzorka pre zaštite;
2. Montiranje uzoraka za cinkovanje na nosač;
3. Hemijsko odmašćivanje uzorka;
4. Protočno ispiranje uzorka;
5. Dezoksidacija (bajcovanje) uzorka;
6. Protočno ispiranje uzorka;
7. Aktiviranje uzorka;
8. Protočno ispiranje uzorka;
9. Cinkovanje uzorka
10. Protočno ispiranje uzorka;
11. Osvetljavanje nanesene Zn prevlake;
12. Protočno ispiranje uzorka;
13. Sušenje uzorka;
14. Dešaržiranje uzorka;
15. Kontrola kvaliteta nanesene prevlake.

Rezultati i diskusija

Nakon formiranja elektrolita za kiselo cinkovanje bez borne kiseline (radni rastvor 1) prema uputstvu koje je navedeno u eksperimentalnom delu, određene su koncentracije jona osnovnih soli, stabilizatora i pH–vrednost u njemu (Tabela 2).

Tabela 2. Koncentracije osnovnih komponenti i pH-vrednost (radni rastvor 1)

Određivani parametari	Rezultati analiza rastvora	
	Napravljeni rastvor	Rastvor posle korekcije
Zn^{2+} (g/l)	29,6	29,6
Cl^- (g/l)	118,7	134,75
Zylite Stabilizer (ml/l)	50,5	50,5
pH	5,1	5,2

Sa rastvorom koji je imao optimalne radne koncentracije urađeni su eksperimenti u Hull - ovoj ćeliji (slika 2.). Probe su urađene sa sledećim gustinama struje: 1 A/dm^2, 2 A/dm^2 i 3 A/dm^2.

a) b)

Slika 2. a) Hull - ova ćelija pripremljena za rad i b) nanošenje cinkove prevlake na uzorak –pločicu u Hull-ovoj ćeliji.

Debljina prevlaka nanesenih različitim gustinama struje izmerena je na svim uzorcima (pločicama) dobijenim u Hull–ovoj ćeliji pri taloženju prevlake. Za merenje debljine nanesenih prevlaka cinka, nakon baždarenja instrumenta (Slika 3.a), korišćen je Delta Scope MP10.

Na prvom uzorku (pločici) pri zadatoj gustini struje od j = 1 A/dm^2, debljina nanesenog sloja cinka se menjala na sledeći način: u području delovanja visokih gustina struje izmereni sloj je bio 9,5–9,6 μm; na sredini pločice debljina sloja je bila 4,0–4,7 μm; a u predelu malih gustina struje debljina prevlake je iznosila 1,5–1,6 μm.

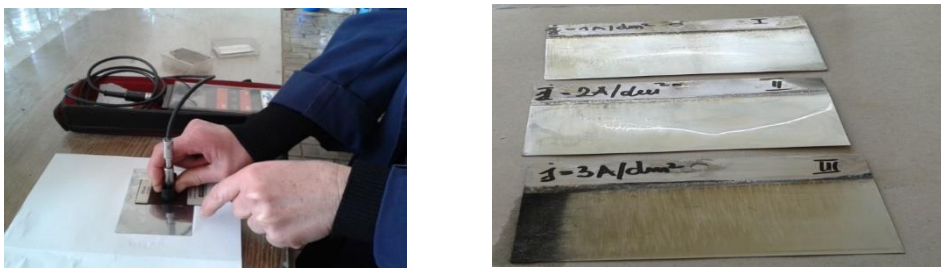
Kod drugog uzorka (pločice) pri zadatoj gustini struje j = 2 A/dm^2, izmerene su sledeće debljine cinkove prevlake: 11–15 μm, u području visokih gustina struje; 5–5,5 μm na sredini uzorka (pločice) i oko 1 μm u području malih gustina struje taloženja.

Treći uzorak izložen je zadatoj gustini struje od j = 3 A/dm^2. Kod ovog uzorka prevlaka nanesena u području većih gustina struje je „pregorela“ (slika 3.b), uz ivicu „pregorelog mesta“ izmerena debljina prevlake bila je 26–36 μm. Po sredini uzorka (pločice) naneseni sloj cinka imao je debljinu 8–9 μm, a u predelu malih gustina struje od 1,7–2,0 μm.

Na osnovu eksperimenata urađenih u Hull–ovoj ćeliji, uočava se da se na pločici sa najmanjom zadatom vrednosti gustine struje (1 A/dm^2), čak i u području najvećih gustina struje ne javljaju „pregorela mesta“, za razliku od uzorka-pločice 2 (zadata gustina struje 2 A/dm^2) kod koje je prisutna uska „pregorela zona“ i uzorka 3 (pločice) (zadata gustina struje 3 A/dm^2), gde je zona “pregorelosti“ najveća (slika 3.b).

Kao uzorci za cinkovanje u eksperimentima ostvarenim u radnom rastvoru 1(elektrolit bez borne kiseline, Zylite HT+Zylite Stabilizer) upotrebljeni su delovi prikazani na Slici 4. Njihove

pojedinačne površine za prekrivanje cinkom iznosile su: P=0,5 dm^2 na Slici 3.a) i P=0,3 dm^2 na slici 3.b). U rastvoru elektrolita 1 (Zylite HT (bez H_3BO_3)+Zylite stabilizer) je cinkovano ukupno 12 šarži. Površina jedne šarže je bila 1 dm^2. Vreme cinkovanja za svaku šaržu prikazano je u tabeli 3.



a) b)

Slika 3. Uzorci iz eksperimenta u Hull – ove ćelije a) Baždarenje uzorka podloge pre nanošenja prevlake cinka; b)Uzorcina koje je cink nanošen zadatim gustinama struje od:j = 1 A/dm^2; j = 2 A/dm^2 i j = 3 A/dm^2.

Tabela 3. Vreme cinkovanja delova u elektrolitu bez borne kiseline (rastvor 1)

Redni broj šarže	1	2 – 6	7 – 12
Vreme cinkovanja, min	45	30	60

a) b)

Slika 4. Delovi koji su cinkovani u kiselom elektrolitu za cinkovanje bez borne kiseline

Nakon određenog broja šarži urađena je analiza radnog elektrolita. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 4. i ukazuju na to da se sa povećanjem broja šarži troše prvenstveno osnovne soli i stabilizator, a da se pH–vrednost ne menja drastično do šeste šarže. Nakon dvanaeste šarže izmerena je vrednost pH od 5,65. Čini se da smanjenje koncentracije Zylite Stabilizer–a u elektrolitu dovodi do povećanja pH–vrednosti.

Tabela 4. Koncentracije osnovnih komponenti i pH-vrednost u elektrolitu 1(bez borne kiseline)

Određivani paremetar	Broj urađenih šarži i njihova ukupna površina		
	2 (2dm^2)	6 (6 dm^2)	12 (11,4 dm^2)
Zn^{2+} (g/l)	31,5	31,0	31,0
Cl^- (g/l)	143,6	141,8	138,3
Zylite stabilizer (ml/l)	50,8	49,23	48,0
pH	5,3	5,4	5,65

Izgled prevlake cinka nanesene iz radnog rastvora 1 prikazan je na slici 5. Vidljivo je da je nanesena cinkova prevlaka sjajna, glatka i da pokriva i unutrašnjost cinkovanih delova. Izmerena debljina cinkove prevlake se kretala u vrednostima od 20 – 35 μm.

a) b)

Slika 5. Delovi koji su cinkovani u elektrolitu Zylite HT (bez H_3BO_3) + Zylite stabilizer (radni rastvor 2)

U tabeli 5. su prikazani rezultati analize elektrolita 2 (sa bornom kiselinom i Zylite stabilizer-om), pre (zapremina 4 L) i posle razblaživanja radnog elektrolita kiselog cinkovanja sa prisustvom borne kiseline (zapremina 6 L). Vidi se da je koncentracija borne kiseline je sa 27,5 g/l opala na 18,5 g/l što ukazuje na to da u radnom rastvoru 2 nedostaje 33,5% borne kiseline (H_3BO_3). Ovaj manjak se nadoknađuje dodavanjem 15,1 ml/l Zylite stabilizer–a. Treba napomenuti da je koncentraciju Zylite stabilizer–a nemoguće odrediti, ako je u elektrolitu prisutna borna kiselina.

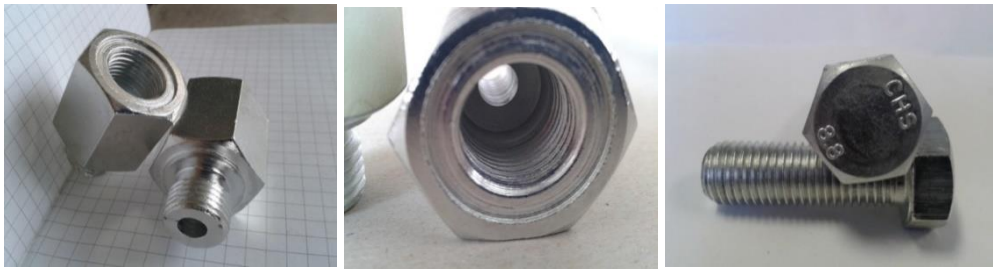
Tabela 5. Koncentracije osnovnih komponenti i pH–vrednost u elektrolitu 2(sa bornom kiselinom)

Određivani parametar	Rezultati analize rastvora		
	Rastvor sa linije (V-4 L)	Razblaženi rastvor (V-6 L)	Rastvor sa H_3BO_3 i stabilizatorom
Zn^{2+} (g/l)	35,2	33,2	32,6
Cl^- (g/l)	148,9	141,8	138
H_3BO_3 (g/l)	27,8	18,5	18,5
pH	5,4	5,65	5,25

U rastvoru elektrolita 2 (sa bornom kiselinom): Zylite HT+H_3BO_3+Zylite Stabilizer cinkovano je ukupno 55 šarži. Površine šarži, odnosno uzoraka na koje se nanosi cink, su bile 1 dm^2 (za 21 šaržu), slika 5.a i 0,9 dm^2 (za ostale šarže), slika 5.b. Proces cinkovanja je rađen po klasičnom tehnološkom postupku. Vreme nanošenja prevlake na delove je bilo različito i to: 30, 45 i 60 min. Cilj eksperimenta je bio da se vidi kako smanjenje koncentracije borne kiseline i promena pH vrednosti uradnom elektrolitu sa vremenom korišćenja utiče na kvalitet nanesene cinkove prevlake. U tu svrhu urađeno je ukupno osam analiza upotrebljenog radnog rastvora 2. Rezultati analiza su prikazani u Tabeli 6.

Koncentracija borne kiseline je opadala sa brojem urađenih šarži (tj. sa povećanjem površine urađenih uzoraka). Nakon svake analize rađena je korekcija kupatila pre nego što je proces cinkovanja nastavljan.

Uzorci koji su cinkovani u elektrolitu 2 za kiselo cinkovanje (Zylite HT+H_3BO_3+Zylite Stabilizer), poseduju glatku i sjajnu prevlaku i na unutašnjim površinama. (slika 6.). Merenjem debljine prevlake na pocinkovanim uzorcima ustanovljeno da ona iznosiod 20 do 30 µm.



Slika 6. Uzorcipocinkovani u elektrolitu 2: Zylite HT+H_3BO_3+Zylite stabilizer

*Tabela 6. Koncentracije osnovnih komponenti i pH-vrednost u elektrolitu za cinkovanje sa bornom kiselinom (*Analiza rastvora posle drugog razblaženja)*

Površina šarži, dm^2	Zn^{2+}(g/l)	Cl^-(g/l)	H_3BO_3g/l)	pH
6	33,9	150,7	18,5	5,50
12	32,62	145,3	16,7	5,41
18,3	32,62	147	15,46	5,51
28,2	32,62	138,0	14,84	5,60
36,3	30,6	125,88	12,99	5,40
45,3	28,7	131,2	12,99	5,40
*	30,0	138,0	11,7	5,27
50,7	29,6	136,0	11,7	5,60

Zaključak

Rezultati obavljenih eksperimenata pokazuju da hemikalija-preparat pod trgovačkim imenom „Zylite Stabilizer“ može biti adekvatna zamena za bornu kiselinu u elektrolitu za kiselo cinkovanje koji se može na tržištu naći pod imenom „Zylite HT“. Ovakav zaključak sledi iz rezultata ispitivanih elektrolita sastava „Zylite HT“ + Zylite Stabilizer (dakle bez H_3BO_3):

- Za elektrotaloženje cinka iz ovog elektrolita koristi se isti opseg gustina struje kao i u „Zylite HT“ (sa bornom kiselinom);
- Elektrotaloženjem iz ovog elektrolitadobija se visoko sjajna prevlaka ravnomerne debljine;
- Debljina istaloženog sloja je zadovoljavajuća;
- Tačka zamućenja nije kritična;
- U ovom elektrolitu pH–vrednost je stabilnija nego u elektrolitu „Zylite HT“;
- Brzina nanošenja prevlake iz ovog elektrolita je velika
- Moguća je i naknadna obrada dobijene cinkove prevlake radi dodatne zaštite (razne hromatizacije).

Dakle, iz elektrolita Zylite HT (bez H_3BO_3)+Zylite Stabilizer elektrotaloženjem se dobija cinkova prevlaka koja je u svemu jednaka prevlaci dobijenoj iz elektrolita „Zylite HT“ (koji sadrži štetnu i zakonom zabranjenu bornu kiselinu).

Literatura

1. Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change, (1997).
2. R. Nikolić, O. Pešić, M. Karić, Nove tendencije u antikorozionoj zaštiti cinkovanjem kompoinenata u automobilskoj industriji, Visoka Tehnička Mašinska Škola Strukovnih Studija, Trstenik, (2013).
3. S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, Galvanotehnika, Tehničkaknjiga, Beograd, (1998).
4. M. Schlesinger, M. Paunović, Modern electroplating 4th edition, Wiley, USA, (2000).
5. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologijazaštiteodkorozije II, Predobrada za prevlačenje, nanošenje I ispitivanjemetalnihprevlaka, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Croatia, (1992).
6. M. Đurović, Transformacija postojećih alkalnih bezcijanidnih elektrolita za cinkovanje u elektrolite za cinkovanje u elektoliteza taloženje prevlake legure cink – gvožđe, Zaštita materijala, No. 46, vol. 2, pp. 47÷53, (2005).
7. S. Đorđević, Metalneprevlake, Tehničkaknjiga, Beograd, (1970).
8. Goodman and Gillman’s: The Pharmacological Basis of Therapeutics, 6th edition, chapter on Antiseptics and Disinfectants, page 97
9. EN Ringdahl,Treatment of recurrent vulvovaginal candidiasis, American family physician 61(11): 3306-12,3317. PMID 10865926, (2000).

10. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, R.E.D. Facts: Boric Acid, United States Environmental Protection Agency, Retrieved 2008-04-21, (1993).
11. European Chemical Bureau – ECB, Boric Acid IUCLID Dataset, European
12. Boric acid, ACC#03260, 2008-02-11
13. Y. Ishii, N. Fujizuka, T. Takahashi, K. Shimizu, A. Tuchida, S. Yano, T. Naruse, T. Chishiro, A fatal case of acute boric acid poisoning, J Toxicol Clin Toxicol (Nagano, Japan) 31(2): 345-352, (1993)
14. A.Restuccio, M.E. Mortensen, M.T. Kelley, Fatal ingestion of boric acid in an adult, Am J Emerg Med 10(6): 545-547. Doi:10.1016/0735-6757(92)90180-6. PMID 1388380, (1992).
15. John E. Duldner, Boric acid poisoning, A.D.A.M.Medical Encyclopedia, MedLine, (2009).
16. Scientific Committees on Consumer Safety, on Emerging and Newly Identified Health Risks and on Health and Environmental Risks: "Opinion on Boron Compounds", Directorate – General for Health & Consumers, SCCS/1249/09.
17. Pravilnik o dopunamaPravilnika o poisupostojećihaktivnihtvarikojenisudopuštene u biocidnimpripravcima (NN 28/2009)
18. European Commission, Scientific Committees, Opinion on the Safety of Boric Acid in Medicinal Products adopted on 10 February 1999. Last update: 05/05/2010.

Atmospheric corrosion of sterling silver and antitarnish alloys

M. Ranitović, Ž. Kamberović*, S. P. Dimitrijević, M. Korać*, S. B. Dimitrijević**

Innovation Center Faculty of Technology and Metallurgy in Belgrade Ltd., Serbia
**Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia*
***Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia*

Abstract
The literature dealing with the atmospheric corrosion of silver and silver-copper alloys, thermodynamic analysis of sulfidization and possibility of its prevention using the antitarnish alloys is studied. The effects of sub-ppm levels of hydrogen sulfide and carbonyl sulfide, and the adsorbed water on the corrosion of silver-copper alloys were given in order to get a better understanding of the atmospheric corrosion process. Different approaches to tarnish resistance, with variations in alloy composition, were analyzed. In addition, preliminary investigation reviled that significant improvement of antitarnish properties of ternary Ag-Cu-Zn system, may be achieved by addition of Si as micro alloying element.

Keywords: *Atmospheric corrosion, silver, alloys, antitarnish*

1. Introduction

Tarnish is the atmospheric corrosion process that leads to blackening of material surface which then does not meet the requirements for appearance. It is of the greatest importance in the jewelry and dental applications. The alloys that are sensitive to these processes include primarily the alloys with high silver content and alloys with low content of precious metals, especially gold, with or without silver in its composition [1-2]. This phenomenon is mainly linked to the atmospheric corrosion, but also applied to the corrosion in solutions, both to the influence of sweat and use in dental technique. Compounds that are responsible for silver tarnish contain: sulfur, chlorine or nitrogen [3], but the most aggressive are sulfur-containing compounds. Due to this reason, tarnish is primarily the atmospheric corrosion process where silver reacts with sulfur compounds, gases H_2S, OCS, CS_2, SO_2, NH_3 and organic which release the sulfide ions in water solutions or sulfurous gases under various conditions (C_2H_5NS). Major influences have the concentrations of these gasses and physical factors like temperature, air (atmospheric) humidity and light [4, 5]. The reactions that lead to the tarnish are developed with the oxidation of atmospheric oxygen as confirmed by the study of tarnishing mechanism [6, 7].

The first studies regarding silver tarnish and development of silver and silver alloys resistant to tarnish dated back to the XIX century, where firstly only zinc, then palladium, nickel, aluminum and tin were used as the alloying elements [8].

Many systems of silver alloys were patented that are resistant to tarnishing and corrosion with good mechanical properties and possibility of processing [9-12]. The patented alloys are generally multi-component systems, which often contain three to four basic alloying metals with the addition of a few more micro-alloying elements. Patents often contain many dozens of mentioned alloys, and their applicability is rarely confirmed in practice.

The published papers mainly present testing the impact of individual elements and their combination on the mechanical properties and resistance to corrosion and tarnishing [13-17], but tested alloy mainly have limited characteristics. Although the basic mechanisms of the process are known, the phenomenon itself is theoretically not fully clarified. The fundamental directions of development the anti-tarnish alloys and their advancements are known, but some of requirements are opposed so that each alloy of this type is a compromise between the possibilities of processing, mechanical properties and resistance to the corrosion processes [4].

2. Thermodynamics of Ag and Cu sulfidization

Silver is subject to the atmospheric corrosion when exposed to gases which contain sulfur SO_2, CS_2, H_2S and OCS. The most studied silver sulfidization is with hydrogen sulfide as the atmospheric reactant [4-7, 13].The relative humidity of atmosphere directly affects the process of Ag_2S formation, thermodynamically [18], as well kinetically due to significantly accelerating the corrosion process [5-7].

The main chemical reactions of silver and copper sulfidization are [3, 4]:

$$2Ag + H_2S + 1/2O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O \quad (1)$$

$$2Cu + H_2S + 1/2O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O \quad (2)$$

Equilibrium constants of reaction (1) and (2) are $6.12 \cdot 10^{42}$ and $6.57 \cdot 10^{50}$, respectively [3].

Such values at concentration of oxygen in the air allow development these reactions in H_2S concentrations that are less than 1 ppb [13] typical for the atmospheric conditions.

Sulfur dioxide is mainly present in concentration below 5 ppm, higher concentrations are only present in some urban areas. In these concentrations of sulfidization in contact with SO_2 is a very slow process. Generally, sulfidization of silver with SO_2 and CS_2 is a significantly slower process than with H_2S and OCS at the equivalent concentrations [6].

Carbonyl sulfide is globally the most abundant natural gas from all of mentioned that are responsible for tarnishing of silver and copper [18]. Although less studied, OCS at the same concentration at room temperature has the rate of Ag_2S formation, which is the same order of magnitude as in H_2S. Due to the increasing presence in the atmosphere, it can be considered as the primary sulfidization gas. In both gases, H_2S and OCS, moisture from the air speeds up the process. In addition, the process is practically not carried out without the presence of water that drives the initial phases of sulfidization [5].

In thermodynamic terms, an explanation of the sulfidization and sulfatization gives the recent study that in addition to the known classical relations for the system S-Ag-H_2O has included the adsorbed species [19]. The areas of thermodynamic stability of adsorbed species on the surface of silver in water containing sulfides and sulfates are thoroughly calculated and entered on the Eh-pH diagram, where the adsorbed species modify the corrosion properties of silver, which are normally taken into account. The reactions used in research, involving the adsorbed species of the primary importance for consideration the atmospheric corrosions of silver are [19]:

$$H_2O_{ads}(Ag) = OH_{ads}(Ag) + H^+ + e^- \quad (3)$$

$$H_2O_{ads}(Ag) + H_2S_{(aq)} = S_{ads}(Ag) + H_2O_{(l)} + 2H^+ + 2e^- \quad (4)$$

$$H_2O_{ads}(Ag) + HS^- = S_{ads}(Ag) + H_2O(l) + H^+ + 2e^- \quad (5)$$

$$S_{ads}(Ag) + 5H_2O(l) = H_2O_{ads}(Ag) + HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- \quad (6)$$

$$S_{ads}(Ag) + 5H_2O(l) = H_2O_{ads}(Ag) + SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \quad (7)$$

and include the surface reactions: in water (3), in water containing sulfides (4, 5) and in water containing sulfates (6, 7). Based on these reactions, the adsorption equilibriums have been calculated adsorption on the surface of silver and at temperature of 25 °C, as shown in Figure 1.

Eh-pH adsorption diagram in Figure 1 is folded over the usual Pourbaix for the S-Ag-H_2O system. It shows that the adsorbed monolayer of sulfur can be formed on the surface of silver in the areas of Eh-pH diagram in which the classical Pourbaix diagram do not predict the formation of Ag_2S. The corrosion behavior of silver can be better defined in aqueous solutions containing sulfur. As the thermodynamic diagram, the adsorption one also does not include the information on the process kinetics.

Similar Eh-pH diagram for sulfur and hydroxyl adsorbed species on the surface of copper in aqueous solutions considers the reactions involving water and aqueous solution containing sulfide ions, are similar to the reactions (3)-(5) [20]:

$H_2O_{ads}(Cu) = OH_{ads}(Cu) + H^+ + e^-$ (8)

$H_2O_{ads}(Cu) + H_2S = S_{ads}(Cu) + H_2O(l) + 2H^+ + 2e^-$ (9)

$H_2O_{ads}(Cu) + HS^- = S_{ads}(Cu) + H_2O(l) + H^+ + 2e^-$ (10)

$S_{ads}(Cu) + H_2O_{ads}(Cu) + H_2O(l) = 2OH_{ads}(Cu) + H_2S(aq)$ (11)

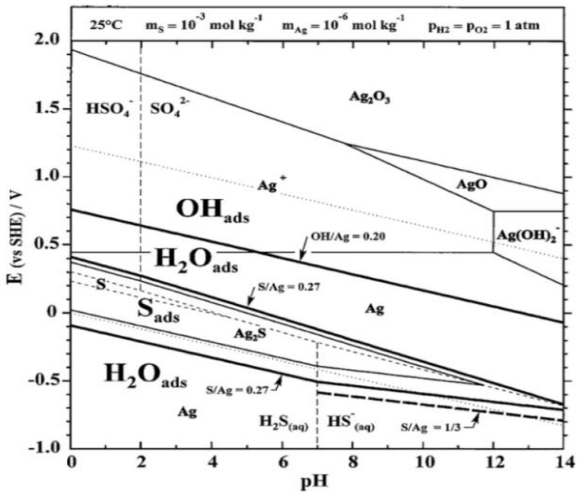


Fig. 1. Eh-pH Cu-H_2O with adsorbed species at Ag surface at 25 °C. Molality of dissolved species: $m_S = 10^{-3}$mol·kg^{-1}; $m_{Ag} = 10^{-6}$mol·kg^{-1} [19].

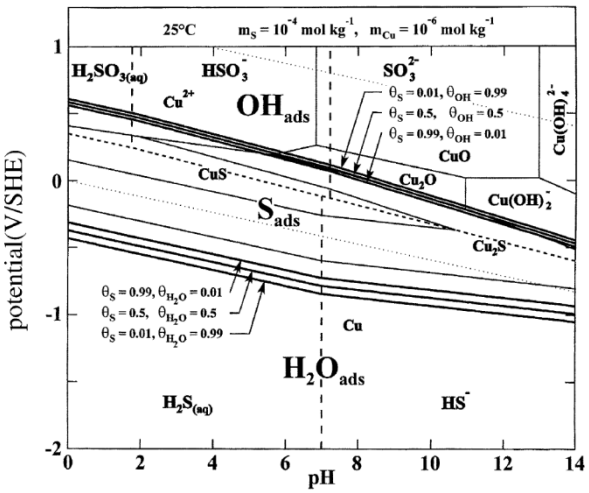


Fig. 2. Eh-pH Cu-H_2O with adsorbed species at Cu surface at 25°C. Molality of dissolved species: $m_S = 10^{-4}$mol·kg^{-1}; $m_{Cu} = 10^{-6}$mol·kg^{-1} [20].

On the basis of the reactions (8)-(11) the areas of stability the species were calculated in the system Cu-S-H_2O taking into account the adsorption species, as shown in Fig. 2. Diagram is a classical, as in the case of silver, Eh-pH diagram of the system S–Cu–H_2O, supplemented by the thermodynamic equilibrium of adsorption species. The diagram also shows the stable sulfite and copper hydroxide species at high pH, and the coverage of area θ is included as a variable.

3. Antitarnish alloys

To obtain the silver alloys resistant to the tarnish, the precious metals (Pd, Au, Pt) can be added. Certainly, due to increase in prices of alloys this is the least effective method. In the first studies of suitable antitarnish alloys, the Ag-Zn system was investigated, with 5%-20% of Zn. The best antitarnish properties were established in the alloys with maximum zinc [9]. Binary alloys cannot meet the requirements for high resistance to tarnish and for mechanical characteristics. Therefore, most of antitarnish alloys belong to the ternary alloys and multi-component systems.

Ternary alloys primarily can contribute to the alloying by an element which is not dissolved in silver. This can be used to improve the mechanical properties of the binary alloys resistant to tarnishing or to improve the corrosion resistance of those with good mechanical properties. Commercial ternary alloys with excellent antitarnish properties for jewelry belongs the Ag-Cu-Ge system and are distributed under the Argentium^{TM} trade name. The main resistance mechanism in that case is the formation of a thin passivation film spontaneously at room temperature [4]. In the alloys resistant to tarnish, there is often a tendency to reduce the proportion of Cu rich metallurgical phase, which particularly readily reacts with the compounds containing sulfur. This phase, present in sterling silver, is additionally sensitive to corrosion in the chloride environment and on dealloying in the acid sulfate environment [21]. For this purpose, the most commonly used are In and Zn, usually together and additionally tin or aluminum. Nickel is used less and less due to the unfavorable biocompatibility [14].

Copper, in addition to the sensitivity to tarnish, remains a desirable component because of the good opportunities for thermomechanical processing and good mechanical properties, especially hardness. To increase the resistance to the atmospheric corrosion, silicon is added, which is slightly soluble in copper in the solid state and also increases the alloy hardness [15]. This acts similarly as Ge by formation a protective passivation layer. It is particularly used as an additional component to the Ag-Cu-Zn system or multicomponent systems that contain copper [16]. Micro-alloying components which act as the grain refiners, additionally contribute to the corrosion resistance. They are usually elements with high melting point like iridium, boron and rare earths (e.g. yttrium and cerium) [17]. Smaller grain size improves the ductility and corrosion resistance.

As explained, formation of silver-based and cooper-based compounds in presence of sulfur on the surface of material, foster it's tarnishing. Formation of this thin film of sulfuric compounds, highly affects reflectance of light radiation why this phenomenon physically is displayed as discoloration of the surface of sample and consequently may be detected by the human eye as a variation of the color.

This characteristic was used as a starting point to investigate antitarnish properties of ternary alloying system Ag-Cu-Zn with addition of Si as micro alloying element, casted in manner corresponding to traditional and authentic artisanal conditions, meaning that nor controlled atmosphere nor casting temperature control wasn't applied. In presented alloying system, content of Ag and Zn were fixed to 92.50 wt.% and 1.00 wt.% respectively, while content of Cu and Si were variable in corresponding ratios to maximum contents of 6.50 wt.% and 0.30 wt.% respectively. Antitarnish properties of casted alloys were investigated in accordance with ISO EN 4538 standard, also known as TAA test (thioacetamid corrosion test) which basically represent accelerated tarnishing test and consists from exposure of samples to sulfuric atmosphere in predefined time period and detection of surface changing in terms of tarnishing. Due to fact that analysis of tarnishing resistance was performed by simple eye observation of samples surface, and fact that human eye may be subjective and error concluding method, kinetic of the material tarnishing wasn't a subject of this preliminary test. In that manner, samples with same dimensions of 2×2cm, including control Sterling silver sample, were polished under same conditions, using lapping polishing machine and placed in sealed reaction chamber, containing TAA solution. Furthermore, in order to maintain constant conditions, all investigated samples were placed on carrier positioned above ceramic perforated plate, used as a diffuser of sulfuric fumes. Exposure time and temperature were kept constant to 30 minutes and 25°C (room temperature). Upon expiry of predefined time, in order to preserve surface of the samples of further development of the sulfurizing reaction, all samples were taken at the same time, instantly washed with deionized water and dried on air. Identification of tarnish was performed by observing samples surface under same lighting conditions and identifying color change using simplified scale from pale yellow, yellow, red, brown and dark brown.

According to observation of the samples surface color change, it was determined that presence of Si has significant impact on antitarnish effect. Moreover, as graphically interpreted on figure 3, samples with Si content higher than 0.2 wt.%, within presented exposure time showed significant tarnish resistance, which resulted in unmodified samples surface.

4. Conclusion

Revealing the complexity of silver and copper atmospheric corrosion was considered. It has been shown that the tarnish process at sub-ppm levels of sulfureted compounds primary depended on oxygen and air humidity. The corrosion process cannot be absolutely prevented but it is possible to control it from the kinetic point of view. As determined, greater corrosion resistance of silver-copper alloys could be achieved by addition the alloying components.

In accordance to this theoretical conclusion, preliminary investigation reviled that significant improvement of antitarnish properties of ternary Ag-Cu-Zn system, may be achieved by addition of

Si as micro alloying element. Moreover, according to obtained results of accelerated TAA test, it was determined that Si addition is in direct relationship with improvements of antitarnish properties, giving the high level of tarnish resistance in samples containing Si above 0.2 wt.%

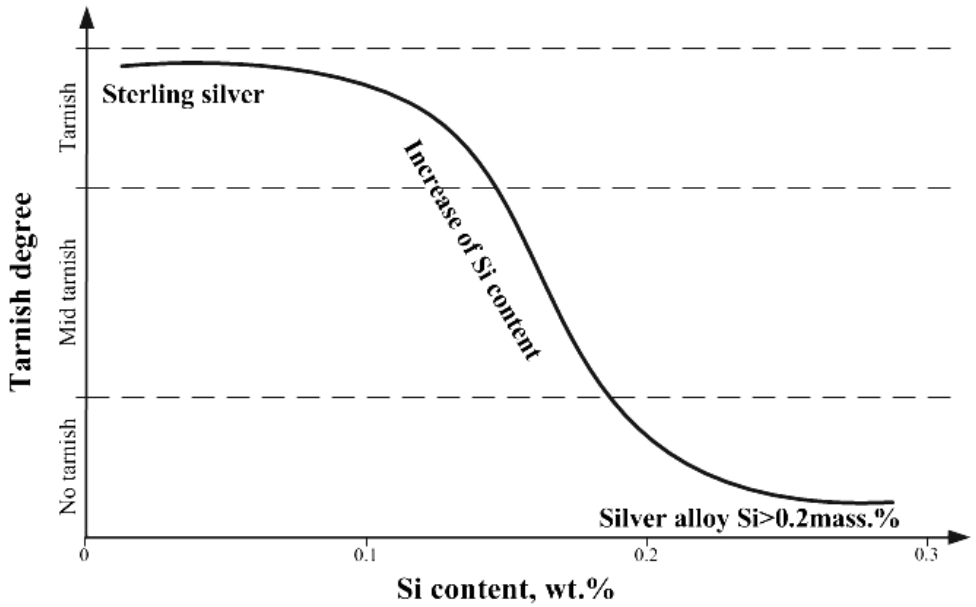


Fig. 3. Tarnish resistant dependence on Si addition

Acknowledgments: *This work is the result of the Projects Nos. TR 34033 and TR 34024, funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.*

References

1. C. Raub, Use of silver in jewelry, The proceeding of the Santa Fe symposium of jewelry manufacturing technology, 1989, 241-256
2. P.R. Mezger, A.L.H. Stols, M.M.A. Vrijhoel, E.H. Greener, Metallurgical aspects and corrosion behavior of yellow low-gold alloys, *Dent. Mater.* 5, 1989, 350-354
3. A. Basso, The silver tarnishing: reasons and possibilities, Jewelry technology forum the Santa Fe symposium, 2010, 1-15
4. C.J. Yang, C.H. Liang, X. Liu, Tarnishing of silver in environments with sulphur contamination, *Anti-Corros. Methods Mater.* 54, 2007, 21-26
5. J.P. Farney, G.W. Kammlott, T.E. Greadel, The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases, *Corros. Sci.* 25, 1985, 133-143
6. H. Kim, Corrosion process of silver in environments containing 0.1 ppm H_2S and 1.2 ppm NO_2, *Mater. And Corros.* 54, 2003, 243-250
7. L. Volpe, P. J. Peterson, The atmospheric sulhidation of silver in a tubular corrosion reactor, *Corros. Sci.* 1989, 29, 1179-1186
8. L. Jordan, L.H. Grenell, H.K. Herschman, Tarnish resisting silver alloys, Technologic papers of the bureau of standards, 348, 1927, 459-496
9. H. Harigaya, K. Kasai, M. Asahina, U.S. Pat. No. 3,811,876 1974
10. H.Sasaki, M. Nishiya, U.S. Pat. No. 5,021,214 1991
11. M. Bernhard, U.S. Pat. No. 5,039,479 1991
12. P. G. Johns, Patent WO2004106567 A1 2004
13. D. Pope, H. R. Gibbens, R.L. Moss The tarnishing of Ag at naturally occurring H_2S and SO_2 levels, R., *Corros. Sci.* 8, 1968, 883-887
14. R.B. Jorgensen, H. Hero, A. Kullmann, Effects of In and Zn on properties of low noble metal alloys, Biomaterials 12, 1991, 17-21
15. S. Nisaratanaporn, E. Nisaratanaporn, The Anti-tarnishing, Microstructure Analysis and Mechanical Properties of Sterling Silver with Silicon Addition, J.of Metals, *Materials and Minerals* 12, 2003, 13-18

16. I. Hirunyagrid, A. Chainpairot, E. Nisartanaporn, G. Lothongkum, Effects of Zn/Cu Ratio and Silicon on Microstructure, Mechanical Properties, Tarnish and Corrosion Resistance of As-Cast 940 Silver Alloys, *Mechanical and Corrosion Testing*, 56, 2014, 649-655
17. X. Xiongzhia, B. Xiaojuna, C. Pengxu, Anti-tarnish Property of Sterling Silver Alloy with Yttrium Addition, *Rare Metals* 31, 2012, 438-441
18. T. E. Graedel, G. W. Kammlotf, J. P. Franey, Carbonyl Sulfide: Potential Agent of Atmospheric Sulfur Corrosion, *Science* 212 1981, 663-665
19. E. Protopopoff, P. Marcus, Potential–pH Diagram for Sulfur and Hydroxyl Adsorbed on Silver in Water Containing Sulfides, *Electrochim. Acta.* 63, 2012, 22-27
20. E. Protopopoff, P. Marcus, Potential–pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates, *Corros. Sci.* 45, 2003, 1191-1201
21. S. M. Awadh, F. M. Al Kharafi, B. G. Ateya, Selective Dissolution of Alpha Brass in Acid Noncomplexing Media, *J. Electrochem. Soc.*156, 2009, C114-C121

Uloga tipskog uređaja u procesu prečišćavanja otpadnih voda i njegov uticaj na životnu sredinu

Role of standard unit in the process of wastewater treatment and it's impact on the environment

Dragan Radonjić, Darko Vuksanović, Jelena Šćepanović, Refik Zejnilović*

Metaluško-tehnološki fakultet Podgorica
*Farmaceutski fakultet Podgorica

Apstrakt
Opšta dilema savremenog čovječanstva je polarisana između ekonomije i ekologije i pitanje je čemu dati prednost, odnosno kako usaglasiti ekonomski napredak i zaštitu okruženja. Rješenju problema ispuštanja otpadnih voda, zaštite vodotoka i podzemnih voda se mora posvetiti adekvatna pažnja. Kada su manja naselja u pitanju, rješenje postoji, a to je primjena tipskih postrojenja. Otpadne vode koje nijesu prečišćene stvaraju veliku opasnost po kvalitet životne sredine, prvenstveno na površinske i podzemne vode. Iz tih razloga, tema ovog rada je da opiše ulogu instaliranja tipskog postrojenja za manje radničko naselje koje je locirano u mjestu Bioče, nadomak Podgorice, u blizini rijeke Morače, a na prostoru gdje ima i podzemnih voda. Osim same tehnologije prečišćavanja, autori ovog rada su poseban akcenat dali i na tehničko rješenje kojim se obezbjeđuje adekvatna zaštita površinske vode rijeke Morače, kao i podzemnih voda.

Ključne riječi: *otpadne vode, prečišćavanje, tehnologija, površinske vode, podzemne vode, životna sredina*

Abstract
The general dilemma of of modern mankind is polarized between economy and ecology, and the question is being given priority, and how to harmonize economic development and protection of environment. Solution to the problem of wastewater discharge, the protection of watercourses and groundwater must be given adequate attention. When it comes to smaller settlements, a solution exists, and it is the application of standard systems. Waste waters that are not purified create a significant threat to the quality of the environment, primarily on surface water and groundwater. For these reasons, the topic of this paper is to describe the role of installing a typical plant for small workers' settlement which is located in Bioče, near Podgorica, near the Morača River, and the area where there is water and groundwater. Besides the technology of purification, the authors of this work are given special emphasis on the technical solution that ensures adequate protection of surface waters of the Morača River, as well as groundwater.

Keywords: *wastewater, treatment technology, surface water, ground water, environment.*

Uvod

Proizvedena tipska postrojenja koriste se za manja naselja, čija je uloga da kroz proces tehnološkog tretmana otpadne vode obezbijede kvalitet prečišćavanja tako da se prečišćena otpadna voda može ispustiti u recipijent. Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, koje je predmet ovog rada, je SBR REG uređaj za biološki tretman otpadnih voda (sanitarnih otpadnih voda).
SBR je **biološki uređaj za prečišćavanje** koji služi za obradu otpadnih voda iz toaleta, kupaonica, kuhinja i sličnih izvora zagađenja u domaćinstvu, poslovnim zgradama i ugostiteljskim lokalima. **Prečišćena** voda se sa sigurnošću može pustiti u površinske vode ili u tlo. Obzirom da je predmetna lokacija u blizini rijeke Morače, koja predstavlja senzitivno područje, to je u cilju zaštite životne

sredine od mogućeg uticaja ovog postrojenja, tehničkim rješenjem predviđeno da se nakon prečišćavanja otpadne vode ispuštaju u upojni bunar.

Tehnološki proces

Uređaj je dimenzionisan na 150 l otpadne vode po ekvivalent stanovniku (ES) za 24 časa, sa adekvatnim zagađenjem do 60 g BPK_5/ES/24 h, po evropskom standardu potrošnje vode u jednom domaćinstvu. Kapacitet ovog postrojenja je 100 ES.
Izlazni parametri iz uređaja za prečišćavanje su: BPK=25 mg/l i HPK=125 mg/l.
Pod uslovom da su izlazni parametri u skladu sa navedenim propisima i evropskim normama BAS EN, garantovani izlazni parametri su: BPK_5=6 mg/l, a HPK=57 mg/l, što znači da je rezultat prečišćavanja u odnosu na gore navedene dozvoljene norme BPK_5=98,5%, a HPK=92,4%.
Uređaj je napravljen od armiranog poliestera, što znači da je 100 % vodootporan i obuhvata savremeniju opremu od biorotora, a i lakši je za održavanje.
Prednosti SBR uređaja su:

- manje su težine, što čini kompletnu instalaciju lakšom,
- dug vijek trajanja,
- vodonepropusnost,
- odličan odnos cijena/kvalitet,
- visoko statičko opterećenje,
- potpuna biološka kativnost,
- niska potrošnja električne energije.

Prednosti uređaja od armiranog poliestera u odnosu na polipropilen i polietilen su:

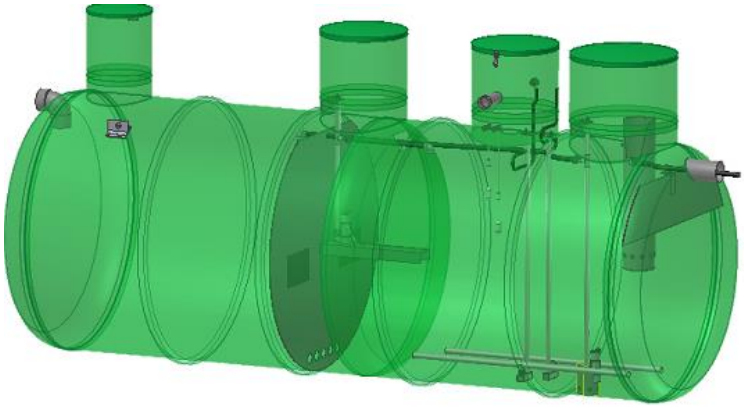
- veće opterećenje u odnosu na polipropilen i polietilen (pet puta),
- veća izdržljivost u odnosu na polipropilen i polietilen (četiri puta).

Prednosti u odnosu na metal su:

- lakši je od metala,
- ne korodira,
- brže se instalira.

Za ovaj biološki uređaj nije potrebna instalacija bilo kog eksternog objekta za postavljanje elektronske i druge opreme, jer je već instalirana u uređaju. Instalacija ovog biološkog uređaja je jednostavna i nije potrebno izvoditi konkretne radove, osim u slučaju visokog nivoa podzemnih voda. Onda je potrebno napraviti na dnu uređaja betonsku ploču za njegovo fiksiranje. Takođe, nije neophodno puniti uređaj vodom tokom njegove instalacije. Na slici 1 prikazan je uređaj za prečišćavanje SBR_REG_100 i lokacija na kojoj je instaliran.
Da bi tretirana otpadna voda mogla biti ispuštena u recipijent, ona treba da zadovolji set sljedećih standarda:

- generalno, tretirana otpadna voda treba da zadovolji standarde EU Direktive 91/271/EEC koja se odnosi na sakupljanje, tretman i ispuštanje gradskih otpadnih voda i definiše standarde za ispuštanje otpadnih voda;
- kvalitet tretirane vode u potpunosti treba da zadovolji zakonsku regulativu Crne Gore koja se odnosi na kategorizaciju i ispuštanje voda u recipijent (Uredba o klasifikaciji i kategorizaciji površinskih i podzemnih voda, Sl. list CG, br. 02/07 i Pravilnik o kvalitetu i sanitarno-tehničkim uslovima za ispuštanje otpadnih voda u recipijent i javnu kanalizaciju, načinu i postupku ispitivanja kvaliteta otpadnih voda, minimalnom broju ispitivanja i sadržaju izvještaja o utvrđenom kvalitetu otpadnih voda, Sl. list CG 45/08, 09/10, 26/12, 52/12 i 59/13), koji definiše maksimalno dopuštene koncentracije parametara otpadnih voda koje se mogu ispuštati u recipijent.
- Kod osnivanja **uređaja** je uzeta u obzir dnevna potrošnja vode 150 litara/dan/osobi.



a)

b)

Slika 1. *Uređaj za prečišćavanje SBR_REG_100*

Djelovanje

Otpadna voda dotiče u mehanički dio biološkog uređaja, gdje se talože krupnije čestice. Voda potom otiče u biološku komoru, iz koje se prečišćena voda dalje odvodi u recipijent.

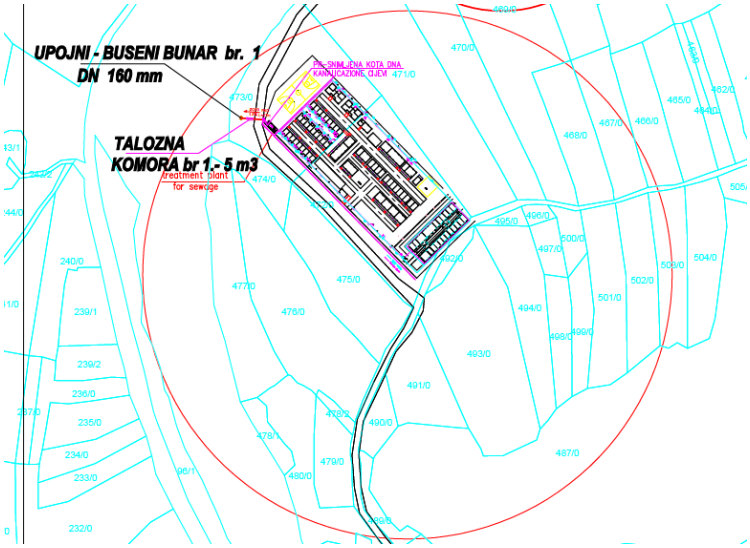
Biološki uređaj funkcioniše po načelu da se u biološkoj komori aktivni mulj miješanjem i prozračivanjem održava u neprekidnom kretanju, što omogućava uspješno prirodno samopročišćavanje, pa se otopljene i nataložive materije pretvaraju u taloživ oblik. To omogućavaju mikroorganizmi, koji stvaraju raspršnu biomasu. Kako bi mogli doći do razvijanja mikroorganizama, otpadna voda mora sadržavati hranljive materije i posjedovati odgovarajuću temperaturu i količinu kiseonika. Takvi uslovi omogućavaju razvoj različitih skupina mikroorganizama, koji iz otpadne vode preuzimaju organske, djelimično i mineralne materije, te ih pretvarju u nove mikroorganizme, stvarajući čestice aktivnog mulja, koje se talože u trenucima mirovanja. Taj proces, koji se naziva biološka flokulacija, postaje moguć tek kada se počne smanjivati intenzivnost rasta bakterija i drugih mikroorganizama, te kada se počnu lučiti prirodni polimeri koji premošćuju razmake između mikroorganizama.

Tokom procesa taloženja voda se bistri i pročišćava do te mjere da ju je moguće u skladu s propisima ispustiti u vodotoke ili u zemljište. Biološki uređaj mora biti opremljen odzračnim sistemom koji omogućava odvođenje gasova koji nastaju fermentacijom.

Ugradnja

Biološki uređaj mora se zaštititi od smrzavanja i sunčeve svjetlosti. O ovome projektant i korisnik moraju dobro povesti računa, pošto na veoma niskim temperaturama vazduha može doći do zamrzavanja. Protok vazduha u bazen za prozračivanje ne smije biti ničim onemogućen. Biološki uređaji obično se ukopavaju u zemlju. Iznad zemlje ostaje samo dio s ulaznim otvorima. Poklopci ulaznih otvora mogu biti za nepovozne ili za povozne površine.

Na slici 2 prikazan je položaj naselja za koje je predviđen i instaliran uređaj za prečišćavanje otpadnih voda, mjesto gdje je postavljen uređaj, kao i mjesto upojnog bunara, koji će biti recipijent za prečišćene otpadne vode.

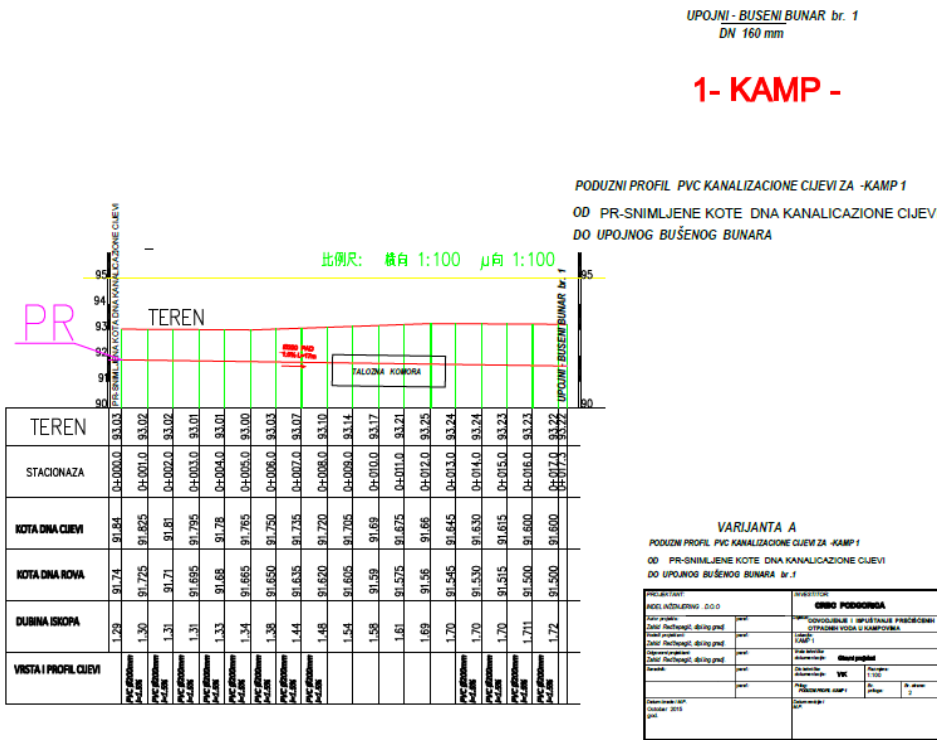


Slika 2. *Prikaz položaja naselja, prečistača i upojnog bunara*

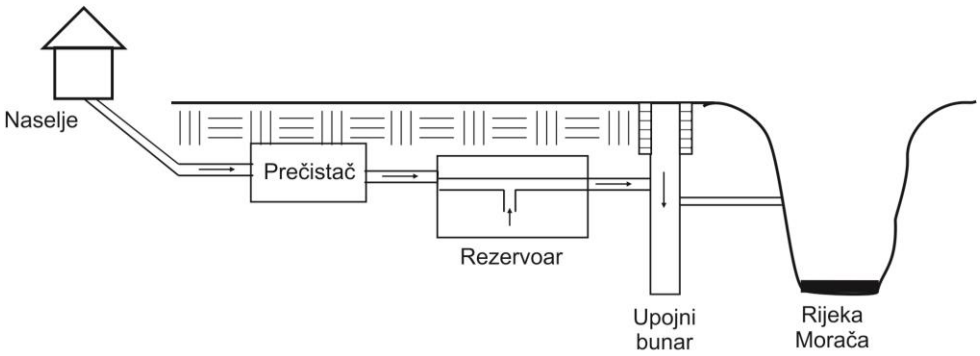
Tehničko rješenje posebno predviđa odvod vode iz prečišćivača do recipijenta. Nakon odvodnog cjevovoda iz uređaja vode će oticati u **rezervoar**, čija je funkcija da obezbijedi djelimičnu sigurnost u slučaju havarije (pored rezervnog kapaciteta uređaja za tretman otpadne vode). Istovremeno, taj rezervoar će imati i funkciju djelimičnog taložnika (ukoliko eventualno u prečišćenoj vodi se dogodi da ima suspendovanih materija). Ovo je potrebno i zbog sigurnosti rada upojnog bunara, da ne bi došlo do njegove kolmatacije. U rezervoaru će ulivna cijev biti ispod prelivne **cijevi prema bunaru**, koja ce biti **T oblika**, kako prema bunaru ne bi ulazile eventualne plutajuće materije. Rezervoar će dalje biti prelivnim cijevima iz rezervoara povezan sa **upojnim bunarom**, kao krajnjim recipijentom. Iz upojnog bunara će biti ugrađena sigurnosna **prelivna cijev**, na maloj dubini od površine terena, ka obali rijeke Morače. **Alternativa** ovim lokacijama bunara su lokacije koje su nizvodno, na rastojanju potencijalnog radijusa depresije bunara koji će se koristiti za vodosabdijevanje- u tehničke svrhe. U slučaju korišćenja vode ovih bunara za potrebe kuhinje i slično, potrebno je obezbijediti dezinfekciju vode, minimalno hlorisanjem. Pritom je važna činjenica da se voda iz bušotine neće koristiti za piće.

Podrazumijeva se da će kvalitet prečišćene otpadne vode biti onakav kakav je propisan Pravilnikom („Sl. list CG“, br. 45/08, 9/10, 26/12, 52/12, 59/13). Kvalitet otpadne vode biće kontrolisan kroz monitoring i u skladu sa zakonskim propisima.

Na slici 3 prikazani su profili između uređaja i upojnog bunara, a na slici 4 je dat šematski profil odvođenja otpadnih voda.

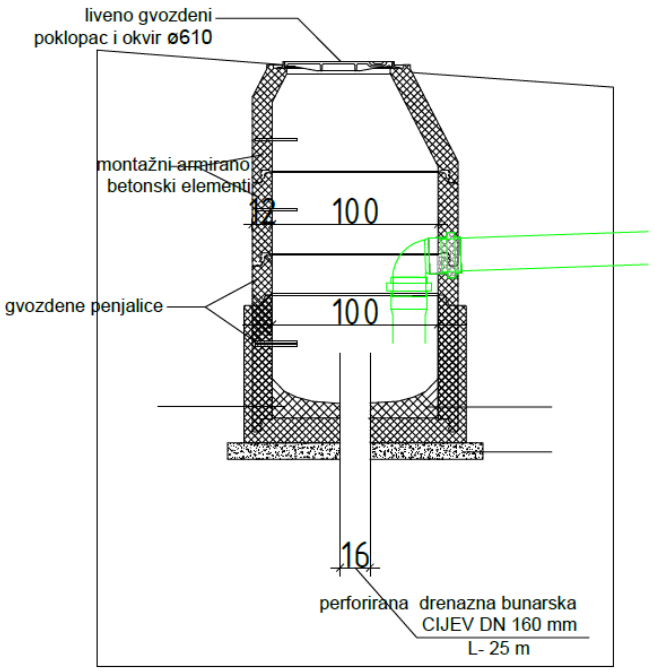


Slika 3. *Profili između uređaja i upojnog bunara*

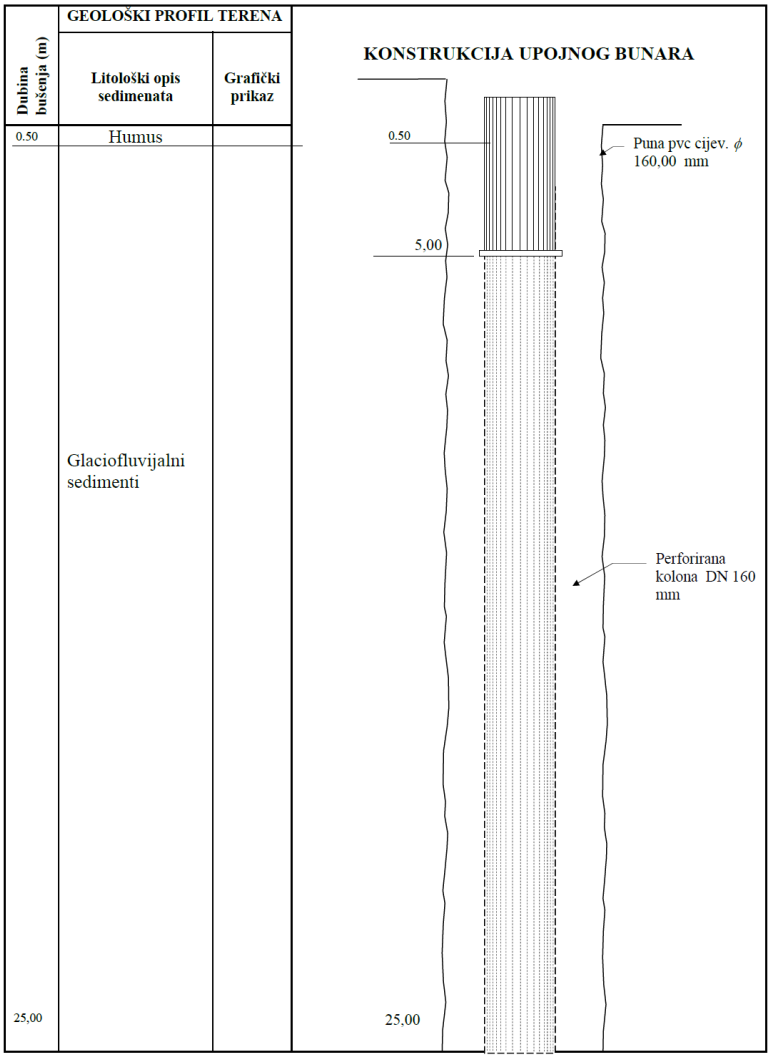


Slika 4. *Šematski profil odvođenja otpadnih voda*

Prečnik **upojnog bunara** dimenzionisan je tako da može bez smetnji primiti otpadne vode. Pema prethodnim iskustvima sa bušenim bunarima na ovom terenu, procjenjuje se potrebna dubina bunara do oko 30 m. Bunar će se završiti u pješčano-šljunčanom sloju, koji će biti recipijent za prečišćenu vodu. Prije njegove eksploatacije provjerava se njegova upojna moć nalivanjem najmanje oko 1 l/s vode. Bunar se izvodi tako da se otpadna prečišćena voda uliva direktno u šljunkovito-pjeskoviti filter, prije nego što uđe u podzemnu vodu.
Na slici 5 dat je detalj drenažnog bunara, a na slici 6 konstrukcija upojnog bunara.
Količine fekalija, prema raznim autorima, kreću se prosječno od 945 do 1435 gram/dan/stanovnik/, 75 do 115 g čvrste materije i 870 do 1320 g mokraće. Prosječno se može usvojiti da jedna osoba godišnje izluči 35 kg čvrste i 430 kg tečne materije. Količina svježeg mulja iznosi 0,7 l/dan/stanovnik, i to sa 95% vode. Međutim, poslije truljenja količina vode u mulju će se smanjiti na 85%, a mulj se raspada sa 50% od početne količine, pa će količina mulja u trulištu biti smanjena za oko 6 puta. Količina mulja u trulištu biće 0,116 l/dan/stanovnik.



Slika 5. *Detalj drenažnog bunara*



Slika 6. *Konstrukcija upojnog bunara*

Obzirom da se radi o 100 ES, to je relativno mala količina. Ona se može povjeriti specijalizovanoj organizaciji, koja će mulj odvoziti i zbrinuti. Mehanička faza dizajnirana je tako da je prostor rezervoara za mulj dovoljan za period najmanje 3 mjeseca u uslovima rada pod punim opterećenjem i ukoliko su sve obaveze operatera i održavanja ispoštovane. Ovaj period se može produžiti u skladu s nižim opterećenjem. Mehanička faza mora biti ispražnjena kada je napunjena do 2/3 svoje korisne zapremine i mora se potpuno isprazniti. Situacija može biti procijenjena vizuelno ili, preciznije određena mjerenjem količine sakupljenog mulja koristeći štap indikator (metalni ili drveni) sa premazom Tražilo vode. Štap mora biti uronjen na dno rezervoara i mora se sačekati 10 sekundi. Štap u kontaktu sa muljem dobija crvenu boju. Gornji sloj masti ne treba da bude deblji od 16 cm. Za pražnjenje uređaja za tretman otpadnih voda, angažuje se ovlašćeno preduzeće. Prije nego se uređaj ponovo pokrene potrebno je pregledati da ne postoje mehanička oštećenja na zidovima ili opremi.

Uticaj na životnu sredinu

Tipski uređaj SBR REG koji je predmet ovog rada, u toku eksploatacije može imati uticaj na kvalitet segmenata životne sredine, samo ako stepen prečišćavanja nije takav da prečišćena otpadna voda ne zadovoljava kvalitetom da može biti ispuštena u recipijent. Zbog specifičnosti lokacije na kojoj je postavljen predmetni uređaj, ispuštanje otpadnih voda je, shodno tehničkom rješenju, predviđeno u upojni bunar u cilju eliminisanja mogućnosti ugrožavanja rijeke Morače, koja protiče u blizini lokacije na kojoj se nalazi ovaj uređaj. Kao jedan od mogućih uticaja je i neadekvatno tretiranje i odlaganje kanalizacionog mulja, iako se radi o malim količinama, obzirom na kapacitet postrojenja.

Zaključak

Na osnovu opisa tehnologije rada uređaja za prečišćavanje otpadnih voda i datog tehničkog rješenja na osnovu sagledavanja specifičnosti lokacije na kojoj je ovaj uređaj postavljen može se zaključiti sljedeće:

1. Da bi uređaj za prečišćavanje otpadnih voda nesmetano mogao funkcionisati, potrebno je da ispuni zahtjeve koji su propisani EU Direktivom 91/271/EEC, Uredbom o klasifikaciji i kategorizaciji površinskih i podzemnih voda, („Sl. list CG“, br. 02/07) i Pravilnikom o kvalitetu i sanitarno-tehničkim uslovima za ispuštanje otpadnih voda u recipijent i javnu kanalizaciju, načinu i postupku ispitivanja kvaliteta otpadnih voda, minimalnom broju ispitivanja i sadržaju izvještaja o utvrđenom kvalitetu otpadnih voda, Sl. list CG 45/08, 09/10, 26/12, 52/12 i 59/13).
2. Otpadni kanalizacioni mulj koji se stvara tokom funkcionisanja uređaja, mora biti tretiran u skladu sa zakonskim propisima.
3. Ukoliko prečišćena otpadna voda ne odgovara kvalitetom da može biti ispuštena u upojni bunar mora se obezbijediti tzv. by-pass, odnosno ista se mora vraćati na početak prečišćavanja.
4. Zbog prisustva podzemnih voda na ovoj lokaciji, neophodno je osim monitoringa kvaliteta prečišćene otpadne vode, vršiti i monitoring podzemnih voda.
5. Uvođenje otpadne vode u upojni bunar radi amortizacije uticaja na vode rijeke Morače u kojoj je koeficijent razblaženja pri srednjim i visokim proticajima veoma visok, predstavlja jednu od osnovnih mjera zaštite životne sredine od funkcionisanja ovog uređaja.

Literatura

1. Zakon o uređenju prostora i izgradnji objekata („Sl. list CG“, br. 51/08, 40/10, 34/11, 47/11, 35/13, 39/13, 33/14).
2. Zakon o životnoj sredini („Sl. list CG“, br. 48/08, 40/10 i 40/11).
3. Zakon o procjeni uticaja na životnu sredinu („Sl. list RCG“, br. 80/05, 27/13).

4. Uredba o klasifikaciji i kategorizaciji površinskih i podzemnih voda, („Sl. list CG“, br. 02/07).
5. Pravilnik o kvalitetu i sanitarno-tehničkim uslovima za ispuštanje otpadnih voda u recipijent i javnu kanalizaciju, načinu i postupku ispitivanja kvaliteta otpadnih voda, minimalnom broju ispitivanja i sadržaju izvještaja o utvrđenom kvalitetu otpadnih voda, Sl. list CG 45/08, 09/10, 26/12, 52/12 i 59/13).

Ab initio *study of graphene interaction with O_2, O and O^-*

Dragana Vasić Anićijević, Ivana Perović, Slađana Maslovara, Milica Marčeta Kaninski, Zoran Laušević

Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Mike Alasa 12-14, Vinča - Beograd

Abstract

A systematic ab initio (DFT-GGA) study of adsorption of various oxygen species on graphene has been performed in order to find out general trends and provide a good starting point to analyze oxidation of more complex carbon materials. A particular attention was paid to finding of appropriate supercell model. According to our findings, atomic O is characterized by stable adsorption on graphene, and very strong adsorption on defect graphene. On the other hand, O_2 does not adsorb on graphene and is allowed to diffuse freely to the defect where it is expected to dissociate into two strongly adsorbed O atoms. Obtained results were compared to available literature theoretical data and the good agreement is achieved.

Introduction

Oxidation of carbon materials has been the subject of many studies. Detailed understanding of oxidation mechanism, as well as its dependence on experimental conditions, are of considerable interest for industrial applications [1]. Consequently, many *ab initio* studies considering various aspects of oxygen interaction with different carbon material, mainly graphene models, have been performed [2-5]. Radović and Bockrath [2] provided an extensive study on the chemical nature of graphene edges and its influence on stability and magnetic properties. Mehmood et al [4] studied adsorption of atomic and molecular oxygen on periodic graphene with different defects, using DFT method. Sun and Fabris [5] investigated interaction between atomic O and graphene clusters in order to determine mechanisms of oxidative unzipping and cutting of graphene. However, *ab initio* studies of graphene are of particular interest when being extended to explain and predict the behavior of more complex carbon materials under particular experimental oxidizing conditions. To make the first step in that direction, a consolidation of state-of-the-art knowledge is needed, including a systematic DFT (*Density Functional Theory*) study of basic behavior of various oxygen species on graphene surface, which is, despite numerous studies considering various particular aspects of the system, still lacking.

The goal of this work was to establish an appropriate theoretical model to investigate interaction of oxygen species with graphene as the simplest carbon material, point to some general trends and provide a good starting point for further studies of more complex materials and processes.

Calculation details

Periodic DFT calculations were performed using *PWscf* code of the Quantum ESPRESSO [6] distribution. Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials [7] under GGA-PBE level of approximation [8] were used to improve covregence. A plane wave basis set with kinetic energy cutoff of 28 Ry was used to model valence electrons. For automatic k-point sampling a Monkhorst-Pack grid [9] was used. Calculated graphene lattice constant was 2.47 Å, which is in good agreement with previous literature data (for example [10]). At this level only spin-restricted calculations were considered, which is sufficient as far as general trends are of primary interest. Details of the supercell dimensions and symmetry are considered in *Results and discussion*. In all cases graphene was modeled as a single-layer slab and system was fully relaxed. In case of anion adsorption, an electron was added to a system and charge was compensated by the uniform positive background, as implemented in Quantum ESPRESSO. Adsorption energies were calculated according to a common principle, as a difference between the final product total energy and the sum of total energies of

substrate and adsorbate. Projection density of states was calculated using projwfc.x code, as implemented in Quantum ESPRESSO.

Results and discussion

Due to a rather complex symmetry of graphene, a systematic investigation of dependence of energetics of oxygen interaction with the surface upon various supercell parameters could be the subject of a separate study. Here, we have chosen two different supercell models for initial evaluation: 1) 2x2 cell with automatic sampling of 4x4x1 k-points and 12 A of vacuum and 2) 3x3 cell with automatic sampling of 6x6x1 k-points and 25 A of vacuum. In order to verify the validity of the model, projection density of states (PDOS) in GGA-PBE approximation were compared to literature data. Supercell model units with corresponding PDOS are shown in Figure 1:

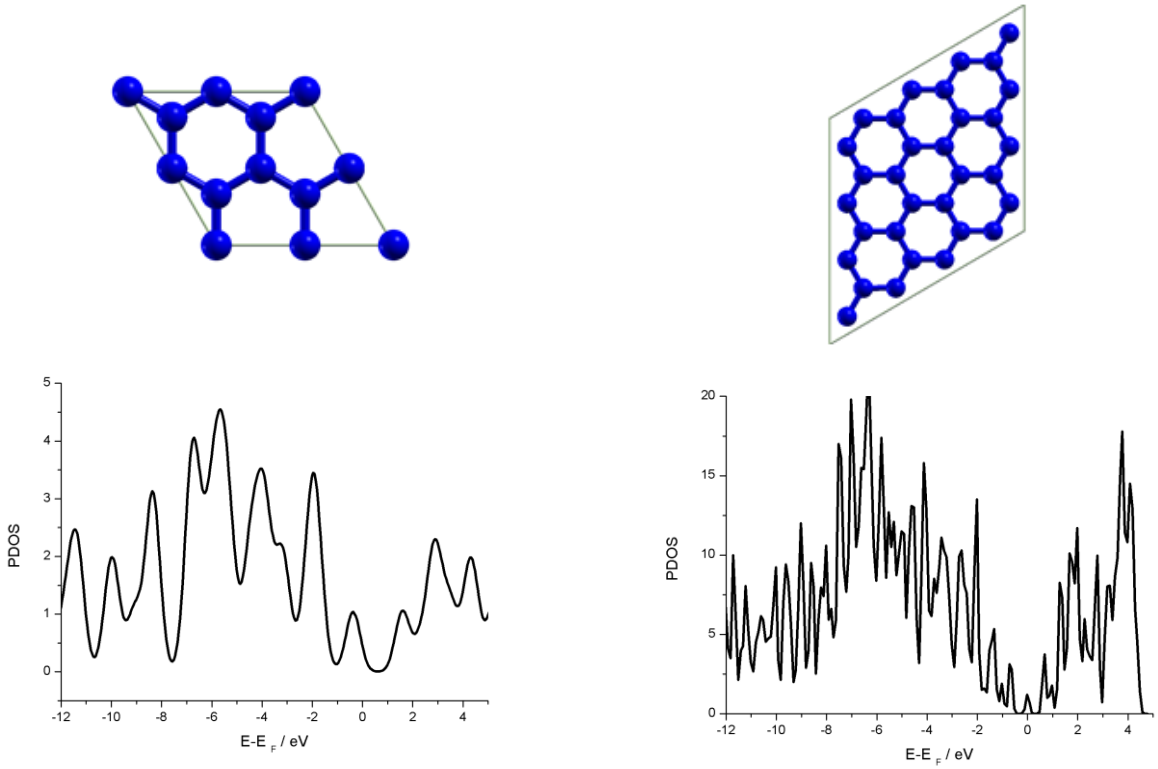


Figure 1: Analyzed graphene supercell models (up) and corresponding calculated PDOS (down). All energies are shown referred to Fermi level.

In addition, adsorption energy of oxygen atom at bridge site was calculated for both cell models. It was -1.94 eV and -1.91 eV for bigger and smaller cell respectively, pointing that there was esentially no difference between two cell models as far as considering oxygen adsorption energetics. On the other hand, in case of bigger 3x3 supercell, better agreement with literature data is achieved in view of PDOS and position of the band gap [11]. Moreover, bigger cell has advantages when modelling graphene defects. For these reasons, despite the minimal dependence of oxygen adsorption energy on cell size, bigger cell was found more suitable for our purposes and was taken for further calculations.

In further work, adsorption of chosen oxygen species – O, O_2 and O^- on graphene (G) and monovacancy defect graphene (MV DG) – has been analyzed and compared to existing literature data. To model MV DG, one C-atom was removed from graphene cell, and the structure was optimized again. Most illustrative equilibrium adsorption geometries of oxygen species investigated in this work (preferred adsorption sites only) are shown in Figure 1:

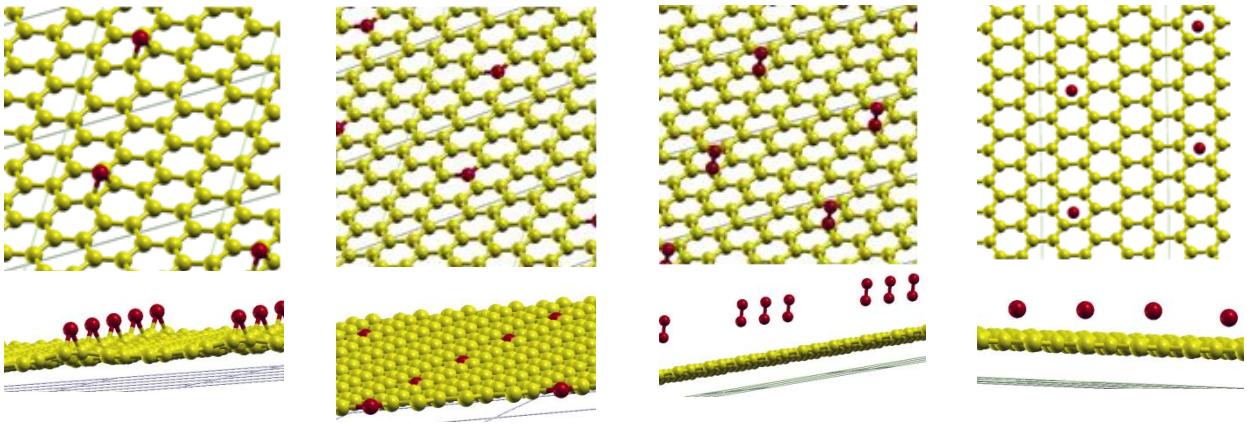


Figure 1. Equilibrium adsorption geometries, from left to right respectively: atomic O on G, atomic O on MV DG, O_2 on G and O^- on G. Crosscut view is given above, and corresponding side view is shown below, in order to accentuate differences in surface-to-adsorbate distances.

Corresponding adsorption energies and surface-to-adsorbate distances compared to available literature data, as well as thermodynamic diffusion barriers are shown in Table 1. Thermodynamic diffusion barriers are obtained from the energy difference between adsorption of a species at preferred (most stable) site and the neighbor site which is next most stable.

Table 1: Adsorption energetics, geometry and diffusion of oxygen species on PG and MV DG – comparison of our results to literature data.

system	Eads/eV (preferred site)	Adsorbate-surface distance (Å)	Diffusion barrier / eV	source
O on G	-1.94 (bridge) -2.40 (bridge) -4.79 (bridge)	1.69	0.75 (top-bridge-top)	Our work [5] [12]
O on MV DG	-6.95 (vacancy) -8.37	0.01	2.42 (over bridge)	Our work [5]
O_2 on G	+0.01 (bridge) -0.04 -0.005	2.96	0	Our work [5] [3]
O_2 on MV DG	-14.67 (dissociated)	/	/	[5]
O^- on G	-0.96 (bridge)	1.44	0.06 (top-bridge-top)	Our work
O^- on MV DG	-5.60 (vacancy)	0.01	1.61 (over bridge)	Our work

Our results show reasonably good agreement with literature data, obeying the same general trends. Slightly lower values of adsorption energies referred to [4], where a similar model was employed, in our case may be attributed to spin-restriction, since oxygen triplet states are generally considered to take part in interaction with graphene [3].

According to the summarized results, atomic oxygen exhibits intermediately strong adsorption on G while thermodynamic diffusion barrier of 0.75 eV promisses fairly slow diffusion of O, at least at room temperature. Adsorption on MV DG is much stronger, in good agreement with expectations [4]. Quite different behavior on G is noticed for molecular oxygen. With no stable adsorption site and no diffusion barrier, it is able to "float" over the surface until being caught by appropriate defect. At MV DG, adsorption is, however, strong enough to provide energy for O_2 dissociation into

2 O atoms. At the end, we looked also at oxygen anion O^-, since, in principle, it could appear as an intermediate in particular oxidation processes at appropriate temperatures. Moreover, it could serve as a first-approximation model system for various species containing partially negative oxygen. Its adsorption on G is stable, although weaker than in case of atomic O, but corresponding diffusion is considerably facilitated referred to atomic O. On MV DG, adsorption of O^- is also weaker than that of atomic O, and the diffusion barrier is correspondingly lower (details in Table 1). In short, expected O^- reactivity towards both G and MV DG is somewhere between atomic and molecular oxygen.

Conclusion

In this work we established a theoretical model to investigate interaction of oxygen species with graphene and monovacancy defect graphene surfaces, through a comparison between our results and available literature data, with a special attention paid to general trends, differences and similarities between these oxygen species. Obtained results are of importance for further *ab initio* simulations and discussions considering behavior of oxygen-containing species interacting with more complex carbon materials under various oxidizing conditions.

Acknowledgment: *The authors would like to thank the Ministry of the Science of the Republic of Serbia for the financial support through Project No. 172045.*

References

1. Tiwari, A., Shukla, S.K., *Advanced Carbon Materials and Technology*, Wiley, 2014.
2. Radović Lj. R., Bockrath B., On the chemical nature of graphene edges: Origin of the stability and potential for magnetism in carbon materials, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 5917-5927
3. Giannozzi P., Car R., Scoles G., Oxygen adsorption on graphite and nanotubes, *J. Chem. Phys.* 118, 2003, 1003
4. Mehmood F., Pachter R., Lu W., Boeckl J. J., Adsorption and Diffusion of Oxygen on Single-Layer Graphene with Topological Defects, J. Phys. Chem. C, 117 (20), 2013, 10366–10374
5. Sun T., Fabris S., Mechanism for oxidative unzipping and cutting of graphene, *Nano Lett.* 12, 2012, 12-17
6. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.* 21, 2009, 395502
7. Vanderbilt D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism *Phys. Rev. B* 41, 1990, 7892
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 77, 1996, 3865.
9. Jiang D., Du M., Dai S., First principles study of the graphene/Ru(0001) interface, *J. Chem. Phys.* 130, 2009, 074705
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin zone integration, *Phys. Rev. B* 13, 1976, 5188
11. Li Y, Chang Ren J, Zhang R, Lin Z, Van Hove M. A., Atomic nitrogen chemisorption on graphene with extended line defects, *J. Mater. Chem*., 22, 2012, 21167-21172
12. Nakada A., Ishii K., Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation, *Solid state commun.* 151, 2011, 13-16

Frost resistance of fiber reinforced cement mortars with expanded clay aggregate

Tijana Vojnović Ćalić, Dragica Jevtić*

Faculty of Architecture, University of Belgrade, vojnovic.tijana@gmail.com
Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade, dragica@imk.grf.bg.ac.rs

Abstract
The following study considers the effect of a complete replacement of natural river sand aggregate with expanded clay aggregate in fiber reinforced mortars on their durability. The examined mortars were reinforced with synthetic fibers – polypropylene or polyvinyl-alcohol fibers, and improved with a constant dosage of admixtures – polymer latex and superplasticizer. The study examined physico-mechanical properties of mortars in fresh and hardened state, as well as after the frost action. The results show satisfactory frost resistance of all samples exposed to 25 cycles of freezing and thawing.

Keywords: *Fiber reinforced cement mortar, expanded clay, polypropylene fiber, polyvinyl-alcohol fiber, frost resistance*

Introduction

The expanded clay aggregate is produced by firing natural raw clay material in rotary kilns at high temperatures. In this way, granules of approximately spherical shape with porous inner structure and rough or smooth dense and hard outer shell, whose strength determines the strength of the produced composite, are created.

The properties of cement composites with expanded clay aggregate in fresh and hardened state differ to a certain extent from those of conventional concrete. For achieving the same consistency of fresh mixture, these lightweight aggregate concretes require an additional amount of water in order to compensate for the high capacity of aggregate water absorption. Water absorption of the aggregate's coarse fraction is 10-30%, and crushed sand up to 40% by mass. In a cement paste, the water absorption of the aggregate is reduced by 30-50% [1].

The bulk density of expanded clay aggregate concrete is lower compared to conventional concrete, thanks to the bulk density of the grain which is in the range of 500-1500 kg/m^3 [1]. Due to the lower bulk density, its compressive strength is also lower comparing to conventional concrete [2].

The research results indicate that the ratio of natural stone aggregate and lightweight expanded clay aggregate, in a composite mix containing a relatively small quantity of cement (126 kg/m^3), does not significantly effect already low values of compressive strength. By adding larger amounts of cement (155-214 kg/m^3), and by increasing the amounts of fine and coarse fractions of the lightweight aggregate from 50% to 90% by volume, a 54% decrease in the compressive strength was observed [3]. The research results also indicate that a complete replacement of coarse natural aggregate with expanded clay aggregate causes a decrease in compressive strength of 22-28%, while varying the amount of cement from 373 kg/m^3 to 655 kg/m^3 [4]. It was also confirmed that varying the amount of coarse expanded clay aggregate in the range of 12,5% to 45% by volume, in the mix containing fine fraction of natural sand (0/2 mm) and cement in an amount of 415-754 kg/m^3, decreases the values of the compressive strength by about 35% [5].

The flexural strength of expanded clay aggregate concrete is lower compared to conventional concrete. A research showed an increase in flexural strength up to 49% following the quantity reduction of expanded clay aggregate from 90% to 50% by volume, in mixes containing higher quantities of cement [3].

The water absorption of concrete containing expanded clay aggregate is higher comparing to conventional concrete, due to the high porosity of the lightweight aggregate. The research results of the water absorption by immersion and capillary absorption showed an increase of about 50% and

40%, respectively, following the increase in the quantities of expanded clay aggregate from 55% to 90% by volume [3].
Lightweight aggregate cement composites, especially containing fine fractions of natural aggregate, potentially have better resistance to frost in comparison to conventional composites of the same strength [6]. For example, a structural expanded clay aggregate concrete (bulk density of 1400-1800 kg/m^3) can be resistant to frost if containing a certain minimum amount of cement (300-350 kg/m^3), or if it is produced using an air entraining admixture [7].
The mortars considered in this research include synthetic micro fibers in their composition. The introduction of synthetic fibers in relatively small amounts, about 0.1% by volume, primarily reduces the harmful effects of shrinkage (plastic and hydraulic) and controls the crack propagation in cement composites [8, 9, 10]. It is also shown that the 0.9 kg/m³ dosage of monofilament polypropylene fibers achieves a reduction of water absorption by about 5% [11].

Component materials

For the purpose of the study, a Portland-composite cement based on cement clinker with blended compounds of grinded slag and limestone *PC 20M (S-L) 42.5R (CEM II/A-M (S-L) 42.5R)*, manufacturer Lafarge from Beočin, was used. As natural aggregate, river sand 0/2 mm and 0/4 mm were used. As lightweight aggregate, expanded clay with round shape grains *HD 1-4* (1/4 mm) and light crushed sand *NW 0-2* (0/2 mm), manufacturer Liapor, Fehring, Austria, were used. For the purpose of fiber reinforcement, two types of micro fiber of 6 mm lengths – polypropylene fibers *Sika Fibers*, manufacturer Sika, and polyvinyl-alcohol fibers *Kuralon RMS702*, Japanese manufacturer Kuraray, were applied (Figure 1.,Table 1.).

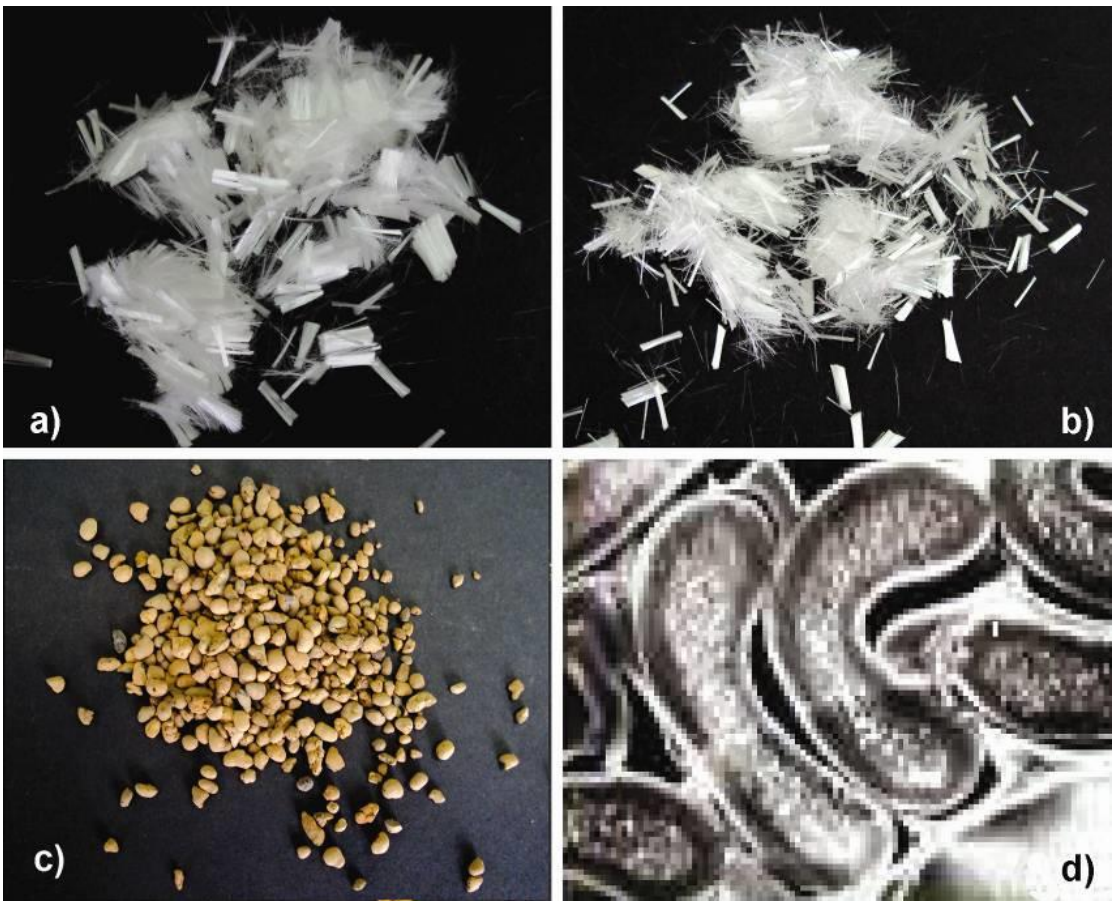


Figure 1. Component materials: a) polypropylene fibers (6 mm), b) polyvinyl-alcohol fibers (6 mm), c) expanded clay aggregate 1/4 mm, d) kidney-shaped cross section of polyvinyl-alcohol fibers [12]

Table 1. Technical data of the applied polypropylene and polyvinyl-alcohol fiber [12]

Property	**Sika** ***Sika Fibers***	**Kuraray** ***Kuralon RMS702***
Material	polypropylene	polyvinyl-alcohol
Type	monofilament	monofilament
Cross section shape	round	kidney-shaped
Diameter d (mm)	0,040	0,026
Length l (mm)	6	6
Shape ratio l/d	150	230
Specific gravity γ_s (g/cm³)	0,91	1,30
Tensile strength f_z (MPa)	360	1600
Module of elasticity E (GPa)	2,5	37,0
Elongation at breaking load δ (%)	22	6
Recommended dosage (kg/m³)	0,6-0,9	1,3-19,5
Alkali resistance	resistant	resistant

For the purpose of water reduction and improved workability of the fresh mortar, a superplasticizer based on polycarboxylate polymer - *Sika Viscocrete Techno 20*, manufacturer Sika, was applied. The mortars were additionally modified with liquid polymer latex - *Sika Latex*, of the same manufacturer. The admixture alters the consistency and the workability of fresh mortar in the same manner as a plasticizer. It also improves the water impermeability, resistance to frost and reduce shrinkage of thin elements. The water solution of latex was prepared with 5% of latex by volume. For the preparation of mortar samples, water from the city water supply was used.

Methods

The mortar mixtures were prepared mechanically by a standard procedure, by extending the mixing time to 4,5 minutes, until the uniform dispersion of fibers within the cement paste. The fresh mortars were placed in moulds, and compacted on a vibrating table. The prismatic samples measuring 4x4x16 cm were cured for 7 days under a dump jute cloth, and for 21 days in the air, at room temperature in laboratory conditions.

The consistency of fresh mortar was determined using the flow table method, according to SRPS EN 1015-3:2008 [13]. The testing of mechanical properties of hardened mortar after 7 and 28 days was performed using a laboratory press. After determining flexural strengths, the prisms' halves obtained after the fracture were used to examine compression strengths in accordance with SRPS EN 1015-11:2008 [14].

The water absorption at atmospheric pressure was performed after 28 days, using water from the city water supply system according to SRPS B.B8.010:1980 [15]. The resistance to frost was examined in accordance with SRPS U.M8.002:1997 [16]. The specimens were exposed to cycles of freezing (4h) and thawing in water (4h). After 25 cycles, examination of compressive strength was performed according to aforementioned SRPS EN 1015-11 [14].

The final values reported in this study represent a mean (arithmetic mean) of three measurements. The presented experimental work was performed in the Laboratory of Materials, Institute of Materials and Structures, Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade.

Mortar mix composition

For the purpose of the experimental study, five series of mortars were prepared. Their composition varied according to the type and amount of selected aggregates and fibers. A reference mixture E is designed as a conventional mortar mixture in a ratio of cement, river sand 0/4 mm, and water m_c:

m_a: m_v = 1: 3: 0.5 by mass, according to SRPS EN 196-1:2008 [17]. Reference mixtures E_1 and E_2 were improved with recommended amounts of synthetic fibers, superplasticizer and polymer latex. Compared to the previous mixtures, series M_1 and M_2 were prepared using the lightweight aggregate in two factions - expanded clay 1/4 mm and light crushed sand 0/2 mm. The amounts of introduced synthetic fibers (~ 0.1% by volume) were recommended by the manufacturers. The amounts of water were dosed specially for each mixture in order to achieve a stiff consistency of the fresh mortar mixtures (a flow value less than 140 mm according to SRPS EN 1015-6) [18]. The five mixes are presented in Table 2.

By applying the superplasticizer and latex, a trend of the water-cement ratio m_v/m_c decrease can be observed. By applying the lightweight aggregate a decrease in the aggregate-cement ratio m_a/m_c, can be noticed (Table 2).

Table 2. Mortar mixture composition used to prepare one set of three samples, the water-cement and aggregate-cement ratios

Component (g)	**E**	**E_1**	**E_2**	**M_1**	**M_2**
CEM II 42,5R (S-L)	450	450	450	450	450
River sand 0/4 mm	1350	1350	1350		
Expanded clay 0/2 mm				405	405
Expanded clay 1/4 mm				270	270
PP fibers		0,9		0,9	
PVA fibers			1,5		1,5
Superplasticizer		3,6	3,6	3,6	3,6
Polymer latex		9	9	9	9
Water	225	180	180	235	245
Property					
m_v / m_c	0,5	0,4	0,4	0,52	0,54
m_a / m_c	3	3	3	1,5	1,5

Fresh mortar examination

The examination of the fresh mortar mixtures by flow table showed flow values from 110 to 130 mm, or a stiff consistency of all mortar series (SRPS EN 1015-6:2008) [18]. The series containing expanded clay aggregate - M_1 and M_2, show a significant bulk density value decrease of 23.9-26.0%, compared to the reference series E_1 and E_2, respectfully (Table 3).

Table 3. Results of the fresh mortar examination

Property	**E**	**E_1**	**E_2**	**M_1**	**M_2**
Consistency (mm)	120	130	110	120	120
Bulk density $\gamma_{m,sv}$ (kg/m³)	2201	2131	2225	1628	1675

Hardened mortar examination

The results of the tests conducted on the hardened samples of all five series at an age of 7 and 28 days are shown in Table 4. Comparing the values of the series M_1 and M_2 to the reference series E_1 and E_2 after final 28 days, it can be observed that the values of bulk density in ambient conditions decrease by 24.8% and 25.5%, values of flexural strength decrease by 19,3% and 31,2%, and values of compression strength decrease by 8,9% and 18,9%, respectfully.

Table 4. Results of the hardened mortar examination

Property		**E**	**E_1**	**E_2**	**M_1**	**M_2**
Bulk density γ_m (kg/m³)	7 days	2171	2139	2249	1611	1650
	28 days	2138	2067	2156	1555	1606
Compressive strength f_p (MPa)	7 days	44,8	48,4	59,1	45,5	49,7
	28 days	61,0	60,8	73,0	53,4	59,2
Flexural strength f_{zs} (MPa)	7 days	6,8	7,2	8,0	5,9	6,0
	28 days	8,9	8,9	10,9	7,5	7,5

Figure 2. Speciment of an expanded clay mortar after flexural strength testing

Examination of water absorption and frost resistance

The results of water absorption examination of all five treated series at an age of 28 days are shown in Table 5. Comparing the results of the expanded clay composite series M_1 and M_2 to the reference series E_1 and E_2, it can be observed that the values of water absorption are increased by 117,8% and 117,7%, respectfully.

Table 5. Results of the water absorption examination

Property	**E**	**E_1**	**E_2**	**M_1**	**M_2**
Water absorption by mass (%)	8,23	6,75	6,83	14,70	14,87

The frost resistance of mortars is determined by the ratio of the calculated compressive strength at an equivalent age and the laboratory tested compressive strength of samples subjected to frost action, and is expressed as a percentage. The compressive strength at an equivalent age is determined according to CEB-FIP Model Code 1990 [19]:

$$f_p(t) = f_p \cdot \mathrm{e}^{s\cdot\left[1-\left(\frac{28}{t}\right)^{0,5}\right]}$$

where: $f_p(t)$ – the mean concrete compressive strength (MPa) at an age of t (days),

f_p – the mean concrete compressive strength (MPa) after 28 days,

t – the age of concrete (days),

s – a coefficient which depends on the type of cement, s = 0,20-0,38 (42,5R , s = 0,2).

After 25 cycles of freezing and thawing, weight loss of mortar samples has not been observed. During visual inspection, peeling and cracks on the surface of samples were not detected. The decrease of compressive strength after 25 freeze-thaw cycles can be observed (Table 6). However, all the samples show resistance to frost according to SRPS U.M1.016:1992, that specifies maximum

25% decrease in the compressive strength (Figure 3) [20]. The expanded clay aggregate composites M_1 and M_2 show modestly improved frost resistance compared to the reference series E_1 and E_2.

Table 6. Results of compressive strengths at an equivalent age and after 25 freeze-thaw cycles

Property	**E**	**E_1**	**E_2**	**M_1**	**M_2**
Compressive strength at an equivalent age $f_{p,e}$ (MPa)	64,2	67,0	76,6	55,5	62,4
Compressive strength after 25 freeze-thaw cycles $f_{p,m}$ (MPa)	52,7	53,5	64,8	47,1	53,5

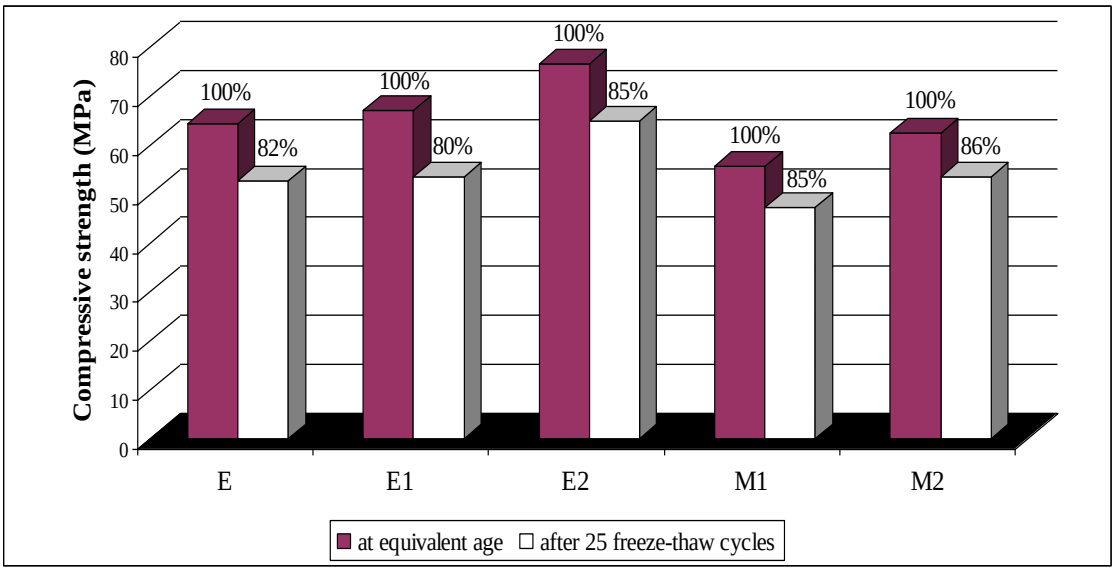


Figure 3. Frost resistance after 25 freeze-thaw cycles

Conclusion

Based on the results of the investigation, it can be concluded that they correspond to the results of previous researches [1-7]. The final bulk densities of the hardened expanded clay aggregate mortars are lower compared to the reference mortars up to 25,5%, thanks to the lower bulk density of the grains. Due to the mortars' lower bulk density, detected values of flexural and compressive strengths of the lightweight aggregate composites are also lower than those of the reference mortars up to 31,2%, and 18,9%, respectfully. The results of expanded clay aggregate composites' water absorption examination show increased values up to 117,8% compared to the reference composites, thanks to high porosity of the lightweight aggregate. All mortar series showed satisfactory frost resistance after 25 cycles of freezing and thawing. The expanded clay aggregate composites show modestly improved frost resistance in comparance with the reference series.

Acknowledgments: *The work reported in this paper is part of the investigation within the research project TR 36017 "Utilization of by-products and recycled waste materials in concrete composites in the scope of sustainable construction development in Serbia: Investigation and environmental assessment of possible applications", supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia. This support is gratefully acknowledged.*

References

1. Stojiljković, I., Denisenko, I., Keramzit betoni, U M. Muravljov (Ed.), *Specijalni betoni i malteri: Svojstva, tehnologija, primena*, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1999, str. 47-64.
2. Chandra, S., Berntsson, L., Lightweight aggregate concrete: Science, technology, and applications, Noyes Publications, New York, 2002.

3. Bastos, A. M., Sousa, H., Melo, A. F., Methodology for the design of lightweight concrete with expanded clay aggregates, *TMS Journal*, December 2005, 73-84.
4. Moravia, W. G., Gumieri, A. G., Vasconcelos, W. L., Efficiency factor and modulus of elasticity of lightweight concrete with expanded clay aggregate, *IBRACON Structures and Materials Journal*, 2010, 3(2), 195-204.
5. Ke, Y., Beaucour, A. L., Ortola, S., Dumontet, H., Cabrillac, R., Influence of volume fraction and characteristics of lightweight aggregates on the mechanical properties of concrete, *Construction and Building Materials*, 2009, 23, 2821–2828. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.038
6. Newman, J. B., Properties of structural lightweight aggregate concrete. In J. L. Clarke (Ed.), *Structural lightweight aggregate concrete*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993, pp. 10-25.
7. Muravljov, M., Jevtić, D., *Građevinski matetrijali 2*, Akademska misao, Beograd, 2003.
8. Jevtić D., Zakić D., Mikroarmirani malteri i betoni – mogućnost poboljšanja fizičko-mehaničkih svojstava, *Materijali i konstrukcije*, 2006, 49/3-4, str.35-44.
9. Jevtić D., Zakić D., Markićević J., Pavlović Lj., Terzić A., Mogućnost spravljanja i primene betona na bazi recikliranog opekarskog loma, *I simpozijum o reciklažnim tehnologijama i održivom razvoju*, Soko Banja, 01-04. novembar 2006, str.135-141.
10. Zakić, D., Istraživanje parametara duktilnosti i udarne otpornosti sitnozrnih betona mikroarmiranih sintetičkim vlaknima, Doktorska disertacija, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, 2010.
11. Zakić D., *Fizičko-mehanička svojstva maltera sa dodatkom polipropilenskih vlakana*, magistarska teza, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, 2001.
12. Kuraray: *Kuralon*, Product data sheet.
13. SRPS EN 1015-3: 2008, Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), Institute for standardization of Serbia.
14. SRPS EN 1015-11: 2008, *Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*, Institute for standardization of Serbia.
15. SRPS B.B8.010: 1980, *Testing of natural stone - Determination of water absorption*, Institute for standardization of Serbia.
16. SRPS U.M8.002: 1997, *Mortars for masonry and plastering - Test methods*, Institute for standardization of Serbia.
17. SRPS EN 196-1: 2008, Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength, Institute for standardization of Serbia.
18. SRPS EN 1015-6: 2008, *Methods of test for mortar for masonry - Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar*, Institute for standardization of Serbia.
19. Comité Euro-International du Béton, *CEB-FIP model code: Design code*, Thomas Telford, London, 1993.
20. SRPS U.M1.016: 1992, Concrete - Method of test for resistance of concrete against freezing and thawing, Institute for standardization of Serbia.

Izrada izvještaja o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu prostornog plana opštine

Creating of report on strategic assessment of environmental impacts of the municipal spatial plan

Slobodan Bunić, Obrenija Kalamanda, Dragana Đurica, Borislav Malinović*, Aleksandar Stojaković**, Slaven Filipović**

UPS Banja Luka, Fakultet za ekologiju; Republika Srpska, BiH
**Univerzitet u Banjoj Luci, OJ Tehnološki fakultet, Republika Srpska, BiH*
***„TEM INŽENJERING„ d.o.o. Banja Luka, Republika Srpska, BiH*

Sažetak

Strateška procjena uticaja - SEA (Strategic Environmental Assessment) je proces koji lokalnoj upravi obezbjeđuje prikaz uticaja razvojnog plana na životnu sredinu.

Radi obezbjeđivanja zaštite životne sredine i unapređivanja održivog razvoja neophodno je integrisanje osnovnih načela zaštite životne sredine: *načelo održivog razvoja, načelo integralnosti, načelo predostrožnosti, načelo hijerarhije i koordinacije, načelo javnosti.*

Obaveza izrade strateške procjene uticaja sektorskih razvojnih planova i programa na životnu sredinu uvedena je u Republiku Srpsku stupanjem na snagu novog Zakona za zaštiti životne sredine u 2012. godini (Službeni glasnik RS, broj: 71/12).

Ključne riječi*: strateška procjena, prostorni plan, zakonske regulative*

Abstract

Strategic Impact Assessment - SEA (Strategic Environmental Assessment) is process that local government provides a review of the impact of the development plan on the environment.

In order to ensure the protection of the environment and promotion of sustainable development, it is necessary to integrate the basic principles of environmental protection: the principle of sustainable development, the principle of integrity, the precautionary principle, the principle of hierarchy and coordination, the principle of the public opinion.

The obligation to produce strategic assessment of sectoral development plans and programs on the environment has been conducted in the Republic of Srpska with the new Law on Environmental Protection in 2012 (Official Herald of RS, No. 71/12).

Keywords*: strategic assessment, development plan, legislation*

Uvod

Prema članu 48. Zakona o zaštiti životne sredine u 2012. godini (Službeni glasnik RS, broj: 71/12, u daljem tekstu Zakon) [11], strateška procjena se vrši za planove u oblasti prostornog i urbanističkog planiranja, ili korištenja zemljišta, poljoprivrede, šumarstva, ribarstva, lovstva, energetike, industrije saobraćaja, upravljanja otpadom, upravljanja vodama, telekomunikacija turizma, očuvanja prirodnih stanšta i biljnog i životinjskog svijeta, kojima se uspostavlja okvir za odobravanje budućih razvojnih projekata određenih propisima kojima se uređuje procjena uticaja projekata na životnu sredinu.

Izrada izvještaja i diskusija

U izradi Izvještaja o strateškoj procjeni prostornog plana (ISPUŽS) ispred „TEM INŽENJERING„ d.o.o. Banjaluka, učestvovalo je 18 stručnjaka iz različitih oblasti [1]. Osim Nacrta prostornog plana

za koji se radio izvještaj [7], bilo je potrebno pripremiti i uskladiti preko 3.500 stranica različitog materijala: zakona, pravilnika, uredbi, direktiva, strategija razvoja Republike Srpske (RS) [8] te Opštine [9], usvojenih dokumenata na nivou BiH, RS, lokalne uprave (NEAP- Nacionalni ekološki akcioni plan BiH [4], LEAP - Lokalni ekološki akcioni plan opštine Kotor Varoš [5]) i dr.

Sam Izvještaj (ISPUŽS) a po Pravilniku o sadržaju izvještaja o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu (Službeni glasnik Republike Srpske - broj 28/13) [16] treba da sadrži:

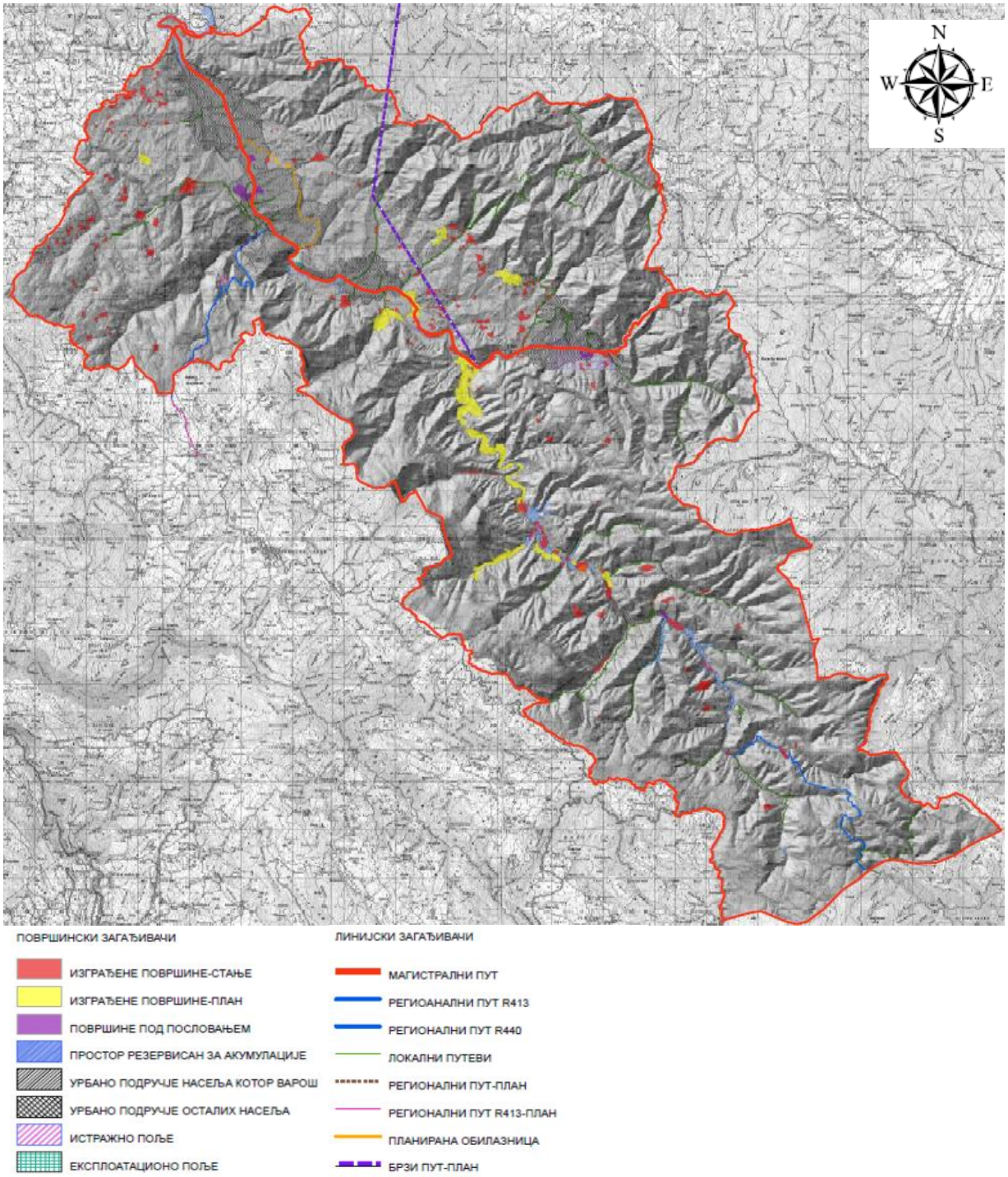
1. polazne osnove strateške procjene,
2. opšte i posebne ciljeve strateške procjene i izbor indikatora,
3. procjenu mogućih uticaja sa opisom mjera predviđenih za smanjenje negativnih uticaja na životnu sredinu,
4. smjernice za izradu strateških procjena na nižim hijerarhijskim nivoima i procjene uticaja projekata na životnu sredinu,
5. program praćenja stanja životne sredine u toku sprovođenja plana i programa (monitoring),
6. prikaz korišćene metodologije i teškoće u izradi strateške procjene,
7. prikaz načina odlučivanja, opis razloga odlučujućih za izbor datog plana i programa iz aspekta razmatranih varijantnih rješenja i prikaz načina na koji su pitanja životne sredine uključena u plan ili program,
8. zaključke do kojih se došlo tokom izrade izvještaja o strateškoj procjeni i
9. druge podatke od značaja za stratešku procjenu.

Istim Pravilnikom [16] se detaljnije definiše pojedina stavka sadržaja. Tako za tačku 3. procjenu mogućih uticaja sa opisom mjera predviđenih za smanjenje negativnih uticaja na životnu sredinu, potrebno je obraditi sljedeće podnaslove:

1. prikaz procijenjenih uticaja varijantnih rješenja plana i programa povoljnih sa stanovišta zaštite životne sredine sa opisom mjera za sprečavanje i ograničavanje negativnih, odnosno uvećanje pozitivnih uticaja na životnu sredinu,
2. poređenje varijantnih rješenja i prikaz razloga za izbor najpovoljnijeg rješenja,
3. prikaz procijenjenih uticaja plana i programa na životnu sredinu sa opisom mjera za sprečavanje i ograničavanje negativnih, odnosno uvećanje pozitivnih uticaja na životnu sredinu,
4. način na koji su pri procjeni uticaja uzeti u obzir činioci životne sredine uključujući podatke o vazduhu, vodi, zemljištu, klimi, jonizujućem i nejonizujućem zračenju, buci i vibracijama, biljnom i životinjskom svijetu, staništima i biodiverzitetu, zaštićenim prirodnim dobrima, stanovništvu, zdravlju ljudi, gradovima, opštinama i drugim naseljima, kulturno-istorijskoj baštini, infrastrukturnim, industrijskim i drugim objektima ili drugim stvorenim vrijednostima i način na koji su pri procjeni uzete u obzir karakteristike uticaja, vjerovatnoća, intenzitet, složenost/reverzibilnost, vremenska dimenzija (trajanje, učestalost, ponavljanje), prostorna dimenzija (lokacija, geografska oblast, broj izloženih stanovnika, prekogranična priroda uticaja), kumulativna i sinergijska priroda uticaja.

Kroz primjer, iz navedenog Pravilnika [16] pod tačkom 5. Program praćenja stanja životne sredine u toku sprovođenja plana i programa (monitoring), prikazani su ciljevi programa praćenja stanja životne sredine:

- obezbjeđenje monitoringa,
- definisanje sadržine i načina vršenja monitoringa, određivanje ovlašćenih organizacija za obavljanje monitoringa, definisanje monitoringa zagađivača,
- uspostavljanje informacionog sistema i definisanje načina dostavljanja podataka u cilju vođenja integralnog katastra zagađivača,
- uvođenje obaveze izvještavanja o stanju životne sredine prema propisanom sadržaju izvještaja o stanju životne sredine.



Slika 1: *Prostorni plan opštine Kotor Varoš 2011-2030, karta zaštićenih prostora životne sredine - izvori zagađenja i mjere zaštite [7]*

Program praćenja stanja životne sredine može biti sastavni dio postojećeg Programa monitoringa životne sredine, a koji obezbjeđuje Organ nadležan za zaštitu životne sredine. Za predmetno područje osnovni cilj je:

- poštovanje monitoringa propisanih ekološkim dozvolama za objekte na području Opštine,
- obezbjeđivanje pravovremenog reagovanja i upozorenja na moguće negativne posljedice i akcidentne situacije,
- uvid u stanje prirodnih vrijednosti - činioca životne sredine i vrste mogućih zagađenja,
- formiranje katastra zagađivača i jedinstvene baze podataka sa GIS logističkom podrškom.

Kada je u pitanju program praćenja stanja životne sredine, obzirom na veličinu i sveukupne potencijale datog područja, za praćenje se predlažu sljedeći parametri životne sredine [16]:

- praćenje stanja kvaliteta vazduha – stepen aerozagađenosti na definisanim mjernim mjestima,
- praćenje i kontrola kvaliteta voda – iz gradskog vodovoda (izvorišta vodosnabdjevanja) vodovoda po MZ i površinskih voda – rijeka i potoka,
- kontrolakvaliteta zemljišta oko industrijskih zona i visokofrekventnih saobraćajnica i poljoprivrijednih površina,
- kontrola kvaliteta otpadnih voda, monitoring nivoa komunalne buke,
- monitoring jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja.

Potrebno je napomenuti da pri izradi Izvještaja o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu prostornog plana (ISPUŽS) [1] se nailazilo na poteškoće prilikom prikupljanja podataka:

- Nedostatak podataka mjerenja aerozagađenja na nivou Opštine na tačno definisanim lokacijama,
- Nedostatak podataka mjerenja buke na nivou Opštine na tačno definisanim lokacijama. Tako ima slučajeva da se buka rasprostire na granici stambenog dijela i industrijskog za dvije zone što nije dozvoljeno Pravilnikom o dozvoljenim granicama inteziteta zvuka i šuma (Službeni list SR bih broj 46/89) [22],
- Nemogućnost dobijanja podataka od monopolskih firmi. Primjer „Mtel„ a.d. RS gdje su se između ostalog tražili podaci elektromagnetnog zračenja baznih mobilnih stanica i sl. Samo su dostavljeni podaci instalirane izlazne snage a ne podaci o redovnim mjerenjima,
- Neažurnost Opštinskih službi u dostavljanju potrebne dokumentacije i izvještaja (pr: Program sanitarne zaštite izvorišta iz koga se snabdjeva grad i dr.),
- Nisu bili dostupni ni podaci o vrijednostima EBS-a (ekvivalentni broj stanovnika) za firme sa područja Opštine gdje je za očekivati da su potencijalni zagađivači vodotoka. Iz JU „Vode Srpske„ je data pismena informacija da ne raspolažu podacima o zagađenosti vodotokova kroz EBS,
- Bez obzira što PP neke stvari nisu obuhvaćene ISPUŽS su one obuhvaćene (flora i fauna, podaci dobijeni od Republičkog zavoda za zaštitu kulturno-istorijskog i prirodnog nasljeđa, korištenje GISPASS, GIS baze podataka (http://arbormagna.webfactional.com/) zaštićenih i potencijalno zaštićenih područja Republike Srpske i način pokretanja inicijative za spomenike prirode, posebne rezervate prirode, park šume, plan za zaštitu parka prirode i dr.),
- ISPUŽS je više od 30 dana bio na uvidu javnosti u samoj Opštini te putem interneta. Bilo je vrlo malo konkretnih primjedbi na isti,
- Suštinski, Nacrt prostornog plana Opštine za planirani period a za koji je (osim i drugih zakonskih i usvojenih dokumenata na nivou RS i Opštine) i rađen Izvještaj o Strateškoj procjeni uticaja, zadovoljava kriterije dokumenta ove namjene.

Zaključak

Primjenom strateške procjene uticaja u planiranju, otvara se prostor za sagledavanje promjena nastalih u prostoru i uvažavanje potreba predmetne sredine. Planiranje podrazumijeva razvoj, a nova strategija održivog razvoja zahtjeva zaštitu životne sredine.

Uvođenjem Strateške procjene uticaja na životnu sredinu u proces prostornog i urbanističkog planiranja, ona postaje nezaobilazan i potencijalno veoma efikasan instrument u sistemu upravljanja i zaštite životne sredine. Na osnovu strateške procjene uticaja na životnu sredinu, sve planom predviđene aktivnosti biće podložne kritičkom razmatranju sa stanovišta uticaja na životnu sredinu, u postupku donošenja planova, nakon čega će se donositi odluka da li će se pristupiti donošenju planova i programa i pod kojim uslovima – ili će se odustati od istih.

Izrada Izvještaja o strateškoj procjeni prostornog plana u ovom slučaju za opštinu Kotor Varoš je olakšana time što se pri obradi Nacrta prostornog plana koristila definisana zakonska regulativa (Pravilnik o kriterijumima za odlučivanje o potrebi sprovođenja strateške Procjene uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 28/13), Pravilnik o sadržaju izvještaja o

strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 28/13), Strategije razvoja Republike Srpske po skoro svim oblastima, Strategija razvoja opštine Kotor Varoš 2010-2020. godine i druga odgovarajuća dokumenta). Potrebno je, a da bi se realizovalo sve definisano odrediti zadužene službe, definisati vremensku dinamiku i rokove te finansijska sredstva.

Literatura

Prilikom izrade Izvještaja o strateškoj procjeni korištena je sljedeća dokumentacija:

1. Izvještaj o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu prostornog plana za opštinu Kotor Varoš 2011-2030, ,,TEM,, oktobar 2014. godine
2. Prostorni plan Republike Srpske do 2015. godine
3. Urbanistički plan opštine Kotor Varoš za period 1986-2005. godine
4. NEAP, BiH, mart, 2003. godine
5. LEAP, Kotor Varoš, decembar, 2009. godine
6. Izvod iz Prostornog plana Republike Srpske do 2015
7. Nacrt prostornog plana opštine Kotor Varoš 2011-2031, ,,IG,, Banjaluka, jun 2013. godine
8. Strategija razvoja RS 2012-2016. godine
9. Strategija razvoja opštine Kotor Varoš 2010-2020. godine
10. Prijedlog za zaštitu ,,Žute bukve,, Kotor Varoš kao spomenika prirode

Zakonska legislativa:

1. Zakon o zaštiti životne sredine („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 71/12),
2. Zakon o zaštiti vazduha („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 124/11),
3. Zakon o vodama („"Službeni glasnik Republike Srpske", br. 50/06 i 92/09),
4. Zakon o upravljanju otpadom ("Službeni glasnik Republike Srpske", br. 111/13)
5. Zakon o zaštiti prirode ("Službeni glasnik Republike Srpske", br. 113/08)),
6. Pravilnik o sadržaju izvještaja o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 28/13),
7. Pravilnik o kriterijumima za odlučivanje o potrebi sprovođenja strateške Procjene uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 28/13),
8. Uredba o vrijednostima kvaliteta vazduha („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 28/13),
9. Uredba o uslovima za monitoring kvaliteta vazduha („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 28/13),
10. Pravilnik o kategorijama otpada sa katalogom („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 39/05),
11. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije u vazduh iz postrojenja za sagorijevanje (Službeni glasnik RS broj: 39/05),
12. Pravilnik o dozvoljenim granicama inteziteta zvuka i šuma (Službeni list SR bih broj 46/89),
13. Pravilnik o postrojenjima koja mogu biti izgrašđena i puštena u rad samo ukoliko imaju ekološku dozvolu. („Službeni glasnik Republike Srpske“ br. 124/12),
14. Pravilnik o projektima za koje se sprovodi procjena uticaja na životnu sredinu i kriterijumima za odlučivanje o potrebi sprovođenja i obimu procjene uticja na životnu sredinu. („Službeni glasnik Republike Srpske“ br. 124/12),
15. Pravilnik o ograničenju emisije u vazduh iz postrojenja za spaljivanje biomase („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 85/05),
16. Pravilnikom o uslovima ispuštanja otpadnih voda u površinske tokove („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 44/01),
17. Pravilniku o izgradnji održavanju septičkih jama u gradovima i naseljima gdje nema javne kanalizacije („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj br. 68/2001),
18. Pravilnikom o načinu i metodama određivanja stepena zagađenosti otpadnih voda kao osnovice za utvrđivanje vodoprivredne naknade („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 44/01),
19. Uredba o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 42/01).
20. Zakon o zaštiti od nejonizujućih zračenja ("Službeni glasnik Republike Srpske", br. 2/05)
21. Pravilnik o izvorima nejonizujućih zračenja od posebnog interesa („Službeni glasnik Republike Srpske“, br. 112/05)
22. Pravilnik o zaštiti od elektromagnetskih polja („Službeni glasnik Republike Srpske“, br. 112/05 i 40/07)

Za ovu strateško procjenu su korištene sljedeće direktive EU:

1. Directive 2001/42/EC of the European Parliament and of the Council of 27 June 2001 on the Assessment of the Effects of Certain Plans and Programmes on the Environment - Direktiva 2001/42/EZ Evropskog parlamenta i Saveta o strateškoj proceni uticaja određenih planova i programa na životnu sredinu;
2. Directive 85/337/EEC on the Assessment of the Effects of Certain Public and Private Projects on the Environment - Direktiva 85/337/EEZ Saveta, o procjeni uticaja na životnu sredinu, sa poslednjom izmenom izvršenom Direktivom 2009/31/EZ;
3. Directive 2003/35/EC of the European Parliament and of the Council of 26 May 2003 providing for public participation in respect of the drawing up of certain plans and programmes relating to the environment and amending with regard to public participation and access to justice Council Directives

Energetski aspekt primene međuproizvoda prerade šećerne repe u fermentativnim procesima

Energy consumption in application of intermediate products of sugar beet processing in fermentative processes

Rada Jevtić-Mučibabić, Zoltan Zavargo*, Nebojša Ilić, Bojana Filipčev, Olivera Šimurina, Jasmina Živković, Tatjana Kuljanin*

Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Republika Srbija
*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Republika Srbija

University of Novi Sad, Institute of Food Technology in Novi Sad, The Republic of Serbia
**University of Novi Sad, Faculty of Technology, The Republic of Serbia*

Abstract

In traditional processing of sugar beet, the main task is production of the maximum quantity of white sugar with satisfactory quality and adequate quantities of molasses as by-product. The current market situation requires finding a potential alternative use of sugar beet and its processing intermediates. In this context, the fact that the intermediate products in sugar beet processing contain fermentable sugars, which can be directly used for fermentative processes without any additional modifications, makes them very suitable raw material for this industry. Main criterion for the quality of intermediate products is their chemical composition, which depends on the quality of sugar beet and technological conditions of processing. Of great importance, besides quality, is that the process is defined and justified from technical, ecological and economic aspects.

As main objective of our research we have carried out analysis of heat consumption in application of intermediate products of sugar beet in fermentative processes.

Key words: *heat energy, sugar beet processing, fermentative processes, raw juice*

Izvod

Tradicionalna prerade šećerne repe, kao glavni zadatak ima proizvodnju maksimalne količine belog šećera zadovoljavajućeg kvaliteta i odgovarajuće količine melase, kao nusprodukta. Aktuelna situacija tržišta zahteva iznalaženje alternativnih potencijala upotrebe šećerne repe i međuproizvoda njene prerade. U ovom kontekstu, činjenica da međufazni produkti prerade šećerne repe sadrže fermentabilne šećere, koji se mogu direktno koristiti za fermentativne procese bez bilo kakve dodatne modifikacije, čini ih veoma pogodnim sirovinama za ovu industriju. Merilo kvaliteta međufaznih produkata je hemijski sastav, uslovljen kvalitetom šećerne repe i tehnološkim uslovima prerade. Od izuzetne važnosti, pored kvaliteta, je da proces bude definisan i opravdan kako sa tehnološkog, tako i sa ekološkog i ekonomskog aspekta.

U okviru istraživanja izvršena je anliza potrošnje toplotne energije pri primeni međufaznih produkata prerade šećerne repe u fermentativnim procesima.

Ključne reči: *ekstrakcioni sok, retki sok, toplotna energija*

Introduction

A growing trend in demand and the need for energy is a result of demographic expansion, technological and economic development of mankind. At the same time, it is evident that traditional fossil fuels are limited, and that their use cause significant adverse environmental effects that are reflected primarily in increased emissions of carbon dioxide in the well known greenhouse effect. All this has led the world community to undertake specific, decisive steps to make plans for

sustainable development, which include an increase in energy efficiency, the rational use of energy resources, finding alternative, renewable and environmentally safer energy sources [1,2,3].

Alternative energy resources are biomass based biofuels, including bioethanol which has a special place as a renewable and environmentally suitable biofuel intended as a substitution for motor gasoline [4].

In previous years world and national scientific community have directed their research to the production of bioethanol from traditional starch raw materials and molasses. Only in recent years attention of the world scientific community is focused on the production of bioethanol from intermediate products of sugar beet processing (Figure 1) [5].

Intermediate products of sugar beet, compared to cereals, (and all other sources of carbohydrates) are very suitable raw material for bioethanol production, from both a technical and economical point of view. The reason for this lies in the fact that the intermediate products of sugar beet processing contain fermentable sugars, which can be directly used for fermentation without any additional modifications [6,7].

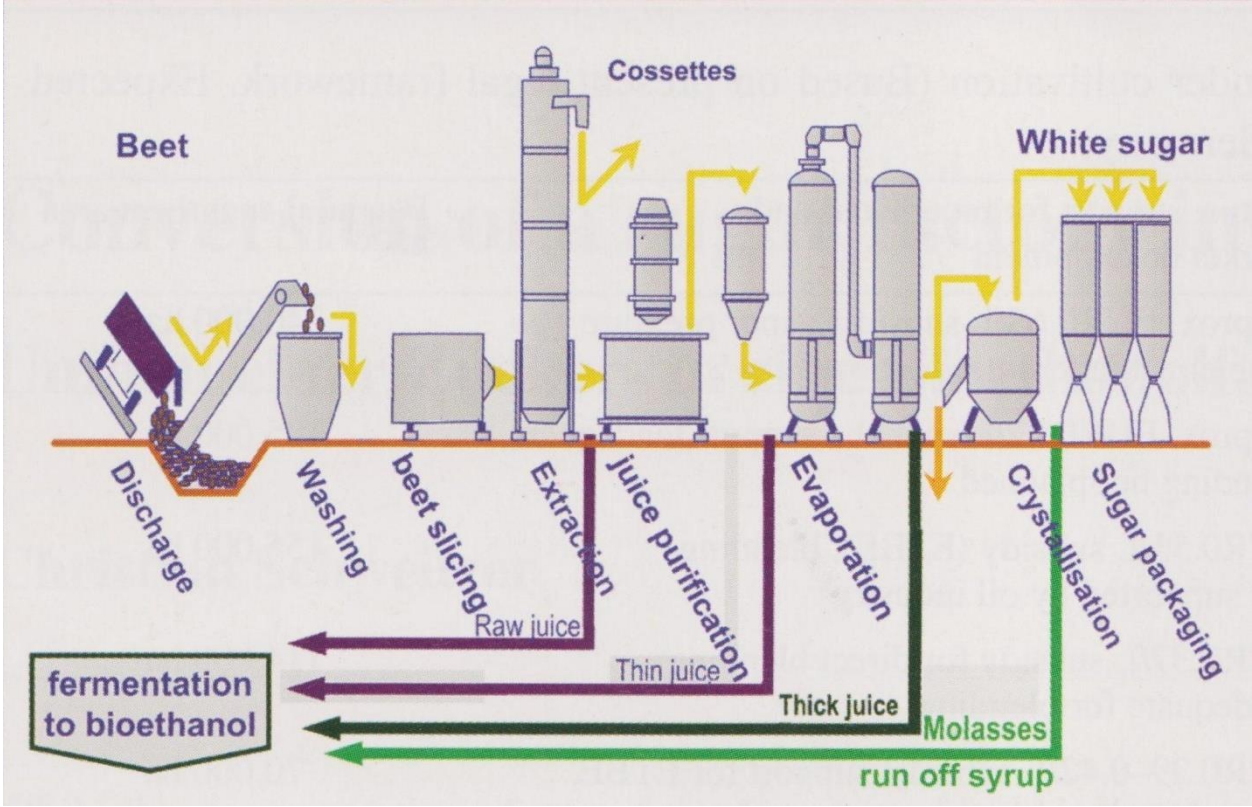


Figure 1. The flow of intermediate products from the sugar factory into bioethanol factory [5]

Energy consumption in sugar factories depends on the individual consumption of each stage of production and efficiency of energy transformation. The most energy demanding processes are extraction, juice cleaning, evaporation and crystallization. Evaporation station connects the part of the plant characterized by low concentrations of the juice with crystallization of sugar from the concentrated syrup. Initial and final concentration of juice in evaporation station determines the amount of steam that can be used for heating individual steps in the sugar production process [8,9,10,11].

The goal of our research has been to examine the possibilities of bioethanol production from intermediate products of sugar beet, in terms of defining the process with minimal power consumption.

Material and methods

This research has included analysis of the energy consumption by applying raw and thin juice, obtained in the processing of sugar beet for bioethanol production.

Two basic objectives of the process of evaporation are that thin juice concentrates optimal dry matter content and to provide sufficient heat to the other receivers in the process of sugar production (extraction, juice cleaning and crystallization) and to heat the juice to the optimal temperature in these stages.

In modern sugar industry, with the aim of rational consumption of thermal energy, there is application of the principle of multiple-use steam, resulting in manifold decrease in mass of needed heating fluid. Work of the evaporation station based on the principle of multi evaporation consists of several evaporation apparatus (effect) through which gradually implements thin juice that is evaporated and from the last effect comes out sufficiently concentrated thick juice. Steam energy is the only energy that is fed into evaporation station. In the first effect of evaporation station the technological steam is introduced from the industrial steam turbine, whose condensation produces the thermal energy used to evaporate thin juice. The steam produced by evaporation of a thin juice in the first effect part is used to heat the second effect (which has less pressure than in the first effect), and partly for the purposes of the process. This process takes place, and in the coming evaporation effects.

Figure 2 shows an example of five-effect evaporation station with the flow of juice, steam and condensate.

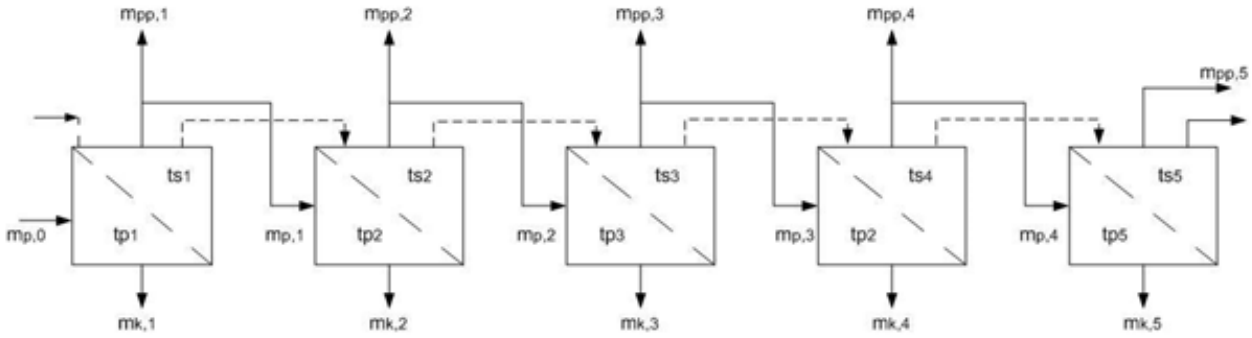


Figure2. Schematic presentation of five-step evaporation station

$m_{p,0}$ return steam from the turbine

$m_{p,1...4}$ part of vapor, formed by evaporating the juice in 1 ... 4 evaporation effect, and which goes in the following evaporation effect as an energy source

$m_{pp,1...4}$ part of vapor, formed by evaporating the juice in 1 ... 4 evaporation station and that goes to receivers in the process as an energy source

$m_{k,1...5}$ mass of condensated vapor from 1 ... 5 evaporation effect

$t_{s,1...5}$ juice temperature in evaporation effect 1 ... 5 (juice space)

$t_{p,1...5}$ steam temperature in evaporation effect 1 ... 5 (steam space)

Heat balance

For each evaporation effect it could be written the following heat balance:

$$\boldsymbol{Q_{p,i} = Q_{s,i}} \quad (1)$$

That is, the thermal energy created by condensing steam, $\boldsymbol{Q_{p,i}}$ and that transfers to the evaporating juice, $\boldsymbol{Q_{s,i}}$.

Keeping this in mind it can be written:

$$(m_{p,i-1} + m_{pk,j})\, r_{p,i} = m_{u,i}\, r_{s,i} \quad (2)$$

where:

$m_{p,i-1} + m_{pk,j}$ total mass of vapor that enters the evaporation effect ***i***

$r_{p,i}$ the latent heat of steam, which enters the evaporation effect ***i***

$m_{u,i}$ mass of vapor formed by evaporation of the juice in the evaporation effect ***i***

$r_{s,i}$ latent heat of steam resulting from juice evaporated in evaporation effect ***i***

Material balances

The weight of the steam generated from juice evaporation leaves partially as a steam to the following evaporation effect and partially to the receivers in the process. Given the fact that there is a possibility of using steam resulted from the expansion of condensate, mass balance is:

$$m_{u,i} = m_{p,i} + m_{pp,i} - m_{pk,j} - m_{pk,k} \quad (3)$$

The mass balance for the juice:

$$m_{s,i-1} = m_{s,i} + m_{u,i} \quad (4)$$

where:

$m_{s,i-1}$ the weight of the juice that enters the evaporation effect ***i***

$m_{s,i}$ the weight of the juice which, after evaporation levaes from the evaporation effect ***i***

The mass balance for the steam that enters the evaporation effect is:

$$m_{k,i} = m_{p,i-1} + m_{pk,j} \quad (5)$$

Results and discussion

Figure 3 shows the consumption of steam, $m'_{p,0}$ in the function of raw juice share used for the production of bioethanol.

The required amount of steam can be obtained from the heat balance for the first evaporation effect:

$$m'_{p,0}\, r_{p,0} = m'_{u,1}\, r_{s,1} \quad (6)$$

where the required amount of steam:

$$m'_{p,0} = m'_{u,1}\, (r_{s,1}/r_{p,0}) \quad (7)$$

ie, taking into account the equation (2) we get:

$$m'_{p,0} = x m_{p,0} \quad (8)$$

The calculation should be made for all effects of evaporation station because it is necessary to find the missing amount of steam for receivers.

The missing mass of steam can be found from the heat balance:

$$\Delta m'_{k,1} h_{p,1} = \Sigma \Delta m'_{pp,i}\, h_{p,i} \quad (9)$$

where are they:

$\Delta m'_{k,1}$ required mass of the condensate from the first condensing vessel

$h_{p,1}$ steam enthalpy resulting from expansion of the condensate from the first condensing vessel

$\Delta m'_{pp,i}$ missing steam for receivers from Steam station ***i***

$h_{p,i}$ the enthalpy of steam from Steam station ***i***

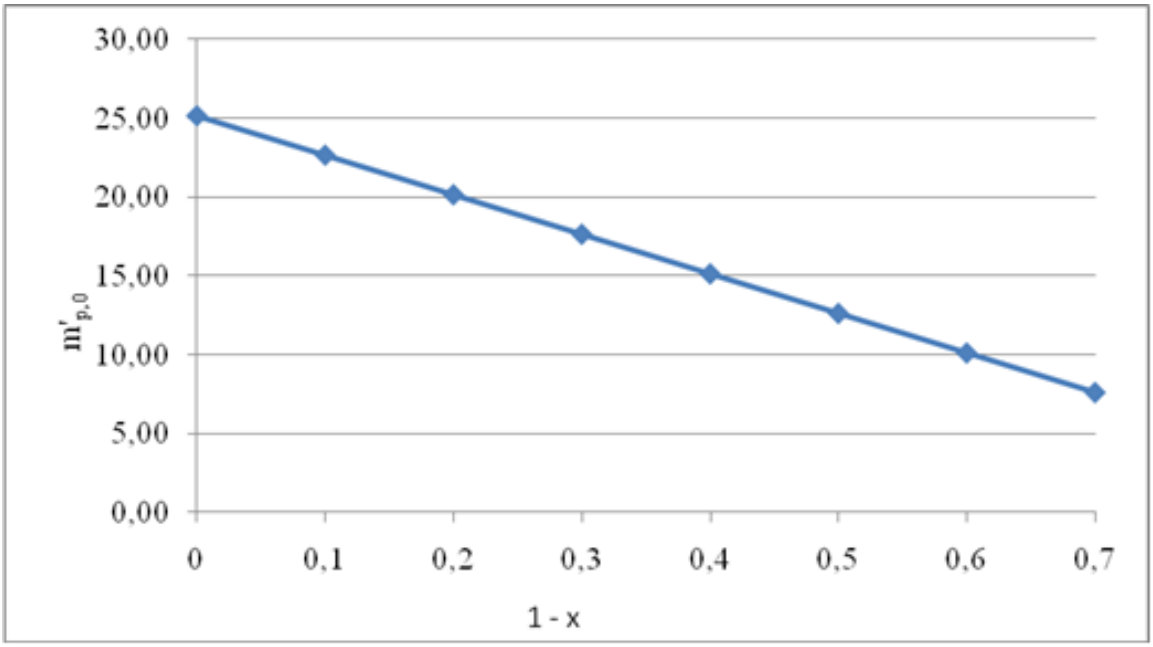


Figure 3. Steam consumption depending on the share of raw juice used for the production of bioethanol ($m'_{p,0}$ - mass of steam required for the combined production of bioethanol and sugar; 1-x - the share of raw juice taken for the production of bioethanol)

After the expansion of part of condensate from the condensation vessel 1, the newly made steam from condensation transfers heat energy to the receivers. Thus the resulting condensate has a lower temperature than the first condensate container. From the heat balance it can be determined how much less heat is returned to the turbine:

$$\Delta m'_{k,1} h_{k,1} - \Delta m'_{k,1} h_{kpk,1} = \Delta m'_{kk,1} h_{kpk,1} \quad (10)$$

In the above equation, $h_{kpk,1}$ represents the enthalpy of condensate resulted from the condensation of expanding vapor from the first condensing vessel. From the above equation it can be calculated a real small amount of condensate that is returned to the turbine, $\Delta m'_{kk,1}$. With this in mind the calculated amount of steam for the process should be adjusted.

The calculation process is the same as in the previous case, when using the thin juice for bioethanol production. It should be kept in mind that in this case the entire raw juice is going through a phase of cleaning. This means that there will be an increased need for heating energy from evaporation station in relation to the previous case.

Figure 4. shows the steam consumption in function of thin juice share used for the production of bioethanol. The figure shows the slight increase in the required amount of steam compared to the previous case.

Figure 5 shows the percentage of greater need for steam when using a thin juice for bioethanol production as compared to a process in which a portion of raw juice used for the production of bioethanol.

It is important to note that in this case, in the cleaning process, there is more lime use because the entire amount of extraction of juice passes through the cleaning process.

Bearing in mind that in this case the increased steam consumption for receivers than in the previous case it is interesting to see how growing demand for steam is, the greater share of thin juice that goes to the production of bioethanol.

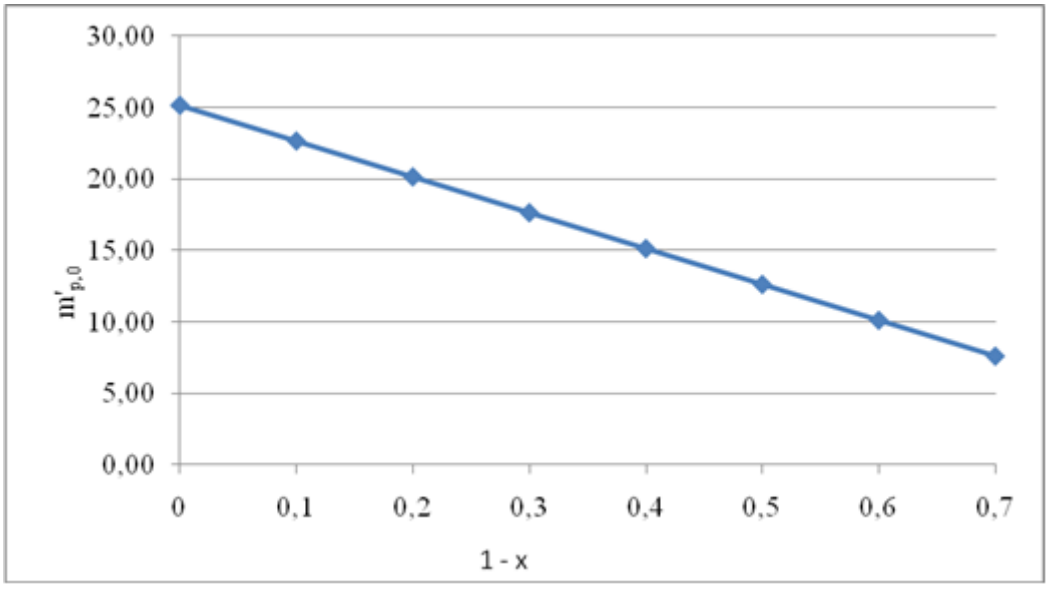


Figure 4. Steam consumption depending on the amount of thin juice used for the production of bioethanol ($m'_{p,0}$ - mass of steam required for the combined production of bioethanol and sugar; 1-x - share of thin juice taken for the production of bioethanol)

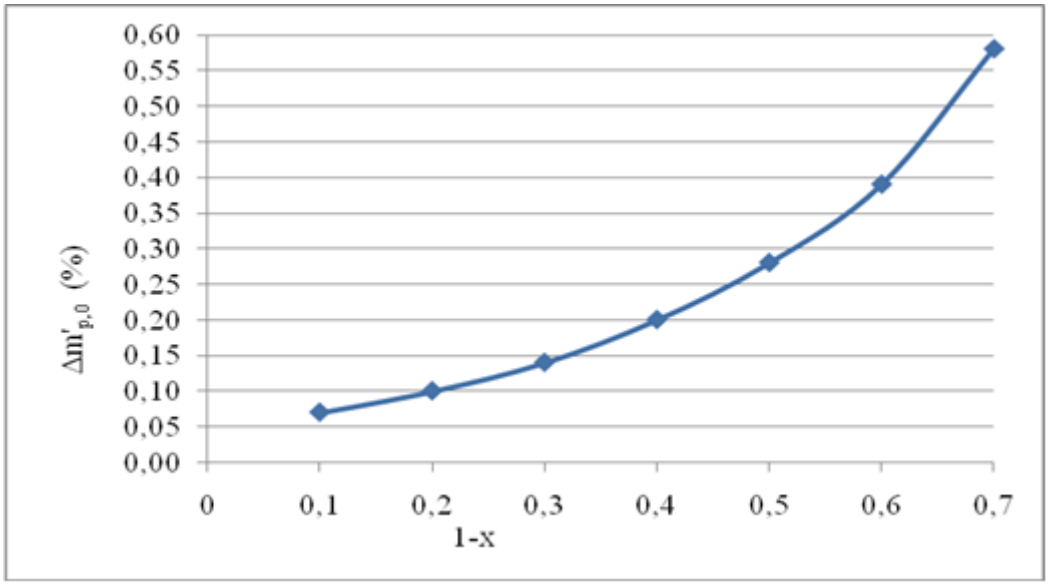


Figure 5. Increase consumption of steam ($\Delta m'_{p,0}$) by using part of a thin juice (1-x) with respect to the process of using of raw juice for bioethanol production

Conclusion

Minimum energy consumption is a process in which raw juice is used to produce bioethanol. Although the difference in the consumption of thermal energy in obtaining bioethanol from thin juice compared to the thermal energy required for obtaining bioethanol from raw juice is below 1%, we should bear in mind the increased costs of cleaning treatment.

The decisive factor in deciding whether to produce bioethanol from sugar beet or intermediate products of its processing must be economic and energy parameters.

Acknowledgement: *The authors gratefully acknowledge the financial support from the Ministry of Education, Science and Technological Development of The Republic of Serbia (Project III46005 and TR 31055, 2011-2016)*

References

1. Berg C., World fuel ethanol analysis and outlook. The online distillery network for distilleries & fuel ethanol plants worldwide, 2004 (available at: http://www.distill.com/World-Fuel-Ethanol-A&O-2004.html).
2. Hammond G.P., Kallu S., McManus M.C., Development of biofuels for the UK automotive market, Applied Energy 2008, 85, 506-515
3. Walter A., Rosillo-Calle F., Dolzan P., Piacente E., Borges da Cunha K., Perspectives on fuel ethanol consumption and trade, Biomass and Bioenergy 2008, 32, 730-748
4. Balat M., Balat H., Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel, Applied Energy 2009, 86, 2273-2282
5. Schweitzer C., Conversion of sugar factory into a bioethanol plant, Zuckerindustrie 2006, 131 (3) 186-189
6. Hinková A., Bubník Z., Sugar beet as a Raw Material for Bioethanol Production, Czech Journal of Food Science 2001, 19 (6) 224-234
7. Leiper K., Schlee C., Tebble I., Stewart G., The fermentation of beet sugar syrup to produce bioethanol, Journal of the Institute of Brewing 2006, 112 (2) 122-133
8. Šušić S., Petrov S., Kukić G., Sinobad V., Perunović P., Koronsovac B., Bašić Đ., Osnovi tehnologije šećera 1994, Industrija šećera SR Jugoslavija „Jugošećer“, Beograd
9. Baloh T., Wittwer E., Energy Manual for Sugar Factories, 2nd edition, 1995, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin
10. Zavargo Z., Jokić A., Prodanić B., Grbić J., Jevtić-Mučibabić R., Performance of falling film plate evaporators in reconstructed multiple-effect evaporation station in sugar factory, Thermal Science 2006, 10 (4) 55-61.
11. Zavargo Z., Jokić A., Prodanić B., Grbić J., Jevtić-Mučibabić R., Optimizacija tehnološkog procesa proizvodnje u cilju smanjenja potrošnje toplotne energije u fabrici šećera „Donji Srem“ Pećinci, 13. Simpozijum termičara Srbije 2007, Sokobanja

Ekstrakt žalfije kao inhibitor korozije bakra u 3% NaCl

Sage extract as inhibitor of copper corrosion in 3% NaCl

M. G. Riđošić, M. V. Tomić, R. Fuchs-Godec*, M. M. Pavlović**, M. G. Pavlović, V. M. Mićić

University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska
**University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Slovenia*
***University of Belgrade, ICTM - Center of Materials and Metallurgy, Belgrade, Serbia*
e-mail: marija.r1504@gmail.com

Izvod
Zbog sve veće brige stručne i naučne javnosti o zaštiti životne sredine došlo je do upotrebe ekološki prihvatljivih inhibitora za zaštitu metala od korozije. U ovom radu izvršeno je ispitivanje zaštite bakra obradom korozione sredine primenom različitih koncentracija ekstrakta žalfije 0.5g/dm^3,1 g/dm^3 i 1.5g/dm^3, kao zelenog inhibitora, u rastvoru 3% NaCl. Merenja su izvedena gravimetrijskom metodom i elektrohemijskim metodama (Tafelovom metodom ekstrapolacije i spektroskopijom elektrohemijske impedanse). Najveće dostignute vrednosti zaštitnog faktora ekstrakta žalfije su 60,04% u rastvoru 3%NaCl + 1 g/dm^3 i 53% u rastvoru 3%NaCl + 1,5 g/dm^{3}u vremenskom intervalu od 6 sati. Međutim, isti rastvori u vremenskom intervalu od 4 i 24 h deluju katalitički na proces korozije bakra, te se ekstrakt žalfije ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra u 3%NaCl. Rezultati dobijeni spektroskopijom elektrohemijske impedanse i rezultati dobijeni sa snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama potvrđuju rezultate dobijene gravimetrijskom metodom, te se mogu preporučiti kao vrlo pouzdane metode za brza koroziona ispitivanja.

***Ključne reči**: ekstrakt žalfije, bakar, zeleni inhibitor, korozija, zaštitni faktor, polarizacioni dijagrami*

Abstract
Due to the increasing concern of experts and scientists on environmental protection use of environmentally friendly corrosion inhibitors for metal protection gains more interest. In this paper, research on copper protection by processing corrosive environment while applying different concentrations of sage extract of 0.5g/dm^3,1 g/dm^3 i 1.5g/dm^{3}as green inhibitor in 3% NaCl solution was performed. Measurements were carried out by gravimetric method and electrochemical methods (Tafel extrapolation method and electrochemical impedance spectroscopy). The greatest protective values of sage extract of 60,04% were reached in 3%NaCl + 1 g/dm^{3}solution and 53% 3%NaCl + 1,5 g/dm^{3}solution in 6 hours interval. However, the same solutions act catalytically on copper corrosion process during time interval from 4 to 24 hours, that is why sage extract can not be recommended as inhibitor of copper corrosion in 3%NaCl.
The results obtained by electrochemical impedance spectroscopy and recorded Tafel polarization diagrams, confirm results attained by gravimetric method, thus can be recommended as very reliable methods for quick *corrosion tests*

***Keywords**: sage extract, copper, green inhibitor, corrosion, protection factor, polarization diagrams*

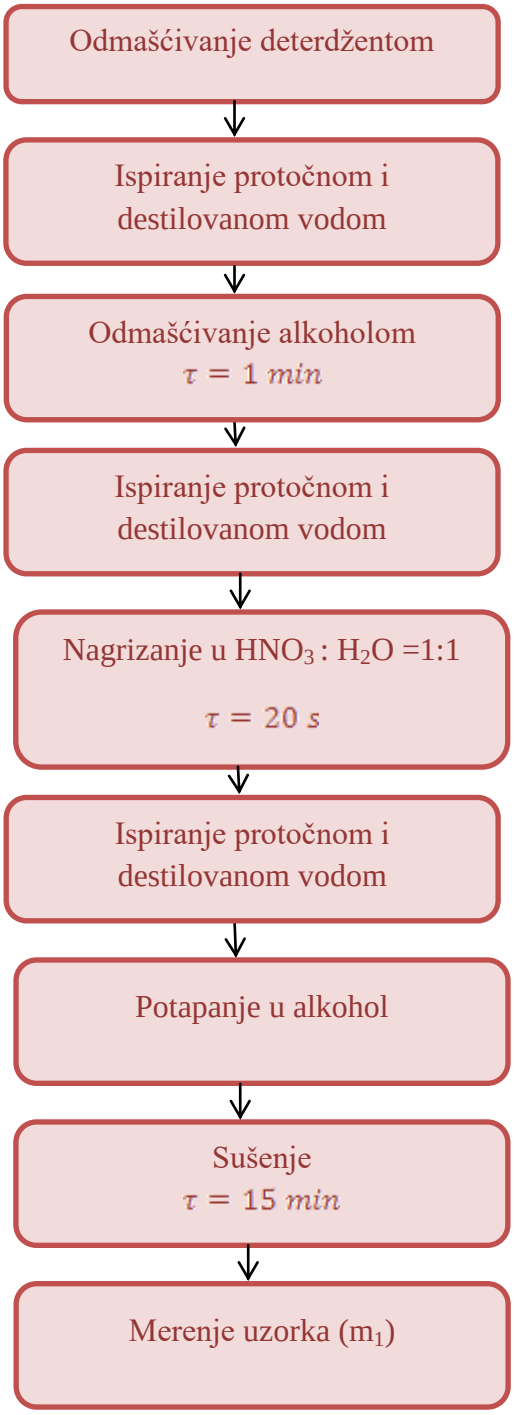
Uvod

Zbog velikog značaja u industriji i njegove široke primene, bakar je predmet brojnih istraživanja još od 1920. godine. Bakar i njegove legure imaju široku primenu u pomorskim uslovima zbog svoje korozione otpornosti, mehaničke obradivosti, odlične električne i termičke provodljivosti i zbog

nemogućnosti prijanjanja živih organizama na njegovu površinu, jer su kupri joni izuzetno toksični [1,2].
Korozija konstrukcionih materijala, sirovina, proizvoda ili poluproizvoda na svetskom nivou spada u jedan od glavnih materijalnih gubitaka, pa samim tim predstavlja jedan od važnih faktora svetske krize materijala i energije. Šteta usled korozije materijala iznosi u proseku oko 4,5% bruto nacionalnog dohotka. Po najnovijim procenama ukupne korozione štete tokom 2013. godine u SAD-u premašile su prvi put u istoriji bilijardu dolara. Razumljivo je stoga veliko interesovanje i zalaganje da se stepen korozije konstrukcionih materijala smanji na što moguću manju meru [3,4].
Mogućnost prevencije korozije bakra privukla je veliki broj istraživača tako da je do danas ispitan veliki broj mogućih inhibitora. Među njima su i neorganski inhibitori, ali mnogo su brojnija organska jedinjenja i njihovi derivati, kao što su jedinjenja iz grupe azola, amini, aminokiseline i mnoga druga. Prema mehanizmu delovanja na proces korozije inhibitori se dele na anodne, katodne i mešovite. Primećeno je da prisustvo heteroatomakao što su azot, sumpor, fosfor u molekulu organskog jedinjenja poboljšava njegovo dejstvo kao inhibitora korozije bakra. To se objašnjava prisustvom nepopunjenih d orbitala u atomu Cu, koji sa atomima koji imaju mogućnost da daju elektrone, gradi koordinativne veze [4-11].
Sve je veći problem toksičnost, biorazgradljivost i bioakumulacija inhibitora korozije koji se ispuštaju u okolinu. Danas se veliki napori ulažu da se industrija pomiri sa okolinom, odnosno da se razmišlja ekološki i smanji zagađenje životne sredine. Zbog toga ekološki propisi postaju sve strožiji. Ublažavanje uticaja korozije na okolinu važan je korak u očuvanju životne sredine. Posebno se ističu metode zaštite od korozije prihvatljive za okolinu, a to su upotreba ekonomičnih i okolini prijateljskih inhibitora korozije, odnosno tzv. zelinih inhibitora. Zeleni inhibitori podrazumevaju supstance koje ne deluju štetno na životnu sredinu i živi svet, a štite metal od korozije. To je dovelo do ideje da se ispituju mogućnosti korišćenja tinktura i ekstrakta lekovitih biljki kao mogućih zelenih inhibitora [12-20].
Cilj ovog rada je bio da se ispita koroziona postojanost bakra, kao veoma bitnog konstrukcionog metala, u neinhibiranim i inhibiranim rastvorima 3% NaCl-u zavisnosti od vremena. Obrada korozione sredine vršena je različitim koncentracijama ekstrakta žalfije, kao zelenog inhibitora korozije. Uticaj ekstrakta žalfije na brzinu procesa korozije ispitivan je gravimetrijskom metodom i elektrohemijskim metodama (spektroskopijom elektrohemijske impedanse i Tafelovom metodom ekstrapolacije).

Eksperimentalni deo

U eksperimentalnom radu korišteni su uzorci od bakra nepoznatog sastava, dimenzija (50x30x1)mm. Ispitivano je inhibitorsko dejstvo ekstrakta žalfije na korozioni proces uzoraka bakra gravimetrijskom i elektrohemijskom metodom u rastvoru 3%NaCl. Svi uzorci su podvrgnuti hemijskoj pripremi, a potom je izvršeno ispitivanje brzine korozije u neinhibiranim i inhibiranim rastvorima. Svi eksperimenti su vršeni u zatvorenom prostoru i na sobnoj temperaturi.
Pločice od bakra su pre potapanja u korozione rastvore, pripremane na identičan način prikazan na slici 1. Sa slike se vidi da je prva operacija u nizu odmašćivanje deterdžentom. Posle odmašćivanja deterdžentom uzorci su ispirani protočnom i destilovanom vodom i potapani u pripremljen rastvor za nagrizanje u vremenu od 20 sekundi. Uzorci su ponovo ispirani protočnom i destilovanom vodom i potapani u 96% alkohol, a zatim sušeni ventilatorskom grejalicom u trajanju od 15 minuta, nakon čega je merena početna masa uzorka (m_1).
Nakon merenja početne mase uzorci su potapani u pripremljene inhibirane i neinhibirane rastvore u vremenskom intervalu od 2, 4, 6 i 24 časa. Nakon vađenja uzoraka iz rastvora vršeno je ispiranje u protočnoj i destilovanoj vodi i sušenje uzoraka ventilatorskom grejalicom 15 minuta. Nakon sušenja vršeno je merenje uzoraka i dobijana je konačna masa m_2. Na osnovu početne i krajnje mase dobijeni su rezultati gravimetrijskog merenja.



Slika 1.Tehnološka šema pripreme uzoraka bakra

Elektrohemijska merenja vršena su pomoću potenciostata/galvanostata/ ZRA Gamry Series GTM 750, a pločice su pripremane takođe prema šemi prikazanoj na slici 1. Snimani su Tafelovi polarizacioni dijagrami i spektroskopija elektrohemijske impedanse (SEI). Za sva elektrohemijska merenja površina radne elektrode bakra bila je S=1 cm^2.

Ekstrakt žalfije je dobijen procesom ekstrakcije samlevene žalfije u 96%-tnom etil alkoholu. Dobijeni ekstrakt (preračunato na suvu materiju) dodavan je u 3% NaCl u različitim koncentracijama i na taj način pripremljeni su sledeći rastvori za ispitivanje korozije bakra: *rastvor*

1 (NaCl 3%) , *rastvor 2. (*NaCl 3% + 0,5 g/dm^3 žalfije) , *rastvor 3. (*NaCl 3% + 1,0 g/dm^3 žalfije) i *rastvor 4. (*NaCl 3% + 1,5g/dm^3 žalfije).
Na osnovu gubitka mase uzoraka bakra za vreme provedeno u pripremljenim rastvorima računati su negativni maseni pokazatelji korozije K_m^-, dubinski pokazatelj korozije π, stepen efikasnosti (stepen zaštite inhibitora) z . Takođe, za sve uzorke računate su i srednje vrednosti $\bar{K}_m$, $\bar{\pi}$,$\bar{z}$.

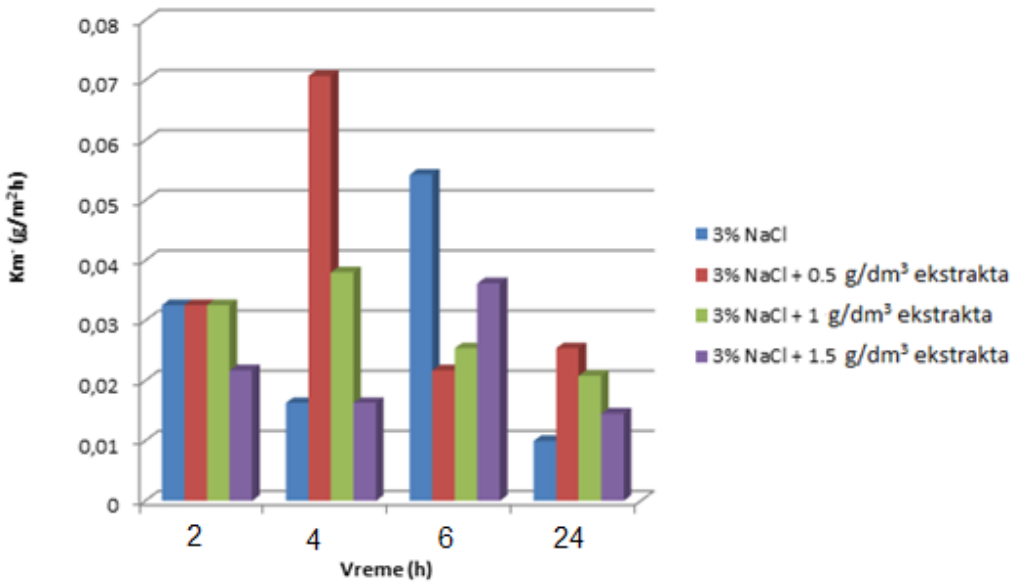
Rezultati i diskusija

U tabeli 1. prikazane su vrednosti pokazatelja korozije bakra u rastvorima 1-4.

Tabela 1. Vrednosti pokazatelja korozije bakra u rastvorima 1-4

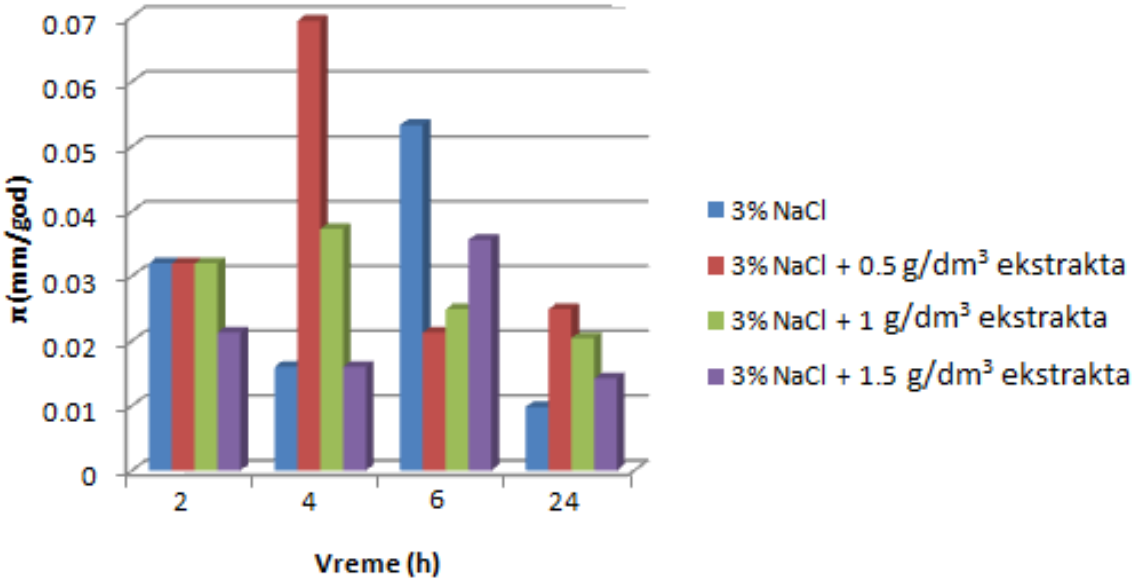
Pokazatelji korozije	Rastvor 1 3% NaCl bez inhibitora				Rastvor 2 3% NaCl +0,5g/dm^3 ekstrakta žalfije				Rastvor 3 3% NaCl +1g/dm^3 ekstrakta žalfije				Rastvor 4 3% NaCl +1,5g/ ekstrakta žalfije			
τ(h)	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
Δm(g)	0.0003	0.0003	0.0015	0.0011	0.0003	0.0013	0.0006	0.0028	0.0003	0.0007	0.0007	0.0023	0.0002	0.0003	0.001	0.0016
K_m^- (g/m^{2}h)	0.0326	0.0163	0.0543	0.00996	0.0326	0.0707	0.0217	0.0254	0.0326	0.0380	0.0254	0.0208	0.0217	0.0163	0.0362	0.0145
$\bar{K}_m$ (g/m^{2}h)	0.0283				0.0376				0.0292				0.0222			
z(%)	0	0	0	0	0	-333.74	60.04	-155	0	-133.13	53.22	-108.83	33.44	0	33.33	-45.58
$\bar{z}$ (%)	0				-142.9				-62.91				7.063			
π(mm/god)	0.0320	0.016	0.0533	0.0098	0.0320	0.0694	0.0213	0.0249	0.0320	0.0373	0.0249	0.0204	0.0213	0.016	0.0356	0.0142
$\bar{\pi}$ (mm/god)	0.0278				0.0369				0.0287				0.0218			

Na slici 2. dat je prikaz dubinskog pokazatelja korozije bakra u zavisnosti od vremena izlaganja uzoraka korozionoj sredini u rastvorima 1-4.

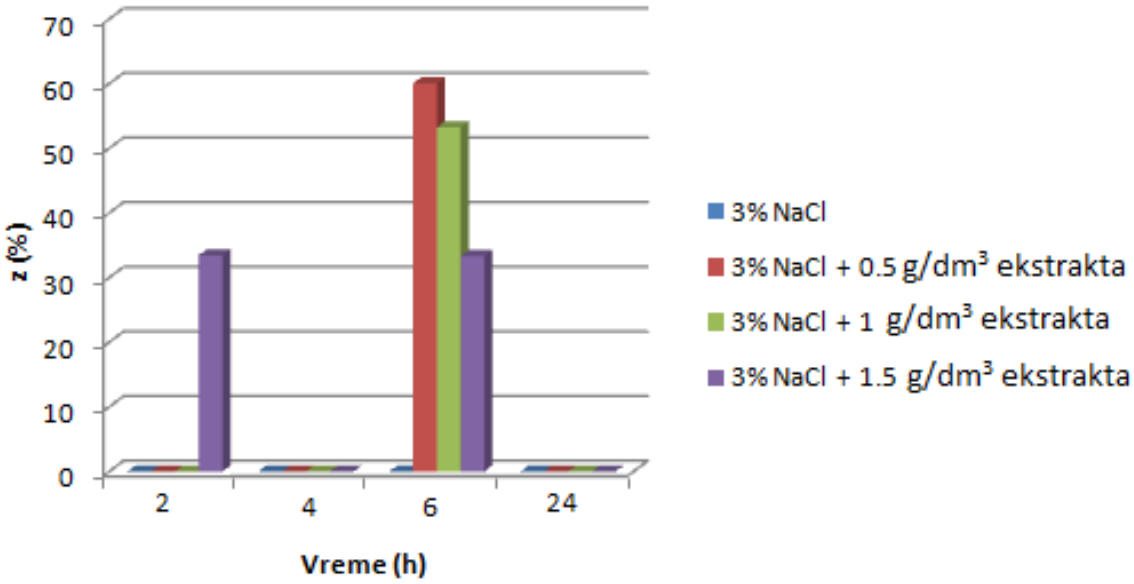


Slika 2. Grafički prikaz vrednosti negativnog masenog pokazatelja korozije bakra u rastvorima 1-4 u zavisnosti od vremena

Sa slike 2. se vidi da je za vreme od 2 sata vrednost negativnog masenog pokazatelja najmanja u rastvoru 4, tj. u rastvoru sa najvećom koncentracijiom žalfije. Nakon 4 sata vrednosti negativnog masenog pokazatelja se smanjuju u rastvoru 1 i 4, dok u rastvorima 2 i 3 rastu. To znači da žalfija u koncentracijama 0,5 g/dm^3 i 1 g/dm^3 pri vremenu od 4 sata deluje katalitički na proces korozije bakra, odnosno ubrzava proces korozije. Nakon 6 sati dolazi do aktiviranja površine metala u rastvorima 1 i 4 i povećanja vrednosti negativnog masenog pokazatelja korozije, a u isto vreme dolazi do smanjenja negativnog masenog pokazatelja korozije u rastvorima 2 i 3. Nakon 24 sata od potapanja bakra dolazi do smanjenja vrednosti negativnog masenog pokazatelja za sve rastvore. To se može objasniti stvaranjem zaštitne opne na površini metala, odnosno njegovom pasivizacijom.
Na slici 3. dat je grafički prikaz dubinskog pokazatelja korozije bakra u zavisnosti od vremena za rastvore 1-4.
Promena dubinskog pokazatelja korozije prati promenu negativnog masenog pokazatelja za sve rastvore i pri svim vremenima ispitivanja. Sa slike 3. se vidi da su najmanje vrednosti dubinskog pokazatelja korozije nakon 24 časa u svim korištenim rastvorima, što ukazuje da je došlo do pasivizacije površine bakra sa vremenom. Srednja vrednost dubinskog pokazatelja korozije za rastvor 1 (3% NaCl) je 0.0278 mm/god, a za rastvor 4, odnosno rastvor sa 1.5 g/dm^3 žalfije je 0.0218 mm/god, što jasno ukazuje da se ne menja značajno. Vrednosti dubinskog pokazatelja korozije za rastvore 2 i 3 sa 0,5 g/dm^3 i 1 g/dm^3 ekstrakta žalfije je veća nego za rastvor 1. To ukazuje da ekstrakt žalfije u datim koncentracijama 0,5 g/dm^3 i 1 g/dm^3 nema inhibitorsko delovanje već katalitičko dejstvo na proces korozije u 3% NaCl.
Na slici 4. dat je grafički prikaz zaštitnog faktora z(%) u zavisnosti od vremena u rastvorima 1-4.
Sa slike 4. se vidi da ekstrakt žalfije u koncentraciji 1,5 g/dm^3 (rastvor 4), ima zaštitni faktor bakra u 3% NaCl za vremena od 2 i 6 časova. Međutim, to zaštitno delovanje je oko 30 %. Isti rastvor nakon 4 i 24 sata ekstrakt žalfije deluje kao aktivator korozije. Najveća dostignuta vrednost zaštitnog faktora je nakon šest sati, 60.04 % u rastvoru 2 i 53% u rastvoru 3. Svi rezultati ukazuju na to da se žalfija ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra u rastvoru 3% NaCl, kao što je to bio slučaj kod čelika [17,21].
Na slici 5. prikazan je Tafelov dijagram zavisnosti potencijala (E) od logaritma jačine struje (logI) u 3% rastvoru NaCl sa različitim koncentracijama ekstrakta žalfije.



Slika 3. Grafički prikaz zavisnosti dubinskog pokazatelja korozije bakra od vremena za rastvore 1-4



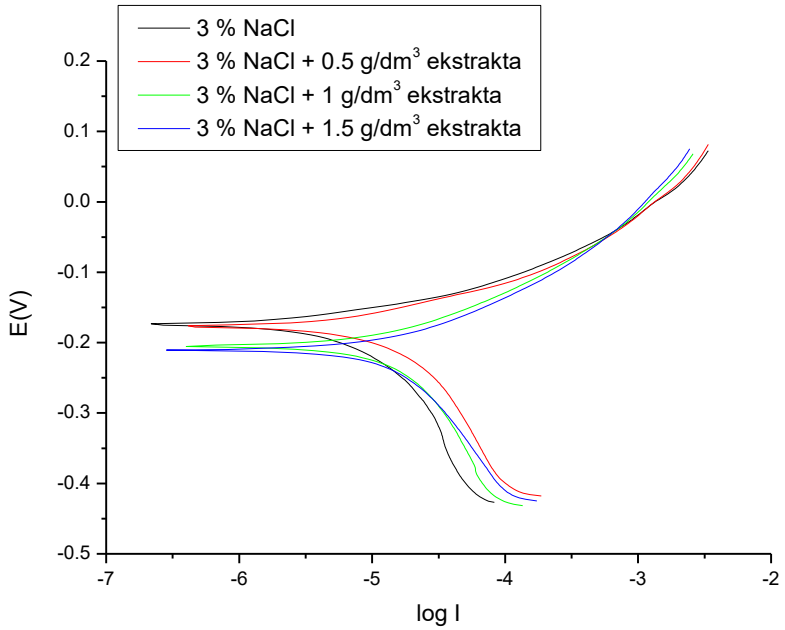
Slika 4. Grafički prikaz zaštitnog faktora u zavisnosti od vremena u rastvorima 1-4

Sa snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama može se videti da se sa promenom koncentracije žalfije dobijaju različiti polarizacioni dijagrami, što ukazuje na uticaj koncentracije žalfije na korozioni proces. Očigledno je sa slike 4. da je veće poklapanje snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama za rastvore 1 i 2, a sa dodatkom žalfije dolazi do pomeranja korozionog potencijala u negativniju oblast.

U tabeli 2. prikazane su softverski izračunate vrednosti korozinog potencijala, struje korozije, dubinskog pokazatelja korozije i vrednosti anodnog i katodnog nagiba β_a i $-\beta_k$.

Iz literature je poznato da se primenjeni inhibitor može klasifikovati kao anodni ili katodni, ako je pomak korozionog potencijala veći od 85 mV u odnosu na korozioni potencijal uzorka u rastvoru bez dodanog inhibitora. To upućuje na činjenicu da se žalfija ponaša kao mešoviti inhibitor s obzirom da se vrednosti korozionog potencijala ne menjaju značajno ni u katodnom ni u anodnom smeru [22]. Kako se vidi iz tabele 2. najmanja brzina struje korozije dobijena je u rastvoru bez

dodatka žalfije (I_{kor} =5,390 μA), što znači da žalfija nema inhibitorsko delovanje u rastvoru natrijum hlorida, jer se dodatkom ekstrakta žalfije povećava vrednost korozione struje od 16,70-19,30 μA. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima koji su dobijeni gravimetrijskom metodom.



Slika 5. Tafelovi polarizacioni dijagrami za bakar u 3% NaCl sa različitim koncentracijama žalfije

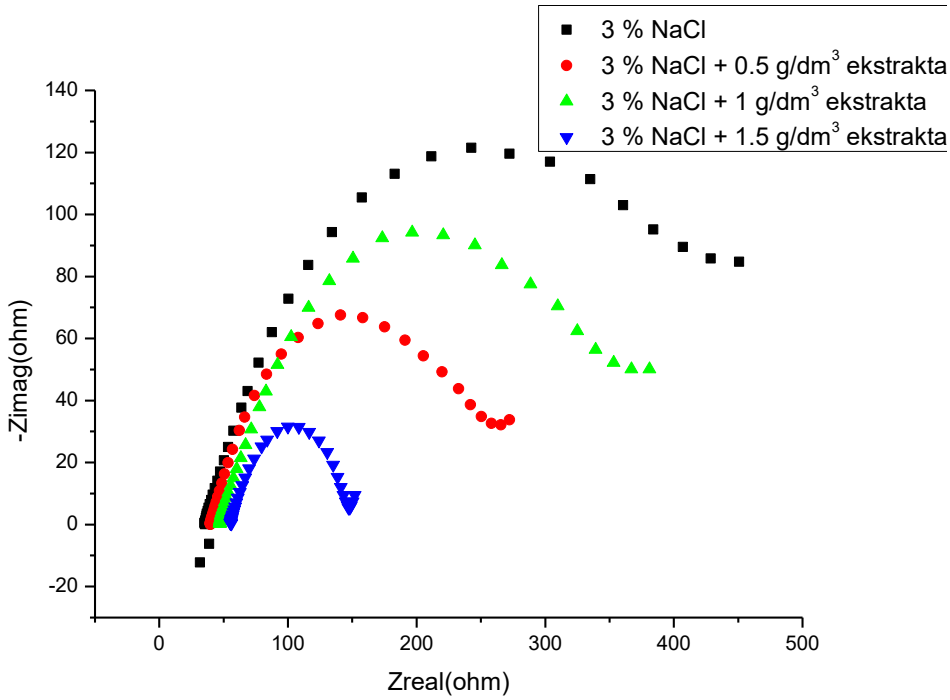
Tabela 2. Softverski izračunate vrednosti korozionog potencijala, struje korozije, dubinskog pokazatelja korozije, anodnog i katodnog nagiba pravca (β_a i $-\beta_k$) sa snimljenih Tafelovih dijagrama za bakar u rastvorima 1-4

Rastvor	**-E_{kor} (mV)**	**I_{kor} (μA)**	**π (mm/god)**	**β_a (mV/dekadi)**	**$-\beta_k$ (mV/dekadi)**
3% NaCl	174.0	5.390	0.055	59.70	165.6
3% NaCl + 0.5 g/dm^3 ekstrakta žalfije	177.0	16.70	0.169	99.40	284.1
3% NaCl + 1 g/dm^3 ekstrakta žalfije	205.0	19.30	0.196	100	341.8
3% NaCl + 1.5 g/dm^3 ekstrakta žalfije	210	18.30	0.187	90.30	285.6

Na slici 6. prikazana je zavisnost $-Z_{imag}$ и Z_{real} (Nyquist-ove krive) snimljene spektroskopijom elektrohemijske impedanse (SEI) u rastvorima 1-4.

Sa slike 6. se vidi da se otpor korozionom procesu smanjuje sa povećanjem koncentracije žalfije u 3% NaCl, što govori o povećanju brzine korozije. Dobijeni rezultati su u skladu sa gravimetrijskim merenjima parametara korozije koji takođe potvrđuju da nema inhibitorskog delovanja ekstrakta žalfije u 3% rastvoru NaCl. To je u skladu i sa rezultatima dobijenim merenjem struje korozije i korozionog potencijala preko Tafelovih polarizacionih dijagrama. To znači da se smanjuje otpor prenosu naelektrisanja u prisustvu žalfije tj. ubrzavaju se oksidacioni procesi. Koroziono bakar je najpostojaniji u rastvoru 1 (3% NaCl), i ekstrakt žalfije ne deluje kao inhibitor korozije na bakru u 3% rastvorima NaCl. To su nedvosmisleno pokazali i rezultati gravimetrijskih i elektrohemijskih

merenja. Ekstrakt žalfije se pokazao kao veoma dobar inhibitor korozije čelika u 3% NaCl [17,21], ali se na osnovu dobijenih rezultata ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra.



Slika 6. Nyquest-ovi dijagrami za bakar u rastvorima 1-4.

Zaključci

Primena inhibitora u praksi podrazumeva da oni imaju lak pristup metalnoj površini, stoga da bi se ispitao efekat zaštite inhibitorima neophodno je pripremu površine matala kvalitetno sprovesti, na adekvatan način u zavisnosti od toga koji metal se koristi. Ekstrakt žalfije u koncentraciji 1,5 g/dm^3 ima zaštitni faktor na bakru u 3% NaCl za vremena od 2 i 6 časova. Međutim, to zaštitno delovanje je oko 30 %, što je nedovoljno. Isti rastvor nakon 4 i 24 sata deluje kao aktivator korozije. Najveća dostignuta vrednost zaštitnog faktora je nakon šest sati, 60.04 % u rastvoru 2 i 53% u rastvoru 3. Svi rezultati ukazuju na to da se žalfija ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra u rastvoru 3% NaCl.

Rezultati elektrohemisjkih merenja u skladu su sa rezultatima koji su dobijeni gravimetrijskim merenjima. Spektroskopija elektrohemijske impedanse i snimljeni Tafelovi dijagrami kao i softverski izračunate vrednosti brzine korozije i struje korozije potvrđuju da se ekstrakt žalfije ne može koristiti kao inhibitor korozije bakra u 3%NaCl. Podudarnost dobijenih rezultata merenja SEI i snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama, kao i podudarnost sa gravimetrijskim merenjima mogu ove metode preporučiti kao veoma efikasne, pouzdane i brze metode za koroziona ispitivanja.

LITERATURA

1. Milošev, I., Pavlinac, J., Hodošček, M., Lesar, A., Amino acids as corrosion inhibitors for copper in acidic medium, *Experimental and theoretical study, Journal Serbian Chemical Society*78 (2013), 2069–2086;
2. Santos, C.I.S., Mendonça M.H., Fonseca, I.T.E., Corrosion of brass in natural and artificialseawater, *Journal of Applied Electrochemistry*36 (2006),1353–1359;
3. Vaštag, Đ., Nakomčić, J., Apostolov, S., Matijević, B., Inhibitorske karakteristike derivata tiazola na koroziju bakra u kiseloj sredini, *Zaštita materijala* 54 (2013), 371-376;
4. Antonijević, M., Petrović, M., Inhibitori korozije bakra, *Zaštita materijala* 48 (2007), 3-20;

5. Pavlović, M.G., Stanojević, D., S. Mladenović, D., *Korozija i zaštita materijala,* Tehnološki fakultet, Zvornik, 2012.
6. Antonijević, M., Pavlović, M.G., Lančnjevac, Č., Mladenović, S., *Korozija i zaštita čelika*, Beograd 1998.
7. Mladenović S., *Korozija materijla*, Izd. TMF Beograd, 1990.
8. Maksimović, M., Mladenović, S., Vučković, I., *Korozija i zaštita,* Tehnička knjiga,Beograd, 1996.
9. Fuchs-Godec, R., Pavlović, M.G., Tomić, M.V., Effect of Temperature on the Corrosion Inhibition of Nonionic Surfactant TRITON-X-405 on Ferritic Stainless Steel in 1.0 M H_2SO_4, *Ind. Eng. Chem. Res.*51(2012)274-284.
10. Fuchs-Godec, R., Pavlović, M.G., Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid, *CorrosionScience*,58(2012)192-201.
11. Fuchs Godec, R., Pavlović, M.G., Tomić, M.V., The inhibitive effect of vitamin-C on the corrosive performance of steel in HCl solutions, Proceedings, *XIV YUCORR,* CD,Tara 2012, 155-161.
12. Sastri, V.S., Green corrosion of inhibitors, teory and practice, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2011.
13. Tomić, M.V., Fuchs Godec, R., Vasiljević, Lj., Pavlović M.G.,Possibility of application of gren inhibitor for the protection of copper, *Zaštita materijala,* 53 (2012) 3.
14. Sangeetha, M., Rajendran, S., Muthumegala, T.S., Krishnaveni, A., Green corrosion inhibitors- An Overview, *Zaštita materijala*,52(2011)1.
15. Radošević,J., Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminija i bakra, *Zaštita materijala*,53(2012) 313-323.
16. Jano, A. "Primjena ekstrahiranih "zelenih" inhibitora pri zaštiti niskolegiranih ugljičnih čelika od korozije." *Kemija u industriji* 61.11-12 (2012): 497-503;
17. Pavlović, M.G., Mlađenović, Lj., Fuch-Godec, R., Tomić, M.V., Mićić, V.M. „ Ekstrakt žalfije kao inhibitor korozije čelika u 3% NaCl“, *XVI Međunarodna konferencija YuCorr*.2014;
18. Radošević, J. “ Environmentally friendly corrosion inhibitors of metals”, *XVI Međunarodna konferencija YuCorr*.2014;
19. Tomić, M.V., Pavlović, M.G., Jotanović, M., Fuchs Godec, R., Protection of copper and its alloys using corrosion inhibitor-literature review, *Quality of Life 1*,(1) 2010, 72-89
20. Tomić, M.V., Pavlović, M.G., Fuchs Godec, R., „Vitamini, kao inhibitori korozije bakra, u kiseloj sredini“, *Drugi međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini,* Knjiga radova, p. 64-68. Bar, 17. do 20. oktobra 2012.
21. Tomić, M., Mićić, V., Mlađenović, Lj., Fuchs-Godec, R., Pavlović, M.G., Vaštag, Đ., „Common Sage Extract as an Inhibitor of Steel Corrosion in 3% NaCl“, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, Volume 3, Issue 6: Page No.1-5, 2014, ISSN (Online):2278-5299
22. Satapathy, A.K., Gunasekeran, G., Sahoo, S.C., Amit, K., Rodrigues, P.V., Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution,*Corrosion Science 51* (2009) 2848-2856

Ispitivanje i sanacija naftovoda na naftovodu JP "Transnafta" Dunav – Novi Sad – Pančevo

Examination and pipe-line recovery of the oil pipeline JP "Transnafta" Dunav – Novi Sad – Pančevo

Željko Krivačević, Dejan Grgić, Saša Stojanović, Aleksandar Pešić

J.P. „Transnafta" – Pančevo, Srbija

Izvod

U ovom radu ispitivano je stanje naftovoda i stanje katodne zaštite i kvaliteta izolacione obloge naftovoda na deonicama: DN-01: Dunav – Terminal Novi Sad i DN-02: Terminal Novi Sad – MS Pančevo. Na osnovu dobijenih rezultata urađenog ROSEN-ovog-unutrašnjeg i Geofizičkog-spoljašnjeg snimanja stanja naftovoda duž cele trase sa stvarno izmerenim podacima svih pronađenih oštećenja na terenu, u oba slučaja konstatovano je prisustvo uglavnom tačkaste korozije sa spoljašnje strane naftovoda.

Na osnovu snimljene veličine stepena oštećenja naftovoda (dubine prodora i površine), izvšena je kategorizacija prioriteta popravke svih većih oštećenja na celom naftovodu.

Ključne reči: *naftovod, izolaciona obloga, tačkasta korozija, katodna zaštita*

Abstract

The aim of this work was examination, check-up and recovery of the pipe-line cathodic protection and isolation linings on sections: DN-01: Dunav – Terminal Novi Sad and DN-02: Terminal Novi Sad – MS Pančevo. Based on the obtained results from ROSEN Company-inner and geophysical-outer recordings of the state of the pipe-line throughout the route with measured data of all damages found on the field, it can be concluded that, in both cases, recorded damages fall into the category of pitting corrosion and mechanical damage on the outer surfaces of examined pipe-line. After damage assessment, priority schedule was decided upon and repairs were performed.

Keywords: pipe-line, isolation linings, pitting corrosion, cathodic protection

1.0 Uvod

JP „Transnafta" Pančevo je javno preduzeće koje se bavi cevovodnim transportom domaće i uvozne sirove nafte. Transport sirove nafte obavlja se deonicom DN-01, od granice sa Republikom Hrvatskom do Terminala Novi Sad i deonicom DN-02, od terminala Novi Sad do Rafinerije nafte Pančevo.

S obzirom da je funkcionalna ispravnost rada ovog magistralnog naftovoda od strateškog značaja, JP" Transnafta" kao transporter ima obavezu da tekućim i investicionim održavanjem i servisiranjem svog cevovodnog sistema, obezbedi redovan i siguran transport sirove nafte do Rafinerija nafte u Republici Srbiji.

Zbog toga, bilo je potrebno da se ceo sistem JP"Transnafte" koji je u funkciji skoro punih 28 godina (počev od decembra 1979. godine), detaljno pregleda i sva uočena oštećenja na naftovodu što pre otklone. Ovakva vrsta intervencije zahtevala je detaljnu pripremu i angažovanje svih mogućih resursa, počev od:

- postojeće projektno-tehničke dokumentacije,
- izvođenje novih kontrolnih snimanja stanja naftovoda (unutrašnje – MFL metodom i spoljašnje- geofizičkim metodama),
- analiziranja i selektovanja dobijenih rezultata,

- pripreme i izvođenja radova na terenu (zavarivanje obujmica i zamena izolacione trake), uz neophodno korištenje raznovrsne merne opreme i softverskih programa,
- korišćenje različite vozne i radne mehanizacije,
- i na kraju najvažnije, angažovanje stučnih službi iz različitog domena
- (geofizičari, mašinski i građevinski inženjeri i tehničari, pravnici, varioci, izolateri, pomoćni radnici, itd.), koji su svoj deo posla uradili savesno i korektno, upotpunosti u skladu sa svim traženim tehničkim uslovima i propisima.

2.0 Lokacija

Trasa naftovoda JP „Transnafta“ sastoji se od dve deonice :

- Deonica DN-01: Dunav – Terminal Novi Sad (dužine cca 63,4 km), prečnika Ø26“sa blok stanicama:
  - Blok stanica Bačko Novo Selo (početak),
  - Blok stanica Rumenka
  - Blok stanica Kisač
  - Terminal Novi Sad (završetak).
- Deonica DN-02: Terminal Novi Sad – MS Pančevo (dužine cca 91 km), prečnika Ø18“sa blok stanicama :
  - Terminal Novi Sad (početak),
  - pet blok stanica, Titel, Knićanin, Čenta, Opovo i Jabuka,
  - Merna stanica (MS) Pančevo (završetak).

Slika 1. – Trasa naftovoda JP “Transnafta“ (Bačko Novo Selo – Novi Sad – Pančevo)

Duž trase naftovoda, tj. na samim blok stanicama(Bačko Novo Selo, Rumenka, Terminal Novi Sad, Titel, Čenta i Jabuka) postavljene su i stanice katodne zaštite.

Trasa naftovoda najvećim delom prolazi preko ravničarskog područja po zemljištu III kategorije. Zbog zasejanih različitih poljoprivrednih kultura na parcelama na kojima su se izvodili radovi (žito, soja, detelina, uljana repica, kukuruz i suncokret), uvek se vodilo računa da se pričini što je moguće manja materijalna šteta. To je podrazumevalo sledeće:

- Obeveštavanje i dogovaranje sa vlasnicima parcela u vezi predstojećih otkopnih radova,
- Ulazak na parcelu pre zasejanog, odnosno posle „skinutog“ useva,
- Usklađivanje radova polaganja HDPE kabla i popravke na istoj parceli,

- Izbor najkraćeg mogućeg prilaza preko pracele do lokacije za otkop,
- Prolaz vozila i mehanizacije istim tragom,
- Posebno odlaganje i vraćanje gornjeg obradivog sloja zemlje na mestu otkopa,
- Poravnavanje terena i njegovo dovođenje u prvobitno stanje.

3.0 Predmet ispitivanja i sanacije

Predmet ovog Elaborata je analiza dobijenih rezultata izvršene popravke na naftovodu JP „Transnafta"-Pančevo na svim lociranim mestima na deonici DN-01 (Dunav-Novi Sad) i deonici DN-02 (Novi Sad-Pančevo).

Sva locirana mesta oštećenja na naftovodu koje je trebalo popraviti na deonicama DN-01 i DN-02, definisana su u Elaboratu o organizaciji gradilišta za tekuće održavanje naftovoda JP"Transnafta" (Dunav- Novi Sad- Pančevo), br.525 od 21.03.2008 godine, na osnovu izvršenih sledećih ispitivanja:

- Ispitivanja stanja nafovoda Ø26" na deonici DN-01 sa inteligentnim magnetnim kracerom (firma ROSEN, Project No. 3-3850-10162, jun 2005. godine);
- Ispitivanja stanja nafovoda Ø18" na deonici DN-02 sa inteligentnim magnetnim kracerom (firma ROSEN, Project No. 3-3851-10267, januar 2008. godine);
- Ispitivanja stanja katodne zaštite i kvaliteta izolacione obloge naftovoda na deonicama
- DN-01 i DN-02 (NIS a.d., NIS-Naftagas, Geofizički institut, br. E.31.27.07 -septembar 2007godine);

Međusobno poredeći, dobijene rezultate urađenog Rosenovog-unutrašnjeg i Geofizičkog-spoljašnjeg snimanja stanja naftovoda duž cele trase sa stvarno izmerenim podacima svih pronađenih oštećenja na terenu, u oba slučaja konstatovano je prisustvo uglavnom tačkaste korozije sa spoljašnje strane naftovoda. Na osnovu snimljene veličine stepena oštećenja naftovoda(dubine prodora i površine), izvšena je kategorizacija prioriteta popravke svih većih oštećenja na celom naftovodu. Na izbor oštećenja na naftovodu koja je potrebno preventivno popraviti uticale su kako preporuke samih autora oba Izvođača (anomalije I i II kategorije-Geofizika; lista 25 najvećih oštećenja za svaku deonicu posebno-ROSEN), tako i procena stručnog lica JP" Transnafta" na osnovu nihovog izmerenog stepena oštećenja(veće od 40% debljine zida cevi).

Praksa je pokazala da za ovakvu vrstu oštećenja, kao trajna i najsigurnija metoda načina njihovog saniranja je upravo baš metoda zavarivanja čeličnih cevnih obujmica preko samog mesta oštećenja, koje su istog kvaliteta materijala kao osnovna cev.

Pored prisutne tačkaste korozije, takođe je evidentirana i mestimična oštećenost zaštitne izolacione obloge naftovoda. Na osnovu stepena njene oštećenosti, doneta je odluka da se sve veće snimljene anomalije (I i II kategorije), lociraju, iskontrolišu i po potrebi zamene sa novom izolacionom oblogom.

Sprovođenje svih traženih radova vezanih za popravku oštećenih mesta metodom navarivanja čeličnih obujmica, kao i zamenu oštećene izolacione obloge naftovoda, zahteva detaljnu pripremu kako podataka o mestu i tipu oštećenja, dobijanje odobrenja vlasnika parcele za ulazak u posed, tako i angažovanje stručnog radnog osoblja (izvođač radova NIS-Naftagas, pogon „Održavanje"–Zrenjanin), radne mehanizacije i nabavku svog potrebnog potrošnog materijala.

4.0 Metodologija izvođenja popravke

Metodologija izvođenja popravke naftovoda, sprovodi se gotovo unificirano na svim lociranim mestima po navedenoj proceduri, i to:

1. GPS pozicioniranje lociranog mesta oštećenja na osnovu Rosenovog/Geofizičkog izveštaja. Obeležavanje trase naftovoda i dubine njegvog ukopavanja sa tragačem cevi. Zbog čestog nepoklapanja XYZ koordinata mesta oštećenja sa osom naftovoda, a to je uglavnom odstupanje do 2m (desno i unapred) od ose naftovoda, vrši se i ponovno lociranje (markiranje) mesta gde treba početi iskop.

2. Raščišćavanje radnog i prilaznog pojasa do lociranog mesta (bager).
3. Mašinski iskop zemlje (do dubine 30 cm iznad gornje ivice cevi, a po pronalaženju cevi, vrši se proširenje rova po širini i dubini).
4. Ručni iskop rova (do pronalaženja cevi ili ‘’okitena’’(zaštitne cevi za koaksijalni kabl), a zatim oko i ispod nje u radijusu minimum 50 cm).
5. Po izvršenom otkopu cevi, urađen vizuelni pregled cevi odnosno njene zaštitne obloge. Na više lokacija urađeno produženje rova kako bi se sva uočena oštećenje tokom otkopa na tom delu cevovoda popravila.
6. Mikrolociranje traženog mesta oštećenja iz Rosenovog izveštaja, izvodi se na sledeći način:
   - pronalaženje najbližeg radijalnog zavara cevi na kojoj se nalazi oštećenje;
   - proveravanje tražene cevi na osnovu pozicije ukrštanja dolazećeg i odlazećeg vara (spiralnog ili podužnog) sa njenim radijalnim varom. Kontrola cevi može se takođe izvršiti merenjem njene dužine (od radijalnog zavara do zavara), ali pod uslovom da su cevi ispred i iza nje različite dužine u odnosu na nju (minimum 1 m);
   - merenje rastojanja od radijalnog zavara do traženog mesta oštećenja, kao i njena prostorna orjentacija (položaj kazaljke na satu);
   - skidanje zaštitne izolacione trake na datom mestu i vizuelnim pregledom konstatovati sva oštećenja na tom delu cevovoda (tražena i novootkrivena).
7. Mehaničko čišćenje spoljašnje površine cevi od postojeće hidroizolacione obloge, vrši se prvo ručno, a zatim brusilicom sa žičanim četkama. Spoljašnja oštećenja na cevi treba što bolje očistiti od produkata korozije, kako bi njihovo naknadno merenje bilo što preciznije (dubina). Kod lociranih unutrašnjih oštećenja, obavezno se cev u tom delu pre kontrolnog merenja debljine zida obrusi do metalnog sjaja.
8. Merenje nominalne debljine zida cevi na lociranom mestu unutrašnjeg oštećenja i oko njega sa ultrazvučnim uređajem, dok se dimenzije i dubina spoljašnjeg oštećenja meri digitalnim pomičnim merilom (šublerom). Podatke ovih merenja oštećenja na terenu (dimenzije i dubina) upoređeni su sa podacima iz Rosen-ovog izveštaja.
9. Priprema i pravljenje čeličnih obujmica izvršena je u mašinskoj radionici(po API RP 1107 Standardu), u skladu sa dimenzijama snimljenog mesta oštećenja (dužina). Sama montaža obujmica na cev, u dosta slučajeva, zahtevala je i neke dodatne intervencije (skraćivanje ivica kalota, dodatno obaranje ivica, brušenje postojećeg vara na osnovnoj cevi, natezanje ‘’flashin- cugom’’, itd.) kako bi se ostvarilo što bolje naleganje i traženi zazor.

Obujmice za popravku pravljene su:

- na deonici DN-01
  - od cevi Ø 660mm, L=12m, t=11.1mm API std.5LX, X-52(Rosen 1-15) i
  - od cevi Ø 660mm, L=2m, t=6.35mm API std.5LS, X-52(Rosen 16-18);
- deonici DN-02
  - od cevi Ø457mm, L=27m, t=6.35m API std.5Ls, X-52(Rosen 1-16,19,20) i
  - od čeličnog lima Č 0563 L=2m, t=6.2mm (Rosen 17,18).

1. Zavarivanje čeličnih obujmica (po dužini i po obimu) na deonici DN-01 urađeno je celuloznim, a na DN-02 rutilnim elelktolučnim zavarivanjem. Svi zavareni spojevi su urađeni sa dva prolaza. Radove su izvodili 2 zavarivača koji su radili istovremeno.
2. Po završenom zavarivanju obujmice i četkom brušenih varova, vrši se dvostruka kontrola svih zavarenih spojeva, i to: metodom magnetnih čestica i metodom ultrazvuka. Kontrolu izvodi stručno kvalifikovan tim NIS-Naftagasa, služba kontrole kvaliteta (dva izvršioca).
3. Nanošenje osnovnog zaštitnog premaza-prajmera duž prethodno očišćene cevi vrši se ručno sa pucval krpom, u vidu jednoličnog tankog sloja.
4. Postavljanje nove hidroizolacione trake duž cevi i preko obujmice, urađeno je u dva sloja, sa preklopom 50%, osim na pojedinim mestima, kao što su kanali gde je urađena izolacija u 4 sloja. Za izolaciju korišćena je polietilenska traka, na koju je sa jedne strane nanošen sloj lepka

izradjenog na bazi specijalnog sintetičkog kaučuka. Na ovu izolacionu traku, svuda je postavljanja i dodatna zaštitna traka, takođe dvoslojna, kako bi se sačuvala izolacija od mehaničkog oštećenja pri zatrpavanju rova.

5. Po završenoj izolaciji cevi, vrši se kontrola izvedene izolacije cevovoda, vizuelno i sa višenaponskim detektorom. Svaka izolacija cevi urađena je dobro i kvalitetno.
6. Pre zatrpavanja rova, urađeno je GPS pozicioniranje svake obujmice, odnosno kraja okiten cevi koji je pronađen na otkopanoj lokaciji.
7. Mašinsko zatrpavanje rova, prvo sitnom zemljom iz iskopa, vodeći pri tome računa da veći grumeni zemlje ne padnu direkno na naftovod. U slučaju kada se otkop vršio na obradivom zemljištu, pri zatrpavanju rova, vodilo se računa da završni sloj zemlje (50cm) bude istog kvaliteta kao i pre početka iskopa. Po završetku svakog zatrpavanja, obavezno je urađeno čišćenje i planiranje terena, kao što je bio i pre iskopa(kanali, njive, itd). Sve oznake na trasi (table stacionaže, stubići katodne zaštite, table opomenica) su vraćene na njihov provobitni položaj.

Važna napomena: Sve popravke na naftovodu, tj. proces zavarivanja obujmica, uvek se obavljao u toku prekida (redovnog/vanrednog) transporta nafte, tj. kada je naftovod bio samo pod nekim zarobljenim pritiskom (Pr=2 bar).

5.0 Analiza rezultata izvšene popravke naftovoda

Svi poslovi vezani za tekuće održavanje naftovoda, do skoro, svodili su se samo na kontrolu rada sistema katodne zaštite(merenje zaštitnog potencijala), periodično snimanje stanja izolacione obloge duž cele trase Geofizičkim metodama (1997. godine) i otklanjanju uočenih oštećenja, popravku delova naftovoda koji su oštećeni mehaničkim putem (Lok-zamena 100 m naftovoda ispod kanala, Čenta- zamena cevnog komada na kraju zaštitne kolone).

Međutim, detaljna analiza stvarnog stanja naftovoda, može se sagledati tek nakon izvršenog Rosenovog-unutrašnjeg i Geofizičkog-spoljašnjeg snimanja, otkopavanja i same popravke svih oštećnih mesta na naftovodu. Rezultati svih urađenih popravki na naftovodu(navarivanje obujmica, zamena izolacione trake) prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Prikaz rezultata izvršene popravke na naftovodu JP "Transnafta"

Metoda detekcije oštećenja	**Deonica naftovoda**			**DN-01**	**DN-02**
ROSEN (MFL- inteligentni pig)	Ukupan broj planiranih / urađenih popravki			11 / 18	7 / 20
	Popravka-metoda zavarivanja obujmica	Broj postavljenih obujmica		**19**	**25**
		Dimenzije(mm)	Min.	300	200
			Max.	600	1500
		Dužina cevi zaobujmice (m)		Ø26"	Ø18"
				12.6	27.4
	Korozija	Unutrašnja		9	2
		Spoljašnja		10	23
	Izmeren stepen oštećenja (%)	Minimalni		15	22
		Maksimalni		80	77
GEOFIZIKA (PCM, CIPS, DCVG, EP)	Ukupan broj planiranih / urađenih popravki			5 / 12	9 / 9
	Popravka- zamena izolacione trake-dvoslojna (m′)			**127**	**71**
	Dužina zamene izolacije po pozicijama (m′)		Min.	2	1
			Max.	12	10

Iz tabele 1 vidi se da se prvobitno planiran broj popravki na obe deonice (DN-01 i DN-02) znatno povećao, po Rosenu sa 18 na 38, a po Geofizici sa 14 na 21, što je upravo rezultat ukazane potrebe da se saniraju sva novootkrivena mesta koja nisu bila evidentirana datim izveštajima. To se pre svega odnosi na Rosenove izveštaje, gde je izmereni stepen oštećenosti debljine zida naftovoda bio znatno veći od prvobitno prikazanog. Ova razlika, tj. uvećanje stepena oštećenja može se objasniti činjenicom da su snimanja na deonici DN-01 urađena 3 godine pre njenog kontrolnog merenja, tj. kada je urađen otkop. Progesija ovakvih korozionih procesa može da bude veoma različita, jer zavisi od mnogih činilaca kao što su: funkcionalnost sistema katodne zaštite, kvalitet urađene zaštitne izolacije, ph-vrednost tla na tom mestu, kvalitet cevnog materijala, itd. Za deonicu DN-01 je karakteristično, da je na 9 mesta bilo prisutno unutrašnje oštećenje (preko 40%), a na 10 mesta spoljašnje. Izmerene vrednosti stepena svih unutrašnjih oštećenja treba uzeti sa rezervom, jer je samo merenje debljine zida cevi vršeno sa SN ultrazvučnom glavom prečnika 5,0 mm, tako da sam pik na samom mestu oštećenju tehnički nije bilo moguće izmeriti. S druge strane, merenjem debljine zida cevi metodom ultrazvuka, registruju se razni gasni uključci u samom zidu cevi, koji su nastali pri njenoj izradi, koji stvaraju prekide ultrazučnih talasa i samim tim prikazuju pogrešne vrednosti debljine. U ovakvom slučaju, odluka da treba da se na ovom mestu izvrši popravka tj. navarivanje obujmice, doneta je samo na osnovu rezultata merenja MFL metodom (inteligentnim pigom).

Na deonici DN-02, urađeno je čak 20 popravki sa 25 obujimica, jer se po otkopu naftovoda kosntatovao mnogo veći broj oštećenja koji prelazi donju granicu dozvoljene debljine zida (ispod 60%). To su uglavnom spoljašnja oštećenja, nastala korozionim procesima, i to na mestima gde je došlo do oštećenja zaštitne izolacije (nabrana, podignuta, loše preklopljena, slabo zalepljena, itd.). Izmerene vrednosti spoljašnjeg stepena oštečenja na ovoj deonici su u nekim slučajevima bili i do 30% veća u odnosu na merene vrednosti MFL metodom (u tabelama 2 i 3 stepen oštećenja prikaz je crveno-crnom bojom). Razlog ovolikog odstupanja može se objasniti činjenicom da je na tim mestima, po skidanju zaštitne izolacije bilo vidljivo i dalje prisustvo čestica metalnih intruzija, koje su ispunjavale oštećeno mesto. Na prvi pogled, ova oštećenja nisu izgledala toliko ozbiljna, ali nakon detaljnijeg čišćenja (čeličnom četkom i uskim odvrtačem) i odstranjivanja zaostalih korodiranih čestica, pojavili su se ozbiljni "krateri ". Ovakva iskustva su uticala, da se prvobitan broj planiranih mesta popravki sa 7 poveća na 20, tj. da se u plan popravke uvrste i oštećenja sa stepenom većim od 40%. Stepen oštećenja, broj i njihovo međusobno rastojanje direkno su uticali i na dužinu same obujmice. Dužine obujmica iznosile su: od 200 mm – jedno tačkasto oštećenje do 1500 mm – više tačkastih, odnosno grupnih oštećenja. Sva manja oštećenja koja nisu obuhvaćena obujmicom, dobro su očišćena, premazana zaštitnim prajmerom i dvostuko izolovana izolacionom i mehaničkom trakom.

Na deonici DN-02, takođe su izvršene i dve popravke tj. sanacije na naftovodu(stacionaža 66647 m i 69747 m), zbog mehaničkog oštećenja naftovoda od strane NN lica. Kod prve lokacije (K.O. Glogonj), naftovod je sa gornje strane probušen na dva mesta (Ø18mm i Ø16mm), dok je kod druge lokacije (K.O. Jabuka) probušen samo na jednom mestu (Ø25mm). Inače oba mesta su se nalazila neposredno ispod tabli stacionaže. Sanacija oba mesta izvršena je na isti način, zavarivanjem čeličnih obujmica, kontrola zavara, četvorostruka hidroizolacija.

Sva oštećenja koja su u Geofizičkom elaboratu predložena kao mesta na kojima treba proveriti stanje kvaliteta zaštitne izolacije (anomalije I i II kategorije), su pre samog otkopa još jednom kontrolno snimljena, i na osnovu dobijenih rezultata prioritetno selektovana za popravku. Broj izvršenih popravki na deonici DN-01 se povećao sa 5 na 12, zbog ukazane potrebe da se zameni loša izolaciona obloga na mestima gde je već napravljen otkop za popravku oštećenja naftovoda po Rosenovom izveštaju. Zamena izolacije je rađena u dužini od 2 do 12 m, uvek dvoslojno (2 sloja izolacione +2 sloja mehaničke trake). Izolaciona obloga, na većini ovih mesta bila je samo jednoslojna, loše namotana (bez punog preklopa) i slabo zalepljena (podignuta i nabrana). Na nekim mestima, moralo se pristupiti zameni izolacione obloge jer je oštećenje nastalo pri samom otkopu.

Na kvalitet stanja izolacione obloge, pre svega dosta je uticalo i okolno tlo. U delovima oko kanala ili glinovitim sredinama, ma gde je vlažnost zemlje veća nego uobičajeno, izolacija je u daleko većoj meri bila oštećena. To se najbolje može videti po stalnom dotoku vode u iskopan rov pri izvođenju radova na popravci. Oštećena mesta koja su se nalazila ispod samog kanala, gde je naftovod otežan betonskim nosačima, kao što je bio slučaj kod Rosen-17, iz preventivnih razloga urađena je čak četvoroslojna izolacija.

Takođe, na mestima gde se naftovod ukršta sa kanalima, duž naftovoda polagan je i okiten za provlačenje HDPE kabla, koji je nalegao na zaštitnu oblogu i uticao da se ona odlepi od zida i da se nabere. U tom slučaju voda je mogla da prodre do samog zida cevi i da dođe do njene korozije, što se jasno moglo videti na deonici DN-02 kod mesta Rosen 9-11 i Rosen 13-14.

Po Geofizičkom elaboratu i naknadnim EP snimanjem, na pozicijama 15. i 16. kostatovane su velike anomalije elektičnog potencijala (-66mV i -44mV). Po otkopu, na lociranom mestu pronađeni su samo metalni predmeti (metalna spojnica i ogoljeni olovni koaksijalni kabl) dok je izolacija bila u dosta dobrom stanju.

Kompletni rezultati svih urađenih popravke na naftovodu JP "Transnafta", po deonicama, detaljno su prikazani u tabelama 2 i 3, dok su rezultati izvršene kontrole svih zavarenih spojeva obujmica urađenih metodama magnetnih čestica i ultrazvukom, kao i kontrola novopostavljene izolacione obloge na elekroprobojnost, dati u posebnom izveštaju.

Tebela 2. Popravljena mesta oštećenja na naftovodu Ø26" deonice DN-01 (Bačko Novo Selo- Terminal Novi Sad) na osnovu Rosen-ovog(2005) i Geofizičkog(2007) izveštaja

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
1.	Spoljašnja korozija Rosen-3 grupe oštećenja- 53(43)+43(33)+ 55(15)% Geofizika: DCVG i CIPS prodor vode ispod izolacije	106.605,0 m	Y – 363154.7 X – 5017842.4 Z – 77.5	L=9.23 m t=6.35 mm H=130 cm R =09:22 Prilog 1	65m pre table obaveštenja- teme K.O. Mladenovo Parcela 3841 (oranica)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3m; H =2.0-2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
2.	Unutrašnja korozija -75(52)% Rosen (tačkasta-blizu spiralnog vara) Geofizika: DCVG i CIPS	106.630,0 m	Y – 363178.2 X – 5017841.2 Z – 77.5	L=12.03 m t=6.35 mm H=130 cm R =05:05 Prilog 2	40m pre table obaveštenja- teme K.O. Mladenovo Parcela 3841 (oranica)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=5m; Š=3m; H =2.0-2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=3m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne+ 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
3.	Spoljašnja korozija -46(46)% Rosen (blizu spiralnog vara-oblik suze) Geofizika: EP	113833.2 m 113812.2 m	Y – 370030.2 X – 5016697.0 Z – 84.4 Y – 370013.5 X – 5016697.9 Z – 83.3	L=11.62 m t=6.35 mm H=150/200/160 R =03:24 Prilog 3	45m pre kilometar table 114+000 K.O. N. Palanka Parcele 5 i 6 (oranica)	Čelična obujmica L=300mm + zamena hidroizlacije	Kopanje i zatrpavanje 4 rova D=10+12+10+6m;Š=3.5m;H=3.0-3.5m; Zamena zaštitne obloge cevi u dužini od 2cb+9ccb+9ccb+5cb=25m (skidanje/prajmer/postavljanje) Priprema cevi- čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
	Geofizika: DCVG i CIPS 2/II(nabor), 3/II(nema KMS bočno oštećenje) 4/II samo jedan sloj izolacij	113886.5 m	Y – 370073.2 X – 5016695.8 Z – 84.6			trake na četriri mesta (2+9+9+5)	
		113933.0 m	Y – 370116.7 X – 5016697.1 Z – 83.6				
4.1 **4.2**	Spoljašnja korozija- Rosen 3 grupe oštećenja 53(50)+52(25)+ 43(23)% Geofizika: -5/IV DCVG- prodor vode ispod oba sloja izolacije; 2 grupe oštećenja 32(22)+48(28)	114295.0 m	Y – 370473.1 X – 5016712.3 Z – 81.9 Y – 370474.9 X – 5016711.1 Z – 81.9	L=11.75 m t=6.35 mm H=175 cm R =08:10 Prilog 4	60m pre kilometar table 114+500 K.O. N. Palanka Parcela 6 (ledina)	Čelične obujmice: L=600mm i L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3m; H =3.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=9m (skidanje/prajmer/postavljanje: 4 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100% (urađena popravka vara na maloj obujmici)
5.	Spoljašnja korozija -52(52)% Rosen (blizu spir. vara)	116350.0 m	Y – 372506.9 X – 5016806.2 Z – 82.4	L=11.65 m t=6.35 mm H=130 cm R =04:44 Prilog 5	25m pre kilometar table 116+500 između **kanala** i KMS K.O. Čelarevo Parcela 967 (soja)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=20m; Š=3.5m; H =3.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=12m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
	Geofizika: CIPS podužno bočno oštećenje, samo jedan sloj izola		Y – 372531.5 X – 5016805.3 Z – 82.4				

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
6.	Unutrašnja korozija -50(50)% Rosen	117653.0 m	Y – 373830.3 X – 5016845.4 Z – 83.2	L=11.31 m t=6.35 mm H=130 cm R =11:27 Prilog 6	60m posle kont.mer.stub K.O. B. Palanka Parcela 964 (kukuruz)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=6m; Š=3.0m; H =3.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=3m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
	Geofizika: -6/III CIPS samo jedan sloj izolacije-loša	117667.0 m	Y – 373844.1 X – 5016843.0 Z – 83.2				
7.	Unutrašnja korozija -65(52)% Rosen; samo jedan sloj izolacije-loša	133120.0 m	Y – 389231.2 X – 5017618.3 Z – 82.1	L=11.84 m t=6.35 mm H=130 cm R =5:50 Prilog 7	250m pre kilometar table133+500 K.O. B.Petrovac Parcela (kukuruz)	Čelična obujmica L=600mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=7m; Š=3.0m; H =3.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=4m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
8.	Unutrašnja korozija -75(40)% uz spiralni var - Rosen; Geofizika: -7/IV DCVG samo jedan sloj izolacije-loša	133270.0 m	Y – 389379.1 X – 5017618.0 Z – 82.1	L=7.28 m t=6.35 mm H=110 cm R =5:57 Prilog 8	100m pre kilometar table133+500 K.O. B.Petrovac Parcela (soja)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=9m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=8m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
9.	Unutrašnja korozija -25(40)%- Rosen; samo jedan sloj izolacije-dobra	136460.0 m	Y – 392611.9 X – 5017661.4 Z – 83.2	L=11.85 m t=6.35 mm H=130 cm R =4:55 Prilog 9	400m pre kilometar table 137+000 K.O. B.Petrovac Parcela (kukuruz)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=12m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=3m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
10.	Unutrašnja korozija -15(47)%- blizu spiralnog vara-Rosen; samo jedan sloj izolacije-dobra	140060.0 m	Y – 396029.6 X – 5018618.7 Z – 81.5	L=11.54 m t=6.35 mm H=200 cm R =5:56 Prilog 10	170m posle kilometar table 140+000 K.O. Futog Parcela 7502 (strnjište-žito)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=5m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=1m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
11.	Spoljašnja korozija -60(45)%- Rosen; samo jedan sloj izolacije-loša	140940.0 m	Y – 396824.7 X – 5018916.8 Z – 81.5	L=11.82 m t=6.35 mm H=130cm R =5:37 Prilog 11	70m posle kilometar table 141+000 K.O. Futog Parcela 7010 (strnjište-žito)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=8m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
12.	Spoljašnja korozija -40(40)%- Rosen; samo jedan sloj izolacije-dobra	140990.0 m	Y – 396875.3 X – 5018937.8 Z – 81.5	L=11.74 m t=6.35 mm H=130cm R =6:05 Prilog 12	120m posle kilometar table 141+000 K.O. Futog Parcela 7010 (strnjište-žito)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=13m; Š=3.0m; H =2.2m; Zamena zaštitne obloge cevi L=2.5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
13.	Spoljašnja korozija 2 grupe oštećenja Rosen 60(43)+ 40(15)% Rosen; samo jedan sloj izolacije-loša	141200.0 m	Y – 397036.2 X – 5019031.4 Z – 81.1	L=11.65 m t=6.35 mm H=130cm R =7:04 Prilog 13	200m pre kilometar table 141+500 ili 50m pre temena K.O. Futog Parcela 7010 (strnjište-žito)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=8m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
	Geofizika: - CIPS samo jedan sloj izolacije-loša, bočno naborana	141300.0 m	Y – 397146.1 X – 5019138.6 Z – 80.9				Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele)
14.	Unutrašnja korozija -80(51)% Rosen;	141470.0 m	Y – 397228.8 X – 5019247.0 Z – 80.2	L=9.04 m t=6.35 mm H=130cm R =7:34 Prilog 14	70m posle kilometar table 141+500 K.O. Futog Parcela 7003(soja)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=12m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=10m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele)

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
	Geofizika: - EP, CIPS samo jedan sloj izolacije-loša, bočno naborana	141478.0 m	Y – 397233.5 X – 5019253.4 Z – 80.2				Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
15.	Spoljašnja korozija -48(53)% Rosen; samo jedan sloj izolacije-loša, bočno naborana	142360.0 m	Y – 397758.3 X – 5019957.5 Z – 80.6	L=11.64 m t=6.35 mm H=120cm R =6:17 Prilog 15	50m pre kilometar table 142+500 K.O. Futog Parcela 6984/1 (strnjište-žito)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3.0m; H =2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=7m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
16.	Spoljašnja korozija, 2 mesta : 50(61)+35(21) % Rosen Geofizika: 10/IV EP samo jedan sloj izolacije-loša, bočno naborana	144277.0 m	Y – 399018.5 X – 5020771.8 Z – 79.4	L=11.62 m t=6.35 mm H=130 cm R =06:28 Prilog 16	10m pre kilometar table 144+500 K.O. Kisač Parcela 7661/2 (strnjište-žito)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=8m; Š=4m; V=2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=6m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
17.	Unutrašnja korozija -60(52)% Rosen (tačkasta-na spiralnom varu) -izolacija dvoslojna, dobra	147360.0 m	Y – 402081.0 X – 5020432.3 Z – 76.9	L=11.06 m t=6.00 mm H=260 cm R =06:05 Prilog 17	70m pre kilometar table 147+500 U kanalu (H=260cm) K.O. Rumenka	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m;Š=7m; H =4.0m(kanal) Skidanje i vraćanje betonskog balasta Zamena zaštitne obloge cevi L=3m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi- čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%
18.	Unutrašnja korozija -45(52)%- Rosen; samo jedan sloj izolacije-loša, bočno naborana	150086.0 m	Y – 404924.8 X – 5020170.0 Z – 82.8	L=11.67 m t=6.35 mm H=130cm R =5:45 Prilog 18	40m pre kilometar table 142+500 K.O. Futog Parcela 6984/1 (kukuruz)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3m; H =2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=4m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 sloj bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola zavarenih spojeva- ispravnost 100%

Napomena: (x) – stepen oštećenja po Rosenovom izveštaju
(y) – stvarno izmereni stepen oštećenja

Tebela 3: Popravljena mesta oštećenja na naftovodu Ø18" deonice DN-02 (Terminal Novi Sad-MS Pančevo) na osnovu Rosen-ovog(2008) i Geofizičkog(2007) izveštaja

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
1.1	Spoljašnja korozija-Rosen 7 oštećenja: 60(32)+45(46)+65(41)+64(?) + 57(34)+45(24)+37(22)% **bočno naborana izolacija-loša**	3686.3 m	Y-415215.2 X-5015504.0 Z-72.8	L=12.04 m t=6.25 mm H=100 cm R =02:15 Prilog 1a	160 m posle km. table 3+500m na početku rasadnika vrba K.O. Novi Sad 3 Vojovdina šume	5 Čeličnih obujmica: L=1250mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=8+4+8=20m; Š=4.0m; H=2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=4.5+5+7=16.5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
1.2	Spoljašnja korozija-Rosen 2 oštećenja: 60(43)+40(43)%	3693.2 m	Y-415221.8 X-5015501.6 Z-73.2	L=12.03 m t=6.25 mm H=100 cm R =03:00 Prilog 1b		L=1000 mm	
1.3	Spoljašnja korozija-grupa oštećenja 120x180mm 46%	3702.0 m	Y-415230.2 X-5015498.7 Z-73.2	L=12.03 m t=6.25 mm H=100 cm R =03:00 Prilog 1c		L=300 mm	
1.4	Spoljašnja korozija-Rosen 3 oštećenja: 42(38)+ 38(35) +22(24)%	3702.6 m	Y-415231.4 X-5015498.1 Z-73.2			L=300 mm	
1.5	Spoljašnja korozija-Rosen 3 oštećenja: 43(35)+46(30) +48(40) %	3705.3 m	Y-415233.9 X-5015497.0 Z-73.2			L=700 mm	

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
2.	Geofizika: 18/II (DCVG i CIPS) 17/IV (DCVG)	14696.0 m	Y-425436.1 X-5011937.0 Z-79.6	t=6.35 mm H=80 cm Prilog 2	10 m pre izlaska sa deponije/ ulegnuća K.O. Šajkaš	Zamena hidroizol. trake 9.5 m	Kopanje i zatrpavanje rova D=10+10=20m; Š=3.0m; H =3.5m; Zamena zaštitne obloge cevi u dužini L=1.5+1++1+6=9.5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Detektorska kontrola urađene izolacije
4.	Geofizika: 21/II (DCVG i CIPS)	16829.0 m	Y-427349.3 X-5010998.8 Z-78.6	t=6.35 mm H=100 cm Prilog 4	50 m pre km. table 17+000 m K.O. Šajkaš (detelina)	Zamena hidroizol. trake 3 m	Kopanje i zatrpavanje rova D=8m; Š=3.0m; H =2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi u dužini od L=2+1m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Detektorska kontrola urađene izolacije
6.	Spoljašnja korozija-Rosen 2grupe oštećenja 70(48)+34(43)% Geofizika: DCVG i CIPS (Intezivne promene) izolacija dvoslojna-loša	20982.2 m	Y-431148.2 X-5009509.0 Z-80.4	L=12.31 m t=6.35 mm H=400 cm R =03:35 Prilog 6	508 m posle markera No-12 ili 700m pre km. table 20+500m K.O. Gardinovci (uljana repica) Agro-Titel	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=12m; Š=6.0m; H=5.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L= 10 m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
7.1.	Spoljašnja korozija-Rosen 6 oštećenja: 57(37)+41(28)+35(24)+40(13)+ 22(41)+40(24)%	32496.4 m	Y-441661.2 X-5005031.9 Z-71.1	L=10.08 m t=6.35 mm H=120 cm R =03:18 Prilog 7	65 m pre km.table 32+500m, m ispred kanala V-22 K.O. Titel (njiva-slatina) Agro-Titel	Čelična obujmica L=1200mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=3.0m; H=2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=6m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
7.2	Spoljašnja korozija-Rosen 3 oštećenja: 47(37)+47(32)+43(32)%	32498.0 m	Y-441662.3 X-5005031.0 Z-71.1			L=550mm	
7.3	Spoljašnja korozija-Rosen 4 oštećenja: 60(37)+46(32)+64(32)+64(32)% Izolacija dovoslojna –bočno naborana	32500.9 m	Y-441662.9 X-5005029.9 Z-71.3			L=450mm	
8.	Spoljašnja korozija-Rosen Grupno oštećenje 70(67)+47+41+40+40+32% (blizu radijalnog vara izolacione prirunice)	35126.5 m	Y-443992.5 X-5004181.9 Z-72.5 (bez korekcije)	L=11.80 m t=6.35 mm H=140 cm R =05:00 Prilog 8	70m pre blok stanice Titel; 3m posle table opomenice; 30m pre kanala V-28 K.O. Titel (uljana repica) Agro-Titel	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova (D- dušina, Š- širina, H-dubina) D=5m; Š=3m; H=2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=1.5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
9.1. **9.2** **9.3**	Spoljašnja korozija-Rosen 2 oštećenja: 46(39)+46(34)% Spoljašnja korozija-Rosen 1 oštećenje: 60(46)% Spoljašnja korozija-Rosen 3 oštećenja: 44(46)+50(37)+44(13)% Izolacija dovoslojna –bočno naborana	36620.4 m 36623.7 m 36627.0 m	Y-444611.9 X-5002830.1 Z-74.6 Y-4446612.9 X-5002827.6 Z-74.3 Y-444611.5 X-5002825.4 Z-73.9 Početak Okitena (levo)	L=10.39 m t=6.35 mm H=130-200 cm etaža R =03:20 Podužni var Prilog 9	50m pre km.table 36+500m, 20m ispred kanala V-31 K.O. Knićanin (njiva-uljana repica+slatina) Sloga Perlez + Vojvodina vode	Čelična obujmica L=300mm L=300mm L=400mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=4.0m; H=2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=7m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
10.1 **10.2**	Spoljašnja korozija-Rosen Grupna korozija na 8 mesta: 65(47)+59(45)+49(47)+65(42)+ 44(28)+59(43)+ 59(36)+40(51)% Spoljašnja korozija-Rosen 2 oštećenja: 70(67)+35(26)%	36663.0 m 36666.4 m	Y-444629.0 X-5002787.4 Z-74.6 Završetak okiten (levo) Y-444630.5 X-5002785.5 Z-74.3	L=8.18 m t=6.35 mm H=160-310cm **etaža** R=04:10- 06:54 Prilog 10	5m posle kanala V-31 K.O. Knićanin (ledina) Vojvodina vode	2 čelične obujmice L=1000mm L=400mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=10m; Š=4.0m; H=3.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=4m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
11.	Spoljašnja korozija-Rosen 2 oštećenja: 47(47)+49(24)%	36709.0 m	Y-444650.3 X-5002745.1 Z-74.2	L=10.12 m t=6.35 mm H=130 cm R =03:13 Prilog 11	4 m posle table opomene posle kanala V-32 K.O. Knićanin (ledina) Vojvodina vode	Čelična obujmica L=500mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=4m; Š=4.0m; H=2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=1m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
12.	Spoljašnja korozija-Rosen Grupna korozija na 8 mesta: 62(40)+70(49)+45(31)+62(45)+ 45(45)+77(31)+ 44(14)+39(25)% Izolacija jednoslojna-loša	37086.2 m	Y-444811.2 X-5002405.6 Z-74.7	L=1.04 m t=6.35 mm H=160 cm R =05:40 Prilog 11	15 pre km. table 37+000m pre kanala V-33 K.O. Knićanin (oranica-žito)	2 čelične obujmice L=700mm razmak 100mm L=400mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=3m; Š=3.0m; H=2.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=3m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
13.1 **13.2**	Spoljašnja korozija-Rosen 1 oštećenje: 52(47)% Spoljašnja korozija-Rosen 1 oštećenje: 51(44)% blizu radijal. zavara Izolacija dvoslojna-bočno nabrana	37906.4 m 37916.8 m	Y-445164.3 X-5001668.8 Z-74.0 Y-445168.6 X-5001659.4 Z-72.9 Početak okitena (levo)	L=10.46 m t=6.30 mm H=160cm R=07:22 Podužni var Prilog 13a L=12.28 m t=6.35 mm H=220cm R=08:23 Početak etaže Prilog 13b	8m pre table opomenice-parcela 2044 K.O. Knićanin (kukuruz) 2m posle table opomenice-poljski put parcela 2044 K.O. Knićanin (kukuruz)	2 čelične obujmice L=300mm L=200mm	Kopanje i zatrpavanje 2 rova D=4m; Š=3.0m; H=3.0m; D=4m; Š=4.0m; H=3.0m; Zamena zaštitne obloge cevi L=1+1.5=2.5m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
14.	Spoljašnja korozija-Rosen 1 oštećenje: 52(47)% Izolacija dvoslojna-bočno nabrana	38249.0 m	Y-445311.7 X-5001360.7 Z-73.1 Završetak okitena (levo)	L=11.93 m t=6.20 mm H=130 cm R =08:10 Prilog 14	3m posle table opomene posle kanala parcela 1976 K.O. Knićanin (kukuruz) Sloga Perlez	Čelična obujmica L=200mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=3m; Š=4.0m; H=2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=2m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
15.	Geofizika: 46/II (DCVG i CIPS); 35/II (EP) po izveštaju 1997 Izolacija troslojna-dobra	54849.0 m	Y-457143.0 X-4990885.9 Z-73.1	t=6.35 mm H=130 cm Prilog 15	4 m posle kontrolno mernog stuba; pre projektovanog kanalaV-53a K.O. Opovo (slatina)	Izvađena metalna spojnica za koaksijalni kabel	Kopanje i zatrpavanje rova D=6m; Š=3.0m; H =2.5m; Vizualna kontrola zaštitne izolacije

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
16.	Geofizika: 47/II (DCVG i CIPS); 36/II (EP) po izveštaju 1997 Izolacija troslojna-dobra	54937.0 m	Y-457219.6 X-4990841.9 Z-72.7 Završetak okitena	t=7.92 mm H=220-150 cm etaža Prilog 16	7 m posle table opomenice; posle projektov. Kanala V-53a K.O. Opovo (kukuruz)	Zamena hidroizol. trake 3 m (mehaničko oštećenje)	Kopanje i zatrpavanje rova D=5m; Š=3.0m; H =3.0m; Vizualna kontrola zaštitne izolacije
17.	Unutrašnja korozija-Rosen Grupna korozija na 5 mesta: 26(26)+ 24(24)+ 27(27)+26(26)+38(28)% Izolacija troslojna-dobra	55003.0 m	Y-457230.9 X-4990838.8 Z-72.7	L=11.91 m t=6.20 mm H=150 cm R =06:25 Prilog 17	17 m posle table opomenice; posle projektov. Kanala V-53a K.O. Opovo (kukuruz)	Čelična obujmica L=1500mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=6m; Š=3.0m; H =2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=3m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Fabrikacija obujmice: čelični lim Č 0563, t=6.2mm Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
18.	Unutrašnja. korozija- Rosen 4 oštećenja: 60(46)+ 38(34)+ 38(30)+24(23)% Izolacija jednoslojna-dobra	2057.0 m	Y-413823.8 X-5016135.7 Z-75.2	L=8.34 m t=6.30 mm H=130 cm R =03:04 Prilog 18	25m posle km. table 2 km parcela 1012/1 K.O. Novi Sad III (kukuruz)	Čelična obujmica L=500mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=5m; Š=3.0m; H=2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=2m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije

R. Br.	Vrsta oštećenja i metoda detekcije	Stacionaža mesta oštećenja (m)	GPS koordinate po Rosen/GF	Mikrolokacija (opis, prilog)	Makrolokacija	Način popravke	Izvršeni radovi
19.	Snanacija I Probušen naftovod – 2 otvora: Ø16mm i Ø18mm	66647.2 m	Y-465844.1 X-4983060.5 Z-78.2	L=9.88 m t=6.30 mm H=130 cm R =12:00 Prilog 19	kod km. table 66.5 km K.O. Glogonj (kukuruz)	Čelična obujmica L=400mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=7m; Š=4.0m; H=2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=4m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije
20.	Snanacija II Probušen naftovod – 1 otvor: Ø25mm	69747.4 m	Y-468093.4 X-4980928.4 Z-78.0	L=11.94 m t=6.35 mm H=130 cm R =12:00 Prilog 20	kod km. table 69.5 km K.O. Jabuka (kukuruz)	Čelična obujmica L=300mm	Kopanje i zatrpavanje rova D=3m; Š=3.0m; H=2.5m; Zamena zaštitne obloge cevi L=1m (skidanje/prajmer/postavljanje: 2 sloja crne + 1 bele) Priprema cevi-čeličnim četkama Ultrazvučna kontrola debljine zida Ultrazvučna i magnetska kontrola svih zavarenih spojeva Detektorska kontrola urađene izolacije

Napomena: **(x) – stepen oštećenja po Rosenovom izveštaju**
(y) - stvarno izmereni stepen oštećenja

Objašnjenje pojmova i skraćenica

Vrsta oštećenja i metoda detekcije:

Vrsta ošećenja: generalna podela na : spoljašnja ili unutrašnja oštećenja, nastala kao posledica korozivne ili mehaničke aktivnosti;

Metode detekcije oštećenja: - Unutrašnja i spoljašnja(Rosen –inteligentno kracovanje);
- Spoljašnja (Geofizičke metode: PCM, DCVG, CIPS i EP);

Stepen oštećenja naftovoda izražen procentualno u odnosu na izmerenu nominalnu debljinu zida cevi na lociranom mestu: stvarno izmeren (crno) i očekivan na osnovu Rosenovog izveštaja (crveno).

Rosen- vrsta i stepen oštećenja cevovoda dobijenih na osnovu izvršene unutrašnje kontrole metodom inteligentnog magnetnog kracera (svi prilozi su sastavni deo finalnog izveštaja inspekcije naftovoda na deonici DN-01 i DN-02 sa MFL metodom koju je uradila firma ROSEN Holandija, marta 2005. i novembra 2007. godine).

DCVG i CIPS- indirektne geofizičke metode kojima se na osnovu rezultata merenja električnog potencijala na kratkom rastojanju i njihovog gradijenta otkrivaju anomalije nastale kao posledica oštećenosti spoljašnje izolacione obloge cevovoda, a samim tim i odvijanja korozionih procesa. Rezultati svih većih registrovanih anomalija prikazani su u Elaboratu kvaliteta izolacione obloge nafovoda Dunav- Novi Sad - Pančevo, koji je uradio Geofizički institut, Beograd, septembra 2007. godine.

Stacionaža mesta oštećenja od početka- predstavlja nadzemno rastojanje od početne reperne tačke merenja (za koju se uzima blok ventil na otpremnom čistačkom mestu na Terminalu Slavonski Brod za deonicu DN-01, odnosno blok ventil na otpremnom čistačkom mestu na Terminalu Novi Sad za deonicu DN-02) do lociranog mesta oštećenja na trasi. Pri lociranju mesta oštećenja na raspolaganju je i Projekat izvedenog stanja izgradnje naftovoda na deonicama DN-01 (Dunav-Novi Sad) i DN-02 (Novi Sad -Pančevo).

GPS koordinate – pomoću kojih se vrši mikrolociranje mesta izvršene popravke na naftovodu. Trasiranje naftovoda, kao i lociranje i markiranje svih traženih oštećenja na njemu urađeno je uz pomoć profesionalnog uređaja za traženje cevi (pravac i dubina) i GPS prijemnika.

Mikrolokacija izvršene popravke – Dati su svi tehnički parametri cevi na kojoj se po Rosen-ovom izveštaju nalazi mesto oštećenja (L-dužina cevi, t-nominalna debljina zida cevi, H-dubina ukopavanja cevi od njene gornje površine, R-radijalni položaj mesta oštećenja kao i same dimenzije, prilozi 1-18 za DN-01 i prilozi 1-20 za DN-2).

Makrolokacija izršene popravke - Dati su podaci o najbližim površinskim orjentirima koji se nalaze na trasi naftovoda (kanal, kontrolno merni stubovi, markirni stubovi, kilometar table stacionaže, putevi, itd.), kao i katastarska opština parcela u kojoj se ona nalazi.

Način popravke - Navedena metoda izvedene popravke na oštećenom mesta naftovoda
(obujmica -dužina ili zamena zaštitne izolacione trake).

Izvršeni radovi – Kratak prikaz svih urađenih mašinsko-građevinskih i kontrolnih radova vezanih za dato mesto oštećenja.

Oprema i osoblje na gradilištu

Pri svakom izvođenju radova na popravci naftovoda, radno osoblje na gradilištu koristilo je:

Merne instrumente:

- Tragač cevi, SEBA KMT- tip: Ferrolux FLG 50 + FS 10;
- GPS prijemnik, TRIMBLE-tip: Geoexplorer 2005(XT) + mobilni telefon za korekciju;
- Ultrazvučno merilo debljine zida, KRAUTKRAMER SN-2, glava TDA-212;
- Digitalno pomično merilo (šubler), MITUTOYO;
- Ultrazvučni defektoskop, KRAUTKRAMER, glava MWB 70-400;
- Magnetni jaram, HELLING UM/42;
- Uređaj za kontrolu izolacije na elektropropojnost, HOLIDAY detektor, model n°-735.

Mehanizaciju:

- Rovokopač Venijer (Bager)
- Traktor
- Dizel agregat
- Kamion -Rival
- Kamion za preseljenje(platonka).

Radno osoblje:

- Nadzorni organ + inženjer ZOP i BiZR(pri zavarivanju)
- Rukovodilac gradilišta/poslovođa
- Rukovaoc bagerom
- 2 zavarivača
- 1 inženjer+1 tehničar za kontrolu kvaliteta zavara
- 1 izolater
- 2 pomoćna radnika.

Mrena oprema i instrumenti

Tragač cevi, SEBA KMT- tip: Ferrolux FLG 50 + FS 10

GPS prijemnik, TRIMBLE-tip: Geoexplorer 2005(XT) + mobilni telefon za korekciju

Ultrazvučno merilo debljine zida, KRAUTKRAMER SN-2, glava TDA-212

Digitalno pomično merilo (šubler), MITUTOYO

Magnetni jaram, HELLING UM/42;

Ultrazvučni defektoskop, KRAUTKRAMER, glava MWB 70-400

Uređaj za kontrolu izolacije na elektropropojnost, HOLIDAY detektor, model n°-735

6.0 Ekonomska analiza

Ekonomska analiza svih obračunatih troškova za izvođenje radova na popravci naftovoda JP“Transnafta“, kako onih pripremnih (tačke 1- 4) tako i onih izvođačkih (tačke 5 - 7), kao i njhovo vreme i naziv Izvođača radova, detaljno su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Prikaz svih troškova ispitivanja i popravljanja naftovoda JP"Transnafta"

Redni Broj	**Vrsta ispitivanja (radova)**	**Izvođač radova/ period**	**Vrednost radova (dinara/euro)**
1.	Snimanje stanje naftovoda na deonici DN-01 sa MFL metodom (Inteligentni pig)	Rosen-Holandija Mart 2005.	**6.050.000,00**
2.	Snimanja stanja katodne zaštite i kvaliteta izolacione obloge deonica (DN 01+ DN 02) sa CIPS, DCVG, PCM i EP metodom	Geofizički institut April-Septembar 2007.	**5.127.000,00**
3.	GPS pozicioniranje i obeležavanje 50 markirnih tačaka na deonici DN-01	Geofizički institut Novembar 2007.	**260.000,00**
4	Snimanje stanje naftovoda na deonici DN-02 sa MFL metodom (Inteligentni pig)	Rosen-Holandija Novembar 2007.	**9.661.000,00**
5	Popravka naftovoda (DN 01+ DN 02)	a.d. NIS Naftagas pogon Održavanje Maj-Oktobar 2008.	**7.385.590,00**
6	Cevni materijal: Ø26"- 14 m Ø18"- 27 m	JP"Transnafta"	**600.000,00**
7	Troškovi nadoknade pričinjene materijalne štete na 20 lokacija	Vlasnici parcela	**100.000,00**
U K U P N O: (sr. kurs 1 € =80 dinara)			**28.763.590,00/ 360.000,00**

7.0 Zaključak

JP „Transnafta" Pančevo je javno preduzeće koje se bavi cevovodnim transportom domaće i uvozne sirove nafte. JP" Transnafta" kao transporter ima obavezu da tekućim i investicionim održavanjem i servisiranjem celog svog cevovodnog sistema, uvek obezbedi redovan i siguran transport sirove nafte do Rafinerija nafte.

U cilju svega gore navedenog, JP„Transnafta" je tokom prethodne 3 godine (2005-2008 godine) sprovela niz pripremnih aktivnosti kako bi se dobili što realniji podaci o tehničkoj ispravnosti celog naftovoda. To je podrazumevalo da se prvo 2006. godine izvrši popravka na delu naftovoda koji je bio mehanički oštećen ispod kanala (kod mesta Lok-zamenjen naftovod u dužini od 110m), i na taj način omogući nesmetan prolaz inteligentnog piga kroz deonicu DN-02 (Novi Sad-Pančevo). Zatim su u 2007. godini izvršena detaljna geofizička snimanja stanja katodne zaštite i kvaliteta izolacione obloge celog naftovoda, kao i snimanje stanja naftovoda MFL metodom (inteligentnim pigom) na deonici DN-02. Ovakva vrsta snimnja na deonici DN-01(Dunav –Novi Sad) urađena je 2005. godine od strane iste firme Rosen-Holandija. Tokom 2008. godine izvršena je generalna sublimacija svih dobijenih rezultata ispitivanja, urađena katogorizacija prioriteta popravke i na kraju njihova uspešna sanacija na svim lociranim mestima duž celog naftovoda.

Kao konačan rezultat šestomesečnog rada na terenu (maj-okotobar) predstavlja upravo popravka naftovoda koja je izvršena sa 44 zavarene obujmice(19 na DN-01 i 25 na DN-02) i zamenom 198 m izolacione trake (127 m na DN-01 i 71m na DN-02).

Većina ovih oštećenja, mogu se svrstati u kategoriju srednje kritičnih (40-70% oštećenosti), koja po mišljenju Rosenovih stručnjaka treba preventivno popravljati baš u ovoj fazi, kako se ne bi ugrozila dalja bezbednost rada naftovoda. U protivnom, u slučaju neke Akcidentne situacije na naftovodu,

kao što je perforacija na naftovodu, došlo bi do izlivanja velike količine nafte, i postojanja ekološke štete. U tom slučaju, troškovi sanacije bili bi višestruko uvećani (vrednost izlivene nafte, remedijacija zemljišta, nadoknada pričinjene štete i na kraju troškovi same popravke).
Zato treba, kao što i sami Rosenovi stručnjaci predlažu, da se na svakih 4-5 godina uradi kontrolno snimanje stanja naftovoda metodom inteligentnog piga. Iz našeg iskustva, konstatovano je da MFL metoda ne može tako dobro da detektuje aksijalna i pukotinska oštećenja, kao što je to slučaj za tačkastu koroziju koja je ovde zastupljena na 80% otkrivenih mesta ošrećenja. Iz tog razloga, potrebno je sva naredna ispitivanja uraditi kombinovanom MFL i UT(ultrazvučnom) metodom, čime bi se stepen detekcije različitih vrsta oštećenja povećao na 90%. Predlog je da se ovakva vrsta ispitivanja uradi na deonici DN-01(Slavonski Brod-Novi Sad) u 2010. godini, naravno u dogovoru sa predstavnicima JANAFA, dok se radovi na DN-02 mogu planirati tek za 2012.godinu. Preliminarna cena za ovu vrstu usluge iznosila bi oko 1300 €/km′.
Što se tiče gefizičkih snimanja stanja kvaliteta izolacione obloge na naftovodu, preporuka je da se kontrolna ispitivanja takođe treba vršiti na svakih 5 godina (NACE standard), s tim što su delovi naftovoda koji su označeni kao kritični za samu izolaciju (prolazi ispod kanala, kroz močvarnu sredinu, većoj dubini ukopavanja, itd.), trebaju i češće kontrolisati. Kontrolu rada sistema katodne zaštite naftovoda takođe treba treba vršiti periodično (4 do 6 puta godišnje). Merenjem potencijala utvđeno je da neka anodna ležišta treba što pre obnoviti, odnosno zameniti titanijumskim anodama (terminal Novi Sad i Titel).
Generalno gledano, može se konstatovati da se naftovod JP " Transnafta" i posle 28 godina eksploatacije, nalazi još uvek u dosta dobrom stanju, i da će se njegovim redovnim tekućim održavanjem i servisiranjem, propisani radni vek za ovakvu vrstu cevovodnog transpotnog sistema može znatno produžiti.

LITERATURA

1. Trasa Jugoslovenskog naftovoda deonica 84/02 Dunav – Novi Sad, knjiga I i II, projekat izvedenog stanja – Naftagas Inženjering, Novi Sad 1980. godine;
2. Trasa Jugoslovenskog naftovoda deonica 85/02 Novi Sad – Pančevo, knjiga I, II i III
3. projekat izvedenog stanja – Naftagas Inženjering, Novi Sad 1980. godine;
4. Elaborat o rezultatima ispitivanja stanja katodne zaštite i kvaliteta izolacione obloge naftovoda Dunav-Novi Sad-Pančevo u 2007. godini - NIS-NAFTAGAS-Geofizički institut Zemun, Broj: E.31.27.07 od 30.09.2007. godine;
5. Finalni izveštaj ispitivanja stanja naftovoda na deonici DN-1 (Dunav-Novi Sad) metodom inteligentnog magnetnog kracera - "ROSEN" Holandija , Project No. 3-3850-10162, jun 2005. godine;
6. Finalni izveštaj ispitivanja stanja naftovoda na deonici DN-2 (Novi Sad-Pančevo) metodom inteligentnog magnetnog kracera - "ROSEN" Holandija , Broj: 3-3851-10267 од 16.01.2008. godine;
7. Elaborat o organizaciji gradilišta za tekuće održavanje naftovoda JP "TRANSNAFTA" (Dunav-Novi Sad-Pančevo) - JP "TRANSNAFTA" Broj: 533/2008 od 21.03.2008. godine.

P R I L O Z I

Spisak priloga

1. Prilozi deonice DN-01(Dunav - Novi Sad)
   - Locirana mesta oštećenja na deonici DN-01 po Rosenovom i Geofizičkom izveštaju (prilozi 1-18)
   - Slike lokacija mesta popravke na deonici DN-01
   - Slike oštećenja na naftovodu deonice DN-01
2. Prilozi deonice DN-02 (Novi Sad – Pančevo)
   - Locirana mesta oštećenja na deonici DN-02 po Rosenovom i Geofizičkom izveštaju (prilozi 1-20)
   - Slike lokacija mesta popravke na deonici DN-02
   - Slike oštećenja na naftovodu deonice DN-02
3. Zbirka izveštaja o sanaciji oštećenih mesta naftovoda JP“Transnafta“ na deonici DN-01 (Bačko Novo Selo-Novi Sad) i deonici DN-02 (Novi Sad-Pančevo)-NIS Naftagas, pogon Održavanje-služba kontrola kvaliteta-Zrenjanin od 7.11.2008, godine.
4. Zbirka izveštaja o lociranim mestima oštećenja na deonici DN-01 (Bačko Novo Selo-Novi Sad) i deonici DN-02 (Novi Sad-Pančevo)-NIS Naftagas, pogon Održavanje-služba kontrola kvaliteta-Zrenjanin od 01.12.2008, godine.

P R I L O Z I DEONICE DN-01 (DUNAV – NOVI SAD)

TAČKA SANACIJE		STEPEN OŠTE-ĆENJA	STACIO-NAŽA	KOORDINATE			DIMENZIJE		
				X	Y	Z	KALOTE [mm] (dužina)	ROVA [m] (dužina, širina, dubina)	IZOLACIONE TRAKE [m] (dužina)
ROSEN 1		43-55%	106,605 km	5017842.42	7363154.68	77.50	300	10x3x2.5	5
ROSEN 2		75%	106,630 km	5017841.17	7363178.15	77.50	300	5x3x2	3
ROSEN 3		46%	113,833 km	5016697.04	7370030.16	84.47	300	12x3.5x3	9
GEOFIZIKA 3		-	113,812 km	5016697.25	7370013.5	83.30	-	10x3.5x3	2
		-	113,886 km	5016695.80	7370073.17	84.60	-	10x3.5x3	9
		-	113,933 km	5016697.11	7370116.70	83.61	-	6x3.5x3	5
ROSEN 4	**kalota 1**	43-53%	114,295 km	5016712.36	7370473.13	81.90	600	10x3x3	9
	kalota 2	32-48%		5016711.15	7370474.90	81.88	300		
ROSEN 5		52%	116,350 km	5016806.16	7372506.90	82.38	300	20x3x2	12
GEOFIZIKA 5		-	116,370 km	5016805.30	7372531.50	82.38	-		
ROSEN 6		50%	117,653 km	5016845.40	7373830.30	83.20	300	6x3x3	3
GEOFIZIKA 6		-	117,667 km	5016843.00	7373844.10	83.20	-		
ROSEN 7		65%	133,120 km	5017618.29	7389231.22	82.10	600	7x3x3	4
ROSEN 8		40-75%	133,270 km	5017618.00	7389379.10	82.10	300	9x3x2.5	8
ROSEN 9		25-40%	136,460 km	5017661.37	7392611.88	83.20	300	12x3x2.5	3
ROSEN 10		15-47%	140,060 km	5018618.66	7396029.60	81.55	300	5x3x2.5	1
ROSEN 11		60-45%	140,940 km	5018916.83	7396824.71	81.51	300	10x3x2.5	8
ROSEN 12		40%	140,990 km	5018937.77	7396875.31	81.50	300	13x3x2.5	2.5
ROSEN 13		40-60%	141,200 km	5019031.46	7397036.22	81.11	300	10x3x2.5	8
GEOFIZIKA 13		-	141,300 km	5019138.57	7397146.13	80.89	-	10x3x2.5	5
ROSEN 14		51-80%	141,470 km	5019247.02	7397228.80	80.24	300	12x3x2.5	10
GEOFIZIKA 14		-	141,478 km	5019253.42	7397233.50	80.24	-		
ROSEN 15		48%	142,360 km	5019957.50	7397758.31	80.58	300	10x3x2	7
ROSEN 16		35-50%	144,277 km	5020771.88	7399018.52	79.41	300	8x4x2	6
ROSEN 17		60%	147,360 km	5020432.30	7402081.00	76.90	300	10x7x4 (kanal)	3
ROSEN 18		45-52%	150,086 km	5020170.00	7404924.80	82.80	300	10x3x2	4
U K U P N O:							**6300**	**1862 m³**	**126.5**

Popravljena mesta oštećenja na naftovodu Ø26” deonice DN-01 Bačko Novo Selo – Novi Sad

P R I L O Z I DEONICE DN-02 (NOVI SAD - PANČEVO)

TAČKA SANACIJE		STEPEN OŠTE-ĆENJA	STACIONA-ŽA, m	KOORDINATE			DIMENZIJE		
				X	Y	Z	KALOTE [mm] (dužina)	ROVA [m] (dužina, širina, dubina)	IZOLACIONE TRAKE [m] (dužina)
ROSEN 1	kalota 1	37-65%	3.686,3	5015504.0	415215.2	72.8	1250	8x4x2	4.5
	kalota 2	40-60%	3.693,2	5015501.6	415221.8	73.2	1000	4x4x2	5
	kalota 3	46%	3.702,0	5015498.7	415230.2	73.2	300	8x4x2	7
	kalota 4	22-42%	3.702,6	5015498.1	415231.4	73.2	300		
	kalota 5	43-48%	3.705,3	5015497.0	415233.9	73.2	700		
GEOFIZIKA 2		-	14.696,0	5011937.0	425436.1	79.6	-	20x3x3.5	9.5
GEOFIZIKA 4		-	16.829,0	5010998.8	427349.3	78.6	-	8x3x2	3
ROSEN 6		34-70%	20.982,2	5009509.0	431148.2	80.4	300	12x6x5	10
ROSEN 7	kalota 1	22-57%	32.496,4	5005031.9	441661.2	71.1	1200	10x3x2	6
	kalota 2	43-47%	32.498,0	5005031.0	441662.3	71.1	550		
	kalota 3	46-64%	32.500,9	5005029.9	441662.9	71.3	450		
ROSEN 8		32-70%	35.126,5	5004181.8	443992.5	72.5	300	5x3x2	1.5
ROSEN 9	kalota 1	46%	36.620,4	5002830.1	444611.9	74.6	300	10x4x2.5	7
	kalota 2	60%	36.623,7	5002827.6	444612.9	74.3	300		
	kalota 3	44-50%	36.627,0	5002825.4	444611.5	73.9	400		
ROSEN 10	kalota 1	40-65%	36.663,0	5002787.4	444629.0	74.6	1000	10x4x3	4
	kalota 2	35-70%	36.666,4	5002785.5	444630.5	74.3	400		
ROSEN 11		47-49%	36.709,0	5002745.1	444650.3	74.2	500	4x4x2.5	1
ROSEN 12	kalota 1	45-70%	37.086,2	5002405.6	444811.2	74.7	700	3x3x2	3
	kalota 2	39-77%	37.086,9	5002405.6	444811.2	74.7	400		
ROSEN 13	kalota 1	52%	37.906,4	5001668.8	445164.3	74.0	300	4x3x3	1.5
	kalota 2	51%	37.916,8	5001659.4	445168.6	72.9	200	4x4x3	1
ROSEN 14		52%	38.249,0	5001360.7	445311.7	73.1	200	3x4x2.5	2
GEOFIZIKA 15		-	54.849,0	4990885.9	457143.0	73.1	-	6x3x2.5	-
GEOFIZIKA 16		-	54.937,0	4990841.9	457219.6	72.7	-	5x3x3	-
ROSEN 17		24-38%	55.003,0	4990838.8	457230.9	72.7	1500	6x3x2.5	3
ROSEN 18		24-60%	2.057,0	5016135.7	413823.8	75.2	500	5x3x2.5	2
U K U P N O:							**13050**	**1444 m^3**	**71**
SANACIJA I (Glogonj)		100%	66.647,2	4983060.5	465844.1	78.2	400	7x4x2.5	4
SANACIJA II (Jabuka)		100%	69.747,4	4980928.4	468093.4	78.0	300	3x3x2.5	1

Popravljena mesta oštećenja na naftovodu Ø18" deonice DN-02 Novi Sad – Pančevo

Čestice nalik paučini kao novi tip olovnih čestica formiran procesima elektrohemijskog taloženja

Cobweb-like particles as novel type of particles formed by lead electrodeposition

N. D. Nikolić, S. I. Stevanović, E. R. Ivanović*, G. Branković**, M. G. Pavlović

IHTM- Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija
*Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, Beograd -Zemun, Srbija
**Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

ICTM- Institute of Electrochemistry, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia
**Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Nemanjina 6, Belgrade-Zemun, Serbia*
***Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

Izvod

Nukleacija i početne etape rasta olova iz elektrolita različitih koncentracija olovnih jona i natrijum nitrata kao pomoćnog elektrolita su razmatrane. Nukleacija olova je ispitana hronoamperometrijom, dok morfologije olovnih taloga dobijene potenciostatskim režimom elektrolize su bile okarakterisane tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Hronoamperometrijska analiza je pokazala da se nukleacija olova menjala od progresivne do trenutne sa povećanjem i prenapetosti elektrohemijskog taloženja i koncentracije olovnih jona. Premda čestice nalik paučini su bile formirane u oba granična slučaja, jasna razlika između progresivne i trenutne nukleacije je dokazana. Na osnovu morfoloških karakteristika i uslova elektrohemijskog taloženja koji dovode do njihovog formiranja, čestice nalik paučini su bile smeštene u grupu sunđerastih taloga. Koeficijent difuzije, kao najvažniji kinetički parametar procesa elektrohemijskog taloženja, je bio određen analizom potenciostatskih strujnih prelaza primenom Kotrelove jednačine. Dobro slaganje vrednosti difuzionih koeficijenata određenih u ovom istraživanju i onih nađenih u literaturi je bilo posmatrano.

Abstract

Nucleation and the initial stages of growth of lead from electrolytes of various concentrations of Pb(II) ions and sodium nitrate as the supporting electrolyte have been considered. Nucleation of lead was examined by chronoamperometry, while morphologies of Pb deposits obtained by the potentiostatic regime of electrolysis were characterized by the scanning electron microscopy (SEM) technique. Chronoamperometric analysis showed that nucleation of lead changed from the progressive to instantaneous one with increasing both overpotential of the electrodeposition and concentration of Pb(II) ions. Although cobweb-like particles were formed in the both limiting nucleation cases, the clear difference between progressive and instantaneous nucleation type was proved. On the basis of morphological characteristics and electrodeposition conditions leading to their formation, cobweb-particles were situated in group of spongy-like deposits. The diffusion coefficient, as the most important kinetic parameter of electrodeposition process, was detemined from the potentiostatic current transients applying Cottrell equation. The good agreement in the values of the diffusion coefficients determined here and those found in the literature was observed.

Mogućnost inhibicije korozije bakra u kiseloj sredini primenom odabrane jonske tečnosti

Possibility of inhibition of copper corrosion in acidic solution using selected ionic liquids

Đenđi Vaštag*, Jelena Nakomčić, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad, Srbija

University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad, Serbia
*e-mail: djendji.vastag@dh.uns.ac.rs

Izvod

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene odabrane jonske tečnosti za zaštitu bakra od korozije u kiselo-sulfatnoj sredini kao ekološki pogodnog jedinjenja u odnosu na konvencionalne organske inhibitore. Novosintetizovana jonska tečnost 1-etil-3-oktilimidazolijum-bromid, [eoim]Br, je testirana kao inhibitor korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini (pH=3) primenom gravimetrijskih i elektrohemijskih metoda. Ispitivanja su rađena u cilju analize uticaja dužine bočnog niza na imidazolijum jonu kao i uticaja primenjene koncentracije jonske tečnosti na njenu inhibitorsku efikasnost. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da ispitivana jonska tečnost pri datim uslovima poseduje inhibitorska svojstva u odnosu na koroziju bakra u kiseloj sredini, i da joj se efikasnost menja u funkciji primenjene koncentracije. Takođe je uočeno da prisustvo oktil grupe kao supstituenta u odnosu na ranije ispitivani butil niz dovodi do povećanja inhibitorske efikasnosti pri datim uslovima.

Abstract

The aim of this study was to test the inhibition properties of the selected ionic liquids for protecting copper against corrosion in acidic sulphate solution, as ecologically friendly compound compared to conventional organic inhibitors. Newly synthesized ionic liquids 1-ethyl-3-octylimidazolium bromide, [eoim]Br, was studied as copper corrosion inhibitor in acidic solution (pH=3) applying gravimetric and electrochemical methods. Investigation was performed in order to analyze the influence of the alkyl chain length on the imidazolium ion and the applied ionic liquid concentration on its inhibition efficiency. Based on the obtained results it was found that selected ionic liquid in the given conditions possesses inhibitory properties against copper corrosion and that its effectiveness is changing in a function of the applied concentration. It was also observed that presence of the octyl group as a substituent compared to previously investigated butyl chain increases the inhibitory efficiency at given conditions.

Uticaj elektrohemijski formiranog polipirola na fotooksidativnu stabilnost bakar sulfida

The influence of electrochemically synthetized polypyrrole on fotooxidation stability of copper sulfide

Marija Janačković, Milica Gvozdenović, Branimir Jugović*, Jasmina Stevanović**, Branimir Grgur

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija
*Institut tehničkih nauka SANU, Knez Mihajlova 35, 11000 Beograd, Srbija
**Institut za hemiju tehnologiju u metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia
**Institute of Technical Science SASA, Knez Mihajlova 35, 11000 Belgrade, Serbija*
***Institute for Chemistry Technology and MEtallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia*

Izvod

Od velikog broja sulfida metala bakar sulfid je razmatran kao idealan materijal za absorpciju svetlosti. Ipak, usled brze rekombinacije elektrona i šupljina njegove elektronske karakteristike su loše. Pokazno je da se kombinovanjem elektroprovodnih polimera, u prvom redu polipirola sa sulfidima metala dobijaju poboljšane fotoelektrohemijske karakteristike. U ovom radu izvršena je depozicija bakar sulfida na elektrodi od staklastog ugljenika sa elektrohemijski formiranim polipirolom. Za deponovanje bakar sulfida primenjen je SILAR postupak naizmenične jonske adsopcije i reakcije. Ispitano je fotoelektrohemijsko ponašanje bakar sulfida, polipirola i bakar sulfida modifikovanog polipirolom. Uočeno je poboljšanje fotoelektohemijske stabilnosti i aktivnosti bakar sulfida. Ovo zapaženje objašnjeno je rekombinacijom elektrona iz provodne trake bakar sulfida sa šupljinama iz najnižih nezauzetih molekulskih orbitala polipirola.

Abstract

Among numerous metal sulfides, copper sulfide was considered as ideal material for light absorption. However its electronic features are poor due to fast recombination of electrons and holes. It was showed that improved photoelectrochemical behavior was achieved by combination of intrinsically conducting polymers, at first place polypyrrole, with metal sulfides. In this study coper sulfide was deposited by successive ion-adsorption and reaction (SILAR) procedure onto polypyrrole modified glassy carbon electrode. The photoelectrochemical behavior of polypyrrole, copper sulfide and copper sulfide modified polypyrrole were investigated. The improvement of photoelectrochemical activity and stability was observed and explained by recombination of electrons from coper sulfide conducting band with the holes of polypyrrole lowest unoccupied molecular orbitals.

Uvođenje reciklažnih procesa u sistem upravljanja otpadom u Republici Srpskoj

Introduction of process recycling in system of waste management in the Republic of Srpska

Veljko Đukić, Biljana Đukić

Panevropski univerzitet Apeiron, Banja Luka, Pere Krece 13 Banja Luka, Republika Srpska, BiH
e-mail: vljkuki@gmail.com

Izvod

Pod reciklažom se podrazumijeva izdvajanje sekundarnih sirovina iz otpada i njihova ponovna upotreba, odnosno ona obuhvata proces kojim se otpad prerađuje u osnovnu sirovinu koja može poslužiti za proizvodnju istih ili nekih drugih proizvoda. Ona pokušava na najmanju mjeru smanjiti potrošnju primarnih sirovina kao i minimizirati zahtjeve za neodrživu preradu i konačno odlaganje otpada, uz stvaranje opšte ekološke koristi.

Recikliranje proizvoda predstavlja složeni proces koji se sastoji iz niza koraka kao što su: sakupljanje reciklažnog otpada, razdvajanje reciklažnog materijala od ostalog otpada, sortiranje u podgrupe, presovanje otpada, prerada sortiranog proizvoda i konačna upotreba proizvoda.

Razdvajanje i reciklaža u Republici Srpskoj se može karakterisati kao proces koji se nalazi u početnoj fazi, ali su primijetna značajna poboljšanja komunalnih usluga, pogotovo kad je u pitanju segment upravljanja komunalnim otpadom. Analizom je konstatovano da ne postoji primarna reciklaža ili organizovano prikupljanje selektiranog komunalnog čvrstog otpada.

Ključne riječi: *reciklaža, komunalni otpad, upravljanje otpadom.*

Abstract

Under Recycling of being understood separation of secondary raw materials from waste and its reuse, and it includes the process by which the waste is processed in the basic raw material that can be used to produce the same or other products. It tries to minimize the consumption of primary raw materials and minimize requirements for unsustainable processing and final disposal of waste, while creating of general ecological benefit.

Recycling of products is a complex process that consists of a series of steps such as: collection of waste which will be recycled, separation of recyclable materials from other waste, sorting into subgroups, pressing waste, processing of sorted product and the final use of the product.

The separation and recycling in the Republic of Serbian can be characterized as a process which is at an early phase, but are noticeable significant improvement communal services, particularly when it comes to the segment of municipal waste management. The analysis concluded that there is no primary recycling or organized collection of a selected municipal solid waste

Key words: *recycling, municipal waste, waste management.*

POSTERSKA SAOPŠTENJA

POSTER PRESENTATIONS

Uticaj ekološki prihvatljivih polimernih matrica na električnu provodnost kompozita

Influence of ecologically acceptable polymer matrices on electrical conductivity of composites

Zoran Janković, Ljiljana Rudić Mikić*, Marija Pavlović**, Anto Gajić*, Milana Zarić***, Olga Grujić***, Miroslav Pavlović****

V&Z Zaštita, d.o.o., Banja Luka, Republika Srpska, BiH
*Rudnik i termoelektrana Ugljevik, Ugljevik, Republika Srpska, BiH
**Univerzitet u Beogradu, IBISS, Beograd
***Univerzitet u Beogradu, NU IHTM-CEH, Njegoševa 12, Beograd
****Univerzitet u Beogradu, NU IHTM-CMM, Njegoševa 12, Beograd

Izvod

U ovom radu su prikazani eksperimentalni rezultati istraživanja termijskih svojstava kompozitnih materijala na bazi lignocelulozne (LC) i polimetilmetakrilatne (PMMA) matrice punjenih elektrolitičkim bakarnim prahom. Udeo metalnog punioca u kompozitnim materijalima u ispitnim uzorcima variran je u opsegu od 0.5-29.8% (v/v), a uzorci su pripremljeni hladnim presovanjem – kompaktiranjem i moldovanjem pri različitim pritiscima. Karakterizacija i ispitivanje uticaja veličine i morfologije čestica na termijske karakteristike dobijenih kompozita. je uključivala različite tehnike ispitivanja: SEM, TGA, AFM. Rezultati termijske analize pripremljenih kompozita pokazuju poboljšanje termalnih karakteristika samih kompozita usled prisustva metalnih punilaca koji su izrazito dobari termički provodnici, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama punioca, pa tek potom dolazi do promene u samoj matrici, bilo ona lignoceluloza ili PMMA. Potvrđeno je prisustvo trodimenzionalnih provodnih puteva.

Keywords: *thermal analysis, composite materials, lignocellulose, PMMA, AFM, TGA*

Abstract

In this manuscript the results of experimental studies of the properties of composite materials based on lignocellulosic (LC) and poly(methylmetacrylate) matrces filled with electrolytic copper powder are presented. Volume fractions of metal fillers in composite materials and tested samples were varied in the range of 0.5-29.8% (v/v), and the samples were prepared by compression - cold pressing and molding. Characterization included examination of the influence of particle size and morphology on the conductivity and percolation threshold of the composites using a variety of testing techniques: SEM, TGA, AFM. Thermal analysis of the prepared composites showed the improvement of the thermal characteristics of the composites. This was due to the presence of the metallic fillers, which are very good thermal conductors, hence accumulating the heat emitted during TGA measurements primary to matrix, whether it was lignocellulosic or PMMA. Presence of three dimensional conductive pathways was confirmed.

Keywords: *thermal analysis, composite materials, lignocellulose, PMMA, AFM, TGA*

Introduction

Composites are multiphase materials with a clear phase boundaries, in which two or more materials with different chemical composition (ceramics, polymers) and/or forms (granules, fibers, flakes, lamellas) form a single structure with clearly marked borders. Specific properties are achieved by

combining the components in the composite (hardness, density, stiffness, thermal and electrical conductivity). Properties of composites depend on the properties of the components themselves, their chemical and constitutional composition. Basic constitutional components of the composite are: matrix and the additive (filler/ reinforcement), the material that achieves needed combination of properties in composite. Composites can be made of ceramic, polymer and metal matrix. In recent years, from the ecological aspect, special place has been occupied by biocomposites and green composites [1]. Green composites are fully made out from renewable natural materials (both matrix and reinforcement). Biocomposites are composites in which at least one segment, the matrix or reinforcement, is made out from renewable material, including wood, agricultural wastes, grasses and natural fibers consisting of carbohydrates (sugars and starches, cellulose and lignin), as well as vegetable oils and proteins. Biocomposites can be made of: a) natural fibers (plant or animal origin) and biologically non-degradable polymers: thermosets (epoxy resins, phenolic resins) and plastomers (PE, PP, PVC, PS); b) synthetic fibers and biopolymers (incurred from plant processing) and c) from natural fibers and biopolymers, which are the most ecological composites and they are often called green composites.

Biocomposites are essential for material world because they have unique properties that do not occur independently in nature. Also, their properties can be tailored in relation to the design of their composition and processing. This feature gives space for use of biocomposites in various sectors, like aviation industry and space exploration, automotive industry, construction, maritime, consumer products and electronic components [2].

In recent years, scientists and engineers have focused on reducing carbon dioxide emissions of all existing products, either by mixing bio-plastics and synthetic plastics and/or reinforcing it with synthetic fibers and fillers [3].

All biocomposites obtained from natural fibers and biodegradable plastics derived from natural origin (biopolymers and bioplastics) are highly environmentally [4]. These environmentally friendly green composites have the potential to become new materials XXI century and can be a partial solution to many global problems. Consequently, renewable polymer materials provide an answer to the question of sustainable development of economically and environmentally attractive and acceptable technology [4].

Lignocellulose is a term used to describe the three-dimensional polymer composite formed by plants as their structural material. It consists of a variable amount of cellulose, hemicellulose and lignin [5]. Lignocellulosic raw materials are mainly composed of carbohydrate polymers (cellulose and hemicellulose) and phenolic polymers (lignin). Minor concentrations of various other compounds, such as proteins, acids, salts and various minerals are also present.

Corncob is a very important by-product of the production of corn grain. Every ton of corn grain yields 180-200 kg of corncob. About 1.2-1.5 million tons of corncob is produced every year in Serbia as secondary raw materials. In the world, traditional use of corncob in agriculture, as heating material, material burnt for warming air in grain drying processes or coarse cellulosic food for feedstock, has been significantly expanded to the industry. An attempt has been made to produce acetic acid, methanol, charcoal, xylitol, furfurol etc. out from corncob [6, 7].

Research in the field of electro-conducting polymer composites filled with metal powders have experienced great development in the last two decades. Adding metal filler polymer matrix allows the preservation of the mechanical properties of polymers while, at the same time, exploiting the electric conductive properties of metal [8]. The conductivity of composites with conductive fillers depends on the nature of contacts between the conductive filler particles and filler volume fraction, which is well explained by the percolation theory [9-11].

In recent years, in literature, numerous information on the possibilities of application of polymers containing dispersed conductive fillers, as well as various methods for producing such materials, can be found [12-19]. The fine metal particles dispersed in polymer matrices have contributed to a number of industrial applications. Composites with metal fillers have found application as

electromagnetic protection of computers and electronic equipment, conductive adhesives for electronic equipment, cold solders, switches, materials for dissipation of static electricity in devices for protection against power surges [8, 20-23]. They also found numerous technological applications as self-regulating heaters, photothermal optical recorders, chemical sensors and electronic noses, chemical and electrochemical catalysts and adsorbents [24-29]. Electrically conductive polymer composites have several advantages over their constituents, which include lower cost and ease of production, high flexibility, reduced weight, greater ability to absorb mechanical shocks, corrosion resistance and conductivity control [8].

Experimental part

In the experimental part of the work, lignocellulose and poly(methylmethacrylate) (PMMA) were used as matrices. Lignocellulose was produced in *Maize Research Institute "Zemun Polje"* was used for synthesis of tested composites [7]. Celgran® C fraction was used, which was milled in a ball mill, and then dry sieved through mesh with openings of 45 μm. PMMA used was commercial PMMA in form of beads, supplied by Sigma-Aldrich, having average molecular weight of M_w ~350000, with a density of 1.20 g / $cm^{3,}$ and the electrical conductivity of about 10^{-12} S / cm. Before use, the polymer was dried in a tunnel furnace at 60 °C in a controlled nitrogen atmosphere.

The electrolytic copper powder used in this study was galvanostatically produced under following conditions: current density, j=3600 A/m^2, time of powder growth τ_r=15 min, electrolyte flow Q=1 change of the cell volume/h, temperature of the electrolyte t=(50±2)°C, concentration of copper C(Cu^{+2})=15 g/dm^3 and concentration of sulfuric acid C(H_2SO_4)=140 g/dm^3. Wet powder was washed several times with a large amount of demineralized water until the powder was left without traces of acid at room temperature, because the acid promotes rapid oxidation of the powder during drying process. Obtained copper powder was subsequently washed with aqueous solution of sodium soap SAP G-30 to protect the powder from succeding oxidation, which was prepared and used as explained by Pavlović et al. [30]. After drying in a tunnel furnace at 110 - 120 ° C in controlled nitrogen atmosphere, copper powder was sieved through mesh with openings of 45 μm.

Polymer composites of lignocellulose filled with copper powder were prepared with the filler volume fraction from 2.0% (v/v) - 29.8% (v/v), while PMMA composites filled with same powder were prepared with the filler volume fraction ranging 0.5 % (v/v) - 8.8% (v/v). Pure lignocellulose, PMMA and copper samples were prepared as reference materials. All the samples were produced from thoroughly homogenized mixtures of powders, where lignocellulosic composites were cold pressed into tablets 16 mm in diameter at room temperature (T = 25 °C) at pressures of 10, 20 and 27 MPa, and PMMA composites were molded while heated at t=180 °C for 30 min. After preparation of PMMA composites, samples were cooled at room temperature for about 30 min. In order to obtain flat surface for conductivity measurements, samples were polished with sandpaper.

EDS analysis of lignocellulose and PMMA composites was examined in more detail using scanning electron microscopy VEGA TS 5130MM microscope (Tescan).

For the illustration of thermal behavior (stability), thermogravimetric analysis was performed on all the samples. Thermogravimeter TA Instruments Q600 thermal analyzer with a heating rate of 20 °C/min in a dynamic nitrogen atmosphere was used. Topography of obtained PMMA composites was examined by Atomic Forces Microscope, type "Nanosnope III" AFM "Multi Mode Scanning Probe Microscope", produced by "Digital Instruments".

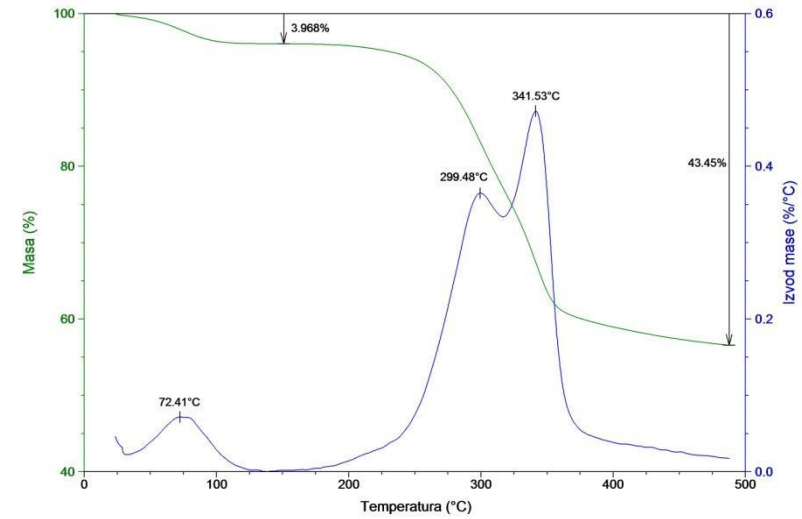
Results and discussion

The conductivity of the conductive polymer composites is highly dependent on the nature of contacts between the conductive filler elements. In order to achieve better electrical conductivity of the conductive polymer composites with the same or similar characteristics, and hence saving in material, different types of fillers are used, particularly those with highly developed free surfaces.

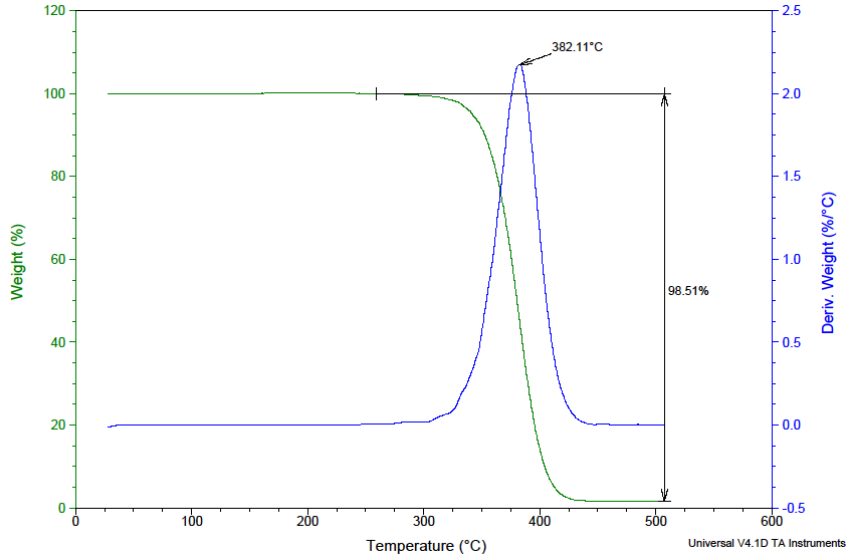
Theoretical and experimental considerations have shown that their use leads to the formation of conductive network through the entire volume of the sample at a much lower filler volume fraction [31,32]. However, the percolation threshold, the electrical conductivity and the electrical behavior of the composite systems with fillers with highly developed surface area, primarily thermal behavior of these materials, have not been fully explored. Therefore there is a need for more detailed study of real synergetic effects of different fillers dimensionality suitable for construction of conductive networks in conductive polymer composites.

TGA curves shown in Figure 1 illustrate the thermal behavior (stability) of lignocellulose composites and electrochemically deposited copper powder at percolation threshold. Characteristic temperatures of the observed thermal events in Figure 1a confirm presence of the main constituents (cellulose, hemicellulose and lignin) [7].

The mass loss increases with temperature gradually up to approximately 200 °C, while in the region between 200 and 400 °C more significant mass loss occurs. On the obtained TGA curve (Figure 1) two distinct peaks can be observed within this temperature interval, suggesting the existence of two separate thermal events.



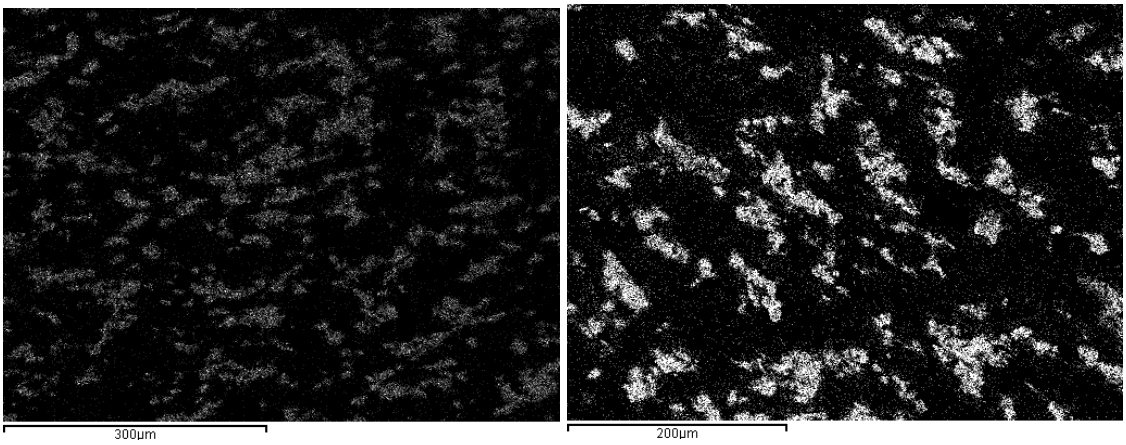
a)



b)

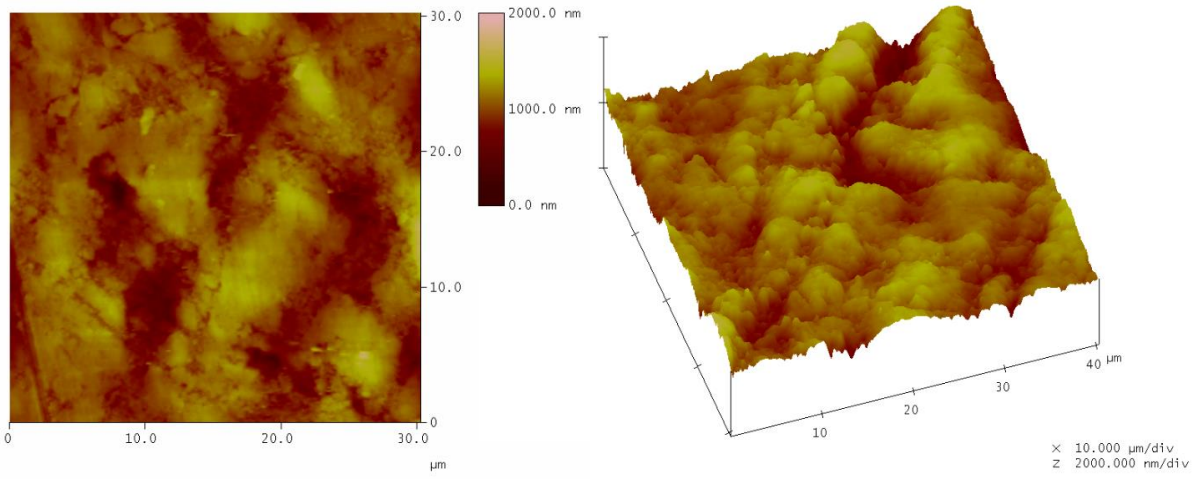
Figure 1. *The results of thermogravimetric analysis of composites a) lignocellulose matrix filled with copper powder, treatment pressure of 20 MPa; b) PMMA matrix filled with copper powder.*

According to the literature data [33-35], the first event that occurs at 210-300 °C can be associated with the decomposition of hemicellulose and the slow degradation of lignin, while the second event (275-350 °C) can be attributed to the degradation of cellulose. Possible discrepancies between literature data and the TGA results may be associated with the amount of cellulose and lignin in the lignocellulose material, given that Shebani *et al.* [33] and D'Almeida *et al.* [36] demonstrated that higher cellulose and lignin content in lignocellulosic materials leads to a greater thermal stability.
A characteristic peak that can be observed in Figure 1b corresponds to degradation of the matrix (an event that occurs at 279-382 °C). All presented results, on the other hand, showed slight improvement in the thermal characteristics of the composites due to the presence of copper powder, which is extremely good thermal conductor, so that the amount of heat emitted during the TGA measurements was originally accumulated in the copper powder particles, and only after this accumulation there is a change in matrices themselves.
EDS measurements (Figure 2) show the existence of copper conductive pathways throughout the composites volumes. Due to the packaging effect and more pronounced interparticle contact with smaller, highly porous, highly dendritic particles with high values of specific area lead to "movement" of percolation threshold towards lower filler content. This feature can be observed on both on Figure 2 and Figure 3.



a) b)

Figure 2. *EDS images of the composite sample prepared at percolation threshold. White dots represent Cu. a) LC-Cu composite and b) PMMA-Cu composite*



a) b)

Figure 3. *AFM images of the PMMA composite filled with copper powder at percolation threshold. a) surface plot and b) top 3D view of the surface from a)*

Figure 3 presents AFM image of the PMMA composite surface after breaking. Conductive pathways were confirmed by EDS measurements, and the conductivity of the composite is obtained through conductive pathways of the filler that form in the composites. These pathways are formed in 3D in a pure random order.
Greater roughness that can be seen on Figure 3 is assigned to copper powder, since it has greater hardness and greater free surface area than the matrix, which was confirmed by EDS measurements.

Conclusions

The results showed that the shape and morphology of the copper powder, and filler at all, play a significant role in the phenomenon of electrical conductivity of the prepared samples and the appearance percolation threshold. The particles with highly developed free surface and dendritic and highly branched structure, such as galvanostatically obtained copper powder particles can easier form interparticle contacts at lower filler volume fractions than particles with more regular surface.
The results of thermal analysis of prepared composites show a slight improvement thermal characteristics of the composites due to the presence of metal fillers which are outstanding thermal conductors, so that the amount of heat emitted during the TGA measurements is initially accumulated in the filler, and only then there is change in the matrix.
When two different matrices are compared, slight advantage can be given to PMMA since the percolation threshold is at lower value. Both matrices have improved thermal characteristics when filler is added. However, lignocellulose is biodegradable, green matrix, and it comes from abundant, sustainable resource, and it can be used for green composite production.

Acknowledgements: *This work was supported in the framework of projects ON 172037 and ON 172046 financed by the Ministry of Education and Science of Republic of Serbia.*

References

1. D.Z. Marković, A. R. Zarubica, G. S. Nikolić, *Savremene tehnologije*, **3(2)**, 116, 2014
2. A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal (Eds.), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor and Francis Group, Florida, (2005).
3. L. Averous, F. L. Digabel, *Carbohydrate Polymers*, **66(4),** 480, (2006).
4. S. Pilla (Ed.), *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, John Wiley and Sons, New Jersey, (2011).
5. D. K. Lee, V. N. Owens, A. Boe, P. Jeranyama, *Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks*, S. D. S. University, USA, (2007).
6. K. M. Foley, *Chemical Properties, Physical Properties and Uses of the Anderson's Corncob Products and Supplements*, Anderson's Cob Division Processing Group, Maumee, OH, USA, (1978).
7. I. Božović, M. Radosavljević, R. Jovanović, S. Žilić, V. Bekrić, D. Terzić, *Journal of Scientific Agricultural Research*, **63(3-4),** 37, (2002).
8. V. H. Poblete, M. P. Alvarez, V. M. Fuenzalida, *Polymer Composites*, **30,** 328, (2009).
9. D. S. McLachlan., M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, *Journal of the American Ceramic Society*, **73(8),** 2187, (1990).
10. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory, 2nd ed.*, Taylor and Francis, London, (1992).
11. L. J. Huijbregts, *Charge transport and morphology in nanofillers and polymer nanocomposites*, Doctoral Disertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, (2008).
12. V. Bojanić, *Hemijska Industrija*, **64(6),** 529, (2010).
13. G. Pinto, A. K. Maaroufi, *Journal of Applied Polymer Science*, **96,** 2011, (2005).
14. M. Thakur, *Macromolecules*, **21,** 661, (1988).
15. H. S. Son, H. J. Lee, Y. J. Park, J. H. Kim, *Polymer International*, **46,** 308, (1998).
16. J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, *Polymer Engineering and Science.*, **40,** 36, (2000).
17. L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, *Journal of Applied Polymer Science*, **76,** 894, (2000).

18. S. Kamel, *Express Polyumer Letters*, **1,** 546, (2007).
19. E. A. Stefanescu, C. Daranga, C. Stefanescu, *Materials*, **2,** 2095, (2009).
20. S. K. Bhattacharya (Ed.), *Metal Filled Polymers: Properties and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1986).
21. L. Xiangcheng, D. D. L. Chung, *Composites Part B: Engineering*, **30,** 227, (1999).
22. Y. Xu, D. D. L. Chung, C. Mroz, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32,** 1749, (2001).
23. M.-L. Sham, J.-K. Kim, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35,** 537, (2004).
24. J. Delmonte, *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
25. P. Lafuente, A. Fontecha, J. M. Diaz, A. E. Munoz, *Revista De Plasticos Modernos*, **447,** 257, (1993).
26. V. E. Gul, *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP, New York, (1996).
27. X. S. Yi, G. Wu, Y. Pan, *Polymer International*, **44,** 117, (1997).
28. B. C. Munoz, G. Steinthal, S. Sunshine, *Sensor Review*, **19,** 300, (1999).
29. B. D. Mottahed, *Polymer Engineering and Science*, **40,** 61, (2000).
30. M. M. Pavlović, V. Ćosović, M. G. Pavlović, N. Talijan, V. Bojanić, *International Journal of Electrochemical Science*, **6,** 3812, (2011).
31. S. M. Zhang, L. Lin, H. Deng, X. Gao, E. Bilotti, T. Peijs, Q. Zhang, Q. Fu, *Express Polymer Letters*, **6 (2),** 159, (2011).
32. M. M. Pavlović, *Sinteza i karakterizacija elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi biorazgradivih polimera i prahova metala*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, (2015).
33. A. N. Shebani, A. J. v. Reenen, M. Meincken, *Thermochimica Acta*, **471,** 43, (2008).
34. F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, *Polymer Degradation and Stability*, **93,** 90, (2008).
35. H. S. Kim, S. Kim, H. J. Kim, H. S. Yang, *Thermochimica Acta*, **451(1),** 181, (2006).
36. A. L. F. S. D`Almeida, D. W. Barreto, V. Calado, J. R. M. D'Almeida, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91(2),** 405, (2008).

Određivanje nivoa emisija i imisija produkata sagorijevanja i PM10 čestica tokom rada kamenoloma, drobiličnog postrojenja i betonjerke

Determination of level emission and imission of combustion products and PM10 particles during quarry, crushing plant and concrete plants

Darko Vuksanović, Dragan Radonjić, Jelena Šćepanović, Refik Zejnilović*

Metaluško-tehnološki fakultet Podgorica, Crna Gora
*Farmaceutski fakultet Podgorica, Crna Gora

Apstrakt

Zaštita životne sredine podrazumijeva trajnu zaštitu vrijednih prirodnih i stvorenih vrijednosti u cilju održavanja i poboljšanja kvaliteta sredine.
U cilju zaštite životne sredine neophodno je pridržavati se važećih zakonskih propisa i normativa.
Angažovanje građevinske mehanizacije za izvođenje radova na eksploataciji tehničko-građevinskog kamena i proizvodnji betona dovodi do pojave produkata sagorijevanja goriva, kao i stvaranje prašine. Iz tih razloga u ovom radu će biti određen nivo emisijskih i imisijskih vrijednosti produkata sagorijevanja i PM10 čestica koje će se javljati na lokaciji Lopate, Glavni grad Podgorica.
U ovom radu biće kvantitativno prikazane emisijske i imisijske vrijednosti produkata sagorijevanja i PM10 čestica koje su rezultat rada angažovane mehanizacije. Prema tome, cilj ovog rada je da osim prikazivanja emisijskih i imisijskih vrijednosti, pokaže i koje su to neophodne mjere zaštite koje treba provesti da bi se mogući uticaji na kvalitet životne sredine sveli na najmanju moguću mjeru.

Ključne riječi: *emisija, imisija, produkti sagorijevanja, PM10 čestice, građevinska mehanizacija*

Abstract

Environmental protection includes permanent protection of valuable natural and manmade values in order to maintain and to improve environmental quality.
In order to protect the environment, it is necessary to comply with the valid legal regulations and norms.
Engagement of construction machinery for the works on the exploitation of technical-construction stone and production of concrete leads to products of fuel combustion, as well as the creation of dust. For these reasons, this paper will be a certain level of emission and immission values of combustion products and PM10 particles will occur at the site Lopate, Capital Podgorica.
This paper will be presented quantitative emission and immission values of combustion products and PM10 particles that are the result of work involved machinery. Therefore, the aim of this work is that in addition to showing emission and immission values, show and what are the necessary protective measures to be implemented to possible impacts on the quality of the environment to the lowest possible level.

Keywords: *emission, combustion products, PM10 particles, construction machinery*

Uvod

Eksploatacija krečnjaka kao i njegova prerada bez obzira na sve tehničke i tehnološke karakteristike samog procesa i korišćenu opremu može u određenim situacijama predstavljati izvor zagađenja životne sredine.
Uticaji na životnu sredinu koji se javljaju kao posledica redovnog rada objekata, odnosno eksploatacije i proizvodnog postrojenja za preradu imaju trajni karakter i predstavljaju uticaje

posebno značajne sa stanovišta odnosa prema životnoj sredini, odnosno ugrožavanju i očuvanju od dalje degradacije, kao i vremenskoj dimenziji trajanja. Na kraju tu su i uticaji u vanrednim, udesnim ili akcidentnim situacijama sa svojom karakteristikom da se javljaju u kratkom vremenskom intervalu sa velikim intenzitetom. Uspešnost svakog rešenja u domenu zaštite životne sredine podrazumijeva svestrano sagledavanje i definisanje svih kategorija navedenih uticaja. U tom smislu se uvijek kao prioritet postavlja obaveza o njihovom definisanju u odnosu na osnovne prirodne činioce (klimu, vodu, vazduh, tlo, floru, faunu, pejzaž) koji, gledano kroz prizmu teorije ekosistema, i predstavljaju potpuno uređen i izbalansiran samoregulišući mehanizam.
Problematika identifikacije uticaja eksploatacije i postrojenja za preradu na životnu sredinu može se svrstati u dvije grupe. Prvu grupu sačinjavaju zagađivanja koja su rezultat eksploatacije, a drugu grupu zagađivanja kao rezultat samog tehnološkog procesa primarne prerade.
Izvođenje radova na eksploataciji tehničko-građevinskog kamena i proizvodnji betona zahtijeva posebne mjere zaštite životne sredine, jer se radi o aktivnostima koje potencijalno mogu dovesti do ugrožavanja kvaliteta životne sredine na samoj lokaciji, kao i u njenom okruženju.

Proces rada

Na lokaciji Lopate predviđena je eksploatacija tehničko-građevinskog kamena i rad postrojenja za proizvodnju betona.
Bušačko-minerski radovi se izvode u pozajmištu tehničko-građevinskog kamena za potrebe ekspoatacije agregata za spravljanje betonske mase potrebne za ugrađivanje u objekte: mostovi,tuneli,potporni zidovi i ostale djelatnosti vezane za ovu namjenu na dionici Auto Puta Bar-Boljare –Potez Smokovac-Uvač.
Pozajmište se sastoji od 5 etaža. Svaka etaža je visine 7 metara.
Izbor tehnološkog procesa otkopavanja tehničkog-građevinskog kamena izvršen je na osnovu analize mogućih faktora: fizičko-mehaničkih osobina radne sredine, položaja mineralne materije u prostoru (prostiranje i zalijeganje), dosadašnjeg iskustva na sličnim ležištima, raspoloživa mehanizacija i dr.
Na osnovu sagledavanja svih pomenutih faktora usvojen je diskontinualni tehnološki proces koji se sastoji iz sledećih faza:
- čišćennje i priprema terena,
- bušenje i miniranje,
- transport i do osnovnog platoa
- utovar tehničko-građevinskog kamena u mobilnu drobilicu,
- transport do betonske baze,
- dodatno drobljenje i razdvajanje po granulatima tehničko-građevinskog kamena.

Obzirom na uticajne faktore koji opredjeljuju izbor tehnologije pri eksploataciji tehničko-građevinskog kamena usvojeno je rješenje diskontinualne tehnologije. Zahtjevima eksploatacije, prerade i transporta tehničko-građevinskog kamena u potpunosti odgovaraju: hidraulični bager tipa Hyundai 450, (dva komada: korpa, pikamer), hidraulični bager Hyundai 290, urovarna lopara Hyundai (dva komada) bušilica, čeljusna drobilica TEREX J-1175, sejačica TEREX / FINLAY 694, rotaciona drobilica TESAB 110, kamioni damperi Terex TA 30.
Transport tehničkog kamena vršiće se gravitaciono direktno sa etaže na osnovni plato, zatim utovar bagerom u kamione i transport do betonske mobilne baze LEBLAN CTAH 90.

Tehnički opis prerade mineralne sirovine

Prerada tehničko-građevinskog kamena sastoji od sljedećih radnih operacija:

- Drobljenje TG kamena na frakcije od 0-32 mm
- Razdvajanje na frakcije pomoću mobilne sijačice
- Utovar, transport do prostora za deponiju na betonskoj bazi

- Dodatno usitnjavanje pomoću mlina čekićara

T-G krečnjak maksimalne veličine komada od g.g.k.400 mm, bagerom se ubacuje u pokretnu drobilicu TESAB RK 1012t kapaciteta 200 t/h ulaznih granulata 0- 500 mm gdje se svodi drobljenjem na klase 0-32 mm. Izlazni materijal iz drobilice preko transportne trake ide u prijemni bunker mobilne sejačice TEREX FINLAY 694 , iz bunkera preko vibro-dodavača ravnomjerno dozira na sejačicu na kojoj su montirana višeetažna sita.
Frakcije dimenzija većih od 40 mm transportuju se do postrojenja za premeljavanje. Cjelokupne mase koje se premeljavaju su u jednom asortimanu veličine zrna do 4mm(nula).
Vrsta agregata i dinamika prerade je u funkciji potražnje proizvoda. Prerada je bazirana na frakcijama: 0-150 mm, 0-63 mm i 0-32 mm.
Ukoliko je potrebno proizvesti materijal krupnoće 0-150 mm vrši se utovar rovne mase krečnjaka u prihvatni koš mobilne drobilice odakle se materijal preko dodavača transportuje u udarno-rotacionu drodilicu sa gredama. Izlaz iz drobilice je podesiv u smislu krupnoće proizvoda. Materijal koji prođe kroz rešetke dodavača transportnom trakom se odlaže kao podrešetni proizvod, a ostali materijal ide na drobljenje i dobija se frakcija krupnoće ispod 150 mm.
Ukoliko je potrebno proizvesti materijal krupnoće 0-63 mm tada se izlaz udarno-rotacione drobilice sa gredama „šteluje". Izlaz iz drobilice se podešava tako da materijal na izlazu bude granulacije 0-63 mm.
Ukoliko je potrebno proizvesti frakcije 0-32 mm podesi se da je maksimalni izlaz iz drobilice 40 mm. Tako usitnjen materijal ide na sijačicu gdje se vrši klasiranje agregata u frakcije 0-32 mm. Nadrešetni proizvod ide na premeljavanje gdje se dobija proizvod 0-4 mm (nula).
Dinamika proizvodnje i prerada krečnjaka umnogome zavisi od potražnje proizvodnog asortimana.

Opis procesa proizvodnje betona

Poznata je činjenica da se u procesu proizvodnje betona koriste:

- mineralni agregat
- cement
- voda
- dodaci betonu (za vodootpornost, brže vezivanje itd).

Mineralni agregat ili frakcionisani tehničko-građevinski kamen proizvodi se u pozajmištu. Tehničko-građevinski kamen se drobi i separiše u frakcije veličine zrna: 0,0-4,0 mm, 4,0-8,0 mm, 8,0-16,0, 16,0-31,5mm.
Za potrebe proizvodnje betona, zavisno od namjene, koriste se sve frakcije mineralnog agregata. Za svaku frakciju u postrojenju za proizvodnju betona predviđen je prostor za njeno odlaganje.
Cement za spravljanje betona doprema se u rinfuzi (marke cementa odgovaraju potrebama gradnje i usvojenim recepturama) autocistijernama. Skladišti se u dva silosa pojedinačnog kapaciteta 120 t. Na donjem dijelu silosa nalazi se otvor sa zatvaračem i odgovarajućim priključkom za punjenje, kao i zavjesom za pužni transporter.
Punjenje silosa cementom vrši se iz autocistijerni kroz cijevi za punjenje pomoću komprimovanog vazduha. Cijevi za punjenje silosa su čvrsto spojene na vrh konstrukcije silosa. U sistemu punjenja je ugrađen orman sa vrećastim filtrom koji u potpunosti isključuje rasipanje cementne mase. Na vrhovima silosa su takođe postavljeni filteri koji sprečavaju rasipanje cementa sa izlaznim zrakom u toku punjenja silosa, odnosno pražnjenja autocistijerne.
Silosi su snabdjeveni pokazivačem nivoa cementa u silosu. Prazne se preko otvora sa poklopcima neposredno u pužni transporter i preko njega u sistem doziranja mješalice. Cement iz silosa odvodi se pomoću pužnog transportera na vagu za cement. Spoj pužnog transportera sa silosom je obezbijeđen gumenom zaptivkom.
Za spravljanje betona, shodno njegovoj namjeni, postoje strogo propisane recepture kojima se određuju količine u kilogramima za: kameni agregat, cement, vodu i dodatke. Cement iz silosa se

pužnim transporterom dovodi do vage za cement. Doziranje cementa u mješalicu vrši se pnematskim sistemom (hermetički zatvoren sistem).
Miješanje betona vrši se u mješalici. Punjenje, prema zadatoj recepturi tačno odvaganih količina sirovina, vrši se samo u vrijeme rada mješalice. Mješalica se prvo puni cementom i vodom, a potom se dodaju frakconisani kameni agregati.
Kabina betonjerke je toplotno i zvučno izolovana. Proces proizvodnje se, kako je rečeno, odvija automatski, a može se raditi i ručno. Gotova betonska masa se sipa u specijalno vozilo-mikser i njime, uz stalno mješanje prevozi do gradilišta.
Za potrebe snadbijevanja tehničkom-industrijskom vodom biće rezervoar kapaciteta 2.500 m^3. Punjenje bistijerne se vrši pokretnom auto-cistijernom kapaciteta 30 m^3.
Snadbijevanje električnom energijom površinskog kopa-prije svega drobiličnog postrojenja i betonjerke, vršiće se sa trafostanice.
Snadbijevanje gorivom se vrši preko pumpne stanice i pokretne cistijerne koja ima instaliran pretakalicu (uređaj za sipanje goriva na mjestu rada mašine).
Na lokaciji će biti izgrađen i objekat laboratorije sa kancelarijama, dimenzija 15x14 metara. Objekat će biti izveden sa armirano-betonskim stubovima i zidan giter blokovima. Unutar objekta biće mokri čvor, iz kojeg će se sanitarne i fekalne vode odvoditi u vodonepropusnu septičku jamu. Pražnjenje septičke jame vršiće se prema potrebi.

Opis opreme za smanjenje negativnog uticaja na okolinu

Za smanjenje zaprašenosti koja se javlja kao posljedica uzvitlavanja prašine, vršiće se vlaženje površina (polivanje i prskanje) mjesta nastajanja, a to su: transportni i pristupni putevi i krug pozajmišta. Vlaženje površina će se vršiti stacionarnim sistemom koji je opremljen raspršivačima vode, odnosno autocistijernom.

Emisije u vazduh

Površinskom eksploatacijom i preradom krečnjaka mogu se očekivati emisije u vazduh: prašine, polutanata iz energenta (dizel goriva), polutanta kod miniranja i buke. Navedene emsije nemaju kontinualani karakter i ispuštanje zagađujućih materija u vazduh, u smislu kontinualane industrijske proizvodnje.
S obzirom da je riječ o površinskoj eksploataciji krečnjaka potencijalnu emisiju prašine i izvore zaprašenosti možemo podijeliti u dvije zone koje predstavljaju sledeće tehnološke cjeline:

- Zona otkopavanja i transporta krečnjaka
- Zona prerade krečnjaka
- Zona pripreme betona

Izvore zaprašenosti u zoni otkopavanja i transporta predstavljaju slijedeće tehnološke operacije:

- bušenje minskih bušotina,
- miniranje,
- utovar i gravitacioni transport odminirane mase,
- utovar i doziranje rovnog kamena krečnjaka u usipni bunker mobilnog drobiličnog postrojenja,
- primarno drobljenje mobilnim drobiličnim postrojenjemna osnovnom utovarnom platou,
- transport krečnjaka i jalovine putevima površinskog kopa,
- čišćenje površina radnih etaža i puteva i
- eolska erozija i uzvitlavanje prašine dejstvom vazdušnih struja (vjetra).

Izvore zaprašenosti u zoni prerade krečnjaka bi predstavljale slijedeće tehnološke operacije:

- utovar i doziranje rovnog kamena krečnjaka u usipni bunker mobilnog drobiličnog postrojenja,

- prerada krečnjaka u postrojenju za preradu drobljenjem, mljevenjem, sijanjem, transportom i deponovanjem,
- čišćenje radnih površina i saobraćajnica, i
- eolska erozija-uzvitlavanje prašine djelovanjem vjetra
- skladištenje i utovar agregata

Izvore zaprašenosti u zoni pripreme betona i betonskih proizvoda

- Doprema cementa istovar i skladištenje u silos
- Transfer agregata
- Vaganje i doziranje
- Centralni mixer, emisija pri utovaru kamiona
- Transport saobrajnicama

U tabeli 1 prikazane su okvirne vrijednosti emisije štetnih gasova i prašine (čestičnih materijala), sa transportom krečnjaka, za vremenski period od godinu dana, a emisije su proračunate prema podacima o predviđenim radnim mašinama i njihovim radnim satima (proračun prema EU Stage III). S obzirom da će proračunate emisije predstavljati maksimalne dozvoljene, stvarne emisije će biti manje. Stoga se proračunate emisije mogu posmatrati kao tzv. najgori slučaj (worst case) emisije izduvnih gasova.

Tabela 1. *Predviđena emisija štetnih materija (g/s)*

300 dana jedna smjena											
radna mašina	**radni sati**	**br.**	**snaga**	**faktor EU stage IIIB gr/kwh**				**emisija g/god**			
	h/god	**mašina**	**kw**	**CO**	**HC**	**NOx**	**PM 10**	**CO**	**HC**	**NOx**	**PM 10**
Bager Hyundai 290	1200	2	169	3,5	0,19	2,0	0,2	1.419.600	77.064	811.200	81.120
Utovarivač Hyundai 760-7A	1050	2	169	3,5	0,19	2,0	0,2	1.242.150	67.431	709.800	70.980
Damper TEREX TA30	900	3	261	3,5	0,19	2,0	0,2	2.466.450	133.893	1.409.400	140.940
Brobilica TEREX 1175	800	1	261	3,5	0,19	2,0	0,2	730.800	39.672	417.600	41.760
Sejačica TEREX 694	900	1	97	5	0,19	3,3	0,2	436.500	16.587	288.090	17.460
Rot. drob. TESAB	700	1	310	3,5	0,19	2,0	0,2	759.500	41.230	434.000	43.400
Cisterna za vodu	750	1	260	3,5	0,19	2,0	0,2	682.500	37.050	390.000	39.000
ukupna godišnja emisija g/god								**7.737.500**	**412.927**	**4.460.090**	**434.660**
emisija g/s								**0,245**	**0,0131**	**0,141**	**0,0138**

Procjena emisija od postrojenja za preradu krečnjaka na pozajmištu Lopate

Primarna drobilica

materija	**EF**	**EF jed.**	**kapacitet**	**jedinica**	**ukupno**	**jedinica**
PM10 - nekontrolisana	0,0012	kg/toni	0	tona	0,000	tona/god
PM10 - kontrolisana*	0,00027	kg/toni	104000	tona	0,0281	tona/god

Sekundrna drobilic

materija	**EF**	**EF jed.**	**kapacitet**	**jedinica**	**ukupno**	**jedinica**
PM10 - nekontrolisana	0,0012	kg/toni	0	tona	0,000	tona/god
PM10 - kontrolisana*	0,00027	kg/toni	104000	tona	0,0281	tona/god

Primarno sito

materija	**EF**	**EF jed.**	**kapacitet**	**jedinica**	**ukupno**	**jedinica**
PM10 - nekontrolisana	0,0043	kg/toni	0	tona	0,000	tona/god
PM10 - kontrolisana*	0,00037	kg/toni	104000	tona	0,0385	tona/god

Sekundarno sito

materija	EF	EF jed.	kapacitet	jedinica	ukupno	jedinica
PM10 - nekontrolisana	0,036	kg/toni	0	tona	0,000	tona/god
PM10 - kontrolisana*	0,0011	kg/toni	104000	tona	0,114	tona/god

Gumeni transporter

materija	EF	EF jed.	kapacitet	jedinica	ukupno	jedinica
PM10 - nekontrolisana	0,00055	kg/toni	0	tona	0,000	tona/god
PM10 - kontrolisana*	2,30E-05	kg/toni	208000	tona	0,005	tona/god

**Kontrolisana emisija odnosi se na preradu materijala tehnikom mokrog suzbijanja 0 .104 prašine sa vlažnosti iznad 1,5 % Kontrolisan proces sadržaj vlage u materijalu je ≥1,5%.*

Proračun imisijskih koncentracija izduvnih gasova i prašine pri radu na pozajmištu tehničko-građevinskog kamena Lopate

Tabela 2. *Imisijske koncentracije izduvnih gasova i PM10 čestica nastalih radom građevinskih mašina u toku rada*

Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	N V=3 m/s Č= 17,6 %	23,5278	1,2569	13,529	1,3241
50		18,8062	1,0056	10,8232	1,0593
100		14,1047	0,75417	8,1174	0,79447
200		9,4031	0,50278	5,41116	0,52964
300		4,7016	0,25139	2,7058	0,26482
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	NE V=2,8 m/s Č= 0,1 %	25,1134	1,3428	14,453	1,4145
50		20,0907	1,0742	11,5624	1,1316
100		15,068	0,80568	8,6718	0,84873
200		10,0453	0,53712	5,7812	0,56582
300		5,0227	0,26856	2,8906	0,28291
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	E V=1,1 m/s Č= 0,1 %	57,5673	3,0781	33,1305	3,2426
50		46,0538	2,4625	26,5044	2,5941
100		34,5404	1,8469	19,8783	1,9455
200		23,0269	1,2312	13,2522	1,297
300		11,5135	0,61562	6,6261	0,64851
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

Proračunate vrijednosti imisijskih koncentracija zagađujućih materija, od izduvnih gasova i mineralne prašine nastalih radom građevinskih mašina na pozajmištu t-g kamena Lopate, su znatno ispod zakonom limitiranih graničnih vrijednosti. Proračun je urađen za najnepovoljniji scenario, sa istovremenim angažovanjem kompletne raspoložive mehanizacije.

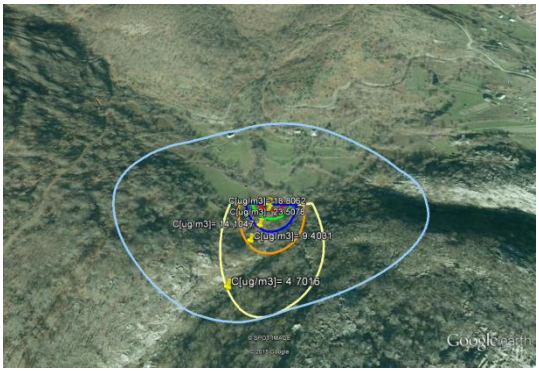
Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina(%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	SE V=1,7 m/s Č= 0,4 %	39,9154	2,1343	22,9717	2,2483
50		31,9324	1,7074	18,3774	1,7986
100		23,9493	1,2806	13,783	1,349
200		15,96662	0,8537	9,1887	0,89932
300		7,9831	0,42685	4,5943	0,44966
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	S V=2,8 m/s Č= 11.7%	25,1134	1,3428	14,453	1,4145
50		20,0907	1,0742	11,5624	1,1316
100		15,068	0,80568	8,6718	0,84873
200		10,0453	0,53712	5,7812	0,56582
300		5,0227	0,26856	2,8906	0,28291
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

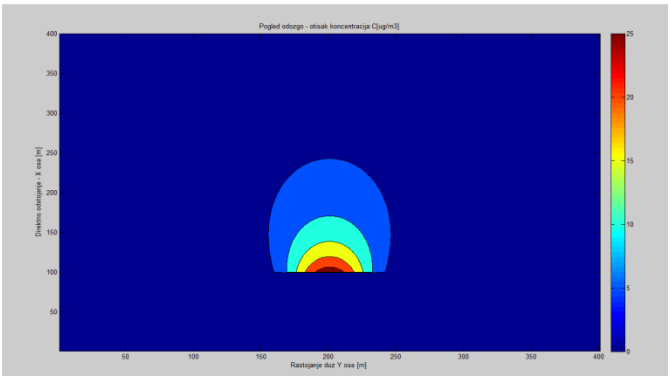
Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	SW V=3,5 m/s Č= 2,4 %	20,2588	1,0832	11,6592	1,1411
50		16,2071	0,86658	9,3273	0,91289
100		12,1553	0,64994	6,9955	0,68467
200		8,1035	0,43329	4,6637	0,45644
300		4,0518	0,21665	2,3318	0,22822
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	W V=2,8 m/s Č=1,1 %	25,1134	1,3428	14,453	1,4145
50		20,0907	1,0742	11,5624	1,1316
100		15,068	0,80568	8,6718	0,84873
200		10,0453	0,53712	5,7812	0,56582
300		5,0227	0,26856	2,8906	0,28291
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	

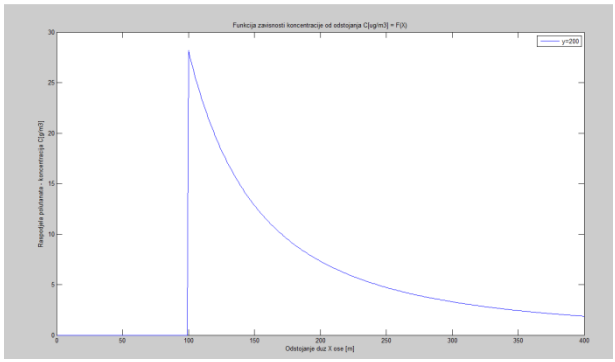
Rastojanje od mjesta emisije do mjesta imisije (m)	Smjer, brzina (m/s) i čestina (%) vjetra	CO (µg/m^3)	HC µg/m^3	NOx µg/m^3	PM10 µg/m^3
25	NW V=2,2 m/s Č=1,1 %	31,5357	1,6862	18,1491	1,7763
50		25,2285	1,349	14,5193	1,421
100		18,9214	1,0117	10,8895	1,0658
200		12,6143	0,67448	7,2596	0,71052
300		6,3071	0,33724	3,6298	0,35526
Granične vrijednosti		***Max. 8h,sred. vrij. 10mg/m^3***	***1h, sred.vrij. 200 µg/m^3***	***1h, sred.vrij. 300 µg/m^3***	
			Godišnja sred. vrij. 40 µg/m^3	***Dnevna sred. vrij. 110 µg/m^3***	



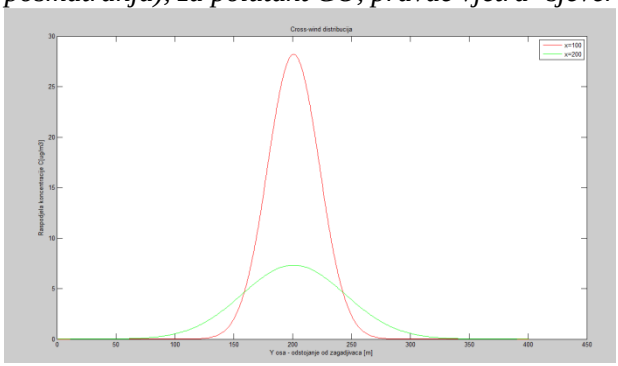
Slika 1. Vizuelizacija rješenja za slučaj predmetnog projekta, pravac vjetra – sjever



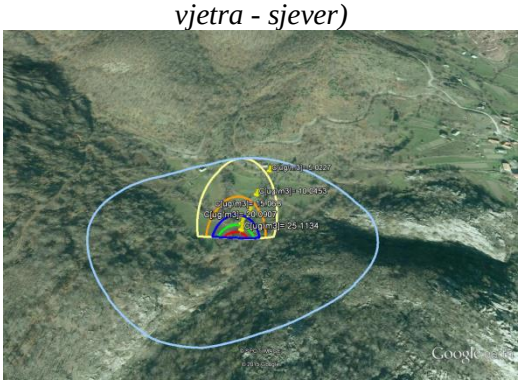
Slika 2. Izgled otiska koncentracija u funkciji odstojanja od izvora (pravougaono područje posmatranja), za polutant CO, pravac vjetra -sjever



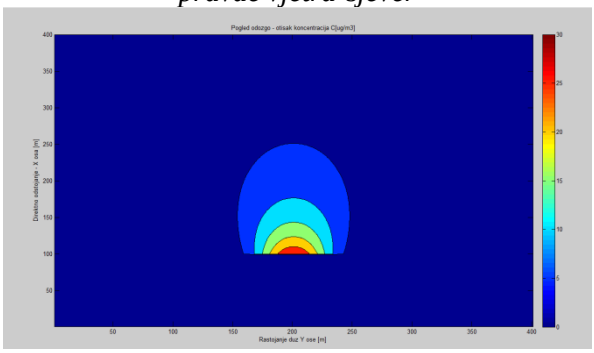
Slika 3. Funkcija zavisnosti veličine koncentracije u zavisnosti od odstojanja (za polutant CO pravac vjetra - sjever)



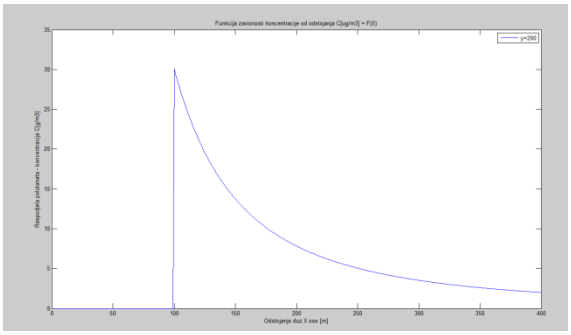
Slika 4. Cross wind distribucija u zavisnosti od veličine koncentracije i odstojanja od izvora za polutant CO, pravac vjetra-sjever



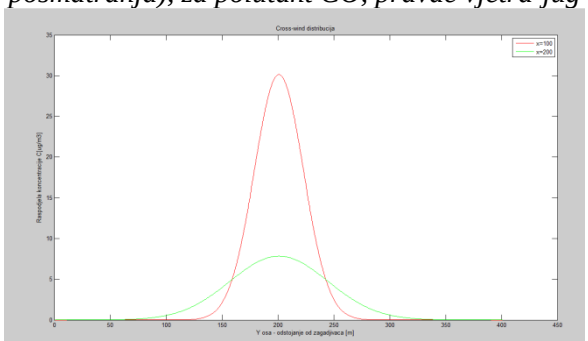
Slika 5. Vizuelizacija rješenja za slučaj Predmetnog projekta, pravac vjetra-jug



Slika 6. Izgled otiska koncentracija u funkciji odstojanja od izvora (pravougaono područje posmatranja), za polutant CO, pravac vjetra-jug



Slika 7. Funkcija zavisnosti veličine koncentracije u zavisnosti od odstojanja (za polutant CO, pravac vjetra-jug)



Slika 8. Cross wind distribucija u zavisnosti od veličine koncentracije i odstojanja od izvora (za polutant CO, pravac vjetra-sjever)

Zaključak

Na osnovu načina eksploatacije sastava i vrste stijenskog materijala na pozajmištu mogu se očekivati određene količine i koncentracije prašine. Svakako da su osim prirodnog provjetravanja potrebne i dopunske tehničke mjere za sprečavanje izdvajanja prašine.

Najveći izvor prašine predstavlja transport putevima zbog toga što su to linijski izvori i što su izuzetno veliki emiteri prašine. Njihov štetni uticaj na aerozagađenje ima opšti karakter, pošto se odnosi na cijelu zaprašenu površinu otkopa. Ostali tačkasti izvori prašine kao bageri, buldozeri i dr. imaju više lokalni karakter i to u okviru radilišta na kome su locirani, sa uzajamnim uticajima zbog prenošenja prašine, a u zavisnosti od pravca vjetra.

Procjena je da će izvori prašine i gasova uticati samo na lokalno zagađenje atmosfere, a veoma malo na opšte zagađenje životne sredine pošto u ležištu nema opasnih kontaminatora kakvi se susreću pri eksploataciji metaličnih i energetskih mineralnih sirovina. Iako će eksploataciju pratiti povećane količine prašine, značajno je istaći da ona ne sadrži u sebi otrovne agense.

Da bi se zaštitio vazduh od emisije prašine prilikom eksploatacije pozajmišta Lopate, mora se vršiti prskanje vodom agregata i transportnih puteva tako da se uz vlaženje agregata formira i vodena zavjesa koja praktično onemogući širenje prašine u okolinu. Važno je održavanje i platoa da bi se uzvitlavalo što manje prašine bilo od vozila bilo nošeno vjetrom. Iz ovih razloga treba predvidjeti pranje platoa vodom.

Ispusni gasovi iz vozila su više problem radne sredine nego životne sredine, ali vozila davaoca usluga moraju biti tehnički ispravna i ekološki prihvatljiva što se dokazuje zadovoljavajućim eko-testom na tehničkom pregledu vozila.

Za smanjenje emisije prašine koju emituje postrojenje za drobljenje, mobilna i rotaciona drobilica će se nalaziti u hali koja će posjedovati ventilator za odvajanje filera, tako da će emisija sitnih čestica iz hale će biti manja od 1%.

Pri pojavi zaprašenosti veće od dozvoljene, sistem za obaranje prašine se pušta u rad, tako da voda pod pritiskom izlazi kroz mlaznice stvarajući vodenu zavjesu kroz koju prolazi materijal. Ovlaženi materijal ima veću specifičnu težinu i veću koheziju i takav nije sposoban da lebdi.

Literatura

1. Zakon o uređenju prostora i izgradnji objekata („Sl. list CG“, br. 51/08, 40/10, 34/11, 47/11, 35/13, 39/13, 33/14).
2. Zakon o životnoj sredini („Sl. list CG“, br. 48/08, 40/10 i 40/11).
3. Zakon o procjeni uticaja na životnu sredinu („Sl. list RCG“, br. 80/05, 27/13).
4. Zakon o zaštiti vazduha („Sl. list CG“, br. 25/10).
5. Uredba o graničnim vrijednostima emisija zagađujućih materija u vazduh iz stacionarnih izvora” („Sl. list CG“, br. 10/11).

Obnovljivi izvori energije i potencijal gravitacione turbine

Renewable energy and potential gravitational turbines

Irma Dervišević[1], Vladan Ćosović*, Almin Dervišević**

Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Srbija
*Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija
**Državni Univerzitet u Novom Pazaru, Katedra za hemijske i tehnološke nauke, Novi Pazar, Srbija

University of Prishtina, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia
**University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*
***State University of New Pazar, Department of Chemical and Technological Science, New Pazar, Serbia*

Rezime

Cene fosilnih goriva će verovatno rasti u budućnosti, dok će se zagađenje životne sredine, koje je povezano s zdravstvenm problemima ljudi i klimatskim promenama verovatno pogoršati ukoliko se emisije štetnih i zagađujućih gasova ubrzo ne smanje i eliminšu. Jer, već danas se planira da se udeo obnovljivih izvora energije povećava u ukupna proizvodnja energije, u nekim razvijenim zemljama do 2050. godine, i do 100 %. Prema tome, potrebno je da svaka zemlja maksimizira svoje potencijale. Ovaj rad predstavlja inicijativu u razvoju predloga i korišćenje potencijala, alternativnih izvora energije. Uz solarnu energiju, energiju vetra i talasa postoje i drugi alternativni oblici energije. Da li je gravitaciona sila nedovoljno iskorišćen potencijal energije? U radu je predstavljen potencijal novog modela gravitacione turbine s nekoliko varijacija.

Ključne reči: *gravitaciona sila, turbina, princip rada, dizajn turbine, životna sredina, bez emisije zagađivača*

Abstract

Fossil fuel prices are likely to increase in the future, while the pollution-related health problems and climate change are likely to worsen if emissions are not eliminated soon. Because, today's planning are that the total energy production, the share of renewable energy increases, in some developed countries by 2050, up to 100 %. Accordingly, each country needs to maximize their potential. This paper presents an initiation to proposal development and use of the potential, alternative energy sources. In addition to solar energy, energy of the wind and waves there are other alternative forms of energy. Is the gravitational force underused potential of energy? This paper presents a new model of gravitational turbines with a few variations.

Key words*: gravitational force, turbines, work principles, design turbine, environment, without the emission of pollutants*

1. Inproduction

The main forms of energy that enable the functioning of modern civilization are mainly thermal and electrical energy, which is in further technological processes by using certain inverters (converters) can be converted into other forms of energy. Heat and electricity are today a large percentage

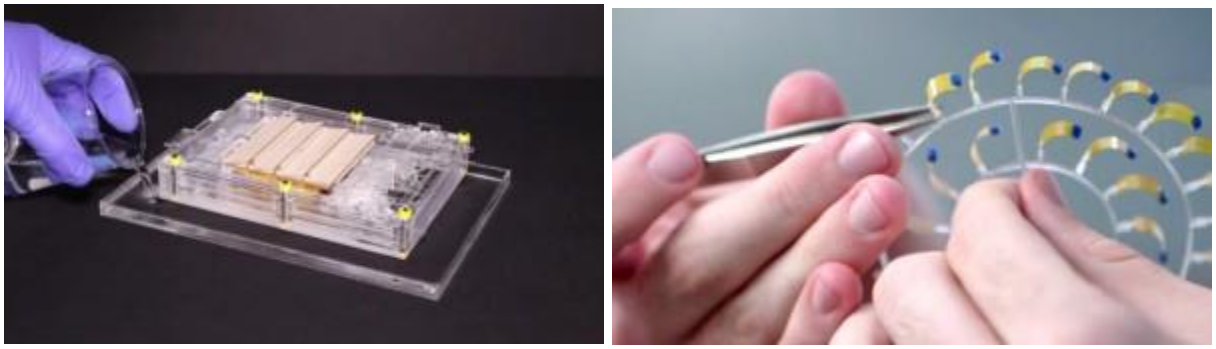
[1] *Corresponding author: Irma Dervišević, associate professor*
University of Prishtina, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia,
Email: irma.dervisevic@pr.ac.rs; drvisevicirma@hotmail.com;Phon: +381654545788; Fax: +38128425320

derived from non-renewable sources of energy. The term non-renewable energy sources to include all potential holders of some form of energy that they once created but for now I can not restore it. Such carriers of energy are fossil fuels: coal, oil and oil products, natural gas and fission (nuclear) fuel. Problems with non-renewable energy sources are the first in their quantity and distribution [1-3]. Fossil fuel reserves are limited and are disappearing fast [4-6], and because of the concentration of energy resources in a few areas in the world. The use of non-renewable energy system created dependencies, so that countries that depend on imported fossil fuels are at a disadvantage. Another issue is environmental pollution. Combustion of fossil fuels, especially those based on oil and coal, is the most likely cause of global warming [7, 8] thus creating the so-called. greenhouse effect caused by carbon dioxide, sulfur and nitrogen compounds [9, 10]. Changing climatic conditions is one of the most serious dangers to the earth's ecological system. On the other hand, the use of nuclear energy, is conditionally clean technology, but in the event of a disaster can lead to extremely high contamination with enormous consequences for man and the environment [11-13]. Also, a big problem is the problem of disposal of radioactive waste. Although, for now, is practically not possible to exclude non-renewable energy sources, the use of renewable energy sources can greatly reduce the emission of greenhouse gases. Renewable energy sources are inexhaustible natural source of energy that is all around us. The term renewable energy sources means energy sources that are found in nature and renewed fully or partially [14]. Environmental monitoring, we become aware of the fact that the 21st century must be a turning point in the production of electricity. Alternative energy sources are becoming cheaper and more common, as shown by many studies [15-17]. Electricity generation depends by fuel type (where the fuel types are: Coal, Petroleum, Natural Gas, Nuclear, Pumped Storage, Conventional Hydropower, Geothermal, Municipal Biogenic Waste, Wood and Other Biomass, Wind, Offshore wind, Solar Thermal, Solar Photovoltaic) distributed and end-use. The current situation is such that none of renewable energy source is not sufficiently developed or abundant enough to substitute for fossil fuels use. In accordance with the EU directive [18] and existing energy plans in many states address the need to reduce greenhouse gas emissions and air pollution, keep energy prices low, and foster job creation [19]. However, inmost if not all states these goals are limited to partial emission reductions by 2050 (see, for example, [20] for a review of California roadmaps), and no set of consistently-developed roadmaps exist for every U.S. state. By contrast, the roadmaps here provide a consistent set of pathways to eliminate 100% of presentday greenhouse gas and air pollutant emissions from energy by 2050 in all 50 sates while growing the number of jobs and stabilizing energy prices. A separate study [21] provides a grid integration analysis to examine the ability of the intermittent energy produced from the state plans here, in combination, to match time-varying electric and thermal loads when combined with storage and demand response. The methods used here to create each state roadmap are broadly similar to those recently developed for New York, [22] California, [23] and the world as a whole [24-26].

1. 1. New sources of energy

Everyday new discoveries, many studies and scientific research works, lead us to thinking about some new forms of renewable, alternative energy sources, and their application in the future. Solar and wind energy fluctuate dramatically when the sun doesn't shine or the wind doesn't blow, and we have no good way of storing enough of it to supply the grid for long. If changes in humidity could be harnessed to generate electricity night and day using a scaled up version of this new generator, it could provide the world with a desperately needed new source of renewable energy. Evaporation is now becoming a source of renewable energy with the help of bacteria [27] and the two new devices, evaporation engine, and moisture mill, invented by the Columbia University scientists [28]. The researchers believe the technology will one day make it possible to have electrical generators driven by changes in humidity from sun-warmed ponds and harbors.

Fig. 1. Soil bacterium called Bacillus subtilis, which typically exists in dry places, not only dries up to become a tough, wrinkled, dormant spore, but can also restore its original shape immediately once water is introduced [27].



a) *b)*

Fig. 2. Evaporation is now becoming a source of renewable energy with the help of bacteria (Fig. 1) and the two new devices, Evaporation engine (a), and Moisture mill (b), invented by the Columbia University scientists [28].

The thought would be to produce electricity could use the force of gravity acts as a challenge, because the force of gravity is constantly present. Many have tried to construct a gravity turbine, but their efforts were to no avail. Does gravitational turbines can be functional ? A gravity engine is a free energy generator that apparently harnesses the power of gravity to make mechanical work the translated into electricity energy. Pinwheels and gravity have been used for many things along history. The inventor of this (unknown) or some other free energy fan has posted an explanation of how the pinwheel free energy generator might work, on a Squidoo lens [29]. Gravity is one of the disputed possible sources of energy that, if harvested properly and if working, would change the way we see things – forever.

History is full of information about the many famous and less famous people, who are in the course of their work and their lives, were looking for continuous movement. It has long been, and remains so to this day, an unsettled question, whether perpetual motion is, or is not, possible.The inventions resulting from it during the last three centuries baffle any attempt at classification developing progressive improvement. So-called Bhaskara's Wheel was invented in 1150 by Bhaskara (1114 - 1185), an Indian mathematician, in an attempt to create a perpetual motion machine. The wheel consisted of curved or tilted test-tubes partially filled with mercury. Once in motion, the mercury would flow from on side of the tubes to another, thus forcing the wheel to continue motion [30]. Since the chain is longer and heavier on the right side the machine moves clockwise continuously: „Mechanical Appliances and Novelties on Construction'' Norman W. Henley Publ.Co. (1972) [30]. Sites on the Internet are flooded with (full) PMM innovative machines. On the Internet, one can find drawings of different models of Leonardo's gravitational turbines [31]. Paul Scheerbart's (1863 - 1915) was a novelist, playwright, poet, newspaper critic, draughtsman, visionary, proponent of

glass architecture and would-be inoventor of perpetual motion. The Story of on Invention, originalli published in German in 1910. Twenty seven PMM projects in his book [32]. Self flowing flask, Robert Boyle (1627 - 1691) - the larger weight on the left forces water down and around the narrow neck where the weight is less, and then it flows out the orifice at the top to replenish the water in the flask [33]. Some of these ideas may be the basis for future innovations, overcoming disadvantages, combining, or hybridization of different ideas. The world's largest hybrid renewable energy project using vertical axis wind turbines (VAWT) and solar panels [34-36]. This grid-tied SolarMill solution not only safely generates energy, but also protects against surges from extreme conditions [37].

A study conducted by a team of scientists from Stanford University, established that the U.S. can go 100% renewable if everything homes, cars, factories, etc., runs on electricity. And before anyone comments that it is easier said than done, Mark Jacobson, lead researcher in the study, claims that it is feasible in just 35 years from now [38].

2. Experimental model of the gravitational turbine

The principle of operation of the proposed turbine gravity (Fig. 3) based on the position at weight-lever G_1' (the mass m_1) which is at an angle of 120 ^{0} relative to the horizontal axis, and the effect of the force of gravity. Weight realized motion in the groove of the lever, cable pulling mechanism of ,,automatic retractable cable''. Pulling the cable, weight G_1 slips by groove of lever and comes in a starting position G_1'. In the weight (G_1') acting gravitational force, which initiates its movement and free fall to a position G_1''. Since the weight - lever have a mechanism for the ,,automatic retractable cable", the cable pulls the weight into position G_1''. Also, the weight G_1' is with wrist lever l_1 connected to the weight G_2 which is located at the next disk and so is each succeeding circular disk, wherein is the weight - lever connected with wrist lever to the previous weight. Potential energy of weight - leverage G_1 ($Ep = mgh$), which under the influence of gravity, free fall from the starting position G_1', to achieve mechanical work, which is equivalent to the distance traveled described angle greater than 300 ^{0} degrees of radial, when not connected to the wrist lever for the weight - lever G_2 second disk, which causes the initiation of a circular disc D_1 which is a weight - lever fixed. By connecting this - weight - lever (G_1'), the first disc with of the weight - lever (G_2) the second disc, achieved mechanical work of the G_1', which is equivalent to the distance traveled described angle of 180 ^{0} degrees of radial, is enough to weight G_2 from the so-called zero position G_2 lifted into position G_2'. Interconnection of the previous disc, with wrist lever to weight the next disc, it is possible to achieve continuity startup disks.

In brief, in the starting position of the weight G_1', under gravity fall into the lower - the second position (G_1''). Since G_1 with articulated transmission lever l_1 is connected to the weight G_2, from the position of the weight G_1' lifted the weight G_2 (referred to the zero position G_2) into the upper starting position G_2', and so on, G_2 lifted G_3, ... The continuity of starting weight - lever, but these and drives, continues to the last. To launch first weight - levers required initial energy, and the withdrawal of the cable with a mechanism for automatic retraction, which first brings the weight to the starting position. By setting a series of circular discs with weight - levers (comprising gravitational turbine) in a closed whole in the form of a square or a circle, the last weight - leverage Gn can leverage ln initiate first weight - levers G_1.

Number of circular discs with levers in the turbine, depend on the required power turbines. In the preliminary design of gravitational turbines there are several variations of the same model in terms of the disk, which can be in the form of a propeller or like screw conveyor (Fig. 4.) On experimental models it is possible to determine which design the disk contributes to a more effective work of the turbine. Gravitational turbines could be placed on reclaimed surface landfills. After completing starting the chaining all disks in the turbine, part of the energy produced would be spent on restoring levers turbine to the starting position.

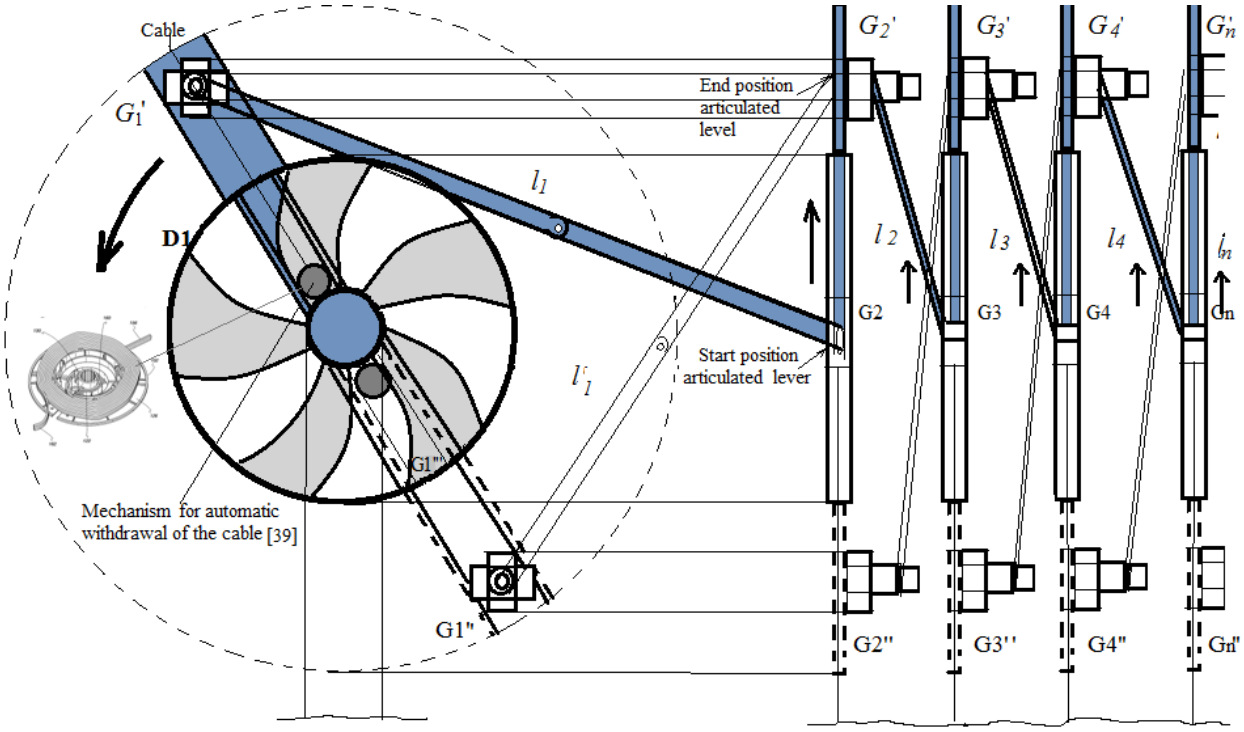
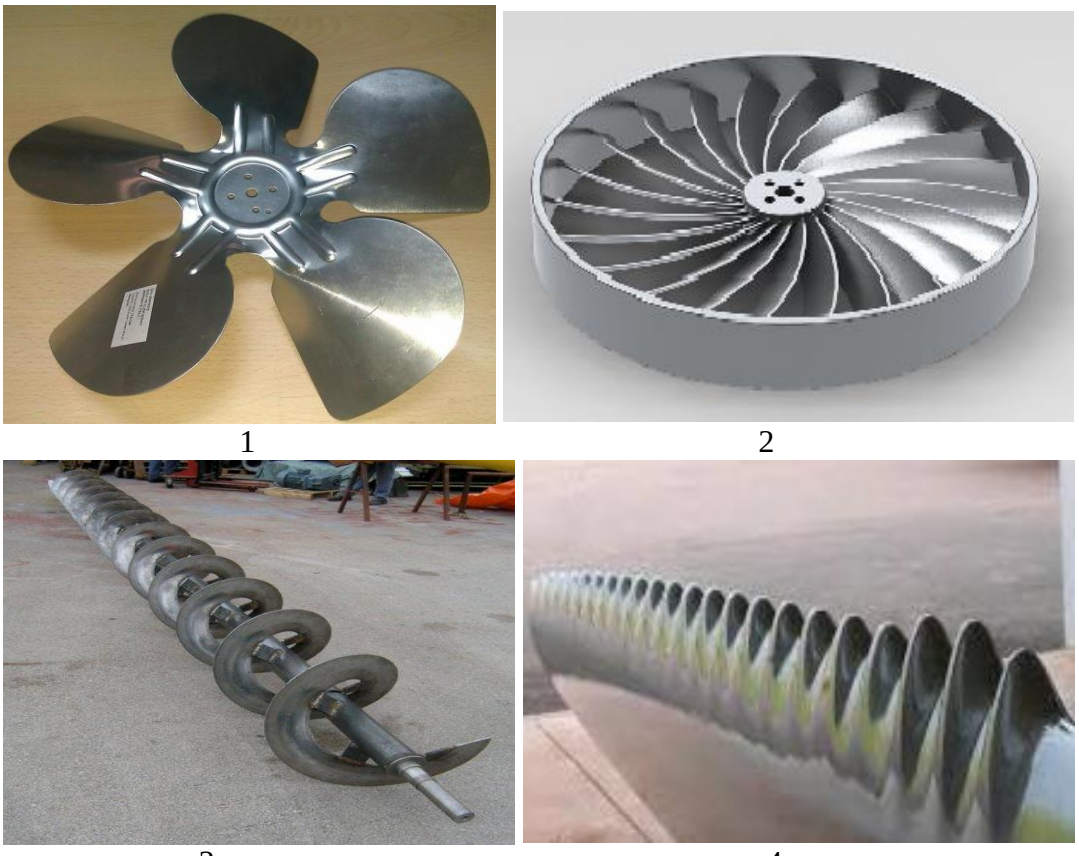


Fig. 3. Schematic presentation of the construction and operation of gravitational turbine



1 2

3 4

Fig. 4. The model of disc turbine: a) in the form of propeller (1 and 2); b) in the form of a spiral conveyor (3 and 4)[40]

3. Results and discussion

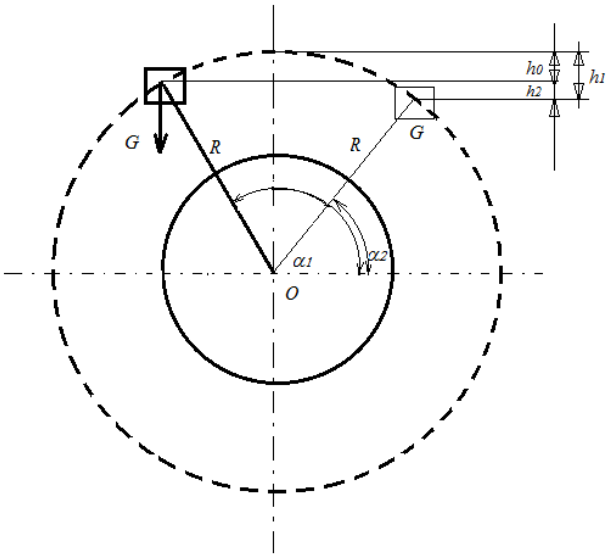
Assuming that the gravitational force constant (at altitudes that are relatively small in relation to the Earth's surface), work done in lifting the object is equal to the product of gravitational force and the height difference achieved by rising. Gravitational force to be overcome is equal to the product of the mass of the object and the gravitational acceleration, and the potential energy of the object *Ep*, given by:

$Ep = m\ g\ h\ [J]\ (J = kg\ m^2 / s^2)$

Where is:
m - mass of the object [*kg*]
g - acceleration due to gravity (approximately 9.81 [m / s^2] at sea level)
h - the height to which the object is erected [m], with respect to a reference level (which may be the surface of the earth or very often sea level).
The equation shows that the gravitational potential energy is proportional to the mass and height adjustment. For example, raising two same objects at a height requires the same energy as well as to raise one of them on a double height.
Requires work (N_0) to raise it weight - lever (G_2) to the starting position, is obtained as the difference between the available work (N_1) and the unspent work (N_2). In the initial position of the weight - lever (G_1) from the vertical (top) position, the angle deviation α_1 has potential energy $N_1 = G_1 h_1$, where the weight of the G_1, and h1 height of center of gravity of this weight - lever relative to its lowest position. By putting weight - lever to fall from a height h_1, available energy will be spent on raising weight - lever G_2 to the starting position or to raise the center of gravity of this - leverage G_2 at the height h_2. Thus, required work will be:

$N_0 = N_1 - N_2 = Gh_1 - Gh_2 = G(h_1 - h_2)$

Substituting values for $h_1 = R(1-\cos \alpha_1)$, and for $h_2 = R(1-\cos \alpha_2)$
the equation will be given shape:
$N_0 = GR(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)$, *which shows in Figure 5.*



$N_0 = Gh_1 - Gh_2$
$h_1 = R(1-\cos \alpha_1)$
$h_2 = R(1-\cos \alpha_2)$
$N_0 = GR(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)$

for $\alpha_1 = 120^0$ *and* $\alpha_2 = 60^0$
$N_0 = GR\ (\cos 60^0 - \cos 120^0)$
$N_0 = GR\ (0.5-(-0.5))$
$N_0 = GR$

Fig. 5. Schematic presentation of the gravitational potential energy turbine

Combining this weight - lever G_1 and the hydraulic system to lift weight - lever G_2 to the starting position, the proposed turbine gets a new variation of the model. Specifically, at startup of the

turbine, with the removing of the brake, the weight - G_1 lever, which is in this case the lever l_1 is connected with the piston in a fall G_1, in the bottom position, at the same time causes movement of the piston. The piston pushes oil which weight - lever G_2 lifted into the upper starting position. Considering the weight - lever G_2 now is outside the circular disk, and at an angle of 120^0, under the influence of gravity and the movement resulting from this re-drop that the weight - lever G_2 in the same way drives the weight - lever G_3, and so on.

4. Conclusion

A large percentage of the world's energy consumption is still derived from non-renewable and ecologically unacceptable energy sources, because a significant share of renewable energy for now limit the economic parameters, the construction of new plants, as well as the initial cost of technology and energy produced. Awareness of the importance of preserving a healthier and cleaner environment, especially in developed countries and the EU, in spite of these problems resulted in a strategy of doubling the use of renewable sources in 2010 compared to 2003. and the adoption of directives that promote energy from renewable sources with long-term aim of can reduce emissions of carbon dioxide and gases that cause the greenhouse effect. Accordingly, in the manuscript is presented next to the most commonly used renewable energy sources (due to the availability and practical application): hydropower, solar energy, wind energy, geothermal energy and biomass, these and other possible as alternative energy sources. Modern technologies and the latest research also confirm the possibility of hybridization of individual sources, with the aim of more efficient production and utilization of energy produced.

The paper presented gravitational turbines with several proposed modules. The effectiveness of the proposed module can confirm a real experimental model of gravity turbine. The paper aims to stimulate thinking and innovative ideas in the implementation and efficient usage of alternative, unconventional energy sources.

***Acknowledgments**: This research is conducted as a part of project no. III 43007 Global Climate Change Impact the Environment: Adaptation, Mitigation; This study is supported by the Ministry of Education, Science and Technological development of the Republic of Serbia.*

References

1. C. E. Mc Glade, J. Speirs, & S. Sorrell: Unconventional gas—a review of regional and global resource estimates. Energy 55, 571–584 (2013).
2. D. Yergin: The Prize: the Epic Quest for Oil, Money and Power Epilogue (Simon and Schuster, 2009).
3. C. E. Mc Glade: A review of the uncertainties in estimates of global oil resources, Energy, Vol. 47, pp. 262–270 (2012).
4. Society of Petroleum Engineers (SPE). Petroleum Resources Management System.www.spe.org/industry/docs/Petroleum_Resources_Management_System_2007.pdf (SPE, 2008).
5. IEA. Resources to Reserves Ch. 8 (International Energy Agency, 2013).
6. Alberta Energy Regulator (AER). Alberta's Energy Reserves 2013 and Supply/Demand Outlook 2014–2023.
7. http://www.aer.ca/documents/sts/ST98/ST98-2014.
8. M. R. Allen, D. J. Frame, C. Huntingford, C. D. Jones, J. A. Lowe, M. Meinshausen, N. Meinshausen.: Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne, Nature, Vol. 458, (7242) pp. 1163-1166, (2009). doi: 10.1038/nature08019
9. P. Friedlingstein, R. M. Andrew, J. Rogelj, G. P. Peters, J. G. Canadell, R. Knutti, G. Luderer, M. R. Raupach, M. Schaeffer, D. P. Van Vuuren, C. Le Quéré: Persistent growth of CO2

emissions and implications for reaching climate targets, Nature Geoscience, Vol. 7, (10) pp. 709-715 (2014).
10. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCC) Report of the Conference of the Parties on its Fifteenth Session, held in Copenhagen from 7 to 19 December 2009. Part Two: Action taken by the Conference of the Parties at its Fifteenth Session. United Nations Climate Change Conf. Report 43 http://unfccc.int/resource/docs/2009/cop15/eng/11a01.pdf (UNFCC, 2009)
11. M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, M. R. Allen: Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C, Nature, Vol.458, pp.1158-1162 (2009). doi:10.1038/nature08017
12. Pidgeon N, Lorenzoni I, Poortinga W. Climate change or nuclear power: No thanks! A quantitative study of public perceptions and risk framing in Britain. Global Environmetnal Change, Vol. 18, pp. 69-85 (2008).
13. Venables D, Pidgeon N, Simmons P et al. Living with nuclear power: A q-method study of local communities perceptions, Risk Analysis, Vol. 29, pp.1089–1104 (2009).
14. Hoshino, Y. , Higashi, T. , Ito, T. , Komatsuzaki, M. Tillage can reduce the radiocesium contamination of soybean after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident, Soil and Tillage Research, Vol. 153, pp. 76-85 (2015) doiI: 10.1016/j.still.2015.05.005
15. http://www.altenergy.org/renewables/renewables
16. M. Bazilian, I. Onyeji, M. Liebreich, I. MacGill, J. Chase J. Shah, D. Gielen, D. Arent, D. Landfear. and S. Zhengrong, "Reconsidering the economics of photovoltaic power," Renewable Energy, Vol. 53, pp. 329-338 (2013).
17. L. Di Fresco, A. Traverso ,,Energy conversion of orbital motions in gravitational waves: Simulation and test of the Seaspoon wave energy converter", Energy Conversion and Management, Vol. 86, pp. 1164–1172 (2014).
18. M. Borg, A. Shires, M. Collu ,,Offshore floating vertical axis wind turbines, dynamics modelling state of theart. part I: Aerodynamics", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 39, pp. 1214–1225 (2014). doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.096
19. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (Text with EEA relevance)
20. Mark Z. Jacobson, Mark A. Delucchi, Guillaume Bazouin, Zack A. F. Bauer, Christa C. Heavey, Emma Fisher, Sean B. Morris, Diniana J. Y. Piekutowski, Taylor A. Vencilla and Tim W. Yeskooa: 100% clean and renewable wind, water, and sunlight (WWS) all-sector energy roadmaps for the 50 United States†, Energy & Environmental Science, (2015) pp. 1-135, DOI: 10.1039/c5ee01283j
21. F. Ackerman and E. A. Stanton, "Climate Risks and Carbon Prices: Revising the Social Cost of Carbon," Economics 2012-10 (2012).
22. http://www.economicsejournal.org/economics/journalarticles/2014/11
23. S. Alberici et al., Subsidies and Costs of EU Energy, interim report, by Ecofys, for the European Commission, Project number DESNL14583, October (2014).
24. http://ec.europa.eu/energy/studies/energy_en.htm/201411
25. L. D. Anadón, G. Nemet, and E. Verdolini: The future costs of nuclear power using multiple expert elicitations: effects of RD&D and elicitation design, Environmental Research Letters Vol. 8, 03420 (2013). doi:10.1088/1748-9326/8/3/034020
26. D. Antoff, S. Rose, R. S. J. Tol, and S. Waldhoff, "Regional and Sectoral Estimates of the Social Cost of Carbon: An Application of Fund," Economics, No. 2011-18 (2011). http://www.economics-ejournal.org/economics/discussionpapers/2014-11.

27. M. M. A El Aziz, K. K. Ibrahim, and H. A. Kamel, "Estimation of the Lifetime of Electrical Components in Distribution Networks," The Online Journal on Electronics and Electrical Engineering, Vol. 2, (3) pp. 269-273, (2010).
28. http://www.infomesr.org/en/scientific-research/journals/current-journals/43/2015/02
29. G. L. Barbose, S. Weaver, and N. Darghouth, Tracking the Sun VII: An Historical Summary of the Installed Price of Photovoltaics in the United States from 1998-2013, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California, September (2014a). http://emp.lbl.gov/reports/re/2015/02
30. G. L. Barbose, N. Darghouth, B Hoen, A. D. Mills, S. Weaver, K. Porter, M. Buckley, F. Oteri, and S. Tegen, 2913 Wind Technologies Market Report, LBNL-6809E, Lawrence Berkeley National Laboratory, August (2014b). http://emp.lbl.gov/publications/2013-wind-technologies-market-report/2015/02
31. O. Sahin, E. H. Yong, A. Driks, L. Mahadevan: Physical basis for the adaptive flexibility of Bacillus spore coats, Journal of the Royal Society Interface, Vol. 9 (76) pp. 3156-3160 (2012).DOI: 10.1098/rsif.2012.0470
32. Xi Chen, Davis Goodnight, Zhenghan Gao, Ahmet H. Cavusoglu, Nina Sabharwal, Michael DeLay, Adam Driks, Ozgur Sahin: Scaling up nanoscale water-driven energy conversion into evaporation-driven engines and generators, Nature Communications, Article number: 7346 pp. 1-7 (2015) doi:10.1038/ncomms8346
33. http://www.gravityturbine/2015/08
34. http://youtube.com/Bhaskara Wheel & Overbalanced Chain/2015/08
35. http://youtube.com/Perpetual Motion - Leonardo da Vinci's Machines Part 1/2015/08
36. http://youtube.com/Paul Scheerbart's Wheel. Movimiento Perpetuo/2015/08
37. http://youtube.com/Self flowing flask, Robert Boyle (1627 – 1691)/2015/08
38. Chong, W.T., Muzammil, W.K., Fazlizan, A., Hassan, M.R., Taheri, H., Gwani, M., Kothari, H., Poh, S.C. (2015) Urban Eco-Greenergy™ hybrid wind-solar photovoltaic energy system and its applications, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Vol. 16 (7), pp. 1263-1268.
39. Suha Yazici, M., Yavasoglu, H.A., Eroglu, M. (2013) A mobile off-grid platform powered with photovoltaic/wind/battery/fuel cell hybrid power systems, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38 (26), pp. 11639-11645.
40. Irwan, Y.M., Daut, I., Safwati, I., Irwanto, M.,Gomesh, N., Fitra, M. (2013) A new technique of photovoltaic/wind hybrid system in Perlis, Energy Procedia, Vol. 36, pp. 492-501.
41. http://www.windstream-inc.com
42. Jacobson, M.Z., Delucchi, M.A., Bazouin, G., Bauer, Z.A.F., Heavey, C.C., Fisher, E., Morris, S.B., Piekutowski, D.J.Y., Vencill, T.A., Yeskoo, T.W. (2015) 100% clean and renewable wind, water, and sunlight (WWS) all-sector energy roadmaps for the 50 United States, Energy and Environmental Science, Vol. 8 (7), pp. 2093-2117.
43. Mechanism for automatic withdrawal cord, Released as patents: Retractable cord reels for use with flat electrical cable CA2522039A1, CA2522039C, CN1805894A, CN100431937C, DE602004009557D1, DE602004009557T2, EP1620344A2, EP1620344A4, EP1620344B1, US20040200919, WO2004093277A2, WO2004093277A3,US 7108216 B2
44. http://www. propellerdesignturbine.com/2015/10

Ispitivanje efikasnosti organskih inhibitora na koroziono ponašanje legura sistema Al-si u vodenom rastvoru NaCl

Examination of organic inhibitors efficiency on the corrosion behavior of Al-Si alloys in aqueous solution NaCl

Jelena Šćepanović, Veselinka Grudić, Dragan Radonjić, Darko Vuksanović

Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica

Apstrakt

Kompleksno legiranje obezbjeđuje dobijanje legura sa različitim strukturnim karakteristikama. Naime, prisustvo većeg broja legirajućih elemenata različitog sadržaja dovodi do formiranja više različitih intermetalnih faza koje različito utiču na koroziono ponašanje. Takav slučaj je i sa kompleksnim legiranjem sistema Al-Si. Ovo je veoma značajno, ako se zna da se od ovog tipa legura zahtijevaju dobre korozione i mehaničke karakteristike. Poboljšanje korozionih karakteristika moguće je korišćenjem inhibitora, što je bio i cilj ovog rada.

Ključne riječi: *inhibitori korozije, korozija metala, vodeni rastvori, gustina struje*

Abstract

Complex alloys are obtained by alloying with different structural characteristics. The presence of a large number of different content of alloying elements resulting in the formation of different intermetallic phases which have different influence on the corrosion behavior. Such is the case with complex alloying of Al-Si system. This is very important if we know that this type of alloys require good corrosion and mechanical properties. Improving corrosion characteristics allow the use of inhibitors, which was the aim of this paper.

Keywords: *corrosion inhibitors, corrosion of metals, aqueous solutions, current density*

Uvod

Aluminijske legure sistema Al-Si, dodatno legirane kobaltom, niklom, molibdenom i željezom primjenjuju se kao visoko-vatrootporni materijali i koriste se za rad na povišenim temperaturama. Promjenom sadržaja legirajućih elemenata dobijene su legure različitog hemijskog sastava, na osnovu čega su vršena ispitivanja uticaja legirajućih elemenata na korozione karakteristike.

Dobijeni uzorci Al-lugura su ispitivani u 0,5M rastvoru NaCi bez i uz prisustvo organskih inhibirora korozije (urotropin i vitamin C).

Urotropin (heksametilentretamin ili heksamin) je heterociklično organsko jedinjenje hemijske formule $(CH_2)_6N_4$. Ima vrlo široku industrijsku primjenu (u proizvodnji abrazivnih proizvoda, tekstila, teško zapaljivih materijala, antikorozionih sredstava, boja, lakova, dezodoransa...). Upotrebljava se kao inhibitor korozije za pocinčani čelik i cink [1-3].

Vitamin C (askorbinska kiselina) ima sličnu strukturu kao i konvencionalni organski inhibitori, a pripada grupaciji zelenih inhibitora korozije. Mnoga istraživanja su vršena u cilju da se utvrdi efikasnost vitamina C za zaštitu čelika i bakra [4,5]

Sprovedena istraživanja imala su cilj da pokažu uticaj hemijskog sastava ispitivanih legura na koroziono ponašanje, kao i da se kvantifikuje brzina korozije praćenjem vrijednosti gustine struje korozije i izračuna efikasnost zaštite u prisustvu primijenjenih organskih inhibitora.

Eksperimentalni dio

Legure sistema Al-Si dobijene su topljenjem u elektrootpornoj peći snage 5,5 kW, čija radna temperatura je 1100 ^{o}C. Nakon topljenja u elektrootpornoj peći vršeno je livenje u metalnu kokilu i hlađenje na vazduhu. Sve ispitivane legure dobijene su u laboratoriji za Livarstvo Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici.

Da bi se obezbijedio što manji stepen nehomogenosti u toku izrade ovih legura kao osnova za njihovo dobijanje korišćena je legura AlSi10Mg kojoj su nakon topljenja dodavani ostali legirajući elementi u proračunatom iznosu.

Ispitivanja hemijskog sastava dobijenih legura vršena su u Kombinatu aluminijuma Podgorica na X-RAY kvantometru metodom bez razaranja.

Koroziona i elektrohemijska ispitivanja vršena su na opremi za ubrzana ispitivanja-sistem PAR koji čine: potenciostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, koroziona ćelija K0047, standardna zasićena kalomel elektroda, pomoćne elektrode-valjkasti elektrografit, računar sa korozionim softverom SOFTCORR 352 II i štampač.

U korozioniom istraživanjima korišćene su sljedeće metode:

- metoda polarizacionog otpora, Rp;
- potenciodinamička metoda.

Rezultati i diskusija

Hemijski sastav legura sistema Al-Si dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati hemijskog sastava sa kvantometra (mas %)

Legura	Si	Fe	Cu	Mg	Ni	Co	Mn	Mo	Be
1	11,76	1,77	1,37	2,96	0,85	0,75	0,44	0,25	0,25
2	11,81	1,64	1,37	0,91	0,78	1,00	0,44	0,30	0,25
3	12,50	1,64	1,21	1,02	1,29	0,70	0,09	0,45	0,25
4	12,45	1,72	2,20	0,95	1,41	0,95	0,09	0,55	0,25

Rezultati hemijskog sastava (tabela 1) pokazuju da su livenjem dobijene kompleksne legure aluminijuma sa velikim brojem legirajućih elemenata.

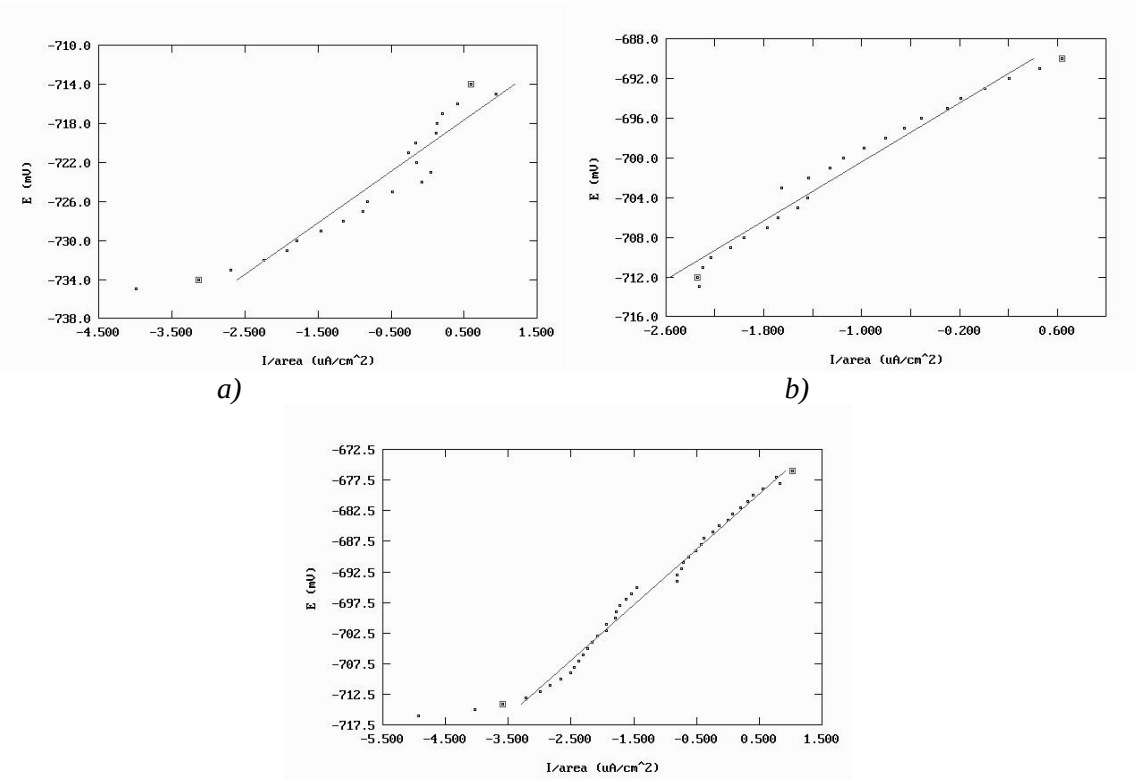
Metodom polarizacionog otpora dobijeni su eksperimentalni dijagrami za sve ispitivane legure u 0,5 M rastvoru NaCl bez inhibitora i sa dodatkom urotropina i vitamina C kao inhibitora koncentracije 10^{-4} M. Na slici 1 dati su prikazani dijagrami za leguru 3.

Na bazi prikazanih zavisnosti linearne polarizacije (slika 1) uočava se pomjeranje potencijala ka pozitivnijim vrijednostima u prisustvu organskih inhibitora, u odnosu na linearnu polarizaciju u rastvoru bez dodatka inhibitora. Prema tome, dodatak inhibitora uticao je na smanjenje korozije.

U tabelama 2 i 3 prikazane su eksperimentalne vrijednosti polarizacionog otpora (R_p), gustine struje korozije (j_{corr}), potencijala e(j=0) u 0,5M rastvoru NaCl,

Tabela 2. Vrijednosti Rp, j_{corr} i e(j=0) dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora urotropin

Legura	Bez inhibitora			10^{-4} M urotropin		
	e(j=0) [mV]	Rp [kΩ]	j_{corr} [μA/cm^2]	e(j=0) [mV]	Rp [kΩ]	j_{corr} [μA/cm^2]
1	-716,6	4,131	5,257	-710,1	7,314	2,969
2	-748,0	5,465	3,974	-680,6	5,879	3,694
3	-720,3	5,268	4,122	-693,0	7,405	2,932
4	-739,9	4,983	4,358	-684,4	6,293	3,450



a) *b)*

c)

Slika 1. Linearne polarizacije legure 3:
a) bez dodatka inhibitora; b) u prisustvu 10^{-4}M urotropina; c) u prisustvu 10^{-4}M vitamina C

Tabela 3. Vrijednosti Rp, j_{corr} i e(j=0) dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora vitamin C

Legura	Bez inhibitora			10^{-4} M vitamin C		
	e(j=0) [mV]	Rp [kΩ]	j_{corr} [μA/cm^2]	e(j=0) [mV]	Rp [kΩ]	j_{corr} [μA/cm^2]
1	-716,6	4,131	5,257	-691,7	4,615	4,705
2	-748,0	5,465	3,974	-726,4	10,75	2,020
3	-720,3	5,268	4,122	-684,2	9,056	2,398
4	-739,9	4,983	4,358	-722,1	5,577	3,894

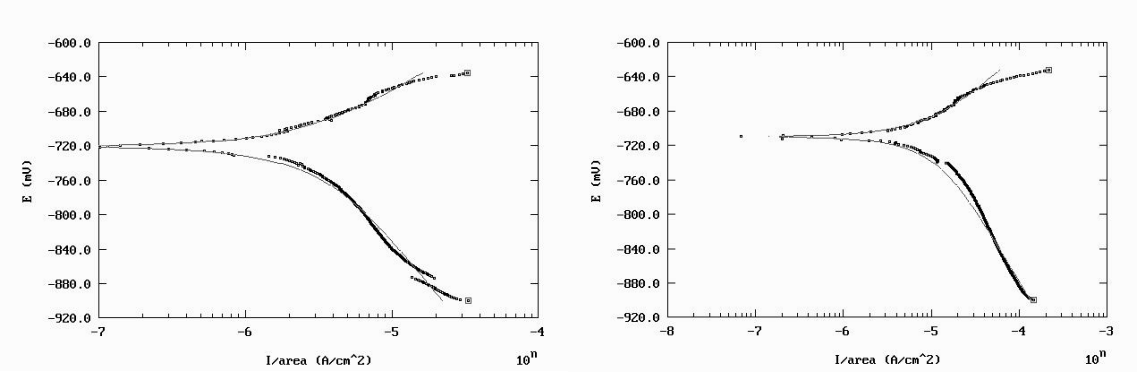
Vrijednosti polarizacionog otpora i gustine struje korozije ispitivanih legura sistema Al-Si pokazuju da dodatk inhibitora u osnovni rastvor utiče na smanjenje brzine korozije, na osnovu povećanja vrijednosti Rp i smanjenja vrijednosti j_{corr}. Efikasnost zaštite na osnovu podataka iz tabela 2 i 3 izračunava se prema jednačini [6]:

$$\eta = \frac{j_{corr} - (j_{corr})_{inh}}{j_{corr}}$$

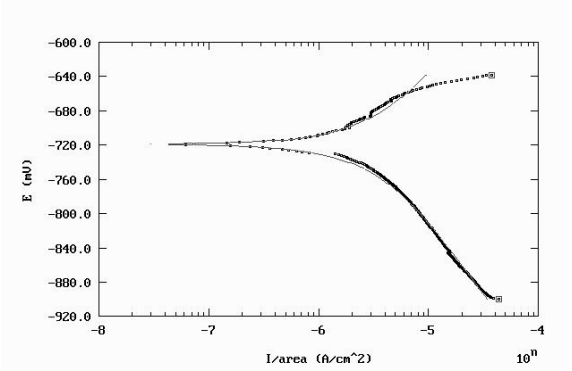
Tabela 4. Efikasnost zaštite ispitivanih Al legura u prisustvu organskih inhibitora, osnovni rastvor 0,5M NaCl

Legura	10^{-4}M urotropin	10^{-4}M vitamin C
1	43,52%	10,50%
2	7,04%	49,17%
3	28,87%	41,82%
4	20,83%	10,65%

Za praćenje brzine korozije ispitivanih uzoraka u prisustvu inhibitora korišćena je i druga eksperimentalna metoda - potenciodinamička metoda. Na slici 2 su prikazane potenciodinamičke katodne i anodne polarizacione krive za leguru 3 u 0,5M rastvoru NaCl bez inhibitora i sa dodatkom dva organska inhibitora koncentracije 10^{-4} M.



a) *b)*



c)

Slika 2. Potenciodinamičke katodne i anodne polarizacione krive legure 3:
a) bez dodatka inhibitora; b) u prisustvu 10^{-4}M urotropina; c) u prisustvu 10^{-4}M vitamina C

Kinetički parametri ispitivanog korozionog procesa: korozioni potencijal, katodni i anodni Tafelov nagibi bez prisustva inhibitora kao i u prisustvu urotropina i vitamina C određeni na osnovu potenciodinamičkih krivih prikazani su u Tabelama 5 i 6. Eksperimentalni rezultati pokazuju da dodatak oba inhibitora pomjera E_{corr} ka pozitivnijim vrijednostima usled smanjenja brzine anodne reakcije. Ova činjenica ukazuje da su ispitivani inhibitori adsorbovani na anodnim mjestima površine legure, usled čega sprečavaju reakciju rastvaranja legure i na taj načim kontrolišu proces korozije [7]. Inhibitor može biti klasifikovan kao katodni ili anodni tip inhibitora ukoliko su promjene u vrijednostima E_{corr} veće od 85 mV [8]. Ekperimentalni rezultati pokazuju da su promjene korozionog potencijala znatno manje, (do 20 mV) pa su urotropin i vitamin C inhibitori mješovitog tipa. Neznatne promjene vrijednosti Tafelovih nagiba, b_k i b_a u prisustvu oba inhibitora govore da korišćeni inhibitori ne mijenjaju mehanizam katodne i anodne reakcije, vec adsorpcijom na površini legure regulišu brzinu korozionog procesa [9,10]

Tabela 5. Kinetički parametri korozionog ponašanja Al legure u prisustvu urotropina

	Bez inhibitora			**10^{-4} M urotropin**		
Legura	**E_{corr} [mV]**	**b_k (mV/dec)**	**b_a (mV/dec)**	**E_{corr} [mV]**	**b_k (mV/dec)**	**b_a (mV/dec)**
1	-723,8	134,8	90,6	-702,1	175,1	64,4
2	-757,1	157,3	153,0	-745,0	140,3	79,9
3	-721,0	207,8	113,5	-709,4	170,3	97,6
4	-754,3	132,6	114,6	-747,9	134,5	83,8

Tabela 6. Kinetički parametri korozionog ponašanja Al legure u prisustvu vitamin C

	Bez inhibitora			10^{-4} M vitamin C		
Legura	**E_{corr} [mV]**	**b_k (mV/dec)**	**b_a (mV/dec)**	**E_{corr} [mV]**	**b_k (mV/dec)**	**b_a (mV/dec)**
1	-723,8	134,8	90,6	-721,9	136,9	101,2
2	-757,1	157,3	153,0	-749,1	138,5	146,8
3	-721,0	207,8	113,5	-719,3	177,3	159,3
4	-754,3	132,6	114,6	-750,8	147,6	157,6

Zaključak

Sprovedena koroziona istraživanja legura sistema Al-Si u vodenom rastvoru NaCl bez i sa dodtakom organskih inhibitora pokazuju da je hemijski sastav ispitivanih uzoraka pravilno odabran. Uticaj korišćenih organskih inhibitora je veoma pozitivan na smanjenje brzine korozionog procesa u ispitivanom osnovnom rastvoru.

Najveću efikasnost zaštite u hloridnom rastvoru pokazala je legura 2 (49,17%) sa dodatkom vitamina C kao inhibitora. Posmatrajući sve prikazane rezultate korozionih istraživanja može se zaključiti da veću prosječnu efikasnost ima vitamin C. Prosječna efikasnost zaštite ovog inhibitora kod ispitivanih legura iznosi 28%, dok je najveća prosječna efikasnost zaštite utvrđena kod legure br. 3 (35,34%).

Zahvalnost: *Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke Crne Gore na sredstvima dodijeljenim za naučno-istraživački projekat „Ispitivanje uticaja inhibitora na brzinu korozije materijala na bazi željeza i aluminijuma u vodenim rastvorima“.*

Literatura

1. Mirghasem Hosseini, Stijn F.L. Mertens, Mohammed R. Arshadi, Corros. Sci., 45 (2003) 1473.
2. Khulood Abid Al-Saade, aHayfaa A.Abas, Corrosion Inhibition of Hexamine for Galvanized Steel in Hydrochloric Acid Solution, Online International Interdisciplinary Research Journal, Volume-III, Issue-V, Sept-Oct 2013
3. R. T. Vashi* and Krunal Desai, Hexamine as corrosion inhibitor for zinc in hydrochloric acid, Der Pharma Chemica, 2012, 4(5):2117-2123
4. Regina Fuchs–Godec, Miomir G. Pavlović, Milorad V. Tomić, The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 1511 - 1519
5. M.V. Tomić, R. Fuchs Godec, Lj. Vasiljević, M.G. Pavlović, Possibility of application of green inhibitor for the protection of copper, Zaštita materijala 53 (2012) broj 3, p. 201-214.
6. A.R.Despić, J. Radošević, M. Kliskić, Inhibition of cathodic corrosion of aluminium, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, N. 9, 1990, p 1119-1124.
7. S.A. Umoren, I. B. Obot, E.E.Ebenso, P. C. Okafor, O.Ogbobe and E. E. Oguzie, “Gum Arabic as potential corrosion inhibitor for aluminum in alkaline medium and its adsorption characteristics”,Anti - Corrosion Methods & Materials, vol. 53, pp. 277- 282 , 2006.
8. Liu, F.G.; Du, M.; Zhang, J.; Qiu, M. Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor. Corros. Sci. 2009, 51, 102–109.
9. Magda Ameer, Azza Ghoneim, Amany Fekry, Electrochemical Corrosion Inhibition of Al -Alloy in Phosphoric Acid , Chemistry and Materials Research, ISSN 2225-0956 , Vol 2, no.1, 2012
10. Ivana Jevremović, Vesna Mišković-Stanković, The Inhibitive effect of ethanolamine on corrosion behavior of aluminium in NaCl solution saturated with CO, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, UDC: 620.193/.196:669.711 ; 620.197.

Formiranje Nb taloga na staklastom ugljeniku iz hloroaluminatnog rastopa

Formation of Nb deposit on vitrius carbon from chloroaluminate melts

Nataša M. Vukićević, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović*, Jovan N. Jovićević

Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju,Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd
*Prirodno matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

ICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade
[*]Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad

Izvod

Ispitivano je elektrohemijsko taloženje i rastvaranje niobijuma iz rastopa ekvimolarne smeše aluminijum (III) hlorida i natrijum hlorida, obogaćenog niobijumom, na staklastom ugljeniku. Elektrotaloženje je izvođeno u atmosferi argona, na temperaturi od 200^{0}C. Potrebna količina niobijumovih jona, u rastop ekvimolarne smeše $AlCl_3$+NaCl, obezbeđivana je anodnim rastvaranjem niobijuma ili hemijskim rastvaranjem Nb_2O_5. Elektrohemijske tehnike linearne cikličke voltametrije i hronoamperometrije korišćene su za praćenje procesa rastvaranja i taloženja niobijuma i aluminijuma. Karakterizacija dobijenog depozita vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS). Utvrđeno je da se redukcija niobijuma (bez obrzira na izvor Nb jona u rastopu) u načelu odvija u dva koraka nakon čega sledi zajedničko taloženje aluminijuma i niobijuma. Talog se formira samostalnim taloženjam Nb, ali i zajedničkim taloženjem Nb i Al uz formiranje legura na površini radne elektrode od staklastog ugljenika. Uočen je i uticaj izvora niobijumovih jona, u rastopu, na potencijale elektrotaloženja Nb, Al i njihovih legura.

Zahvalnica: *Ovaj rad pomoglo je Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj u okviru projekta OI 176018*

Abstract

Niobium and aluminium have been electrodeposited onto vitreous carbon from melt made of equimolar mixture ($AlCl_3$+NaCl) enriched with niobium. The deposition was performed under argon atmosphere at 200^{0}C. Desired quantity of niobium was introduced into electrolyte by anodic dissolution of metallic niobium or by chemical dissolution of Nb_2O_5. The processes of deposition/dissolution of niobium and aluminium on vitreous carbon were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Characterization of the obtained deposits was done by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

It was established that the reduction of niobium ions (irrespective of their origin) generally proceeds in two steps, after which follows aluminium-niobium codeposition. The first reduction step of niobium ions obtained from anodically dissolved Nb metal reduction is not always very well pronounced. Depending on potential applied it was possible to obtain either only Nb metal deposit or Al-Nb codeposit/alloys with different participation of aluminium. Metal deposition potentials depended on the niobium ions source.

Acknowledgment: *This work was supported by the Ministry for education and science Republic of Serbia under contract No: OI 176018*

Reference

1. K.D. Sienerth, E.M. Hondrogiannis, G. Mamantov, A reinvestigation of the electrochemical behavior of Nb(V) in $AlCl_3$-$NaCl_{SAT}$ and related melts, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1762-1769.

2. C.L. Hussey, Electrodeposition of transition metal - aluminum alloys from chloroaluminate molten salts, Final Report, AFOSR Grant F49620-00-1-0123, (2000-2004)1-162.
3. J.H. von Barner, N.J. Bjerrum, Electrochemical and spectroscopic studies of the chloro and oxochloro complex formation of Nb(V) and Ta(V) in NaCl-$AlCl_3$ melts, Inorg. Chem. 44 (2005) 9847-9851.
4. G.L. Stafford, C.L. Hussey, in: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Eds.), Advances in electrochemical science and engineering, Vol. 7, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinhaim, (2002), pp. 275-289.
5. Y. Sato, K. Iwabuchi, N. Kawaguchi, H. Zhu, M. Endo, T. Yamamura, S. Saito, Cathodic behavior of the deposition of Nb and Al in NaCl+$AlCl_3$ melt, *in Tenth International Symposium on Molten Salts*, (1996), Proceedings/Electrochemical Society, Pennington, New York Vol. PV 96-7 (1996) pp.179-188.
6. G.R. Stafford, G.M. Haarberg, The electrodeposition of Al-Nb alloys from chloroaluminate electrolytes, Plasmas & Ions 1 (1999) 35-44.

Uloga transfer stanica u upravljanju otpadom i njen uticaj na kvalitet životne sredine

Role of transfer station in waste management and its impact on environmental quality

Refik Zejnilović, Darko Vuksanović*, Dragan Radonjić*, Jelena Šćepanović*

Farmaceutski fakultet Podgorica
*Metaluško-tehnološki fakultet Podgorica

Apstrakt
Održivo upravljanje otpadom znači efikasnije korišćenje resursa, smanjenje količine proizvedenog otpada, a ona količina otpada koja je proizvedena sa njom se mora postupati na način da doprinese postavljenim ciljevima održivog razvoja.
Projektovanje transfer stanica za privremeno prihvatanje komunalnog otpada prevashodno se koristi u manjim opštinama u cilju smanjenja troškova transporta do regionalnih centara, kada se radi o manjim količinama komunalnog otpada koje se produkuju na dnevnom nivou.
U ovom radu biće opisani projektovanje i tehnologija rada transfer stanice za Opštinu Plužine sa osvrtom na njen mogući uticaj na kvalitet životne sredine.

Ključne riječi: *transfer stanica, projektovanje, tehnologija, životna sredina*

Abstract
Sustainable waste management means more efficient use of resources, reducing the amount of waste produced and the quantity of waste that is produced with it must be treated in a way to contribute to the set objectives of sustainable development.
Design transfer station for the temporary admission of municipal waste is primarily used in smaller municipalities in order to reduce the cost of transport to regional centers, in the case of small quantities of municipal waste that is produced on a daily level.
This paper describes the design and technology of the transfer station for the Municipality of Plužine with reference to its possible impact on the quality of the environment.

Keywords: *transfer stations, design, technology, environment*

Uvod

Struktura otpada koji se produkuje na teritoriji opštine Plužine raznovrsnog je sastava i kvaliteta koji se djelimično prikuplja i deponuje na neuređenim privremenim odlagalištima sa odsustvom osnovnih uslova u pogledu neophodnih, sanitarno-tehničkih uslova.
Kategorizacija i analiza produkovanog otpada na teritoriji opštine Plužine sprovedena je na osnovu podjele otpada definisane Zakonom o upravljanju otpadom („Sl. list CG“, br. 64/11); na osnovu ovog zakona ukupne količine otpada mogu se razmatrati sa stanovišta: komunalnog i industrijskog otpada, dok su ostale vrste otpada po količinama i značaju zanemarljive.
Neadekvatno postupanje sa komunalnim otpadom predstavlja jedan od većih ekoloških problema na području Opštine, jer postojeći način odlaganja otpada ne zadovoljava potrebe stanovnika, tako da je neophodno neodložno rješavanje ovog pitanja. Postojeća deponija „Gradac” u Plužinama je svrstana u najlošiju kategoriju 5, na kojoj se ne sprovode mjere zaštite, a na kojoj se takođe spaljuje otpad. U skladu sa Nacionalim planom upravljanja otpadom prioritet je formiranje regionalni centar za obradu otpada u Nikšiću na osnovu preporuka i standarda EU sa kapacitetima koji bi bili održivi (i u ekološkom i u ekonomskom smislu).

Izgradnjom transfer stanice dobijaju se sljedeći benefiti:

- povećanje produktivnosti u sakupljanju komunalnog otpada (zbog bržeg povratka vozila za sakupljanje na teren),
- smanjeni transportni troškovi,
- lakše i jeftinije održavanje,
- mogućnost kontrole i procesiranja otpada koji se može reciklirati, bez dodatnih troškova transporta do regionalnog centra za obradu otpada.

Na bazi analiza o količinama komunalnog otpada koji se stvara u opštini Plužine (gradska i ruralna naselja) predlaženo je optimalno rješenje za opštinu Plužine da se izgradi jednostavna transfer (pretovarna) stanica sa prethodnim rješenjem selektivnog sakupljanja komunalnog otpada u Plužine.

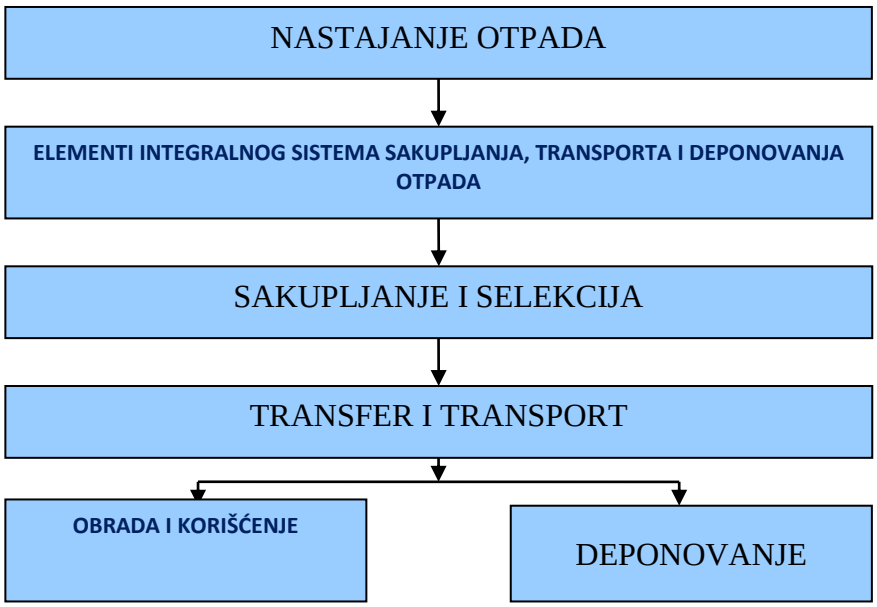
Lokacijske karakteristike

Pošto lokacija za izgradnju transfer stanice u Opštini Plužine nije definisana donošenjem Prostorno urbanističkog projekta, to je kroz izradu Studije izvodljivosti definisana odgovarajuća lokacija, shodno potrebnoj površini od cca 1.500 m^2za izgradnju transfer stanica.

Tehnologija upravljanja otpadom

Na području Opštine Plužine potrebno je organizovati sistem za sakupljanje, transport i deponovanje otpada. Cilj tehnologije upravljanja otpadom je da materijali što potpunije uđu u zatvoreni ciklus i da se obezbijedi odnošenje otpada prema standardima EU. Obzirom da je u opštini Plužine potrebno analizirati opravdanost izgradnje transfer stanice, to će u tom smislu biti moguće samo privremeno deponovanje do momenta odvoženja komunalnog otpada do regionalnog centra za obradu otpada u Nikšiću, koji bi trebalo da bude tamo izgrađen na osnovu Strateškog master plana upravljanja otpadom.

Opšta šema elemenata integralnog sistema sakupljanja, transporta i deponovanja otpada prikazana je na slici 1.

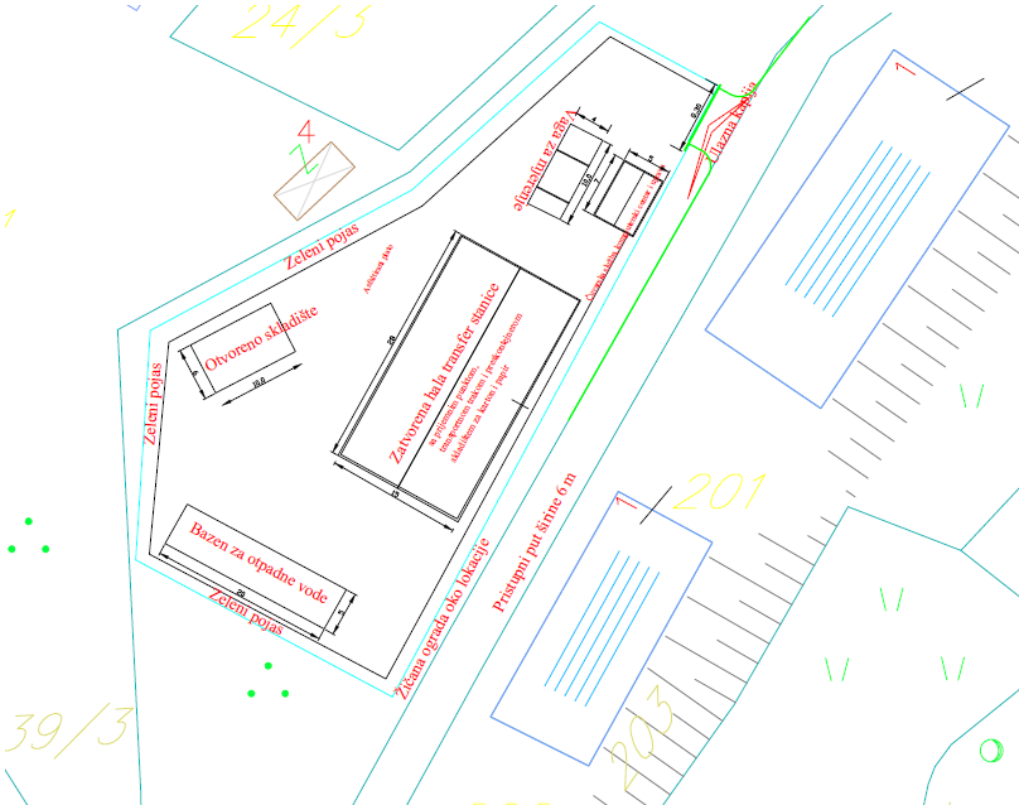


Slika 1. *Opšta šema elemenata integralnog sistema sakupljanja, transporta i deponovanja otpada*

Tehnološka šema projektovane transfer (pretovarne) stanice komunalnog otpada

Sastavni djelovi planirane transfer stanice su: ulaz,kapija, elektronska vaga, prijemni punkt, koš za prijem komunalnog otpada, transportna traka, preskontejner za prihvat i presovanje komunalnog

otpada, koševi za prijem selektiranog otpada kartona i papira, PET-boca, plastike,limenki, presa za presovanje i baliranje selektiranog korisnog materijala, zatvoreno i obeleženo skladište za materijale koji se čuvaju u zatvorenom prostoru, otvoreno skladište baliranog i presovanog materijala, bazen za prihvat otpadne vode i dr.
Na slici 2 prikazana je tehnološka šema transfer stanice sa predloženim sadržajima.



Slika 2. *Tehnološka šema transfer (pretovarne) stanice*

Predloženo je rješenje transfer (pretovarne) stanice koja ima sledeće sadržaje:

1. Površina zemljišta u državnoj/opšinskoj svojini za postavljanje svih uređaja i opreme i ostalih sadržaja bitnih za normalno funkcionisanje transfer stanice u Plužinama.
2. Elektronska kapija širine 6m za ulaz velikih kamiona.
3. Postavljanje ograde okolo čitave površine transfer stanice. Visina ograde je 2,2m.
4. Kamionska elektronska vaga sa mogućnošću vaganja do 60 tona, koja je povezana sa kompjuterskom sobom, sa mogućnošću automatskog izdavanja vagarskog lista.
5. Prostorije za stražarsku službu, kompjuterski centar i upravu Transfer stanice.
6. Prijemni punkt za istovar i prihvat komunalnog otpada iz vozila u koš.
7. Beskonačna traka za prebacivanje neselektiranog komunalnog otpada u preskontejner.
8. Preskontejneri.
9. Multi presa za baliranje kartona,papira, PET-boca, plastike i dr.
10. Zatvoreno skladište za karton i papir u okviru prostora zatvorene hale.
11. Otvoreno skladište za privremeno odlaganje plastike.
12. Bazen za otpadne vode.
13. Obezbeđivanje transfer stanice sa dovoljnom količinom električne energije i vode.
14. Transportni putevi u okviru prostora transfer (pretovarne) stanice.
15. Utovarna lopata 2-3 m^3 ili kombinirka 2m^3.

Površina zemljišta potrebna za izgradnju zatvorene hale u kojoj su planirani prostori za sledeće sadržaje: Prostor za ulaz vozila u halu, za koš za prijem komunalnog otpada doveženog vozilima KP-a sa prostora Plužina, za transportnu traku koja povezuje koš sa preskontejnerom,za preskontejner, za žičane koševe za prihvat selektiranih korisnih materijala, za presu za presovanje i baliranje kartona, papira, PET-boca, plastike, metalnih konzervi, skladišni zatvoreni prostor za materijale koji su presovani i balirani a ne smiju se skladištiti na otvorenom prostoru zbog atmosferskih uticaja (karton, papir).
Površina zatvorene hale transfer (pretovarne) stanice iznosi 420 m^2.
Elektronska kapija je povezana sa objektom za čuvarsku službu. Ona je obezbijeđena sa kamerama. Pristupna saobraćajnica širine 6m mora biti tamponirana i asfaltirana zbog transporta robe teškim vozilima kamionima.
Elektronska vaga sa mogućnošću vaganja vozila sa materijalom težine do 60 tona.
Elektronska vaga se ne ukopava, već postavlja na u ravnoj površini sa prilaznom i silaznom rampom za normalni saobraćaj vozila.
Elektronska vaga se postavlja poslije prilazne rampe određenog nagiba rampe širine (4m), a prije silazne rampe puta širine (4m). Ona se naslanja na prilaznu i silaznu rampu puta.
Elektronska vaga je povezana sa kompjuterskom salom, u kojoj su postavljeni kompjuteri za automatsko vaganje materijala i izdavanje vagarskog lista. Vagarski list mora da sadrži osnovne podatke: vlasnik vozila, identifikacioni broj vozila, tip vozila,godina proizvodnje, nosivost, ime i prezime vozača, vrsta materijala koji se vaga, datum,vrijeme vaganja, vagar koji vaga i izdaje vagarski list i potpis donosioca materijala.
Vagarski list predstavlja validni dokumenat donešenog i izmjerenog materijala.
Dužina kamionske elektronske vage je maksimum 12 m.
U prijemnom punktu se postavlja metalni koš za prijem neselektiranog komunalnog otpada doveženog iz Plužina. Ispod prijemnog koša se ugrađuje beskonačna transportna traka koja se nalazi između metalnog koša i preskontejnera.
Metalni koš za prijem neselektiranog komunalnog otpada služi za prihvat otpada koji dolazi vozilima podizačem ili bubnjarom.
Kapacitet metalnog koša treba da bude minimum 8m^3.
Prilikom istovara komunalnog otpada u koš beskonačna transportna traka je u funkciji.
U slučaju zastoja transportne trake, tehnologijom je previđen je istovar komunalnog otpada koji se sa betonske podloge prebacuje utovarnom lopatom ili kombinirkom u preskontejner.
Beskonačna transportna traka koja povezuje metalni koš za prihvat otpada sa preskontejnerom se nalazi ispod preskontejnera. Transportna traka je uvijek u radu kada se ubacuje neselektirani komunalni otpad iz vozila u koš.
Površina koju zauzima transportna traka (10 m x 1m) + preskontejner (3m x 6m) = 18 m^2.
Preskontejner služi za skupljanje i presovanje neselektiranog komunalnog otpada koji dolazi sa transportnom trakom. U preskontejneru komunalni otpad se presuje u cilju smanjenja zapremine otpada koji treba da se transportuje u Regionalni centar za obradu otpada u Nikšiću. Presovanje komunalnog otpada se vrši sa gustoće 0,25 t/m^3 na 0,90-0,95 t/m^3. Uzimajući u obzir da količina komunalnog otpada koji se može sakupiti u opštini Plužine iznosi najviše 3 t/dan, predlažemo da se ovako ispresovani komunalni otpad jedanput sedmično transportuje vozilom u preskontejneru za Nikšić.
Preskontejner se nalazi u transfer hali za neselektirani otpad.
Površina koji zauzima preskontejner (3m x 7m) iznosi 21 m^2. Predviđena su dva preskontejnera.
Korisni selektirani materijali se dovozi iz Plužina posebnim vozilom u transfer stanicu i ubacuje u mrežaste koševe za karton, papir, PET-boce, metalne konzerve.
Korisni materijali se prije ubacivanja u mrežaste koševe razdvajaju i selektiraju kao jednorodni materijali. Iz mrežastih koševa karton, papir, PET-boce ili metalni materijali posebno se ubacuju u

multi presu a potom presuju i baliraju. Izbalirani i presovani materijali se skladište i pripremaju za prodaju.
Iz mrežastih koševa selektirani materijal se prebacuje u multi presu gdje se vrši baliranje i presovanje.
U okviru zatvorene hale transfer stanice opredijeljen je prostor za skladištenje baliranog i presovanog kartona i papira.
Površina na kojoj je predviđeno skladištenje kartona i papira iznosi 50 m^2.
Transfer stanica ima i malo postrojenje za tretman otpadnih voda sa površina platoa transfer stanice. Za te namjene predviđen je separator nakon kojeg će se voda ispuštati u upojni bunar.

Opis mogućih značajnih uticaja

Mogući negativni uticaji na životnu sredinu **u toku izgradnje transfer stanice u Opštini Plužine,** a koji se mogu odraziti na kvalitet vazduha, voda, zemljišta, floru i faunu i slično navedeni su taksativno:

- vizuelno estetsko narušavanje pejzaža privremenim zauzimanjem terena za potrebe izvođenja građevinskih radova,
- zagađenje vazduha prašinom i izduvnim gasovima građevinskih mašina i vozila,
- zagađenje zemljišta nekontrolisanim odlaganjem iskopanog, građevinskog materijala i čvrstog otpada,
- povećanje buke i vibracija pri radu građevinskih mašina i vozila,

Svi navedeni uticaji odnose se na prostor lokacije za izgradnju transfer stanice u Opštini Plužine i njene bliže okoline.
Tokom izgradnje transfer stanice na predmetnom lokalitetu doći će do privremenog povećanja saobraćaja usljed rada građevinske mehanizacije. Takođe, u toku izvođenja radova može se očekivati povećanje emisija gasova radom građevinskih mašina kao i mineralne prašine, odnosno PM10 čestica.
Na osnovu analogije sa ranijim proračunima emisija zagađenja vazduha usled građevinskih radova i saobraćaja može se konstatovati da izgradnja transfer stanice neće značajno uticati na dugoročni kvalitet vazduha u zoni izgradnje ili duž transportnog puta. Ovaj uticaj se može manifestovati kroz privremeno povećanje kratkoročnih koncentracija zagađenosti vazduha.
Za radove na iskopu, utovaru i transportu pretpostavlja se da će biti angažavana sljedeća mehanizacija: buldozer, utovarivač, bager i kamioni.
U tabelama, kako slijedi, prikazane su maksimalne vrijednosti emisije štetnih gasova i prašine (čestičnih materijala) usljed angažovane mehanizacije za izgradnju transfer stanice u opštini Plužine pri istovremenom radu svih mašina, a emisije su proračunate prema podacima o predviđenim radnim mašinama i njihovim radnim satima (proračun prema EU Stage IV). S obzirom da će proračunate emisije predstavljati maksimalne dozvoljene, stvarne emisije će biti manje. Stoga se proračunate emisije mogu posmatrati kao tzv. najgori slučaj (worst case) emisije izduvnih gasova.

Tabela 1. *EU standardi emisije izduvnih gasova za teška dizel vozila (g/kWh)*

Standard	CO	CH	NO_x	PM
Euro IV	1,5	0,46	3,5	0,02
Euro V	1,5	0,46	2,0	0,02

Emisija polutanata u izduvnom gasu angažovane mehanizacije date su u tabeli 2.
Iz prikazanih rezultata je jasno da prezentovane količine zagađujućih materija ne mogu izazvati negativne uticaje na kvalitet vazduha na ovom području.

Tabela 2. *Emisije zagađujućih materija u izduvnim gasovima angažovanih mašina*

Vrsta opreme	Snaga motora (kW)	Emisije gasova i čvrstih čestica (g/s) od angažovane mehanizacije			
		CO	CH	NO_x	PM 10
BagerHyundai 250NLC (125kW)	125	0,052	0,0159	0,1215	0,00069
Dozer Cat DH8 (228 kW)	228	0,095	0,0291	0,2216	0,00126
Kamion MAN (224kW)	224	0,093	0,0286	0,2178	0,00124
Utovarivač (160kW)	160	0,0667	0,0204	0,1555	0,00089
UKUPNO:		0,3067	0,094	0,7164	0,00408

Buka generisana radom građevinskih mašina

Emisija buke generisana je radom građevinske mehanizacije i njene emisijske vrijednosti date su u narednoj tabeli.

Tabela 3. *Emisijske vrijednosti buke generisane radom rudarskih mašina*

Vrsta opreme	Lw* na jedan metar dB(A)
Dozer Cat D8H (228 kW)	109.7
Bager Hyundai 250NLC (125 kW)	107.0
Utovarivač (160 kW)	106.2
Kamion MAN (224 kW)	107.8

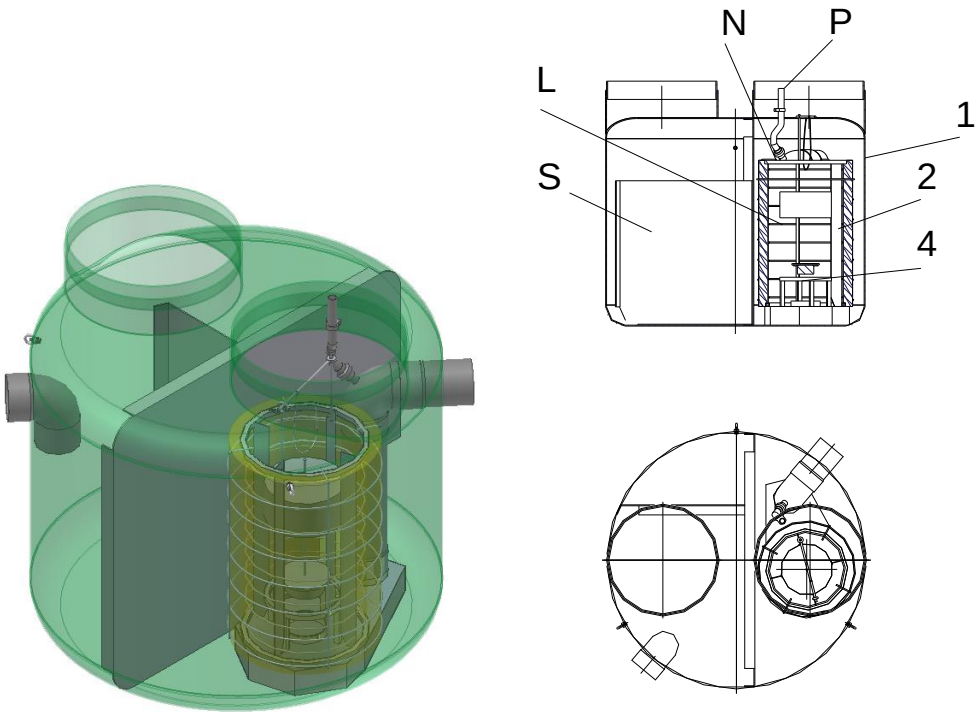
**Direktiva o emitovanju buke u životnu sredinu putem opreme koja se koristi na otvorenom prostoru ED 2000/14EC*

Proračunati imisijski nivoi buke na različitim rastojanjima od izvora buke dati su u tabeli 4.

Tabela 4. *Imisijske vrijednosti buke generisane radom građevinskih mašina*

Vrsta opreme	**Udaljenost do mjesta imisije m**	**Imisijski nivo buke Lp u dB**
Dozer Cat D8H (228 kW)	25	70
	50	64
	75	60
	100	58
	150	54
	200	51
Bager + kamion	25	70,54
	50	64,5
	75	60,9
	100	58,5
	150	54,9
	200	52,6
Utovarivač + kamion	25	70,54
	50	64,5
	75	60,9
	100	58,5
	150	54,9
	200	52,6

Kvalitet voda može biti ugrožen funkcionisanjem transfer stanice, zbog njegovog sadržaja funkcija, odnosno djelatnosti. Prevashodan uticaj može biti izražen na Pivsko jezero (udaljeno oko 70 metara od lokacije) usled neadekvatnog tretiranja otpadnih voda sa manipulativnih površina. Zbog toga je kao mjera zaštite projektovan separator ulja i masti. Na bazi maksimalno dozvoljenih koncentracija u otpadnim vodama za ispuštanje u recipijent ili kanalizacionu mrežu, može se pratiti kvalitet prečišćene vode nakon prolaska kroz separator ulja i masti. Kada se pranjem i ispuštanjem određene količine ulja formiraju fino dispergovane kapljice ulja u vodi, ulje se efikasno uklanja iz vode putem gravitacionih separatora sa odgovarajućim filterskim sistemom.
U šaht od armiranoga poliestera (1) prljava voda ulazi najprije u taložnik mulja (S), gdje se vodena struja uspori tako, da se čvrsta faza (na primjer pijesak, mulj) talože na dnu taložnika. Sa lakim tečnostima zagađena voda ulazi kroz posebne polietilenske ploče (lamelni taložnik – 3) u separator (L). Na tim pločama se veće kapljice lakih tečnosti skupljaju, međusobno se spajaju, i zbog niske specifične težine, podižu na površinu. Manje kapljice lakih tečnosti se iz vode izdvajaju pomoću koalescentnoga filtera (2). To je filter od polietilenske pjene ili od polietilenskih ploča, na koje se kapljice skupljaju, udružuju i podižu se na površinu. Očišćena voda kroz odvod napušta separator ulja. Otpadne vode, prečišćene u separatoru ulja ovog tipa (AQUAREG), ne sadrže više od 5mg ulja na litar vode. Prečišćena voda se nakon toga ispušta u upojni bunar. Uspravni separator ulja prikazan je na slici 3.



Slika 3. *Izgled uspravnog separatora ulja i masti*

Prilikom rada separatora u njemu se stvara otpad od mulja koji je neophodno periodično uklanjati. Učestanost vađenja i odvoženja mulja iz separatora ulja i masti potrebno je odrediti tokom njegove eksploatacije. Uklanjanje mulja iz separatora se organizuje preko ovlašćenog preduzeća u skladu sa propisanim režimom. Poslije tretmana na separatoru, otpadne vode moraju kvalitetom odgovarati vodama koje se mogu upuštati u recipijent. Opisani tretman otpadnih voda garantuje zaštitu od zagađenja zemljišta, površinskih i podzemnih voda.

Predviđene mjere zaštite životne sredine

U toku funkcionisanja transfer stanice predviđaju se odgovarajuće mjere zaštite životne sredine koje su u skladu sa zakonskim propisima.

Sistem za prikupljanje otpada koji dobro funkcioniše, osim kvalitetnog projekta i izgradnje objekta, treba da obuhvati i druge osnovne elemente ublažavanja uticaja, koji se odnose na:

- Odgovarajući sistem za prijem i kontrolu otpada.
- Sistem ekološke kontrole usmjeren na procjenu eventualnih uticaja na sve kritične komponente životne sredine.
- Primjena sistema pravila namijenjenih prevoznicima otpada, koja nalažu čistoću i funkcionalnost vozila za prevoz otpada, što je još jedan aspekt koji veoma pozitivno utiče na okolnu sredinu.
- Projektnim rješenjem obezbijeđeno je prečišćavanje otpadnih voda sa prostora lokacije projekta, koje se prema važećem Pravilniku ne mogu prije prečišćavanja ispuštati u recipijent putem ugradnje separatora ulja i masti.
- Za sprječavanje požara predviđen je pravilan izbor materijala i dimenzionisanje električnih instalacija kao i unutrašnja hidrantska mreža i potreban broj pp mobilnih aparata.

Tokom rada transfer stanice, moguća je i pojava akcidentne situacije koja se ogleda u sledećem:

- Akcidentna situacija koja se može javiti, koja je istina malo vjerovatna, je nefunkcionisanje separatora ulja i masti za prečišćavanje otpadnih voda. Za ovaj slučaj je neophodno hitno intervenisanje u cilju čišćenja i opravke separatora. Održavanje separatora može obavljati proizvođač separatora ili druga institucija koja posjeduje dozvolu za obavljanje ovih aktivnosti. Redovno održavanje separatora vršiće se svaka 3 mjeseca.
- Akcidentna situacija se može javiti i u slučaju pojave požara u objektima ili na lokaciji.

Zaključci

Na osnovu navedenih podataka koji se odnose na ulogu transfer stanice u procesu upravljanja otpadom, kao i navedenih mogućih uticaja njenog rada, može se zaključiti sledeće:

- Izgradnja transfer stanice je ekološki projekat, sa malo ekonomskih elemenata i sa zapošljavanjem malog broja radnika.
- Opština Plužine trenutno nema dobre finansijske mogućnosti, pa za izgradnju transfer stanice treba očekivati potpuna grant finansijska sredstva u protivnom neće biti realizacije ovog projekta.
- Preporuka je da Država Crna Gora treba da finansira izradu kompletne tehničke dokumentacije.
- „Javno stambeno-komunalno preduzeće" Plužine ima dobar finansijski i imovinski položaj, odnosno zadovoljavajući prinosni položaj, ali da svoje aktivnosti treba da usmjeri ka bržoj naplati potraživanja, mogućnosti povećanja prihoda uz manji rast rashoda, ili eventualno smanjenju troškova poslovanja. Zbog vlasničke strukture pomjerene u korist sopstvenih izvora preduzeće ima i povoljne uslove za zaduživanje.
- Ukoliko je potrebno i ekonomično, privremeno skladišteni otpad u transfer stanici se prethodno selektira prije nego što se odloži na deponiju.
- Na osnovu navedenih mogućih uticaja, predložene mjere zaštite životne sredine garantuju maksimalnu zaštitu, prvenstveno u domenu otpadnih voda, ugradnjom separatora ulja i masti.

Literatura:

1. Nacionalna politika upravljanja otpadom (februar, 2004. godine).
2. Strateški Master plan upravljanja otpadom u Crnoj Gori (januar, 2005. godine).
3. Državni Plan upravljanja otpadm za perid 2008-2012. godine (februar, 2008. godine)
4. Prostorni plan Crne Gore za period do 2020. godine (mart, 2008. godine)
5. Prostorno-urbanistički plan Opštine Plužine (april, 2014. godine).
6. Zakon o upravljanju otpadom („Sl. list CG" br. 64/11).

7. Zakon o životnoj sredini („Sl. list CG“ br. 48/08, 40/10, 40/11).
8. Zakon o zašiti prirode („Sl. list CG“ br. 51/08, 21/09, 40/11).
9. Zakon o procjeni uticaja na životnu sredinu („Sl. list RCG“ br. 80/05, "Sl. list CG", br. 40/10, 73/10, 40/11, 27/13).
10. Zakon o strateškoj procjeni uticaja na životnu sredinu („Sl. list RCG“ br. 80/05, "Sl. list CG", br. 73/10, 40/11, 59/11).
11. Zakon o integrisanom sprečavanju i kontroli zagađivanja životne sredine („Sl. list RCG“ br. 80/05, br. 54/09, 40/11).
12. Zakon o lokalnoj samoupravi („Sl. list RCG“ br. 42/03, 28/04, 75/05, 13/06 i „Sl. list CG“ br. 88/09, 03/10 i 38/12).
13. Zakon o komunalnim djelatnostima ("Sl. list RCG", br. 12/95).
14. Zakon o uređenju prostora i izgradnji objekata ("Sl. list CG" br. 51/08, 34/11, 40/11, 47/11).

Sistem upravljanja otpadom u Republici Srpskoj sa posebnim osvrtom na upravljanje opasnim otpadom

System of waste management in the Republic of Srpska with special reference to hazardous waste management

Božidarka Arsenović, Ana Mičić, Boško Ivanović

„Orao“ a.d. Bijeljina, Republika Srpska, BiH

Sažetak

Upravljanje otpadom je sistem djelatnosti i radnji koji podrazumijeva prevenciju nastanka otpada, smanjivanje količine otpada i njegovih opasnih karakteristika, tretman otpada, planiranje i kontrolu djelatnosti i procesa upravljanja otpadom, transport otpada, uspostavljanje, rad, zatvaranje i održavanje uređaja za tretman otpada nakon zatvaranja, monitoring, savjetovanje i obrazovanje u vezi s djelatnošću i radnjama na upravljanju otpadom. Većina razvijenih zemalja se s ovom problematikom uspješno suočila, adekvatno riješila probleme i napravila uspješne privrede koje zapošljavaju veliki broj radnika, te posluju u skladu sa ekološkim kriterijima i zaštitom životne sredine. Neadekvatno sakupljanje, transport i odlaganje otpada predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema u Republici Srpskoj. Zbog sve izraženijih posljedica prisustva opasog otpada u svim segmentima životne sredine, potrebno je definisati i postati svjestan važnosti u postavljenu hijerarhiju upravljanja opasnim otpadom, koja je već uveliko zaživela u EU. Proces njenog integrisanja u Republici Srpskoj je na samom početku.

Ključne riječi: *upravljanje, opasni otpad, reciklaža*

Abstract

Waste management is a system of activities and actions that involves the prevention of waste production, reducing the amount of waste and its hazardous characteristics, waste treatment, planning and controlling activities and processes of waste management, transport of waste, running, closure and maintenance of waste treatment equipment after closure monitoring, counseling and education in relation to the activities and actions on waste management. Most developed countries have faced this problem successfully, solved problems adequately and established successful economies which employ large numbers of workers, and work in accordance with environmental standards and environmental protection. Inadequate waste collection, transportation and disposal of waste is one of the biggest environmental problems in the Republic of Srpska. Because of the growing consequences of the presence of hazardous waste in all segments of the environment, it is necessary to define and become aware of the importance to set a hierarchy in hazardous waste management, which has already come into effect in the EU. The process of its integration in the Republic of Srpska is at the very beginning.

Keywords: *management, hazardous waste, recycling*

Uvod

Problem održivog upravljanja otpadom nije novijeg datuma i, kao i u većini zemalja Istočne i Južne Evrope, može se vezati za periode povećane urbanizacije i industrijalizacije, koju nije pratila odgovarajuća politika zaštite životne sredine [1].

Trenutno stanje upravljanjem otpadom, kako na prostorima cijele Bosne i Hercegovine, tako i na prostorima Republike Srpske, ogleda se u lošem stanju finansija, nedovoljnom čuvanju životne sredine, te niskoj svijesti građana. U Republici Srpskoj, pored ostalih, prisutni su i gorući problemi:

nedostatak pravnog i institucionalnog okvira, nedoslijedna primjena i propusti prilikom primjene zakona i drugih akata, nedostatak infrastrukture, visoki troškovi, neracionalna organizacija kao i nizak kvalitet usluga. Uzajamnoj povezanosti navedenih problema, može se dodati i nedovoljna uključenost javnosti u rješavanju istih.

U najveće proizvođače opasnog otpada ubrajaju se: termoelektrane sa pepelištima, metaloprerađivačka i hemijska industrija, rudarski kopovi, prehrambena i mesna, kao i farmaceutska industrija. Ovim generatorima opasnog otpada neminovno je dodati i činjenicu da, pored godišnje proizvodnje sopstvenog opasnog otpada, naši prostori raspolažu sa značajnim količinama zaliha iz prošlosti, takozvana istorijska zagađenja, koja su trenutno privremeno uskladištena u fabrikama.

Kako na prostorima BiH, tako i Republike Srpske, ne postoji ni jedno skladište ili pogon za uništenje opasnog otpada, industrijski sektori ove materije privremeno skladište na sopstvenim lokacijama, najčešće neprikladno i nepropisno.

Upravljanje otpadom kao privrednom granom

Nacionalni zakoni o oblasti upravljanja otpadom, s jedne strane definešu različite grupe otpada, dok s druge strane, regulišu sistem upravljanja ovom privrednom granom. Prema Zakonu o upravljanju otpadom Republike Srpske, [1;2;7] otpad se odnosi na sve materijale koje vlasnik odlaže, namjerava odožiti ili mora odložiti u skladu sa jednom od kategorija navedenih u podzakonskom aktu koji donosi ministar nadležan za zaštitu životne sredine, a nalaze se u Katalogu otpada usvojenom u posebnom zakonskom propisu.

Osnovne grupe opada su:

Biorazgradni otpad – svaki otpad koji je pogodan za aerobnu ili anareobnu razgradnju, kako što je hrana, vrtni otpad, papir i karton;

Inertni otpad – otpad koji nije podložan značajnim fizičkim, hemijskim ili biološkim promjenama;

Komunalni otpad – otpad iz domaćinstava, kao i drugi otpad koji je zbog svoje prirode ili sastava sličan otpadu iz domaćinstava;

Neopasni otpad – otpad koji nije definisan kao „opasni otpad“;

Opasni otpad – svaki otpad koji je utvrđen posebnim propisom i koji ima jednu ili više karakteristika datih u podzakonskom aktu, koji prouzrokuje opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu, po svom porijeklu, sastavu ili koncentraciji, kao i onaj otpad koji je naveden u Katalogu otpada kao opasan i regulisan posebnim propisima.

Bosna i Hercegovina, a samim tim i Republika Srpska, odlučila se za pridruživanje Evropskoj uniji. Na ovom putu, jedan od glavnih uslova je rješavanje problema upravljanja otpadom. Osnovni principi ili načela na kojima se zasniva Strategija razvoja upravljanja otpadom u BiH, identični su principima na kojima se zasniva zaštita okoline u EU a odnose se na:

Princip održivog razvoja – odnosi se na razvoj koji se odvija na takav način da se u zadovoljavanju sadašnjih potreba, ne smiju dovesti u pitanje mogućnosti zadovoljavanja potreba buduće generacije. Ovaj princip predstavlja usklađeni sistem tehničkih, tehnoloških, ekonomskih, društvenih, ekoloških i institucionalnih aktivnosti u ukupnom razvoju u kojem se, prema načelima ekonomičnosti, razumnosti i racionalnosti, koriste prirodne i stvorene vrijednosti, sa ciljem da se očuva kvalitet životne sredine za postojeće i nadolazeće generacije.

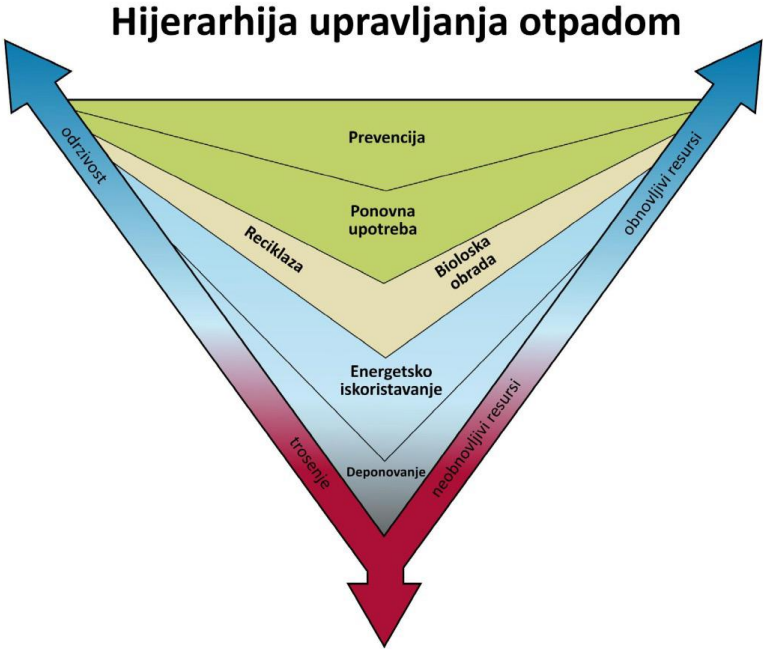
Princip blizine i regionalni pristup upravljanju otpadom – podrazumijeva da se tretman ili odlaganje otpada vrši u najbližem adekvatnom postrojenju ili lokaciji, uzimajući u obzir ekološku i ekonomsku profitabilnost. Ovim principom postiže se izbjegavanje neželjenih uticaja transporta otpada na životnu sredinu. Međutim, princip blizine zavisi od lokalnih uslova i mora se uspostaviti ravnoteža ovog principa i ekonomičnosti, što najčešće podrazumijeva regionalno organizovanje poslova upravljanja otpadom.

Princip prevencije i opreznosti – podrazumijeva sprječavanje pojava zagađivanja okoline ili štetnih uticaja, a ne da se oni otklanjaju kada se zagađivanje već dogodi. Drugim riječima, da bi se smanjio

rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu, prilikom planiranja i rukovođenja djelatnostima u upravljanju otpadom, treba izbjegavati nastajanje otpada ili smanjiti količine i štetnost nastalog otpada.

Princip „zagađivač plaća"– definiše da proizvođač ili imalac otpada snosi sve troškove prevencije, tretmana, odlaganja i monitoringa otpada, kao i troškove sanacionih mjera zbog šteta prouzrokovanih životnoj sredini ili štete koju će otpad najverovatnije prouzrokovati. Veoma je bitan u pogledu realizacije mjera za smanjenje emisija zagađujućih materija, kako u smislu stimulacije smanjenja emisija, tako i u smislu obezbjeđivanja prihoda nadležnih institucija.

Princip hijerarhije – predstavlja redoslijed prioriteta u fazi upravljanja otpadom u smislu: prevencije stvaranja otpada i redukcije, ponovne upotrebe, reciklaže otpada, iskorišćenja i odlaganja otpada. Na slici 1 prikazana je hijerarhija upravljanja otpadom [1;2].



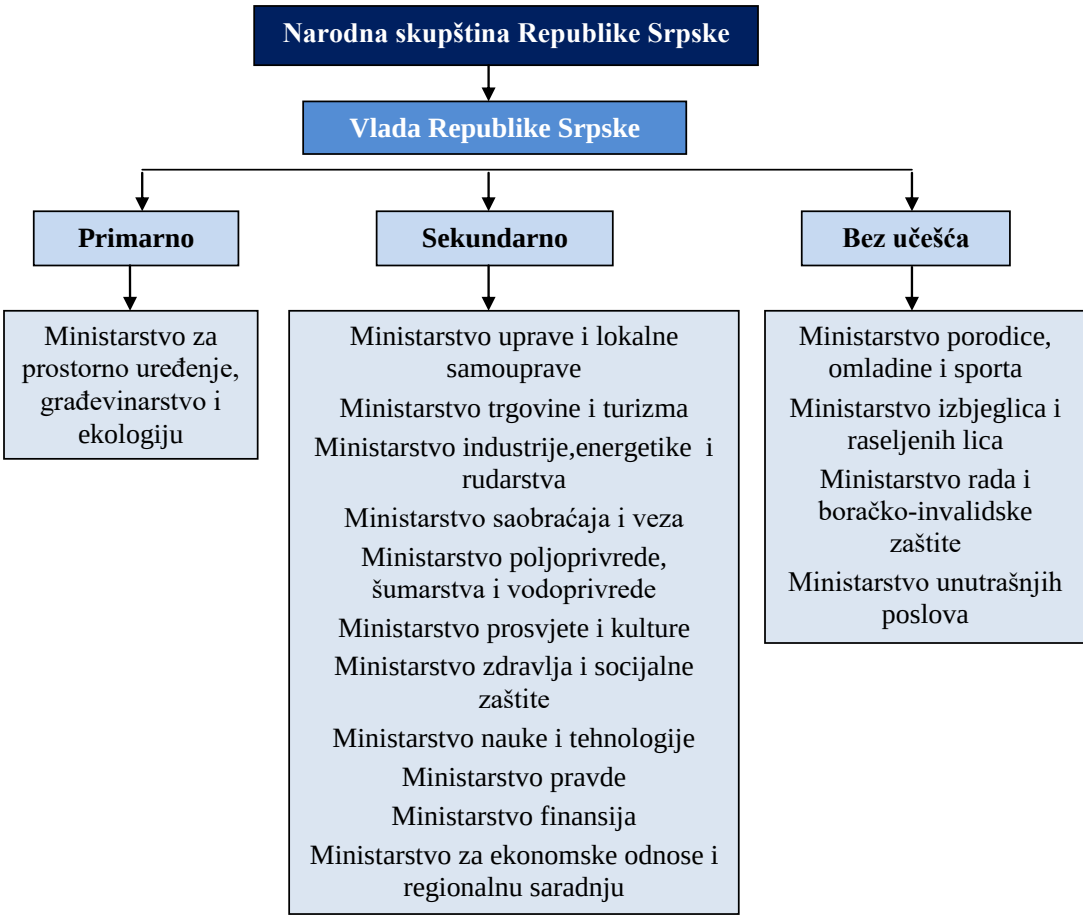
Slika 1. Hijerarhija upravljanja otpadom

Princip primjene najpraktičnijih opcija za životnu sredinu – odnosi se na sistematski i konsultativni proces donošenja odluka vezanih za zaštitu i očuvanje životne sredine. Proces najpraktičnijih opcija za životnu sredinu ustanovljava, za date ciljeve i okolnosti, opciju ili kombinaciju opcija koja daje najveću dobit ili najmanju štetu za životnu sredinu u cjelini, uz prihvatljive troškove, kako dugoročno, tako i kratkoročno.

Princip odgovornosti proizvođača – proizvođači, uvoznici, distributeri i prodavci proizvoda koji utiču na porast količine otpada, treba da snose kolektivnu odgovornost za nastali otpad. Značenje riječi proizvođač u ovom kontekstu je mnogo šire od uobičajenog. S obzirom na životni vijek proizvoda, nije samo proizvođač onaj koji utiče na stvaranje otpada, već i ostali u tom lancu imaju veliku ulogu.

Institucionalne i organizacione strukture

Ključnu ulogu u razvoju sistema upravljanja otpadom u Republici Srpskoj imaju Narodna skupština i Vlada Republike Srpske sa svojim ministarstvima, tako što obezbjeđuju zakonski okvir za održivo upravljanje otpadom, pružaju finansijske instrumente za sprovođenje sistema, direktno utiču na razvijanje svijesti građana, unapređuju i planiraju sistem, te iniciraju razgovore zainteresovanih strana u cilju uspostavljanja partnerstva u upravljanju otpadom, slika 2.



Slika 2. Struktura vlasti u Republici Srpskoj

Poslove upravljanja otpadom iz nadležnosti Republike Srpske primarno vrši Ministarstvo za prostorno planiranje, građevinarstvo i ekologiju u saradnji sa drugim ministarstvima. Uloge i nadležnosti ministarstava Republike Srpske u upravljanju otpadom prikazane su u tabeli 1[1].

Tabela 1. Uloga ministarstava Republike Srpske u upravljanju otpadom

Ministarstvo	**Uloga/Nadležnost**	**Aktivnost**
Ministarstvo za prostorno uređenje, građevinarstvo i ekologiju	Planiranje, zakonodavstvo i politika upravljanja otpadom	Umjerena
Ministarstvo zdravlja i socijalne zaštite	Upravljanje medicinskim otpadom	Niska
Ministarstvo industrije, energetike i rudarstva	Upravljanje industrijskim otpadom	Niska
Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede	Kontrola, promatranje i upravljanje odljevom otpadnih voda	Niska
Ministarstvo saobraćaja i veza	Kontrola prevoza opasnog otpada	Niska
Ministarstvo prosvjete i kulture	Pružanje programa obrazovanja i obuke zaposlenima u sistemu upravljanja otpadom	Niska
Ministarstvo nauke i tehnologije	Podrška istraživanjima u sistemu upravljanja otpadom, informisanje javnosti i medijska podrška	Niska

Zakonska regulativa u oblasti zaštite životne Sredine i upravljanja otpadom u Republici Srpskoj

Obzirom da je zaštita životne sredine, prema Ustavu BiH u nadležnosti entitetskih nivoa vlasti, izrađeni su posebni zakoni za oba entiteta. U Republici Srpskoj set zakona koji direktno utiče na sistem upravljanja otpadom prikazan je u tabeli 2, dok su *Podzakonski akti* prikazani u tabeli 3.

Tabela 2. Set zakona koji direktno utiče na sistem upravljanja otpadom

Zakonski akti	**Objavljeni u Službenim glasnicima Republike Srpske**
Zakon o zaštiti životne sredine	71/12
Zakon o upravljanju otpadom	53/02; 65/08; 53/02
Zakon o komunalnim djelatnostima	124/11
Zakon o komunalnoj policiji	28/13
Zakon o zaštiti prirode	113/08 (prečišćen tekst)
Zakon o zaštiti vazduha	124/11
Zakon o vodama	50/06; 92/09; 121/12
Zakon o fondu i finansiranju zaštite životne sredine	117/11
Zakon o uređenju prostora i građenju	40/13
Zakon o šumama	66/03
Zakon o inspekcijama u Republici Srpskoj	74/10; 109/12; 117/12
Zakon o poljoprivrednom zemljištu	93/06; 86/07; 14/10; 5/12

Tabela 3. Podzakonski akti Zakona o upravljanju otpadom u Republici Srpskoj

Podzakonski akti	**Objavljeni u Službenim glasnicima Republike Srpske**
Pravilnik o sadržaju Plana prilagođavanja za postojeća postrojenja i uređaje za djelatnosti upravljanja otpadom i aktivnostima koje preduzima nadležni organ	*39/05*
Pravilnik o vrstama otpada i djelatnostima upravljanja otpadom za koje je potrebna dozvola	*39/05;03/07*
Pravilnik o kategorijama otpada sa katalogom	*39/05*
Pravilnik o kategorijama otpada, karakteristikama koje ga svrstavaju u opasni otpad, djelatnostima povrata komponenti i odlaganje otpada	*Isto*
Pravilnik o uslovima za rad postrojenja za spaljivanje otpada	*Isto*
Pravilnik o finansijskim garancijama kojima se može osigurati prekogranično kretanje otpada	*86/05*
Pravilnik o transportu opasnog otpada	*86/05*
Pravilnik o uslovima za prenos obaveza upravljanja otpadom sa proizvo-đača i prodavača na odgovorno lice sistema za prikupljanje otpada	*118/05*
Pravilnik o upravljanju medicinskim otpadom	*90/06*
Uredba o upravljanju ambalažom i ambalažnim otpadom	*50/11;7/12;38/13*
Pravilnik o postupku klasifikacije i označavanja ambalaže	*08/12*
Pravilnik o načinu upravljanja otpadnim gumama	*20/12*
Pravilnik o smanjenju ambalažnog otpada	*46/12*
Uredba o naknadama za opterećivanje životne sredine ambalažnim otpadom	*101/12;38/13*

Opasan otpad i upravljanje opasnim otpadom

Opasan otpad je opasna otpadna materija koja ima bar jednu od opasnih karakteristika: eksplozivnost, zapaljivost, sklonost spontanom sagorijevanju, sklonost oksidaciji, organski je peroksid, akutnu otrovnost, infektivnost, sklonost koroziji, u kontaktu sa vodom oslobađa zapaljive gasove, u kontaktu sa vazduhom oslobađa otrovne gasove, sadrži toksične supstance sa odloženim hroničnim djelovanjem kao i toksične karakteristike, kao i ambalaža u kojoj je bio ili je spakovan opasan otpad.

Neke materije i materijali koji se označavaju kao opasan otpad su: utrošeni halogenovani i nehalogenovani rastvarači, ostatci iz elektrolitičkih uređaja, otpadne materije iz mnogih industrijskih procesa, cijanidni rastvori, ostatci i nusproizvodi iz destilacionih kolona, katrani, pepeo, šljaka. Ovoj listi treba dodati i odbačene, neiskorištene komercijalne hemijske proizvode kao npr. jedinjenja As, cijanide, CN, mnoge pesticide, te mnoge ugljovodonike kao i benzen, krezol, fenol, toluen i dr. [2;3].

Zapaljive materije – od posebnog značaja su materije različitog porijekla nastale u hemijskoj i farmaceutskoj industriji. Ovoj kategoriji pripadaju nehalogenovani rastvarači kao što su metanol, acetonitril, etanol, benzin i etil etar. *Zapaljive tečnosti*, po prirodi isparljive, se koriste u svakodnevnim operacijama u industriji i trgovini kao goriva, rastvarači, za čišćenje, itd.

Materije koje obrazuju perokside su hemikalije koje reaguju sa vlagom iz vazduha ili nečistoćama stvarajući perokside. Neke od njih su: diizopropil etar, divinilacetilen, dioksan, dietil etar, butadien, vinil piridin i nešto manje opasni natrijum amid, kalijum amid, tetrahidrofuran (THF), vinil etri, akrilonitril i stiren. Rastvor etarperoksida može eksplodirati ako se zagrijava ili je predmet udara ili trenja. *Specijalna organska jedinjenja* su nestabilna i mogu se razložiti spontano ili u kontaktu sa vazduhom, vodom ili drugim hemikalijama (diazonijum jedinjenja, diazometan, butadien, organske sulfate, reakcije polimerizacije i visoko nitrovana jedinjenja) [4].

Korozivne materije – hemijskim djelovanjem mogu uzrokovati ozbiljna oštećenja u kontaktu sa živim tkivom, u slučaju isticanja mogu oštetiti ili razoriti materijale, drugu robu ili uzrokovati druge opasnosti. Uopšteno govoreći, ovaj termin se smatra generičkom oznakom supstanci koje posjeduju osobine da ozbiljno oštećuju živa (uglavnom ljudska) tkiva i napadaju druge materijale kao što su metal i drvo.

Jaki oksidacioni agensi – burno reaguju sa većinom organskih jedinjenja, metalima u prahu: S, P, B, Si i C.

Jake kiseline – sve koncentrovane jake kiseline mogu napasti kožu i trajno oštetiti oči, obično trenutno uzrokuju iritaciju i bol, dok u kombinaciji sa drugim hemikalijama (posebno pri skladištenju) izazivaju požar i eksploziju. Uobičajene jake kiseline su: H_2SO_4; HNO_3, HCl i HF.

Materije osjetljive na kiseline – sa kiselinama razvijaju toplotu, grade zapaljive i eksplozivne smjese, kao i toksične gasove (alkalni metali, hidroksidi, karbonati, karbidi, As, cijanidi, sulfidi i većina metala).

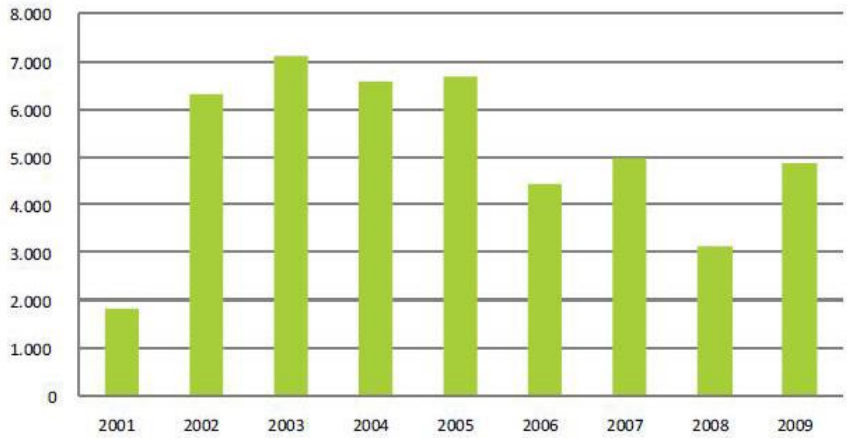
Jake baze – metalni hidroksidi (hidroksidi alkalnih metala) su ekstremno opasni za kožu i oči (NaOH, KOH i NH_3) .

Dehidratacioni agensi – posjeduju izražen afinitet prema vodi, dok njihova jedinjenja uzrokuju jake opekotine očiju i kože. U ove agense se uključuju: koncentrovana H_2SO_4, NaOH, P_2O_5, $Ca(OH)_2$ i glacijalna CH_3COOH kiselina.

Upravljanje opasnim otpadom

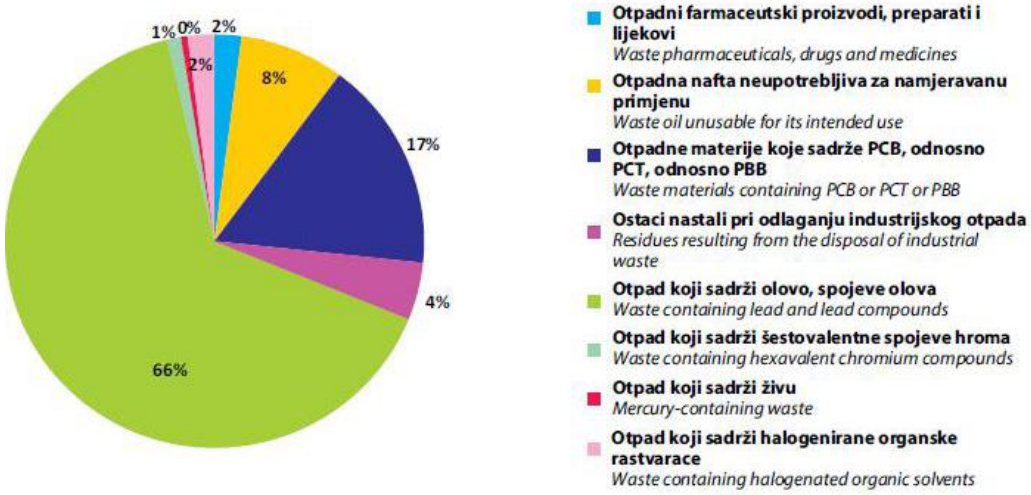
Kako u Bosni i Hercegovini, tako i Republici Srpskoj, ne postoje adekvatni sistemi za reciklažu i obradu opasnog otpada. Tokom posljednje decenije, intenziviran je izvoz nekih vrsta otpada koje nisu bile prisutne u prekograničnom prometu otpada do tada. Riječ je o otpadnim uljima i mastima, kontaminiranoj zemlji, otpadnim fluorescentnim cijevima i transformatorima, otpadnoj plivajućoj šljaki i građevinskom otpadu koji sadrži azbest. Glavne izvozne destinacije su Austrija, Francuska i

Slovenija. U 2010. godini, od ukupno izvezenog opasnog otpada, dvije trećine čini otpad koji sadrži olovo i jedinjenja otpada (otpadne baterije i akumulatori), dok dalje značajnije količine opasnog otpada predstavljalju otpadni materijali koji sadrže PCB, odnosno PCT i PBB sa 17% i otpadna nafta neupotrebljiva za namjeravanu primjenu sa 8%. Na slici 3 prikazane su količine izvezenog opasnog otpada iz BiH u periodu 2001.-2010. godine.



Slika 3. Izvoz opasnog otpada iz BiH, 2001–2010, u tonama [5]

Pored navedenih kategorija opasnog otpada, iz Bosne i Hercegovine su izvezeni i otpadni farmaceutski proizvodi, preparati i lijekovi, zatim ostaci nastali pri odlaganju industrijskog otpada, jedinjenja otpada koja sadrže šestovalentni hrom, otpad koji sadrži živu i otpad koji sadrži halogenovane organske rastvarače, slika 4.



Slika 4. Struktura izvezenog opasnog otpada iz BiH [5]

Potrebno je istaći, da na području Republike Srpske postoji veliki broj preduzeća koja se predstavljaju kao recikleri opasnog otpada – uključujući i EE otpad, a da za to nemaju dozvolu o upravljanju ove vrste otpada izdate od nadležnog Ministarstva i da, koristeći svoju nekvalitetnu i neadekvatnu opremu za tretman opasnog otpada, prouzrokuju više štete nego dobiti za našu okolinu i zdravlje ljudi. Stoga, neophodno je preuzeti akciju, kojom će se uspostaviti adekvatan i efikasan sistem u prikupljanju (pa i recikliranju) elektronskog i električnog otpada, posebno što se zna da ova vrsta opasnog otpada sadrži mnogobrojne štetne supstance. Elektronski i električni otpad sadrži nekoliko grupa jedinjenja: *gvožđe i čelike (*Fe, Cr, Ni);
obojene, plemenite i rijetke metale (Cu, Pb, Zn,Cd, Ag, Au, Pa, Al, Li, Ba, As); *plastike* (ABS – akrilonitril butadien stiren, PVC – polistiren, PSC – polistiren tvrdi, polikarbonati, PEHD –

polietilen visoke gustine, PELD - polietilen niske gustine); *specijalno staklo* (katodne cijevi); *štampane ploče i razno* (baterije, kontaktori sa živom i dr).

Zaključak

Uvođenje koncepta integralnog upravljanja otpadom podrazumijeva razvoj i implementaciju alternativnih opcija obrade otpada i proširivanje jednolinijskog sistema upravljanja otpadom, odnosno opcija prikupi – transportuj – odloži. Pod alternativnim opcijama tretmana ubrajaju se one tehnologije koje imaju minimalan uticaj na životnu sredinu.
Savremeni sistemi zbrinjavanja otpada obuhvataju različite tehnologije obrade i iskorišćavanja otpada koje imaju za cilj da se smanje količine otpada koje se moraju odložiti ili uklone ili smanje štetni uticaji otpada na okolinu (emisije gasova nastalih razgradnjom otpada, procjedne vode i sl.). Tehnologije mogu imati biološki ili termalni tretman i u njih se ubrajaju kompostiranje, anaerobna digestija, mehaničko-biološka obrada, insineracija, piroliza, gasifikacija itd.
Da bi se sagledao čitav sistem upravljanja otpadom u Republici Srpskoj, neophodno je sagledati zastupljenost svih opcija tretmana otpada.

Literatura

1. M. Topić i ostali:„Upravljanje otpadom u Republici Srpskoj – Analiza postojećeg stanja sa posebnim osvrtom na komunalna preduzeća“, ISBN 978-99955-699-8-3; Banja Luka, 2011. godina.
2. Šimon A. Đarmati: „Menadžment otpada“,Fakultet za primijenjenu ekologiju, Futura, Beograd, 2008. godine.
3. B. Arsenović: Hemija i biohemija životne sredine”, Nezavisni univerzitet Banja Luka, 2013. godina.
4. J. Stajković; B. Amidžić; J. Biočanin: “Pesticidi i izvori zagađenja u životnoj sredini i značaj remedijacije u smanjenju kontaminacije”; I International Conference “ECOLOGICAL SAFETY IN POST-MODERN ENVIRONMENTAL” Banja Luka, 2009. godina.
5. Agencija za statistiku Bosne i Hercegovine, 2011: “Okoliš, energija i saobraćaj, tematski bilten 2011. godine”; Sarajevo, 2011.godine.
6. Strategija upravljanja otpadom u BiH, PHARE program Evropske Unije, 2000. godine.
7. Zakon o upravljanju otpadom Republike Srpske, (Službeni glasnik Republike Srpske, 53/02 objavljen 24.08.2002 i 53/02; 65/08 i 113/08) i ostali zakonski i podzakonski akti.
8. Pravilnik o kategorijama otpada, karakteristikama koje ga svrstavaju u opasni otpad, djelatnostima povrata komponenti i odlaganje otpada (Službeni glasnik Republike Srpske, 39/05).

Corrosion and microstructural analysis of CuAlNi shape memory alloy in 0.9 % NaCl solution before and after heat treatment

I. Ivanić, S. Kožuh, L. Vrsalović*, S. Gudić*, B. Kosec**, I. Anžel***, M. Gojić

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
**Faculty of Chemistry and Technology, Department of Electrochemistry and Materials Protection, Ruđera Boškovića 35, 2100 Split, Croatia*
***University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenia*
****University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia*

Abstract
The electrochemical behavior in 0.9 % NaCl solution (pH = 7.4) at 37°C of a CuAlNi shape memory alloy (SMA) before and after heat treatment at two different temperatures were studied by means of open circuit potential (E_{OC}) measurements, linear and potentiodynamic polarizations and also OM and SEM-EDX microanalysis. The investigations were performed on samples in as-cast state and two different heat treated states (at temperatures of 850 °C/60'/WQ (K1) and 920 °C/60'/WQ (K2)).
Higher polarization resistance and lower corrosion current density of heat treated CuAlNi alloy (K1 and K2) compared to CuAlNi alloy in as-cast state indicate beneficial influence of heat treatment on corrosion resistance of CuAlNi alloy. Scanning electron microscopy investigations revealed deposits of corrosion products on the surface in the form of spikes. The EDS analysis have showed that the surface contains the significant amount of oxygen and chloride compounds. Optical micoscropy shows that after removing the surface layers of corrosion products, damages due to pitting corrosion were clearly visible on electrode surface.

Key words: *corrosion, CuAlNi SMA, polarization, microstructure*

1. Introduction

The wide spread possibility of applications of the copper based alloys with a combination of satisfactory properties as good machinability, high thermal and electrical conductivity and resistance to corrosion makes them interesting for further investigation. The well-known copper based alloys are brasses (Cu-Zn), copper-nickels (Cu-Ni) and aluminum bronzes (Cu-Al) [1,2]. The binary Cu-Al and Cu-Ni alloys present good strength and are also corrosion resistant. The corrosion resistance of Cu–Ni alloys is attributed to a protective layer of a thin Cu_2O layer, which is in contact with the electrolyte through a porous and thick outer layer of Cu (II) hydroxide/oxide. Nickel segregates into the Cu_2O barrier layer and modifies its structure and consequently decreases the corrosion rate of alloys. The presence of aluminum increases the corrosion resistance of the alloy, especially in sea water, sulfuric acid and salt solutions, adjustable for use in e.g. chemical plants [1,3,4]. Aluminum also provides good wear properties and resistance to high temperature oxidation [1].
In order to enhance the properties of the binary alloy, the third (or multiple) element can be added. These copper-based alloys characterize the exhibition of the shape memory effect within a certain range of compositions. The shape memory behavior appears as the consequence of austenite to martensite reversible phase transformation. The contribution of each mechanism to the overall properties of shape memory vary according to the chemical composition of alloying elements, heat treatment procedures and stress applications [5]. The addition of third element enables to obtain martensitic transformation and temperature for which can be adjusted by the composition over a

wide range. Stability of the β phase, which is a characteristic phase in copper based SMAs, has to be performed by quenching, so the different heat treatment procedure has to be performed [6,7].
The good corrosion resistance of the Cu–Al–Ni alloys is due to the formation of a protective layer of alumina, which appears quickly on the surface when the sample is exposed to the corrosive environment. The passivation of the alloy is based on the fact that aluminum has a greater affinity towards oxygen than copper and considerable stability of Al_2O_3 than Cu_2O [1].
The aim of this paper is to investigate the effect of heat treatment temperature on corrosion properties of CuAlNi in 0.9% NaCl pH =7.

2. Experimental

The CuAlNi shape memory alloy was made by vertical continuous casting method in a form of cylindrical rod with 8 mm in diameter. The chemical composition of the alloy examined by EDS analysis was 84.67 % Cu, 11.29 % Al i 4.05 % Ni (wt%). After casting, alloy was solution annealed at 850 °C (K1) and 920 °C (K2) for 60 minutes followed by water quenching (WQ) in the room temperature water.
The working electrodes were made from CuAlNi alloy after each step of the production procedure by cutting the samples of the alloy into cylinders, mounted and isolated with Polirepar S acrylate leaving an area in the shape of circular disc of 0.502 cm^2 to contact to the electrolyte. Before the experiment working electrode surface was mechanically prepared by grinding and polishing, ultrasonically degreased in ethanol, rinsed with deionised water and quickly transferred into the cell. Investigation of corrosion behavior of CuAlNi alloy was performed in 0.9% NaCl solution (pH 7.4) at the temperature of the electrolyte of 37 °C. The solution was deaerated by purging with argon for 20 minutes prior to electrode immersion in electrolyte.
The electrochemical cell was a three-electrode cell, with a platinum counter electrode and saturated calomel, SCE, as a reference electrode. Electrochemical experiments were conducted using a potentiostat/galvanostat (PAR M273A).
The corrosion investigations on CuAlNi alloy in 0.9% NaCl solution were carried out by open circuit potential measurements (E_{OC}) in 60 min time period, linear polarization method (potential region of ±20 mV around corrosion potential, with the scanning rate of 0.2 mV s^{-1}) and potentiodynamic polarization method (potential region of −0.250 V from E_{OC} to 1.000 V).
The corroded surface of the sample after polarization measurements was investigated by scanning electron microscope (SEM) Tescan Vega 5136 MM, and the quantitative analysis of the elements on the electrode surface was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS). After removing the corrosion product electrode surface was examined by optical microscope Bk-Polr.

3. Results and discussion

3.1. Corrosion properties of CuAlNi SMA in 0.9% NaCl

Open circuit potential measurements started immediately after the electrode immersion in NaCl solution, and lasts 60 minutes. The results of open circuit potential measurement for all three states (as-cast, K1 – 850 °C/60'/WQ and K2 – 920 °C/60'/WQ) are presented in Fig. 1. It can be seen that in first 5 minutes all samples record a slightly decrease in E_{OC} which can be a result of adsorption of Cl^- ions on the electrode surface and oxide film breakdown exposing the underlying CuAlNi alloys surface [8,9]. Between the periods from 5 to 40 minutes increasing the value of open circuit potential was noticed, and finally E_{OC} stabilization after 40 minutes can be observed.
After open circuit potential measurements the linear polarization measurements were performed, in the potential region of ±20 mV around $E_{OC,}$ Fig. 2.
The values of the polarization resistance, R_p, were determined from the slope of the linear polarization curves near E_{corr}:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} (\Omega \text{ cm}^2) \quad (1)$$

The value of R_p for CuAlNi alloy in as-cast state in 0.9% NaCl solution was 4.805 kΩ cm^{-2}, while solution annealed samples at 850 °C/60'/WQ (K1) and 920 °C/60'/WQ (K2) shows R_p value 5.934 kΩ cm^{-2} and 5.850 kΩ cm^{-2}, respectively. The increase in polarization resistance values of heat treated CuAlNi alloy (K1 and K2) suggests beneficial influence of heat treatment on corrosion resistance of CuAlNi alloy.

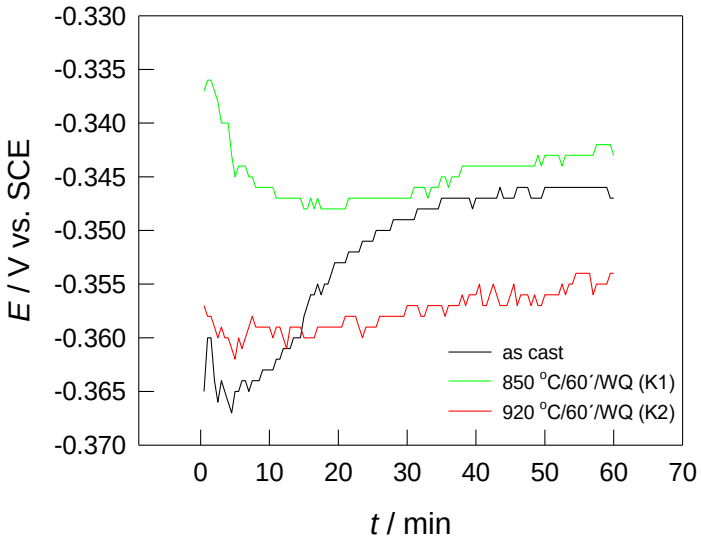


Figure 1. Open circuit potentials for CuAlNi alloy as-cast and solution annealed state (K1 and K2) in 0.9 % NaCl solution

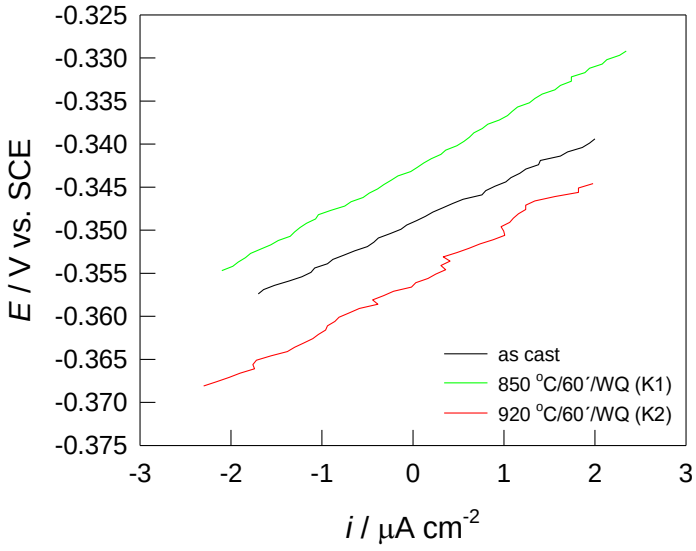


Figure 2. Linear polarization curves for CuAlNi alloy as-cast and solution annealed state (K1 and K2) in 0.9 % NaCl solution

The results of potentiodynamic polarization measurements are shown on Figure 3, and the corrosion parameters obtained from potentiodynamic polarization measurements and the value of R_p (polarization resistance) obtained from linear polarization measurement were shown in Table 1.

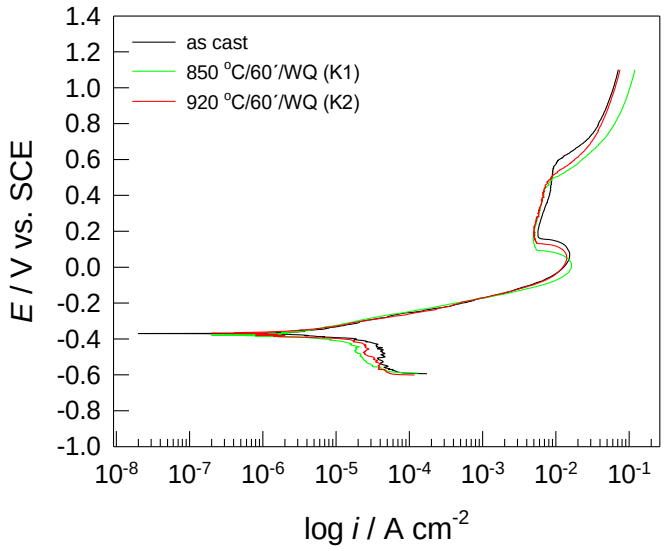


Figure 3. Potentiodynamic polarization curves for CuAlNi alloy as-cast and solution annealed state (K1 and K2) in 0.9% NaCl solution

Table 1. Corrosion parameters for CuAlNi alloy in 0.9 % NaCl solution

	b_c / V dec^{-1}	b_a / V dec^{-1}	i_{corr} / μA cm^{-2}	E_{corr} / V	R_p / kΩ cm^{-2}
as-cast state	-0.044	0.073	2.84	-0.372	4.805
(K1)	-0.051	0.079	2.32	-0.377	5.934
(K2)	-0.026	0.068	1.75	-0.378	5.850

Potentiodynamic polarization curves of CuAlNi alloy in NaCl solution are very similar for all three state. At the anodic part of polarization curves three distinctive areas are visible: the active dissolution region (apparent Tafel region), the active-pasive transition region, and third region in which the current density rises again with the positive potential changes due to the formation of Cu(II) species [10,11]. In the active-pasive region, anodic current densities for heat-treated CuAlNi alloys (K1 and K2) have slightly lower value, but in a third region the opposite effect can be observed, with higher values of anodic current densities of heat-treated CuAlNi alloy in comparison with CuAlNi alloy as a cast state. Corrosion current densities for heat-treated CuAlNi alloys (K1 and K2) have a somewhat lower values, which is in agreement with the results of linear polarization measurements. The values of corrosion potential (E_{corr}) are almost the same for all three samples.

3.2. Microstructural analysis of CuAlNi SMA after potentiodinamic measurements

After the potentiodynamic measurement the electrodes were taken from the cell and left dry for 10 minutes. Afterwards, the corrosion products at the electrode surface were examined by scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive spectroscope (EDS), and the results are shown on Figs. 4-6. On alloys surface, deposits of corrosion products in the form of spikes can be observed mostly at the edge of the electrode surface and sporadically on the inner surface of the electrode.

The highest peaks for Cu and Cl in EDS spectrum for spike surface (Figs. 4a and 4c) indicate that the main corrosion product which create this deposit was copper chloride compound.

Higher magnifications showed the morphology of spikes surface (Figs. 4b and 6b) as well as the state of the damaged surface area between the spikes, Fig. 5b.

EDS analysis determined the presence of oxygen and chloride in the wide range of compositions, Table 2.

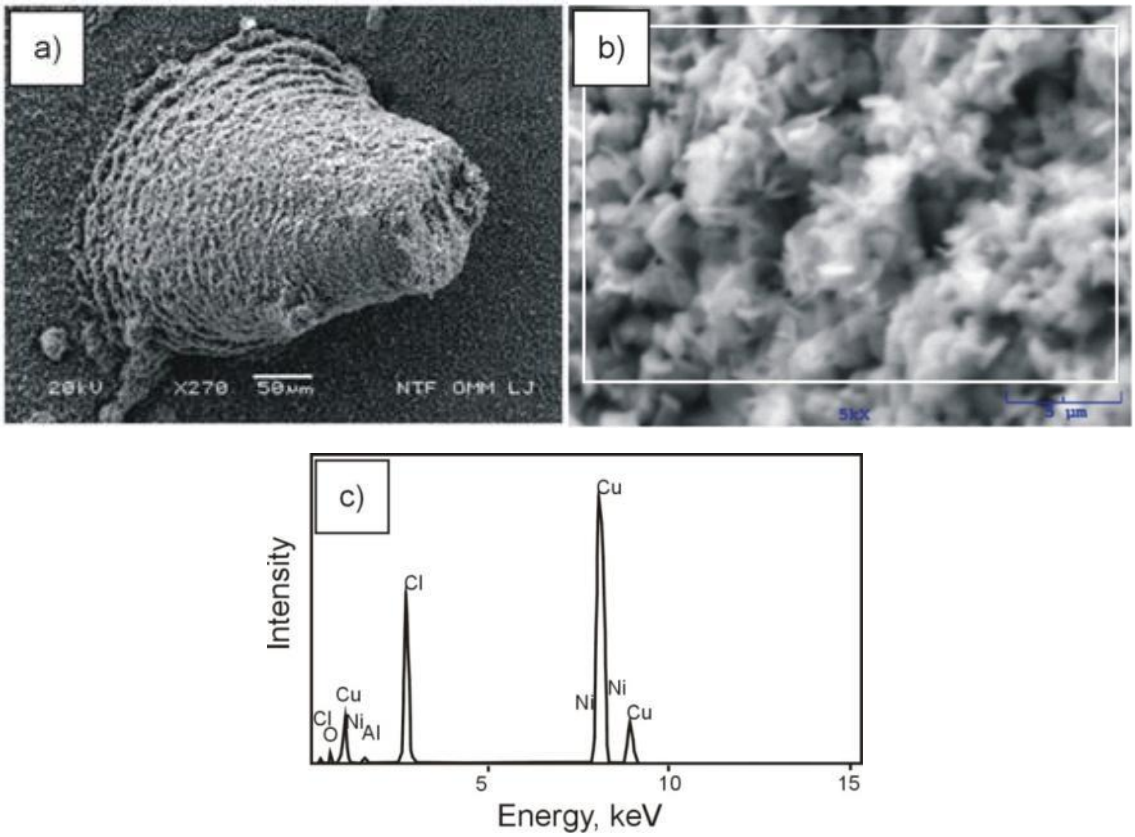


Figure 4. SEM micrographs of CuAlNi SMA after potentiodynamic measurement, as-cast sample (a), magnified section examined by EDS analysis (b) and appurtenant EDS spectrum (c)

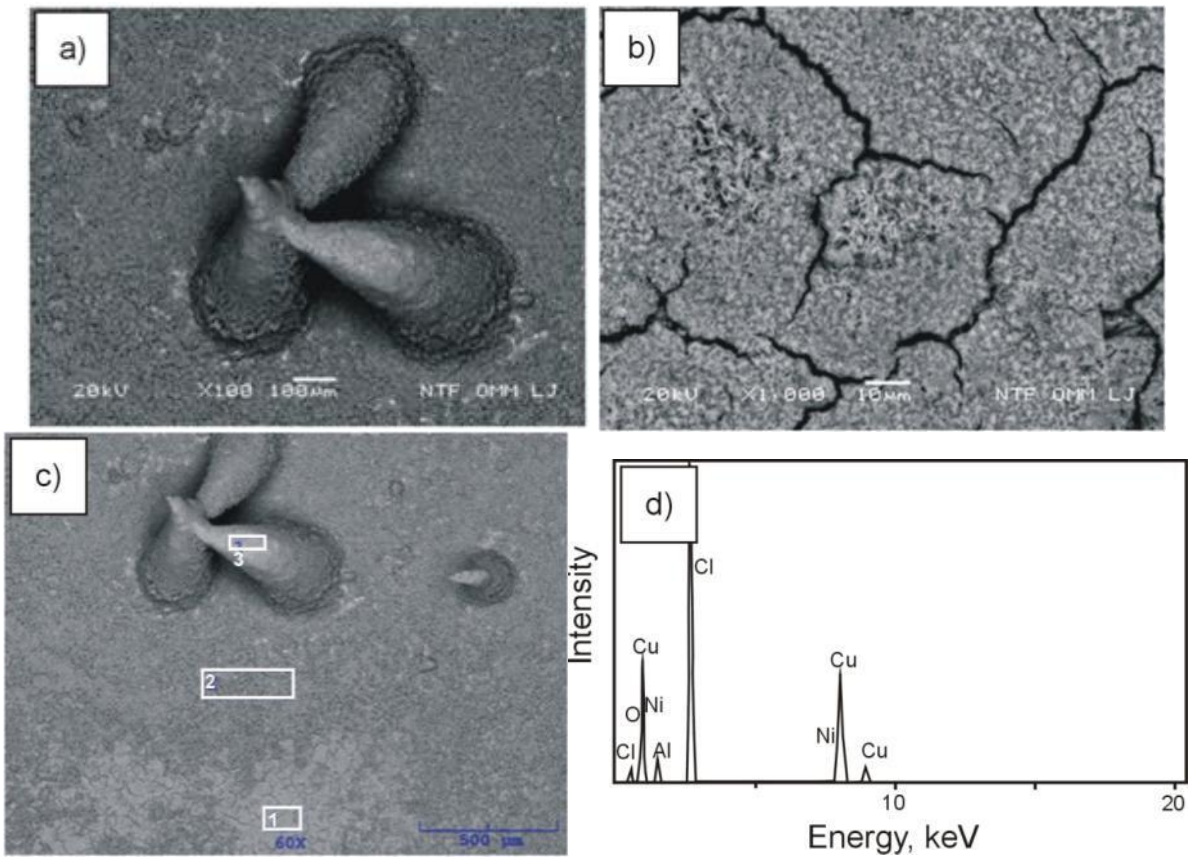


Figure 5. SEM micrographs of CuAlNi SMA after potentiodynamic measurement, sample K1 (a), magnified section examined by EDS analysis (b) and appurtenant EDS spectrum (c)

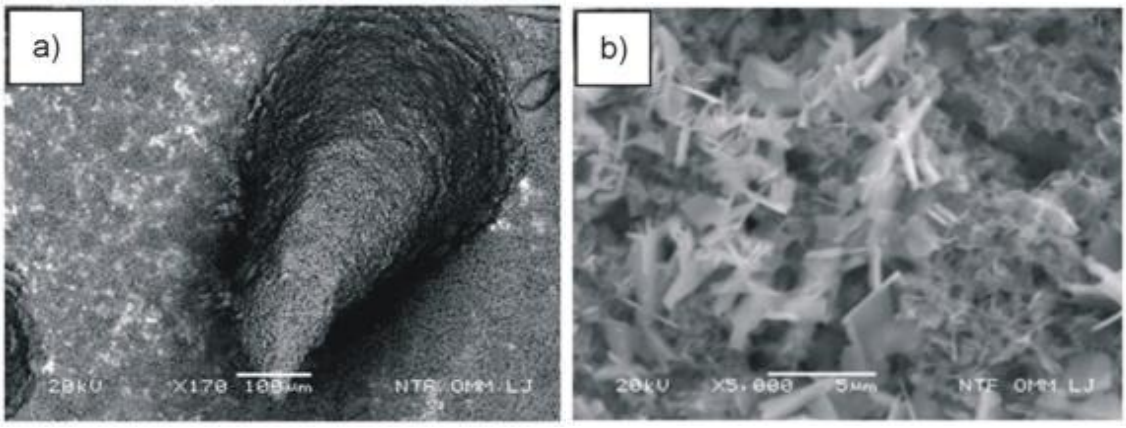


Figure 6. SEM micrographs of CuAlNi SMA after potentiodynamic measurement, sample K3 (a), magnified section on the surface of corrosion product (b)

Table 2. Chemical composition obtained by EDS analysis of corrosion product on the surface of the CuAlNi alloy, wt.%

Sample	Position	Cu	Al	Ni	Cl	O
		wt. %				
as-cast	Surface	88.00	0.34	0.04	10.55	1.06
K1	1	58.31	3.20	0.92	32.08	5.48
	2	68.48	1.04	0.63	24.90	4.96
	3	61.88	0.04	0.11	34.52	3.44
K2	1	64.43	0.01	0.10	33.98	1.49
	2	59.82	0.02	0.06	37.88	2.22
	3	64.05	0.65	0.45	30.93	3.92

The alloy investigated in as-cast state shows the highest amount of copper (88.00%) and chloride (10.55 %), with the amount of oxygen, aluminum and nickel of 1.06%, 0.34% and 0.04%, respectively. All three position examined on the sample K1 (850 °C/60'/WQ) notify a significant decrease in the amount of copper (58.31-68.48%), aluminum (0.04-3.20%) and nickel (0.11-0.92%) indicating on the high intensity of dissolution of the alloys main components. Consequently, the amount of oxygen (3.44-5.48%) and chloride (24.90-34.52%) indicates that the corrosion product consists of mainly chlorides and oxides. The obtained chemical composition analysis of electrode surface on sample K2 shows similar results as the chemical composition determined on sample K1.
After removing the surface layers of corrosion products, the samples were examined by optical micoscrope and the damages due to pitting corrosion were clearly visible on electrode surface, Fig.7.
It can be concluded that the predominantly corrosion attack on CuAlNi alloy surface in NaCl solution was pitting corrosion.

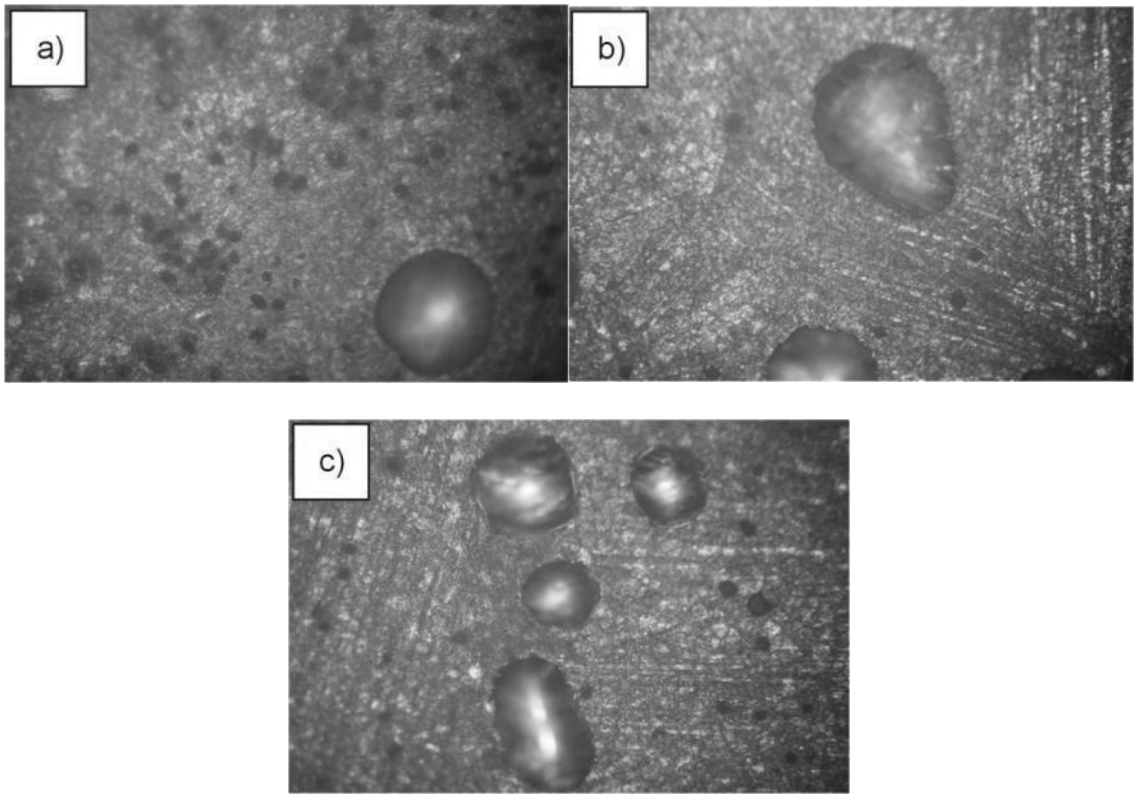


Figure 7. Optical microscopy images of CuAlNi alloy after removing corrosion product from the electrode surface on samples in as-cast state (a), sample K1 – 850 °C/60'/WQ (b) and sample K2 – 920 °C/60'/WQ (c), magnification 100x

4. Conclusions

From the results of corrosion testing of CuAlNi SMA investigated by linear and potentiodynamic polarization in 0.9% NaCl solution T = 37 ^{o}C and microstructure analysis of corroded surface can be concluded:

- The results of open circuit potential measurements for CuAlNi alloy in 0.9% NaCl solution have showed the initial decrease of E_{oc} values which is most likely due to the adsorption of Cl^- ions on alloy surface and breakdown of the surface oxide film, followed by increase in E_{OC} and its stabilization after 40 minutes.
- Increase in polarization resistance values of heat treated CuAlNi alloy (K1 and K2) suggest beneficial influence of heat treatment on corrosion resistance of CuAlNi alloy in NaCl solution.
- The results of potentiodynamic polarization measurements have shown the almost identical values of corrosion potentials and slightly lower value of corrosion current for heat treated CuAlNi alloy (K1) and (K2).
- Scanning electron microscopy analysis has shown the occurrence of pitting corrosion on the electrode surfaces, which is confirmed by optical microscopy preformed on samples after removing the corrosion product. The spikes of corrosion product, an underneath the spikes appearing pits, are concentrated on the edges of electrode. It is possible that, besides pitting corrosion, general corrosion is also present on the alloy surface.
- EDS analysis shows reduction of main elements in the alloys surface (Cu, Al and Ni), and the presence of significant amount of oxygen and chlorine.

Acknowledgements: *This work has been fully supported by Croatian Science Foundation under the project IP-2014-09-3405.*

5. References

1. W.A. Badawy, M.M. El-Rabiee, N.H. Helal, H. Nady, Effect of Ni content on the electrochemical behavior of Cu–Al-Ni alloys in chloride free solutions, Electrochimica Acta 56 (2010) 3603–3608.
2. A. Elsayed Ashour, G. Badr Ateya, Electrochemical behaviour of a copper-aluminium alloy in concentrated alkaline solutions, Electrochimica Acta 42 (1997) 2, 243-250.
3. W.A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi, Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, Electrochimica Acta 51 (2006) 4182-4189.
4. S.S. Rosatto, P.L. Cabot, P.T.A Sumodjo, A.V. Benedetti, Electrochemical studies of copper–aluminum–silver alloys in 0.5 M H_2SO_4, Electrochimica Acta 46 (2001) 1043-1051.
5. J. M. Gomez de Salazar, A. Soria, I.M. Barrena, Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded, Journal of Alloys and Compounds 387 (2005) 109-114.
6. C. Lexcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11-47.
7. D.C. Lagoudas, Shape memory alloys, Modeling and Engineering Applications, Springer, New York, USA, 2008.
8. A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Materials and Design 30 (2009) 2425-2430.
9. M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9782-9790.
10. A.V. Benedetti, P.T.A. Sumodjo, K. Nobe, P.L. Cabot, W.G. Proud, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5M NaCl, Electrochimica Acta 40 (1995) 2657-2668.
11. G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, Corrosion Science 46 (2004) 109-135.

*Honeybees (*Apis mellifera*) as bioindicators of metal pollution around thermal power plant "Kostolac"*

Nenad Zarić, Konstantin Ilijević*, Ljubiša Stanisavljević**, Ivan Gržetić*

Inovation center Faculty of Tehnology & Metallurgy, Karnegijeva 4, 11120 Belgarde, Serbia, email: zaricn@yahoo.com
**University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia*
***University of Belgrade, Faculty of Biology, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia*

Abstract
During their forgoing activity honeybees cover a large area which makes them an excellent bioindicators. In this study honeybees were used to assess pollution levels during months of July, August and September in the region with two thermal power plants. Statistically significant differences were observed for Ba, Ca, Co, Cr, Fe, and Mg between at least two sampling periods. The highest frequency of values exceeding the upper threshold proposed in this study was observed for Al and Fe (66.7%) and month of July (41.7%). The lowest frequency of exceeded upper threshold values for the month of September, while at the same time month of September had the highest frequency of concentrations below low reference threshold.

Introduction

Thermal power plants (TPP) are a known anthropogenic source of environmental pollution. Pollution emitted by TPP consists of particulate matter, inorganic and organic pollutants. During coal combustion, different metals, some of which can be very toxic to living organisms (such as Pb and Cd), is emitted to the environment. A number of publications are available about the monitoring results of air and ash samples collected in the vicinity of the TPPs [1,2].
Growing levels of pollution requires more efficient monitoring methods, such that can cover bigger areas, give faster results and cost less. Because of this the interest in use of bioindicators, that have these characteristics for monitoring environmental pollution, has increased in the past few decades. Different animals and plants have been used as biomonitors of environmental pollution [3,4].
Since 1970, honeybees (*Apis mellifera*) have been increasingly used to monitor toxic metal environmental pollution [5]. Bees are good bioindicators since metals generally do not cause bee mortality, but instead accumulate in their bodies. Particulate matter (PM), originating from TPP fly ash, and toxic metals contained in it can directly deposit on the hairy body of the bees or can reach the insect by nectar, pollen, honeydew, or through the water they drink during foraging. Forager bees, fly over a 7 km^2 area and usually complete around 15 foraging trips per day [6]. A network of apiaries located within polluted areas can supply data for the constant monitoring of toxic metal emissions from either point or diffuse sources [7].
The aim of this study was to determine the concentrations of Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn in the bodies of honeybees during different months, and to assess heavy metal pollution in the region.

Materials and methods

Research material were samples of honeybees obtained at three sampling sites in the region of TPP "Kostolac". Three apiaries were located around two thermal power plants in municipality Kostolac, Braničevo district, Serbia. The two power plants are roughly 3.5 km apart. This means that the bees from all apiaries are affected by both power plants. In the vicinity of the two TPPs an open pit coal mine is located. Also, an ash disposal site for the two TPP is located in the same region. The area covered with these three apiaries is about 40 km^2.

Between 5 and 10 g of sample (50–100 bees) was collected from the outer frame of the hive that was occupied with bees but without brood. Samples were transferred into sterile plastic containers and frozen in the laboratory and kept at -21 ± 3 °C until analyzed.

Samples were measured and dried in the oven at 60 °C until constant mass. A test portion of dried sample between 0.5 and 1.0 grams was taken and digested according to the US EPA SW-846 Method 3052, under high pressure in closed Teflon vessels, with 7 ml of concentrated HNO_3 and 2 ml of concentrated H_2O_2. Mineralization was performed in a closed microwave digestion system (ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy) by heating the samples up to 200 °C (15 min), followed by another 15 min at the same temperature. Each sample was cooled, transferred to a 25-mL volumetric flask and diluted to 25 mL with deionized water.

Quantitative determination of metals was performed by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry, ICP-OES (iCAP 6500Duo, Thermo Scientific, Cambridge, UK). Multi-element standard solutions were used (Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure® Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) for the determination of elements of interest. Quality control was based on the analysis of blanks (prepared following the whole sample preparation procedure), duplicates and analysis of the standard solutions.

The results were processed by one-way analysis of variance (ANOVA), followed by Tukey's HSD (Honestly Significant Difference) multiple comparisons test. Differences in concentrations were considered significant if p values were ≤ 0.05.

One of the goals of environmental pollution monitoring is to establish a threshold of risk, which, if exceeded, should be something of concern that needs attention. In the calculation of reference values our own data, as well as literature data were used. The data was divided into four quartiles. The Q1 quartile value was used as the low reference threshold (LRT), and the Q3 quartile value was used as the high reference threshold (HRT) [8]. The LRT and HRT values were calculated using a database comprised of our own and literature data. The LRT values were 16.93 mg kg-1, 0.70 mg kg-1, 929.66 mg kg-1, 0.06 mg kg-1, 0.07 mg kg-1, 0.10 mg kg-1, 15.74 mg kg-1, 105.69 mg kg-1, 801.42 mg kg-1, 35.66 mg kg-1, 378.98 mg kg-1, 0.31 mg kg-1, 0.16 mg kg-1, 1.40 mg kg-1, 81.75 mg kg-1 for Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn respectively. The HRT values were 65.29 mg kg-1, 2.07 mg kg-1, 1333.91 mg kg-1, 0.24 mg kg-1, 0.17 mg kg-1, 0.28 mg kg-1, 27.06 mg kg-1, 195.78 mg kg-1, 1107.14 mg kg-1, 57.78 mg kg-1, 675.71 mg kg-1, 0.90 mg kg-1, 0.69 mg kg-1, 3.23 mg kg-1, 119.86 mg kg-1 for Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn respectively.

Results and discussion

All of the analyzed elements had concentrations that were above detection limits (Table 1). The highest average concentration of the analyzed elements for the entire study period was for Ca (1347 mg kg^{-1} d.m.) followed by Mg, Na, Fe, Al, Zn, Mn, Cu, Sr, Ba, Ni, Pb, Cr, Co, and Cd with lowest concentration of 0.12 mg kg^{-1} d.m.

Statistically significant differences between at least two of the dates looked at in this study were seen for Ba, Ca, Co, Cr, Fe, and Mg. For Al, Cd, Cu, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, and Zn showed no significant differences between the sampling dates (Table 1).

For Ba and Fe significantly higher concentrations were observed during the month of July compared to August and September. No differences were observed between August and September. For Ca August had significantly higher concentration compared to September. Co and Cr had higher concentrations in July compared to September. Mg had significantly lower concentrations in September compared to August and July (Table 1).

Three pollution levels were established; "acceptable" – when the values were below LRT; "needs attention" – when the values were between LRT and HRT; "problematic" – when the values were above HRT. For assessing the pollution frequencies of the three pollution levels (acceptable, needs attention and problematic) were calculated (Table 2).

Table 1. Mean concentrations of metal in bodies of honeybees (mg kg^{-1} d.m.) in July, August, and September

Element	Month		
	July	August	September
Al	200^{A}	105^{A}	24^{A}
Ba	2.56^{A}	1.47^{B}	0.66^{B}
Ca	1485^{AB}	1549^{A}	827^{B}
Cd	0.089^{A}	0.185^{A}	0.066^{A}
Co	0.215^{A}	0.160^{AB}	0.096^{A}
Cr	0.63^{A}	0.26^{AB}	0.10^{A}
Cu	19.1^{A}	17.0^{A}	14.6^{A}
Fe	350^{A}	220^{B}	128^{B}
Mg	1090^{A}	1082^{A}	745^{B}
Mn	54^{A}	43^{A}	54^{A}
Na	480^{A}	462^{A}	293^{A}
Ni	1.04^{A}	0.95^{A}	0.45^{A}
Pb	0.34^{A}	0.21^{A}	0.60^{A}
Sr	2.45^{A}	2.56^{A}	1.44^{A}
Zn	103^{A}	90^{A}	86^{A}

Different uppercase indicate statistically significant differences between sampling dates

Table 2. Frequency of problematic, needs attention and acceptable concentrations of analyzed elements in bees by element and period

		Problematic	Needs attention	Acceptable
Element	Al	66.7%	33.3%	0.0%
	Ba	16.7%	50.0%	33.3%
	Ca	50.0%	33.3%	16.7%
	Cd	25.0%	58.3%	16.7%
	Co	33.3%	50.0%	16.7%
	Cr	50.0%	33.3%	16.7%
	Cu	0.0%	66.7%	33.3%
	Fe	66.7%	33.3%	0.0%
	Mg	25.0%	50.0%	25.0%
	Mn	16.7%	83.3%	0.0%
	Na	8.4%	58.3%	33.3%
	Ni	50.0%	50.0%	0.0%
	Pb	8.4%	58.3%	33.3%
	Sr	8.4%	83.3%	8.3%
	Zn	25.0%	58.3%	16.7%
Month	July	41.7%	55.0%	3.3%
	August	34.7%	56.0%	9.3%
	September	6.7%	46.6%	46.7%

Most frequent problematic concentrations were observed for Al, and Fe (66.7%), followed by Ca, Cr and Ni (50%). Most frequent problematic concentrations were observed during the month of July

(41.7%), followed by August (34.7%) and September (6.7%). Least frequent problematic concentrations were observed for Cu, which was never above HRT value. Most frequent acceptable concentrations were observed for Ba, Cu, Na, and Pb 933.3%). The month of September had most frequent acceptable concentration (46.7%).

A study done on the fly ash produced by TPP Kostolac showed that Al and Fe had the highest concentrations compared to other analyzed elements [9]. This is why these elements had the highest frequency of problematic concentrations.

From the above data it can be observed that the month July has the most elements with significantly higher concentrations compared to September. Although not all elements have significant differences between the dates looked at in this study, an overall trend can be observed. Most of the elements show a reduction in their concentrations from July to September, where the highest concentrations were measured in July and lowest in September. The frequencies of problematic concentrations shows the same trend. In our earlier work it was concluded that metal concentration were higher in July then in September due to higher bee activity, including the life cycle of the beehive and plant cycle [10]. During July and August more plants are in flower, so bees fly out more frequently to collect pollen and nectar. During September, fewer plants are in flower, and bees do not fly out as frequent. These changes influence exposure of bees to pollution.

Conclusion

The study showed significant differences between periods for Ba, Ca, Co, Cr, Fe, and Mg. They all had higher concentration in July and/or August compared to September. An overall trend of the redaction of metal concentration can be observed from July to September. The frequencies of metal concentrations that were above high reference threshold (HRT) and considered problematic shows the same trend. Frequencies of problematic observations reduce form July to September. This can be contributed to higher bee activity during the wormer period of the year.

It can be concluded that honeybees can accumulate different elements form the environment, at different concentrations in regard to the period of sampling. They can also be used to assess levels of pollution and indicate when action is needed. This makes them an excellent bioindicators.

Acknowledgement: *This paper was realized as part of project No 176006, which was financed by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.*

References

1. Goodarzi, F., (2006) Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants, *Fuel*, 2006, 85, 1418–1427
2. Meij, R., Te Winkel, H., (2007) The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations, *Atmos Environ*, 2007, 41, 9262–9272
3. Ugulu, I., Dogan, Y., Baslar, S., Varol, O., Biomonitoring of trace element accumulation in plants growing at Murat Mountain, *Int J Environ Sci Technol*, 2012, 9, 527–534
4. Garcia-Hernandez, J., Hurtado, L. A., Leyva-Garcia ,G., Guido-Moreno, A., Aguilera-Marquez, D., Mazzei, V., Ferrante, M., Isopods of the genus Ligia as potential biomonitors of trace metals from the Gulf of California and pacific coast of the Baja California peninsula, *Ecotox Environ Safe*, 2015, 112, 177–185
5. Crane, E., Bees, honey and pollen as indicators of metals in the environment, *Bee World*, 1984, 65, 47–49
6. Perugini, M., Manera, M., Grotta, L., Abete, M. C., Tarasco, R., Heavy metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) contamination in urban areas and wildlife reserves: honeybees as bioindicators. *Biol Trace Elem Res*, 2011, 140, 170–176
7. Leita, L., Muhlbachova, G., Cesco, S., Barbattini, R., Mondini, C., Investigation on the use of honeybees and honeybee products to assess heavy metals contamination, *Environ Monit Assess*, 1996, 43, 1–9

8. Porrini, C., Ghini, S., Girotti, S., Sabatini, A. G., Gattavecchia, E., Celli, G., Use of honeybees as bioindicators of environmental pollution in Italy. In: Deville's J, Pham-Delegate MH (eds) *Honey bees: estimating the environmental impact of chemicals*, Taylor & Francis, London, New York, 2002, pp 186–247
9. Popović, A., Đorđević, D., Relić, D., Mihajlidi-Zelić, A., Speciation of trace and major elements from coal combustion products of Serbian power plants (I)—''Kostolac A'' power plant, *Energy Sources Part A*, 2011, 33, 1960–1968
10. Zarić, N. M., Ilijević, K., Stanisavljević, L., Gržetić, I., Metal concentrations around thermal power plants, rural and urban areas using honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators, *Int J Environ Sci Technol*, 2016, 13, 413-422

Metal pollution and health

Nenad Zarić, Konstantin Ilijević*, Ljubiša Stanisavljević**, Ivan Gržetić*

Inovation center Faculty of Tehnology & Metallurgy, Karnegijeva 4, 11120 Belgarde, Serbia, email: zaricn@yahoo.com
**University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia*
***University of Belgrade, Faculty of Biology, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia*

Abstract
Particulate matter (PM) and its component heavy metals can be linked to many diseases. Honeybees have been proposed as good biomonitors of PM and heavy metals. This study covered South Banat district, Vojvodina, Serbia; and three years 2013, 2014, and 2015. Statistical differences between the years was observed for Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn. These elements show a trend of reduction in concentration going from 2013 to 2015. At the same time incidence in respiratory diseases has been in decline from 2009 to 2014. Honeybees have proven to be a good indicator of environmental pollution that can have effects on health.

Introduction

With the development of industry comes the pollution of air, water and soil. Because of this there is a need for constant monitoring of environmental pollution. Standard stationary monitoring stations can cover only a very small area. Mobile station can cover a larger area, but at any given time sample only the air in its immediate vicinity. These stations are expensive, and to cover a wider are many are needed. Because of this other solution for the monitoring of environmental pollution have been proposed. One of these solutions is the use of living organisms as monitors of the state of the environment. Until now many different organisms have been proposed as biomonitors [1,2].
One of the biomonitors that can cover a wide area are honeybees. They complete over a dozen forgoing trips each day. In this way they can cover an area of up to 7km^2 [3]. So, one honeybee hive can replace a number of traditional monitoring stations. They have been proposed by many authors as good monitors of environmental pollution, including particulate matter (PM) and one of its components heavy metals [4,5].
One of the main industrial pollutants is PM. PM has been linked to many diseases. Lung diseases are one of the greatest concerns of PM pollution [6]. Two fractions negatively influence health: breathable fraction with diameters under 2.5 μm (PM2.5) and the other is inhalable (PM10). It has been suggested that PM2.5 is mainly made up of metals [7]. Many metals have toxic effects on humans, and when inhaled through PM, those effect can first be seen in the lungs [8].
The aim of the study was to assess metal concentrations in the environment using honeybees and compare these concentrations to metal concentrations in soil form the same area. Also to assess whether there is any link between metal concentrations in bees and occurrence of respiratory diseases in people living in the study region.

Materials and methods

Study area was South Banat district, Vojvodina, Serbia. In this study two major towns in the district were observed. Together they cover more than half of the population of South Banat.
Sampling of honeybees was done from 2013 to 2015. Both towns had two sampling sites, and each sampling site consistent of 2 to 3 beehives. Sampling was done in July and September each year, except 2013 when the sampling was done only in September. 5 to 10 g of sample was taken from the outer frame of the hive, containing bees but no brood. The sample was transferred to a sterile plastic container and frozen at -21 ± 3°C until analyzed. Soil samples were also collected. The

samples were taken from around 50 cm depth. The samples were transferred into sterile plastic containers and kept at room temperature until analyzed.
The samples were measured and dried in the oven at 60 °C for bees, and 120°C for soil until constant mass. A test portion of dried sample around 0.5 grams was taken and digested according to the US EPA SW-846 Method 3052, with 7 ml of concentrated HNO_3 and 2 ml of concentrated H_2O_2 for bees, and 9 ml of HCL and 3 ml of HNO_3 for soil samples. Mineralization was performed in a closed microwave digestion system (ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy) by heating the samples up to 200 °C (15 min), followed by another 15 min at the same temperature. Each sample was cooled. The bees were transferred to a 25-mL volumetric flasks and diluted to 25 mL with deionized water, while soil samples were transferred to 100-mL volumetric flasks and diluted to 100 mL with deionized water.
Quantitative determination of metals was performed by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry, ICP-OES (iCAP 6500Duo, Thermo Scientific, Cambridge, UK). Multi-element standard solutions were used (Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) for the determination of elements of interest. Quality control was based on the analysis of blanks (prepared following the whole sample preparation procedure), duplicates and analysis of the standard solutions.
The results were processed by one-way analysis of variance (ANOVA), followed by Tukey's HSD (Honestly Significant Difference) multiple comparisons test. Differences in concentrations between dates or locations were considered significant if p values were ≤ 0.05.
Correlations using Pearson's correlation coefficient between the analyzed elements were calculated for soil and bees.

Results and discussion

In honeybees the highest concentrations were measured for Ca followed by Mg, Na, Fe, Zn, Mn, Al, Cu, Sr, Ba, Pb, Ni, Cr, Cd, and the lowest concentrations was observed for Co (Table 1.). In soil highest concentration were measured for Al followed by Fe, Ca, Mg, Na, Mn, Ba, Zn, Cr, Sr, Ni, Cu, Co, Pb, and Cd.
Between 2013 and 2014 significant differences regardless of the location were observed for Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, and Zn; between 2013 and 2015 for Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn. The years 2014 and 2015 showed no significant differences for the analyzed elements. Even through there were no significant differences the measured concentrations in 2015 were lower than those measured in 2014. This data shows that there is a trend of reduction in metal concentrations through the years (Table 1.).
Correlation tests show no correlations between elements in soil and bees. Since soil samples were taken from 50 cm depth the values obtained represent background concentrations. This suggests that the elements in bees did not originate from the soil.
Institute of public health Pančevo in its report no. 05-551/0-2015 that covers the period from 2009 to 2015 shows that the incident rate (occurrence of) for respiratory and cardiovascular diseases is in decline in South Banat district [9]. In preschool and school children incidence of respiratory diseases is in decline in the past six years. In adults the same trend was observed. Between 2013 and 2014 incident rate of respiratory diseases in adults has dropped from 334/1000 to 267/1000. The report for the year 2015 is not yet available, but the same trends are expected.
From the data on metal concentrations and the incident rate of respiratory diseases it can be observed that they both follow the same trend. With the reduction of metal concentrations (measured in bees), the reduction of respiratory diseases can be observed. Although not all of the respiratory diseases can be linked to metals in the atmosphere the same trends show a probable connection between the two.

Table 1. Mean metal concentrations in bodies of honeybees per year (mg kg^{-1} d.m.)

Element	Year		
	2013	2014	2015
Al	82	23	21
Ba	2.44	1.09	1.04
Ca	1302	1103	943
Cd	0.29	0.11	0.10
Co	0.188	0.083	0.083
Cr	0.48	0.14	0.11
Cu	30.7	18.4	18.1
Fe	190	126	117
Mg	1025	934	906
Mn	59	47	36
Na	773	451	523
Ni	1.03	0.40	0.37
Pb	2.24	0.34	0.30
Sr	3.8	1.7	2.5
Zn	147	103	90

Conclusions

Statistically significant differences between the years looked at in this study can be observed for Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn. Analysis of metals in bees for the three years show that there is a trend of reduction of metal concentration through the years.
Comparing the results of metal concentrations in honeybees to the occurrence of respiratory diseases in the analyzed locations the same trend can be observed, with the reduction of metal concentration there is a reduction in occurrence of respiratory diseases.

Acknowledgement: *This paper was realized as part of project No 176006, which was financed by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.*

References

1. Cui, J., Halbrook, S. R., Zang, S, You, J., Use of homing pigeons as biomonitors of atmospheric metal concentrations in Beijing and Guangzhou, China, *Ecotoxicology*, 2015, doi: 10.1007/s10646-015-1601-y
2. Burgos, P., Pérez-de-Mora, A., Madejón, P., Cabrera, F., Madejón, E., Trace elements in wild grasses: a phytoavailability study on a remediated field, *Environ Geochem Health*, 2008, 30, 109-114
3. Perugini, M., Manera, M., Grotta, L., Abete, M. C., Tarasco, R., Heavy metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) contamination in urban areas and wildlife reserves: honeybees as bioindicators. *Biol Trace Elem Res*, 2011, 140, 170–176
4. Zarić, N. M., Ilijević, K., Stanisavljević, L., Gržetić, I., Metal concentrations around thermal power plants, rural and urban areas using honeybees (Apis mellifera L.) as bioindicators, *Int J Environ Sci Technol*, 2016, 13, 413-422
5. Negri, I., Mavris, C., Di Prisco, G., Caprio, E., Pellecchia, M., Honey Bees (Apis mellifera, L.) as Active Samplers of Airborne Particulate Matter, *PLoS ONE*, 2015, 10(7): e0132491. doi:10.1371/journal.pone.0132491
6. Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F. Jr., Puybonnieux-Texier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J. C., Sommer, H., Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *Lancet*, 2000, 356, 795–801

7. USEPA (1996) Air quality criteria for particulate matter, Volume 1 of 3, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. National Center for Environmental Assessment.
8. Li, K., Liang, T., Wang, L., (2015) Risk assessment of atmospheric heavy metals exposure in Baotou, a typical industrial city in northern China, *Environ Geochem Health*, 2015, doi: 10.1007/s10653-015-9765-1
9. Zdravstveno stanje stanovništva Južnobanatskog okruga u period od 2009-2014. godine. Report no. 05-551/0-2015. Institute for public health Pančevo. Pančevo, Serbia. http://www.zjzpa.org.rs/joomla/index.php/en/statistika

Influence of the α-tocopherol on the long-term stability of hydrophobic coatings within acid media

Regina Fuchs-Godec, Miomir G. Pavlović*, M. V. Tomić*

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University of Maribor, Slovenia
**Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo, Republic of Srpska*

Abstract
The corrosion inhibition effect of α-tocopherol as a type of green inhibitor on stainless-steel (SS) type X4Cr13 within solution of simulated urban rain (pH=3) was studied in both short and long immersion duration using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Potentiodynamic curve measurements after 120 h of immersion showed that the layers formed by the combination of stearic acid and α-tocopherol (vitamin E) on the SS surfaces behave as a mixed type inhibitor by inhibiting both anodic metal dissolution and cathodic hydrogen evolution reactions. Moreover this layer offers hydrophobicity as an additional functional property.

Introduction

It was reported that corrosion is the third largest cost for Americans, only to be preceded by real estate and healthcare. In 1998, NACE International did a study on the direct cost of corrosion for the United States. The direct cost alone added up to $276 billon. At the time, this was 3.1% of the GDP (Corrosion Costs and Preventative Strategies in the United States, 2002). The indirect costs of corrosion is estimated to be equal to or greater than the direct cost, thus making the real cost over $552 billion (the indirect costs include the costs incurred by anyone outside of the owners and workers as a result to corrosion. The US GDP for 2014 was about $17.4 trillion (Gross Domestic Product of the United States of America from 1990 to 2014, 2015). Assuming the direct cost of corrosion is still around 3.1% of the GDP, the direct cost of corrosion in the United States is around $539.4 billion. When you included indirect costs, the cost increases to around $1.1 trillion. It could be said that the corrosion is silently exhaustion of the economy [1-3].

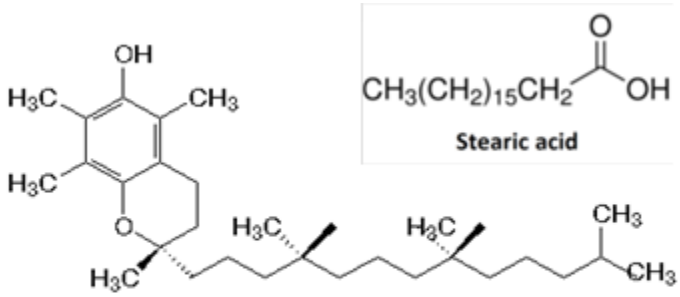
The list of materials affected by acid deposition is very long as most materials are liable to some degree of damage. Those most vulnerable are: limestone; marble; carbon-steel; zinc; nickel; paint and some plastics. Metal corrosion is caused primarily by oxygen and moisture, although SO_2 does accelerate the process. Most structures and buildings are affected by acid deposition to some degree because few materials are safe from these effects. In addition to atmospheric attack structures that are submerged in acidified waters such as foundations and pipes can also be corroded. Mild steel and stainless steel were the most vulnerable therefore; the inhibition of corrosion is still a very important area, which is looking for new and more effective solutions that are in accordance with environmental requirements [4-6].

Part of the present study is an extension of our previous study where we have investigated the inhibition abilities of the self-assembled layers/as-prepared hydrophobic layer formed on the stainless-steel (SS) X4Cr13 surface [*7*]. For this purpose a fat – soluble Vitamin E as a type of green inhibitor was used. After chemical etching in 10% HNO_3 the specimens were immediately immersed in the non-stirred, aerated ethanol solution of stearic acid ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) at room temperature with and without addition of the chosen fat – soluble Vitamin. The immersion time was constant, one hour, as well as the concentration of stearic acid, c = 0.05 M (M = mol L^{-1}). The chosen concentrations of added Vitamin E were 0.5%, 1.0%, and 2.0 %. The inhibition effectiveness for X4Cr13 reached ≈ 54 % in case when surfaces were modified in stearic acid alone, whereas the values with addition of Vitamin E increased to more than 99.0%. It was therefore natural to extend these studies. The main goal of the presented research is to demonstrate the long-term stability and effectiveness of the as- prepared hydrophobic layer on the (SS) X4Cr13 within

the artificial acid rain with a pH of 3.0 at 25 °C. Two different electrochemical methods were used for this purpose, i.e. classical potentiodynamic measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Measurements were performed after 120-hour of immersion within the chosen corrosion media

Experimental

The conventional three-electrode configuration was applied in order to conduct the potentiodynamic studies. All the potentials were measured against the saturated calomel electrode (SCE), and the counter electrode was made from Pt. The potentiodynamic current-potential curves were recorded by automatically changing the electrode potential from -0.8 to not more than 0.5 V with a scanning-rate of $1mVs^{-1}$. EIS measurements were carried out within the 100 kHz –1 mHz frequency range at a steady open circuit potential (OCP) disturbed by an amplitude of 10 mV. Nyquist and polarization plots were obtained from the results of these experiments 30 mins after the working electrode had been immersed in the solution, in order to allow stabilization of the stationary potential. The corrosive media was artificially prepared urban rain (the mixture of 0.2 g L^{-1} Na_2SO_4, 0.2 g L^{-1} $NaHCO_3$, and 0.2 g L^{-1} $NaNO_3$, the pH was adjusted with 10% H_2SO_4 to pH 3). All the experiments were carried at 25°C ± 1°C. Potentiodynamic curve measurements and EIS measurements were performed after 1h of immersion and after 120 h duration test. The measurements were performed using the Solartron 1287 Electrochemical interface and with a Gamry 600™ potentiostat/galvanostat controlled by electrochemical program, respectively. Data were collected and analysed using CorrView, CorrWare, Zplot and ZView software, developed by Scribner Associates, Inc.



Vitamin E (α-tocopherol)

Results and discussions

Electrochemical results

Potentiodynamic curves within the artificial acid rain solution after 1h of immersion and after 120 h duration test for bare stainless steel and surface modified by immersion in stearic acid with and without addition of Vitamin E are shown on the Fig.1. Voltammogram obtained after 120 h duration test exhibits a shift of the E_{corr} of about +200 mV in the anodic direction (towards more noble value) with regard to the corrosion potential obtained after one hour of immersion at the same experimental conditions. In the anodic part of the polarization curves a significant reduction in the anodic current density is also observed especially in the case when 0.5 and 1.0 % of Vitamin E was added in the solution of stearic acid (120 h duration test). This indicates on the high stability of the as-prepared hydrophobic layer. In the cathodic part of the polarization curves a reduction in the cathodic current density is also observed.

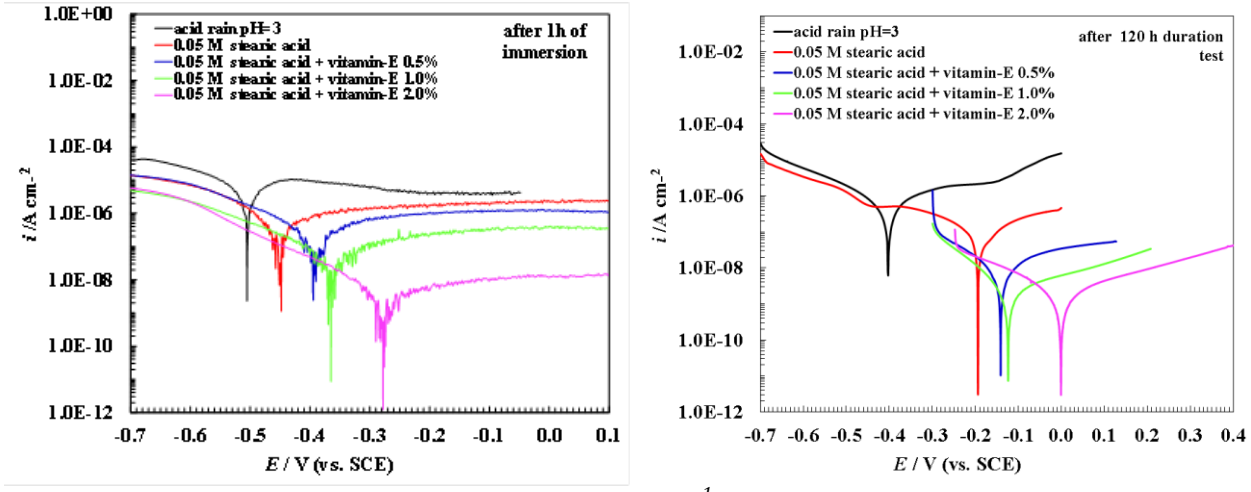


Figure 1: *Potentiodynamic polarisation curves (1 mVs^{-1}) for SS type X4Cr13 for bare and modified surface within the artificial acid rain with a pH of 3.0 at 25°C (after 1 h of immersion and after 120 hours duration test). The modified surfaces were prepared by immersion of SS type X4Cr13 in 0.05 M stearic acid in ethanol with and without addition of Vitamin E.*

This behaviour shows that Vitamin E in combination with stearic acid acts as a very effective mixed-type inhibitor.

The electrochemical parameters obtained from these polarization curves, corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), the polarisation resistance (R_p) and the inhibition efficiency, are shown in Table 1. The polarisation resistance was obtained from linear polarisation within the potential range of ±20 mV with respect to E_{corr}. Extrapolation of the Tafel line allowed us to calculate the corrosion current density i_{corr}. All the parameters were determined simultaneously by CorrView software.

Actually, the inhibitive efficiency increased noticeable with addition of Vitamin E in ethanolic solution of 0.05 M stearic acid, practically from 54% to more than 99.0 % and after 120 h duration test from 80 % to more than 99.0 %. This indicates on the almost complete blockade of the corrosion reactions on the SS surface in the chosen corrosion media.

On the basis of the obtained results, it can be assumed in a positive synergism between the hydrophobic layer and the passive layer that provides extra protection in case of possible defects or any porous hydrophobic layer in long exposure to aggressive media.

The inhibition efficiency *IE* was calculated via the kinetic parameters measured during corrosion processes, as well as the polarisation resistance R_p and the corrosion current density i_{corr}, cf. Equations 1 and 2). In the case of the polarisation resistance *IE* was calculated via Equation (2), where X = R_p . Equation (1) was used in connection with the corrosion current density where Y = i_{corr}

$$IE\,/\,\% = \left[1 - \frac{X'}{X}\right] \cdot 100 \qquad (1)$$

$$IE\,/\,\% = \left[1 - \frac{Y}{Y'}\right] \cdot 100 \qquad (2)$$

where the notations i_{corr} and R_p, were used for those measurements without inhibition action, whilst the primed quantities i_{corr}' and R_p' , were applied when measurements were performed on the modified surfaces of SS type X4Cr13 in artificial acid rain solution.

EIS measurements of SS type X4Cr13 for bare and modified surface which were performed after 1h of immersion and after 120 h duration test at its open-circuit potential within artificial acid rain

solution are presented on Fig. 2. Surfaces were treated by ethanolic solutions of stearic acid with and without addition of different concentrations of Vitamin E.

Table 1: *Kinetic parameters for corrosion of SS X4Cr13 obtained from potentiodynamic polarisation curves for the bare and modified surfaces of the 'acid rain' solutions (pH =3) at 25°C (after 1 h of immersion and after 120 hours duration test) . The modified surfaces were prepared by the immersion of SS, X4Cr13 in 0.05 M stearic acid in ethanol with and without the addition of Vitamin E.*

Corrosive media Acid rain, pH 3.0	i_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (Vvs.SCE)	R_p (Ωcm^2)	IEi_{corr}	IER_p
after 1h of immersion					
bare surface X4Cr13	1.37×10^{-6}	-0.404	1.995×10^{4}		
modified surface 0.05 M stearic acid + x w% Vitamin E					
0*	6.300×10^{-7}	-0.448	5.349×10^{4}	54.01	62.70
0.5	2.438×10^{-7}	-0.395	1.271×10^{5}	82.20	84.30
1.0	9.233×10^{-8}	-0.387	5.276×10^{5}	93.26	96.22
2.0	2.515×10^{-9}	-0.275	9.009×10^{6}	99.82	99.78
Corrosive media Acid rain, pH 3.0	i_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (Vvs.SCE)	R_p (Ωcm^2)	IEi_{corr}	IER_p
after 120 h duration test					
bare surface X4Cr13	7.60×10^{-7}	-0.402	5.36×10^{4}		
modified surface 0.05 M stearic acid + x w% Vitamin E					
0*	1.413×10^{-7}	-0.193	2.874×10^{5}	81.41	79.18
0.5	7.990×10^{-9}	-0.141	3.249×10^{6}	97.63	98.35
1.0	2.497×10^{-9}	-0.123	1.173×10^{7}	99.67	99.54
2.0	2.039×10^{-9}	-0.001	1.869×10^{7}	99.73	99.71

0* - 0.05 M SA

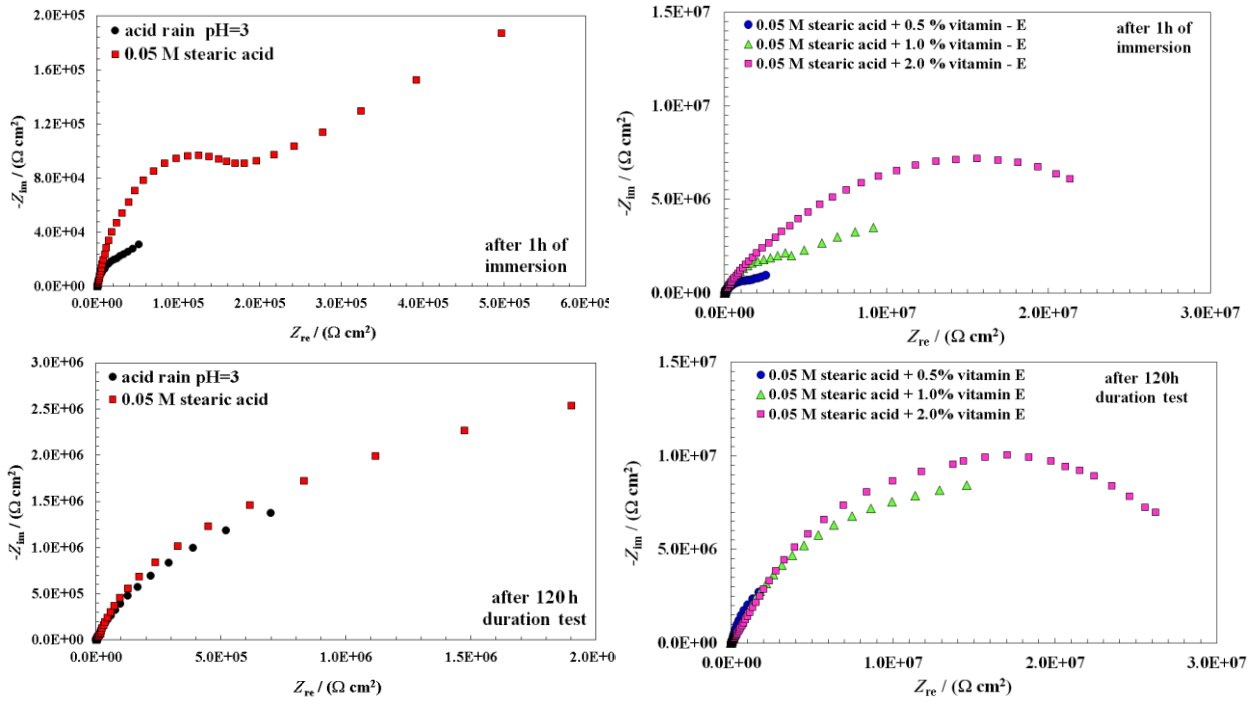


Figure 2: Nyquist plots of SS type X4Cr13 for bare and modified surface surfaces within the artificial acid rain with a pH of 3.0 at 25°C (after 1 h of immersion and after 120 hours duration test). The modified surfaces were prepared by immersion of SS type X4Cr13 in 0.05 M stearic acid in ethanol with and without addition of Vitamin E.

The values of the total polarisation resistance obtained from the Nyquist plots are in good agreement with those obtained from potentiodynamic techniques, i.e. the films deposited from ethanolic solutions of 0.05M stearic acid which have contained Vitamin E exhibited much better protection properties, even after 120 hours of exposure to artificial acid rain solution.

Conclusions:

- The modified layers formed in the presence of stearic acid alone and in combination with Vitamin E had an effect on the electrochemical properties of SS type X4Cr13 within solution of simulated urban rain with a pH of 3.0 in both short and long immersion duration test.
- From the all used techniques obtained in the presence of Vitamin E in the ethanolic solution of 0.05 M stearic acid the inhibition effectiveness of the modified surface of SS type X4Cr13 in solution of simulated urban rain noticeable increased.
- Electrochemical measurements indicated that films deposited from ethanolic solutions of 0.05M stearic acid which have contained Vitamin E exhibited much better protection properties, even after 120 hours of exposure to the solution of simulated urban rain.

References:

1. Corrosion Costs and Preventative Stategies in the United States. (2002). Retrieved April 14, 2015, from NACE INTERNATIONS http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf
2. Cost of Corrosion Annually in the US Over $1 Trillion. (n.d.).Retrieved April 14, 2015, from G2MT Laboratories: http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/.
3. Gross Domestic Product of the United States of America from 1990 to 2014. (2015). Retrieved from Statista: The Statistics Portal: http://www.statista.com/statistics/188105/annual-gdp-ofthe-united-states-since-1990/
4. Singh,P., Srivastava,V., Quraishi, M.A.,Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies, *J. of Molecular Liquids* . 2016, 216, 164–173.
5. Gupta, N. K., Verma,C., Quraishi, M.A., Mukherjee, A.K., Schiff's bases derived from L-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies, *J. of Molecular Liquids*, 2016, 215, 47–57.
6. Odewunmi, N.A.,Umoren, S.A.,Gasem, Z.M.,Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, *J. of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 1, 286-296.
7. Fuchs-Godec,R., Zerjav, G., Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E – (α-tocopherol) as green inhibitor, Corrosion *Science*, 2015, 97, 7-16.

The inhibitive effect of anionic polyelectrolyte on the corrosive performance of brass within acid rain solution

Regina Fuchs-Godec

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University of Maribor, Slovenia

Abstract

Electrochemical measurements were performed to investigate the effectiveness of the anionic polyelectrolyte NaPAS as corrosion inhibitors for Cu40Zn alloy in acid rain (pH=5). The chosen concentrations of polyelectrolyte NaPAS (chosen as an inhibitor) which were added within the corrosive medium were 0.01%, 0.05% and 0.1%.

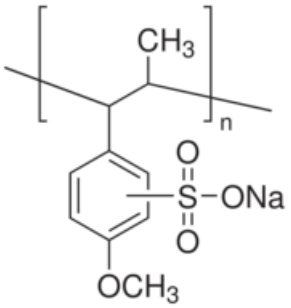
Compared to the bare Cu40Zn, the modified surfaces of Cu40Zn showed decreases of cathodic current densities while in the anodic area no significant changes were observed. Furthermore, the reduction of the corrosion current was noticeable, but just for an order of magnitude lower i_{corr} was observed for the chosen 'mixtures' with respect to the blank solution. The polarization curves revealed that the studied mixtures of the chosen inhibitor represented cathodic-type of the inhibitor in the case of Cu40Zn within the acid medium.

Introduction

The extremely high economic and environmental impact of corrosion of various metallic structures increased large scientific interest to this problem and requires an interdisciplinary approach. Protective coatings are principally applied to metallic surface to create a barrier between a metal and environment which is mostly more or less aggressive. Development of a new generation of anticorrosion coatings possessing both passive matrix functionality and active response to change the characteristic of the local environment has upraised interest within material science during the past few years. Polyelectrolyte (PE) exhibit very good adhesive properties to the various substrate surfaces and are also able to seal the surface inhomogeneities or defects. The conformation of polyelectrolytes is mostly dependent on their nature and adsorption conditions, while substrate and charge density of substrate has much less influence on it. The polyelectrolyte multilayers permit an extensive range of application in some fields of optics, sensing, separation, bio-adhesion, and in recent years also in the field of corrosion protection [1-7].

The presented study is actually an extension of our previous work [xx] in which we have investigated the inhibition abilities of the polyelectrolyte NaPAS as a corrosion inhibitor for ferritic stainless steel type X4Cr13 in 3% NaCl solution, and in acid rain (pH = 3). It was therefore natural to extend these studies to the other material.

In this investigation we studied the applicability and effectiveness of the anionic polyelectrolyte NaPAS as a corrosion inhibitor for brass type Cu40Zn. Brass is an alloy of copper and zinc, which has many applications, especially when it is important that material has good electrical conductivity and mechanical stability. The corrosive media was artificially prepared acid rain (the mixture of 0.2 g L^{-1} Na_2SO_4, 0.2 g L^{-1} $NaHCO_3$, and 0.2 g L^{-1} $NaNO_3$, the pH was adjusted with 10% H_2SO_4 to pH 5). The used concentrations of chosen polyelectrolyte NaPAS (chosen as an inhibitor) were added into corrosive medium namely, 0.01%, 0.05%, and 0.1%. Potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy techniques were performed in order to examine the acid corrosion-inhibition process of the chosen system. An optical microscope was used to characterise the morphologies of the surfaces. ATR-FTIR analysis by Fourier transform infrared (SHIMADZU-IRAffinity-1) analysis was utilised to confirm the presence of some functional groups in formed protective layer on the metal surface.



Polianethol sulphonate

Experimental

A conventional triple-electrode configuration was used for the potentiodynamic studies. All the potentials were measured against a saturated calomel electrode (SCE), and the counter electrode was made from Pt. Cylindrically-shaped specimens were made from brass type Cu40Zn. The metal surface was abraded successively using a circulating device under a stream of water and SiC papers of grades 400, 600, 800, 1000, and 1200. Next, the samples were cleaned ultrasonically in a bath of Milli-Q water, washed with ethanol, rinsed several times with distilled water, and finally dried using hot air.

The potentiodynamic current potential curves were recorded by automatically changing the electrode potential from -0.4 to 0.2 V, with a scanning-rate of 1 mVs^{-1}. EIS measurement was carried out within the 100 kHz –1 mHz frequency range at a steady open circuit potential (OCP) disturbed with an amplitude of 10 mV. Nyquist and polarization plots were obtained from the results of these experiments 30 min after the working electrode was immersed in the solution, in order to allow stabilization of the stationary potential All the experiments were carried at 25°C ± 1°C. The measurements were performed using the Solartron 1287 Electrochemical interface and with a Gamry 600™ potentiostat/galvanostat controlled by electrochemical program, respectively. Data were collected and analysed using CorrView, CorrWare, Zplot and ZView software, developed by Scribner Associates, Inc.

The spectral resolution (ATR- FTIR spectra) was 4 cm^{-1} and a wave-number range of 400–4000 cm^{-1} was applied to the collection of IR spectra and identified by comparison with the standard peak positions of the groups.

Results and discussion

The effect of the anionic polyelectrolyte NaPAS on the current–potential characteristics as given by the polarisation curves for brass type Cu40Zn within the simulated urban rain (pH = 5) is presented in Figure 1. A comparison of curves showed that, with respect to the blank, just a noticeable reduction of the cathodic current density was achieved. Therefore, it could be concluded that PE NaPAS acts just as cathodic inhibitor.

The electrochemical parameters obtained from these polarization curves, corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), the polarisation resistance (R_p) and the inhibition efficiency, are shown in Table 1. The polarisation resistance was obtained from linear polarisation within the potential range of ±10 mV with respect to E_{corr}. Extrapolation of the Tafel line allowed us to calculate the corrosion current density i_{corr}. All the parameters were determined simultaneously by CorrView software. In the presence of PE NaPAS, lower values of the i_{corr} we recorded. Actually, the inhibitive efficiency increased with the concentration of PE NaPAS.

The inhibition efficiency *IE* was calculated from the measured i_{corr} and R_p values, using the relationship:

$$IE\% = \left[1 - \frac{i_{corr}^{'}}{i_{corr}}\right] \cdot 100 \quad (1)$$

$$IE\% = \left[1 - \frac{R_p}{R_p^{'}}\right] \cdot 100 \quad (2)$$

where the notations i_{corr} and R_p were used for those measurements without added-surfactant, whilst the primed quantities i_{corr}' and Rp' were applied when the PE NaPAS was added whitin the solution of simulated urban rain.

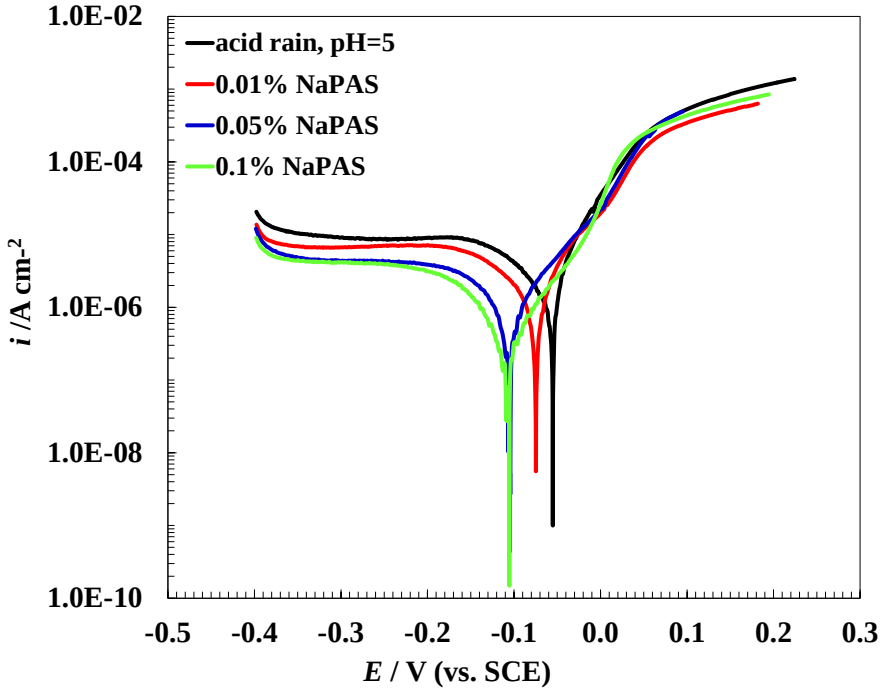


Figure 1: Potentiodynamic polarisation curves (1 mVs^{-1}) for brass type Cu40Zn within the acid rain solution (pH = 5) at 25 ºC, with and without addition of PE NaPAS.

corrosive media	i_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (Vvs.SCE)	R_p (Ωcm^2)	$IE_{i_{corr}}$	IE_{R_p}
acid rain, pH =5 + x % NaPAS					
0	4.267×10^{-6}	-0.055	6095.9		
0.01	2.593×10^{-6}	-0.075	10045.0	39.23	39.31
0.05	9.962×10^{-7}	-0.106	16234.0	76.65	62.45
0.10	4.087×10^{-7}	-0.107	33363.0	90.42	81.73

Table 1: Kinetic parameters for the corrosion for brass type Cu40Zn within the acid rain solution (pH 5) at 25 ºC, with and without addition of PE NaPAS.

EIS measurements

The corrosive behaviour of the samples in corrosive electrolyte was also examined by EIS measurements. Figures 2 and 3 show Nyquist and Bode plots for brass type Cu40Zn within the acid rain solution (pH = 5) at 25 ºC, with and without addition of PE NaPAS. We have applied the fitting of the experimental impedance spectra using the appropriate equivalent electric circuit (EEC), for

better understanding the mechanisms of the corrosive processes, which occur at the surface of the samples studied. The impedance spectra in Figs. 2 and 3 were fitted with the EEC model using a combination of resistance (R) and the constant phase element (CPE) in series with *R*s, as given in Fig.3. The suggested models have the least error and the chi-square value (χ^2) between 0.001-0.003or less. The value of R_s (150-200 Ωcm^2) includes any ohmic resistance between the electrode surface and the reference electrode. The constant phase element (*CPE*) was used in the equivalent circuits instead of the ideal electrical capacitance. This element better describes the behaviour of those coatings having heterogeneities within their microstructures. The impedance of the CPE is expressed as $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n}$ [54], where ***j*** is an imaginary unit, ***ω*** is an angular frequency, ***Q*** is a proportionality coefficient and ***n*** - an exponent related to the phase shift. It can be a sign of surface heterogeneity or further charge transfer reactions. The value for the parameter *Q* of the Z_{CPE} varied, mostly regarding concentration. The capacitances in μF cm^{-2} were calculated using the following relationship$C_{dl}= (QR^{1-n})^{1/n}$. The electrochemical parameters obtained from the EIS measurements, are shown in Table 2.

The high frequency capacitive loop can be interpreted as the electrical double layer capacitance. The first-time constant within the high frequency region (R_1CPE_1) represents the charge-transfer process of Cu40Zn dissolution, where R_1 describes the charge-transfer resistance and the constant phase element CPE_1 relating to the double layer capacitor (as n_1 is almost equal to 1). The $R_1||CPE_1$ elements show the impedance with the interface reaction between the film and substrate.

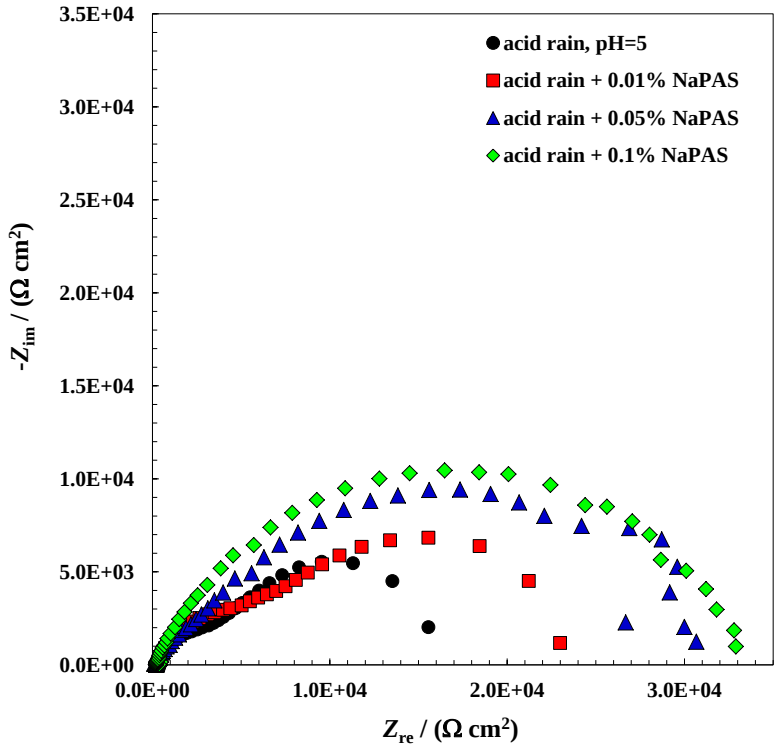


Figure 2: EIS Nyquist plots for brass type Cu40Zn within the acid rain solution (pH = 5) at 25 ºC, with and without addition of PE NaPAS.

The second segment is approximately within the middle *f* region, where a linear relationship between log |Z| vs. log *f* with a slope varying from 0.80-0.96 and with a phase angle approaching -60º being observed (Figs. 9b,c and 10b,c). These EIS values (R_2CPE_2) are ascribed to the resistance and capacitance of the as-prepared hydrophobic surface on the Cu and Cu40Zn substrate. It can be assumed that the PE NaPAS additionally improved the inhibitory properties of the adsorbed layer because the R_2 values increased with increasing concentrations of the PE NaPAS (Table 2).

Moreover, the capacitance CPE_2 of the formed adsorbing layer decreased by an order of magnitude in comparison to when PE NaPAS was not added into the corrosion media. The adsorption of the surface active agents at the solid-liquid interface was strongly influenced by a number of factors that besides the structural characteristics of the molecules themselves, also included the characteristics of the aqueous phase; that was its pH, electrolyte content, the presence of additives, and the temperature. The polyelectrolytes behaved similarly.

As soon as any other ions were presented within the solution we had a situation with a large number of components during the competitive adsorption experiments; PE, water, protons, and other ions (as in the case of acid rain; Na_2SO_4, $NaHCO_3$, and $NaNO_3$) that all competed for the surface free adsorbed site. In this case the sulphate ions especially could be exposed. It is well- known that the adsorption of PE takes place more slowly than the adsorption of smaller ions (the same occurs throughout the desorption processes). It could be speculated that even just a few water molecules or any other ions pass through the adsorbed film and penetrate into the metal surface. This may prove the ineffectiveness of the diffusion process. The conclusion that can be made that the adsorbed PE possess better barrier properties against the diffusion of corrosion products with an increasing time of immersion, due to the low rates of adsorption process of polyelectrolytes on the charged surface.

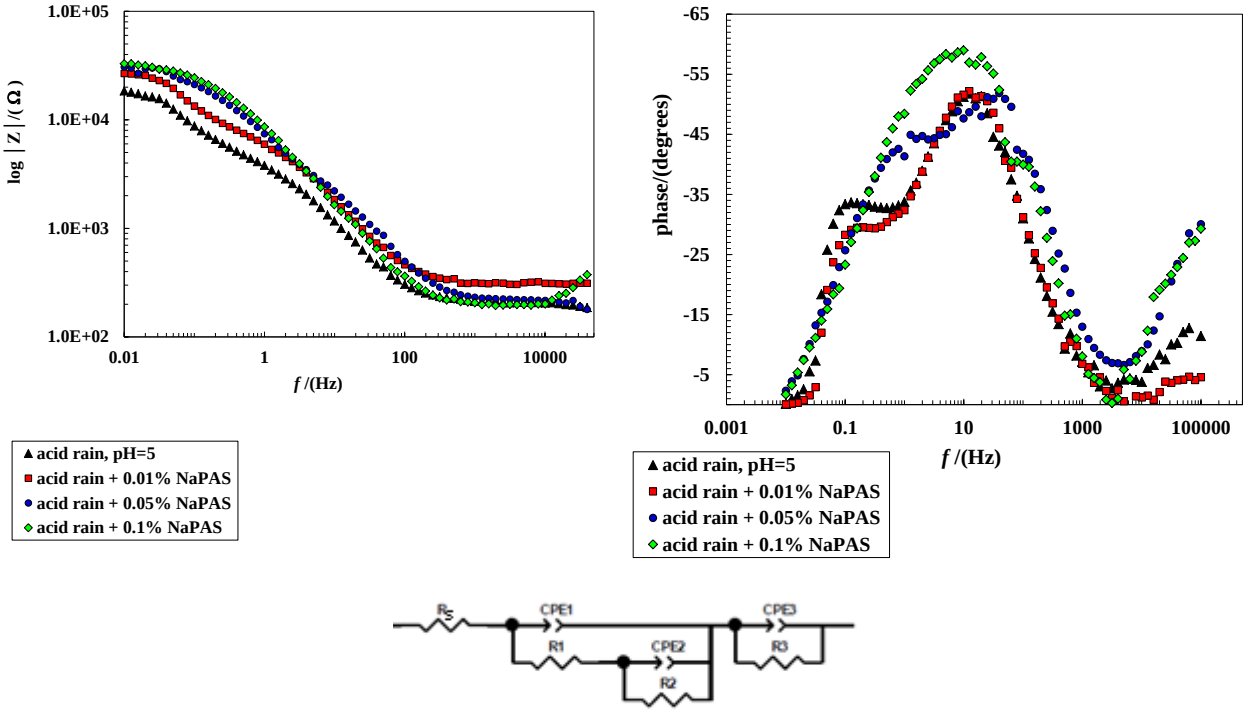


Figure 3: Bode plots and the electrochemical equivalent circuit used for simulating the impedance data for brass type Cu40Zn within the acid rain solution (pH 5) at 25 ºC, with and without addition of PE NaPAS.

corrosive media	R_1 (Ω cm^2)	n_1	C_1 (μF cm^{-2})	R_2 (Ωcm^2)	n_2	C_2 (μF cm^{-2})	R_3 (Ωcm^2)	n_3	C_3 (μF cm^{-2})
acid rain, pH =5 + x % NaPAS									
0.0	48.42	0.999	0.0551	2895.0	0.831	15.241	14091.0	0.633	89.826
0.01	50.72	0.998	0.0256	6801.0	0.809	12.813	18320.0	0.999	148.849
0.05	143.60	0.999	0.0209	3599.0	0.854	5.576	27850.0	0.718	30.012
0.10	72.24	0.999	0.8330	5157.0	0.956	0.594	29990.0	0.671	1.242

Table 2: Electrochemical impedance parameters for brass type Cu40Zn within the acid rain solution (pH = 5) at 25 ºC, with and without addition of PE NaPAS.

The image of the surface exposed to the inhibitor-free solution reveals that, the surface became damaged in absence of any type of inhibitors. The corrosion of the brass surface is serious, and the appearance of relatively large holes is observed (Fig. 4a). The reduction in the surface roughness in the presence of the PE NaPAS is attributed to the inhibition abilities of this compound (Fig. 4b).

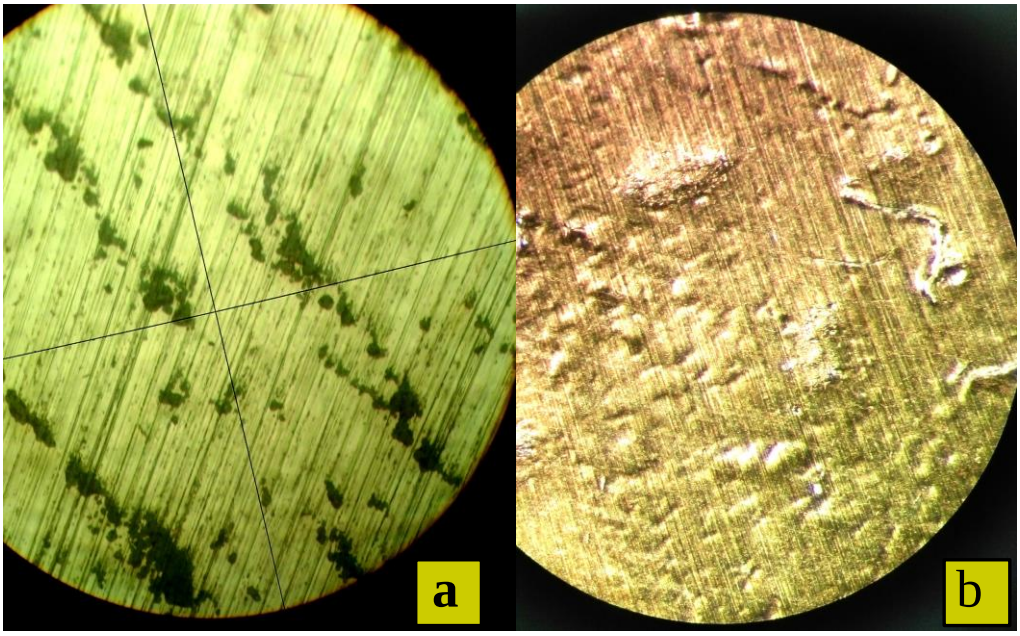


Figure 4: The Cu40Zn surface after attack during 24 h of immersion in a simulated urban rain (pH = 5) at 25 ºC a) without and b) with addition of 0.1% PE NaPAS (magnification 1000X).)

ATR–FTIR analysis

ATR-FTIR analysis was utilised to confirm the presence of some functional groups present in the formed adsorbed layer on the Cu40Zn surfaces which could act as active corrosion inhibitor. Figure 5 shows the ATR FTIR spectra of the protective film modified on the Cu40Zn surface (Fig.5) after 24 h exposure to the simulated urban rain (pH = 5) at 25 ºC with addition of 0.1% PE NaPAS.
Wavelengths at 2927 and 2868 cm^{-1} could be related to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the CH_2 and CH_3. Thus, there is clear evidence of the presence of aliphatic hydrocarbon chain in the film. A broad peak between 1070-1030 cm^{-1} and at 1390 cm^{-1} has been observed which are assigned to the S=O sulfoxide and sulfonate stretching. Several bands between wavelengths of 2200–2000 cm^{-1} could be related C-H bending vibration (aromatic compound) and

the same at wavelengths between 700 - 880 cm^{-1}. The intense band in the vicinity of 494 cm^{-1} is due to Zn-O vibration.

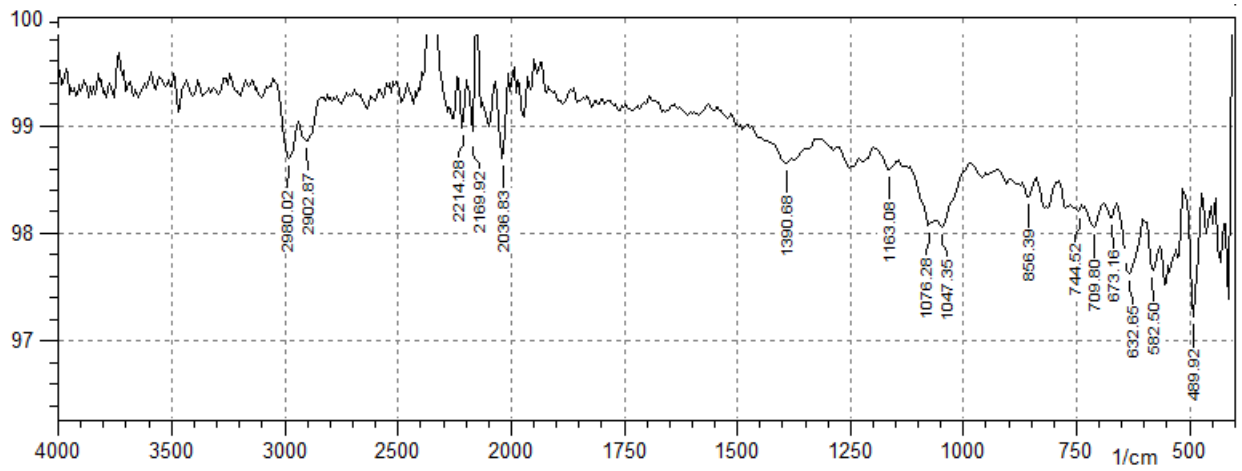


Figure 5: The ATR–FTIR spectra for Cu40Zn surface after 24 h of immersion within a simulated urban rain (pH = 5) at 25 ºC with addition of 0.1% PE NaPAS.

Conclusions:

- A comparison of the polarisation curves showed that, with respect to the blank, just a noticeable reduction of the cathodic current density was achieved. Therefore, it could be concluded that PE NaPAS acts as cathodic inhibitor.
- The image of the surface exposed to the inhibitor-free solution reveals that, the surface became damaged in absence of any type of inhibitors. The corrosion of the brass surface is serious, and the appearance of relatively large holes is observed. The reduction in the surface roughness in the presence of the PE NaPAS is attributed to the inhibition abilities of this compound.

Acknowledgement: *This work was financially supported by Slovenian Research Agency under research project "Solvation and ion specific effects in biological systems" (J1-4148) under research project " Physico-Chemical Processes on the Surface Layers and Application of Nanoparticles" (P2-0006).*

References

1. Kamburova, K., Milkova, V., Radeva, Ts.,Polyelectrolyte coatings on hematite nanoparticles impregnated with corrosion inhibitor benzotriazole, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 462, 237–243.
2. Marcela, U., Leiva, A., Espinoza-Beltrán, Francisco J., Briones, X., Saldías, C., Pino, M., Spontaneous Adsorption of Gold Nanoparticles by Polyelectrolyte Thin Films, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 12 , 8382-8390(9).
3. Takahashi, A.Kawaguchi, M.,Hayashi, K.,Kato, T., Ellipsometric Study of Adsorption of Polyelectrolyte onto a Metal Surface, *ACS Symposium Series*, 1984, 240, 39–52.
4. Andreeva, D.V., Skorb, E.V., Shchukin, D.G., Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2 (7), 1954–1962.
5. Faure,E. Halusiak,E., Farina,F., Giamblanco,N., Motte,C., Poelman,M., Archambeau,C., Van De Weerdt, C., Martial, J., Jérôme, C., Duwez, A.S., Detrembleur,C., Clay and DOPA Containing Polyelectrolyte Multilayer Film for Imparting Anticorrosion Properties to Galvanized Steel, *Langmuir*, **2012,** *28* (5), 2971-2978.
6. Fan, F., Zhou,C., Wang, X., Szpunar, J., Layer-by-Layer Assembly of a Self-Healing Anticorrosion Coating on Magnesium Alloys, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (49), 27271–27278.

7. Cao, Z., Gordiichuk, P.I., Loos, K., Sudhölter, E.J. R., de Smet, L.C. P. M., The effect of guanidinium functionalization on the structural properties and anion affinity of polyelectrolyte multilayers, *Soft Matter*.,**2016** *12*, 1496-1505.

Strukturiranje poliuretanskih nanokompozita za specijalne namene

Structuring of advanced polyurethane nanocomposites for special purposes

Tamara Erceg, Jelena Pavličević, Vladan Mićić*, Zoran Bjelović*,
Vojislav Aleksić*, Ivan Ristić, Jaroslava Budinski-Simendić

Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija
*Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, BiH

University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia
**University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, Republic of Srpska*

Rezime

Tehnološki razvoj iziskuje veliku potrebu za novim materijalima. Mnogi od intenzivno korišćenih materijala, kao što su metali, keramika ili plastika, ne mogu da ispune zahteve koje nameću nove primene. Zato se javila potreba za primenom hibridnih materijala koji se sastoje od dve faze pomešane na molekularnoj skali. Obično je jedna neorganske, a druga organske prirode. Dobijanje poliuretanskih (PU) kompozita na osnovu smola (polimernih mreža sa trajnim čvorovima i kratkim rastojanjem lanaca izmedju čvorova) se razlikuje od dobijanja elastomernih ili termoplastičnih PU materijala (TPU). U ovom radu sintetisani su TPU primenom 1,6-heksametilen-diizocijanata (HMDI), 1,4-butan diola, dva različita tipa polikarbonatnih diola i 1 mas% montmorilonita i bentonita, dvostepenim katalizovanim postupkom u tetrahidrofuranu. Prilikom sinteze variran je odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i iz produživača lanca (R=1 ili R=10). Temperatura prelaska u staklasto stanje (Tg), relaksacija mekih segmenata i topljenje tvrdih segmenata su određeni primenom modulovane diferencijalno skenirajuće kalorimetrije.

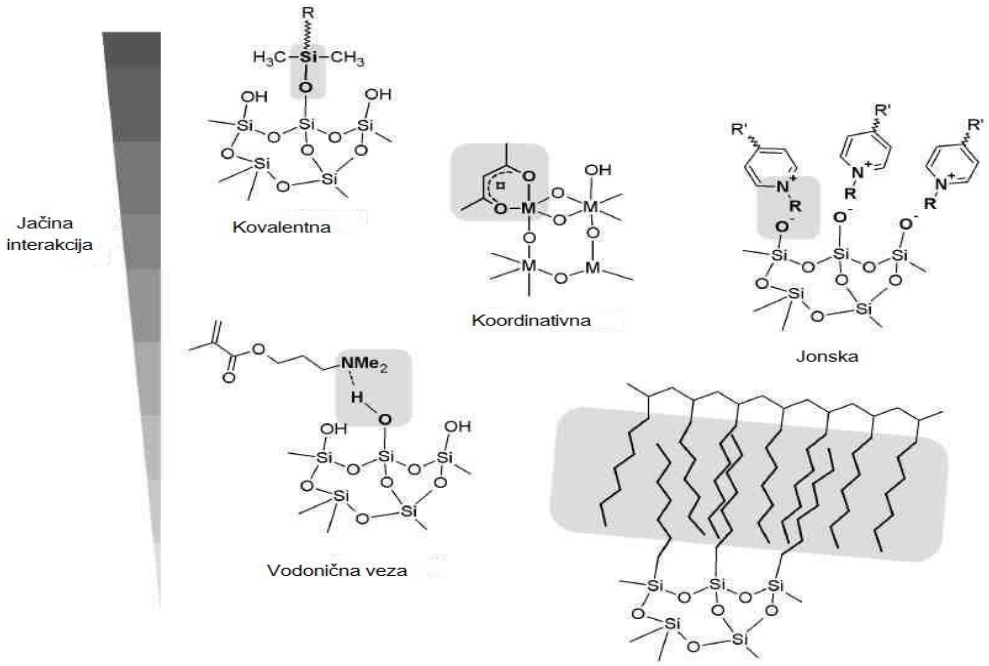
Abstract

Recent technological development generates an enormous demand for novel materials. Many of the well-established materials, such as metals, ceramics or plastics cannot fulfill all technological desires for the various new applications. Such situation has led to the development of hybrid materials which are consisting of two moieties blended on the molecular scale. Commonly, one of these compounds is inorganic and the other one organic in nature. Obtaining of polyurethane (PU) composites based on network with permanent cross-link points and short distances between them are differing from elastomer and thermoplastic PU materials (TPU). In this work TPU composites based on 1,6-hexamethylene-diisocyanate (HMDI), 1,4-buthan diol, two types of polycarbonate diols and 1 mass.% of organically modified montmorillonite and bentonite were obtained by the catalized two stage procedure in tetrahydrofuran. During the synthesis, the ratio of the hydroxyl groups from diol and the chain extender was varied (R =1 or R =10). The glass transition temperature (Tg), relaxation of soft segments and the melting of hard segments were determined using modulated differential scanning calorimetry.

Uvod – Struktura hibridnih materijala

Naučnici i inženjeri su rano shvatili da mešavina materijala može imati bolja svojstva od njenih sastavnih komponenti. Jedan od najuspešnijih primera takvih materijala jesu kompozitni materijali dobijeni inkorporiranjem osnovnog strukturnog materijala u drugu supstancu, koja predstavlja matricu. Najčešće, sistemi koji se inkorporiraju su u formi čestica, vlakana, lamela ili mreža. Većina rezultujućih materijala pokazuje poboljšana mehanička svojstva, a najpoznatiji primer predsatvljaju polimeri ojačani neorganskim vlaknima. Danas se ovaj koncept intenzivno primenjuje za dobijanje materijala sa izuzetnim mehaničkim svojstvima koji se koriste u konstrukciji vozila i svih tipova sportske opreme. Strukturni gradivni blokovi u ovim materijalima, koji su umetnuti u matricu,

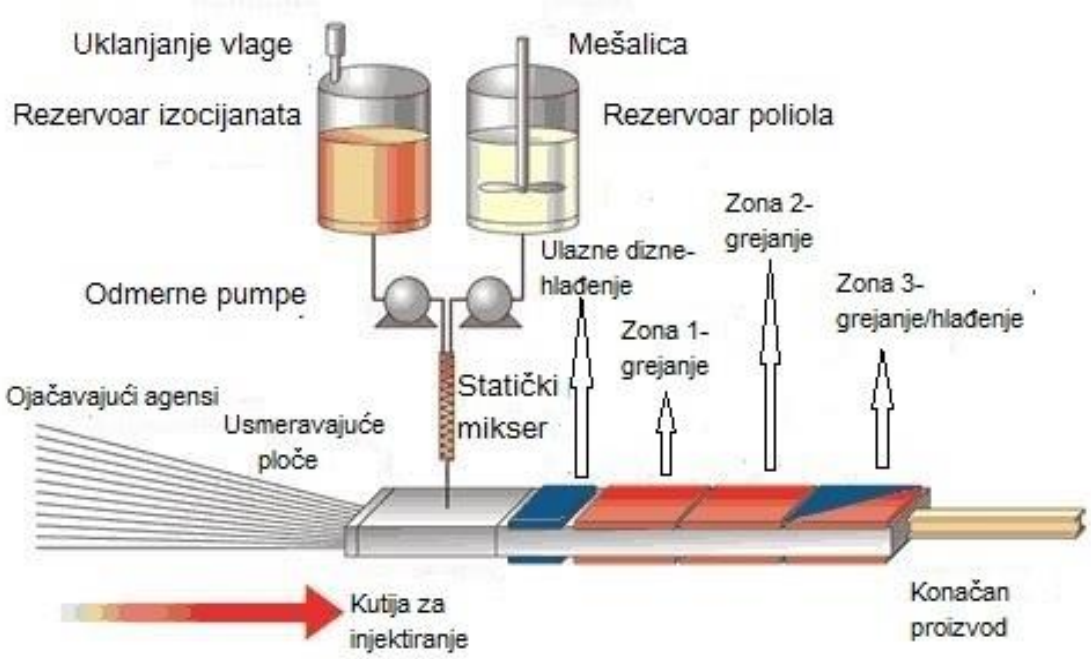
pretežno su neorganske prirode, širokog opsega veličina koje se kreću od mikrometarskih do milimetarskih, tako da je njihov heterogeni sastav često vidljiv golim okom. Ubrzo je postalo jasno da smanjenje veličine neorganske komponente do nivoa koji odgovara gradivnim jedinicama organske faze rezultuje većom homogenošću materijala, što omogućava dalje podešavanje svojstava materijala na molekularnoj i nano skali, stvarajući nove materijale, koji imaju svojstva između njihovih sastavnih komponenti ili pokazuju nova svojstva [1]. Hibridni materijali su materijali sastavljeni iz dve komponente pomešane na molekularnoj skali [2]. Ovi materijali nisu nastali u laboratorijskim uslovima vec u prirodi. Razlikuju se dve klase hibridnih materijala u pogledu jačine interakcija faza iz kojih se sastoje. Klasa I podrazumeva materijale kod kojih su interakcije između dve faze slabe – Van der Valsove sile, vodonične veze, elektrostatske interakcije. Klasa II se odnosi na hibridne materijale kod kojih postoje jake interakcije između sastavnih komponenti. Zbog postepene promene u jačini hemijskih interakcija postoji stalan prelaz između slabih i jakih interakcija [3] (slika 1).



Slika 1. *Interakcije koje su tipične za hibridne materijale i njihova relativana jačina.*

Poliuretanski kompoziti se proizvode kao materijali koji u svojoj strukturi imaju polimernu mrežu sa trajnim čvorovima i suštinski se razlikuje njihova proizvodnja od dobijanja elastomernih ili termoplasticnih poliuretanskih materijala (TPU). Kompoziti koji se proizvode od tih PU smola imaju superioriorna mehanicka svojstva, otpornost na udar i abraziju u poređenju sa kompozitima na osnovu nezasićenih poliestarskih ili vinil estarskih smola [4].

PUR kompoziti su atraktivniji usled boljih svojstava njihovog procesuiranja. Vreme umrežavanja je mnogo krace nego kod sprej postupka dobijanja poliestara. Iznosi oko 20 min u odnosu na 2 do 4 h kod nekih primena. Kod automobilskih delova postupak traje 30 s nasuprot 2 do 10 min kod postupaka za dobijanje poliestara i vinil estara. Na slici 2 je prikazana oprema za dobijanje PU kompozitnih materijala pultruzijom koja mora da sadrži uređaj za odmeravanje komponenti i zatvoreni sistem za injektiranje. Na slici 3 su prikazani stubovi od poliuretanskih kompozita koji su mnogo lakši od čeličnih i jednostavniji za podizanje i transport. Takođe su neprovodni i otporni na rđu.

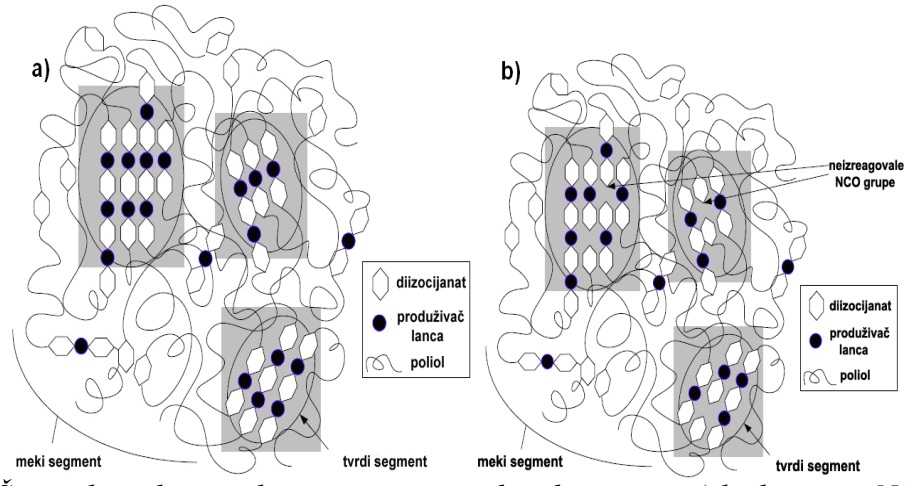


Slika 2. *Oprema za pultruziju poliuretanskih kompozitnih materijala koja mora da sadrži uredjaj za odmeravanje komponenti i zatvoreni sistem za injektiranje.*

Slika 3. *Stubovi napravljeni od poliuretanskih kompozitnih materijala.*

Morfologija segmentiranih poliuretanskih materijala je uslovljena razdvajanjem faza mekih i tvrdih segmenata. Termoplastični elastomeri kod kojih dolazi do faznog razdvajanja pojavom kristalizacije imaju morfologiju koja se sastoji od meke faze u kojoj su dispergovane kristalne lamele. Lamele su izgrađene od tvrdih segmenata koji kristališu i na slici su predstavljeni kao faza B. Deo od tvrdih segmenata koji ne kristališe se mešaju sa amorfnim segmentima. Ovo nepotpuno fazno razdvajanje dovodi do povećanja temperature prelaska u staklasto stanje mekog segmenta, Tg. Lamele su dispergovane u mekoj fazi koja ima nisku Tg. Ove kristalne oblasti se ponašaju kao čvorovi fizičkog umreženja koji obezbeđuju poliuretanskom materijalu postojanost oblika i otpornost na rastvaranje. Meki segmenti niske Tg obrazuju neprekidnu fazu i daju elastomeru savitljivost na niskim temperaturama. Temperatura prelaska u staklasto stanje meke faze zavisi od Tg mekih segmenata, dužine segmenata između čvorova fizičkog umreženja i količine dispergovanih tvrdih segmenata.

Između prelaska u staklasto stanje i prelaska u stanje rastopa, segmentirani PU ispoljavaju elastično ponašanje[5]. Da bi se dobio širok plato gumolike elastičnosti temperatura prelaska u stanje rastopa tvrde faze bude visoka Na slici 4 je dat šematski prikaz strukture segmentiranih PU i u slučaju kada su sve NCO grupe izreagovale u slučaju nepotpune konverzije kada su neizreagovane NCO grupe zarobljene unutar segmenata.



Slika 4. *Šematski prikaz strukture segmentiranih poliuretana, a) kada su sve NCO grupe izreagovale b) kada su neizreagovane NCO grupe zarobljene unutar segmenata.*

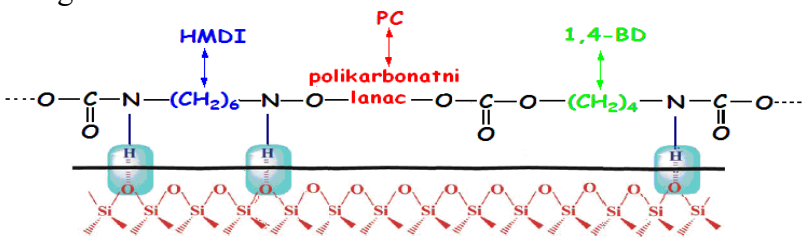
Dodavanje 1-5 mas.% glina sa slojevitom strukturom u PU matricu doprinosi znatnom poboljšanju dinamičko-mehanickih i toplotnih svojstava usled usled velikog odnosa nano dimenzija i distribucije faza kao i sinergizma izmedju polimerne matrice i slojevitih silikata [6].

Eksperimentalni deo

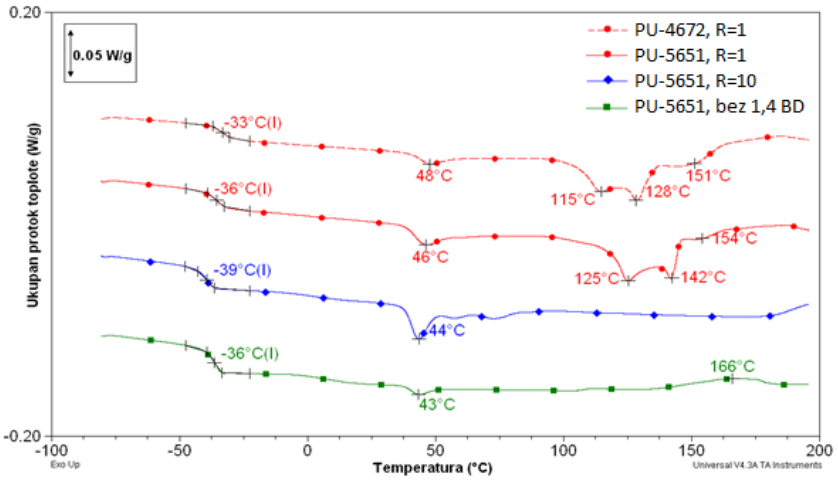
Alifatski polikarbonatni dioli oznake proizvođača T561 i T4672 (isti i različit broj pentanskih i heksanskih grupa u strukturi lanca), molekulske mase oko 1000 daltona dobijeni su od Asahi Kasei korporacije. Heksametilen-diizocijanat (HMDI), 1,4-butan diol (BD) i katalizator, dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL) isporučeni su od proizvođača Fluka. U prvom koraku se tetrahidrofuran dodaje diolu, zatim katalizator dibutil dilaurat i nakon toga HMDI i produživač lanca. Takav reakcioni sistem se razliva na polipropilensku ploču, pri čemu se formira film uz pomoć lenjira (debljine oko 500 μm) i ostavi se 24h na sobnoj temperaturi kako bi rastvarač ispario. Procedura za pripremu nanokompozita je slična, ali se pre prvog koraka punilo disperguje u smeši rastvarača i diola, uz mešanje u trajanju od 48h. Kao punilo korišćene su organski modifikovane nano čestice montmorilonita i bentonita u udelu 1 mas%. Modulovani diferencijalno skenirajući kalorimetar (MDSC, Q1000 TA Instruments) je korišćen za određivanje temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, oblasti omekšavanja mekih i topljenja tvrdih segmenata u materijalu, u opsegu od –80 do 200 ºC u atmosferi azota. Period modulacije je iznosio 40 s, a temperaturna amplituda modulacije je bila ±0,5 ºC.

Rezultati i diskusija

Na slici 5 je prikazana struktura PU nanokompozita na osnovu polikarbonatnog diola, HMDI i nano čestica modifikovanih glina. Primenom MDSC metode ispitivana su toplotna svojstva segmentiranih nemodifikovanih i modifikovanih poliuretanskih elastomera. Na slici 6 prikazane su tipične MDSC krive ukupnog protoka toplote elastomera bez dodatka nano čestica, koji sadrže različite udele tvrdih segmenata.

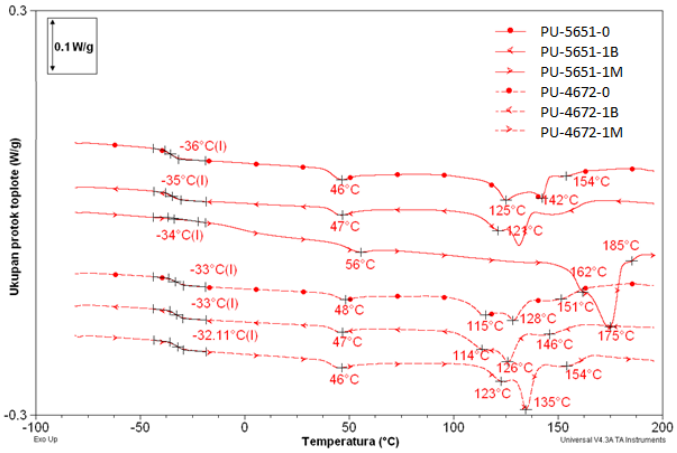


Slika 5. *Šematski prikaz nastajanja vodoničnih mostova kod poliuretanskih kompozita na osnovu polikarbonatnog diola, HMDI i nanočestica modifikovanog montmorilonita.*



Slika 6. *MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere na osnovu dva tipa polikarbonatnog diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata.*

Na slici 6 za uzorke PU čija struktura ne sadrži puno kristalnih oblasti (R =1, segmenata je manji od 50%), mogu se uočiti tri tipična prelaza na MDSC krivama: oblast prelaska u staklasto stanje mekih segmenata se nalazi između –40 i –20°C, endotermni pik u opsegu od 35 do 60°C i tri visokotemperaturna endotermna pika u oblasti od 90 do 160 °C. Tg mekih segmenata iznosi oko – 34 ± 3°C. Neznatan uticaj udela tvrdih segmenata i razlike u strukturi lanca diola oznaka T5651 i T4671 na Tg je u skladu sa očekivanjima, jer ova vrednost zavisi isključivo od molske mase mekih segmenata, koja za obe vrste polikarbonatne diolne komponente iznosi oko 1000. Endotermni efekat u opsegu od 35 do 60°C potiče od relaksacije mekih segmenata. Postojanje visokotemperaturnih endotermih pikova u opsegu iznad 100°C je povezano sa procesom topljenja tvrdih segmenata i početkom nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja. MDSC metoda je primenjena i za ispitivanje uticaja dodatka organski modifikovanih čestica glina na toplotna svojstva PU nanokompozita (slika 7).



Slika 7. *MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature pripremljenih poliuretanskih nanokompozita na osnovu dve vrste polikarbonatnog diola i HMDI.*

Na osnovu slike 7 može se zaključiti da dodatak nano čestica ne utiče značajno na promenu Tg vrednosti mekih segmenata, ali utiče na pomeranje temperature topljenja tvrdih segmenata koje je prouzrokovano smanjenjem uređenosti kristalnih oblasti. Posmatranjem procesa omekšavanja mekih segmenata PU hibridnih materijala, može se ustanoviti da dodatak organski modifikovanih nano čestica ne utiče na temperaturu i entalpiju endotermnog pika, čije poreklo se objašnjava relaksacijom lanaca polikarbonatnih diola.

Zaključak

Kompozitni materijali dobijeni inkorporiranjem neorganskih čestica u matricu na bazi poliuretanskih mreža imaju poboljšana mehanička svojstva, kraće vreme umrežavanja i bolja svojstva procesuiranja u poređenju sa kompozitima na bazi poliestarskih i vinil estarskih smola. Kod segmentiranih poliuretana čvorovi mreže su fizičke prirode, nastali kao posledica agregacije tvrdih segmenata. Rezultati ispitivanja toplotnih svojstava ovih materijala pokazali su da vrednost njihove Tg zavisi gotovo isključivo od molekulske mase mekih segmenata koji su sastavljeni od polikarbonatnih diola, dok je pojava visokotemperaturnih endotermnih pikova vezana za nestajanje fizičkih čvorova. Dodatak nano čestica montmorilonita i bentonita ne utiče značajno na vrednost Tg mekih segmenata, ali utiče na pomeranje temperature topljenja tvrdih segmenata, usled smanjenja uređenosti kristalnih oblasti.

***Zahvalnica**: Ovaj rad je deo projekata „Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora“ (br. III 45022) finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

Literatura

1. Kickelbick, G., Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
2. Lafranche, E., Krawczak, P., Ciolczyk, J.P., Maugey, P., Injection Moulding of Long Glass Fiber Rainforced Polyamide 66: Processing Condition/Microstructure/Flexurale Properties Relationship, *Advances in Polymer Technology*, 2005, 24, 114-131.
3. Judenstein, P., Sanches, C., Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinarity, *Journal of Materials Chemistry* 1996, 6, 511-525.
4. Joshi, R.R., Cheloas, E.H., Varas, L.L., Pultruding with Polyurethane Composites, Proceedings of Composites 1999-CFA, (Composites Fabricators Association), October, 1999.
5. Eceiza, A., Larranaga, M., De la Caba, K., Kortaberria, G., Marieta, C., Corcuera, M.A., Structure–Property Relationships of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108, 3092–3103.
6. Pavličević, J., Budinski-Simendić, Szecsenyi Meszaros, K., Lazić, N., Špirkova, M., Strachota, A., Termička stabilnost segmentiranih poliuretanskih elastomera ojačanih česticama gline, *Hemijska industrija*, 63, 2009, 621-628.

Impedance spectroscopy and dielectric thermal analysis for polymer characterization

Aleksandra Porjazoska Kujundziski, Dragica Chamovska, Toma Grchev*

Faculty of Engineering, International Balkan University, Skopje, Republic of Macedonia
**Faculty of Technology and Metallurgy, Sts. Cyril & Methodius University, Skopje, Republic of Macedonia*

Polymers belong to the group of dielectric materials which under the influence of an electric field indicate the occurrence of different phenomena such distortion and polarization of molecules. Dielectric constant and dielectric losses considered as indicators of the dielectric properties depend on the chemical composition and structure of the polymer, the temperature, the frequency and the voltage of the applied AC electrical field. The link among dielectric properties and structure of the polymers gives the opportunity of techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (IS) and dielectric thermal analysis (DETA) to be used as study techniques for polymer structure and structure changes. In addition to the applications of IS and / or DETA in tracing the electrochemical characteristics of anticorrosion coatings, semiconductors, batteries, it can be also give valuable information about dielectric properties and at the same time the structure and structural changes of polymer systems. Thus, an attempt was made to identify the possible application of these two methods (IS and DETA) in recognition of structural changes during polymer degradation.

Introduction

Impedance spectroscopy is considered as a very popular and powerful method for characterization of electrical properties of materials and their interfaces with conducting electrodes, studying the dynamic of charges in the bulk and / or interfaces of solid and liquid electrolytes: ionic conductors, semiconductors, electron-ionic conductors and insulators (dielectrics) [1, 2].

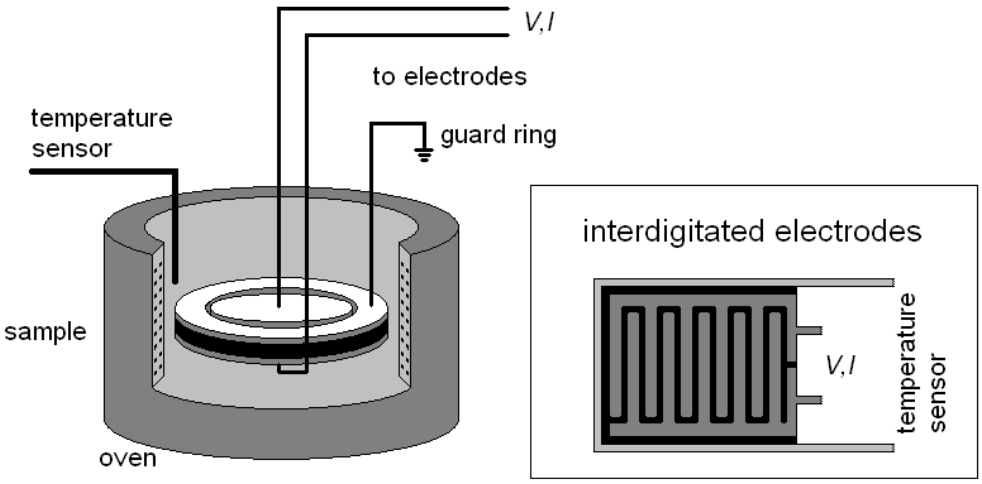


Figure 1. Scheme of experimental cell [3]

A known electrical signal (potential or current) applied to the experimental cell, consisting of electrodes (which might be solid or liquid metal electrodes) and materials (amorphous, semi-crystalline or crystalline), results in appropriate response. The electrical signal applied could be direct (*dc*) or alternating current (*ac*) [1,2].

In polymer characterization, the cell is usually consisting of two parallel metal electrodes and the studied sample in the middle, Fig. 1. The basic component of the electrical response in the case is

an impedance of a capacitor (capacitive reactance). The parameters resulting from IS analyses could be distinguished into two groups [1, 2]:

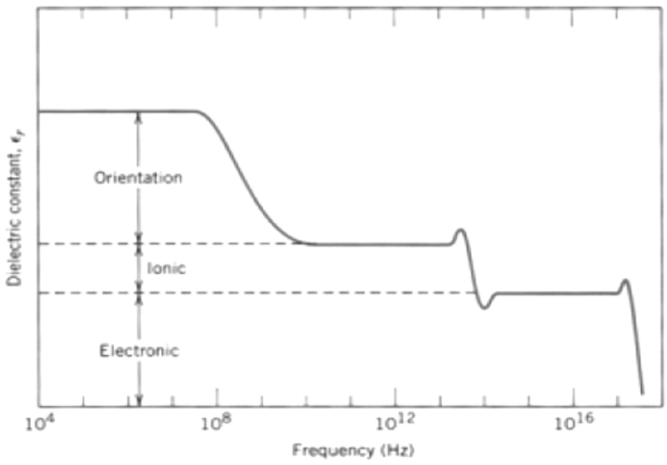
- Those related to the material itself – conductivity, dielectric constant, the mobility of the charged particle, the equilibrium concentration of charged particles, as well as the speed of generation and recombination of such species, and
- Those associated to the electrode / material interface – kinetics constants of adsorption and chemical reactions, interface capacity, and coefficient of diffusion of neutral species on the electrode itself.

Regarding the dielectric thermal analysis (DETA) the parameter which is measured is capacitance, so that the relationship of between the capacitance of a dielectric, C, and the capacitance of empty cell (without material between the electrodes), C_0, gives the dielectric constant, ε.

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}$$

Different forms of polarization, Fig. 2, depending on the type of particles participating in the process, might be possible: deformation polarization, polarization as the effect of polarization of dielectric under heat and relaxation polarization. In general the deformation polarization is electronic in nature that occurs as a result of the shift of electron shells in respect of heavy cores in the atoms, and the time for its accomplishment is in the range 10^{-11} - 10^{-15} s.

Besides this type of polymerization, so called atomic (ionic) polarization takes place as well, which is achieved in 10^{-11} to 10^{-14} s. Regarding the relaxation polarization, two types of polarizations are possible, dipole (orientation polarization) or ionic polarization. The low-frequency orientation polarization generally controls the dielectric properties of material [3-5].



Electronic polarization (~10^{15} Hz) – visible
Ionic polarization (~10^{12} Hz) – infrared
Orientation polarization (~10^3 to ~10^{12} Hz) – low frequency to subinfrared

Figure 2. Types of polarization [5]

The time necessary for establishment and/or dissipation of any type of polarization is known as relaxation time and depends on polymer structure and the temperature. The kinetics of dipole (orientation) polarization in polymers is determined by the time of relaxation required for a dipole orientation by the application of the external electric field [5].

Total polarization and at the same time the dielectric constant depends on frequency of electrical field changes and the temperature. When the changes in the temperature or frequency didn't lead to a polarization, part of the energy is lost, resulting in so called dielectric dispersion [3-5].

Dielectric constant is a complex quantity consisted of two components: dielectric permittivity, ε', and dielectric loss, ε''. Therefore, applied temperatures and frequencies should be in the range of the active dipole polarization. So, the typical frequencies in the case of polymer characterization vary between 20 Hz and 100 kHz [3-5].
The dipole groups of the same kind existing in polymers might not be relaxed at the same time due to the chains arrangement in the amorphous polymers, the random distribution of the free volume or changes caused by changes in the structure of polymer coils. These phenomena allow registration of structural changes in macromolecular chains [3-5].
In this paper an attempt was made to demonstrate the possibility of application of impedance spectroscopy and dielectric thermal analyses in the characterization of poly(lactide-*co*-glycolide films) and changes in their structures triggered by their degradation.

Experimental

The polymer used in the analyses was a commercial poly(lactide-*co*-glycolide) (PLGA) 50/50 (w/w), purchased from Polysciences. Solvent casting technique (with chloroform as solvent) was used for preparation of polymer films (with the thickness between 120 –130 μm). Molecular weights of PLGA, M_n = 13800 g mol^{-1}, M_w = 28700 g mol^{-1} and polydispersity index of 2.07 were determined by gel permeation chromatography (GPC).
The degradation of polymer films were performed in a vacuum oven at 37 °C for different time.
The measurements by impedance spectroscopy (IS) were done in the frequency range from 100 kHz to 10 mHz and the a.c. signal of 10 mV. The IS equipment was comprised of a potentiostat (rise time 0.3 μs), a function generator and a frequency response analyzer (Voltech, TF 2000).
The dielectric properties were measured on Polymer Laboratories – DETA equipped with a parallel plate capacitance cell, from room temperature to 180 °C, with heating rates of 2, 5 and 15 °C/min, at 1 kHz, applying 200 mV *ac* signal.

Results and discussion

Typical log Z / log f and $-\theta$ / log f (Bode diagrams) of poly(lactide-*co*-glycolide) (PLGA), before and after degradation, presented in Figs. 3 and 4. A dominant capacity component in the impedance was indicated by the linear part of the curves in Fig.3, and almost constant values of phase angle, -θ, Fig. 4. The dominant ohmic component in the impedance is specified by the plateau in the log Z – log f diagrams [6]. Quantities such as capacity, dielectric permittivity, dielectric loss and electric resistivity, could be calculated by the following equations [3-6]:

$$C' = [\sin\theta / (|Z|2\pi f)] \cdot 10^{12}$$

$$C'' = [\cos\theta / (|Z|2\pi f)] \cdot 10^{12}$$

$$\varepsilon' = 11.3 \times L \times C'/A$$

$$\varepsilon'' = 11.3 \times L \times C''/A$$

$$\text{tg}\,\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$$

$$\rho = R/L = |Z|_{\omega\to 0}/L$$

where C' and C'' are the real and imaginary parts of the capacitance (pF), θ is the phase angle (degree), Z is the impedance resistance (ohm cm^2), f is the frequency (Hz), ε' and ε'' are the real and imaginary parts of the permittivity, A is the electrode surface (cm^2), tg δ is the loss tangent, R (ohm cm^2) and ρ (ohm cm), are resistance and the resistivity, respectively and L is the film thickness (cm).
As the time of degradation increases it was noticed the decrease of the impedance Z, Fig. 3, and thus an increase of the conductivity. As a result of degradation process and a decrease of molecular

weights of polymer, the lower relaxation times occurred in the aged samples, and dielectric losses start to appear at higher frequencies, Figs. 5 and 6 [6].

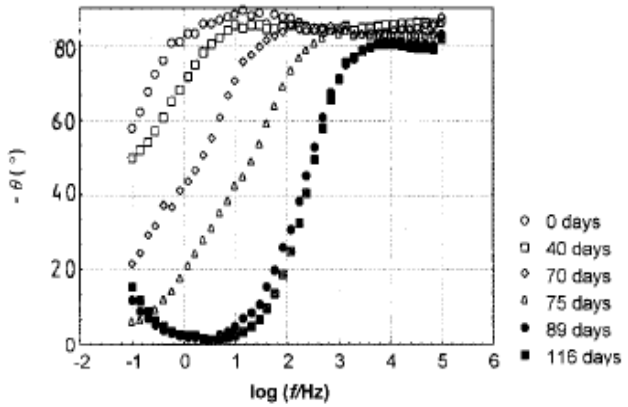


Figure 3. log Z / log f (Bode) diagram for PLLGA, at 37 ºC, of the degraded samples [6]

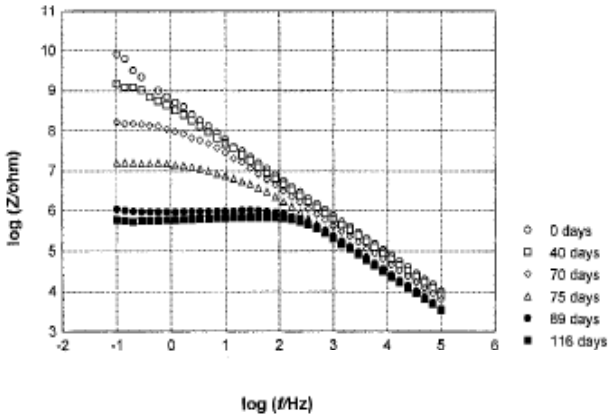


Figure 4. –θ / log f dependences for PLLGA, at 37 ºC, of the degraded samples [6]

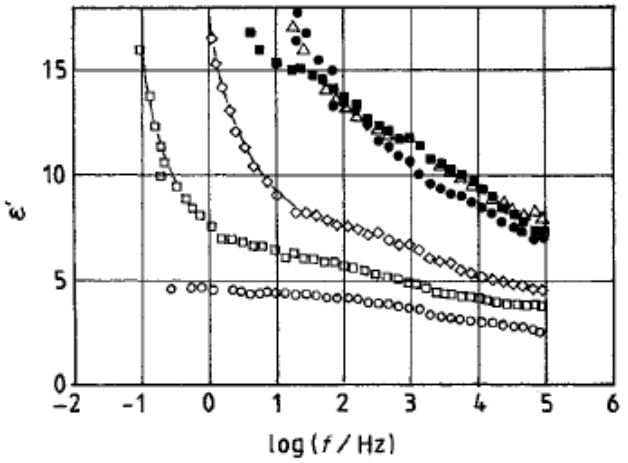


Figure 5. ε' – log f dependences of PLLGA samples at 37 ºC, degraded at (37 ºC) for 0, 40, 70, 75, 80 and 116 days [6]

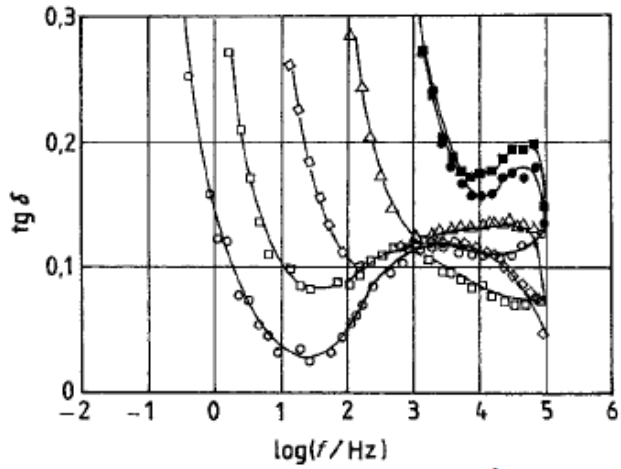


Figure 6. tg δ – log f dependences of PLLGA samples at 37 ºC, degraded at (37 ºC) for 0, 40, 70, 75, 80 and 116 days [6]

Unlike impedance spectroscopy, in the case of the dielectric thermal analysis (DETA), the capacity, C_p, and dielectric losses represented as D are directly measured (tg δ = tg (90 · D)). It was shown [6, 7] that the curves of dielectric losses, tg δ, and temperature, T, are valuable in the determination of characteristic transition temperatures typical for macromolecules. The glass transition temperature (T_g = 40 ºC) of PLGA sample determined by DETA spectra, corresponded to that value measured by differential scanning calorimetry (DSC) [6] (the graph not presented here).

Higher values of $\varepsilon' - \varepsilon''$, Fig. 7, with the time of degradation is considered to be a result of decreased molecular weight of polymer chains.

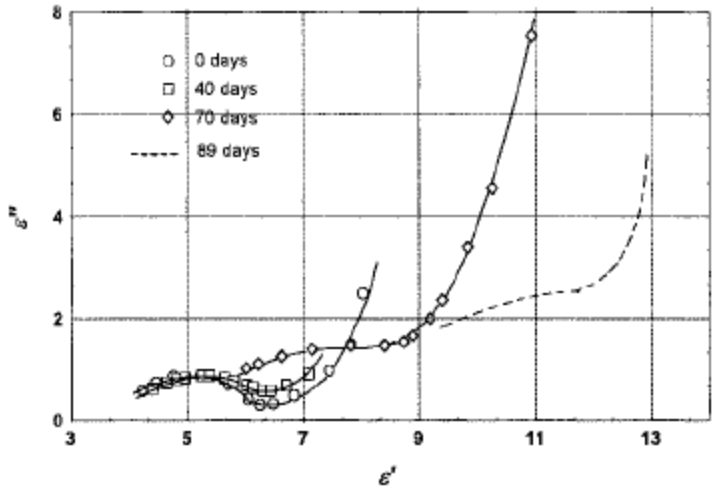


Figure 7. ε' – ε″ dependences of PLLGA samples after 0, 40, 70 and 89 days of degradation [6].

Conclusion

These results accompanied with outcomes associated to the other application areas of IS and DETA, such as determination of dielectric properties of conventional packaging materials exposed to certain conditions, and also the properties of nanocomposite materials with degradable matrix, designated the opportunity of contribution of these techniques in the mapping of structure and structural changes in polymer materials.

References

1. Barsoukov, E., Macdonald, J.R., Eds. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
2. Rettter U., Lohse H., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Ed. Scholz F., Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications, 2nd, Revised and Extended Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 159-179.
3. Price D.M.; Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, P. J. Haines, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, pp. 94-128.
4. Vassilikou-Dova, A., Kalogeras, I.M., *Dielectric Analysis (DEA)*, In: Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications Editor(s): J.D. Menczel, R. B. Prime, John Wiley & Sons, Inc, 2009, pp. 497-613.
5. Blythe, A., Bloor, D., *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005, pp.27-110.
6. Porjazoska, A., Grcev, T., Cvetkovska, M., Yilmaz, O. K., Baysal, B.M., Thermal aging of poly(D,L-lactide-co-glycolide) films followed by impedance spectroscopy and dielectric thermal analyses, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 2002, 21, 199-206.
7. Karal-Yilmaz, O., Tasevska, S., Grchev, T., Cvetkovska, M., Baysal, B. M., Thermal, mechanical, electrical and morphological characterizations studies of poly(vinyl chloride) blends with various polyitaconates and block copolymers of polyitaconates/poly(dimethyl siloxane), *Macromol. Chem. Phys.*,202, 2001, 388–394.

Sinteza polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina

The synthesis of polymer materials based on renewable resorces

Dejan Kojić, Radmila Radičević*, Tamara Erceg*, Milovan Jotanović**, Vesna Teofilović*, Ljiljana Tanasić***, Nevena Vukić*

Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment, Tehnički fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, B&H
*Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija
**Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, B&H
***Visoka poljoprivredna škola strukovnih tudija, Šabac, Srbija

University of Business Engineering and Management, Faculty of Engineering, Banja Luka, Republic of Srpska, B&H
**University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia*
***University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, Republic of Srpska, B&H*
****Agricultural High School of Professional Studies, Šabac, Serbia*

Rezime

Potreba za oslobađanjem industrije polimernih materijala od vezanosti za sirovine, čiji depoi se sve više prazne, dovela je do intenzivnog razmatranja primene obnovljivih alternativa. Korišćenje obnovljivih sirovina za dobijanje polimera, kao što je biomasa, ima i ekonomske i ekološke pogodnosti. Biorazgradivost je svojstvo polimera koji poseduju hidrolizabilne veze poput anhidridnih i estarskih. U ovom radu rzazvijen je postupak mikrotalasnog dobijanja biorazgradivog razgranatog poliestra poliola na osnovu obnovljivog monomera L-laktida i ricinusovog ulja kao inicijatora, uz primenu katalizatora kalaj(II)2-etil-heksanoata. Prosečne molekulske mase dobijenih razgranatih polimera su određivane GPC metodom.

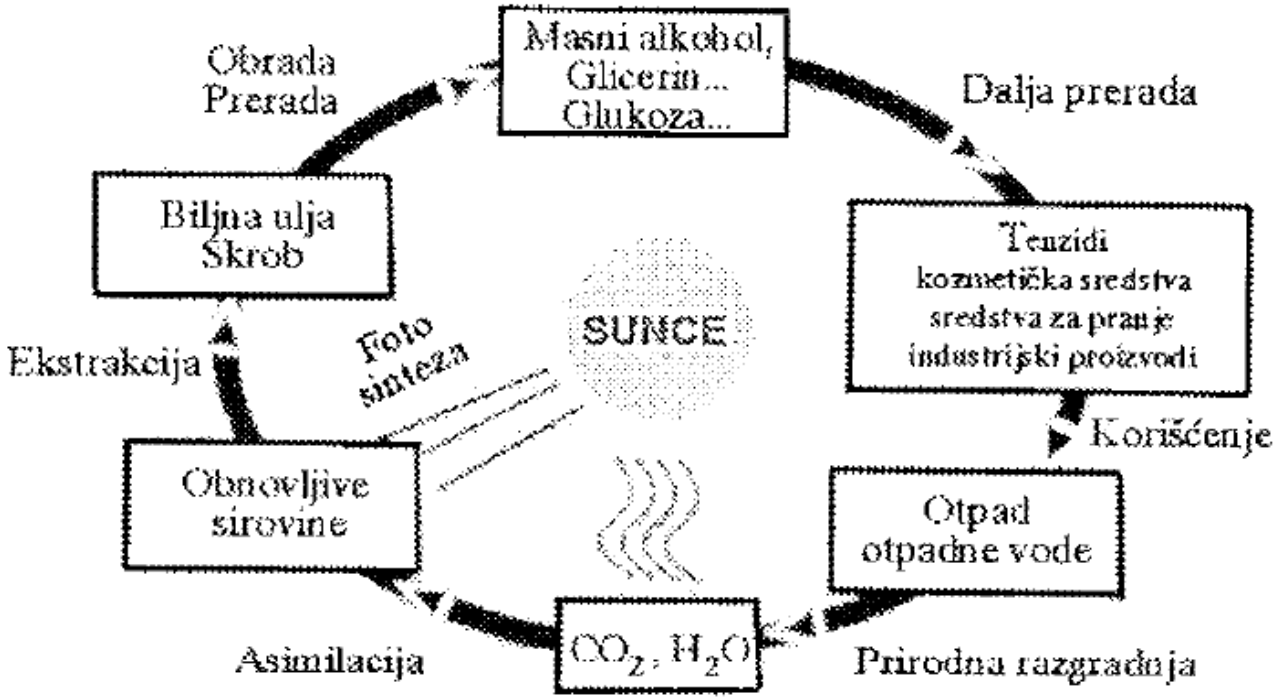
Abstract

The necessity of releasing the polymeric materials industry from its dependence on depleting resources represents a major concern, pushing in the search for industrially applicable renewable alternative. Using renewable feedstocks, such as biomass, for the fabrication of new polymers can have both environmental and economic benefits. For biodegradability, most polymers include hydrolyzable linkages such as anhydrides or esters. To design biodegradable branched polyester polyols based on renewable resources monomer L-lactide and the castor oil as an initiator the microwave procedure in a bulk using tin(II)2-ethylhexanoate as a catalyst was developed in this work. Average molecular masses of sythesized branched polymers are obtained by GPC method.

Uvod

Briga oko zaštite prirode i očuvanja prirodnih resursa je stimulisala interesovanje za polimere koji se dobijaju iz obnovljivih sirovina. Oni imaju ekološku pogodnost jer mogu da se prirodno razgrade u organska jedinjenja, ne oslobađajući pritom nikakve toksične materije. Biorazgradivost je samo jedan od parametara koji utiče na prihvatljivost polimera dobijenih od sirovina iz prirode. Održivost, obnovljivost, eko-efikasnost i principi "zelene hemije" su koncepti koji podstiču razvoj procesa kod kojih se minimalno koriste i oslobađaju škodljive supstance i predstavljaju smernice u razvoju polimernih materijala. Osnovne obnovljive biljne sirovine koje se koriste za proizvodnju biorazgradivih polimernih materijala i aditiva za polimerne materijale su: drvo (celuloza, hemiceluloza i lignin), vlaknaste biljke, skrob, šećeri i biljna ulja i masti. Neke od ovih obnovljivih sirovina biljnog porekla su niskomolekularne supstance, a neke od njih su makromolekulska jedinjenja – prirodni polimeri. Niskomolekulske biljne sirovine se nakon prešišćavanja i

modifikacije mogu koristiti direktno kao aditivi, kao monomeri ili komonomeri za sintezu makromolekulskih supstanci ili kao dio hranjive podloge za biosintezu polimera. Za razliku od niskomolekulskih biljnih sirovina, makromolekulske supstance se mogu, uz dodatak odgovarajućih aditiva ili hemijske modifikacije, direktno koristiti kao polimerni materijali. U ovom kontekstu biljna ulja nude brojne prednosti, koje nisu vezane samo za njihovu obnovljivost. Široka dostupnost i relativno niske cene čine ih industrijski atraktivnim. Takođe, primenom različitih hemijskih postupaka na njih, može se dobiti širok dijapazon polimera i monomera. Najvažnije od svega jeste sintetički potencijal obnovljivih sirovina koji zahteva samo nekoliko manjih reakcionih postupaka kako bi se dobili monomeri pogodni za različite primene. Mnogi sintetski postupci su primenjivani, ali novije metode proizvodnje su usmerene na direktne katalitičke transformacije u cilju postizanja održivog dobijanja polimernih materijala iz obnovljivih izvora [1]. U ovom radu dat je pregled poslednjih napredaka u sintezi, svojstvima i primeni termoumrežavajućih materijala dobijenih iz obnovljivih izvora. Činjenica da se proizvodi na bazi obnovljivih sirovina potpuno uključuju u kružni tok materije u prirodi je i njihova osnovna prednost u odnosu na najveći deo sintetskih proizvoda na bazi nafte, što je prikazano na slici 1 [2].

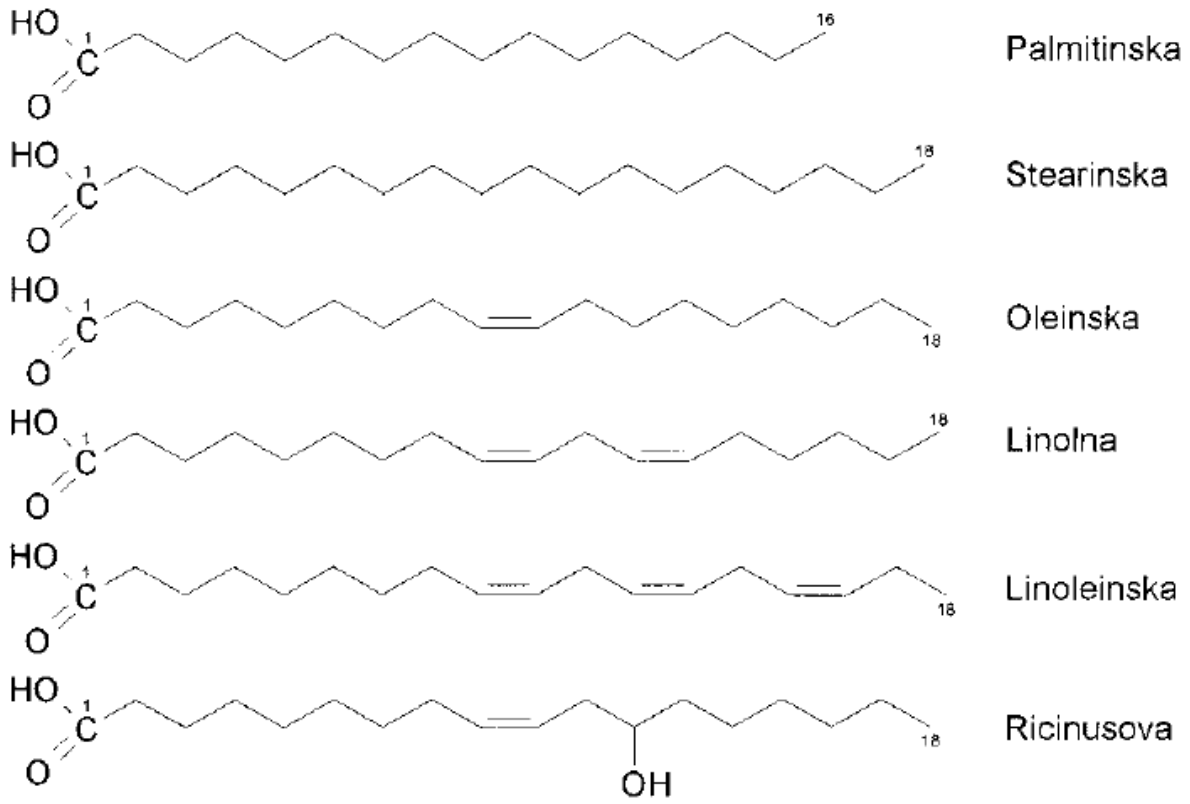


Slika 1. *Obnovljive sirovine i proizvodi od obnovljivih sirovina biljnog porekla kao deo zatvorenog kružnog toka materije u prirodi.*

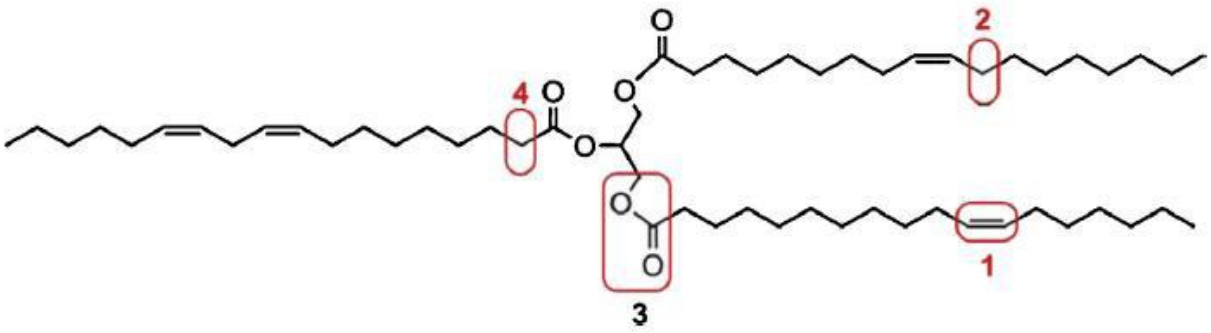
Različita biljna ulja sadrže različit sastav masnih kiselina (slika 2), u zavisnosti od vrste biljke i uslova uzgoja. Postupak dobijanja poliuretana teško može konkurisati odgovarajućim petrohemijskim postupcima, pa je razvijen postupak direktnog hidroksietilovanja biljnih ulja sa nezasićenim masnim kiselinama i njegovog prevođenja u dogolančlane poliole pogodne za proizvodnju poliuretanskih matrijala [3].

Na slici 3 su prikazana potencijalno reaktivna mesta za direktnu polimerizaciju triglicerida ili za hemijsku modifikaciju pretvaranja u monomere. Interna S=S dvostruka veza se može direktno polimerizovati preko slobodnih radikala ili katjonskim mehanizmom. Zasićena ulja sadrže prvenstveno palmitinsku i stearinsku kiselinu, dok nezasićena biljna ulja (ricinusovo, sojino,

suncokretovo, ulje uljane repice) sadrže različite nezasićene kiseline. Na slici 4 je dat prikaz postupka direktne sinteze poliola iz biljnih ulja.



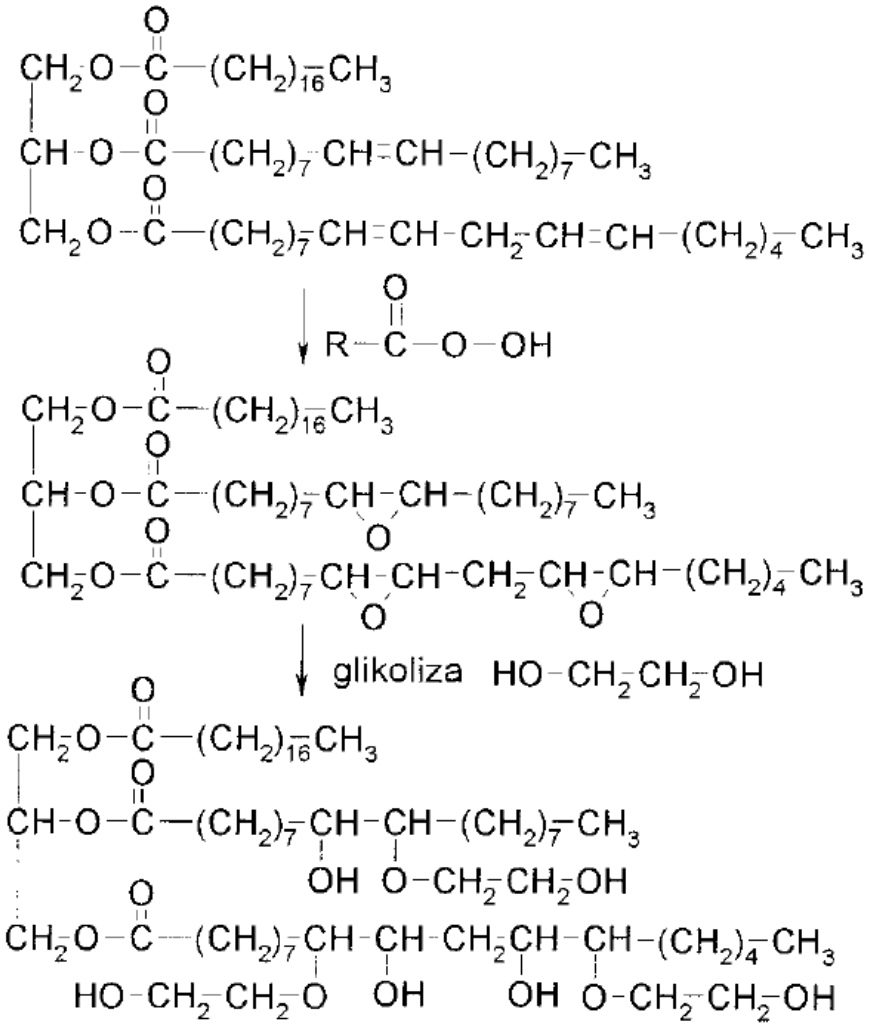
Slika 2. *Struktura masnih kiselina koje su najčešće zastupljene u molekulama triglicerida.*



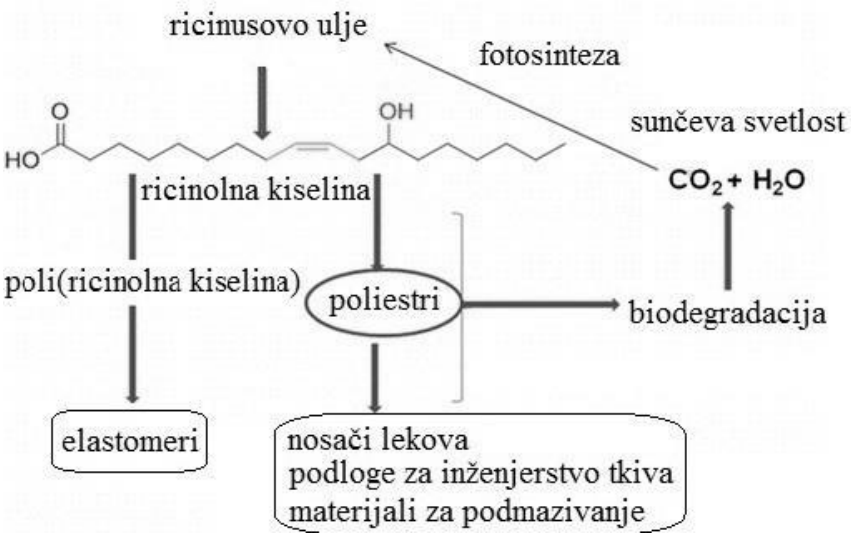
Slika 3. *Reaktivna mesta koja se aktiviraju pri dobijanju makromolekulskih materijala iz nezasićenih biljnih ulja:(1) reakcije koje uključuju nezasićenu vezu;(2) reakcija sa alil-metilenom pored kojeg je nezasićena dvostruka veza;(3) reakcije estarske grupe;(4)reakcije vezane za metil grupu zakačenu na karbonilnom mestu estarske grupe.*

Izborom biljnog ulja ili kombinacijom različitih biljnih ulja, kao i izborom uslova za izvođenje rakcija prikazanih na slici, mogu se dirigovati svojstva sintetizovanih poliola, kao što su broj hidroksilnih skupina, viskoznost i funkcionalnost [4]. Na slici 5 su prikazani načini dobijanja materijala za specijalne namene postupcima hemijskog modifikovanja ricinusovog ulja. Na slici 6 je prikazana sinteza poliurtanskog materijala smanjene zapaljivosti primenom ricinusovog ulja

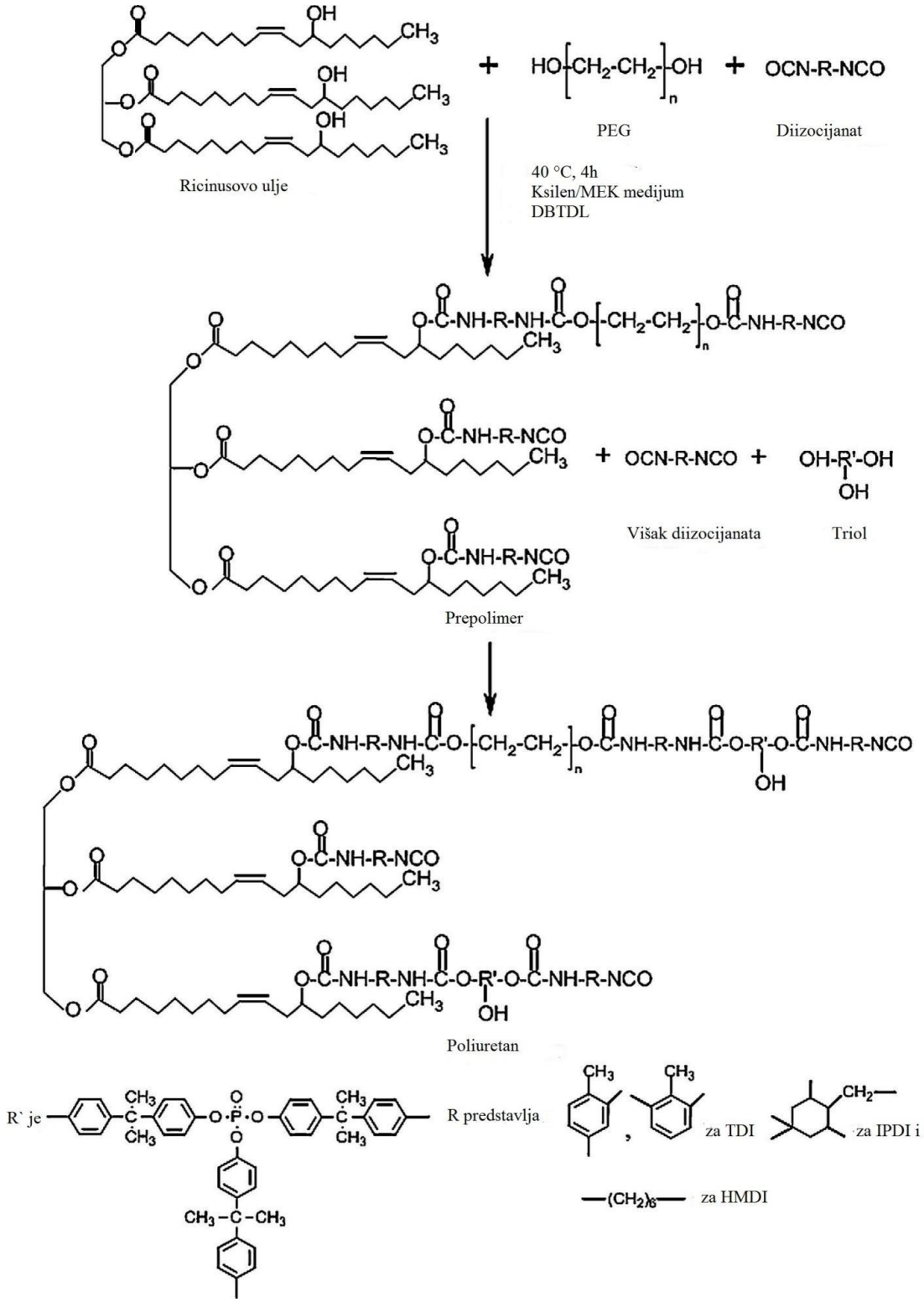
dvostepenim postupkom. Na slici 7 je dat prikaz dobijanja poliuretana i poliuretanskih hibridnih materijala različitim tehnološkim postupcima primenom ricinusovog ulja kao poliolne komponente.



Slika 4. *Prikaz postupka direktne sinteze poliola iz biljnih ulja.*



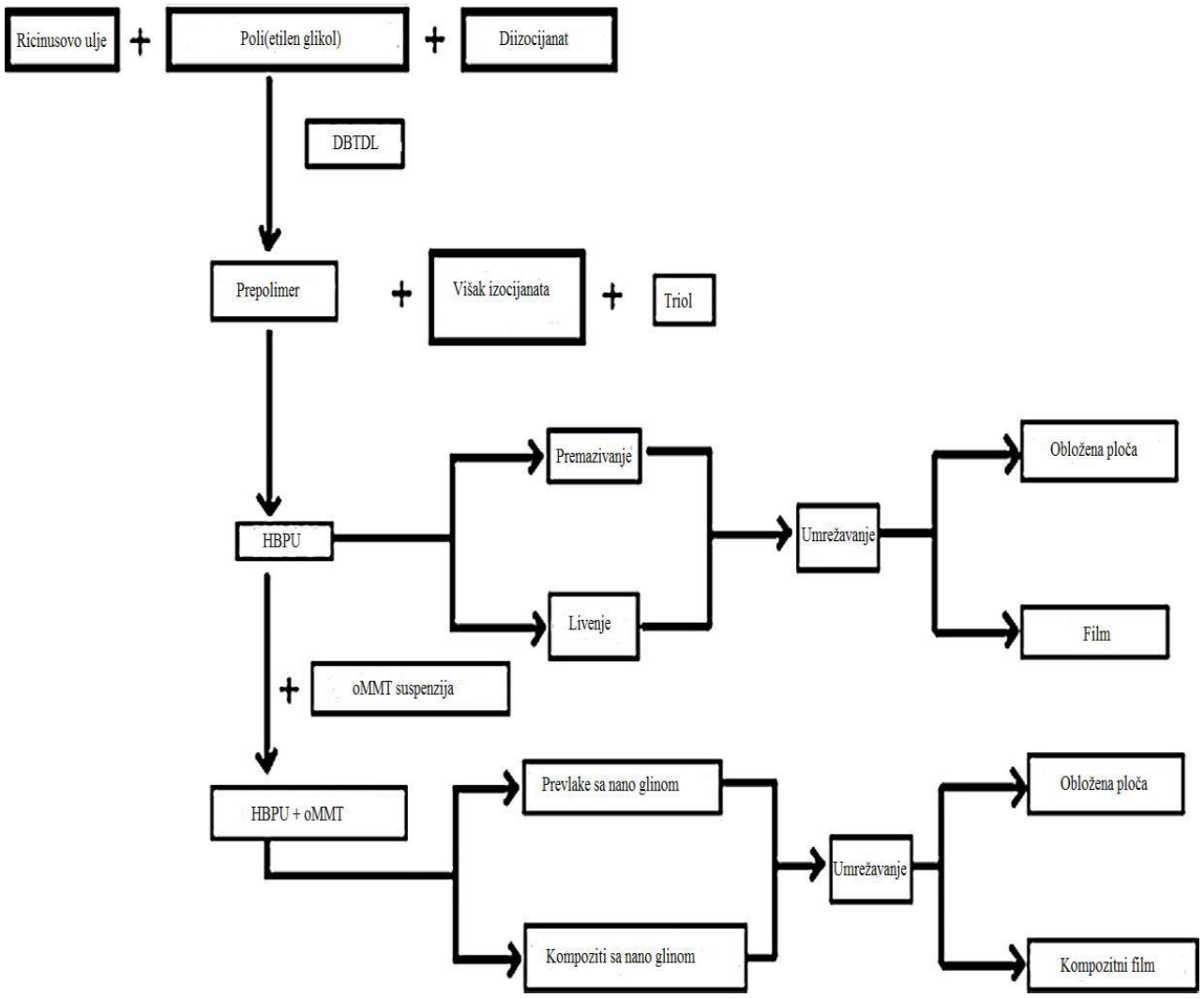
Slika 5. *Načini dobijanja materijala za specijalne namene postupcima hemijskog modifikovanja ricinusovog ulja.*



***Slika 6**. Prikaz sinteze poliurtanskog materijala smanjene zapaljivosti primenom ricinusovog ulja kao poliolne komponente.*

Osnovna strukturna jedinica poli(laktida) je mlečna kiselina, koju je prvi put izolovao švedski hemičar Scheele, 1870. godine, a prvi put je proizvedena u komercijalne svrhe 1881. godine. Najveći dio svjetske proizvodnje mlečne kiseline odvija se pomoću bakterijske fermentacije ugljenih hidrata, korišćenjem bakterije iz roda *Lactobacillus*. Ove vrste bakterija dovode do visoke konverzije ugljika iz sirovina pri standardnim uslovima fermentacije (relativni nizak pH,

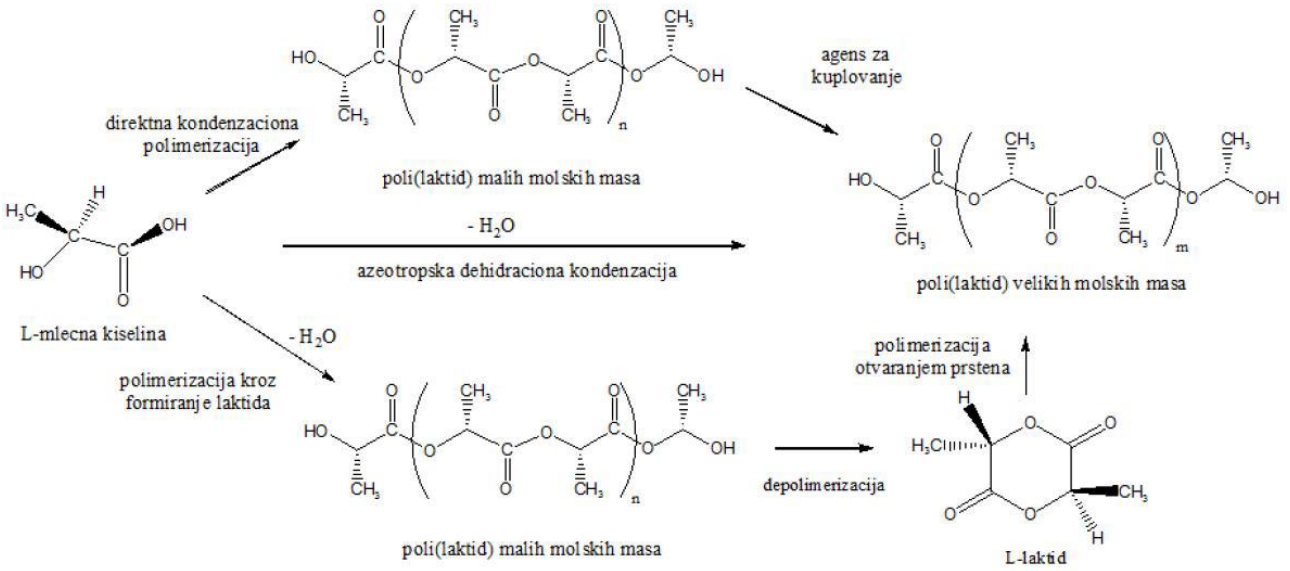
temperatura oko 40°C i mala koncentracija kiseonika). U ove svrhe se mogu koristiti različiti tipovi ugljenih hidrata odnosno mogu se koristiti razna jedinjenja – šećeri, koji se dobijaju iz poljoprivrednih sporednih produkata, kao što su: glukoza, maltoza i dekstroza i laktoza iz surutke. Zajedno sa ugljenim hidratima, neophodne su i druge materije poput vitamina B, amino kiselina, nukleotida, koji se takođe mogu dobiti iz kukuruza, sojinog brašna ili kvasca [5].



Slika 7. *Primena ricinusovog ulja kao poliolne komponente dobijanja poliuretana i poliuretanskih hibridnih materijala različitim tehnološkim postupcima.*

Mlečna kiselina se može dobiti fermentacijom ugljenih hidrata i hemijskom sintezom, ali je fermentacija češći postupak. Mlečna kiselina ima hidroksilnu i karboksilnu grupu, pa se polimerizuje reakcijom polikondenzacije [6]. Na slici 8 prikazan je postupak sinteze poli(laktida) velikih molekulskih masa: kondenzacija/isparavanje, azeotropska dehidrataciona kondenzacija ili polimerizacija otvaranjem laktidnog prstena. Kondenzaciona polimerizacija je najjeftiniji postupak, ali ima i nedostatke kao što je nemogućnost dobijanja polimera velike molekulske mase u sistemima bez korišćenja rastvarača, pa je iz tog razloga neophodna upotreba agenasa za ubrzanje esterifikacije. Poli(laktid) se odlikuje biorazgradivošću, jer podležući hidrolizi daje mlečnu kiselinu koja može biti metabolisana u ćelijama organizma *in vivo*, kao i u životnoj sredini. Takođe predstavlja alternativu poli(olefinima) zbog toga što se mlečna kiselina, koja se koristi za dobijanje laktida, proizvodi fermentacijom glukoze iz skroba kukuruza ili šećerne repe. Poli(L-laktid) PLLA

se može primeniti u kompostiranju, a s obzirom da potiče od obnovljivih izvora, smatran je jednim od alternativnih rešenja problema odlaganja čvrstog otpada i smanjenja zavisnosti od plastike na bazi naftnih derivata u industriji ambalaže. PLLA pokazuje veliki potencijal za primenu u biomedicini [7].



Slika 8. *Sinteza poli(laktida) velikih molekulskih masa.*

Od mnogobrojnih primena u medicini, trebalo bi pomenuti upotrebu kao fiksatora fraktura, hirurškog konca za unutrašnje zašivanje rana, različitih vrsta implantanata, kao sistema za ciljanu raspodjelu ili kontrolisano oslobađanje lekova i druge. Pored upotrebe u medicini, ova grupa polimera se danas sve više koristi kao materijal za tehničke primene, zbog svoje čvrstoće. PLA je semikristalni, termoplastični poliestar sa temperaturom topljenja oko 155 °C. Potencijalno PLA se može upotrebiti u industriji ambalaže i kontejnera, kao materijal za poljoprivredu i stanovništvo kao i materijal za kompostiranje. Slično ostalim termoplastičnim polimerima semikristalni PLA ima i temperaturu prelaska a u staklasto stanje Tg i temperature topljenja Tm. Iznad Tg (~58 ◦C), PLA ispoljava elastičnost dok je ispod Tg, staklo koje ispoljava puzanje sve dok se ne ohladi do svoje prelazne temperature, aproksimativno do −45 ◦C, ispod nje se ponaša kao krut polimer. Tg PLA je zavisna i od molekulske mase i od optičke čistoće. Viskoznost rastopa PLA velike molekulske mase je reda od 500–1000 PAs pri brzinama smicanja od 10–50 s^{-1}. Ovi tipovi polimera su ekvivalentntni Mw ~100,000 Da za primene kod injekcionog livenja i do ~300,000 Da za ekstruziono livenje filmova. Rastopi PLA velike molekulske mase se ponašaju kao pseudoplastični ne-njutnovski fluidi. Nasuprot tome, PLA malih molekulskih masa (~40,000 Da) ispoljava njutnovsko ponašanje pri brzinama smicanja tipičnim za ekstruziju filmova.

Zvezdasti polimeri mogu da se dobiju ukoliko se kao inicijatori koriste prirodna ulja koja imaju najmanje tri hidroksilne grupe. Zvezdasti polimeri male molekulske mase imaju manju viskoznost pri topljenju od odgovarajućih linearnih parova iste molekulske mase [8]. Cilj ovog rada bio je ispitivanje uticaja odnosa reaktanata na svojstva razgranatih poliestara od obnovljivih sirovina ricinusovog ulja i mlečne kiseline polimera.

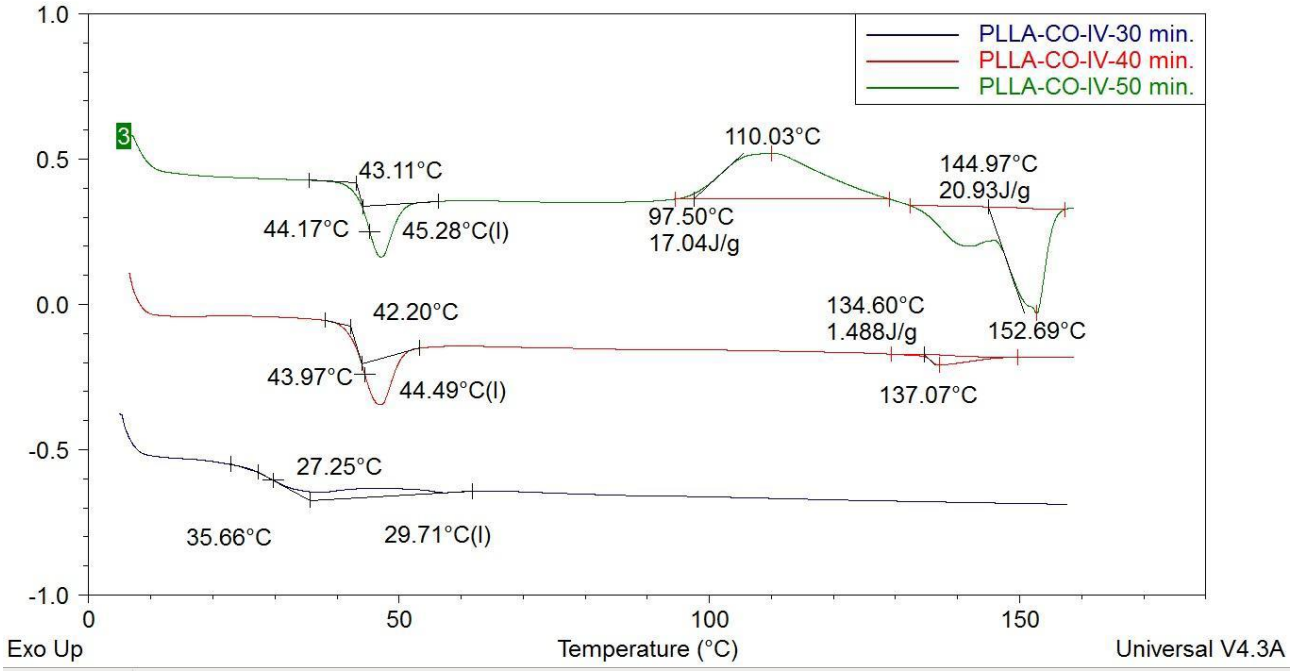
Eksperimentalni deo

Korišćen je L-laktid (LA) proizvođača Sigma-Aldrich, čistoće 98%. Ricinusovo ulje (CO), proizvođača Galafarm, Skoplje. Katalizator kalaj(II)-2-etilheksanoat (kalaj-oktoat), čistoće 99,9% dobijen je od Sigma-Aldrich. Molski odnos monomera L-laktida i inicijatora ricinusovog ulja bio u

opsegu od 113 do 533. U epruvetu je odmeravano 5 g L-laktida, zatim je dodavano 1,25 ml katalizatora i potrebna količina ricinusovog ulja. Za svaki tip materijala tri kivete sa reakcionim smešama i katalizatorom postavljane su u mikrotalasni reaktor. Reakcija se odvijala na 80 W i 2.45 GHz. Za određivanje srednjih brojnih molskih masa (M_n) i indeksa polidisperznosti sintetisanih poliestara korišćen je GPC Waters instrument sa diferencijalnim refraktometrom kao detektorom. Kao rastvarač je korišćen tetrahidrofuran. Korišćene su redno vezane četiri Phenogel kolone (300x7,8 mm ID; veličina čestica 5 mm, veličina pora 50; 100; 103 i 104 A). Za ispitivanje toplotnih svojstava sintetisanih poliestara korišćen je uređaj DSC Q20, TA Instruments. Brzina zagrevanja bila je 10 ^oC u minuti.

Rezultati istraživanja i diskusija

Ostvarena je uspesna sinteza razgranatih poliestar poliola sa hidrofobnim razgranatim jezgrom ricinusovog ulja i lanaca PLA kao ručica. Za polimere sa manjim molskim masama hidrofobno zvezdasto jezgro ricinusovog ulja čini znatan maseni udeo. DSC krive uzoraka sa masenim odnosom monomera i inicijatora 533 prikazane su na slici 9.



Slika 9. *DSC termogrami razgranatih poliestara na osnovu mlečne kiseline i ricinusovog ulja sa masenim odnosom [LA]/[CO] 533, sintetisanih u tajanju 30, 40 i 50 minuta.*

Srednje brojne molske mase polimera date su u Tabeli 1 za uzorke sa razlčitim masenim odnosima monomera L-laktida i ricinusovog ulja u toku različite dužine trajanja polimerizacije.

U Tabeli 1 date su vrednosti srednjih molskih masa i indeksi polidisperznosti sintetisanih uzoraka odredjene GPC metodom. Ustanovljeno je da su vrednosti prosečnih masenih molskih masa u rasponu od 5600 do 25600 Da i da svi uzorci imaju relativno usku raspodelu molskih masa. Sintetisani materijali su podesni za primene u inženjerstvu tkiva, a posebno kao materijali za kontrolisano otpuštanje lekova.

Dobijeni razgranati poliestar polioli sa manjim molskim masama mogu da se koriste kao injektabilni polimeri u inženjerstvu tkiva jer su ispod kritične vrednosti, te mogu da imaju vrednost viskoznosti koja je adekvatna za proticanje kroz injekcionu iglu [9]. Zvezdasti polimeri manjih molskih masa imaju niže vrednosti viskoznosti rastopa od linearnih polimera iste molske mase [10]. Polimeri velike molske mase sa druge strane su povoljni za dobijanje kvalitetnih mikrosfera za primene kao nosača lekova. Prednost mikrotalasne sinteze je pre svega u mogućnosti kontrole

reakcionih uslova, ravnomernom i selektivnom zagrevanju reaktanata, manjoj osetljivosti sinteze na primese i boljem kvalitetu dobijenog polimera.

Tabela 1. *Srednje masene molske mase i indeksi polidisperznosti za sintetisane razgranate poliestre na osnovu različitog molskog udela obnovljivih reaktanata L-laktida i ricinusovog ulja*

Sample name	*t* / min	Molski odnos mlečne kiseline i ricinusovog ulja **[LA]/[CO]**	Indeks polidisperznosti	*Mw* / Da
PLA-CO-I10	10	113,8	1.24	5678
PLA-CO-I15	15	113,8	1.37	6894
PLA-CO-I20	20	113,8	1.31	7362
PLA-CO-II15	15	168,8	1.02	7102
PLA-CO-II20	20	168,8	1.07	7684
PLA-CO-II25	25	168,8	1.09	7892
PLA-CO-III25	25	406,5	1.10	14987
PLA-CO-III30	30	406,5	1.09	15987
PLA-CO-III40	40	406,5	1.17	17257
PLA-CO-IV30	30	533,1	1.14	22687
PLA-CO-IV40	40	533,1	1.12	23500
PLA-CO-IV50	50	533,1	1.18	25612

Zaključak

Da bi dobili biorazgradivi zvezdasti poliestar poliol na osnovu monomera L-laktida i ricinusovog ulja razvijena je katalizovana mikrotalasna sinteza u masi. U našem radu maseni odnos monomera i inicijatora je bio u opsegu od 110 to 530, a dobijene srednje masene molske mase Mw bile su u intervalu od 5600 Da do 25000 Da. Ustanovljeno je da su molske mase sintetisanih polimera zavisile od molskog odnosa monomera i inicijatora. Dobijeni razgranati poliestar polioli sa manjim molskim masama mogu da se koriste kao injektabilni polimeri u inženjerstvu tkiva jer su ispod kritične vrednosti te mogu da imaju vrednost viskoznosti koja je adekvatna za proticanje kroz injekcionu iglu. Prednost mikrotalasne sinteze je pre svega u mogućnosti kontrole reakcionih uslova, ravnomernom i selektivnom zagrevanju reaktanata, manjoj osetljivosti sinteze na eventualne primese.

Zahvalnica *Ovaj rad je deo projekata „Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora“ (br. III 45022) finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

Literatura

1. Montero de Espinosa, L., Meier, M., Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science, *European Polymer Journal*, 47 (5), 2011, 837-852.
2. Jovanović, S., Stojanović, Ž., Jeremić, K., Polimeri na bazi obnovljivih sirovina, *Hemijska industrija*, 56 (11), 2002, 447-460.
3. Andrew, G., Javni, I., Petrovic, Z., Rigid polyurethane foams based on soybean oil, *Journal of Applied Polymer Science* 77(2), 2000, 467-473.
4. Garrison, T. F., Kessler, M. R., Larock, R. C., Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. *Polymer*, *55*(4), (2014), 1004-1011.
5. Kaplan, D.L., Biopolymers from Renewable Resources, Springer-Verlag, Berlin, 1998.

6. Alan, R., Sjostrom, E., Condensation of Glycolic, Lactic and 2-Hydroxybutanoic Acids During Heating and Identification of the Condensation Products by GLC-MS, *Acta Chemica Scandinavica*, 334, 1980, 633-636.
7. Ristić, I. S., Nikolić, L. B., Cakić, S. M., Radičević, R. Ž., Pilić, B. M., & Budinski-Simendić, J. K., Poli (laktid): Dostignuća i perspective,*Savremene tehnologije* 1(1), 2012, 67-77.
8. Wahit, M., Akos N., Laftah ,W., Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ε-caprolactone) composites: A review, *Polymer Composites*, 33, 2012, 1045–1053.
9. Amsden, B., Liquid, Injectable, Hydrophobic and Biodegradable Polymers as drug delivery vehicles, *Macromolecular Bioscience*, 10, 2010, 825–835.
10. Sokolsky-Papkov, M., Domb, A., Stereoisomeric effect on in vitro drug release from injectable poly(lactic acid-co-castor oil), *Polymer for Advanced Technologies*, 19, 2008, 671–679.

Interactions in materials with saturated and unsaturated molecules

Milana M. Zarić, Marijana R. Pantović, Olga Radulović, Vesna Pavelkić, Branko Bugarski*, Mirjana Kijevčanin*

Institue of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 124, 11000 Belgarde, Serbia, email: mzaric@tmf.bg.ac.rs
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia

Abstract
Difference in the properties of materials with saturated and unsaturated molecules can be attributed to the strength of interactions between molecules. The interactions in model systems of small saturated molecules and molecules with double bonds were studied by high level quantum chemical calculations by calculating optimal interaction geometries and energies. The calculations on interaction energies showed trend that interactions of saturated molecules with unsaturated molecules are the strongest, followed with interactions between two saturated molecules, while the interaction between two unsaturated molecules are the weakest.

Introduction

For various systems and processes, including various materials the non-covalent interactions of molecules with double bonds are important [1-5]. In polymers, double bonds, as well as configuration of double bonds, can affect their properties [6]. Also, interactions of molecules with double bonds are important for the properties of mixtures [7]. Molecules with double bonds have a significant role in living organisms, like fatty acids, that have effect on human health [8]. Most of the studies on non-covalent interaction of molecules with double bounds have been done on ethene (ethylene) molecule. Interactions in ethene dimer with various configurations were studied using different quantum chemical methods [2-5].
In this study, non-covalent interactions in model systems of 2-butene and butane were studied. In order to find potential differences in interactions of these molecules, study was performed using high level quantum chemical methods including very accurate CCSD(T) at complete basis set (CBS).

Methodology

All calculations on interaction energies in 2-butene dimers, between butene and saturated butane, and in saturated butane dimers have been performed in Gaussian 09 (version D.01) [9]. Geometries of *cis*- and *trans*-2-butene have been optimized using MP2 method with 6-311++G** basis set [10]. Interaction energies at CCSD(T)/CBS level were calculated by applying the extrapolation scheme proposed by Mackie and DiLabio [11]. For *cis*-2-butene with parallel orientation a benchmark study using four different basis sets cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ [12,13] and 6-31++G**[14] for each of the eleven methods: MP2, BLYP-D3, BP86-D3, M05-D3, M052X-D3, M06-D3, M06HF-D3, TPSS-D3, PBE1PBE-D3, B3LYP-D3 and B2PLYP-D3 has been performed [15,16]. In further study, M052X-D3 with cc-pVDZ basis set has been used, since this level of theory was in the best agreement with CCSD(T)/CBS method [17].
The potential energy curves were examined at M052X-D3 with cc-pVDZ basis set [12], by keeping the monomer geometries rigid, and varying the normal distances R for various offset values r. Normal distance R is the distance between the planes of the two molecules. Parallel displacement (offset), r, is the distance between double bond centre in one molecule (or single bond) and the projection of the double bond centre (or single bond) of the second molecule on the plane of the

first molecule. The energies were calculated for offset values, r, of -3.0 to +3.0 Å with step of 0.2 Å. All interaction energies were corrected for basis set superposition error [18].

Results and discussion

Interactions between molecules in this study were calculated in parallel and displaced parallel orientations using model systems presented in Figure 1. Interactions between 2-butene dimers (first row in Figure 1), interactions between 2-butene and butane (second row in Figure 1) and interactions between butane dimers (third row in Figure1) were calculated. Some models systems can have parallel and anti-parallel orientations, while others have only one orientation.

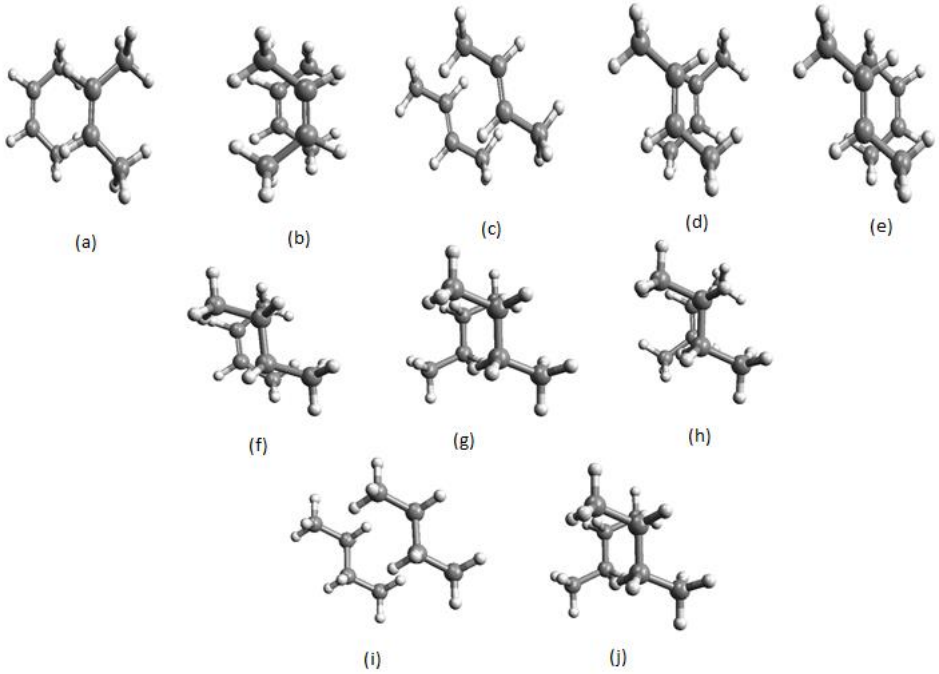


Figure 1. Model systems used for calculations of interaction energy. First row: (a) cis-2-butene dimer with parallel orientation, (b) cis-2-butene dimer with anti-parallel orientation, (c) trans-2-butene dimer with parallel orientation, (d) trans-2-butene dimer with anti-parallel orientation, (e) cis-2-butene and trans-2-butene. Second row: (f) cis-2-butene / butane, (g) trans-2-butene / butane in parallel orientation, and (h) trans-2-butene / butane in anti-parallel orientation. Third row: (i) butane dimer with parallel orientation, (j) butane dimer with anti-parallel orientation

For all model systems (2-butene dimers, butene and butane and butane dimers) the M052X-D3/cc-pVDZ potential energy curves were examined to find the minima on the curves. In Table 1 geometric data for minima and energies calculated at CCSD(T)/CBS level are given in Table 1.

The results on parallel and displaced parallel interactions in 2-butene dimers, between 2-butene and butane and in butane dimers showed that interactions of *cis*- and *trans*-2-butene with saturated butane are stronger than interaction in 2-butene dimers. Interactions in *cis*-2-butene dimers are stronger than in *trans*-2-butene dimers, while interaction between *cis*- and *trans*-2-butenes is not particularly strong, -2.13 kcal/mol. The weakest calculated energies between 2-butene and saturated butane is -2.49 kcal/mol, while the strongest interaction energy between two 2-butene dimers is -2.48 kcal/mol. Comparing the results of 2-butene dimers (unsaturated) and butane dimers (saturated), we can conclude that butane dimers have stronger interaction energy, with only one exception. Interaction energy in butane dimer with parallel orientation (-2.40 kcal/mol) is weaker than in *cis*-2-butene dimer with anti-parallel orientation (-2.48 kcal/mol). The results indicate that interactions between 2-butene with saturated butane have stronger interaction energy than saturated butane dimers with exception of butane dimer with anti-parallel orientation that has stronger energy

(-2.51 kcal/mol) comparing to *trans*-2-butene and butane with anti-parallel orientation (-2.49 kcal/mol).

Table 1. Geometric data for minima on potential curves and energies of interactions

	r	R	ΔE (CCSD(T)/CBS)
2-butene dimers			
cis-2-butene dimer with parallel orientation	2.4	3.3	-2.32
cis-2-butene dimer with anti-parallel orientation	1.0	3.7	-2.48
trans-2-butene dimer with parallel orientation	2.3	3.3	-2.29
trans-2-butene dimer with anti-parallel orientation	0.8	3.6	-1.95
cis-2-butene / *trans*-2-butene	1.4	3.7	-2.13
2-butene / butane			
cis-2-butene / butane	1.0	3.8	-2.73
trans-2-butene / butane with parallel orientation	0.0	3.8	-2.80
trans-2-butene / butane with anti-parallel orientation	0.0	3.8	-2.49
butane dimer			
butane dimer with parallel orientation	1.2	4.0	-2.40
butane dimer with anti-parallel orientation	0.0	4.3	-2.51

It is well known that stacking interactions of aromatic molecules are very important, however, stacking interaction between two benzene molecules (-2.73 kca/mol) is less strong than interactions between 2-butene and butane [1].

Figure 2 and 3 show the potential curves of interaction energy between molecules for offset values, r of -3.0 Å to +3.0 Å for all model systems. The all potential curves were calculated with M052X-D3/cc-pVDZ method. For each model system the interaction energies are shown to be attractive.

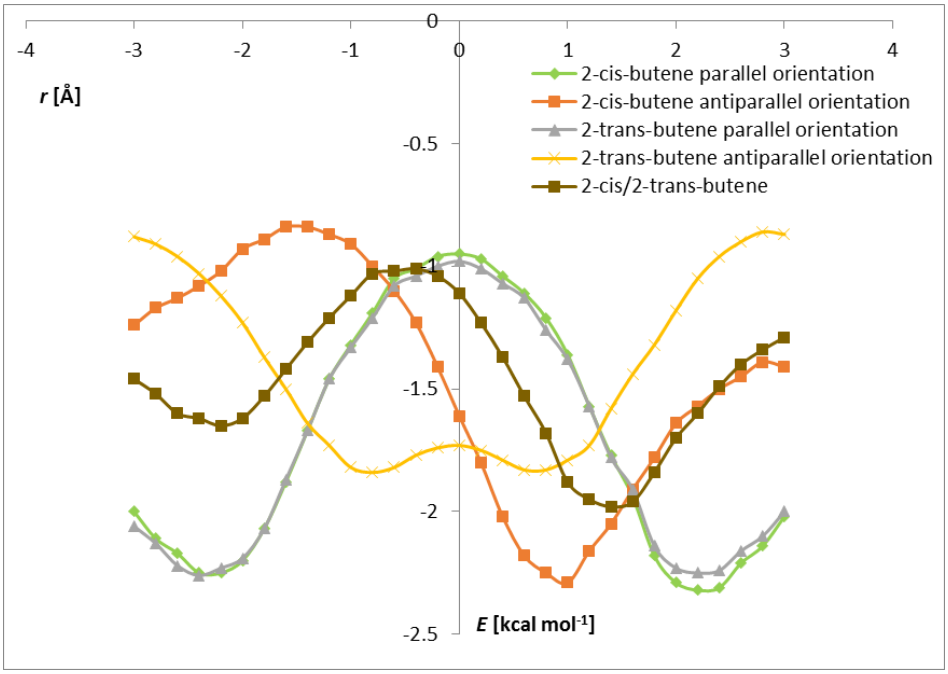


Figure 2. Potential curves of interaction between cis-2-butene, trans-2-butene with parallel and anti-parallel orientation and between 2-cis-butene and 2-trans-butene

Potential curves for five model systems of 2-butene molecule dimers are represented on Figure 2: curves for two 2-*cis*-butene and two 2-*trans*-butene with parallel and antiparallel orientation and one orientation of 2-*cis*/ 2-*trans*-butene. Potential curves for *cis*-2-butene and *trans*-2-butene with parallel orientation is symmetric with maxima at offsets 0.0 Å, where steric constrains are the strongest, and minima at 2.4 Å for *cis*-2-butene and 2.3 Å for *trans*-2-butene. Symmetric potential curve has *trans*-2-butene with anti-parallel orientation with minima at -0.8 Å and 0.8 Å, with small maximum at 0.0 Å and the -3.0 Å and 3.0 Å where the interactions are weakest. Interactions between two *cis*-2-butene with anti-parallel orientation and *cis*-2-butene and *trans*-2-butene have potential curves that are not symmetric. The minimum for cis-2-butene with anti-parallel orientation is at 1.0 Å and maximum at -1.4 Å, while for *cis*-2-/*trans*-2-butene minimum is at 1.4 Å and maximum at -0.4 Å.

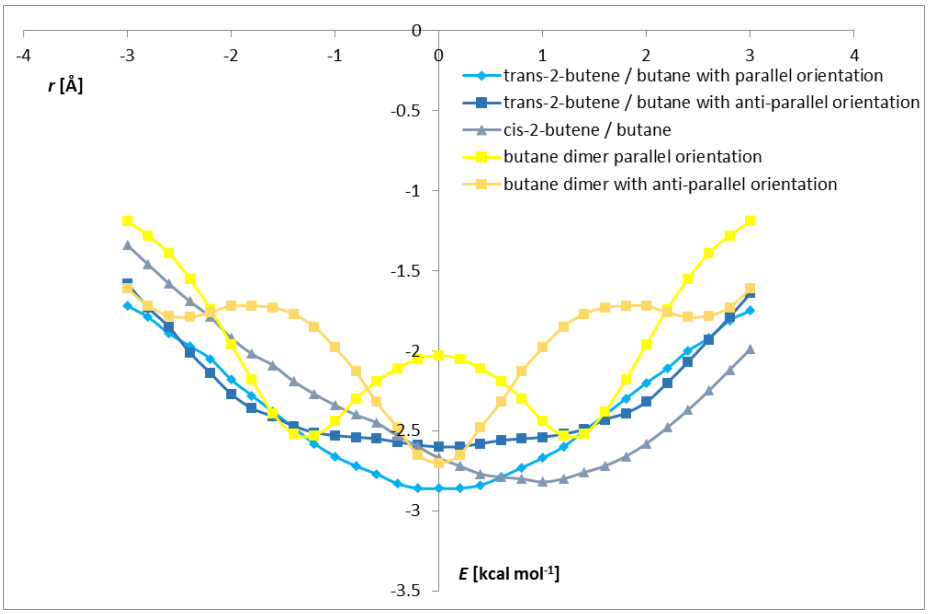


Figure 3. Potential curves of interaction between 2-butene and butane and butane dimers

Figure 3 shows potential curves of interaction between *trans*-2-butene and butane with parallel and anti-parallel orientation, *cis*-2-butene and butane and interactions between butane dimers with parallel and anti-parallel orientation. The minima on potential curves are at shorter offsets than in 2-butene dimers except of *trans*-2-butene dimer with anti-parallel orientation. The potential curve for *cis*-2-butene/butane is not symmetric, while *trans*-2-butene/butane as well as butane dimers have symmetric potential curves. The interaction energy for *cis*-2-butene/butane has minimum at offset of 1.0 Å. The potential curves of *trans*-2-butene/butane have a shallow minima at offsets from -0.2 Å to +0.2 Å for parallel orientation and -0.8 Å to +0.8 Å for anti-parallel orientation. For parallel orientation of butane dimer the potential curve minima is at two offset points of -1.2 Å and +1.2 Å with small maximum at 0.0 Å, while the anti-parallel orientation has minimum at offset of 0.0 Å.

Conclusions

The results show that the strongest calculated interaction energy is between *trans*-2-butene and saturated butane in parallel orientation with energy at CCSD(T)/CBS level of -2.80 kcal/mol and the weakest is interaction between *trans*-2-butenes with anti-parallel orientation with energy calculated at CCSD(T)/CBS level of -1.95 kcal/mol. The calculations showed trend that interactions between 2-butene and butane molecules are the strongest, followed with interactions in butane dimers, while the weakest energies are in 2-butene dimers.

These results can help understand systems with saturated and unsaturated molecules. These interactions are important because calculated energies of these interactions are as strong as stacking interaction between two benzene molecules (-2.73 kca/mol).

Acknowledgement: *This work was supported by Ministry of Education, Science and Technology Development, Republic of Serbia Projects no. OI172063 and III46010.*

References

1. J. Rezač, K. E. Riley, P. Hobza, S66: A Well-balanced Database of Benchmark Interaction Energies Relevant to Biomolecular Structures, *J. Chem. Theory Comput*, 2011, 7, 2427-2438.
2. S. Boehm, O. Exner, Interaction of two groups in a molecule through a double bond: concept of the π-inductive effect, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2004, 682, 171–177.
3. Y. Cao M. W. Wong, Roles of electrostatic interaction and dispersion in CH···CH, CH···π, and π···π ethylene dimers., *J. Mol. Model*., 2014, 2185
4. R. A. King, On the accuracy of spin-component-scaled perturbation theory (SCS-MP2) for the potential energy surface of the ethylene dimer, Mol. Phys., 2009, 107, 789–795.
5. Tsuzuki S, Uchimaru T, Mikami M, Tanabe K , Basis set effects on the calculated bonding energies of neutral benzene dimers: importance of diffuse polarization functions, *Chem. Phys. Lett.*, 1996 ,252, 206–210.
6. W Gao, D. Cui, Highly cis-1,4 Selective Polymerization of Dienes with Homogeneous Ziegler−Natta Catalysts Based on NCN-Pincer Rare Earth Metal Dichloride Precursors, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 4984-4991., B. Wang, D. Cui, K. Lv, Highly 3, 4-selective living polymerization of isoprene with rare earth metal fluorenyl N-heterocyclic carbene precursors, *Macromolecules*, 2008, 41, 1983-1988.
7. V. D. Spasojevic, B. D. Djordjevic, S. P. Serbanovic, I. R. Radovic, M. Lj. Kijevčanin, Densities, Refractive Indices, Viscosities, and Spectroscopic Study of 1-Amino-2-propanol+ 1-Butanol and+ 2-Butanol Solutions at (288.15 to 333.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 2014, 59, 1817-1829
8. M.B. Katan, P.L. Zock, R.P. Mensink, Trans fatty acids and their effects on lipoproteins in humans, Annu. Rev. Nutr., 1995, 15, 473–493., R.R. Mensink, P.L. Zock, M.B. Katan, G. Hornstra, Effect of dietary cis and trans fatty acids on serum lipoprotein [a] levels in humans. *J. Lipid Res.*, 1992, 33, 1493–1501..
9. M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
10. C. Møller, M. S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618–622.

11. I. D. Mackie, G. A. DiLabio, Approximations to complete basis set-extrapolated, highly correlated non-covalent interaction energies, *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 134318.
12. T. H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 1007-23.
13. Y. Zhao, D. G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, 120, 215-241.
14. D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1358-1371.
15. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 1992, 96, 6796-806.
16. Y. Zhao, D. G. Truhlar, Comparative DFT study of van der Waals complexes: rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 5121-5129.; Y. Zhao, D. G. Truhlar, Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 13126-13130.
17. Pittner J, Hobza P, CCSDT and CCSD (T) calculations on model H-bonded and stacked complexes, Chem. Phys. Lett., 2004, 390:496–499.
18. S. F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys*., 1970, 19, 553-566.

Električna provodnost PMMA kompozita punjenih bakarnim prahom

Electrical conductivity of PMMA composites filled with copper powder

Marijana Pantović, Anto Gajić*, Jasmina Stevanović, Vaso Bojanić**, Nebojša Nikolić, Miroslav Pavlović***, Miomir Pavlović

Univerzitet u Beogradu, NU IHTM-CEH, Njegoševa 12, Beograd
*Rudnik i termoelektrana Ugljevik, Ugljevik, Republika Srpska, BiH
**Univerzitet u Banjoj Luci, Poljoprivredni Fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, BiH
***Univerzitet u Beogradu, NU IHTM-CMM, Njegoševa 12, Beograd

Izvod

Ovaj članak se bavi sintezom i karakterizacijom elektroprovodnih kompozitnih materijala toplim moldovanjem mešavina polimetilmetakrilata (PMMA) i elektrohemijski dobijenog bakarnog praha, kao i ispitivanjem uticaja morfologije čestica na provodnost i perkolacioni prag dobijenih kompozita i termijske karakteristike dobijenih kompozita. Udeo elektrohemijski dobijenog bakarnog praha je variran od 0.5 – 8.8 vol%. Analiza najznačajnijih osobina kako pojedinačnih komponenti tako i dobijenih kompozita je uključivala strukturnu analizu i merenja električne provodljivosti. Značajan porast električne provodljivosti može se primetiti kad sadržaj bakarnog praha u kompozitima dostigne perkolacioni prag što je iznosilo na 2.98 vol%. U ispitivanom opsegu koncentracija elektrohemijski dobijenog bakarnog praha u kompozitima i pritiscima prerade porast električne provodljivosti je iznosio čak šesnaest redova veličine. Primećeno je da se ovaj prelaz javlja pri nižim vrednostima udela punioca nego što je navedeno u literaturi, što može biti posledica upotrebe punioca sa velikim vrednostima specifične površine.

Ključne reči: *provodni polimerni kompoziti, elektrolitički bakarni prag, PMMA, termijska analiza, električna provodljivost, perkolacioni prag*

Abstract

This article is concerned with synthesis and characterization of electroconductive composite materials prepared by hot molding of mixtures of PMMA and electrochemically deposited copper powder and investigation of the influence of particle morphology on conductivity and percolation threshold of obtained composites and thermal characteristics. Electrodeposited copper powder content was varied from 0.5-8.8 vol%. Analysis of the most significant properties of individual components and prepared composites included structural analysis and measurements of electrical conductivity. The significant increase of the electrical conductivity can be observed as the copper powder content reaches the percolation threshold at 2.98 vol%. In the investigated range of electrodeposited copper powder concentrations and applied pressures the increase of the electrical conductivity of composites is as much as sixteen orders of magnitude. It was found that this transition occurs at lower volume fractions than stated in the literature which can be due to the filler with high specific area.

Keywords: *Conducting polymer composites, electrolytic copper powder, PMMA, thermal analysis, electrical conductivity, percolation threshold*

Introduction

Word composite means that the material consists of two or more different parts which are combined in a controlled manner in order to achieve a mixture which has more useful properties than any of the starting ingredients alone [1]. In the engineering design, composites comprise of one or more discontinuous phases embedded within the continuous phase. Depending on the purpose of the

composite, discontinuous phase, which is typically more rigid and stronger than the continuous phase, is referred to as a filler or reinforcement, and the continuous phase is called the matrix. The term "reinforcement" is often used when the objective of the discontinuous phase is to improve the mechanical properties of the composite, while the term "filler" is used when the main objective is cost reduction or modification of other, mainly non-mechanical properties. Composite materials reinforced with fibers consist of fibers of high shear strength and modulus that are embedded in or bonded to a matrix with a variety of interactions between them. In this embodiment, the fibers and the matrix maintain their physical and chemical identities and properties, but they add to the final product a combination of properties that cannot be achieved with any of the ingredients individually. Properties of the composites are heavily influenced by properties of the starting constituent materials, their distribution, processing method and the interaction between them. The properties of the composite do not depend only on the concentration of filler, but also on size, shape (geometric ratio), interstitial interaction between filler and matrix and filler orientation [2,3].

Attempts to improve material properties by adding fillers, either inorganic or organic, are not new. For a long time synthetic polymer composites are used in various industrial fields, equipment, automotive industry, and even in the aviation industry.

Conductive or semiconductive polymer composites are widely studied because of their numerous high-tech, electrical and electronic applications in various fields, such as self-regulating heaters, electric and temperature regulators for device protection and materials for removal of electromagnetic/radio frequency interferences (EMI / RFI) in electronic devices [4-14]. Conductive polymer composites can be prepared by different techniques and with different materials [15-24].

It is well known that the electrical resistance of polymer composites do not increase linearly with the increase of electrically conducting filler, but there is a critical volume fraction of filler (percolation concentration) at which the resistance of material sharply decreases from insulating range to the values of semiconductors or metallic conductors [8,22]. For efficiency, but also in order to improve the processability and to reduce costs of processing, as well as other economic parameters, the amount of conductive phase needed to obtain materials with high conductivity should be as small as possible. A variety of statistical, geometrical and thermodynamic models are proposed in order to estimate the conductivity (or inverse resistivity) [6,26,29]. An interesting overview of the different theories gave Lux et al. [29].

In this paper, the effect of filler concentration on the electrical conductivity of composites produced by warm molding of polymethylmethacrylate (PMMA) matrix and galvanostatically obtained copper powder. The data can be helpful in development of theoretical models for better understanding of the electrical properties of such materials.

Experimental part

Electrolytically obtained copper powder that was used in this study was galvanostatically produced under the following conditions: current density, j=3600 A/m^2, powder brush-up time was τ_r=15 min, electrolyte flow Q=1 changes of the cell volume/h, the temperature of the electrolyte t=(50±2) $^{\circ}$C, copper concentration C(Cu^{+2})=15 g/dm^3 and the concentration of sulfuric acid C(H_2SO_4)=140 g/dm^3. The wet powder was washed several times with plenty of demineralised water until there were no traces of acid, at room temperature, since the acid promotes rapid oxidation of the powder during drying process. The resulting copper powder was subsequently washed by the solution of sodium soap SAP G-30 in order to protect it from subsequent oxidation. After drying in a tunnel furnace at 110 - 120 °C in a controlled nitrogen atmosphere, copper powder was sieved through a mesh with 45 μm openings.

The polymer matrix used in the experiments was commercial PMMA in form of beads, supplied by Sigma-Aldrich, having average molecular weight of M_w ~350000, with a density of 1.20 g / cm^3, and the electrical conductivity of about 10^{-12} S / cm. Before use, the polymer was dried in a tunnel furnace at 60 ° C in a controlled nitrogen atmosphere.

The morphology of obtained electrodeposited copper powder was examined in details by means of scanning electron microscopy using a JEOL JSM - 6610LV microscope.
PMMA composites filled with copper powder were prepared with the copper powder volume fraction ranging 0.5 % (v/v) - 8.8% (v/v), while pure PMMA and the copper samples were prepared as reference materials. Samples were prepared by mixing and homogenizing the PMMA matrix and the copper powder in molder while heating at t=180 ^{o}C for 30 min. After preparation, the samples were cooled at room temperature for about 30 min. In order to obtain flat surface for conductivity measurements, samples were polished with sandpaper. The thickness of samples (necessary for the conductivity calculation) was determined using micrometer with accuracy of 0.01 mm. The thickness was measured several times per sample, and then averaged.
The measurement of electrical conductivity was derived from measuring the DC I/O characteristics of the samples using Simpson Electric Company digital multimeter, model 464. The geometry of used instrument contacts (rings) was such that it minimizes the edge effects, hence it can be assumed that these effects did not exist.
Thermogravimetric analysis was performed on PMMA and PMMA composites filled with copper powder in order to illustrate the thermal behavior (stability) and the possible temperature range use. Thermal stability of PMMA was investigated using TA Instruments Q600 thermal analyzer with a heating rate of 20°C/ min in a dynamic nitrogen atmosphere.
TA Instruments Q100 instrument was used for differential scanning calorimetry (DSC analysis) experiments. The analysis was performed from 30 ° C to 200 ° C with a heating rate of 20^{o}C / min.

Results and discussion

Conductivity of the conductive polymer composites strongly depends on nature of contacts between the conductive filler elements. In order to achieve better electrical conductivity of the conductive polymer composites with the same or similar characteristics, and hence saving in material usage, different types of fillers, particularly those with highly developed free surfaces, are used. Theoretical and experimental considerations have shown that their use leads to the formation of conductive network through the entire volume of the sample at much lower filler volume fraction [30, 31]. However, there is need for more detailed study of real synergetic effects of different fillers having different dimensionalities that are suitable for formation of conductive networks in conductive polymer composites. For this reason the copper powder was galvanostatically produced with distinct dendritic morphology, having high specific surface area, as shown in Figure 1.

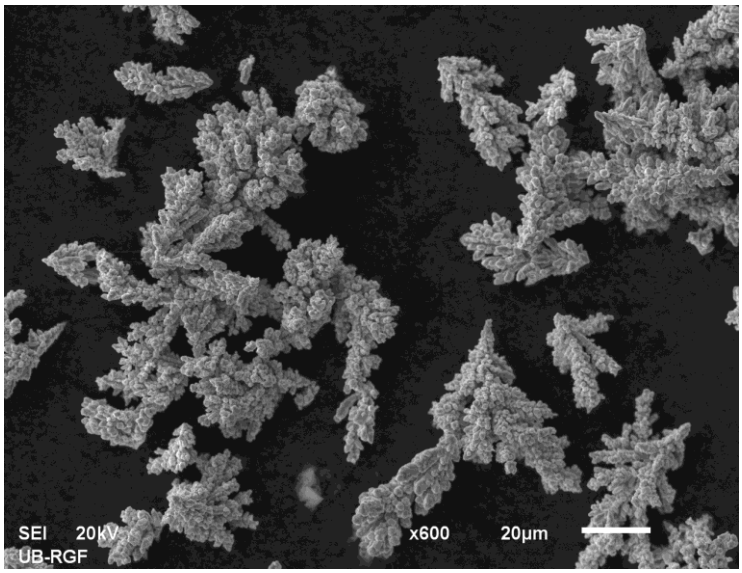


Figure 1. *SEM photograph of copper powder particles obtained by constant current deposition and sieved through mesh <45 µm.*

Presented results of copper powder morphological analysis showed that the powder has very large free surface. The powder shows specific characteristics typical of highly dendritic particles with distinctly developed primary and secondary dendritic arms with angles between them typical for centered cubic lattice. Therefore, this powder is a good prerequisite for the formation of great number of interpartical contacts between the conductive copper powder particles, hence decreasing percolation threshold.

The electrical conductivity was determined according to the relationship:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} \qquad (1)$$

where σ - electrical conductivity, *and* - the current through the sample, *In* - potential difference l - equivalent length of the sample through which the current and S - cross-sectional area of the sample.

Electrical conductivity of the composites, as a function of filler volume fraction, for all samples, was measured as mentioned in the Experimental part. DC I/O characteristics conductivity measurements for samples with a particle size ≤45 μm is shown in Figure 2. Typical S shaped dependence, with three different regions (insulating, transitional and conductive) can be observed. Percolation threshold value was obtained from the maximum of conductivity derivative as a function of volume fraction of filler.

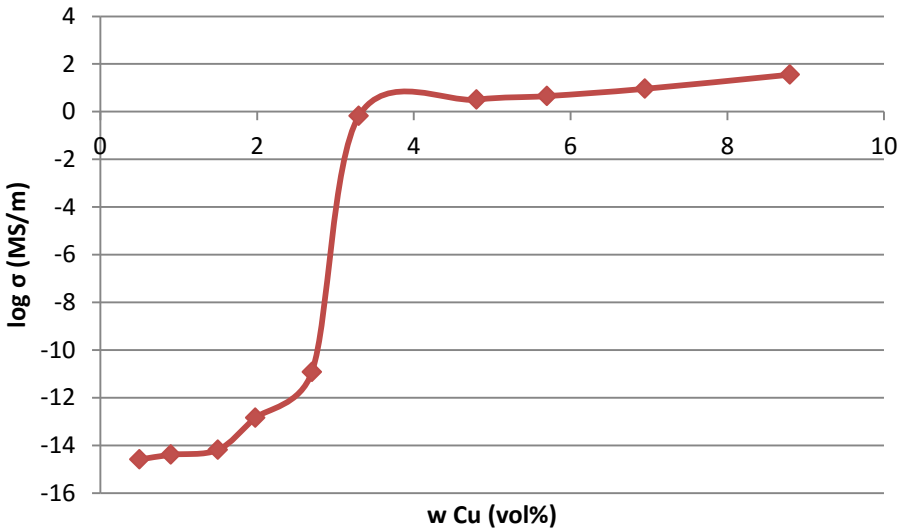


Figure 2. *Change in electrical conductivity as a function of filler volume fraction for PMMA composites filled with copper powder*

Experiments have shown that the morphology of the particles plays a significant role for the percolation threshold appearance. Due expressed interparticle contact with small particles having a high specific surface area, and the impact of packaging phenomenom, the percolation threshold occurs at lower value of filler volume fraction for particles ≤45μm than stated in the literature [32]. As it can be seen in Figure 2, the percolation threshold was 2.98% (v/v), which is an improvement of over 10 times than stated in literature [32].

TGA curves shown in Figure 3 illustrate thermal behavior (stability) of both polymer matrix and PMMA composite filled with electrochemically prepared copper powder on the percolation threshold. A characteristic peak that can be observed corresponds to degradation of the matrix (an event that occurs at 279-382 °C). Presented results, on the other hand, showed slight improvement in the thermal characteristics of the composites due to the presence of copper powder, which is extremely good thermal conductor, so that the amount of heat emitted during the TGA

measurements was originally accumulated in the copper powder particles, and only after this accumulation there is a change in PMMA itself.

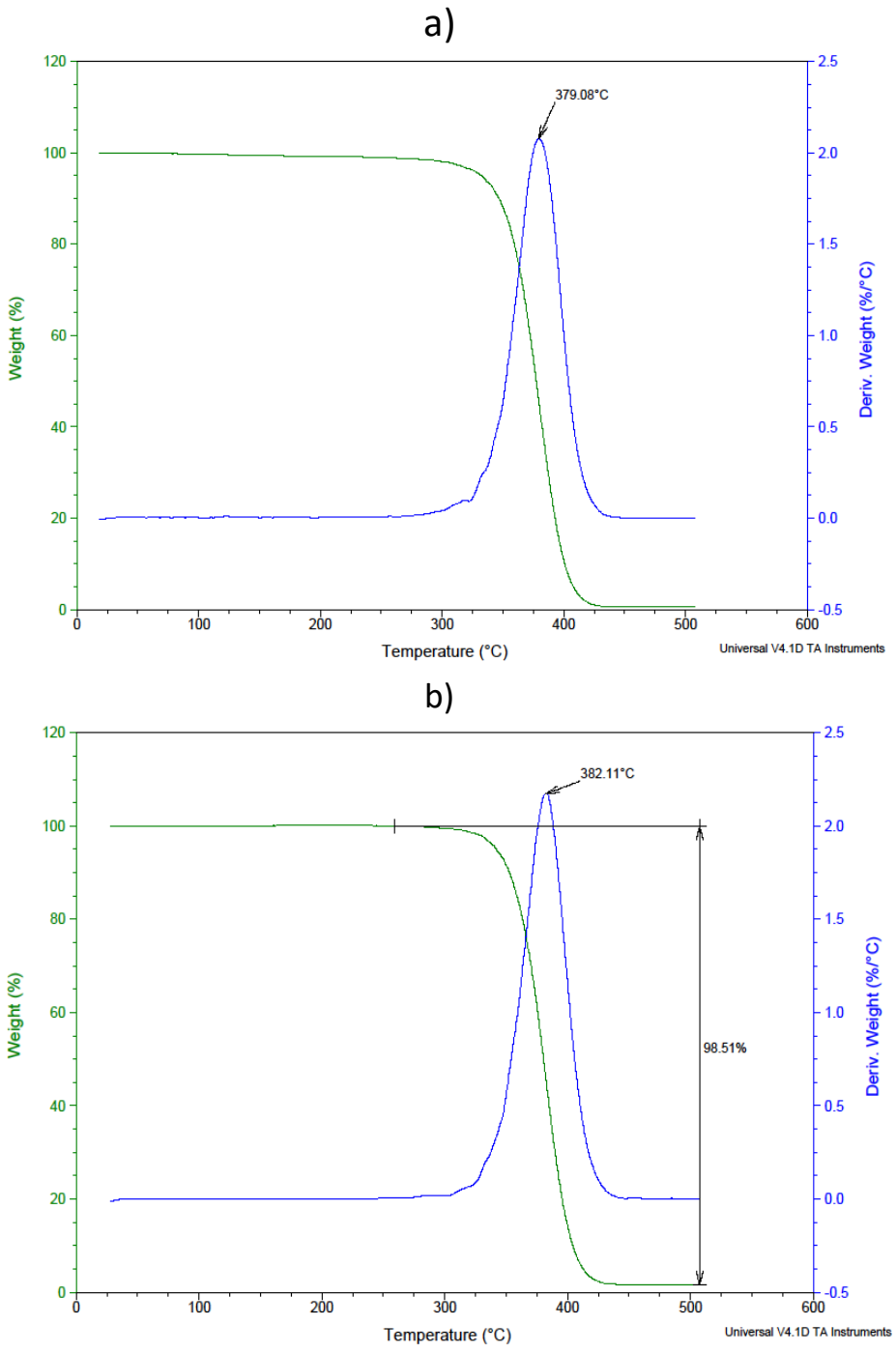


Figure 3. *The results of thermogravimetric analysis of PMMA matrix and PMMA composite filled with copper powder having particle size ≤45μm. a) PMMA matrix, b) PMMA and Cu*

DSC curves of the PMMA matrix, as well as PMMA composite filled with copper powder on the percolation threshold for particle size ≤45μm are shown in Figure 4. The smaller peak that occurs at 201 °C corresponds to the temperature of the beginning of melting for both the matrix and composite.

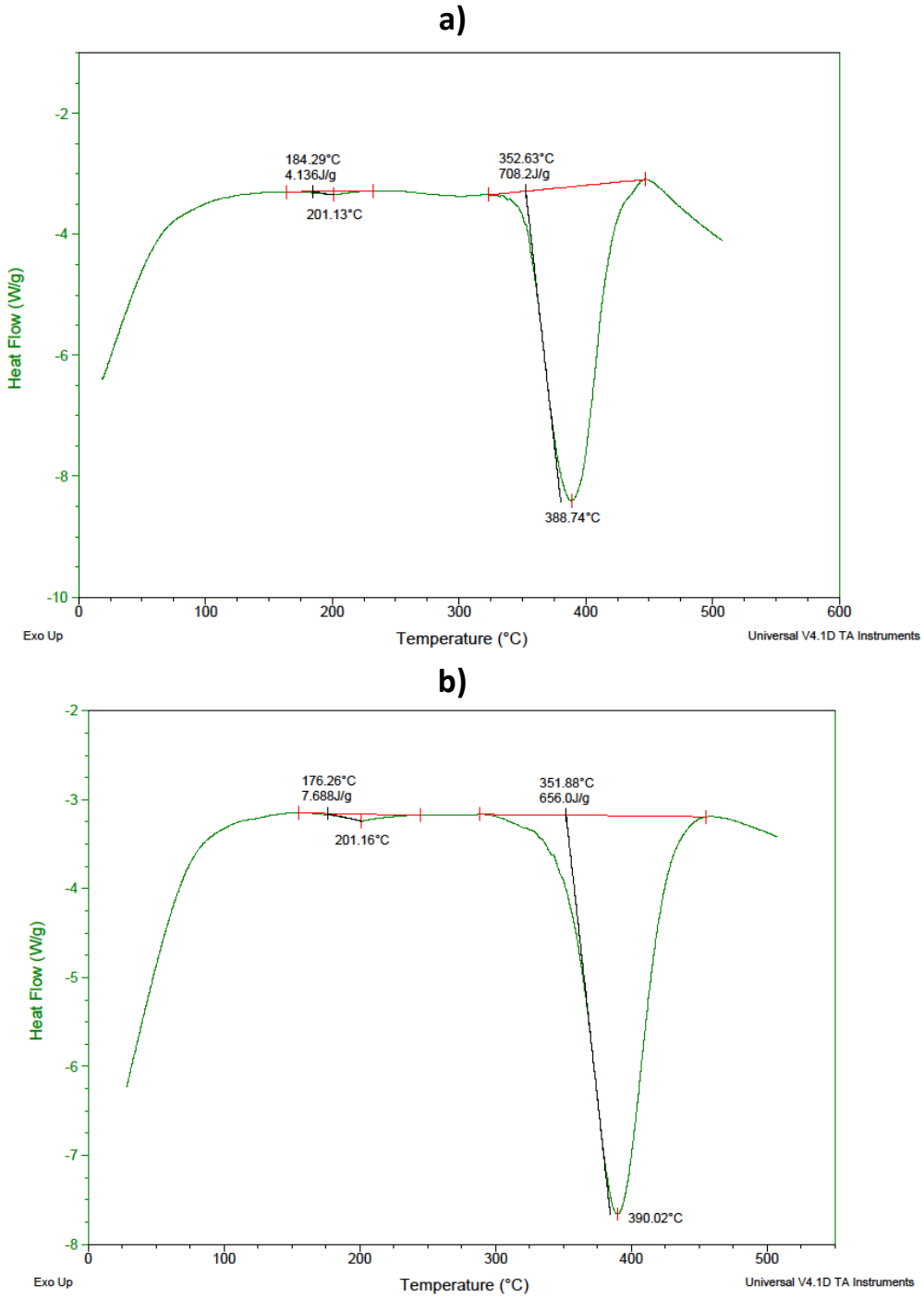


Figure 4. *The results of DSC analysis of PMMA matrix and PMMA composite filled with copper powder having particle size ≤45μm. a) PMMA matrix, b) PMMA and Cu*

Conclusions

This article has shown the experimental study of deposited copper powder particles morphology effects on the electrical conductivity of the PMMA matrix composites filled with powder of this metal. The results showed that the morphology of the powder with a large specific surface area and a distinct dendritic features play an important role in the electrical conductivity of the prepared samples. Conductivity measurements have shown typical S shape dependence, with the percolation transition from non-conductive to conductive region. The effect of packaging and pronounced interpartical contact with smaller, highly porous, highly dendritic particles with a large specific

surface area values has led to a "shift" of percolation threshold towards lower filler volume fraction values. For given range of filler volume fractions the increase in composites electrical conductivity was as much as 16 orders of magnitude.

The results of thermal analysis of prepared composites have shown slight improvement in thermal characteristics of the composites due to presence of metal filler, which is outstanding thermal conductor. The amount of heat emitted during the TGA measurements originally accumulates in filler particles, and only afterwards there is a change in PMMA matrix.

Acknowledgements: *This work was supported in the framework of projects ON 172037 and ON 172046 financed by the Ministry of Education and Science of Republic of Serbia.*

Literature

1. P. C. Powel, *Engineering with polymer*, Chapman and Hall, London, (1983).
2. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, Academic Press, New York, (1996).
3. B. D. Agarwal, L. J. Broutman, C. Shekhara, *Analysis and performance of fiber composites, 3rd ed.*, John Wiley &Sons, New York, (1980).
4. M. Narkis, A.Ram. and F. Flasher, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 649 (1978).
5. S. K. Bhattacharya and A. C. D. Chaklader. *Polym. Plast. Techechnol. Eng.* 19, 21 (1982).
6. D. A. Seanor. in *Electrical properties of Polymers*, Academic Press, New York (1982).
7. S. K. Bhattacharya. in *Metal Filled Polymers*, Dekker, New York (1986).
8. D. M. Bigg, *Polym Compos*., 8, 1 (1987).
9. T. Kimura and S. Yasuda, *Polymer*, 29, 524 (1988).
10. J. Delmonte, in *Metal/polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
11. P. Lafuente, A. Fontecha, J. M. Diaz, and A. Munoz-Escalona, *Rev. Plast. Modern*., 447, 257 (1993)
12. M. Stoessl, Powerconversion & Intelligent Motors, 19, 50, (1993).
13. T. Kimura. Y. Asano. and S. Yasuda, *Polymer*, 37, 2981, (1996).
14. G.E.Wneck, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, and C. P. Lillya, *Polym. Commun*., 20, 143 (1979).
15. T.A. Skotheim, in *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker. New York (1986).
16. M. Thakur, *Macromolecules*, 21, 661 (1988).
17. G.Porta and L. Taylor, *J. Mater. Res.*, 3, 211 (1988).
18. J. M. Margolis, in *Conductive Polymers and Plastics*, Chapman and Hall, New York (1989).
19. L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo, and F. Scafora, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 293 (1978).
20. R B. Seymour, in *Conducting Polymers*, Plenum Press, New York (1981).
21. E. K. Sichel. in *Carbon Black Polymer Composite*, Dekker. New York (1982).
22. S. Rhadhakhrishnan and D. R Saint, *J. Mater. Sci.*, 26, 5950 (1991).
23. R. F. Diez. *Rev.Plastc. Modem*, 434, 201 (1992).
24. F. J. Balta-Calleja, T. A. Ezquerra, D. R Rueda. and J. Alonso-Lopez. *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 165 (1984).
25. M. Sumita, H. Abe, H. Kayaki. and K. Miyasaka, *J. Macromol. Sci.*, B25, 171 (1986).
26. E. P. Mamunya, V. F. Shumiskii. and E. V. Lebedev, *Polym. Sci. B*, 38, 835 (1994).
27. C. Chan, C. Cheng, and M. M. F. Yuen, *Polym. Eng. Sci*, 37, 1127 (1997).
28. E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, *Comp. Interfaces*, 4, 169 (1997).
29. F. Lux, J. Mater. Sci., 28, 285 (1993).
30. S. M. Zhang, L. Lin, H. Deng, X. Gao, E. Bilotti, T. Peijs, Q. Zhang, Q. Fu, *Express Polymer Letters*, 6 (2)**,** 159-168 (2011).
31. M. M. Pavlović, *Sinteza i karakterizacija elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi biorazgradivih polimera i prahova metala*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd (2015).
32. G. Pinto, A. K. Maaroufi, *Polym. Compos.*, 26, 402 (2005).

Korelacije između različitih načina određivanja količine prirodnog organskog materijala (POM) u vodi sa posebnim osvrtom na odnos između izmerene apsorbance po metodi $UV_{253,7}$ i određivanja totalnog organskog ugljenika (TOC)

Correlations between different ways of determining the amount of natural organic matter (NOM) in water with a special focus on the relationship between the absorbance measured by the method $UV_{253,7}$ and determining the total organic carbon (TOC)

Ivan Krstić, Gordana Krstić-Đorđević

JKP „Vodovod“ Leskovac, Srbija

Abstrakt

Utvrđivanje količine prirodnog organskog materijala (POM) u vodi za piće jeftinim i pouzdanim metodama je postala preokupacija naučnika iz ove oblasti. Ovde je dat prikaz korelacije već poznatih metoda. Korelacija pokušava da kombinacijom dve metode analizu učini preciznijom i pouzdanijom, ali i jeftinijom tako da bude prihvatljiva za „manje“ laboratorije.

Ključne reči: *Prirodni organski materijal, totalni organski ugljenik, $UV_{253,7}$*

Abstract

Determining the amount of natural organic material (NOM) in drinking water cheap and reliable methods has become a preoccupation of scholars in this field. Here we report the correlation is already known methods. Correlation is trying to combine two methods of analysis so precise and reliable, and less expensive so that it is acceptable for "less" laboratories.

Keywords: *Natural organic matter, total organic carbon, $UV_{253,7}$*

Uvod

U većini slučajeva prečišćavanje pijaćih voda svodi se na uklanjanje prirodnog organskog materijala (POM). Da bi smo odredili najefikasniji način njegovog uklanjanja kombinacijom raznih tehnika (predozonizacija, flokulacija, koagulacija, taloženje, filtriranje i ozonizacija) moramo prvo utvrditi njegovu količinu u sirovoj vodi i analizirati (koliko je to moguće) njegov sastav.

Možda još važnije je utvditi količinu i sastav POM u gotovom proizvodu tj. pijaćoj vodi, koji pored toga što utiču na boju, miris, ukus i mutnoću, hlorisanjem možemo dobiti široku lepezu organohlornih jedinjenja čiji je sastav teško utvrditi, a koji su uglavnom opasni po ljudsko zdravlje.

Nastanak, sastav i razlozi za uklanjanje iz vode prirodnog organskog materijala (POM)

POM nastaju kao rezultat veze između hidrološkog ciklusa, biosfere i geosfere. Ove veze su razlog razlike u sastavu POM u različitim vodama.

POM predstavljaju kompleksnu smešu organskog materijala, čiji su glavni sastojci huminske i fulvinske kiseline, hidrofilne kiseline, proteini, lipidi, ugljeni hidrati i aminokiseline.

Prisustvo POM ima negativan uticaj na kvalitet vode usled toga što POM daju vodi specificnu boju, miris i ukus; pokazuju tendencije ka vezivanju i transportu organskih i neorganskih kontaminanata, pogodan su supstrat za rast i razvoj mikroorganizama.

Najveći problem današnjice koji je u vezi sa prisustvom POM u vodama koje se koriste kao izvorišta vode za piće jeste formiranje velikog broja dezinfekcionih nusprodukata (DNP).

Broj DNP koji se mogu formirati je ogromna, tako da se još uvek ne znaju strukture svih koja mogu nastatati, kao ni eventualni uticaji na zdravlje ljudi. U najzastupljenije i najviše ispitane DNP ubrajaju se trihalometani i halosirćetne kiseline.
Podaci o reaktivnosti organskog ugljenika sa hlorom kada je u pitanju formiranje azotnih i kiseonicnih DBP, koji su toksičniji od trihalometana, iako su prisutni u znatno nižim koncentracijama, su još uvek limitirani. U novije grupe dezinfekcionih nusprodukata, koji se smatraju visoko prioritetnim DNP, ubrajaju se halonitrometani, jodo-trihalometani, haloacetonitrili , haloketoni, hlorpikrin , haloamini itd.

Metode koje se koriste za određivanje organskog materijala u vodi

Postoji nekoliko metoda za određivanje organskog materijala u vodi od kojih se najčešće koriste:

- Biohemijska potrošnja kiseonika posle 5 dana (BPK5) podrazumeva količinu kiseonika u miligramima koja je potrebna mikroorganizmima da oksiduju organske supstance u aneorobnim uslovima. Ova metoda ne uključuje potrošnju kiseonika za nitrifikaciju. Dobijeni rezultati se mogu uzimati kao zbirni sadržaj organskog materijala u vodi koji se oksiduju biohemijski. Metoda se primenjuje samo na otpadne i površinske vode (iskustveno donji limit metode je 30 mg/l organskog materijala).
- Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) podrazumeva količinu kiseonika koja je potrebna da u kiseloj sredini oksiduje organske i neorganske supstance koje se nalaze u vodi. Kao oksidaciono sredstvo se koristi kalijum-dihromat (K2Cr2O7) čiji je oksidaciona moć jednog mola ekvivalentan oksidacionoj moći 1,5 mola O2. Metoda se takođe koristi samo za otpadne i površinske vode jer je osetljivost metode u opsegu 10-800 mg/l organskog materijala. Na vrednost HPK parametra organskih supstanci, utiče broj atoma ugljenika i
- povećanje broja ugljenikovih atoma, pa povećanje broja ugljenikovih atoma povećava vrednost HPK parametra, a povećanje molekulske mase organske supstance dovodi do smanjenja vrednosti HPK parametra.
- Utrošak kalijum permanganata (KMnO4) i određivanje permangantnog indeksa su u suštini iste metode koje se zasnivaju na oksidaciji organskog materijala kalijum permanganatomu kiseloj sredini na temperaturi ključanja. Metoda se može smatrati samo uslovno merilom sadržaja organskog materijala u vodi, jer kalijum permanganat može oksidovati i neke neorganske supstance ali kako nije dovoljno jako oksidaciono sredstvo neke organske materije ostaju neoksidovane.
- Određivanje totalnog organskog ugljenika vrši se na dva načina i to: a) potpunim sagorevanjem organskog materijala u uzorku pri čemu organski materijal potpuno oksiduje do ugljen (IV) oksida čija se zapremena meri i koja je direktno proporcionalna količini organskog ugljenika u vodi i b) hemijskom (mokrom) oksidacijom organskog materijala čiji je krajnji produkt takođe ugljen (IV) oksid, koji je direktno proporcionalan količini organskog ugljenika u vodi. Metoda je vrlo precizna, radi se u posebnim aparatima, široko se koristi, ali je vrlo skupa (kako sam aparat, tako i reagensi za njeno izvođenje).
- Određivanje UV apsorbancije na 253,7 nm, je metoda koja je vrlo jednostavna i izuzetno jeftina (ako laboratorija već poseduje spektrofotometar). Metoda se zasniva na osobini rastvorenog organskog materijala u vodi da apsorbuje UV svetlost na 253,7 nm, a apsorbancija je direktno proporcionalna koncentraciji tog organskog materijala. Pre merenja apsorbancije na spektrofotometru uzorak se mora proceditи kroz filter papir, jer nerastvorene čestice dovode do rasipanja UV zraka što dovodi do povećanja apsorbancije. Smetnje mogu izazvati koloidne organske supstance, fero- gvožđe, nitrati, nitriti, bromidi, ozon, hlorat, hlorit, hloramin i tiosulfat.

Korelacije između pojedinih metoda

Korelacija između HPK I BPK_5

Eksperimentalno je utvrđeno da između HPK i BPK_5 postoji linearna korelacija vrednosti u slučaju organskih supstanci poznate strukture, koje se mogu naći u vodi i vrednost BPK_5 parametra je približno jednaka 80% vrednosti HPK parametra.

U praksi kada se radi analiza površinskih voda utvrđena linearna korelacija može poslužiti za proveru laboratorijskog rada, ali i procene promene sastava organskog materijala (pogotovo ako se uporedo rade i kvali-kvanti analize pojedinačnih rastvorenih organskih supstanci). Međutim, kod analize otpadnih voda ova korelacija je samo uslovno prihvatljiva i može se koristiti samo u određenim intervalima vrednosti HPK i BPK_5, jer voda može biti vrlo različitog sastava u zavisnosti od količine padavina, temperature vazduha i vode, doba dana itd.

Korelacija $UV_{253,7}$ i HPK

Odnos između rezultata analiza POM metodama HPK i $UV_{253,7}$ takođe je linearan. Kako je HPK metoda koja će dati relevantne rezultate samo za površinske i otpadne vode, u praksi ovaj odnos može biti upotrebljen samo kod površinskih voda, jer otpadne vode mogu biti vrlo različitog i promenljivog kvaliteta. Najvažnije ograničenje za korišćenje ovog odnosa je nagla i brza promena kvaliteta otpadnih voda, kao i nepredvidljivost u kom smeru će se menjati kvalitet, jer zavisi od velikog broja faktora.

Linearnost odnosa rezultata analiza se opisuje jednačinom prave u obliku:

$$y = mx + c$$

y – parametar korelacije
x – izmerena vrednost apsorbancije na $UV_{253,7}$
m – nagib krive (faktor primenljivosti)
c – izmerena vrednost HPK (odsečak na y-osi)

Prava se dobija kada se vrednosti POM za isti uzorak, izmerene HPK metodom nanose na y - osu, a vrednosti za POM dobijene metom $UV_{253,7}$ na x – osu dobijena. Treba uraditi što veći broj uzoraka obema metodama. Dobijena kriva se aproksimira, što dovodi do prava sa jednačinom datog oblika. Aproksimacija u 80% slučaja vrlo zadovoljavajuća što se proverava uporednim analizama, ali aproksimacija može biti izvedena sa većom tačnošću tako što dobijemo krive koje opisuju kvadratne i kubne jednačine.

Glavni benifit ovakvog pristupa određivanju POM u površinskim vodama je brzina i smanjenje troškova analize.

Korelacija $UV_{253,7}$ i TOC

Ovu korelacija je gotovo identična prethodnoj. Postoje dve bitne razlike, a to su da se na y – osu nanose rezultati analiza dobijenih TOC – metodom i da je metodu moguće primeniti na pijaće vode tj. da funkcioniše i kod malih koncentarcija POM. Tehnički gledano rad se ne razlikuje ni u čemu od predhodne korelacije, ali su zato dobijeni benefiti mnogostruko veći.

Određivanje količine POM u vodi metodom TOC-a su vrlo precizne i za sada ne postoji metoda koja kvantitativno određuje POM, a da je prihvatljivija od ove. Međutim, aparatura, prateća aparatura i „hemikalije“ su vrlo skupi što korišćenje ove metode svodi samo na „specijalne“ slučajeve, a „siromašnije“ laboratorije mogu samo da teorijski da je proučavaju. Ova korelacja daje mogućnost i „siromašnijim“ laboratorijama da vrlo precizno utvrde količinu POM u pijaćoj vodi, a što je još važnije dobijaju mogućnost kontinuiranog praćenja ove vrednosti.

Sada se koncentracija POM u vodama za piće prati metodom utroška kalijum permanganata ili permanganatnim indeksom (metode su u suštini identične, stim što se permangantni indeks može pohvaliti malo većom preciznošću). Preciznost metode je vrlo limitirana, prvo zato što kalijum

permanganat oksiduje neke supstance koje nisu organskog porekla, a sdruge strane neke organske supstance ne oksiduje do kraja. Zbog ovoga ova metoda po evropskim standardima je dozvoljena samo za vodovode koji imaju manje od 5000 ES.

Zašto je vrlo važno znati količinu POM u vodi za piće? Sam POM u vodi za piće osim što organoleptički pogoršava osobine vode, nema dokazan negativan uticaj na ljudsko zdravlje. Postoje dva važna razloga za precizno utvrđivanje količine i sastava POM u vodi za piće, a to su prvo oni su savršena podloga za razvoj bakterija i virusa, a drugo s obzirom da se sve vode za piće hlorišu, dolazi do nastanka organohlornih jedinjenja za koji su potencijalno kancerogeni.

Poslednjih godina pronalaženje jeftinih i jednostavnih metoda za utvrđivanje količine i sastava POM u pijaćoj vodi je preokupacija naučnika koji rade u ovoj oblasti. Ovo je jedna od metoda koja može dati vrlo pouzdane podatke o količini POM u vodi, a da je uz to relativno jeftina.

Zaključak

Benifiti uvođenja ove metode i ovakvog rada su mnogostruki. U procesu proizvodnje vode imati pouzdan podatak (koji je sada uz svo poštovanje nepouzdan jer se količina organskog materijala određuje utroškom $KMnO_4$) opterećenosti vode organskim materijalom i to u svakoj fazi prerade, gde možemo utvrditi pouzdano efiksnost svakog procesa u bistrenju, pa i filtriranju je od suštinske važnosti, jer se proces prerade površinske vode u suštini svodi na oslobađanje vode od organskih zagađivača.

U laboratoriji koja kontroliše vodu iz mreže ovaj podatak ukazuje na stanje mreže i realnog određivanja potrebe ispiranja određenih delova mreže, pri čemu bi troškovi nepotrebnog ispiranja bili izbegnuti.

Najvažniji benefit bi bio to što bi mogli da određujemo realne količine prekusora trihlometana i mogućnost stvaranja istih. Poznavajući koncentraciju prekusora trihalometana i hlora u vodi moguće je pouzdano utvrditi postojanje trihalometana u vodi u koncentracijama koji su opasni po ljudsko zdravlje.

Uloga životne sredine u širenju infektivnih bolesti

The role of environment in infective diseases spreading

Safet Muratović, Emina Muratović, Zoran Kričković*

Geografski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija
**Ministarstvo Odbrane Republike Srbije, Srbija*

Faculty of Geography University of Belgrade, Serbia
**Ministry of Defence, of Republic of Serbia*

Izvod

Zdravlje pojedinca i lokalnih zajednica u mnogome zavisi od uslova koji vladaju u životnoj sredini. Infektivne bolesti su svuda u svetu, pa i kod nas, jedne od najzastupljenijih bolesti u opštem morbiditetu.

Cilj ovog rada je da prikaže ulogu životne sredine u širenju infektivnih bolesti. Životna sredina ima veliku ulogu u širenju infektivnih bolesti i to samo onih koje izazivaju otporni mikroorganizmi jer oni mogu dugo da se održe u vazduhu, zemlji, vodi i namirnicama, zahvaljujući svojim kapsulama, sporama ili cistama. Ovi mikroorganizmi omogućavaju, uglavnom, indirektni način infekcije.

S toga, moraju se preduzeti sve neophodne preventivne mere, kako bi se minimizirale mogućnosti širenja infektivnih bolesti putem životne sredine. Zaštita stanovništva od infektivnih bolesti vrši se sprovođenjem opštih, posebnih, vanrednih i drugih mera za zaštitu stanovništva od istih, u skladu sa zakonom.

Abstract

People's health as individual and part of local communities depends a lot of environmental conditions. Infective diseases are the most common disease regarding mortality in our country as well as in world.

The aim of this paper is to show the role of environment in infective diseases spreading. Environment has a great importance in spreading infective diseases which are caused by resistant micro organisms due to their ability to survive to long in air, soil, water and food, by virtue of their capsule, spores or cysts. These microorganisms cause indirect way of infection.

Therefore it is needed to take precautions in order to minimize spreading infective diseases by environment. The population protection by infective diseases is conducted by taking general, special, extreme and all other precautions in accordance with legislation.

1. Uvod

Infektivne bolesti su bolesti izazvane specifičnim uzročnim agensima koje nastaju kao posledica prenosa agensa ili njegovih toksičnih produkata sa zaražene osobe ili drugog rezervoara na osetljivog domaćina, bilo direktno sa osobe na osobu ili indirektno preko zagađene hrane, vode, predmeta opšte upotrebe, prelaznog domaćina, vektora ili nežive sredine, te razmenom tečnosti koja je kontaminirana uzročnikom zaraze.

Infektivne bolesti prate čovečanstvo od najstarijih vremena. Od davnina je uočeno da su masovna oboljenja i velika smrtnost glavne osobine ovih bolesti, jer su razne epidemije, kroz decenije i vekove, kosile bezbrojne žrtve i ostavljale za sobom pustoš (Ćetković-Kosanović D., 1974).

Infektivne bolesti su danas veoma aktuelne, čemu su doprineli skorašnji događaji, kao što su pojava: HIV infekcije, hepatitisi B i C, SARS itd. (Marković S., 2013). Pojavom antibiotika smatralo se da je borba sa infekcijama završena, međutim pojavom HIV-a i drugih veoma teških bolesti sve je krenulo iz početka. Treba naglasati da infektivne bolesti i danas imaju važnu ulogu u opštoj patologiji svih zemalja sveta. Morbiditet nije isti u svim zemljama, jer zavisi od ekonomskih,

kulturnih i higijenskih uslova. Infektivne bolesti ne poznaju državne granice. Brži razvoj internacionalnih veza, a posebno saobraćaja, približava udaljene kontinente toliko, da se infektivna bolest može vrlo lako i brzo preneti sa jednog kraja sveta na drugi.

2. Korelacija infektivne bolesti-životna sredina

Infektivna oboljenja mogu biti: kontagiozna, nekontagiozna, transmisivna, zoonoze i artropozoonoze. Za nastajanje infektivnih bolesti neophodna su tri činioca: mikroorganizmi, makroorganizam i životna sredina (Ćetković-Kosanović D., 1974). Životna sredina okružuje prva dva činioca i dovodi ih u međusobnu vezu. Svi činioci su podložni promenama koje, svakako, utiču, kako na međusobne odnose, tako i na samu pojavu infektivnih bolesti, njihov intenzitet i evoluciju.
Mikroorganizmi su stalno izloženi uticaju sredine. Da bi se održali, uvek se moraju prilagođavati promenama. Što se tiče makroorganizma, čovek je primoran da se prilagođava životnoj sredini i uslovima života u njoj. Pri tom, na njega deluju mnogi ekonomski, socijalni, higijenski i klimatski faktori, zatim uslovi života i rada, kao i ishrana, navike, običaji i dr. Kao primer neka posluži činjenica da je i odrambena moć organizma promenljiva, te može zavisiti od zamora, ishrane, psihičkih trauma, klimatskih uslova i dr.
Životna sredina podrazumeva sve što okružuje čoveka i sadestvuje sa njim. Obično se deli na fizičku, biološku i socijalnu sredinu. Svaka od njih je podložna promenama, pogotovo u naše vreme socijalne i naučno-tehničke revolucije. Osim toga, čovek je mnogo pokretniji nego nekada a saobraćaj mnogo brži, pa se samo u toku jednog dana može proputovati kroz više zemalja sa raznim klimatskim, higijenskim i drugim uslovima.
S druge strane, naša sredina se stalno menja i ukršta sa mikroflorom i mikrofaunom, ne samo drugih zemalja, već i drugih kontinenata. Dodajmo i činjenicu da je životna sredina u kojoj živimo toliko ugrožena od industrije i sledstveno tome, moraju se činiti organizovani napori u cilju obezbeđivanja čistog vazduha, vode, zelenila i prostora. Takvi uslovi života, naravno, moraju uticati na zagađenost sredine, kao i na otpornost čovekovog organizma i pojavu infektivnih bolesti (Ćetković-Kosanović D., 1974).
Infektivna oboljenja imaju najčešće sezonski karakter. Ovo uslovljavaju sledeći činioci: uticaj životne sredine na uzročnika, način života i ishrane ljudskih grupa i pojedinaca i biološki ciklus u razvitku raznih insekata. Fekalno-oralne infekcije se javljaju pretežno leti, a takođe i neke transmisivne bolesti, kao i neke antropozonoze i neke zoonoze. Kapljične infekcije su mnogo češće u zimskim mesecima. U nastavku rada biće predstavljena uloga vazduha, vode, zemljišta, kao i hrane na širenje infektivnih bolesti.

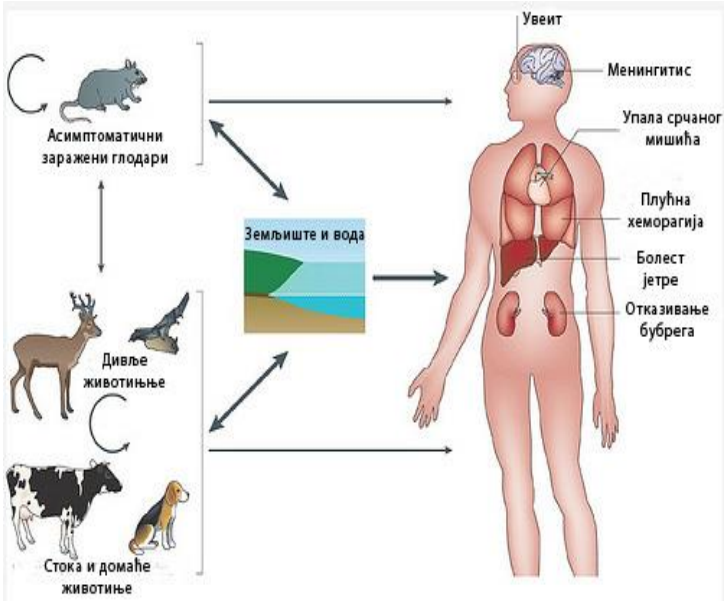
3. Uloga vazduha u širenju infektivnih bolesti

Vazduh predstavlja značajan put širenja respiratornih zaraznih bolesti, koje su se dugo smatrale kao „bolesti civilizacije“, jer su zauzimale glavno mesto u patologiji razvijenih zemalja. Respiratorne infekcije izazivaju mikroorganizmi koji se šire sekretom respiratornog sistema, a ulaze u organizam preko sluzokože respiratornog sistema (Sokić S., 1985).
U vazduhu se mogu naći različiti mikroorganizmi koji pripadaju bakterijama, virusima, rikecijama, ređe gljivice i paraziti. Njihov broj je različit što zavisi od raznih činilaca kao što su: magla, stepen vlažnosti vazduha, izloženost sunčevoj svetlosti, kretanje ili mirovanje vazduha i dr. Klice dospevaju u vazduh preko deskvamisane kože, prašinom sa tla, odeće i obuće, sa kontaminiranih ruku i predmeta, sa sasušenim gnojem rana, a najviše preko sekreta nazofaringsa i donjih delova respiratornog sistema, kao i pljuvačkom i ispljuvkom. Ovi mikroorganizmi mogu izazvati zarazne bolesti ili alergijska oboljenja, mogu zagaditi vodu, životne namirnice i površine raznih predmeta (Sokić S., 1985).
Vazduh zatvorenih prostorija sadrži veliki broj nepatogenih, kao i patogenih mikroorganizama. Njihov broj zavisi od broja ljudi koji u njima borave, kao i od ventilacije prostora. Nedostatak

direktnog sunčevog zračenja u vazduhu zatvorenih prostorija omogućava duže zadržavanje uzročnika zaraznih bolesti. Povećanju broja klica u vazduhu prostorija doprinosi podizanje prašine.
Preko vazduha se odigravaju sve kapljične infekcije. Najčešća je direktna infekcija od bolesnika, preko Flugge-ovih kapljica, koje omogućavaju rasejavanje mikroorganizama i na daljinu do 10 metara (veliki kašalj). U vazduhu mogu dugo da lebde i čestice prašine, koje nose prouzrokovače difterije, šarlaha, a posebno tuberkuloze (Ćetković-Kosanović D., 1974). U kapljične infekcije spadaju: sve osipne groznice, grip, infektivna mononukleoza, difterija, adenoviroze, miningokokne infekcije i dr.
Neophodno je sprovoditi odgovarajuće mere zaštite, kako bi se sprečilo širenje infektivnih bolesti putem vazduha. Zatvorene prostorije treba provetravati, kao i održavati higijenu istih.

4. Uloga zemljišta u širenju infektivnih bolesti

Zemljište predstavlja deo fizičke životne sredine i stanište biljnog i životinjskog sveta. U zemljište se polažu vodovodske, kanalske i druge komunalne mreže i deponuju otpadne vode i materije koje mogu da stvore povoljne uslove za razmnožavanje raznih prouzrokovača infektivnih i invazivnih bolesti ljudi i životinja (Sokić S., 1985).
Zagađenost zemljišta može da se odredi hemijskim, bakteriološkim i helmintološkim pregledom. Hemijski pokazatelj zagađenosti je povećanje organskog azota i ugljenika, amonijaka, nitrata i hlorida. Bakteriološki pokazatelj je nalaz ukupnog broja bakterija, a vrednost koli titra ukazuje na stepen fekalnog zagađenja zemljišta. Isto tako se bakterijskim pokazateljem fekalnog zagađenja smatra nalaz klostridija perfringensa. Nalaz ovih sporogenih klica upućuje na staro fekalno zagađenje zemljišta (Sokić S., 1985). Od patogenih mikroorganizama u zemljištu mogu da se, pri svežem zagađenju, nađu i neke crevne patogene klice: salmonele, šigele, vibrioni kolere i dr.
Poseban značaj predstavlja nalaz otpornih mikroorganizama u zemljištu kao što su prouzrokovači antraksa, tularemije, botulizma, gasne gangrene i tetanusa. Sporageni aerobni bacil antraksa dospeva u zemlju izmetom i krvlju bolesnih životinja i preko njihovih leševa nakon uginuća.
Zemljište sadrži veliki broj patogenih klica i to pretežno onih koje je bolesnik eliminisao putem stolice, kao što su: šigele, salmonele, vibrion kolere, enterovirusi, crevni paraziti. Treba pomenuti i izazivače tetanusa, antraksa, leptospiroze i botulizma koji se, takođe nalaze u gornjem sloju zemlje (Ćetković-Kosanović D., 1974).



Slika 1.Neki od puteva širenja infektivnih bolesti
(Izvor: www.doh.gov.ph, obrađeno)

5. Uloga vode u širenju infektivnih bolesti

Voda predstavlja jedan od osnovnih uslova opstanka i života na zemlji. Ona zauzima posebno mesto među mnogobrojnim ekološkim faktorima, neophodnim za život i zdravlje čoveka. Pod zdravom i čistom pijaćom vodom podrazumeva se ona voda koja u sebi ne sadrži otrove, patogene mikroorganizme; koja je bistra, bez mirisa i bezbojna, normalnog ukusa i normalne temperature i u kojoj koncentracija sadržanih radionuklida ne prelazi graničnu vrednost. Zdravstveni značaj vode je veoma veliki. On se ogleda u činjenici da dovoljne količine higijenski ispravne vode poboljšavaju uslove života ljudi i njihovih aktivnosti, povećavaju zdravstvenu i higijensku svest čoveka, smanjuju opšti morbiditet, a naročito morbiditet zaraznih bolesti i povećavaju opštu otpornost i prosečnu dužinu života (Muratović E., 2012).

Vodene infekcije i epidimije odavno su poznate. Voda se može zagaditi preko zemlje, ili ako se u nju direktno bacaju bolesnikove izlučevine, uginule životinje i dr. Zagađena voda može biti prenosilac infekcije ako se upotrebljava za piće, za kupanje, ili za za zalivanje i pranje povrća i voća (Ćetković-Kosanović D., 1974). Uzročnici bolesti koje se prenose putem vode najčešće dospeju u vodu direktno ekskretima (izlučevinama) izvora zaraze (bolesnih, rekonvalescenata ili kliconoša), a ređe indirektno spiranjem nečistoća sa zagađenih terena. Patogeni mikroorganizmi i paraziti mogu prodreti u vodu za piće i na sledeće načine:

- putem drenaže sa površine;
- kaptiranjem vode nizvodno od uliva otpadnih voda u recipijent;
- mešanjem izvorske sa površinskim vodama;
- prodorom otpadnih voda u samu kaptažu;
- zbog nedovoljno zaštićenog područja, ili loše izvedene kaptaže;
- stvaranjem negativnih pritisaka u mreži i uvlačenjem fekalnih voda u slučaju oštećenja cevi;
- ukrštanjem vodovodnih cevi sa kanalizacionim koje mogu biti oštećene;
- kod dvostrukog snabdevanja vodom (tehnička i voda za piće naizmenično u istim instalacijama);
- prilikom raznih popravki mreže;
- usled nedovoljne zaštite otvorenih bunara i drugih otvorenih javnih izvorišta i sl. (Jovanović P., 2000).

Uzrok velikih epidemija najčešće je neispravna voda za piće. Najlakši put prenošenja zaraznih bolesti je preko vode, jer ona predstavlja veoma pogodnu sredinu za razmnožavanje klica, izazivanja zaraznih bolesti, kao i nekih parazita opasnih po čovekovo zdravlje.

Pored crevnih bolesti, tj. bolesti izazvanih unošenjem bioloških agenasa preko vode za piće ili namirnica, za čije je uzgajanje ili pripremanje korišćena kontaminirana voda (npr. infektivna žutica, amebna i bacilarna dizenterija, trbušni tifus, paratifus, kolera, drakunkulijaza, lamblijaza, kampilobakterioza) postoje i bolesti parenteralnog porekla drugih oboljenja. Kod epidemija ovakvog porekla (leptospiroze, na primer) izazivači oboljenja dospevaju u vodu urinom domaćih ili divljih životinja, posebno glodara. Kontaktom ljudi sa zagađenom vodom prilikom kupanja, omogućava se prodor agenasa kroz kožu i vidljive sluzokože (Krajinović S., Radovanović Z., 1985).

Bolesti izazvane biološkim uzročnicima mogu nastati i infekcijom preko vektora za čiji su razvoj bitne vodene površine, na primer, malarija, denga, onkocerkoza i japanski encefalitis (Obradović-Arsić D., Gledović Z., 2012) .

Racionalna higijenska dispozicija otpadnih materija je osnovni faktor u borbi protiv zaraznih bolesti i jedna od najvažnijih mera u prevenciji bolesti povezanih sa vodom. Ne manje važnu meru predstavlja i obezbeđivanje stanovništva higijenski ispravnom vodom za piće u dovoljnim količinama, pre svega izgradnjom higijenskih vodovoda na čijim instalacijama za popravku kvaliteta vode, posebno dezinfekciji moraju da rade za to stučno osposobljeni radnici.

Potrebno je zabraniti kupanje u površinskim zagađenim vodama i onima u kojima se kupa stoka. Voda poplavljenih bunara ne treba se koristiti. Neophodno je zaštititi vodu od zagađenja životinja. Sanitarno profilaktične mere se sprovode u saradnji sa veterinarskom službom (Veterinarska kontrola domaćih životinja, rano otkrivanje, izdvajanje i lečenje). Treba sprovoditi higijensku zaštitu na radu, u vidu nošenja zaštitnog odela.
Kako bi se stanovništvo zaštitilo od bolesti povezanih sa vodom, treba povećati edukaciju stanovništva, poboljšanje sanitarno-higijenskih mera i mera zaštite od insekata.

6. Uloga hrane u širenju infektivnih bolesti

Hra na može da bude sredina kroz koju se razvijaju dve velike grupe patogenih mikroorganizama:

- Organizmi uzročnici endogenih infektivnih bolesti životinja koje se mogu preneti na ljude (zoonoze). To se odnosi na bakterije, viruse, helmitante i amebe;
- Mikroorganizmi koji postoje u spoljnoj sredini i koji mogu izazvati infektivne bolesti i intoksinacija ljudi.

Nekim prehrambenim proizvodima mogu se prenositi izazivači različitih infektivnih bolesti. Najčešće je to mleko, koje može biti inficirano od bolesne životinje ili pri transportu. Prilikom upotrebe mesa i ribe postoji opasnost pojave helmintoza (finoza, trihineloza, askaridoza i slično).
Trovanje može biti izazvano upotrebom hrane koja je zaražena mikroorganizmima ili sadrži velike količine toksičnih, kancerogenih, mutagenih ili teratogenih zagađivača. Najčešća masovna trovanja hranom su kada grupa ljudi koristi neispravne proizvode, ali postoje i porodični i individualni slučajevi. Ređe se sreću slučajevi uslovljeni dužim trovanjem hranom koja sadrži manje količine toksičnih materija. Trovanja hranom su po svojoj prirodi raznovrsna.
Pri zarazi salmonelom izazivač prodire u krv bakterijski, a zatim se izdvaja kroz zidove creva izazivajući upalu njihove sluzokože. Nepostojana je na zagrevanje pa ako se hrana termički obradi neće doći do intoksinacije.
Hrana ima značajnu ulogu u širenju većeg broja zaraznih bolesti. Prisustvo patogenih klica u životnim namirnicama i hrani može da omogući nastanak kako pojedinačnih slučajeva oboljenja, tako i pojavu bolesti u epidemijskim razmerama. Posebnu pogodnost za širenje klica hranom predstavlja činjenica da u ovoj sredini postoje idealni uslovi u pogledu hranljivih sastojaka, uslova sredine i često temperature, ne samo za održavanje agenasa u životu već i za njihovo razmnožavanje (Krajinović S., 1985).
Hranljivi produkti mogu da budu primarno kontaminirani, kao što je slučaj sa namirnicama životinjskog porekla koje potiču od inficiranih životinja. U nekim slučajevima kontaminacija hrane je posledica postojanja bakterijskih infekcija kod životinja, tako da odgovarajući produkti predstavljaju put širenja zaraze kao na primer kod crevnog antraksa, tularemije, salmoneloze i dr (Krajinović S.,1985). Kod životinja se sreću i izazivači parazitarnih oboljenja, tako da proizvodi životinjskog porekla, *tj*. meso govečeta ili svinje može da posluži kao put prenošenja tenijaze ili trihineloze.
Životne namirnice, različiti hranljivi produkti i jela mogu biti i sekundarno kontaminirani u toku postupaka kojima se podvrgavaju počev od pripreme sve do konzumiranja od strane potrošača (branje, pranje, transport, sečenje, čuvanje, serviranje itd). Zagađivanje namirnica u ovom slučaju najčešće je posledica kontakta prljavim rukama onih lica koja predstavljaju izvore zaraze ili indirektno preko različitih predmeta koji dolaze u dodir sa namirnicama.
Meso i mleko mogu da sadrže bakterije koje potiču od bolesnih životinja. Povrće i voće, koje nisko raste, može biti zagađeno zbog đubrenja i polivanja prljavom vodom. Osim toga, mnoge namirnice mogu biti zagađene i prilikom pripremanja, pakovanja, transportovanja i skladištenja (Ćetković-Kosanović D., 1974).
Preventivne mere zaštite od infekcija prouzrokovanih zagađenom hranom su:

- Predupređenje zaraze hrane (ispravno klanje stoke, prevoz i skladištenje mesa i mleka);

- Ispravna tehnologija prerade prehrambenih proizvoda;
- Dobra higijena personala koji proizvodi hranu, posuda i prostorija;
- Predupređenje razmnožavanja mikroorganizama u proizvodima i gotovoj hrani (ispravno čuvanje u hladnjačama);

Usklađivanje vremenskog rasporeda obroka i slično.

7. Zaključak

Prouzrokovači zaraznih bolesti, eliminisani preko izlaznih mesta inficiranog domaćina, dospevaju u životnu sredinu gde pronalaze određene puteve za dalje širenje do druge osetljive osobe. Izvesne bolesti (venerične, neke kožne i dr.) prenose se direktnim kontaktom bez učešća životne sredine. Mnogo češće patogeni agensi, određenim putevima dolaze do ulaznih mesta novog domaćina, kroz koja prodiru u organizam. Od osobina uzročnika u njegovih izlaznih mesta zavisi kojim putevima će se agens prenositi. Tako će bolesti crevne grupe imati kontakt kao glavni put, ali se mogu širiti i preko vode, hrane i vektora. Respiratorne bolesti se najčešće prenose putem vazduha, ali je moguće širenje bolesti i preko kontakta. Transmisivne bolesti imaju vektore kao glavni put širenja, a neke infekcije rana (tetanus, gasna gangrena) nastaju preko zemljišta. Ako su uzročnici otporni na faktore životne sredine, veća je mogućnost širenja bolesti na više načina.

Nesporno je da životna sredina ima jako veliku ulogu u širenju zaraznih bolesti, koji se šire preko dodira, vode, hrane, vazduha, i zemljišta. S obzirom na izuzetnu povezanost infektivnih bolesti i životne sredine, treba preduzimati sve zakonske mere i aktivnosti, kako bi se što više zaštitila životna sredina i smanjila mogućnost širenja infektivnih bolesti. Neophodno je permanentno preduzimanje potrebnih mera i racionalno upravljanje na osnovu zakonskih propisa. Navedeno se može obezbediti kontrolisanim upravljanjem, procesom prioriteta, sistemskim ispitivanjem i odgovarajućim inspekcijskim nadzorom.

Literatura

1. Ćetković- Kosanović D. (1974): „Akutne infektivne bolesti“, Udžbenik Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd.
2. Sokić S. (1985): „Životna sredina“, članak iz skripte za studente Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd.
3. Sokić S. (1985): „Prenošenje bolesti putem vazuha“, članak iz skripte za studente Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd.
4. Sokić S. (1985): „Prenošenje bolesti putem zemljišta“, članak iz skripte za studente Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd.
5. Sokić S. (1985): „Vrste i tipovi epidemija zaraznih bolesti“, članak iz skripte za studente Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd.
6. Krajinović S. (1985): „Širenje zaraznih bolesti vodom“, članak iz skripte za studente Medicinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd.
7. Muratović E. (2012): „Geografija bolesti izazvanih biološkim uzročnicima poreklom iz vode“, diplomski rad, Geografski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
8. Grupa autora instituta za epidemiologiju: „Specijalna epidemiologija zaraznih bolesti“, Medicinski Fakultet, Beograd.
9. Jovanović P. (2000): „Upravljanje rizikom od ratne i akcidentalne RHB kontaminacije hidrosfere, doktorska disertacija, Fakultet Odbrane i zaštite, Beograd.
10. Krajinović S., Radovanović Z. (1985): „Opšta epidemiologija“, Medicinski Fakultet, Beograd.
11. Obradović-Arsić D., Gledović Z. (2012): „Medicinska geografija“, Geografski Fakultet, Beograd.
12. Marković S. (2013): „Infektivne bolesti“, skripta za studente Medicinskog fakulteta, Novi Sad.
13. www.doh.gov.ph.

Utjecaj rastvora za vlaženje na koroziju mašinskih delova na ofset mašinama

Dragiša Obradović, Dragan Obradović*

Fakultet za menadžment, Beograd, SDIT-HTM Požarevac
*Poljoprivredna škola, Požarevac

Rezime

Korozijski procesi, s kojima se svakodnevno susrećemo i koji predstavljaju pretvaranje velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve, pa i štetne korozijske produkte. Korozija smanjuje upotrebnu vrednost metala, skraćuje vek trajanja metalnih delova, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije, nesreće i dr. Ekonomsko značenje korozije metala je veliko i ono raste sa industrijalizacijom privrede. Stvarnu štetu nastalu zbog korozije na metalnim delovima je teško izračunati jer osim direktnih šteta uključuje i indirektne koje su velike. Korišćenjem raznih tehnologija antikorozivne zaštite, upravo se ti otpori povećavaju i usporavaju tok korozijskih procesa. Najzastupljenija metoda zaštite čeličnih konstrukcija od korozije je primenom premaza. Tehnologija zaštite primenom premaza vrlo je zahtevna i značajan je činilac u osiguranju kvaliteta metalnih delova u celini.

Ključne reči: *korozija, rastvor, korozijski proces, zaštita*

Summary

Corrosion processes with which we encounter daily and which are converting a large number of useful metals in compounds useless, even harmful corrosion products. Corrosion reduces the use-value metals, shortens the life of metal parts, expensive to maintain them, causing production losses, downtime, damage, accident, etc. The economic significance of corrosion is great and it grows with the industrialization of the economy. Actual damage caused by corrosion of the metal parts is difficult to calculate because in addition to direct and indirect damage includes that are large. Using various technologies of corrosion protection, it is precisely these resistances increase and slow down the flow of corrosion processes. The most common method of protecting steel structures from corrosion by applying the coating. Protection technology by applying the coating is very demanding and is a significant factor in ensuring the quality of the metal parts of the continent.

Keywords: *corrosion, digest, process corrosion protection*

1. Uvod

Pod korozijom se podrazumeva neželjeno razaranje materijala koje nastaje pri fizičko-hemijskom ili elektrohemijskom dejstvu sa okolnom sredinom. Reč korozija potiče od latinske reči „corrodere“ što znači nagrizati. Pod korozijom metala podrazumeva se njegovo razaranje usled hemijskog ili elektrohemijskog dejstva spoljašnje sredine pri čemu metal/komponenta legure prelazi u oksidno (jonsko) stanje. Kao rezultat odvijanja ovog procesa javlja se postepeni a često i nagli gubitak osnovne funkcije elemenata sistema ili sistema u celini.

Korozija je svako nenamerno razaranje mašinskih delova najčešće uzrokovano fizičkim i hemijskim agensima. Sa korozijskog aspekta u grafičkoj industriji tehnika ofset štampe predstavlja tehniku u kojoj je najteže odrediti tok i dinamiku korozije jer mašinski delovi dolaze u kontakt sa velikim brojem rastvora različitih fizičko-hemijskih svojstava (rastvor za vlaženje, bojilo, emulgatori, sredstva za pranje, maziva ...). Prilikom eksploatacije ofsetnih štamparskih mašina trošenje je u znatnoj meri izazvano trenjem između mašinskih delova, ali i složenim hemijskim uticajem

izazvanog agensima s kojima mašinski delovi dolaze u kontakt od kojih je prema dostupnim podacima rastvor za vlaženje korozivno najagresivnija. Trošenje mašina izazvano mehaničkim uticajima znatno je izraženije, ali predviđeno je već pri konstrukciji mašine i što je najznačajnije za dugotrajno planiranje proizvodnje ne zavisi značajno od vrste posla (tiražu). Trošenje izazvano hemijskim uticajima znatno se menja zavisno od rastvora sa kojima mašinski delovi dolaze u kontakt zavisno od vrste posla, cenama koncentrata na tržištu, mikro klimi.

2. Rastvor za vlaženje u ofset štampi

U savremenim sistemima ofset štampe rastvor za vlaženje ima značajnu ulogu:

1. Prvenstveno sprečava nanošenje štamparske boje na slobodne površine.
2. Slobodne površine na štamparskoj formi izuzetno su hidrofilne i tokom štamparskog procesa trenjem sa cilindrima sa kojima dolazi u kontakt i taloženjem soli iz rastvora za vlaženje ta svojstva se menjaju. Zatim se u rastvor za vlaženje dodaju soli za hidrofilizaciju koje regenerišu hidrofilnost slobodnih površina tokom štamparskog procesa.
3. Soli za hidrofilizaciju i površinski aktivne materije u rastvoru za vlaženje omogućiće brzo uklanjanje štamparske boje sa slobodnih površina pri samom pokretanju štamparske mašine ili ako je do toniranja došlo u samom procesu štampe. Kolokvijalno to svojstvo nazivaju čišćenje štamparske forme.
4. U rastvor za vlaženje dodaju se površinski aktivne materije čija je primarna uloga smanjenje površinske napetosti rastvora za vlaženje. Smanjenjem površinske napetosti rastvoru za vlaženje omogućena je brza i ravnomerna adsorpcija na slobodne površine. Na slobodnim površinama u procesu štampe biće manji nanos rastvora za vlaženje što će smanjiti ili potpuno ukloniti većinu za kvalitet štampe negativnih posledica koje uzrokuje rastvor za vlaženje (razređivanje štamparske boje, kvašenje papira...)
5. Obnavljanje najčešće monomolekularnog sloja soli za hidrofilizaciju na slobodnim površinama tokom procesa štampe dovodi do obnavljanja čvrsto vezanog sloja molekula vode koji će s ostalim cilindrima sa kojima novinska forma dolazi u kontakt delovati kao vodeni klin tj. znatno će smanjiti trenje, a samim time i produžiti vek štamparske forme.
6. U rastvor za vlaženje dodaje se pufer koji rastvoru za vlaženje održava pH vrednost zavisno od sistema između pH 5 do pH 6. Primarno pufer dodaje se kako bi se pojačalo vlaženje slobodnih površina rastvorom za vlaženje, jer je izoelektrična tačka anodno oksidovanog aluminijuma pri pH vrednosti oko 5,5.
7. Svojim isparavanjem, ponajpre lako isparljivih organskih jedinjenja rastvor za vlaženje hladi delove mašine koji se trenjem u štampi zagrevaju. U ispravno podešenim sistemima temperatura mašinskih delova kreće se između vrednosti 30^{o}C - 35^{o}C.
8. Rastvor za vlaženje tokom štampe meša se sa bojama. Većina dodataka koji se dodaju u rastvor za vlaženje primarno se dodaju radi bolje interakcije sa štamparskom formom. Nakon mešanja ti dodaci utiču na štamparsko bojilo. U savremenim sistemima ofset štampe najznačajniji uticaj na merne i vizuelne parametre kvalit otiska rastvora za vlaženje ima upravo u interakciji sa štamparskim bojama. Površinski aktivne materije iz rastvora za vlaženje deluju kao emulgator pa će ujednačiti i definisati mešanje rastvora za vlaženje i štamparskog bojila. Puferi iz rastvora za vlaženje takođe će uticati i na pH vrednost boje te će omogućiti oksipolimerizaciju (kod hladnog sušenja), UV-polimerijska (kod UV sušenja) ili će pri sušenju sa povišenom temperaturom ubrzati proces sušenja. Nakon mešanja sa rastvorom za vlaženje boja poprima reološka svojstva potrebna za kvalitetanu štampu. Prolaskom tabaka ili papirne trake kroz mašinu površinski premazi papira, zbog trenja između ofsetnog i štamparskog cilindra te hemijskog otapanja, ulaze u rastvor za vlaženje na ofsetnom cilindru, potom rotacijom mašinskih delova i do ostalih cilindara, uređaja za vlaženje i ležajeva, te nakraju i u rezervoar rastvora za vlaženje. Svi delovi ofsetnih mašina visokog su stepena kvaliteta izrade uz vrlo mala dozvoljena odstupanja, zato će i mikrometarske promene dimenzija znatno uticati na kvalitet

otiska. Najmanji tragovi korozijskih produkata u ležajevima valjaka pojačaće vibracije cilindara, a tragovi korozivnih produkata na površinama cilindara (temeljni, ofsetni i štampani), zbog promene obodnih brzina izazvaće proklizavanje veće od predviđenih. Obe pojave u sistemu ofset štampe izuzetno loše utiču na razribavanje boje prilikom prenosa, neujednačenost pritiska na površinama cilindara te uopšteno na sve vizuelne i merne parametre kvaliteta gotovog otiska.

3. Klasifikacija korozijskoh procesa

Korozijski procesi se mogu podeliti prema mehanizmu procesa korozije i s obzirom na pojavni oblik korozije. Korozija se javlja i kod metalnih i kod nemetalnih konstrukcijskih materijala, pa se koristi i podela na koroziju metala i nemetala koroziju. Kako su u današnjoj industriji mašinskih konstrukcija metali osnovni materijali, potrebno je naročitu pažnju posvetiti korozijski ponašanja upravo njih. Prema mehanizmu procesa korozije metala, razlikujemo hemijsku i elektrohemijsku koroziju. S obzirom na pojavni oblik korozija može biti opšta, lokalna, selektivna i interkristalna. Korozija nemetala u svim medijima redovno je srodna koroziji metala u neelektrolitima jer nemetali, uglavnom, nisu električni provodnici pa ne mogu direktnom elektrohemijskom reakcijom preći u jone.

Slika 1. Prikaz korozije različitih metala izloženih u istim elektrolitima u istom vremenskom periodu

3.1. Hemijska korozija

Hemijska korozija metala sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke sa molekulima nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu direktno nastaju molekuli spoja koji je korozijski produkt. Hemijska korozija u vrućim gasovima (gasna korozija) teče samo uz uslov da su ti gasovi suvi, tj. da zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati ni tekuća voda ni vodeni rastvor, bilo kondenzacijom bilo adsorbcija, jer čim dođe do jedne od tih pojava, odvija se elektrohemijska korozija. Gasna korozija najčešće teče u vrućem vazduhu i u sagorevanim gasovima. Do nje može doći kod vruće obrade metala, u pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima, u industrijskim pećima, u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem i sl. Organske tečnosti mogu izazvati hemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer u suprotnom dolazi do elektrohemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tečnosti nafta i njeni derivati, rastvarača za odmašćivanje i razređivanje lakova i boja, te rastvora neioniziranih materija u takvim tečnostima. Ova vrsta korozije u tehnici najčešće nastaje delovanjem maziva na delove mašina.

3.2.Elektrohemijske korozija

Elektrohemijska korozija metala zbiva se u elektrolitima, tj. u medijima sa jonskom provodljivošću. To je redoks proces pri kome dolazi do oksidacije atoma metala kao reducens (donora elektrona) u

slobodni kation uz istovremenu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona). Elektrohemijske korozija se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim rastvorima kiselina, baza, soli i drugih materija, u vlažnom tlu, u sokovima biološkog porekla, u rastvoru soli, oksida i hidroksida te u atmosferi. Atmosferska se korozija dolazi prilikom padavina, odnosno u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti vazduha nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita. Elektrohemijska je korozija vrlo raširena jer je veliki broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili rastvorima, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Posebno dobri uslovi za razvoj ovih procesa postoje u energetskim i metalurškim postrojenjima te u hemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji.

3.3. Opšta korozija

Opšta korozija zahvata čitavu površinu materijala, a može biti ravnomerna ili neravnomerna. Ravnomerna opšta korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvideti kada treba određeni deo popraviti ili ga zameniti sa novim. Neravnomerna opšta korozija je puno opasnija. Do opšte korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uslovima s obzirom na unutrašnje i spoljne faktore korozije. Pri odabiru materijala otpornih na opštu koroziju, treba uzeti u obzir okolinu u kojoj će se pojedini metal nalaziti te njegovu podložnost opštoj koroziji u predviđenim uslovima. Ovaj oblik korozije kontroliše se korišćenjem organskih ili metalnih prevlaka.

3.4. Lokalna korozija

Lokalna korozija napada samo neke delove izložene površine, te je ujedno i najrašireniji pojavni oblik korozije. Lokalna korozija se može podeliti na pegasti, rupičastu, potpovršinskii kontaktni. Pegasta korozija ograničena je na pojedine veće delove površine

4. Zaštita mašinskih delova od korozije

Mašinski delovi mogu se zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite su:

- elektrohemijske metode zaštite,
- anodna zaštita,
- katodna zaštita,
- zaštita inhibitorima,
- zaštita prevlakama i premazima.

4.1. Elektrohemijske metode zaštite

Brzina elektrohemijske korozije efikasno se smanjuje polarizacijom metalnih površina. Povećanje potencijala iznad korozivne zone je anodna zaštita (inertnosti), dok je snižavanje potencijala ispod korozivne zone katodna zaštita (imunizacija). U zavisnosti od toga koju elektrodu predstavlja metal koji se zaštićuje razlikuje se: anodna i katodna zaštita.

Elektrohemijskim metodama zaštite metal se održava ili u pasivnom stanju u području potencijala pasivacije ili u imunom stanju pri potencijalima nižim od ravnotežnih kada ne korodira, s tehnološkog stajališta prihvatljivom brzinom.

Metode se temelje na tome da se metal održava ili u pasivnom stanju (u području potencijala inertnosti) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira. Elektrohemijske metode zaštite se upotrebljavaju kao antikorozivna zaštita čeličnih konstrukcija prvenstveno u konstrukcijama koje su ukopane i uronjene (cevovodi, brodovi, lučka postrojenja, rezervoari, kondenzatori, izmenjivači toplote i dr.). Zavisno od načina polarizacije elektrohemijske, zaštita može biti katodna i anodna.

4.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita ostvaruje se spajanjem metalnih konstrukcija sa:

- pozitivnim polom izvora jednosmerne struje ili
- metalom čiji je elektrohemijski potencijal pozitivniji (platina, grafit) od potencijala metala koji se zaštićuje.

U oba slučaja metalne konstrukcije ponašaju se kao anode. Tako formirane anode u početku se rastvaraju, a kasnije dolazi do njihovog pasiviranja. Period otapanja metala treba biti što kraći kako bi se što pre stvorio zaštitni sloj. Anodna zaštita ima ograničeno područje primene i susreće se samo u nekim specijalnim slučajevima. Na ovaj se način mogu zaštititi samo metali koji se pasiviraju: čelici, nerđajući čelici, aluminijeve, hroma i titanove legure.

Anodna polarizacija ili kontakt s plemenitijim metalom može osnovni metal prevesti u pasivno stanje. Održavanjem pasivnog sloja osnovni metal je zaštićen od daljnjeg razvoja korozijskog procesa. Tako npr. čelik se može zaštititi u rastvorima sumporne kiseline.

4.3. Katodna zaštita

Katodna zaštita bazira se na činjenici da metal uključen u strujni krug kao katoda ne korodira.

Katodna se zaštita postiže na dva načina:

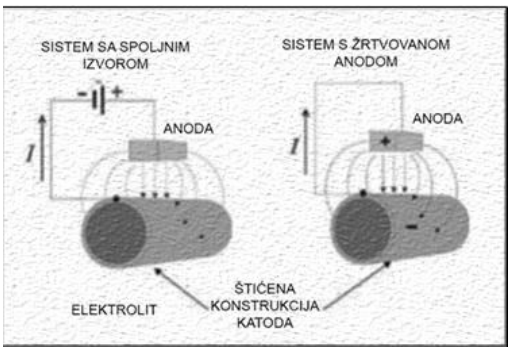
- električnim spajanjem metala sa nekim neplemenitim metalom, pri čemu nastane galvanski članak u kome je zaštićeni predmet katoda, a neplemeniti metal anoda (protektor),
- metal se uključi kao katoda u krug struje iz spoljnog izvora, tj. spoji se sa negativnim polom, dok se s pozitivnim polom spaja neka pomoćna anoda.

Princip katodne zaštite bazira se na činjenici da se prilikom korozije metalne površine stvara ekvivalentna količina struje, koja teče do netopljivih katodnih mesta. Za uspešnu zaštitu potrebna je pravilna raspodela toka električne struje. Kod katodne zaštite ne može se odmah postići zaštitni potencijal. Zato se praktikuje da se nakon instaliranja zaštite u početku postigne veća gustina struje na predmetu. To se kod sistema katodne zaštite sa spoljnim izvorom struje lako postiže pomoću regulacionog uređaja, dok se kod protektorskog sistema za tu svrhu odabere broj, oblik i smeštaj protektora.

Katodna zaštita je tehnika zaštite metala od korozije čiji je osnovni princip polarizacija metalne konstrukcije na potencijal kod kojeg proces otapanja metala prestaje ili se odvija prihvatljivo malom brzinom. Može se sprovesti na dva načina: pomoću spoljašnjeg izvora i pomoću protektora.

Katodna zaštita se može sprovesti na dva načina:

1. Potencijal metala pomoću spoljašnjeg izvora, povezanog za inertnu elektrodu, održava se na potencijalu nižem od ravnotežnog, tj. u uslovima kod kojih ne dolazi do njegovog otapanja.
2. Metal koji se štiti dovede se u kontakt sa metalom nižeg potencijala (protektorom) koji će se u članku ponašati kao anoda.



Slika 2. Principi katodne zaštite

Katodna zaštita se obično koristi kao sekundarni zaštitni sistem.

Pasivnost je pojava povećane korozijske otpornosti materijala zbog usporavanja anodnog procesa (do nje dolazi u rastvorima $AgNO_3$, $HClO_3$, $KClO_3$, HIO_3, O_2 ...)

4.4. Zaštita inhibitorima

Inhibitori su materije koje dodate u korozivnu okolinu smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih iznosa. Dodaju se povremeno ili kontinuirano u zatvorene ili ređe u otvorene prostore. Prema hemijskom sastavu inhibitori su neorganska ili organska jedinjenja. Inhibitorima korozije smanjuje se efekat korozije na sistem. Najčešće se koriste u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem - tačnije dodaju se u rashladnu tečnost motora, gde pokazuju efikasnost od 90-99%. Naime, u savremenim motorima prisutni su različiti metali, deo su većih konstrukcija, kroz njih prolaze slabe struje, prisutne su visoke temperature, ima zavarenih spojeva. Svi uslovi za pojačanu koroziju su tu, pa je zbog toga vrlo izražena potreba za zaštitu delova motora od korozije. Za ovu svrhu najčešće se koristi cink-fosfat.

4.5. Zaštita prevlakama i premazima

Zaštita metala prevlakama je danas najraširenij oblik zaštite metala od korozije. Prevlačenje metala predstavlja dugotrajnu zaštitu bilo da se radi o atmosferskim uticajima, ili o uticajima najagresivnijih hemijskih spojeva. Glavna funkcija prevlaka je da izoluje osnovni materijal koji je korozivan, od medija koji ga okružuje i koji dovodi do korozije, zbog njegovog hemijskog delovanja s osnovnim materijalom. Prevlaka zato mora biti postojana na svim delovima materijala koji se štiti. Pojava bilo kakve nesavršenosti ili neprekrivanja podloge dovodi do razvoja korozije na tom mestu.

Metalne i nemetalne zaštitne prevlake i premazi su najčešći oblik zaštite od korozije. Metalne prevlake mogu imati galvansko delovanje ili su otpornije na koroziju od osnovnog materijala pa deluje kao barijera prema uticajima okoline. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi npr. aluminijum, netopljive soli na gvožđu i čeliku te keramike i organski premazi.

Komponente zaštitnog premaza su: vezivo, rastvor, pigmenti (daje boju i neprozirnost), punila i ostalo. Razvrstavanje premaza može se provesti prema: broju komponenata, trajnosti, načinu sušenja, generičkim tipovima itd. Premazi mogu biti jednokomponentni ili dvokomponentni. Obzirom na način sušenja premaza mogu se podeliti na: konvertibilne premaze - premazi koji se suše oksidacijom ili polimerizacijom. Nekonvertibilne premaze - premazi koji se suše isparavanjem rastvora i koji nakon nanošenja ne prolaze kroz neke znatnije hemijske promene. Prevlakama i premazima razdvaja se konstrukcijski materijal od agresivnog delovanja okoline.

U praksi nema oštre granice područja primene zaštite spoljnim izvorom struje i zaštite protektorima. Najčešće se izbor postupka zaštite razmatra pojedinačno za svaki slučaj zaštite, uzimajući u obzir ekonomske faktore, tehničke mogućnosti, te temeljne prednosti i nedostatke.

5. Zaključak

Uticaj korozije je neminovan u procesu grafičke reprodukcije, posebno u ofset štampi, gde su pojedini delovi mašina izloženi uticaju kvašenja. Korozija može da utiče na rad nekih sistema, koji kao posledica ima problem u funkciji štampe i lošeg kvaliteta otisaka u kontaktu sa rastvorom.

Danas je najvažnija i najzastupljenija metoda zaštite mašinskih konstrukcija od korozije zaštita primenom premaza. Zaštita primenom premaza vrlo je zahtevna, a tržište nam pruža vrlo velike mogućnosti odabira različitih vrsta i sistema premaza. Kod odabira je potrebno voditi računa o nameni konstrukcije i uslovima eksploatacije.

Uopšteno se hemijska postojanost materijala ili korozijska otpornost definiše kao sposobnost materijala da se suprotstavi razaranju usled fizičkih ili hemijskih promena izazvanih njihovim delovanjem. Pored metala, korozivnom razaranju podležu nemetali (staklo i keramika) i materije organskog porekla.

Korozivno delovanje može uticati na rad pojedinih sklopova, što za posledicu, između ostalog, ima probleme u radu štamparske mašine i lošiji kvalitet otisaka. Znatan uticaj na pojavu, intenzitet i dinamiku korozije imaju i pripadajuća sredstva za regulaciju tvrdoće.

6. Literatura

1. Esih I., Dugi Z.: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, 2011.
3. Jelić Mrčelić G.: Korozija i zaštita materijala, skripta, PFST, Split, 2010.
4. Ivan Esih: Tehnička enciklopedija, poglavlje: "Korozija metala", Jugoslavenski leksikografski zavod, 1977.
5. Đusić M., Defekti u premazima, mogući uzroci, XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala, Tara, Srbija, 2004.
6. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007., str. 75-92, 107-118.
7. Ivan Esih: "Osnove površinske zaštite", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2003.g.
8. Ema Stupnišek-Lisac: "Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
9. peskiranje.com/sta-je-korozija.html
10. www.tehnickaue.edu.rs/srp/cas/?conid=2381
11. www.mfkv.kg.ac.rs/index.php/dokumenti/doc.../956-predavanje-14

Genetski modifikovani organizmi (GMO) stvarnost savremenog društva

Genetically modified organisms (GMO) reality of modern societies

Veljko Đukić, Esad Jakupović

Panevropski univerzitet Apeiron, Banja Luka, Pere Krece 1, .Banja Luka, Republika Srpska, BiH
e-mail: vljkuki@gmail.com; e-mail: esad.f.jakupovic@apeiron-edu.eu

Izvod

Genetska modifikacija označava unos stranog genetskog materijala u genetski materijal ili uklanjanje dijela genetskog materijala. Genetski modificirani organizam ili GMO je organizam, osim ljudskog, u kojem je genetski materijal izmijenjen na način koji se ne može postići prirodnim razmnožavanjem ili prirodnom rekombinacijom. GMO je organizam kod kojeg je genetska informacija (genetski kod) izmijenjena na neprirodan način. Organizam transformiran uvođenjem jednog ili više transgena ili modifikacijom postojećih gena.

Problem GMO postaje ključna tema društvenih rasprava sa različitih aspekata: moralnih, etičkih, religioznih, naučnih. Na jednoj strani nalaze se pristalice koji ističu argumente „za“, najčešće pravdajući upotrebu ovih proizvoda smanjenjem gladi u svijetu, rješavanjem problema klimatskih promjena, dok se na drugoj strani nalaze oni koji upozoravaju na moguće negativne posljedice po ljudsko zdravlje i životnu sredinu.

Najveću praktičnu primjenu Genetski inženjering je našao u poljoprivredi, u stvaranju genski preoblikovanih biljnih vrsta s poboljšanim svojstvima. Danas u Svijetu postoji pedesetak vrsta GMO biljaka koje su u komercijalnoj primjeni (najviše soja, kukuruz, uljana repica, pamuk i duhan) na oko 50 milijuna hektara poljoprivrednih površina, a više od pola ukupne svjetske proizvodnje soje čini genetski modificirana soja.Općenito se smatra da se u komercijalizaciju GMO-a išlo prebrzo, bez dovoljno istraživanja, kontrole i komunikacije s potrošačima.

***Ključne riječ**i: genetski modifikovani organizmi, genetski material.*

Abstract

Genetic modification means the entry of foreign genetic material into the genetic material or removal of part of the genetic material. Genetically modified organism or GMO is an organism except human, in which the genetic material has been altered in a way that can not be achieved by natural propagation of or natural recombination.GMO is an organism in which the genetic information (genetic code) changed unnaturally. An organism transformed by introducing one or more transgenes or modification of existing genes.

The problem GMO becomes a key theme of social discussion with various aspects: moral, ethical, religious, scientific. On one side are the supporters who stand out the arguments "for", most often justifying the use of these of products by reducing world hunger, solution climate change, while on the other side are ones who warn of the possible negative consequences for human health and the environment. The biggest practical application of genetic engineering is found in agriculture, in the creation of genetically reshaped plant species with improved properties. Today in the world exists about fifty types of GMO plants that are in commercial application (mostly soybeans, corn, rapeseed, cotton and tobacco) on about 50 million hectares of agricultural land, and more than half the total world soybean production makes it genetically modified soybeans.

Generally considered to be that the commercialization of GMOs went too fast, without enough research, control and communication with consumers.

***Keywords:** genetically modified organisms, genetic material.*

Uvod

Nikada u svojoj istoriji čovječanstvo nije s takovom strepnjom dočekivalo nove tehnološke i ekonomske izazove, a u sveukupnoj istoriji nauke, vjerojatno ni jedan pronalazak nije izazvao toliku proturiječnost, kako između naučnika, tako i između nosioca nove tehnolgije i javnosti, kao što je to slučaj s genetičkim inženjerstvom. Pretpostavlja se, da će u nekoliko slijedećih decenija, naš način života biti iz temelja promijenjen, a te će promjene biti značajnije od onih nastalih tokom protekle decenije. Da bi bolje razumjeli ovo stanje potrebno je analizirati prednosti i dobrobit koju nam nude postupci nove biotehnologije, ali i moguće nedostatke, opasnosti i dosadašnje promašaje. Vjeruje se da će 21.vijek biti vijek biotehnologije, vijek genetičkog inženjerstva, ali vjerovatno i vijek neizvjesnosti i straha od posljedica promjena na koje nismo spremni[1].

Poznavanje GM tehnologije (tehnologija genetske modifikacije) je veoma važno kako za naučnike, tako i za proizvođače, potrošače i stanovništvo koje se već uveliko suočava sa proizvodima čiji su sastavni deo i GMO. Primjena ove tehnologije je relativno nova i nije prošlo dovoljno vremena da bi se sagledali eventualni štetni efekti primjene. Iz tog razloga se pored prednosti koje moderna biotehnologija nudi postavljaju i izvesna pitanja. Najviše nedoumica izaziva upit, kakva je bezbjednost GM hrane i kolika je opasnost od pojave alergijskih ili toksičnih reakcija prilikom njene konzumacije? Zatim, pitanje zaštite životne sredine i biodiverziteta usljed mogućnosti negativnog uticaja na ekosisteme i gubitka dijela genetičkog diverziteta i naravno, etička pitanja, zbog narušavanja prirodnih osobina organizama i uvođenje gena u organizam koji je taksonomski udaljen u odnosu na donora gena.

Jedan od načina da se prednosti moderne tehnologije iskoriste, a da se spriječe i smanje potencijalno štetni efekti GMO za zdravlje ljudi i životnu sredinu je uspostavljanje regulativnog okvira koji će strogo kontrolisati bilo kakvu upotrebu genetički modifikovanih organizama.

Šta je genetičko inženjerstvo?

Genetičko inženjerstvo (GI) podrazumijeva tehnološke postupke kojima se na umjetan (neprirodan) način, uz pomoć posebno priređenih vektora (virusa, plazmida, transpozona, ili pozlaćenih metalnih čestica) savladavaju prirodne zaštitne barijere neke vrste i u nju prenose djelotvorni geni (horizontalni prenos gena) druge, nesrodne vrste s ciljem dobivanja novog organizama poboljšanih svojstava. Svrha takvog prenosa je *genetsko poboljšanje* komercijalno interesantnog biljnog ili životinjskog organizma- osnovno područje djelovanja je poljoprivreda, ili *genska terapija* - zamjena štetnog gena u čovječjem organizmu s namjerom liječenja nasljedno (genetski) uslovljene bolesti. Farmacija i zdravstvo je drugo osnovno polje interesa nove biotehnologije.

Genetičko inženjerstvo se često naziva modernom biotehnologijom (biotehnologija– interdisciplinarna nauka koja se zasniva na upotrebi živih organizama ili njihovih proizvoda), naime, tradicionalnim biotehnološkim metodama (selekcija, križanje itd) se već vijekovima nastoje unaprijediti biljke i životinje ili poboljšati i prilagoditi prehrambene proizvode (mikroorganizmi, kvasci, fermentacija itd) što se često nastoji i genetičkim inženjerstvom, međutim, genetičkim inženjerstvom kreiraju se, poboljšavaju ili modificiraju biljke, životinje i mikroorganizmi izmjenom genetskog materijala bez barijera vrste, što je bitna razlika u odnosu na tradicionalne biotehnološke metode[2].

Iako su ljudi vijekovima modificirali jestive biljke i životinje uz pomoć uzgoja i rasploda, moderna biotehnologija omogućuje genetička poboljšanja živih bića tako da ih direktno, trenutno mijenja, čime se postižu mnogo brži rezultati. Također, omogućuje prenos gena između organizama koji se međusobno ne mogu razmnožavati. Potencijalne prednosti mogu biti: povećana poljoprivredna proizvodnja, bolja prehrana i ukusnija hrana. Međutim, s druge strane postoje sumnje na moguće neočekivane, štetne zdravstvene efekte, zagađenja životne sredine i komercijalno iskorištavanje.

Genetski modificirana hrana s vremenom bi mogla donijeti prednosti koje su danas vrlo spekulativne. Postoji i zabrinutost oko mogućih štetnih uticaja za koje još naizgled nema nikakvih

dokaza iako bi se mogli pojaviti u budućnosti. Genetski modificirana hrana predstavlja relativno novu tehnologiju koja može donijeti mnoge povlastice, ali kod koje postoji i potencijal za zloupotrebu.

Očekivane dobrobiti nove tehnologije

Očekivane dobrobiti za čovjeka koje donosi genetičko inženjerstvo i njena primjena u medicini, u npr. liječenju genski uslovljenih bolesti, ksenotransplantaciji ili u proizvodnji lijekova su nemjerljive. Na ovim područjima svi smo već na određeni način dotaknuti dobrobitima ove tehnologije, naime genetičkim inženjerstvom se već dvadesetak godina proizvodi humani rekombinantni inzulin koji je jednoj brojnoj kategoriji ljudi – dijabetičarima omogućio kvalitetan život, a na isti način se proizvodi cjepivo protiv hepatitisa B, opasne virusne zarazne bolesti koja se prenosi krvlju i krvnim derivatima i spolnim putem, a za koju zahvaljujući cjepivu imamo efikasnu zaštitu. Danas se već i brojni drugi preparati važni u prevenciji i liječenju bolesti proizvode ovom tehnologijom – alfajedanantitripsin, glukagon, tirotropin, faktori zgrušavanja krvi, imunološki medijatori itd.

Istovremeno, svoju najveću praktičnu primjenu ova tehnologija je našla u poljoprivredi, u stvaranju genski preinačenih biljnih vrsta s poboljšanim svojstvima. Danas u Svijetu postoji pedesetak vrsta GMO biljaka koje su u komercijalnoj primjeni (najviše soja, kukuruz, uljana repica, pamuk i duhan) na oko 50 milijona hektara poljoprivrednih površina, a više od pola ukupne svjetske proizvodnje soje čini genetski modificirana soja. Dok je primjena genetičkog inženjerstva u medicini i farmaciji opšteprihvaćena širom svijeta, primjena ove metode u proizvodnji namirnica izazvala je velike reakcije javnosti i stručnih krugova vezano uz potencijalne opasnosti za okolinu i zdravlje ljudi. Potrošači izmučeni aferama poput kravljeg ludila više ne vjeruju bezrezervno niti nauci niti državnim institucijama i donosiocima propisa. Uopšteno se smatra da se u komercijalizaciju GMO-a išlo prebrzo, bez dovoljno istraživanja, kontrola i komunikacije s potrošačima.

Jadna od najčešće korištenih povoljnih svojstava koja se genetičkim inženjerstvom postigla u biljkama za poljoprivrednu i prehrambenu proizvodnju je tolerancija na herbicide glifosat i glufosinat. Time se postiže manje uništavanje uzgojnih biljaka herbicidnim tretmanom, a istovremeno se u zaštiti od korova koriste navedeni herbicidi širokog spektra (širina spektra povećava i djelovanje na uzgojnu biljku), a koji su manje toksični od nekih specifičnih, što je toksikološki i ekološki povoljnije, odnosno manje herbicida povoljnijih toksikoloških svojstava odlazi u okolinu i ostaje u namirnici. Također uspješno je prenijeto svojstvo otpornosti na štetočine. Primjer je kukuruz s genom Bacillus thuringiensis, bakterije iz tla koja se već četrdeset godina koristi za uništavanje larvi komaraca i drugih insekta. Takav kukuruz sam stvara tzv. BT-toksin, kojim postaje otporan na štetočine (kukuruzni moljac i kukuruzna zlatica) bez dodatnih insekticidnih tretmana. Drugi primjer je paradajz s blokiranim enzimom mekšanja (kvarenja) koji je prirodno prisutan u njoj, čime paradajz postaje dugotrajniji. Neka od drugih svojstava koja se nastoje «ugraditi» ovom tehnologijom u biljke koje se uzgajaju za proizvodnju namirnica, s više ili manje uspjeha, jesu poboljšana nutritivna vrijednost, odnosno povećani sadržaj proteina, vitamina (riža s provitaminom A – zlatna riža, i rajčica s povećanim sadržajem likopena) i modificirani sadržaja masnoća. Usvojene su usjevne biljke s genetskim modifikacijama koji ih čine otpornijima na nepovoljne klimatske i druge uzgojne uslove - vrućinu, smrzavanje, sušu i smanjeni sadržaj azota u tlu.

Genetski modificirana hrana

GMO hrana dostupna je potrošačima u zadnjih dvadeset godina. Širom svijeta, a naročito u Americi ljudi je konzumiraju bez vidljivih utjecaja na zdravlje, što je evidentirano kroz brojne recenzirane naučne časopise i dokumente i izvještaje regulatornih tijela i agencija. Međutim, o teoretski mogućim dugotrajnim uticajima za sada ne možemo govoriti. Osnovni princip procjene rizika i

neškodljivosti GM proizvoda je da se ocjenjuje individualni proizvod, a ne tehnologija. Strategija procjene rizika za GMO uključuje: informacije o karakteristikama modifikacije uključujući funkciju i osobine novog gena; neškodljivost i prehrambena vrijednost novih supstanci/produkata ekspresije; identifikacija i evaluacija svih promjena u sastavu modificiranog proizvoda; uticaj modifikacije na toksikološka svojstva itd[3]. Osiguranje neškodljivosti takvih namirnica zahtijeva potpuno drugačiji pristup jer, za razliku od konvencionalnih namirnica s kojima smo kroz vijekove upotrebe postigli ravnotežu i poznati su nam njihov sastav, namjena i mogućnosti štetnog djelovanja, za genetski modificirane namirnice, s kojima se sve desilo u posljednjih dvadeset godina, to sasvim sigurno ne možemo reći. Svjetska zdravstvena organizacija razvila je, u saradnji s drugim agencijama, u pogledu ocjene neškodljivosti genetski modificiranih i drugih novih namirnica (namirnice koje su dobivene novim tehnologijama ili se nisu u bitnoj mjeri koristile u prehrani), poseban pristup koji se temelji na dokazivanju «ekvivalentnosti u bitnoj mjeri», odnosno da se za svaku novu namirnicu utvrdi istovrsnost s njezinim konvencionalnim pandanom te, ako istovrsnost postoji, nova namirnica se tretira kao i njezin «original», a ako nije, treba biti podvrgnuta rigoroznim ispitivanjima neškodljivosti (toksikološka, alergološka, prehrambena i druga ispitivanja). Po tom principu, ocjenjuje se da li hrana ili proizvod ima iste nivoe varijacija ključnih nutrijenata i toksikanata kao konvencionalni pandan ili ne. Princip ekvivalentnosti u bitnoj mjeri nije dakle metoda za ocjenu neškodljivosti sama po sebi nego kriterij po kojem se na nekoj novoj namirnici treba primijeniti testiranje neškodljivosti ili ne. Pri ocjeni neškodljivosti svakog GMO-a nužno je zadržati individualni pristup, odnosno ocjenjivati neškodljivost svakog GMO - a ili proizvoda za sebe.

Rizici i opasnosti upotrebe GMO-a vezani za ljudsko zdravlje

Posljednjih dvadesetak godina napisane su mnoge knjige i članci o potencijalnim i još nepoznatim opasnostima konzumiranja genetski modificiranih biljaka i drugih namirnica, te mesa životinja hranjenim isključivo genetski modificiranom hranom. Dileme i razmimoilaženja u pogledu GMO-a su zato prisutni među stručnjacima, akademicima, nobelovcima - premda se pokušava stvoriti dojam da su protiv te genetske tehnologije samo nedovoljno upućeni. A istina je da upravo istraživači iz toga područja upozoravaju na nesagledive opasnosti po zdravlje ljudi koje proizlaze iz primjene te biotehnologije. Dok je primjena genetičkog inženjerstva u medicini i farmaciji opšte prihvaćena širom svijeta, primjena ove metode u proizvodnji namirnica izazvala je velike reakcije javnosti i stručnih krugova vezano uz potencijalne opasnosti za zdravlje ljudi[4].

Neke od zabrinutosti koje se povezuju sa komercijalnom upotrebom i konzumacijom GMO-a su sljedeće:

- *alergenost* novog gena ili produkta njegove ekspresije-proteina: prenosom svojstava (gena) iz alergogenih biljaka u nealergogene može doći i do prenosa alergenosti (proteina/alergena). Zabilježena je već i pojava da se prenosom svojstava iz nealergogene biljke u drugu biljku pojavila alergenost ili se pojačao alergeni potencijal druge biljke (slučaj s brazilskim oraščićem). Istom tehnologijom potencijalno se može i smanjiti alergenost uklanjanjem generatora alergenosti. Alergenost GMO-a ispituje se homologijom i *in vitro* i *in vivo* testovima.
- *toksičnost ili kancerogenost* produkta ekspresije novog gena: zbog nepreciznosti tehnologije "izrezivanja" gena kao i zbog novonastalog biohemijskog miljea u ćeliji domaćinu s novim genom, ne može se biti sasvim sigurnim koji će biti rezultati izmjene genetskog materijala, koji mogu eventualno biti i produkcija toksičnih materija.
- *prisutnost gena rezistencije* na antibiotik koji se koristi kao marker u prenosu gena u genomu domaćina (odnosno GMO-a): u tehnologiji genetskog inženjerstva se za označavanje mjesta djelovanja restrikcijskih enzima, kao i za obilježavanje i selekciju ćelija u kojima je došlo do prenosa transgena, koriste geni markeri, koji su zapravo geni koji kod nekih bakterija kodiraju rezistenciju na antibiotike.
- *prisutnost gena virusnih promotora* koji se koristi za aktivaciju transgena u genomu domaćina. Kao aktivator transgena se goristi gen iz mozaik virusa cvjetače (CaMV 35S) koji bi se mogao

rekombinirati s drugim virusima i prouzrokovati nove nepredvidive mutacije, međutim, uticaj te pojave na zdravlje je upitan s obzirom na činjenicu da ljudi dnevno konzumiraju biljne viruse bez ikakvih interakcija.

- *transfer gena s rezistencijom* na antibiotike s transgenog organizma na mikrobiološku floru u gastrointestinalnom traktu, što bi moglo dovesti do nepovoljne pojave - širenja rezistencije na antibiotike
- *mogućnost interakcije* između transgene DNK i ljudske ili životinjske ćelijske DNK. Fragmenti DNK koji su se resorbovali iz gastroinestinalnog trakta štakora, pronađeni su vezani kovalentnim vezama za njegovu DNK ćelije jetre, prema tome, iako je upitna aktivacija ovih vezanih gena, ne treba zanemariti i mogućnost interakcije fragmenata transgena sa ćelijskom DNK konzumenta.

Rizici i opasnosti upotrebe GMO-a vezani za životnu sredinu

Pitanje posljedica upotrebe genetskog inženjeringa znatno je šire, pa se postavlja i pitanje uticaja oslobađanja GMO na životnu sredinu, bioraznolikost i stabilnost ekosistema. Uvođenjem novih organizama u svoju okolinu, čovjek još jednom zadire u prirodne procese koji su se uspostavljali milionima godina, a zadiranje u arhaične prehrambene lance izaziva poremećaje odnosa u ekosistemu i ugrožava postojanje vrsta i samog ekosistem. Prelaženjem gena s novih usjeva i njihovim križanjem s divljim srodnim vrstama može doći do širenja svojstava namijenjenih uzgojnim biljkama na divlje biljke i korov.

Neke od zabrinutosti vezanih uz potencijalni uticaj GMO-a na životnu sredinu su sljedeće:

- *rezistencija štetočina* - iako je rezistencija na BT toksin apliciran špricanjem zabilježena pojava, rezistencije na Bt-modificirane biljke za sada nema, međutim, njena je pojava vjerovatna. Ona se za sada nastoji izbjeći miješanjem s konvencionalnim biljkama, čime se potencijalno recesivno rezistentne štetočine miješaju s osjetljivima pa se spriječava nastanak monozigotnog rezistentnog potomstva.
- *učinak na neciljane vrste* - uzgojne biljke direktno ili indirektno podržavaju ne samo parazite i štetočine nego i čitav niz drugih artropoda i organizama (ptice su npr. ovisne o kukcima). Najpoznatiji slučaj uticaja GMO-a na neciljane vrste je bila teza da je polen Bt kukuruza toksičan za ličinke rijetkog leptira Monarcha. Ova teza je bila predmet brojnih ekoloških istraživanja, rezultati su kontraverzni.
- *efekt na prirodni habitat* u smislu modifikacije prirodnih prehrambenih lanaca - uvođenjem novih vrsta i smanjenjem i eliminacijom postojećih o kojima ovise nadređeni dijelovi prehrambenih lanaca, čovjek zadire u prirodne arhaične odnose, što mu se do sada u istoriji uvijek vraćalo novim zdravstveno - ekološkim rizicima.
- *bijeg transgena* - sjeme, polen - bijeg transgena s ciljne vrste na korov putem polena je već zabilježenih pojava, koja se smatra naročito nepovoljnom za bioraznolikost, a širenje transgena rezistencije na herbicide na srodne vrste korova dovodi do stvaranja superkorova otpornih na taj herbicid.
-

Zaključak

Genetski modifikovani organizmi (GMO) postaju stvarnost savremenog društva. Poslednjih dvadesetak godina, mogućnosti izmene oblika života doživjele su pravu revoluciju primjenom savremene biotehnologije čija su dva najveća dostignuća genetičko inženjerstvo i kloniranje.

Poznavanje GM tehnologije (tehnologija genetske modifikacije) je veoma važno kako za naučnike, tako i za proizvođače, potrošače i stanovništvo koje se već uveliko suočava sa proizvodima čiji su sastavni dio i GMO.

Problem GMO postaje ključna tema društvenih rasprava sa različitih aspekata: moralnih, etičkih, religioznih, naučnih. Na jednoj strani nalaze se pristalice koji ističu argumente „za“, najčešće

pravdajući upotrebu ovih proizvoda smanjenjem gladi u svijetu, rješavanjem problema klimatskih promjena, dok se na drugoj strani nalaze oni koji upozoravaju na moguće negativne posljedice po ljudsko zdravlje i životnu sredinu.

Literatura

1. Chassy B.M., J.J. Hlywka, G.A. Kleter, E.J. Kok, H.A. Kupier, M. McGloughlin, I.C. Munro, R.H. Phipps, J.E. Reid,Nutritional and safety assessments of foods and feeds nutritio nally improved through biotechnology. Comp. Rev. Food Sci. & Food Safety, 3, 2006,1-70.
2. hassy B.M.,Insuring the safety of foods derived from nutritionally-enhanced plants and animals. 11thAAAP Congress, Kuala Lumpur, Malezija, Zbornik radova (1), 2005,19-23.
3. Ho, Mae-Wan, T. Travik, O. Olsvik, T. Midtvedt, B. Tappeser, C. V. Howard, Ch. Van Weizsacker, G.C. McGavin., Gene technology and gene ecology of infectious diseases. Microbial Ecology in Health and Disease, 2000,33-39.
4. James C.,Preview: Global status of commercialized transgenic crops: ISAAA Briefs No. 30., Ithaca, USA,2005, 254-265,
5. Kok E., H. Kupier,Comparative safety assessment for biotech crops. Trends In Biotechnology. 2000,439-444.

Prilog eksperimentalnom istraživanju kod karakteristične abrazivne elektrohemijske obrade

Contribution to the experimental study of a characteristic abrasive electrochemical processing

Vladan Mićić, Branko Pejović, Milorad Tomić, Stefan Pavlović

Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu

Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo

Izvod

Abrazivna elektrohemijska obrada u suštini predstavlja elektrohemijsku obradu potpomognutu mehaničkim dejstvom abrazivnih zrna tocila. Pri ovome se odvija elektrohemijski proces pri kome se 90% materijala skida elektrohemijskim putem a svega 10% mehaničkim delovanjem brusnih zrna. Ova vrsta obrade spada u visokoproduktivne završne obrade i najčešće se koristi kod vrlo tvrdih metala pri kojoj se postiže znatno veća proizvodnost nego pri konvencionalnim postupcima obrade. Isto tako pri ovoj obradi se postiže visoka tačnost i kvalitet obrađene površine dok su termički defekti minimalni. U radu je za slučaj elektrohemijskog brušenja kao najvažnijeg predstavnika abrazivne elektrohemijske obrade eksperimentalno istraženi najvažniji tehnološki parametri: proizvodnost, kvalitet površine i tačnost s obzirom da se pomoću njih ocenjuje ekonomičnost obrade. Ovi parametri su ispitivani u zavisnosti od: napona izvora električne struje, gustine električne struje, brzine tocila, vrste abraziva, vrste elektrolita, brzine pomoćnog kretanja, kao najvažnijih uticajnih tehnoloških veličina. Eksperimenti su vršeni u laboratorijskim uslovima za različite vrste čelika. Dobijeni rezultati mogu imati značaj za proizvodnu praksu s obzirom da je u pitanju nekonvencionalna obrada, koja u našim uslovima još nije dovoljno istražena.

***Ključne reči**: abrazivna elektrohemijska obrada, elektrohemijsko brušenje, konstrukcioni čelici, proizvodnost, hrapavost obrađene površine, napon struje, gustina struje*

Abstract

Abrasive electrochemical processing is essentially an electrochemical processing assisted by mechanical action of abrasive grains of the grinding wheel. When this occurs electrochemical process during which 90% of the material removed by electrolysis and only 10% of the mechanical action of abrasive grains. This type of treatment is one of the highly productive finish and is mostly used in very hard metals at which achieves significantly higher productivity than with conventional methods of treatment. Also in this processing is achieved by a high accuracy and quality of the machined surface, while the minimum thermal defects.

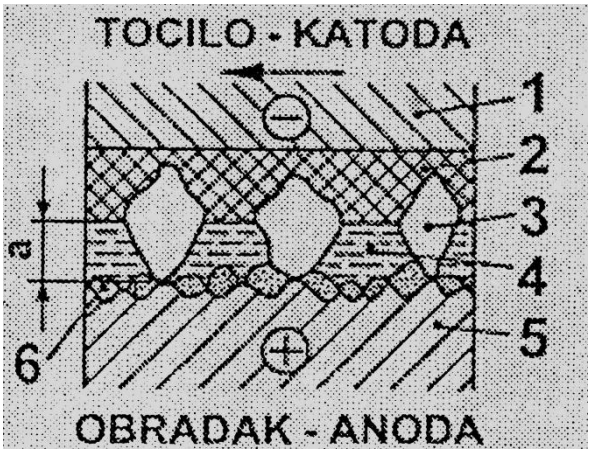
In this paper, for the case of electrochemical grinding as the most important representatives of abrasive electrochemical processing experimentally expressed the most important technological parameters: productivity, surface quality and accuracy since they help evaluate treatment efficiency. These parameters were investigated in dependence from voltage sources of electricity, electric current density, speed, grinding wheels, abrasive types, types of electrolytes, extra movement speed, as the most influential technological size. Experiments were carried out in laboratory conditions for different types of steel. The results may have significance for the labor practices with regard to the concerned unconventional that in our conditions is not yet fully investigated

***Keywords**: abrasive electrochemical treatment, electrochemical grinding, steels, productivity, surface roughness, electricity, current density*

Uvodna razmatranja

Abrazivna elektrohemijska obrada (AEM) u suštini predstavlja elektrohemijsku obradu potpomognutu mehaničkim dejstvom abrazivnih zrna tocila. Na slici 1 data je principijelna šema abrazivne elektrohemijske obrade, [1, 2, 3].

U radnom zazoru između abrazivnih zrna 3, koji je ispunjen elektrolitom 4, odigravaju se isti elektrohemijski procesi kao i pri normalnoj elektrohemijskoj obradi. Hemijskim dejstvom elektrolita na obrađenoj površini se stvara sloj oksida 6 koji pasivizira površinu, tj. povećava otpor proticanju električne struje, čime se drastično smanjuje proizvodnost pri obradi. Brusna zrna tocila imaju zadatak da mehaničkim putem uklanjaju ovaj sloj i tako omoguće da efekti elektrohemijske obrade budu maksimalni. Pri tome se svakako ostvaruje i skidanje određene količine materijala obratka 5. Ispitivanja su pokazala da se pri AEM-obradi oko 90% materijala skida elektrohemijskim putem, a svega 10% mehaničkim delovanjem brusnih zrna, [3, 4, 5].



Sloka 1. Principijelna šema abrazivne elektrohemijske obrade

Tocila koja se koriste pri AEM mogu biti sa elektroprovodljivim vezivnim sredstvima (kao na šemi slika 1) ili klasična tocila koja se koriste i pri konvencionalnom brušenju (sl. 2). Prva su znatno skuplja, ali preuzimaju ulogu katode, dok su druga znatno jeftinija, ali zahtevaju posebno izvedene katode, [5, 6].

Pri AEM-obradi se kao elektrolit koriste vodeni rastvori neutralnih soli, isto kao kod elektrohemijske obrade obrade, među kojima najčešće: natrijum hlorid (NaCl), natrijum nitrat ($NaNO_3$), natrijum hlorat ($NaClO_3$), natrijum sulfat (Na_2SO_4) i dr.

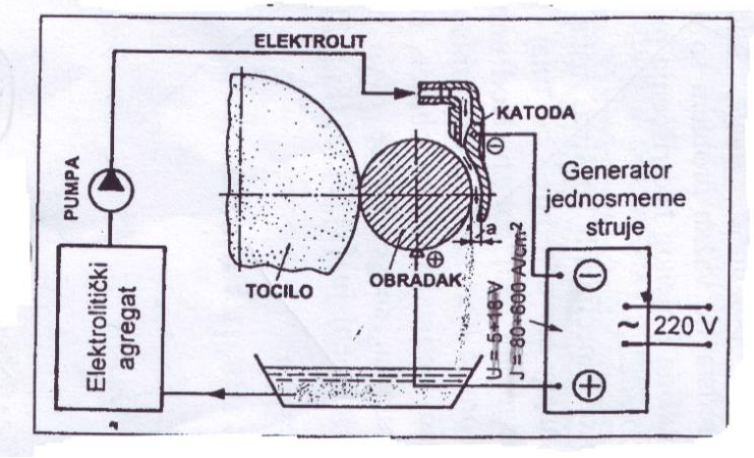
Abrazivna elektrohemijska obrada je visoko produktivna metoda za završnu obradu vrlo tvrdih metala pri kojoj se postiže znatno veća proizvodnost nego pri konvencionalnim postupcima obrade. Pri ovoj obradi se pored proizvodnosti postižu visoka tačnost i kvalitet obrađene površine. Kako se pri obradi razvija znatno manje toplotne energije nego kog klasičnog brušenja, to je mogućnost nastanka termičkih defekata u površinskom sloju obratka svedena na minimum. U zavisnosti od tehnoloških zahteva, položaja i oblika obrađene površine i drugih zahteva, u primeni je, [2, 6, 7]:

- Elektrohemijsko brušenje (ECG)
- Elektrohemijsko honovanje (ECH) i
- Elektrohemijsko lepovanje (ECL).

Instalacije za ove obrade su uglavnom nastale određenim modifikacijama klasičnih mašina za brušenje, honovanje i lepovanje, s tim što je dodatno uveden generator jednosmerne struje, a umesto sistema za hlađenje i podmazivanje instalisan je agregat za elektrolit.

1. Elektrohemijsko brušenje (ECG)

Principijelna šema instalacije za elektrohemijsko brušenje kružnih obradaka data je na slici 2. Primenom posebno konstruisane katode kroz koju se dovodi elektrolit, brušenje se izvodi sa standardnim tocilima, tj. onim koja se koriste i pri klasičnom brušenju, što je znatno ekonomičnije od primene specijalnih tocila sa elektroprovodljivim vezivnim sredstvom, [6, 9, 10, 11].



Slika 2. Princip funkcionisanja elektrohemijskog kružnog brušenja sa standardnim tocilima

Obradak (anoda) i katoda su izolovani od ostalog sklopa mašine i povezani u električno kolo jednosmerne struje. Kroz radni zazor u zoni obrade cirkuliše elektrolit slobodno ili pod određenim pritiskom, kao u datom slučaju. Na osnovu tehnoloških parametara koji se ostvaruju pri obradi, a to su proizvodnost, tačnost i kvalitet površine, vrši se ocena ekonomičnosti obrade. Proizvodnost pri ECG uglavnom zavisi od: gustine električne struje, napona izvora, brzine tocila, vrste abraziva, brzine pomoćnog kretanja, veličine kontaktne površine, pritiska tocila, vrste elektrolita i dr. [12,13,14].

Vrsta abraziva utiče na proizvodnost tako što kvalitetniji abrazivi, kao što su KNB i dijamant, daju veću proizvodnost od Al_2O_3 i SiC. Povećanjem brzine pomoćnog kretanja pomaka raste proizvodnost obrade, što važi i za kontaktnu površinu između obratka i točila. Povećanjem pritiska tocila na obradku dolazi do smanjenja radnog zazora, čime se povećava gustina struje i proizvodnost, uz uslov da ne dođe do mestimične pojave kratkog spoja, čime se efikasnost električne struje drastično smanjuje, a time i proizvodnost. Da bi se stekla predstava o proizvodnosti ECG-obrade, navodi se podatak da se pri brušenju tvrdog metala postiže do 200 mm^3/min, što je znatno više nego pri njegovom klasičnom brušenju, [2, 7, 11].

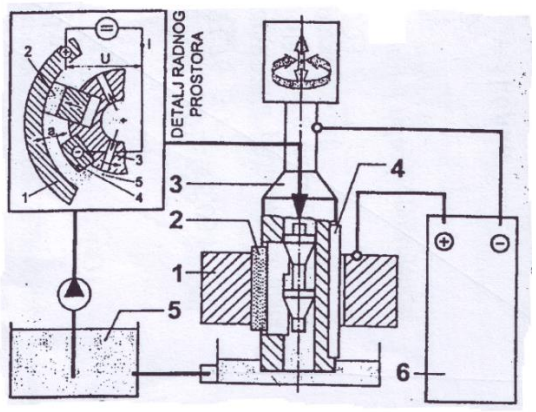
Tačnost obrade pri ECG zavisi od faktora vezanih za mašinu (tačnost mašine, krutost sistema, tačnost pozicioniranja), parametara odrade (brzina alata i obratka, vrsta i kvalitet abraziva, pritisak alata), a posebno od faktora vezanih za nesavršenost procesa ECM-obrade (varijacije gustine struje i napona, karakteristika elektrolita i dr.). Normalna tačnost koja se postiže pri ECG iznosi oko ±0,01 mm, ali se može znatno povećati ako se struja isključi i u poslednjih nekoliko prolaza obrada izvede samo brušenjem na konvencionalan način.

Kvalitet obrađene površine koji se postiže pri ECG je dobar. Parametri koji utiču na kvalitet obrađene površine su: gustina struje, napon izvora, pritisak alata, brzina alata i obratka, materijal obratka, vrsta elektrolita i dr. Vidi se da su to isti parametri koji utiču i na proizvodnost, o čemu je prethodno bilo govora, [14,15,16].

2. Primena ECG obrade

Elektrohemijsko brušenje se primenjuje pri obradi vrlo tvrdih materijala, a naročito pri oštrenju alata od tvrdog metala, za šta se pri konvencionalnom brušenju troše veoma skupa dijamantska tocila. U ovom slučaju se koriste normalna tocila koja se izrađuju od korunda (Al_2O_3) ili silicijum

karbida (SiC), a ako vezivno sredstvo mora biti elektroprovodljivo, onda se za to koriste aluminijumske i bakarne legure ili mešavina grafita i bakelita, [7,13,17].



Sl. 3. Šema instalacije za elektrohemijsko honovanje

Primenom ECG znatno se skraćuje vreme brušenja, koje je inače veoma spor postupak obrade, a kao što je prethodno istaknuto izbegavaju se defekti u površinskom sloju (mikropukotine i sl.) koje se vrlo često javljaju pri konvencionalnom brušenju. Osnovni nedostatak koji se može pripisati ovom postupku je što zahteva relativno skupu opremu i što elektrolit korozivno deluje na obradak.

3. Elektrohemijsko honovanje i lepovanje

Elektrohemijsko honovanje predstavlja određenu modifikaciju konvencionalnog honovanja kod koga se mehaničko dejstvo abrazivnih zrna kombinuje sa elektrolitskim rastvaranjem metala. Na slici 3 data je šema instalacije za elektrohemijsko honovanje, za šta se može adaptirati i klasična mašina sa dodatkom posebnog alata izrađenog od nerđajućeg čelika (vidi detalj radnog prostora). Na telu alata se, kao i kod konvencionalnog honovanja, nalaze brusni segmenti od finog abraziva. Zazor *a* između tela alata i obrađene površine iznosi na početku obrade 0,08 - 0,12 mm, dok na kraju može da dostigne vrednost 0,5 mm. Na telu alata su izbušeni radijalni otvori za prolaz elektrolita iz centralnog dovoda u radni prostor, [2,6,14].

Najveća prednost ECH-obrade u odnosu na konvencionalno honovanje je u tome što se postiže znatno intenzivnije skidanje metala, odnosno kraće vreme.

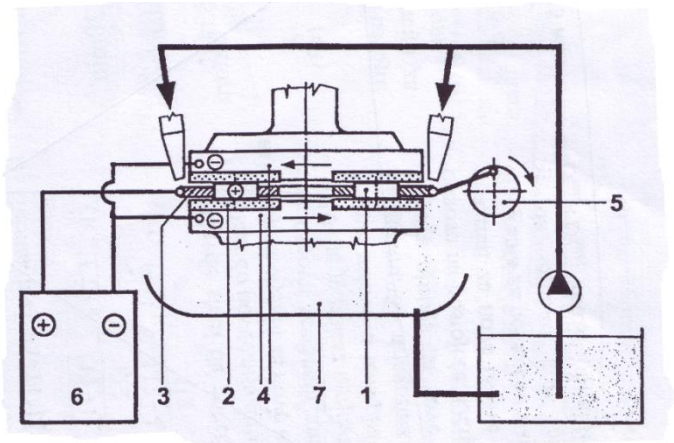
Kod ECH se obično postiže najviši kvalitet obrađene površine, tj. N1 - N2, s tim što ona, kao i proizvodnost i tačnost obrade, zavise u principu od istih parametara kao i pri ECG-obradi.

Postupak se najčešće koristi za honovanje metala i legura velike tvrdoće, uz primenu standardnih brusnih segmenata koji se koriste i pri klasičnom honovanju.

Koristi se za najfiniju obradu sitnijih delova oblika osovinice, valjčića, pločice i sl. koji su izrađeni od tvrdih metala, pa je njihova obrada konvencionalnim lepovanjem spora i neekonomična. Na slici 4 data je funkcionalna šema instalacije za elektrohemijsko lepovanje koja je, takođe, sačinjena po uzoru na konvencionalno lepovanje, [3,11].

Ovde su obradci 1 poređani u otvore kaveza 3, preko koga su povezani na + pol električnog izvora 6 i preko krivaje 5 dobijaju alternativno pravolinijsko kretanje. Ulogu katode preuzima gornji i donji disk 4, u koji su zvezdasto ugrađeni najfiniji brusni segmenti 2, a koji izvode obrtno kretanje u suprotnim smerovima. Pomoću bočnih mlaznika se dovodi elektrolit 7 koji cirkuliše kroz radni prostor, sakuplja u kadu i ponovo vraća u rezervoar, [4,9,11,13].

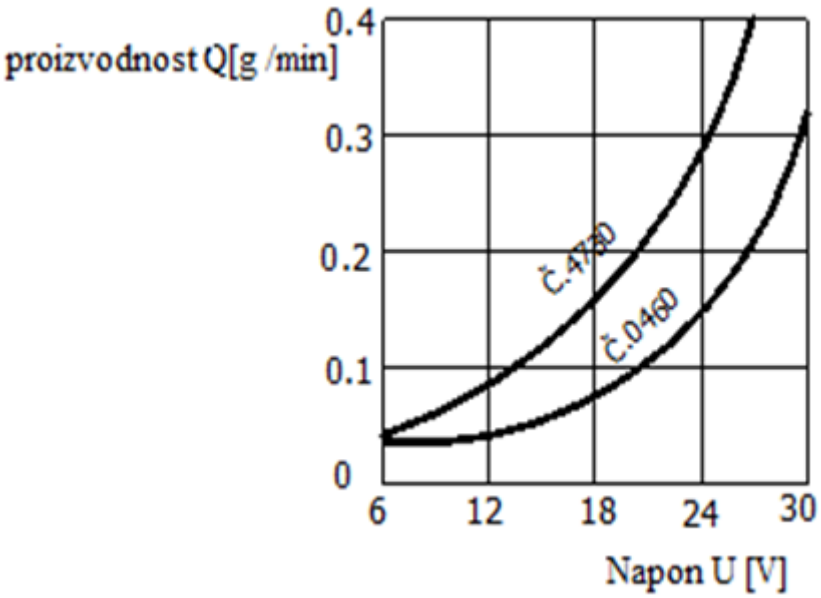
Na prethodno opisani način se vrši ECL-obrada pri čemu se postiže relativno visoka proizvodnost kao i kvalitet obrađene površine. Ova dva važna tehnološka parametra obrade uglavnom zavise od: gustine struje, napona izvora, vrste elektrolita, vrste i finoće brusnih segmenata i dr. Pri elektrohemijskom lepovanju se gustina struje kreće u granicama 5 – 100 A/cm^2, napon izvora 4 – 10V, a periferna brzina alata oko 10 m/s, [8,13,14].



Slika 4. Funkcionalna šema instalacije za elektrohemijsko lepovanje
1. obraci oblika pločice; 2. brusni segmenti; 3. kavez; 4. gornji i donji disk; 5. krivaja; 6. generator jednosmerne struje; 7. elektrolit

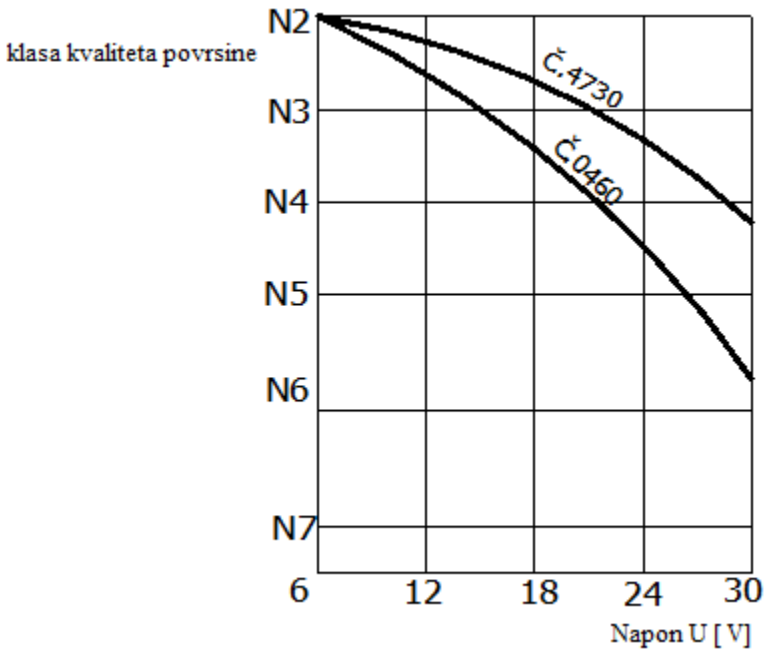
4. Eksperimentalni deo

Eksperimenti su izvođeni na mašini za elektrohemijsko kružno brušenje sa standardnim tocilom tipa HDOKE K20S nemačke proizvodnje prema šemi (sl.2).
Pri ovome ispitivani su najvažniji tehnološki parametri proizvodnost i kvalitet odnosno hrapavost obrađene površine u zavisnosti od različitih uticajnih faktora.
U prvoj fazi eksperimenta ispitivan je uticaj napona električnog izvora U [V] na proizvodnost Q [g/min]. Za dve grupe karakterističnih čelika: Č0460, obični konstrukcioni čelik i poboljšan čelik Č.4730 relativno veće tvrdoće 45HRC, prema sl.5.



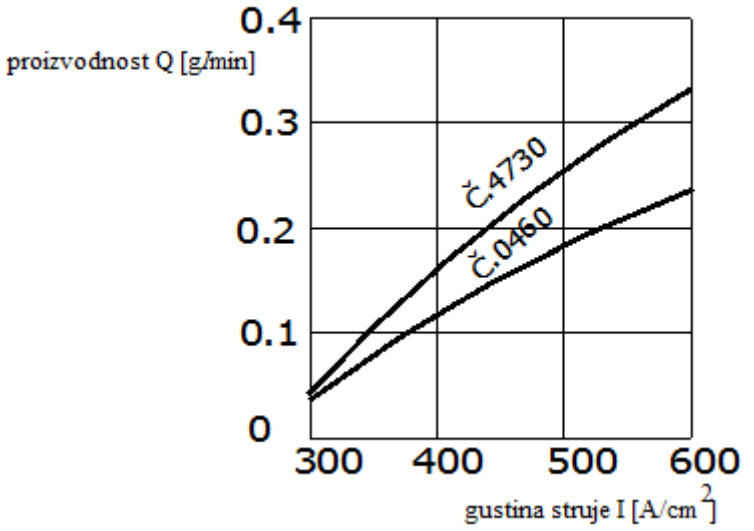
Slika 5. Zavisnost proizvodnosti od napona električnog izvora Q = f(V) za dve grupe karakterističnih čelika pri obradi elektrohemijskim brušenjem

Pri izvođenju eksperimenta, pripremljeni su uzorci od gore navedenih čelika dimenzija Ø40x100 mm. Pri ovome kao što se vidi drugi čelik je znatno veće tvrdoće od prvog čelika. Napon struje je menjan posredstvom generatora jednosmerne struje u intervalu 6 – 30 [V] i nakon određenog vremena obrade na uzorcima je merena klasa kvaliteta obrađene površine takođe na čelicima Č.0460 i Č.4730, prema sl.6.



Slika 6. Zavisnost hrapavosti obrađene površine od napona električnog izvora za dve grupe karakterističnih čelika pri obradi elektrohemijskim brušenjem

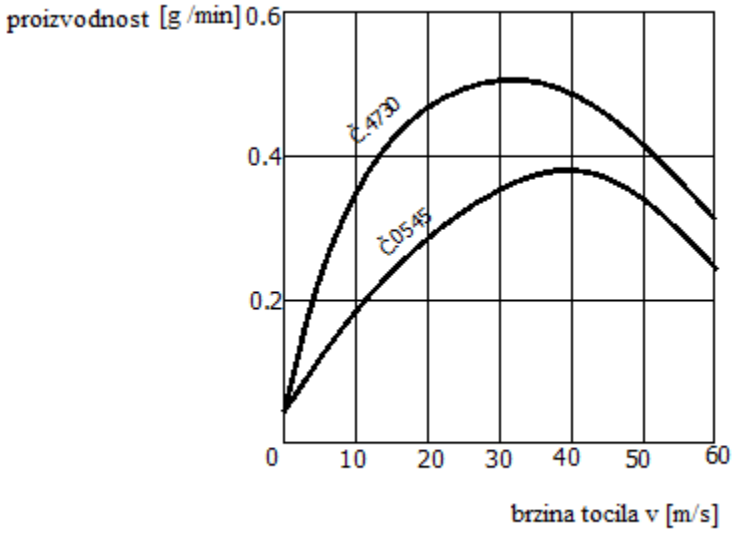
Kvalitet obrađene površine ispitivan je na mašini za ispitivanje hrapavosti, tipa KALIBAR ST200, sovjetske proizvodnje.
Za prethodnu grupu čelika, prema sl. 7. određivana je proizvodnost u zavisnosti od gustine struje I [A/cm^2] električnog izvora. Gustina struje varirana je u intervalu 300 – 600 A/cm^2 posredstvom generatora jednosmerne struje.



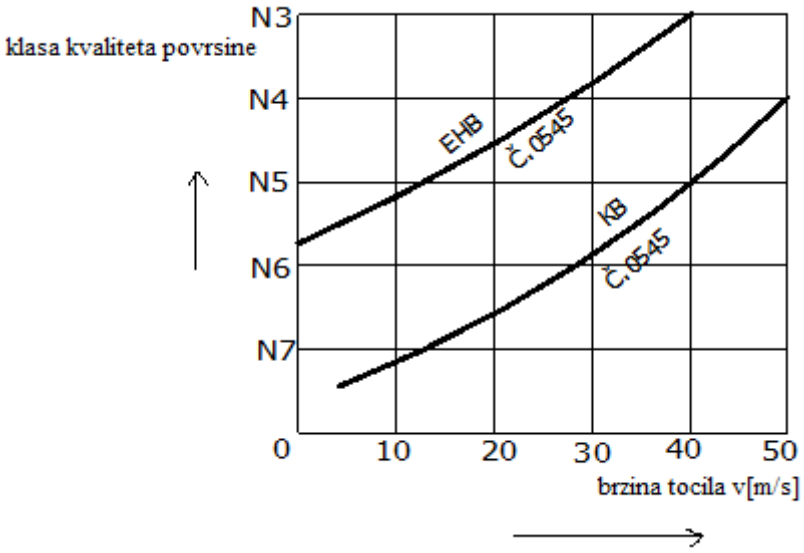
Slika 7. Zavisnost proizvodnosti od gustine struje električnog izvora za dve grupe karakterističnih čelika pri elektrohemijskom brušenju

U poslednjoj fazi eksperimenata određena je proizvodnost u zavisnosti od brzine tocila V [m/s] koja je varirana u intervalu 10 – 60 m/s, za konstrukcioni čelik Č.0545 prema sl.8
Da bi se uporedila klasa kvaliteta obrađene površine, izvedena su dva eksperimenta na uzorcima od konstrukcionog čelika Č.0545 na mašini za elektrohemijsko brušenje i na konvencionalnoj mašini

za okruglo brušenje tipa PRVOMAJSKA T-2/s3. Eksperimenti su izvođeni pri ostalim istim uslovima. Dobijeni rezultati su prikazani na sl. 9.



Slika 8. Zavisnost proizvodnosti Q od brzine tocila V za karakterističan konstrukcioni čelik pri obradi elektrohemijskim brušenjem



Slika 9. Uticaj elektrohemijskog (EHB) i konvencionalnog brušenja (KB) na kvalitet obrađene površine zavisno od brzine tocila za karakterističan konstrukcioni čelik

5. Zaključak

Pri abrazivnoj elektrohemijskoj obradi najveći deo materijala se skida elektrohemijskim putem gde se kao elektroliti koriste vodeni rastvori neutralnih soli.

Kao što je pokazano na sl. 5, elektrohemijska abrazivna obrada je pogodna za obradu tvrdih čelika odnosno uopšte tvrdih metala jer se tada postiže dosta dobra proizvodnost – veća nego pri konvencionalnoj obradi. Isto tako, ova obrada, posebno je pogodna za završnu odnosno finu obradu. Razlog za ovo je povoljnije odvijanje toplotnih pojava pri obradi.

Kod ove obrade umesto sistema za hlađenje i podmazivanje koji je prisutan kod klasičnih mašina, koristi se agregat za elektrolit.

Sa sl.5. se zaključuje da porastom napona električnog izvora za oba slučaja obrade, raste proizvodnost a time i ekonomičnost obrade. Takođe, preporučeni napon izvora od strane proizvođača mašine kreće se u intervalu 5 – 30 [V].
Pri obradi čelika, preporučena gustina struje je 300 – 600 [A/cm^2]. Povećanjem gustine struje, prema sl.7, proizvodnost raste i to više kod tvrdih nego mekih čelika.
Brzina tocila kao brzina glavnog kretanja pri obradi, prema sl. 6 utiče na povećanje proizvodnosti samo do približno 30 – 40 m/s. Daljim povećanjem brzine proizvodnost opada. Ovo važi za većinu konstrukcionih čelika.
Kvalitet obrađene površine koji se postiže elektrohemijskim brušenjem je dosta dobar i kreće se kao što je pokazano u granicama N4 – N6. Na ovo poseban uticaj imaju napon i gustina struje.
Porastom napona izvora struje kvalitet obrađene površine opada (sl. 6), što nije bio slučaj kod proizvodnosti. Za isti napon izvora, povoljniji je kvalitet obrađene površine kod tvrđih čelika.
U poređenju sa konvencionalnim brušenjem pri abrazivnoj elektrohemijskoj obradi kao što je pokazano (sl. 9) postiže se bolji kvalitet obrađene površine. Razlog ovome je što se pri ovoj obradi u zoni obrade razvija mnogo manje toplotne energije nego pri klasičnoj obradi, pa ne dolazi do defekata u površinskom sloju obradka. Ovo sigurno utiče da i tačnost obrade pri ovoj obradi bude znatno veća nego kod klasične obrade.
U radu su ispitani karakteristični uticajni parametri, ali treba naglasiti da na proces opisane obrade utiču i materijal obradka, vrsta abraziva, brzina pomoćnog kretanja, pritisak tocila na obradak, karakteristike elektrolita, itd.

6. Literatura

1. Borcal J. Nekonvečni metody obräbäni. Češke visoke učeni technicke v Praze, Fakulteta strojni, Praha, 1989. str. 68-89.
2. Deguer W. i dr.: Elektrochemische Metallbearbeitung. VBB Verlag Technik, Berlin, 1984.
3. König W.: Fertigungsverfahren - Band 3. Abtragen. VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf, 1979, str. 85-125.
4. König W, Degenhardt H.: Electro-Chemical Machining of Heat-Resistant Alloys. Annals of the CIRP, Vol. 1, 1972, str. 43-44. '
5. Kubeth H.: Princip und Verfahrensmerkmale der Electrohemishen Bearbeitungsvertfahren. Proc. of the ISBM-4, Bratislava, 1974.
6. Lazarević D, Radovanović M.: Nekonvencionalne metode - Obrada materijala odnošenjem. Univerzitet u Nišu, Mašinski fakultet Niš, 1994.
7. Lazić M.: Nekonvencionalni postupci obrade, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
8. N. N. Prospekti firme AEG - Elotherm, Hannover, 1989.
9. Opitz H.: Moderne Produktionstechnik - Stand und Tendenzen, Verlag W. Girardent, Essen, 1971, str. 97-112.
10. Pal D.: Herstellung von Schmiedegesenken durch ECM Abtragen. Proc. of the ISEM-4, Bratislava, 1974.
11. Perić A.: Obrada materijala odnošenjem, Svetlost, Sarajevo, 1987.
12. Schmidt-Ott N.: Einführung in die elektrischen Abtragsverfahren und Ubersicht. Fertigung 1/72, 1972. str. 27-31
13. Trajkovski S.; Primena i tehnološki karakteristiki na nekonvencionalnite metodi na obrabotka (uvoden referat); XI Jugoslovensko savetuvanje za proizvodstveno mašinstvo, Zbornik na trudovi, kniga II - Nekonvencionalni metodi na obrabotka, Ohrid, 1977., str. 95-125.
14. Borcal J.: Nekonvečni metody obrabani, Češke visoke učeni technicke v Praze, Fakulteta strojni, Praha, 1989., str. 89-94:
15. König W.: Fertigungsverfahren - Band 3. Abtragen. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1979, str. 127-130.
16. Opitz H.: Moderne Produktionstechnik - Stand und Tendenzen. Verlag W, Girardent, Essen, 1971, str, 112-119.
17. Trajkovski S.: Primena i tehnološki karakteristiki na nekonvencionalnite metodi na obrabotka (uvoden referat). X! Jugoslovensko savetuvanje za proizvodstveno mašinstvo, Zbornik na trudovi, kniga II - Nekonvencionalni metodi na obrabotka, Ohrid, 1977., str. 126-131.

Zaštita betonskih površina u agresivnoj sredini elekrolize bakra

Protection of concrete surfaces in aggressive environments of copper electrolysis plant

Zoran Avramović, Aca Živić*, Tihomir Milošević**

TiR, Razvoj i investicije, Đ.Vajfert 20-26, 19210 Bor
*Izogradnja plus, Knjaževačka 118a/1, 18000 Niš
**Izogradnja plus, Knjaževačka 118a/1, 18000 Niš

Izvod

Najkompleksniji vid korozije u pogonima Topionice i rafinacije bakra u Boru, prisutan je u pogonu Elektrolitičke rafinacije bakra, gde rastvor bakar(II)sulfata izaziva koroziju najkvalitetnijih čeličnih materijala i betonskih površina. Posebno su izraženi procesi korozije i destrukcije betonskih površina. U tom pogledu i sistem zaštite zahteva poznavanje korozione problematike, kako čeličnih, tako i betonskih površina.

U ovom radu biće prezentovani problemi sa kojima se svakodnevno susrećemo u pogonima Elektrolitičke rafinacije bakra u Boru, načinu na koji se reševaju i primenjenim sistemima zaštite.

Abstract

More complex type of corrosion in the plants Smelter and Copper Refinery in Bor, is present in the electrolytic refining of copper plant, where the solution of copper(II)-sulphate causing corrosive of best quality steel material and concrete surfaces. In particular, the processes of corrosion and destruction of concrete surfaces . In this respect, and protection system requires knowledge of corrosion problems, such as steel, and concrete surfaces.

This paper will be presented to the problems that are encountered daily in Electrolytic Copper Refinery plant in Bor, the manner in which the solution and applied systems of corrosion protection.

Uvod

U pogonima Topionice i rafinacije bakra u Boru, problem korozionog razaranja čeličnih i betonskih konstrukcija je veoma izražen. Direktne štete, izazavane korozionim agensima, su ogromne, a ako se tome dodaju i indirektne štete, zbog zastoja u proizvodnji, na primer, onda postoji problem koji zahteva hitno reagovanje [1-6].

Proces korozije u praksi ne može se sasvim eliminisati, nego se može manje ili više usporiti, primenom različitih sistema zaštite. Produžavanje trajnosti konstrukcijskog materijala, a time i tehnološkog procesa, postiže se nizom postupaka od kojih su najznačajniji: konstrukcijske mere, izbor materijala, izgradnja sistema zaštite od korozije i održavanje sistema zaštite od korozije. Sve postupke treba izvesti tako da su optimalni obzirom na: tehnološke, ekonomske i ekološke uslove.

Korozija u pogonima Elektrolitičke rafinacije bakra

Kao radni elektrolit u proizvodnji bakra koristi se kiseli rastvor bakar(II)-sulfata, čiju osnovu čini sumporna kiselina koncentracije 1.7mol/dm^3 i bakar(II)-jona koncentracije 0.7mol/dm^3. Pored ovih sastojaka u elektrolitu se nalaze, i: hloridni joni, joni kiseonika, gvožđa, nikla, silicijuma, i drugo. Poseban problem u pogonu elektrolitičke rafinacije bakra jeste propadanja betonskih površina. Razlog je u agresivnom dejstvu kiselog rastvora bakar(II)-sulfata (slika 1), a što se može izbeći pravilnijim vođenjem tehnološkog procesa. “Najslabija” mesta su kanali za odvod elektrolita prema zbirnim jamama (slika 2). Sve betonske površine zaštićene su polaganjem kiselootpornih pločica u kiselootpornu masu. Do sada su korišćene katran-epoksidne, epoksidne, furanske i poliesterske mase. Najbolji rezultati postignuti su sa epoksidnim masama, koje osim kiselootpornosti, u

kombinaciji sa kiselootpornim pločicama, daju i izvrsnu mehaničku otpornost. Kada se ne koriste kiselootporne pločice, primenjeni sistem zaštite sastoji se u postavljanju epoksidnog "samoliva". I ovakav vid zaštite pokazao se kao veoma efikasan. Kod zaštite nosećih stubova i greda katalitičkih kada, koristi se tzv."KZS masa", koja se sastoji od smese bitumena, bitulita, azbesta, kvarcnog peska i kvarcnog brašna. Smesa se nanosi vručim postupkom i daje zadovoljavajuće rezultate u zaštiti betonskih nosećih stubova i greda.

Slika 1. Dejstvo kiselog rastvora bakar(II)-sulfata na betonsku površinu

Slika 2. Izgled oštećenog kanala za odvod elektrolita prema zbirnoj jami

Na slikama (3 i 4) prikazano je razarajuće dejstvo bakar-sulfata, prouzrokovano neblagovremenom zamenom oštećene kiselootporne pločice. Noseći stubovi i noseće grede katalitičkih kada, zbog prelivanja elektrolita, izloženi su izrazitom dejstvu kiselog elektrolita (slike 5 i 6). Ukoliko to dejstvo traje u dužem vremenskom intervalu, dolazi do "spiranja" KZS mase, pri čemu se oštećenja manifestuju i u samom njegovom temelju. Sanacija takvih oštećenja zahteva vreme i stručnost, a u mnogim slučajevima sanacija se mora obaviti i dok je pogon u funkciji.

Slika 3. Oštećene KO pločice i beton

Slika 4. Napukle KO pločice usled dejstva kristalizacije bakar-sulfata

Elektrolit bakar-sulfata, posebno u letnjim mesecima, a koji je prodro ispod kiselootpornih pločica, kristalizira, povećavajući svoju zapreminsku masu, što dovodi do izrazite destrukcije betonskih podova (slika 7) i njegovog prodora u sam temelj nosećeg stuba (slika 8).

Prvi korak u sanaciji betonskih podova jeste skidanje oštećene kiselootporne zaštite i slojeva betona i zemlje, do dubine od jednog metra, u zavisnosti od zakišeljenosti zemljišta (slike 9 i 10). Na pojedinim mestima, na dubini od jednog metra, pH vrednost zemljišta je iznosila 2, i iz tog razloga nastavljeno je skidanje zakišeljenog zemljišta i na veći dubinama.

Drugi korak je bio neutralizacija zemljišta rastvorom natrijum-hidroksida.
Treći korak sastojao se u formiranju tzv. "tampon zone", nasipavanjem smeše kvarcnog peska i šljake, koja se dobija kao rezultat topljenja bakra u pogonu Topionice bakra (Slika 11). "Tampon zona" se specijalnim tabačima dobro utaba, pazeći da gornji-završni sloj uvek bude sloj kvarcnog peska.

Slika 5. Oštećeni noseći stub kada

Slika 6. Izgled nosećeg stuba ispod podne ploče

Slika 7. Oštećeni kanal za odvod elektrolita

Slika 8. Dejstvo elektrolita na noseći stub na dubini većoj od jednog metra

Slika 9. Skidanje oštećene KO zaštite

Slika 10. Uklanjanje zakišeljenog betona

Četvrti korak se sastojao u izradi podloge ispod podne ploče nearmiranim betonom MB-15 (tzv."mršavi beton") u sloju debljine 6 cm, koja služi kao podloga za hidroizolaciju, čije postavljanje predstavlja peti korak (slike 12, 13 i 14). Izrada horizontalne hidroizolacije sastoji se od dva sloja geotekstila, jedne PE folije (0.25mm) i jedne PVC membrane (1.50mm), preko prethodno pripremljene podloge, sa potrebnim fiksiranjem i kitovanjem oko stubova.

Šesti korak predstavljao je betoniranje armirano betonske podne ploče na tlu d=15cm marke betona MB-30 sa upotrebom potrebne ivične oplate (slika 15) i kanala (slika 16). Pad betona iznosi 2%, prema odvodnim kanalima.

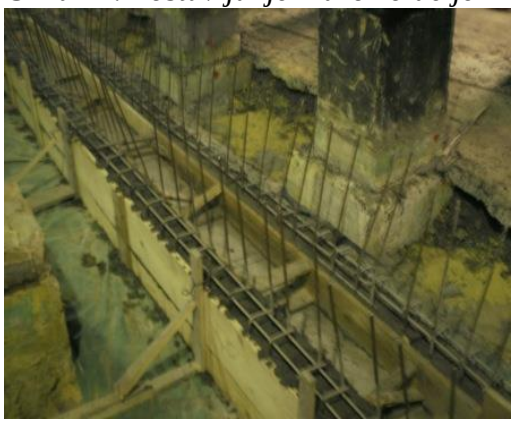
Slika 11. Nasipavanje "tampon zone"

Slika 12. Postavljanje hidroizolacije I

Slika 13. Postavljanje kiselinske izolacije

Slika 14. Postavljanje hidroizolacije II

Slika 15. Betoniranje armirano-betonske ploče



Slika 16.Betoniranje kanala za odvod elektrolita

Nakon potrebnog sazrevanja betona od minimum 28 dana, dolazi se do sedmog koraka, polaganja kiselootpornih pločica u kiselootpornu epoksidnu masu. Potrošnja kiselootporne epoksidne mase iznosi 4kg/m^2, uz dodatak 11kg kvarcnog pesak i 1.5kg kvarcnog brašna. Dobija se smeša od oko 16kg materijala, za polaganje 1m^2 kiselootpornih pločica, dimenzija 240x115x30mm (slike 17 i 18). Tako pripremljen pod spreman je za eksploataciju nakon sedam dana.

Osmi korak se sastojao u zaštiti nosećih stubova i greda, tzv. "KZS masom", koja predstavlja smešu bitulita, bitumena, kvarcnog peska, kvarcnog brašna i azbesta (slike 19 i 20), vručim postupkom.

Slika 17. Postavljanje KO pločica na horizontalnoj površini

Slika 18. Postavljenje KO pločicu u kanal

Slika 19. Nanošenje "KZS mase" na noseće stubove

Slika 20. Zaštita greda i stubova "KZS masom"

Zaključak

Problem korozije u pogonima za proizvodnju bakra veoma je izražen. Agresivnost sredine ispoljava se dejstvom visokih temperatura, visokih koncentracija agenasa korozije (hloridni joni, joni metala, visoka koncentracija SO_2-gasa), niske pH-vrednosti elektrolita i mehaničkih uticaja. Da bi se proces korozije usporio potrebno je koristiti kvalitetne materijale za zaštitu betonskih konstrukcija (epoksidne premaze, KO pločice, samolive na bazi epoksida, poliestera…), pravilno voditi tehnološke procese i primenjivati adekvatne sisteme zaštite. Koji sistem će biti upotrebljen zavisi od uslova rada, kao i od praktičnih iskustava i eksperimentalnih istraživanja.

Prosečan vek trajanja zaštite betonske konstrukcije u pogonu Elektrolize bakra iznosi više od 10 godina.

Literatura

1. Z.Avramović, M. Antonijević, Ž. Filipović, Studija, "Kontrola kvaliteta AKZ metalnih i betonskih konstrukcija, podova, opreme i objekata u pogonima TiR-a", Bor, 1994.
2. Z. Avramović, M. Antonijević, "Uticaj hloridnog jona na koroziono ponašanje hrom-nikal čelika u kiselom rastvoru bakar(II)-sulfata", XXVII Oktobarsko savetovanje, D. Milanovac, 1996.
3. Z.Avramović, D.Stanojević, S.Buđelan, "Ispitivanje korozione otpornosti hrom-nikal čelika u pogonu za proizvodnju bakar-sulfata", XXXIII Oktobarsko savetovanje rudara i metalurga sa međunarodnim učešćem, Bor, 2001.
4. Z. Avramović, M. Antonijević, Đ. Petrović, "Razvoj antikorozione zaštite metalnih i betonskih konstrukcija, opreme i objekata u pogonima TiR-a i kontrola kvaliteta izvedene zaštite u 2004. godini", Bor, 2004.

5. Z. Avramović, Milan Antonijević, "Koroziona problematika u pogonima Topionice i rafinacije bakra u Boru ", XI YUCORR, KONFERENCIJA SA MEDJUNARODNIM UČEŠĆEM, 17. - 20. maj 2009. godine, Tara, Srbija
6. Zoran Avramovic, Milan Antonijevic, Milos Avramovic, 1st MME SEE 2013, Characteristics of Materials Used for Corrosion Protection of Metal and Concrete Structures in Aggressive Environment, *Metalurgical Engineering Congress of South-East Europe*, 2013, Belgrade

Procena pouzdanosti cevovoda oštećenih korozijom

Reliability assessment of pipeline damaged by corrosion

Ž. Šarkoćević, B. Medjo*, M. Rakin*, M. Mišić, B. Stojčetović, M. Arsić**

High Technical School of Professional Studies, Zvečan, Serbia
**Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*
***Institute for Testing of Materials (IMS), Belgrade, Serbia*

Rezime

Oprema za naftne i gasne bušotine mora da ispuni određene standarde, koji se odnose na integritet komponenata pod dejstvom spoljnjeg opterećenja. Da bi se predvidelo ponašanje korozijom oštećenih cevi i drugih komponenata pod dejstvom opterećenja, neophodno je odrediti njihovu preostalu čvrstoću u prisustvu oštećenja.

Postoje različite metode za procenu preostale čvrstoće korozijom oštećenih cevi. Neke od njih su vrlo jednostavne i uzimaju u obzir samo dužinu i dubinu oštećenja, dok se neke zasnivaju na modeliranju metodom konačnih elemenata (MKE). Najčešće korišćene metode ograničene su na unutrašnji pritisak i unutrašnju koroziju, jer su razvijene ispitivanjem transportnih cevovoda. Međutim, zaštitne cevi u bušotinama podvrgnute su unutrašnjoj i spoljašnjoj koroziji, kao i spoljašnjem pritisku, zatezanju i savijanju. U ovom radu identifikovane su metode za procenu pouzdanosti cevocvoda na osnovu maksimalno dozvoljenog pritiska ASME B31G, modifikovana ASME B31G, DNV RP-F101 i Choi metoda. Razmatrane metoda su korišćene za izračunavanje maksimalno dozvoljenog pritiska u korozijom oštećenim zaštitnim cevima izrađenim od čelika API J55.

Metodama procene korozije primenom empirijskih izraza, definiše se maksimalno dozvoljeni pritisak korozijom oštećenih cevi kao funkcija geometrije oštećenja cevi i osobina materijala. Njihov glavni nedostatak je razmatranje uticaja samo unutrašnjeg pritiska.

Ključne reči: *cevi, korozija, maksimalno dozvoljeni radni pritisak*

Abstract

Equipment for oil and gas wells must meet certain standards relating to the integrity of the components under the influence of external loads. In order to predict the behavior of corrosion damaged pipes and other components under load, it is necessary to determine their remaining strength in the presence of damage.

There are various methods for assessing the remaining strength of corroded pipes. Some of them are very simple and takes into account only the length and depth of the damage, while some are based on modeling using finite element method (FEM). The most commonly used methods are limited to internal pressure and internal corrosion, as developed by examining the transport pipeline. However, protective pipes in boreholes were subjected to internal and external corrosion, and external pressure, tension and bending. In this paper were identified methods for assessing the reliability pipeline based on the maximum allowable pressure ASME B31G, modified ASME B31G, DNV RP-F101 and Choi methods. Considered methods are used to calculate the maximum allowable pressure corrosion damaged protective tubes made of steel API J55.

Methods for assessment of corrosion using empirical expression defines a maximum allowable pressure corrosion damaged pipe as a function of the geometry of pipe damage and material properties. Their main drawback is the consideration of the impact of internal pressure.

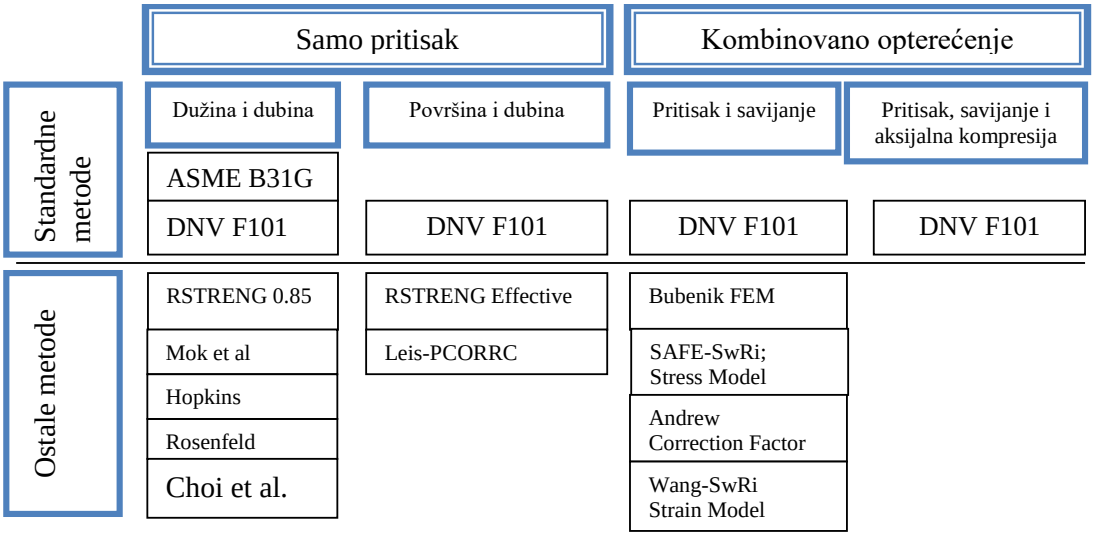
Keywords: *pipe, corrosion, maximum allowable working pressure*

1. Uvod

Cevovodi se od 1950. godine koriste kao jedan od najpraktičnijih i najjeftinijih rešenja za transport velikih količina nafte i gasa. Cevovodne instalacije za transport nafte i gasa su drastično povećane u poslednje tri decenije. Prema tome i problemi vezani za cevovode se sve češće javljaju. Ekonomska, ekološka i eventualno pitanja koja se odnose na život ljudi uključuju aktuelne probleme kao što su integritet konstrukcija i pitanja bezbednosti. Eksplozivne karakteristike gasa zahtevaju visoku opreznost po pitanju integriteta konstrukcija. Zbog toga, pouzdanost, integritet konstrukcija i bezbednost naftovoda i gasovoda pri različitim uslovima eksploatacije uključujući i oštećenja treba pažljivo proceniti. Spoljašnja oštećenja, kao što su koroziona oštećenja, ulegnuća, ogrebotine spoljnih površina i aktivnosti pri montaži cevovoda su glavni razlozi otkaza cevovoda.
Tipičan primer korozionog oštećenja je prikazan na Slici 1. Prema brojnim dizajnerskim kodeksima, ova vrsta oštećenja se smatra za polu-eliptično površinsko oštećenje. Mogu se razlikovati nekoliko tipova oštećenja cevi i to: uzdužna (longitudinalna), obimna ili helikoidna oštećenja. Ovi tipovi oštećenja uglavnom zavise od prečnika cevi. Za cevi malog prečnika, gde su naponi zbog savijanja dominantni, javljaju se obimne greške. Za velike prečnike, obimni naponi su važniji od napona savijanja pa se javljaju uzdužne greške. Kada su naponi savijanja i obimni naponi podjednako važni putanja loma postaje spiralna. Čelične cevi najnovijeg kvaliteta imaju napon tečenja do 700 MP-a kako bi se obezbedila dovoljna duktilnost i zavarljivost. U ovom radu su prikazane metode za procenu korozionih oštećenja cevi.

Slika 1. Primer korozionog oštećenja na cevi

Na Slici 2. predstavljene su dostupne metode za procenu korozionih oštećenja.



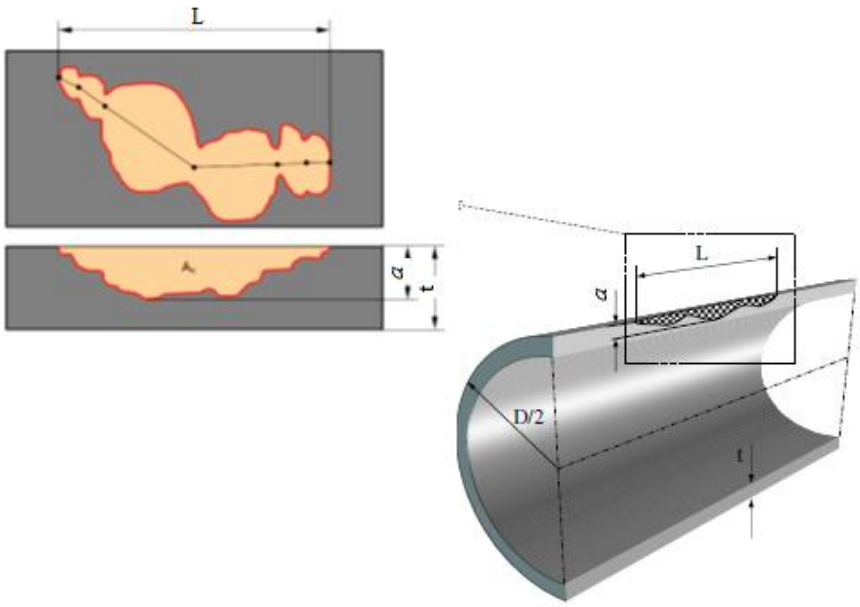
Slika 2. Metode za procenu korozionog oštećenja

One su grupisane vertikalno prema tipu: standardne ili ostale metode i horizontalno prema njihovoj primeni u zavisnosti od vrste opterećenja: samo pritisak ili kombinovano opterećenje, itd.

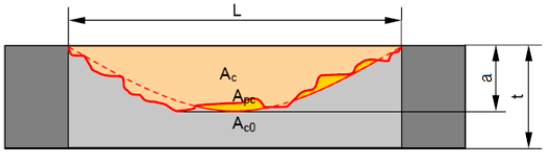
2. ASME B31G i modifikovan ASME B31G

Battelle memorijalni institut je 1971. godine izdao ASME B31G priručnik [1], koji je baziran na ispitivanju rasprskavanjem (hidrostatičkim pritiskom) korozijom oštećenih cevi. Nekoliko stotina testova sprovodeno je na cevima sa različitim nivoima oštećenja, u cilju proučavanja njihove preostale čvrstoće. Ispitivani su uglavnom čelici niske ili povišene čvrstoće. Na osnovu rezultata ispitivanja, zaključeno je da čelične cevi imaju odgovarajuću žilavost i da žilavost nije važan faktor za njihov integritet. Na vrednost maksimalno dozvoljenog pritiska utiče veličina korozionog oštećenja, pritisak fluida i napon tečenja materijala.

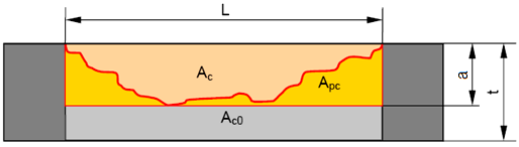
Procedura prikazana u ASME B31G priručniku (u nastavku: ASME B31G procedura) omogućava određivanje maksimalno dozvoljenog pritiska korozijom oštećenih cevi i izračunavanje maksimalno dozvoljenog radnog pritiska (MAOP) u slučaju kada je izmerena dužina korozionog oštećenja veća od kritične. ASME B31G kriterijum podrazumeva da korozijom oštećeni deo cevi treba da izdrži unutrašnji pritisak pri kome je obimni napon u neoštećenoj cevi jednak vrednosti napona tečenja.



a) Ilustracija tipičnog korozionog oštećenja



b) Kratko koroziono oštećenje pojednostavljeno kao parabolički oblik



c) Dugo koroziono oštećenje pojednostavljeno kao pravougaono oštećenje

Slika 3. Prikaz korozionih oštećenja

Procedura ASME B31G se zasniva na merenju dužine i dubine korozionog oštećenja, Slika 3. U zavisnosti od dužine oštećenja, ASME B31G podrazumeva parabolički ili pravougaoni oblik površine preseka korozionog oštećenja, pri čemu dubina oštećenja ne može biti veća od 80% debljine zida cevi, ni manja od 10%.

Maksimalno dozvoljeni pritisak za parabolički oblik oštećenje:

$$p_f = 1{,}1 \cdot \sigma_Y \cdot \frac{2t}{D_e}\left[\frac{1-\frac{2a}{3t}}{1-\frac{2a}{3t}\cdot\frac{1}{M}}\right], \text{ gde je } M = \sqrt{1+0{,}8\frac{L^2}{D_e \cdot t}}, \text{ za} \sqrt{0.8\left(\frac{L}{D}\right)^2 \cdot \left(\frac{D_e}{t}\right)} \le 4$$

$$p_f = 1{,}1 \cdot \sigma_Y \cdot \frac{2t}{D_e}\cdot\left(1-\frac{a}{t}\right) = 1{,}1 \cdot \sigma_m \frac{2\cdot(t-a)}{D_e}, \text{ gde je } M = \infty, \text{ za } \sqrt{0.8\left(\frac{L}{D}\right)^2 \cdot \left(\frac{D_e}{t}\right)} > 4$$

Gde su: p_f, De, *a*, t, M, σY, i L, maksimalno dozvoleni pritisak, spoljni prečnik cevi, maksimalna dubina korzionog oštećenja, debljina zida cevi, geometrijski faktor korekcije, minimalni napon tečenja, dužina korozionog oštećenja

Imajući u vidu da je ASME B31G suviše konzervativna procedura, više autora je pokušalo da izmenama poboljša njena predviđanja [2,3]. Jedna od najvažnijih promena u odnosu na originalnu ASME B31G proceduru tiče se aproksimacije geometrije oštećenja i povećanje napona tečenja za 69 MPa, čime se dobija nekonzervativnija procena nosivosti u odnosu na ASME B31G. Navedena vrednost napona je bliska poluzbiru napona tečenja i zatezne čvrstoće, koji se često naziva efektivni napon.

$$\sigma_f = 1{,}1 \cdot \sigma_Y + 69(\text{MPa})$$

Modifikovani ASME B31G uključujući efektivni napon i geometrijski factor korekcije iznosi:

$$p_f = (1{,}1 \cdot \sigma_Y + 69) \cdot \frac{2t}{D_e} \cdot \left(\frac{1-0{,}85\frac{a}{t}}{1-0{,}85\cdot\frac{a}{t}\cdot\frac{1}{M}}\right)$$

$$\text{gde je: } M = \sqrt{1+0{,}6275\cdot\frac{L^2}{D_e\cdot t} - 0{,}003375\cdot\left(\frac{L^2}{D_e\cdot t}\right)^2} \text{ za } \left(\frac{L}{D}\right)^2 \cdot \left(\frac{D}{t}\right) \le 50$$

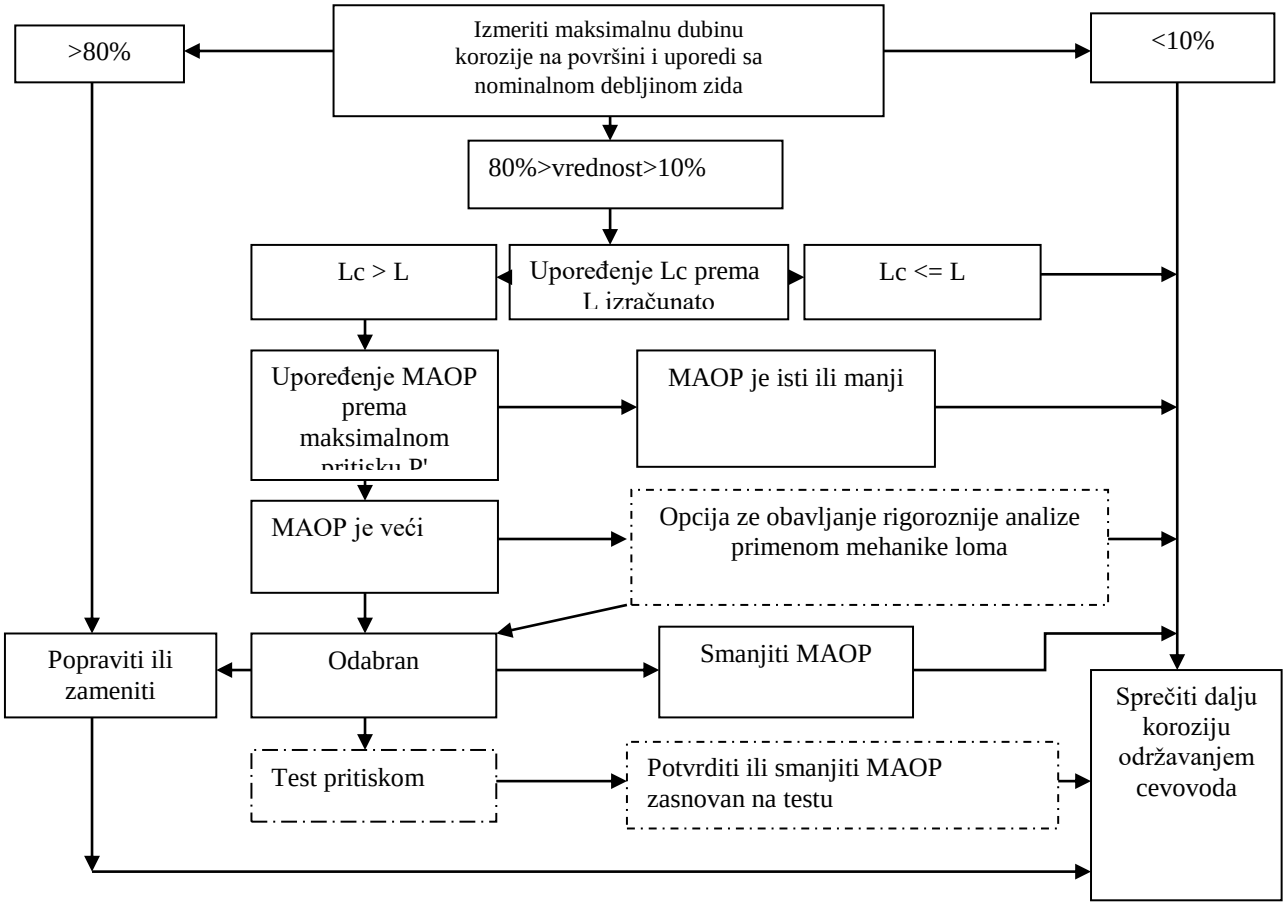
$$p_f = (1{,}1 \cdot \sigma_Y + 69) \cdot \frac{2t}{D_e} \cdot \left(\frac{1-0{,}85\frac{a}{t}}{1-0{,}85\cdot\frac{a}{t}\cdot\frac{1}{M}}\right)$$

$$\text{gde je: } M = 3{,}3 + 0{,}032\cdot\frac{L^2}{D_e\cdot t}, \text{ za } \left(\frac{L}{D}\right)^2 \cdot \left(\frac{D}{t}\right) > 50$$

Neophodno je imati na umu da je ASME B31G procedura ograničena na niske faktore koncentracije napona i uslove opterećenja unutrašnjim pritiskom.

U postupku vrednovanja, uzima se u obzir maksimalna dubina i dužina korozionog oštećenja, ali se zanemaruje širina i stvarni profil oštećenja. Ako se utvrdi da je koroziona površina neprihvatljivo velika, B31G omogućava korišćenje rigoroznijih metoda analize ili ispitivanje hidrostatičkim pritiskom kako bi se utvrdila preostala čvrstoća cevi. Alternativno, može biti snižen maksimalno dozvoljeni radni pritisak.

Dijagram toka primene ASME B31G procedure za procenu korozionog oštećenja cevovoda prikazan je na Slici 4.



Slika 4. ASME B31 procedura procene

3. DNV RP-F101 procedura procene pouzdanosti

DNV RP-F101 je prva sveobuhvatna i obimna procedura za procenu korozionog oštećenja cevi [4]. Ona daje smernice za unutrašnji pritisak i kombinovano opterećenje. Uključuje sve tipove opterećenja, npr. samo pritisak i kombinovano opterećenje. Osim toga ona pruža kodifikovane formulacije za pritisak, savijanje i dubinu površine. DNV RP-101 predlaže dva metoda za pronalaženje oštećenja usled pritiska. Prva metoda je baziran na faktoru parcijalne sigurnosti a drugi je klasifikovan kao dozvoljeno projektovano opterećenje. Obe metode podrazumevaju informacije o spoljašnjem prečniku cevi (D), debljini zida (t), naponu kidanja (σu), maksimalnom dozvoljenom radnom pritisku (MAOP), dužini korozionog oštećenja (Lc) i dubini korozionog oštećenja (a).
Precizna procedura za metodu faktora parcijalne sigurnosti i međusobno povezanih oštećenja može se naći u okviru DNV koda. Za nastavak procedure projektovanja pomoću DNV RP-101, potrebno je odrediti tip opterećenja (samo pritisak i kombinovano opterećenje) i shodno tome, maksimalno dozvoljeni pritisak se može dobiti na sledeći način:

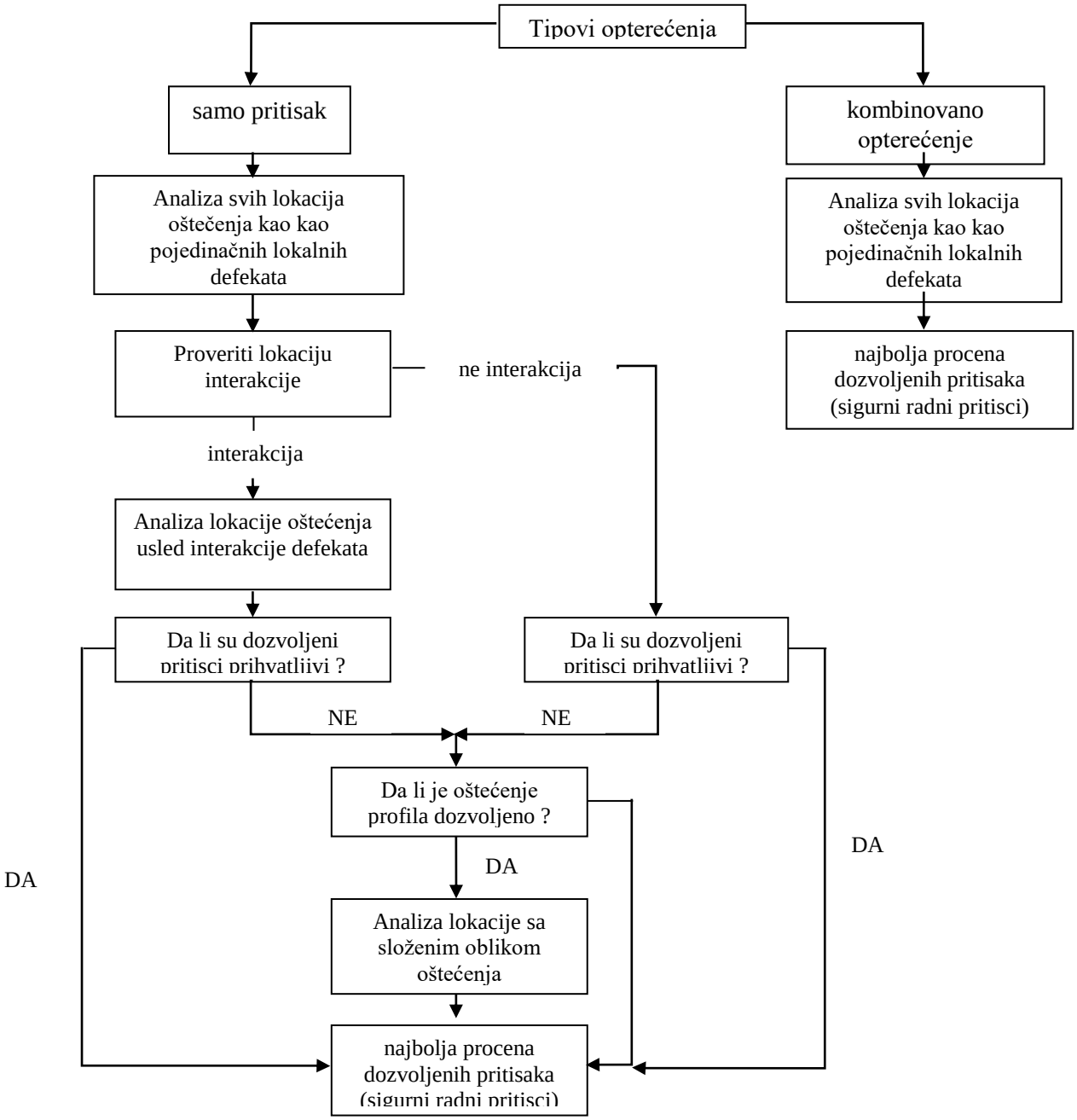
$$p_f = \frac{2(\sigma_u)\cdot t\cdot(1-(a/t))}{(D-t)\cdot\left(1-\frac{a/t}{Q}\right)}, \text{ gde je } Q=\sqrt{1+0{,}31\cdot\left(\frac{l}{\sqrt{Dt}}\right)^2}$$

Izračunavanje bezbednog radnog pritiska korozijom oštećenih cevi (*Psw*):

$$p_{sw} = F\cdot p_f$$

gde su p_f, D, *a*, t, Q, σu, maksimalno dozvoljeni pritisak, spoljašnji prečnik cevi, dubina korozionog oštećenja, debljina zida cevi, korekcioni faktor i napon kidanja. Prema DVN RP-101, maksimalno

dozvoleni pritisak ne treba da predje maksimalni dozvoljeni radni pritisak (MAOP), u suprotnom, korozijom oštećena cev će biti popravljena ili zamenjena pre vraćanja u upotrebu.
Dijagram toka procedure DNV RPF-101 prikazan je na Slici 5.



Slika 5. DNV RP-F101 Procedura procene

4. Choi metoda

Na osnovu pretpostavki granične analize opterećenja i analize konačnih elemenata korodiranih cevovoda, Choi i saradnici [5] su predložili rešenje graničnog opterećenja kao funkciju R/t, d/t, $L/\sqrt{Rt}$ kao što sledi:

$$p_f = \begin{cases} 0{,}9 \cdot \dfrac{2(\sigma_u) \cdot t}{D_i}\left[C_0 + C_1\left(\dfrac{L}{\sqrt{Rt}}\right) + C_2\left(\dfrac{L}{\sqrt{Rt}}\right)^2\right], \text{ za } \dfrac{L}{\sqrt{Rt}} < 6 \\ \dfrac{2(\sigma_u) \cdot t}{D_i}\left[C_3 + C_4\left(\dfrac{L}{\sqrt{Rt}}\right)\right], \text{ za } \dfrac{L}{\sqrt{Rt}} > 6 \end{cases}$$

gde su: p_f, σu, D_i, d, t i R, maksimalno dozvoljeni pritisak, napon kidanja, unutrašnji prečnik, dubina korozionog oštećenja, debljina zid i prosečni poluprečnik cevi. U opštem slučaju, korozione jame se ispoljavaju kao polueliptični oblici pre nego kao pravougaoni ili polusferni oblici.
Gde je:

$$\begin{cases} C_0 = 0{,}06 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right)^2 - 0{,}1035 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right) + 1{,}0; \; C_1 = -0{,}6913 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right)^2 + 0{,}4548 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right) - 0{,}1447 \\ C_2 = 0{,}1163 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right)^2 - 0{,}1053 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right) + 0{,}0292 \\ C_3 = -0{,}9847 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right) + 1{,}1101; \; C_4 = 0{,}0071 \cdot \left(\dfrac{a}{t}\right) - 0{,}0126 \end{cases}$$

5. Eksperimentalna verifikacija

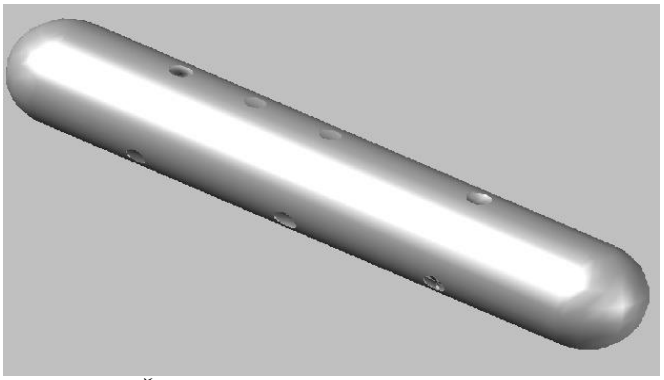
Eksperimentalna ispitivanja su sprovedena na zaštitnim cevima spoljnjeg prečnikom 139,7 mm i debljinom zida 6,98 mm proizvedenim visokofrekventnim zavarenim (VF zavarivanje) sa oštećenjima na spolajšnjoj površini cevi. Raspored i geometrija oštećenja dati su na Slici 6 i 7, a dimenzije u Tabeli 3.
Hemijski sastav i mehaničke osobine API J55 čelika dati su u Tabeli 1 i 2. Više detalja o ispitivanju materijala cevovoda može se naći u [6], gde su eksperimentalna ispitivanja obavlja na uzorcima uzetim sa cevi iz eksploatacije, kao i na uzorcima koji su uzeti iz novoe cevi istog kvaliteta.

Tabela 1. Hemijski sastav – API J55 čelik.

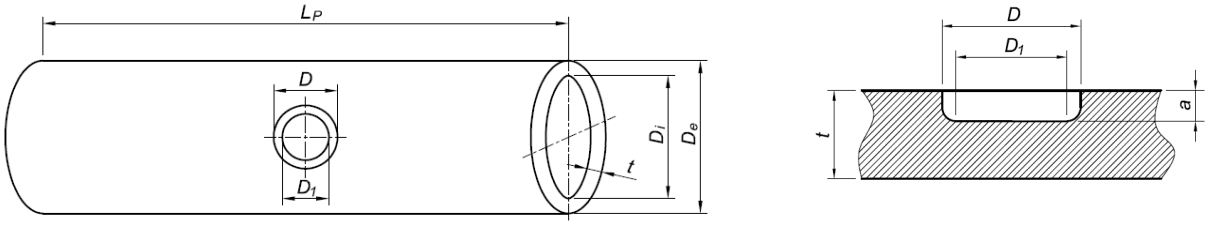
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al
0,2924	0,233	0,963	0,013	0,0216	0,0995	0,0579	0,0123	0,003	0,131	0,025

Tabela 2. Zatezne osobine – API J55 čelik.

R_e, [MPa]	R_m, [MPa]	A, [%]
380	562	33



Slika 6. Šematski prikazana cev sa oštećenjima



Slika 7. Dimenzije cevi i simuliranog oštećenja

Tabela 3. Dimenzije simuliranih oštećenja

Nivo oštećenja *a/t*, %	*D* /mm	D_1 / mm	*a* / mm
75	30	18	5,25
50	28	18	3,50
25	26	18	1,75

Vrednosti maksimalno dozvoljenih pritisaka izračunate primenom analitičkih izraza i MKE prikazane su u Tabeli 4.

Tabela 4. Maksimalno dozvoljeni pritisci izračunati primenom analitičkih izraza i MKE

Nivo oštećenja	Pritisak, MPa				
	ASME B31G	Mod. ASME B31G	DNV RP-F101	Choi	MKE
25%	39,8	46,1	38,35	50,2	50,5
50%	37,1	42,1	35,76	48,2	44,8
75%	32,9	34,8	29,18	39,6	36,9

Na osnovu rezultata dobijenih primenom MKE može se, za različite nivoe korozionih oštećenja, odrediti zavisnost između napona i dozvoljenog pritiska, Tabela 5.

U numeričkoj analizi metodom konačnih elemenata, kriterijum otkaza se dostiže kada von Misesov ekvivalentni napon dostigne vrednost tzv. referentnog napona u celom ligamentu na mestu oštećenja. Referentni napon je variran; korišćene su vrednosti 80%, 85% i 90% zatezne čvrstoće materijala [7]. Usvojena je vrednost 85% zatezne čvrstoće, jer se na taj način dobijaju rezultati koji se nalaze između onih dobijenih korišćenjem modifikovanog ASME B31G postupka (koji se još uvek smatra konzervativnim) i Choijevog rešenja.

Poređenjem između rezultata MKE analize i četiri korišćene analitičke metode je dato u tablici 5, a kriterijum otkaza u numeričkoj analizi je određen u odnosu na oštećenje od 50 % debljine zida cevi (tj. numeričko rešenje za ovu dubinu oštećenja se nalazi između rešenja dobijenih modifikovanim ASME B31G i Choijevim postupkom) [8].

Tabela 5. Zavisnost maksimalno dozvoljenog pritiska od referentnog napona

Referentni napon	Oštećenje 25%	Oštećenje 50%	Oštećenje 75%
	Pritisak [MPa]		
$0{,}8\sigma_m$	48,6	43,7	35,8
$0{,}85\sigma_m$	50,5	44,8	36,9
$0{,}9\sigma_m$	51,8	45,6	37,9

Zaključak

Ocena integriteta korozijom oštećenih cevovoda izloženih unutrašnjem pritisaku je izvršena primenom ASME B31G, modifikovane ASME B31G, DNV RP F-101, Choi i MKE metoda.

Maksimalno dozvoljeni pritisak pri različitim nivoima simuliranih korozionih oštećenja određen je primenom jednačina iz standarda ASME B31G, modifikovanog ASME, B31G DNV RP F-101 i izrazima koje su predložili Choi i saradnici, kao i primenom metode konačnih elemenata (MKE).
Kriterijum za prihvatanje korozijom oštećenih cevi, prema standardu ASME B31G, definisan je geometrijom cevi i oštećenjem. Na osnovu ASME B31G utvrđeno je da integritet cevovoda nije ugrožen ispitivanim kružnim oštećenjima na spoljašnjoj površini cevi ukoliko je njihova dubina manja od 50% debljine zida.
U proračunu MKE za referentni napon je izabrana vrednost od $0{,}85\sigma_m$, kao umereno konzervativno rešenje za ovaj materijal. Naime, za ovu vrednost referentnog napona i oštećenje od 50% debljine zida cevi, numerički izračunate vrednosti maksimalno dozvoljenog pritiska nalaze se između rezultata dobijenih primenom modifikovanog ASME B31G postupka i Choijevih izraza.
Primena navedenih procedura omogućuje da se proceni pouzdanost cevovoda oštećenih korozijom.

References

1. American National Standard Institute (ANSI)/American Society of Mechanical Engineers (ASME). Manual for determining strength of corroded pipelines, ASME B31G; 1984.
2. Kiefner J, Vieth P. A modified criterion for evaluating the strenght of corroded pipe, *Final Report for PR 3-805 project to the Pipeline Supervisory Committee of the American Gas Association*, Battelle, Ohio, 1989
3. Kiefner J, Vieth P. Evaluating pipe - 1 new method corrects criterion for evaluating corroded pipe, *Oil & Gas Journal*, 1990; 6: 56-9
4. DNV RP-F101 (2) DNV-RP-F101: Corroded pipelines. Det Norske Veritas; 1999.
5. Choi JB, Goo BK, Kim JC, Kim YJ, Kim WS. Development of limit load solutions for corroded gas pipelines. Int J Pres Ves Piping 2003;80(2):121–8.
6. Ž. Šarkoćević, M.Arsić, B.Međo, D. Kozak, M. Rakin, Z. Burzić, et al., Damage level estimate of API J55 steel forwelded seamcasing pipes, Strojarstvo: J Theory Appl Mech Eng 51 (2009) 303–311.
7. Međo B., Rakin M., Arsić M., Šarkoćević Ž., Zrilić M., Putić S. : "Determination of the Load Carrying Capacity of Damaged Pipes Using Local Approach to Fracture", *Materials Transactions. JIM*, (ISSN 1345-9678), 2012, Vol. 53, No.1, pp. 185-190, (IF=0.787 za 2010., petogodišnji IF=0.826).
8. Šarkoćević Ž., Arsić M., Rakin M., Međo B., Mišić M. : "Otpornost na koroziju zavarenih cevi u naftnim bušotinama", *Zaštita materijala / Materials Protection*, (ISSN 0351-9465), (COBISS.SR – ID 4506626), Publisher: Inženjersko društvo za koroziju, 2013, Vol.54, br.1, str. 57-63, http://www.sitzam.org.rs/zm/

Održavanje rastvora za odmašćivanje kao preduslov za povećanje kapaciteta i smanjenje troškova u pogonu za toplo cinkovanje

Slavica Jaćimović

"UNIPROMET" doo Čačak, Srbija

Izvod

Unipromet doo Čačak kao lider u zaštiti materijala postupkom toplog cinkovanja je izvršio Reinženjering pogona za toplo cinkovanje, kojim je postignuto značajno povećanje kvaliteta celokupnog proizvodnog procesa, uz istovremeno poboljšanje ekonomske efikasnosti, i bitno smanjenje negativnih uticaja na radnu i životnu sredinu.

U ovom radu analizira se veoma bitan deo procesa u okviru Reinženjeringa pogona za toplo cinkovanje. Reč je o održavanju rastvora za odmašćivanje kao bitnoj fazi u okviru celokupnog postupka toplog cinkovanja, koja značajno utiče na efikasnost procesa, a sve u cilju povećanja kapaciteta i smanjenja troškova.

I. Struktura proizvodnog sistema "Unipromet" doo Čačak

Strukturu proizvodnog sistema „UNIPROMET“ doo Čačak čine dva proizvodna podsistema:

- Podsistem proizvodnje metalnih proizvoda
- Podsistem za površinsku zaštitu metalnih proizvoda postupkom toplog cinkovanja.

Podsistem proizvodnje metalnih proizvoda je po svojoj strukturi skup proizvodnih celina:

- Pogon 1
- Pogon 2
- Pogon zavarivanja metalnih proizvoda i konstrukcija
- Pogon izrade i održavanja alata

Podsistem za površinsku zaštitu metalnih proizvoda postupkom toplog cinkovanja uspostavljen je u okviru prostorne i funkcionalne celine Pogona za toplo cinkovanje, a strukturno ga čine:

- sistem za nanošenje prevlake cinka toplim postupkom
- sistem za obradu otpadnih voda

Proizvodna veza podsistema proizvodnje metalnih proizvoda i podsistema za površinsku zaštitu metalnih proizvoda postupkom toplog cinkovanja zasnovana je na činjenici da se proizvodi izrađeni u podsistemu proizvodnje metalnih proizvoda u principu upućuju na dalji tretman u sistem za nanošenje prevlake cinka toplim postupkom i tek po nanošenju zaštitne prevlake dobija se gotov proizvod koji se kao takav može plasirati na tržištu (svi elementi zaštitne čelične ograde moraju biti zaštićeni od korozije postupkom toplog cinkovanja, a prema standardu EN ISO 1461).

Kapacitativne mogućnosti uspostavljenih strukturnih činioca proizvodnog podsistema za toplo cinkovanje omogućuju da se u istom, pored nanošenja zaštitne prevlake postupkom toplog cinkovanja na proizvodima koji se izrađuju u sopstvenom podsistemu proizvodnje metalnih proizvoda, deo kapaciteta koristi i za pružanja usluga nanošenja zaštitne prevlake postupkom toplog cinkovanja na proizvodima izrađenim od strane drugih firmi (trećih lica).

Svaki od ovih podsistema proizvodnje (podsistem proizvodnje metalnih proizvoda, odnosno površinske zaštite) predstavlja zaokruženu funkcionalnu celinu koja vrši određene funkcije i time doprinosi da se realizuje funkcija proizvodnog sistema: proizvodnja kvalitetnog proizvoda po zahtevu i na vreme, uz najmanje moguće troškove.

Uspostavljeni proizvodni podsistemi proizvodnje metalnih proizvoda, odnosno površinske zaštite, imaju sposobnost nezavisnog funkcionisanja

II. Reinženjering pogona za toplo cinkovanje sa posebnim osvrtom na rastvore za odmašćivanje

Investitor, „UNIPROMET“ doo Čačak, izvršio je reinženjering u okviru pogona toplog cinkovanja, kojim je u okviru iste linije za toplo cinkovanje, sa istim brojem i istom zapreminom kada, istom opremom za obradu otpadnih voda, postigao sledeće efekte:

- Od 2007 do 2014 god povećao kapacitet toplog cinkovanja na oko 15000 t/godini, a do 2016 god na 21000 t/godini sa tendencijom povećanja kapaciteta, i planom povećanja na 25000 t/godini.
- Smanjio utrošak hemikalija po toni pocinkovanog proizvoda,a i dalje imamo konstantno smanjenje
- Smanjio količinu ispuštene vode iz procesa toplog cinkovanja,
- Poboljšao kvalitet ispuštenih otpadnih voda,
- Smanjio količinu otpada (otpad iz procesa neutralizacije otpadnih voda) sa 140 t/godinu pre reinžinjeringa na 30 t/godinu posle reinženjeringa sa tendencijom i daljeg smanjenja,

1. Izmene u tehnologiji opisane u okviru reinženjeringa vezano za rastvore od odmašćivanja

Jedan od segmenata Reinženjeringa pogona za toplo cinkovanje vezano za rastvore za odmašćivanje sastoji se u sledećem:

- Uveden je rastvor za predodmašćivanje.

U kadi br 1 na hemijskoj pripremi, pre reinženjeringa bila je voda koja je služila samo za pranje robe od mehaničkih nečistoća. Pošto se roba koju zaštićujemo u količini od 70% proizvodi kod nas i čista je a i roba „trećih lica“ veoma retko dolazi zaprljana mehaničkim nečistoćama, kadu br 1 koristimo kao kadu za predodmašćivanje robe. Rastvor za predodmašćivanje nismo formirali kao nov već smo u njega prebacili rastvore za odmašćivanje, koji bi se neutralisali kao istrošeni rastvori da nismo uveli predodmašćivanje.

Hemijsko predodmašćivanje

Metalne površine pre nanošenja prevlake cinka moraju biti besprekorno čiste, tj. bez masnoća koje potiču od emulzija, ulja ili dodira ruke i bez korozije.

U predmetnom pogonu se tehnološka operacija predodmašćivanja koristi u svrhe olakšanog hemijskog odmašćivanja delova, a uvedena je kao mera zaštite životne sredine i smanjenja ukupnih troškova nanošenja prevlake.

Obzirom da je sadržaj ukupne kiseline i gvoždja u iskorišćenom rastvoru za odmašćivanje dosta visok, a sadržaj inhibitora dosta nizak, to će u procesu predodmašćivanja doći do delimičnog odmašćivanja i delimičnog uklanjanja sloja površinskih oksida formiranih na metalnim površinama za vreme skladištenja.

Uklanjanje dela masnoće i sloja površinskih oksida tokom operacije predodmašćivanja omogućiće efikasnije i brže odvijanje procesa hemijskog odmašćivanja u tehnološkoj operaciji nakon predodmašćivanja.

Hemijsko predodomašćivanje radi se zapreminskom metodom, potapanjem delova u rastvor za hemijsko predodmašćivanje.

Delovi se u rastvor potapaju pomoću krana, tako što se spuštaju zajedno sa pomoćnim alatom ili žicom i nosačima, pri čemu se nosači oslanjaju na posebna mesta na kadama da mogu samostalno stajati za vreme trajanja procesa.

Hemijsko odmašćivanje

Čišćenje metalnih površina vrši se u rastvorima za hemijsko odmašćivanje i sastoji se iz niza komplikovanih kapilarno-fizičkih i hemijskih procesa, pa zato još uvek ne postoji potpuna teorija o odstranjivanju filma masti sa površine metala.

Sredstva za odmašćivanje su površinski aktivne supstance koje dovode do smanjenja površinskog napona na granici voda-vazduh ili voda-ulje. Zbog smanjenja površinskog napona kod rastvora koji sadrže sredstva za odmašćivanje dolazi do boljeg kvašenja metalne površine. Rastvor za čišćenje metalne površine mora da dobro kvasi površinu, emulguje i zadržava nečistoće. Ovaj proces se pospešuje mehaničkim mešanjem-komprimovanim vazduhom.
Hemijsko odmašivanje radi se zapreminskom metodom, potapanjem delova u rastvor za hemijsko odmašćivanje.
Delovi se u rastvor potapaju pomoću krana, tako što se spuštaju zajedno sa pomoćnim alatom ili žicom i nosačima, pri čemu se nosači oslanjaju na posebna mesta na kadama da mogu samostalno stajati za vreme trajanja procesa.
Nakon postavljanja nosača na oslonac kade, kran se vraća unapred ili unazad do sledeće kade, kako bi izuzeo nosače sa delovima nakon završetka trajanja procesa u predmetnoj kadi i transportovao ih do sledeće kade.

SADRŽAJ RASTVORA ZA PREDODMAŠĆIVANJE

Pravljenje rastvora

Rastvor za predodmašćivanje se pravi tako što se deo neefikasnog rastvora za hemijsko odmašćivanje iz kada 2 i 3 prebacuje pumpom u kadu 1(kada za predodmašćivanje).
Prvo se iz kade za predodmašćivanje gravitaciono ispusti odredjena količina rastvora za predodmašćivanje (prema nalogu za korekciju rastvora) u prihvatni rezervoar R1, tako da se u kadi za predodmašćivanje oslobodi prostor za prihvat neefikasnog rastvora za odmašćivanje.
Deo neefikasnog rastvora za odmašćivanje se transportnom pumpom prebacuje iz kada za odmašćivanje u kadu za predodmašćivanje, tako da se u kadama za odmašćivanje dobija dovoljna zapremina da se iste mogu korigovati do radnih uslova . Na ovaj način korigujemo rastvor za predodmašćivanje, pošto su rastvori koji se prebacuje iz kada za odmašćivanje uvek efikasniji od rastvora za predodmašćivanje.

Sastav rastvora i radni uslovi

Sadržaj gvožđa	<100g/l
pH	≤2
Temperatura	20-30°C
Vreme obrade	10min
Hemijsku analizu rastvora raditi	1x dnevno
Mešanje rastvora	kontinualno komprimovanim vazduhom

Plivajuće materije sa površine rastvora skidati svaki dan

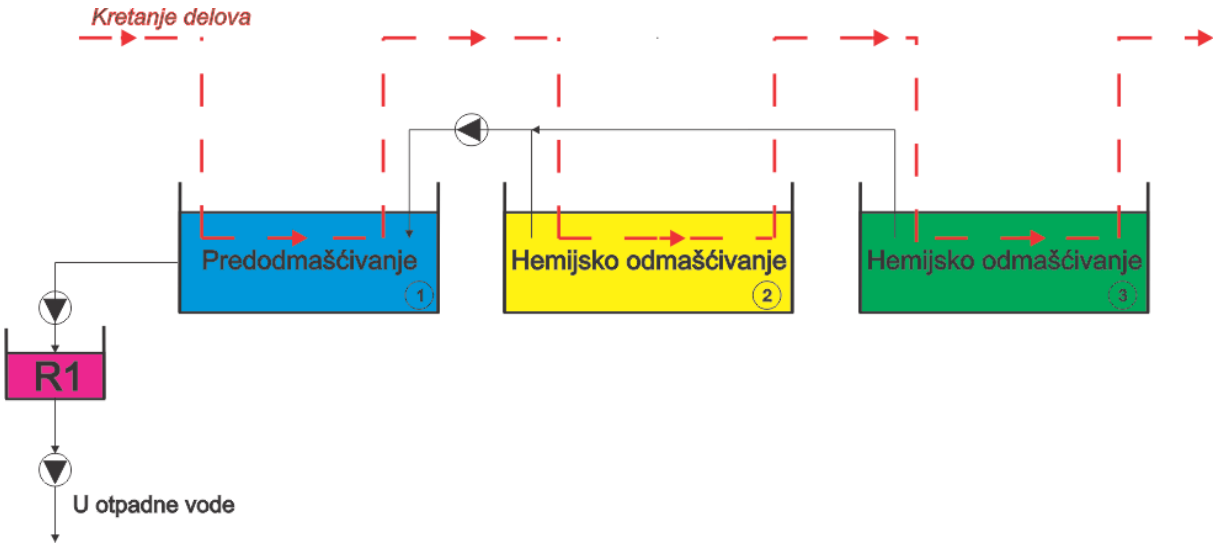
Zamena rastvora-korekcija

Rastvor se menja, odnosno koriguje (pošto se skoro nikada ne menja) u sledećim uslovima:

pH	≤2
Sadržaj gvoždja	≥100g/l

Kada za predodmašćivanje se nikada ne koriguje dodavanjem hemikalija, već se samo vrši isipanje dela rastvora i dopuna sa rastvorom za odmašćivanje jednom nedeljno (velike korekcije) i svakodnevno se dopunjava kada prebacivanjem rastvora za odmašćivanje (iz kada 2 i 3).
U rastvoru za predodmašćivanje dodatno se troše kiselina i deterdžentska komponenta, (do pH ≤2 se istroši kiselina a deterdžentska komponenta se uglavnom potroši pošto je to prva kada i prvi kontakt mastne robe sa rastvorima na hemijskoj pripremi).
Deo rastvora, ispušten u prihvatni rezervoar R1, dozira se u pogon za obradu otpadnih voda, gde se obradjuje do nivoa da se može upustiti u recipijent.

Znači, ukinuta je zamena rastvora za predodomašćivanje i hemijsko odmašćivanje, već se vrši samo korekcija istih po posebnoj proceduri, koja obezbedjuje uštedu hemikalija za pravljenje rastvora, uštedu kreča za obradu otpadnih voda, smanjenje količine otpadnih voda i poboljšanje kvaliteta istih.
Šematski prikaz procesa pravljenja i korekcije rastvora za predodmašćivanje i odmašćivanje dat je na slici koja sledi:



Formiranje RastvorA za hemijsko odmašćivanje

Rastvor za hemijsko odmašćivanje dobija se rastvaranjem hlorovodonične kiseline i sredstva za odmašćivanje (deterdžentske komponente) u vodi.
Trenutno se kao sredstvo za odmašćivanje koristi preparat pod trgovačkim nazivom FAM SKIN KAT 2. Dozvoljava se upotreba i drugog sredstva za odmašćivanje, sličnih ili boljih karakteristika,uz poštovanje određenih uslova..

Pravljenje rastvora

Pravljenje radnog rastvora potrebno je:

- HCl (32%)
- FAM SKIN KAT 2
- voda

Radna kada se očisti od eventualno zaostalog taloga i rastvora. U istu se sipa voda do cca 1/3 zapremine, uz pomoć creva spojenog na gradsku vodu.
Potrebna količina HCl dozira se transportnom pumpom iz cisterne koja je dovezla kiselinu. Transportna pumpa za transport kiseline je sastavni deo autocisterne. Crevo za transport kiseline od pumpe do kade se razvlači i uranja u kadu tako da bude potopljeno u vodi (da bi se izbegla isparenja od koncentrovane kiseline i dovela do zagadjenja radne okoline). Količina kiseline koja se usipa u radnu kadu meri se meračem protoka koji je sastavni deo autocisterne.
Potrebna količina sredstva za odmašćivanje odmerava se zapreminski, preko gradienta na paletnom rezervoaru, koji se viljuškarom donosi do radne kade i podiže iznad radne kade, kako bi se sredstvo doziralo gravitaciono kroz crevo koje spaja IBC kontejner u kom je sredstvo i radnu kadu. Izuzimanje sredstva za odmašćivanje vrši se potapanjem transportnog creva u rastvor vode i kiseline.
Rastvor se intenzivno meša komprimovanim vazduhom i dopuni se vodom do radne zapremine. Zatim se vrši hemijska analiza rastvora na sadržaj kiseline (ukupna) i ako je u granicama

propisanim radnim uputstvom, rastvor je spreman za rad. Ukoliko sadržaj kiseline ne odgovara radnom uputstvu-vrši se korekcija dodavanjem kiseline.

Sastav rastvora i radni uslovi

- pH vrednost 0,1- 0,5
- Sadržaj rastvorenog gvožđa <100g/l
- Temperatura min 35°C
- Vreme obrade 15-30 min
- Hemijsku analizu rastvora raditi 1 x dnevno
- Plivajuće materije sa površine rastvora skidati svaki dan

Zamena rastvora

Rastvor se menja ako je:

- pH vrednost cca 2
- Sadržaj rastvorenog gvoždja >100g/l
- Rastvor nagriza površinu delova
- Rastvor formira na površini sloj koji se teško uklanja

Tabelarni prikaz povećanja kapaciteta uz smanjenje potrošnje hemikalija, odnosno smanjenja troskova proizvodnje

	Potrošnja u JM								
	kg/t				**kg**				
	2007	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**
A00429 - KISELINA HLOROVODONIČNA *	35	225520	262705	229144	288977	208078	256423	326653	353954
A00470 - KREČ HIDRAT *	8	25250	45250	18250	10800	2500	8750	7500	5800
A06541 - KREČ *					1250	5000			50
Odmašćivači	0,36	13010	14467	12157	13779	12443	14919	17602	19333
A04149 - FAMSKIN KAT 2 *				923	10890	12443	14919	17602	19333,
OMEGA	0,36	6160	10967	11234	2889				
HIDRONET BASE		3400	3500						
HIDRONET RICARICICA		3450							
Ukupna količina ocinčanih proizvoda (t)		**11901**	**14241**	**10899**	**14284**	**11441**	**14166**	**18794**	**20931**
	Potrošnja kg/t pocinkovane robe								
Potrošnja kreča po t	8	2,122	3,177	1,674	0,843	0,655	0,618	0,399	0,278
Potrošnja HCl po t	35	18,95	18,45	21,02	20,23	18,19	18,10	17,38	16,91
Potrošnja odmašćivača po t	0,36	1,09	1,02	1,12	0,96	1,09	1,05	0,94	0,92

Potrošnja kiseline odnosi se na kompletnu hemijsku pripremu (pošto su svi rastvori, naravno osim fluksa, na bazi HCl). Potrošnja kreča odnosi se na neutralizaciju vode od protočnog ispiranja i svih istrošenih rastvora na hemijskoj pripremi.

Pomenute potrošnje prikazali smo u ovom radu, kako bismo razumljivije opisali efekte poboljsanja u tehnologiji u načinu odrzavanja rastvora za odmašćivanje.

Rastvore za odmašćivanje korigujemo na dnevnom nivou, i veoma su efikasni. Odmašćivanje je prva i osnovna faza, jer bez dobrog odmašćivanja nema ni dezoksidacije. Obzirom da su rastvori za odmašćivanje kiseli, čim se skine sloj masnoće u rastvorima za odmašćivanje počinje dezoksidacija, i oko 70% se roba

pripremi. Znači, nema jasne granice između odmašćivanja i dezoksidacije, i najveći deo hemijske pripreme elemenata za toplo cinkovanje odradi se u rastvorima za odmašćivanje.
Za 2007 godinu nemamo sve podatke (imamo samo potrošnju po toni pocinkovanog proizvoda).
U 2008 i 2009 god u jednoj kadi za odmašćivanje imali smo odmašćivač na bazi fosforne kiseline. Odmašćivač smo nabavljali kao kompaund fosforne kiseline i deterdžentske komponente.Zbog toga je potrošnja HCl nešto manja nego u naredne dve godine a veća nego sada kada su nam svi rastvori na hemijskoj pripremi na bazi HCl.
Iz tabele se jasno vidi da u posledenje tri godine je najviše izraženo značajno povećanje kapaciteta uz smanjenje potrošnje hemikalija. Ako pogledamo potrošnju HCl od 2007 do 2015 , možemo videti da je 2015 god više od duplo smanjena potrošnja HCl po toni pocinkovanih proizvoda (sa 35 kg/t pocinkovih proizvoda na 16,91 kg/t pocinkovanih proizvoda, što je na ovako veliki kapacitet ogromna količina kiseline.
Potrošnja odmašćivača je oko 1kg/t pocinkovanog proizvoda, stim što i pomenuta potrošnja ima tedenciju pada.
U 2007 god potrošnja odmašćivaca je bila veoma mala, ali tada je bio i mali kapacitet i rastvori za odmašćivanje se nisu korigovali na dnevnom nivou, odnosno nisu bili efikasni. Zbog načina korekcija rastvora i neefikasnosti bila je velika i potrosnja kiseline i kreča, odnosno bila je i velika količina istrošenih rastvora prema tonama pocinkovane robe.

III. Otpadni produkti koji se generišu u pogonu

Kao produkti procesa koji se dešavaju u okviru predmetnog pogona generišu se sledeći otpadni produkti:

- Otpadne tehnološke vode
- Otpadni materijali

Otpadne tehnološke vode se prečišćavaju u Uredjaju za prečišćavanje otpadnih tehnoloških voda do nivoa da se mogu upustiti u gradsku kanalizaciju. Uredjaj za prečišćavanje otpadnih voda poseduje vodoprivrednu dozvolu i u sastavu je kompleksa „UNIPROMET“ doo Čačak.
Otpadni materijali koji se mogu generisati radom pogona svrstavaju se u neopasan otpad.

1. Smanjenje kolicine istrosenih rastvora kao posledica poboljsanja u tehnologiji u nacinu korigovanja rastvora za odmašćivanje

Iz tabele koja je prikazana u ovom radu, može se videti da je u periodu od 2007 do 2015 god značajno smanjena potrošnja kreča na neutralizaciji (sa 8kg/t pocinkovane robe, na 0,278kg/t pocinkovane robe). Pošto za 2007 god nemamo sve podatke, napravićemo poredenje izmedu 2009 i 2015 god gde je , ako se izuzme 2007 god, najviše izražena razlika u potrošnji kreča, odnosno u količini i sastavu neutralisanih rastvora U 2009 god potroseno je 45250 kg kreča a pocinkovali smo 14467 t a u 2015 god potrošili smo 5850 kg kreca a pocinkovali 20931t robe.
Ovako mala potrošnja kreča posledica je POBOLJŠANJA U TEHNOLOGIJI , i jasno govori o tome da je iskorišćenje rastvora u okviru tehnološkog postupka maksimalno i da se rastvori prebacuju na neutralizaciju tek kada su skoro potpuno iskorišćeni.
Ekstremno smanjivanje potrošnje kiseline i kreča su pokazatelji i značajnog smanjenja količine istrošenih rastvora koji se neutrališu, što za posledicu ima bolji kvalitet otpadne vode, i manju količinu, bolji kvalitet otpada od neutalizacije i takođe manju količinu.
Obzirom da se kiselina i deterdžentska komponenta naknadno potroše u rastvoru za predodmašćivanje, istošeni rastvor nastao na ovaj način mnogo je lakše prečistiti (neutralisati), nego ranije kada nismo imali rastvor za predodmašćivanje i istrošene rastvore iz kada za odmašćivanje prebacivali na prečišćavanje (neutralizaciju). Još nepovoljnija situacija, bila je kada smo menjali kompletne rastvore. Tada je „udar“ na neutralizaciju bio značajno veći, što je negativno uticalo na kvalitet otpadnih voda, otpada od neutralizacije, potrošnju kreča za neutralizaciju. Pored toga troškovi hemikalija (kiseline i deterdžentske komponente) kada smo formirali nove rastvore bili su daleko veći.

2. Poboljšanja u tehnologiji u načinu korekcija rastvora kao preduslov za prevođenje otpada iz opasnog u neopasan

Poboljšanja u tehnologiji u smislu korekcija rastvora za odmašćivanje i dezoksidaciju (umesto formiranja novih rastvora), imaju za posledicu veću iskorišćenost hlorovodonične kiseline u procesu. Potrošnja kiseline na ovakav način ima za posledicu smanjivanje sadržaja hlorida u otpadu koji nastaje prilikom filtriranja taloga iz otpadnih voda,zbog čega isti postaje neopasan.
Pored toga bitan uslov za prevođenje otpada iz opasnog u neopasan je regeneracija neefikasnog rastvora od decinkovanja u okviru tehnološkog postupka.

IV. Značaj reinženjeringa i projektna dokumentacija

Reinženjeringom procesa toplog cinkovanja i obrade otpadnih voda postignut je visok stepen zaštite životne sredine i primena najbolje dostupnih tehnika u ovoj oblasti definisana u *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry December 2001*.
Sve promene uvedene u procesu toplog cinkovanja i obrade otpadnih voda, koje su u praksi dokazale svoju primenljivost, pozitivnu ulogu u procesu zaštite životne sredine i uvodjenja čiste tehnologije, definisane su i zakonski potvrdjene u sledećim projektima:
1. Glavni tehnološki projekat reinženjeringa procesa toplog cinkovanja, uspostavljenog u Čačku, Investitora „Unipromet“ doo Čačak (uradjen od strane „Tehnikum“ doo Vrnjačka Banja, pod brojem 1203 od novembra 2012.god. (odgovorni projektant Jasminka D. Šerović, dipl.inž.teh., licenca broj 371 8525 04))
2. Glavni tehnološki projekat reinženjeringa procesa obrade otpadnih voda generisanih u procesu toplog cinkovanja, uspostavljenog u Čačku, Investitora „Unipromet“ doo Čačak (uradjen od strane „Tehnikum“ doo Vrnjačka Banja, pod brojem 1205 od novembra 2012.god. (odgovorni projektant Jasminka D. Šerović, dipl.inž.teh., licenca broj 371 8525 04))

Jedan model za određivanje karakterističnih parametara kod spaljivanja medicinskog otpada

One model for determining characteristic parameters incineration of medical waste

Branko Pejović, Miladin Gligorić, Milorad Tomić, Vladan Mićić, Aleksandar Došić

Tehnološki fakultet Zvornik; Republika Srpska, BiH

Faculty of Technology Zvornik, Republic og Srpska, B&H

Izvod

Pod medicinskim otpadom podrazumeva se sav otpad nastao pri pružanju zdravstvenih usluga u zdravstvenim ustanovama. Razvoj zdravstvene tehnologije promenio je količinu i sastav otpada. Medicinski otpad je heterogena mešavina komunalnog, infektivnog, patološkog, laboratorijskog otpada, lekova, organskih materija i hemijskog otpada. Bolničko zagađenje je širi pojam koji podrazumeva sve vrste otpada, tečni i čvrsti. Opasni medicinski otpad se deli na infektivni, hemijski i radioaktivni. U praksi se često obavlja spaljivanje različitih vrsta medicinskog otpada. Bitni segmenti u ovoj oblasti su sakupljanje, reciklaža i spaljivanje medicinskog otpada odnosno upravljanje istim. U radu je posmatran praktični problem spaljivanja dva medicinska otpada u polutečnom stanju. Primenom grafoanalitičke metode određene su maksimalne količine oba otpada, kao karakteristični parametri, koji mogu biti spaljene pri datim uslovima. Isto tako utvrđena je i dopuštena radna oblast u kojoj se može odvijati posmatrani proces spaljivanja. Pri ovome, uključene su dve promenljive koje predstavljaju masene protoke pomenutih otpada.

Matematički model sa većim brojem ograničenja u linearnom obliku, formiran je na bazi termodinamičkih relacija procesa sagorevanja otpada. Dobijeno grafičko rešenje na osnovu analitičke geometrije, provereno je analitičkom metodom na jednom praktičnom primeru spaljivanja medicinskog otpada. Dati model, može se efikasno primeniti za upravljanje postojećim ograničenjima kao i za optimizaciju procesa spaljivanja otpada.

Ključne reči: *sakupljanje, reciklaža i upravljanje otpadom, ekologija, medicinski otpad, spaljivanje otpada, donja toplotna moć, maseni i toplotni protok, grafoanalitičke metode, termodinamičke relacije, matematički model.*

Abstract

Under medical waste includes all the waste generated by the provision of health care usluuga in health institutions. The development of medical technology has changed the composition and quantity of waste. Medical waste is a heterogeneous mixture of municipal, infectious, pathological and laboratory waste, drugs, organic matter and chemical waste. Hospital pollution is a broad term that includes all types of waste, liquid and solid. Hazardous medical waste is divided into infectious, chemical and radioactive. In practice there is often performed by the incineration of different types of medical waste. The paper has been considered practical problem of burning two medical waste in semi-liquid state. By applying the analytical method specified method are the maximum quantities of both waste as characteristic parameters, which can be burned under certain conditions. It also established the permissible working area where you can unwind observed burning process. At present, included two variables that are the mass flows mentioned waste. A mathematical model with a larger number of constraints in linear form, is formed on the basis of thermodynamic relations process waste combustion process. Provided graphic design based on analytical geometry, checked the analytical method in one convenient case of incineration of medical waste. The present model can be efficiently used to manage existing constraints and to optimize waste incineration processes.

Key words: *collection, recycling and waste management, ecology, medical waste, waste incineration, calorific, mass and heat flow, analytical method method, thermodynamic relations, mathematical model.*

1. Uvodna razmatranja

Pod medicinskim otpadom podrazumeva se sav otpad nastao u zdravstvenim ustanovama. Razvoj zdravstvene tehnologije promenio je količine i sastav otpada iz medicinskih ustanova [1]. Medicinski otpad je mešavina komunalnog, infektivnog, patološkog i laboratorijskog otpada, organskog materijala, ambalaže, lekova i drugog hemijskog otpada.

U okviru medicinskog otpada može se govoriti o bolničkom zagađenju i medicinskom zagađenju, [1, 2].

Bolničko zagađenje je širi pojam koji podrazumeva sve vrste otpada, tečni i čvrsti: korisni, onaj koji može da se reciklira.

Medicinsko zagađenje potiče od sredstava i materijala koji se koriste u dijagnostici ili tokom lečenja pacijenata. Opasni medicinski otpad se deli na infektivni, hemijski, radioaktivni.

Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) pod medicinskim otpadom se smatra:

a) bilo koji otpad koji se potpuno ili delimično sastoji od, [3, 4]:

- ljudskih i životinjskih tkiva,
- krvi i drugih telesnih tečnosti,
- ekskreta i sekreta,
- farmaceutskih proizvoda,
- briseva, tupfera, gaza, zavoja i si.,
- igala, skalpela, lanceta i dr. oštrih instrumenata;

b) bilo koji drugi otpad koji potiče od medicinske, stomatološke, veterinarske, farmaceutske ili slične prakse, istraživanja, tretmana, zaštite ili uzimanja krvi za transfuzije, a može inficirati osobu koja sa njim dođe u kontakt.

Ostali „specijalni otpad" koji će se stvarati u zdravstvenim objektima, i iako se ne radi o medicinskom otpadu, često će podlegati propisima, a uključuje, [5, 6]:

- otpad visokog stepena zaraznosti,
- otpad od bioloških agenasa,
- medicinske preparate koji se ne izdaju na recept, a imaju opasna svojstva,
- fotografske hemikalije,
- baterije,
- ulja i rastvarače,
- živu (slomljeni termometri),
- hemikalije iz laboratorija zdravstvenih ustanova;
- radioaktivni otpad iz laboratorija zdravstvenih ustanova.

Otpad koji nastaje pri pružanju zdravstvene zaštite može se podeliti i u dve osnovne grupe otpada na [3]:

- neopasan, inertni (komunalni) i
- opasan otpad.

Od ukupnog otpada nastalog iz medicinskih ustanova oko 80% čini opšti neopasan otpad, a preostalih 20% otpada čine opasni materijali koji mogu biti infektivni, toksični ili radioaktivni.

Infektivni i anatomski otpad predstavljaju otpad visoke opasnosti i čine 15% od ukupne količine otpada iz zdravstvenih ustanova.

Hemikalije (rastvarači i dezinfekciona sredstva) i lekovi (sa isteklim rokom trajanja, neiskorišćeni ili kontaminirani, kao i metaboliti, vakcine i serumi) čine oko 3% ukupno proizvedenog medicinskog otpada.

Visokorazvijene zemlje proizvode do 6 kg opasnog medicinskog otpada po osobi godišnje. U većini nerazvijenih zemalja i zemalja u tranziciji nema razdvajanja medicinskog otpada na infektivni i neinfektivni. U tim zemljama, ukupan opasan otpad se kreće od 0,5 kg do 3 kg po osobi godišnje.[3,7].
Opasni medicinski otpad značajno pojačava svetske ekološke probleme. On može da bude prenosilac različitih virusa i zaraza.
Razvijeni svet se sa ovim problemom ranije susreo i zahvaljujući tome, a i bogatsvu sa kojim raspolaže nalazi se u značajnoj prednosti na planu sistematskog sakupljanja, sortiranja, neutralizacije, uništavanja i konačnog odlaganja na zvanične deponije. U Srbiji se trenutno koristi 11 uređaja za uništavanje medicinskog otpada od kojih je 9(devet) Beogradu i 2(dva) u Novom Sadu. Očevidno je da je najveći deo prostora Srbije nepokriven sa adekvatnim uređajima za uništavanje opasnog medicinskog otpada [1]. Alternativa tome su tzv. „mali" uređaji postrojenja za neutralizaciju i sagorevanje opasnog medicinskog otpada, koji sagorevaju generisani medicinski otpad u medicinskim ustanovama, tj. na mestima njihovog nastanka [2, 8].

1.1. Sakupljanje, sortiranje i transport

Nepravilno rukovanje zdravstvenim otpadom predstavlja opasnost od širenja infektivnih bolesti. Kako bi se izbegle bilo kakve incidentne situacije, potrebno je da svaka zdravstvena ustanova detaljno razradi način razvrstavanja medicinskog otpada, obezbedi njegovo inicijalno skladištenje, zatim puteve, zadužene osobe, vremenski plan i način sakupljanja otpada, kao i prevoz do mesta sekundarnog skladištenja, trajanje sekundarnog skladištenja, vođenje evidencije o vrstama i količinama otpada, te njegovo obeležavanje, [9, 10].
Zbrinjavanje potencijalno opasnog medicinskog otpada postaje veliki problem zdravstvenih ustanova, te i ekološki problem uopšte, budući da se njegove količine povećavaju.
Pažljivo razdvajanje i odvojeno sakupljanje medicinskog otpada može biti teško za medicinsko osoblje, ali je ono osnova za adekvatno upravljanje medicinskim otpadom. Razdvajanje može značajno da smanji količinu medicinskog otpada koja zahteva specijalizovani tretman. Da bi odvojeno sakupljanje bilo moguće, medicinsko osoblje na svim nivoima, a posebno medicinske sestre, pomoćno osoblje i čistači, treba da budu obučeni za razdvajanje otpada koji proizvode. Propisane boje i tipovi kontejnera za sakupljanje medicinskog otpada dati su u tabeli 1, [10, 11].

Tabela 1. Propisane boje i tipovi kontejnera za sakupljanje medicinskog otpada

Propisana boja	Tip kontejnera	Kategorija otpada
Žuta	Plastične kese/kontejneri	Hemijski otpad
Crvena	Dezinfikovani kontejneri/plastične kese	Infektivni otpad
Crvena sa crnim pojasem	Plastične kese/kontejneri	Patološki otpad
Zelena	Plastične kese/kontejneri	Farmaceutski otpad
Crna i plava	Plastične kese	Neopasan otpad sličan komunalnom

Radi lakšeg razdvajanja i sakupljanja nastalog medicinskog otpada u kontejnere propisanih boja i tipova, medicinski otpad je sortiran u pet kategorija na sledeći način, [12]:

- Grupa A - ljudsko tkivo koje se može identifikovati, krv, životinjski leševi i tkivo iz veterinarskih centara, bolnica ili laboratorija, zaprljani hirurški zavoji, brisevi i ostali slični zaprljani otpad, ostali otpadni materijali, npr. od zaraznih bolesti, isključujući one iz grupa B-E.

- Grupa B - odbačene igle od injekcija, ampule, slomljeno staklo ili bilo koji drugi zagađeni oštri instrumenti ili predmeti koji se bacaju.
- Grupa C - mikrobiološke kulture i potencijalno infektivan otpad iz laboratorija za patologiju i drugih laboratorija zdravstvene zaštite ili istraživanja.
- Grupa D - lekovi ili drugi farmaceutski proizvodi.
- Grupa E - predmeti koji su iskorišćeni kod telesnih sekreta ili ekskreta koji ne spadaju u grupu A;

Ambalaža za medicinski otpad, kao što su plastične kese, kartonske kutije, posude i kontejneri, mora biti izrađena tako da:

- svojim karakteristikama (boja, oblik, veličina) omogućava i olakšava razvrstavanje na mestu nastanka;
- je nepropusna za tečnosti, onemogućava ispadanje ili prolivanje sadržaja;
- je onemogućeno neovlašćeno otvaranje posuda i kontejnera pri daljem postupanju ili obrađivanju;
- pri obrađivanju ne zagađuje okolinu;
- ona koja se koristi za skladištenje mora biti označena natpisom „opasan medicinski otpad" sa naznakom o vrsti otpada;
- ona koja se koristi višekratno bude od metala i plastike koji omogućavaju adekvatno pranje i dezinfekciju.

Otpad treba prikupljati dnevno. Opšti otpad može biti smešten na uobičajenim mestima koja omogućavaju sakupljanje komunalnim organizacijama, ali opasan medicinski otpad treba da bude smešten u zatvorenim prostorijama.

Rukovanje, smeštaj i transport opasnog medicinskog otpada zahtevaju specijalne mere, ne samo zbog rizika po zdravlje unutar ustanova gde nastaje, već i zbog potencijalne opasnosti po životnu sredinu za vreme spoljašnjeg transporta i odlaganja.

Spoljni transport medicinskog otpada ne treba da predstavlja rizik za zdravlje stanovništva ukoliko je tretiran na odgovarajući način, [2].

1. 2. Mogućnost reciklaže medicinskog otpada

Znatne količine hemijskog otpada iz medicinskih ustanova se mogu reciklirati.

Neiskorišćene opasne hemikalije. Neotvoreni opasni hemijski reagensi koji nisu potrebni mogu se dati ili prodati drugoj medicinskoj ustanovi. Međutim, iako je ova praksa tehnički sasvim prihvatljiva, pitanje njene pouzdanosti treba da bude vrlo pažljivo razmotreno.

Iskorišćenje zapaljivih organskih rastvarača kao goriva. Neki zapaljivi organski rastvarači mogu se upotrebiti kao gorivo kada se pomešaju sa drugim gorivom, ukoliko nisu visoko toksični ili daju toksične produkte sagorevanja. Posebnu pažnju treba posvetiti odabiru organskih rastvarača za ovu svrhu, s obzirom na to da su mnogi koji se primenjuju u medicinskim ustanovama veoma isparljivi [5, 13]. Preporučljivo je da zaostalim organskim rastvaračima rukuje specijalizovana organizacija za upravljanje opasnim otpadom.

Reciklaža hromne kiseline. Hromna kiselina se često upotrebljava za čišćenje staklenog posuđa u laboratorijama. Otpadna hromna kiselina se može reciklirati za izdvajanje hroma.

Iskorišćenje žive. Otpadna živa iz termometara, manometara i druge opreme, treba da bude sakupljena na pouzdan način i prodata organizacijama koje se bave komercijalnom reciklažom. Živa se ne sme nikada spaljivati jer se pritom oslobađaju otrovni gasovi, [6, 26].

Iskorišćenje srebra iz fotografskih rastvora za razvijanje. Rastvori za razvijanje iz radioloških odeljenja sadrže značajne količine srebra koje se može odvojiti elektrolitičkom opremom.

1. 3. Spaljivanje medicinskog otpada

Spaljivanje (insineracija) predstavlja odgovarajući način eliminacije većine medicinskog otpada uključujući tu i neke vrste hemijskog otpada, ali ne i radioaktivni otpad. Svaka spalionica treba da zadovoljava uslove za postrojenje za spaljivanje, u skladu sa zakonom, i svaka spalionica se posmatra posebno, [4,7,13].

Postrojenja za spaljivanje treba da funkcionišu prema principima kojima se zadovoljavaju zahtevi iz Okvirne direktive Evropske komisije o otpadu i Nacionalne strategije Republike Srbije u vezi sa otpadom- putem usvajanja tehnologije stvaranja energije iz otpada.

U skladu sa preporukama ovog vodiča, sledeće kategorije otpada mogu biti spaljene u postrojenjima koja imaju odgovarajuću dozvolu za rad:

sav medicinski otpad „visoko infektivne" prirode, to jest, od pacijenata koji su u strogoj izolaciji i boluju od poznate infektivne bolesti ili sa sumnjom na neko infektivno oboljenje iz patogena grupe opasnosti 4; inficirana krv, stabilizovana da bi se izbeglo izlivanje (uključujući kese i epruvete), sa poznatom infekcijom ili onom na koju se sumnja iz grupe opasnosti 4; svi prepoznatljivi delovi tela posle hirurških intervencija iz hirurških sala ili drugih hirurških prostora, sala za autopsiju i iz laboratorija; sav opasni otpad, na primer, citotoksični otpad, farmaceutski otpad, uključujući farmaceutske hemikalije, barijum, kadmijum, kobalt, olovo, živu (uključujući amalgam), nikl, srebro i mnoge druge komponente itd. (ali ne i barijum sulfat), [6,14,27,28].

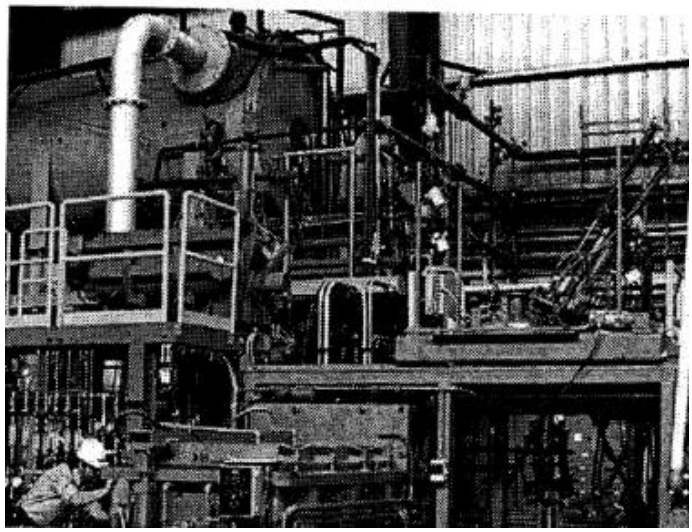
SECO/WARWICK isporučuje komorne peci za spaljivanje svih vrsta opasnog otpada, previše gustog ili lepljivog za pumpe, tečnog, čvrstog, gasovitog, medicinskog ili komunalnog otpada radi zaštite zdravlja i okoline.

Sistemi za spaljivanje se pojedinačno projektuju u konfiguracijama koje odgovaraju konkretnoj nameni. Na pr. sa centralnom plamenom komorom za stacionarnu obradu otpada ili rotirajućom za prženje pretežno neorganskog otpada, pirolitičkom komorom za čvrsti smolasti ili sprej-komorom za tečni otpad ili PACTT (Plasma Arc Centrifugal Treatrnent) sistem firme Retech za spaljivanje pomoću plazme od azota koji omogućuje superiorno razaranje širokog spektra relativno heterogenog otpada, uključujući opasni, radioaktivni, biološki itd. i njegovo pretvaranje u stabilan za odlaganje ili cak koristan proizvod, [2,7,10,11].

Glavnoj komori slede dalje komore za potpunu oksidaciju, sistemi za korišćenje energije nastale sagorevanjem otpada, sistemi za prečišćavanje, skupljanje i odlaganje pepela i dr.

U ponudi su razni tipovi peći:

- Stacionarne za sagorevanje
- Rotacione za prženje
- Doboši za pirolizu
- Sa vertikalnim sprej-komorama
- Ciklonske
- Sa vise ložišta
- Katalitičke
- PACTT sistem za spaljivanje pomoću plazme od azota (slika 1).



Slika 1. Pact sistem za spaljivanje otpada plazmom

2. Upravljanje medicinskim otpadom

Količine opasnog medicinskog otpada iz godine u godinu sve više prete čoveku i njegovoj životnoj sredini. Za to se danas posebna pažnja posvećuje odlaganju bolničkog i medicinskog otpada. Naučno-tehnološki napredak i razvoj ekološke svesti učinili su da borba protiv medicinskog otpada postane uspešnija. Cilj te borbe je da se medicinski otpad, [4,9,12,13]:

- izbegne (smanji),
- iskoristi (reciklira), i
- obradi i na kraju odloži na način siguran po okolinu.

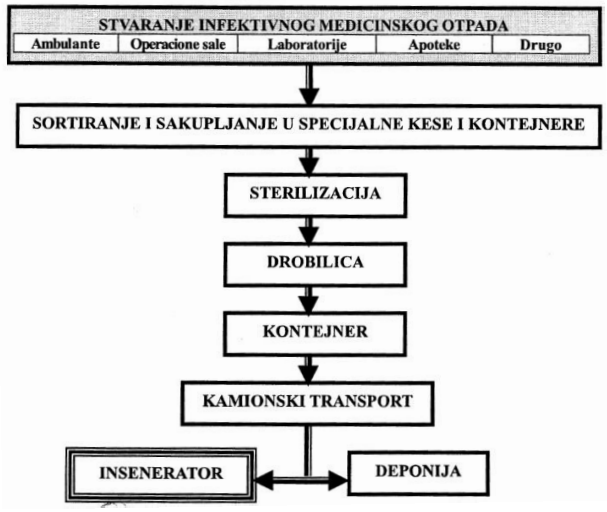
Na osnovu karakteristika koje poseduje medicinski otpad se kategoriše u pet grupa (tabela 2).
Kvalitet življenja vrlo zavisi i od kvaliteta životne sredine, koji najviše zavisi od samih građana i njihovog odnosa prema otpadu, ali i od mera Vlade, komunalnih preduzeća, poslovnih sistema i dr. Razvoj kulture menadžmenta otpadom je osnova kreiranja održivog razvoja društva. Kvalitetna životna sredina je osnova za zdrav život čoveka i ostalih živih vrsta.

Tabela 2. Kategorizacija medicinskog otpada

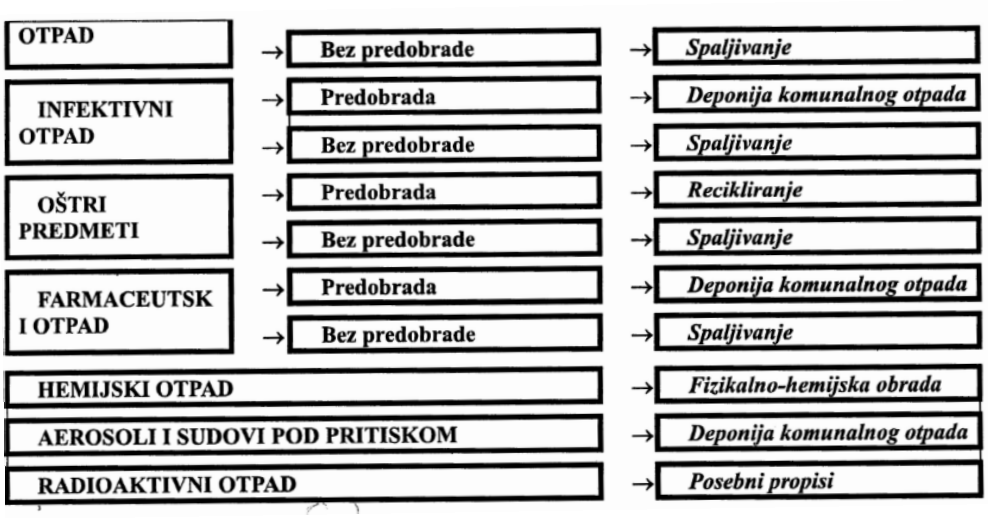
KATEGORIZACIJA MEDICINSKOG OTPADA	
GRUPA A: Medicinski otpad —bez rizika	A1 — otpad za recikliranje
	A2 — biorazgradiv otpad
	A3 —drugi otpad bez rizika
GRUPA B: Medicinski otpad nastao specifičnim aktivnostima	B1 – human anatomski otpad
	B2 – upotrebljeni oštri instrumenti
	B3 — farmaceutski otpad B31 — farmaceutski otpad bez rizika B32 — potencijalno opasni farmaceutski otpad B33 — opasni farmaceutski otpad
	B4 — citotoksični farmaceutski otpad
	B5 — krv, krvni derivati i telesne izlučevine
GRUPA C: Infektivni i visoko infektivni otpad	C1 — infektivni otpad
	C2 — visoko infektivni otpad
GRUPA D: Drugi opasan otpad	
GRUPA E: Radioaktivni otpad	

U razvijenom svetu razvijene su standardizovane metode postupanja sa opasnim medicinskim otpadom (sl.2). Poslednjih godina i kod nas počela je da se vrši selekcija i separacija medicinskog i nemedicinskog otpada. Primeri za to su Beograd, Novi Sad, Valjevo i dr. u kojima se sa medicinskim otpadom postupa po evropskim standardima. U najveeem broju zdravstvenih organizacija čvrsti otpad se, najčešće, skuplja u crne plastične vreće za otpad i iznosi u kontejnere komunalnih preduzeća, koji su često otvoreni i dostupni insektima, glodarima, mačkama, psima lutalicama, kao i licima koja dolaze u kontakt sa sadržajem kontejnera u cilju skupljanja sekundarnih sirovina. Sadržaj kontejnera se odlaže na sanitarne deponije. Većina zdravstvenih organizacija svoj tečni otpad ispušta se u gradsku kanalizaciju, a iz nje u recipijent. Ugrađen sistem prečišćavanja otpadnih voda, a i sistem za hemijsku i radiološku dekontaminaciju tečnih otpadnih materija teško je naći u Srbiji, [6, 11, 12, 29].
Zbog visokog higijensko — epidemiološkog rizika medicinski otpad iz grupe B, C, D i E prema stavovima Svetske zdravstvene organizacije, mora se odvojiti od drugog otpada (ambalaža, ostaci hrane i dr.) i upakovati u posebne vreće sa vidnom naznakom da se radi o medicinskom otpadu. Vreće moraju biti propisno zatvorene kako ne bi došlo do curenja i prosipanja sadržaja. Tako pripremljene vreće se odlažu u propisno obeležene kontejnere za medicinski otpad, koji se dobro-hermetički zatvaraju, [1, 6, 13, 30].
Infektivni i potencijalno infektivni otpad treba podvrći predtretmanu tj. dezinfikovati ga u sopstvenoj ustanovi pre transporta na deponiju. Na taj način obezbeđuje se njegov bezbedan transport do mesta za evakuaciju, odnosno do konačnog odlaganja.
Radioaktivni otpad se mora čuvati do vremena poluraspada, u samoj zdravstvenoj ustanovi, primenjujući odgovarajuću dekontaminaciju u zavisnosti od samog radionuklida.

Hemijsko — toksičan otpad se mora tretirati u samoj zdravstvenoj ustanovi pre konačne dispozicije.



Sl.2. Prikaz jedne standardizovane metode postupanja sa opasnim medicinskim otpadom



Sl.3. Prikaz mogućnost tertiranja medicinskog otpada

Naša istraživanja su pokazala da tretman medicinskog otpada zahteva izuzetno osmišljen pristup vodeći računa o njegovoj, u Evropi, opšteprihvaćenoj definiciji i podeli. Pod medicinskim otpadom podrazumeva se sav generisani otpad pri dijagnosticiranju, lečenju, i oporavku od bolesti ljudi i životinja. Svestranom analizom dosadašnjih istraživanja u oblasti tehnologija i tehnika za tretiranje opasnog medicinskog otpada došli smo do ideje da razvijemo sopstvenu tehnologiju i uređaj za njegovu neutralizaciju i sagorevanje.

Postrojenje za spaljivanje opasnog medicinskog otpada treba da zadovolji dva osnovna zahteva, [4,13]:

- realizaciju tehnološkog procesa neutralisanja medicinskog otpada i
- da postrojenje za realizaciju tehnološkog procesa neutralisanja medicinskog otpada bude efektivno i ekonomski opravdano.

Dodatni cilj koji smo postavili pred naš proizvod je da može u potpunosti da zadovolji potrebe za neutalisanjem celokupnog čvrstog opasnog medicinskog otpada u Srbiji i šire.

Peći za sagorevanje medicinskog otpada propan-butan gasom, kapaciteta 7-10 kg/sat.

Sistema za transport i rashlađivanje dimnih gasova nastalih sagorevanjem, i

Sistema za prečišćavanje dimnih gasova.
Sagorevanje se obavlja u posebno konstruisanoj peći tako što se u komoru koja je zagrejana na temperaturu 1200 — 1400°C ubaci prethodno selektirana šarža otpada (N 0.5 kg). Efekat što potpunijeg sagorevanja se ostvaruje uduvavanjem, u komoru peći, tehničkog kiseonika (02). Proces sagorevanja se kontroliše vizuelno (boja plamena) i koriguje povećanjem ili smanjenjem količine 02 a temperatura u peći meri se i kontroliše termometrom. Vreme zadržavanja šarže u peći je do njenog potpunog sagorevanja (vizuelna kontrola) i proces se odvija diskontinualno (šarža po šarža). Zagrevanje komore se vrši propan-butan gasovima a manometrima se meri pritisak gasova u bocama. Dobijeni dimni gasovi se dovode u posebnu komoru gde je temperatura 1000-1200°C na dodatno potpuno sagorevanje. I u ovu komoru se po potrebi dovodi tehnički kiseonik za potpunu oksidaciju. Sistem za transport i rashlađivanje dimnih gasova, nastalih sagorevanjem, do 150°C, ima za zadatak da obezbedi nesmetan protok dimnih gasova od ložišta peći do izmenjivača toplote pa do filtera. Izrađen je od nerdajućeg čelika. Rashlađivanje gasova nastalih sagorevanjem se vrši u dve faze: 1. prirodno sa temperature 1200°C na 700°C u cevovodu i 2. prinudno sa temperature 700°C na 150°C. vodom koja struji kroz orebrene cevi. Iza izmenjivača toplote postavljen je ventilator za stvaranje potrebnog potpritiska za savladavanje svih mesnih otpora kroz cevovode do filtera. Međutim, sagorevanjem materijala koji sačinjavaju medicinski otpad dobijaju se toksične supstance. Asortiman gasovitih jedinjenja nastalih sagorevanjem je raznovrstan. Tako, [4, 6]:

- Tekstil prirodnog porekla sagorevanjem daje produkte: aceton, mravlja kiselina, metil-etil keton, metanol, eter...
- Tekstil životinjskog porekla sagorevanjem daje jedinjenja belančevinastog i proteinskog sastava.
- Guma sagorevanjem daje ciklične ugljovodonike i sumporna jedinjenja.
- Plastični materijali sagorevanjem daju hlor-vodonike, dioksine i furane.
- Staklo i metal iz medicinskog otpada je negorivi deo i kao takav ostaje u pepelu.

Dioksini i furani mogu nastati pri nepotpunom sagorevanju[10-14], što smo izbegli posebno konstruisanom peći ili naglim hlađenjem do temperature 700°C što smo takođe izbegli (prirodno hlađenje sa 1200°C na 700°C).
Sistem za prečišćavanje dimnih gasova- glavni višeslojni filter, posebne je konstrukcije, a namenjen je da sprečava odlazak u atmosferu opasnih i štetnih jedinjenja nastalih u procesu sagorevanja.

3. Postavka i izbor modela za proračun

Probleme kod kojih iznalazimo maksimum ili minimum neke funkcije određenog broja promenljivih, pri čemu su promenljive podvrgnute određenim ograničenjima nazivamo problemima optimizacije. Rešavanje ovakvih problema je aktuelno u mnogim granama tehnike, industrije, ekonomije itd. [15, 16, 17]. Rešavati ove probleme znači iznalaziti optimalnu raspodelu ograničenih resursa u odnosu na datu stvarnost. Ovde se pod terminom resurs podrazumeva radna snaga, sredstva za rad, prostor, vreme, itd. Znači, radi se o rešavanju problema gde je na raspolaganju određena radna snaga, određena mašina ili uređaj ili slično. Ovi resursi mogu biti upotrebljeni u jednoj ili više delatnosti. Međutim, sve se to mora obaviti pod određenim uslovima. U odnosu na sva ova ograničenja postoje mnoga dopustiva (moguća) rešenja. Između svih ovih dopustivih rešenja (iskorišćenja resursa) moguće je iznaći jedno ili više rešenja koje maksimiziraju ili minimiziraju dohodak, iskorišćenje kapaciteta, cenu, troškove, pouzdanost itd., [17, 18]. Mora se za svaku delatnost uočiti njen cilj ili kriterijum na osnovu koga se ceni kvalitet rešenja. Kada se verbalni opis cilja ili kriterijuma izrazi matematičkim relacijama, onda se obično dobije određena funkcija F (x) gde je $X = (x_1, x_2, ..., x_n)$, n – dimenzionalni vektor.
Kod rešavanja problema optimizacije nailazi se na veličine koje se žele učiniti što većim ili veličine koje se žele učiniti što manjim. Otuda nekada se traži maksimum, a nekada minimum funkcije kriterijuma F(x), [18, 19].

Skup uslova ili ograničenja pod kojima se iznalazi najbolje iskorišćenje resursa predstavlja se u vidu određenog broja jednačina ili nejednačina u kojima figurišu iste nepoznate komponente n – dimenzionalnog vektora Xi (x_1, x_2, ..., x_n) kao i u funkciji kriterijuma. Na ovaj način je određena oblast D iz koje se bira ono X koje obezbeđuje da funkcija F(x) dobije ekstremne vrednosti. Sve dopustive vrednosti X iz oblasti D nazivaju se dopustivim rešenjima, a ono X koje omogućuje da F(x) postigne ekstremne vrednosti naziva se optimalnim rešenjem.
Prevođenje verbalnog opisa problema na matematičke simbole naziva se formiranje matematičkog modela.
Linearno programiranje predstavlja metodu operacionih istraživanja koja se bavi iznalaženjem optimalnog rešenja problema kod kojih su relacije između promenljivih linearne, [19, 20].
Kod matematičkog modela problema linearnog programiranja, ograničenja se u opštem slučaju pišu u obliku:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + ...+ a_{1n}x_n \gtrless a_{10}$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + ... + a_{2n}x_n \gtrless a_{20} \qquad (1)$$

- -

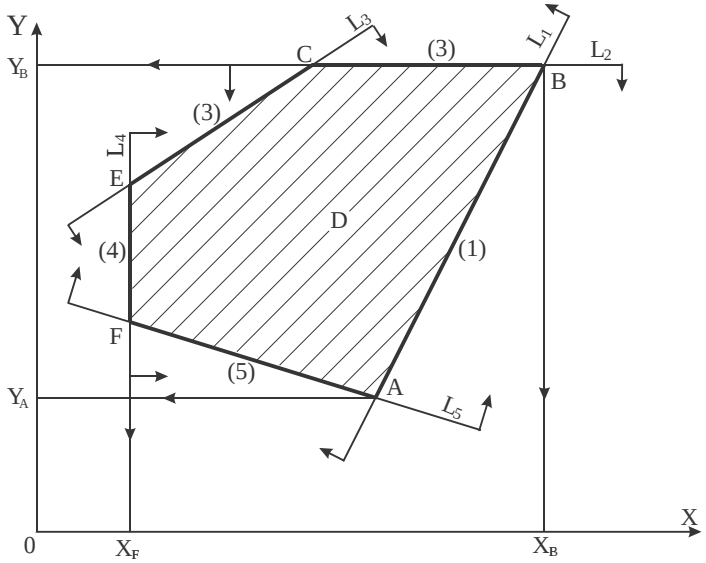
$$a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + ... + a_{mn}x_n \gtrless a_{m0}$$

$$x_1, x_2, ..., x_n \geq 0$$

Uz ova ograničenja obično se daje i funkcija kriterijuma u obliku

$$F(x) = c_1x_1 + c_2x_2 + ... + c_nx_n \qquad (2)$$

Jednostavniji problemi linearnog programiranja je kada se ne analizira funkcija kriterijuma F(x) već se određuju ekstremne vrednosti s obzirom na sve funkcije ograničenja, rešava se metodom analitičke geometrije.
U ovom slučaju, zadaju se funkcije ograničenja u obliku linearnih nejednačina koje se grafički predstavljaju. Za grafički prikaz prvo se konstruišu odgovarajuće jednačine na bazi odgovarajućih nejednačina, pa se nakon toga određuje oblast D, [20, 21].
Na sl. 4 u koordinatnom sistemu XOY dat je karakterističan primer prikaza za slučaj 5 funkcija ograničenja L na osnovu kojih je formirana oblast D. Ekstremne vrednosti promenljivih X i Y, (njihove maksimalne odnosno minimalne vrednosti), određuju se jednostavno sa grafika za pojedine tačke. Očigledno ovde je $Y_B = Y_C$ dok je $X_F = X_E$. Isto tako na bazi grafičkog, moguće je odrediti i analitičko rešenje.

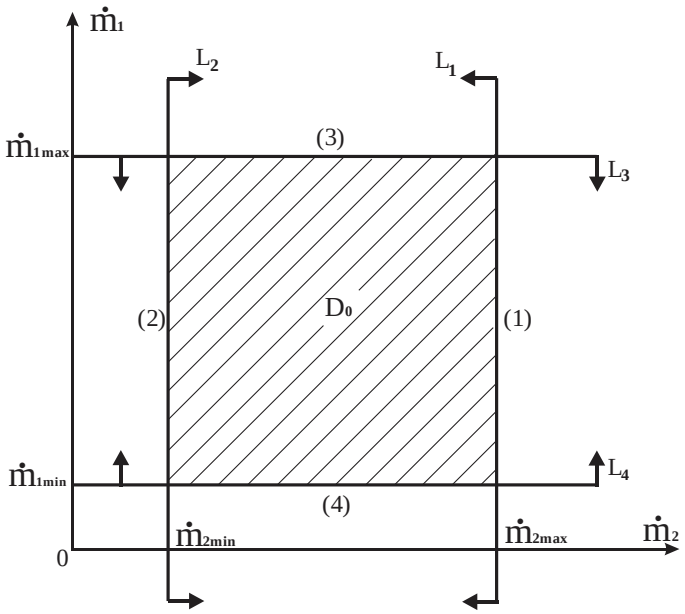


Sl. 4. Rešavanje jednostavnijih problema grafičkom metodom analitičke geometrije

Za rešavanje problema linearnog programiranja sa dve promenljive, može se efikasno primeniti grafička metoda. Ograničenja u vidu jednačina su predstavljena pravama, odnosno dužima tih pravih u prvom kvadrantu koordinatnog sistema, a ograničenja u vidu nejednačina predstavljena su poluravnima, odnosno njihovim segmentima. Značaj grafičke metode je u tome što se u dvodimenzionalnom prostoru lako uočavaju svojstva rešavanja problema linearnog programiranja, a matematičkim dokazivanjem se ustanovljava da to važi za prostor bilo kojih dimenzija, [21, 22].
U nastavku, biće data primena metode analitičke geometrije na jednom praktičnom primeru iz oblasti ekologije a koji se odnosi na spaljivanje medicinskog otpada.
U oblasti ekologije odnosno zaštite životne sredine, čest slučaj u praksi je spaljivanje različitih medicinskih otpada. Posmatraćemo dva medicinska otpada koja se skladište u odvojene rezervoare pri čemu postoji mogućnost njihovog spaljivanja. Pri ovome poznat je osnovni sastav kao i donja toplotna moć za oba otpada u kJ/kg. Isto tako poznato je ograničenje minimalne količine za oba otpada koja treba da se spale u kg/s, kao i ograničenje kapaciteta pumpe kojom se transportuju otpadi do peći za spaljivanje u kg/s. Da bi se postiglo efikasno razlaganje otpada pri ovom procesu, poznata je i specifična količina toplote koja mora biti obezbeđena u otpadnoj struji u kJ/kg. I na kraju poznati su granični toplotni protoci pri kojima radi peć za spaljivanje otpada u kW.

4. **Teorijska analiza problema i analitičke relacije za ograničenja**

Za problem spaljivanja dva medicinska otpada uzećemo praktičan primer, pri čemu su dve promenljive (varijable) $\dot{m}_1$ i $\dot{m}_2$ - količine prvog i drugog otpada u jedinici vremena.
Osnovna ograničenja kod posmatranog problema, kao što je rečeno odnose se na minimalnu količinu oba otpada koja treba da se spale ($\dot{m}_{1min}$, $\dot{m}_{2min}$) kao i ograničenje koje se odnosi na ograničenje pumpe kojom se transportuje otpad do peći za spaljivanje – maksimalna količina svakog od ova dva otpada ($\dot{m}_{1max}$, $\dot{m}_{2max}$). U koordinatnom sistemu ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$), ova ograničenja određuju oblast D_0 u obliku pravougaonika, sl.5, koju određuju prave 1 – 2 i 3 – 4.
Da bi se odredila sledeća, posebna ograničenja kod problema, prethodno će se odrediti zavisnost između količina otpada $\dot{m}_1$ i $\dot{m}_2$.
Pri ovome polazimo od činjenice da se radi o polutečnim otpadima (u obliku mulja). Razmenjena količina toplote pri procesu sagorevanja posmatranog tečnog otpada, može se teorijski analizirati sa termodinamičkog aspekta kroz nekoliko faza, [15, 17, 23, 24, 25].



Slika 5. Osnovna ograničenja kod postavljenog problema

1. Prelazak tečnosti od stanja početne temperature t_0 do stanja ključale tečnosti t':

$$Q_a = m \cdot c_a \cdot \Delta t_a = m \cdot c_a \cdot (t' - t_0) \quad (3)$$

gde je c_a odgovarajući specifični toplotni kapacitet.

2. Prelazak ključale tečnosti u suvozaćina paru (proces isparavanja pri p = const., odnosno t = const.):

$$Q_b = m \cdot \Delta h_b = m \cdot (h'' - h') = m \cdot r \quad (4)$$

gde je r – latentna toplota isparavanja.

3. Proces pregrevanja od stanja suvozasićenja do stanja pregrejane pare

$$Q_c = m \cdot \Delta t_c = m \cdot c_c \cdot (t_p - t'') \quad (5)$$

gde je c_c odgovarajući specifični toplotni kapacitet.

Analizom relacija (3), (4), (5) može se zaključiti, teorijski posmatrano, da je ukupna toplota koja se razmenjuje pri sagorevanju direktno proporcionalna masi m:

$$Q = m \cdot k$$

gde je $k \approx$ const.

Odavde sledi da je toplotni protok proporcionalan masenom protoku: $\dot{Q} = \dot{m} \cdot k$

Uzimajući u obzir oba otpada (1 i 2), ukupni toplotni protok (količina toplote u jedinici vremena), biće:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 \quad [W] \quad (6)$$

Pojedinačni toplotni protoci su linearno zavisni od masenih protoka (količina otpada u jedinici vremena) $\dot{m}_1$ i $\dot{m}_2$, pa relacija (6) prelazi u:

$$\dot{Q} = b_1 \cdot \dot{m}_1 + a_1 \cdot \dot{m}_2 \quad (7)$$

Deljenjem relacije (7) sa $\dot{Q}$, dobijamo linearnu zavisnost u segmentnom obliku:

$$\frac{\dot{m}_1}{\dot{Q}/b_1} + \frac{\dot{m}_2}{\dot{Q}/a_1} = 1 \quad (8)$$

odnosno:

$$\frac{\dot{m}_1}{b} + \frac{\dot{m}_2}{a} = 1 \quad (9)$$

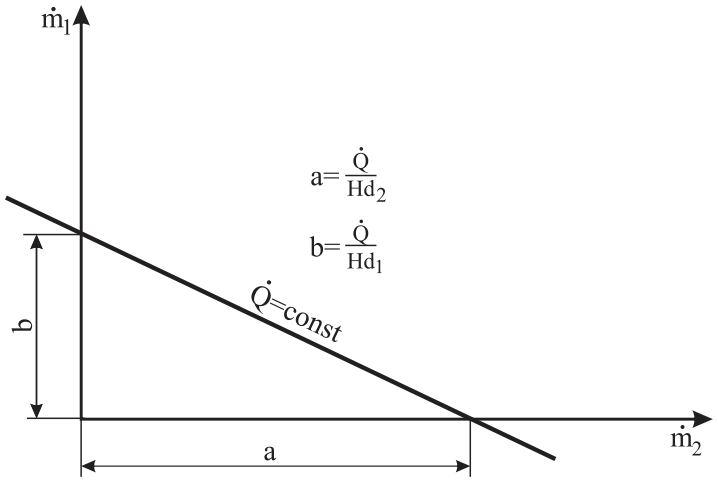
gde je

$$b = \frac{\dot{Q}}{b_1} \qquad a = \frac{\dot{Q}}{a_1}$$

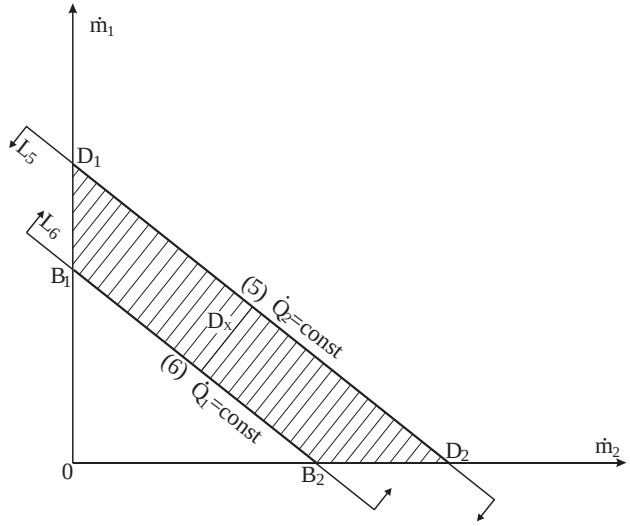
Za slučaj da je $\dot{Q} = \text{const}$, relacija (9) se može prikazati grafički u sistemu ($\dot{m}_1, \dot{m}_2$), sl. 6, u obliku prave.

Očigledno, za različite vrednosti $\dot{Q}_i = \text{const.}$, prema relaciji (9) dobiće se skup međusobno paralelnih pravih u koordinatnom sistemu ($\dot{m}_1, \dot{m}_2$). Za slučaj da su poznate granične vrednosti toplotnog protoka peći za spaljivanje otpada $\dot{Q}_1 = \dot{Q}_{\min}$, $\dot{Q}_2 = \dot{Q}_{\max}$, mogu se dobiti posebna ograničenja između pravih (5) i (6), oblast Dx, prema sl.7.

Prikazanu metodu ilustrovaćemo u jednom računskom primeru iz prakse.



Slika 6. Linearna zavisnost masenih protoka dva otpada



Sl.7. Posebna ograničenja kod postavljenog problema

5. Testiranje modela preko računskog primera iz prakse

Posmatraćemo praktičan problem spaljivanja dva medicinska otpada u polutečnom stanju (u obliku mulja). Oba otpada su zagađena živom.

Prvi otpad sadrži 9 masenih % Cd sa donjom toplotnom moći H_{d1} = 22500 kJ/kg

Drugi otpad sadrži 7 masenih % Cd sa donjom toplotnom moći H_{d2} = 18500 kJ/kg

Gornji podaci su određeni laboratorijskim putom primenjujući standardne metode.

Minimalna količina od svakog otpada koja treba da se spali je:

za prvi otpad 0,08 kg/s a za drugi otpad 0,1 kg/s.

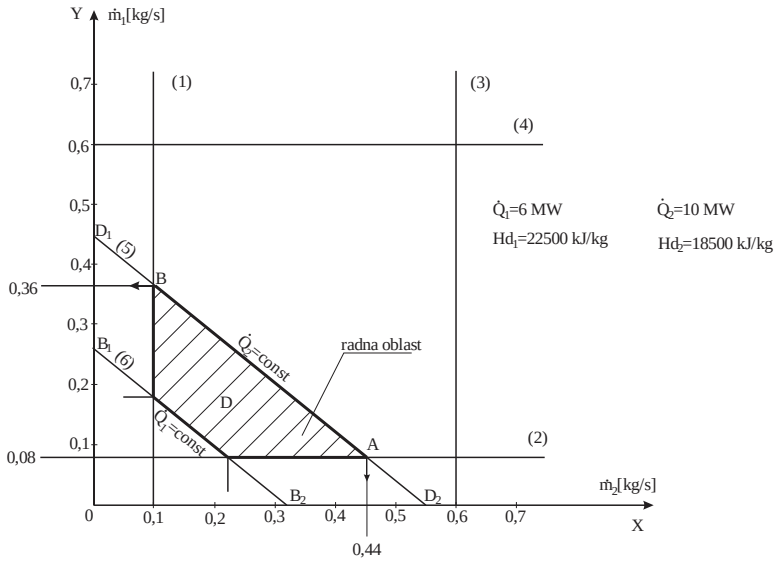
Zbog ograničenja kapaciteta pumpe maksimalno 0,6 kg/s svakog otpada može biti transportovano do peći za spaljivanje. Minimalna specifična količina toplote koja se zahteva u otpadnoj struji da bi se proces spaljivanja efikasno odvijao je Hm = 16000 kJ/kg

Peć za spaljivanje otpada može da radi sa toplotnim protokom u granicama 6 do 10 MW.

Metodom analitičke geometrije, biće određene maksimalne količine za oba otpada koje će biti spaljene. Rešavanje postavljenog problema obaviće se po sledećem redosledu:

1. U određenoj razmeri, u koordinatnom sistemu X – Y nanosimo masene protoke $\dot{m}_1, \dot{m}_2$ (količine prvog i drugog otpada koji treba da se spale), u kg/s, slika 8.

2. Konstruišemo prave (1) i (2) koje se odnose na ograničenje minimalne količine otpada koja treba da se spali ($\dot{m}_{1\min} = 0{,}08 \text{kg/s}$, $\dot{m}_{2\min} = 0{,}1 \text{kg/s}$).
3. Konstruišemo prave (3) i (4) koje se odnose na ograničenje kapaciteta pumpe za transport otpada ($\dot{m}_{1\max} = 0{,}6 \text{kg/s}, \dot{m}_{2\max} = 0{,}6 \text{kg/s}$)



Slika 8. Određivanje maksimalne količine otpada za računski primer metodom analitičke geometrije

4. Polazeći od činjenice da se donja toplotna moć goriva H_d odnosi na sagorevanje pri kome se svi produkti sagorevanja kao i voda sadržana u gorivu (vlaga), nalaze u obliku gasa, može se posmatrati pojedinačno spaljivanje oba otpada. U ovom slučaju odsečci na koordinatnim osama $X \equiv \dot{m}_1$, $Y \equiv \dot{m}_2$ mogu se dobiti deljenjem toplotnog protoka sa donjom toplotnom moći goriva, s obzirom da je donja toplotna moć za oba goriva (H_{d1}, H_{d2}) u zadatom slučaju veća od minimalne specifične količine toplote koja se zahteva u procesu za njegovo efikasno odvijanje H_m, odnosno:

   $H_{d1} > H_m$, $H_{d2} > H_m$

Deljenjem ovih toplotnih veličina dobija se dimenzija masenog protoka.
Uzimajući prethodno u obzir, koordinate tačaka na osama (tačke D_1, D_2, B_1, B_2 prema sl. 8) biće:

$$X_{D_2} = \frac{\dot{Q}_2}{H_{d_2}} = \frac{10 \cdot 10^6 (W)}{18{,}5 \cdot 10^3 \cdot 10^3 (J/kg)} = 0{,}5405 \text{ kg/s} \quad (10)$$

$$X_{B_2} = \frac{\dot{Q}_1}{H_{d_2}} = \frac{6 \cdot 10^6 (W)}{18{,}5 \cdot 10^3 \cdot 10^3 (J/kg)} = 0{,}3243 \text{ kg/s} \quad (11)$$

$$Y_{D_1} = \frac{\dot{Q}_2}{H_{d_1}} = \frac{10 \cdot 10^6 (W)}{22{,}5 \cdot 10^3 \cdot 10^3 (J/kg)} = 0{,}4444 \text{ kg/s} \quad (12)$$

$$Y_{B_1} = \frac{\dot{Q}_1}{H_{d_1}} = \frac{6 \cdot 10^6 (W)}{22{,}5 \cdot 10^3 \cdot 10^3 (J/kg)} = 0{,}2667 \text{ kg/s} \quad (13)$$

Na osnovu ovih koordinata, konstruišemo paralelne prave (5) i (6), slika 8. Sada je radna oblast (D) potpuno određena.

5. Maksimalne količine pojedinih otpada koje mogu biti spaljene, očitavamo direktno sa grafika (tačke A i B):

$\dot{m}_{1m} = 0,36\,kg/s$ $\dot{m}_{2m} = 0,44\,kg/s$

6. Analitičko rešenje sledi nakon određivanja jednačine prave (5), s obzirom da su prema (8), (9), njeni odsečci na koordinatnim osama poznati:

Jednačina prave (5) biće:

$$\frac{\dot{m}_1}{0,4444} + \frac{\dot{m}_2}{0,5405} = 1 \qquad (14)$$

Tačka A se dobija u preseku pravih (2) i (5) pa je:

$$\frac{0,08}{0,4444} + \frac{\dot{m}_2}{0,5405} = 1$$

Odavde je $\dot{m}_{2m} = 0,4432 kg/s$

Tačka B se dobija u preseku pravih (1) i (5)

$$\frac{\dot{m}_1}{0,4444} + \frac{0,1}{0,5405} = 1$$

Odavde je $\dot{m}_{1m} = 0,3622 kg/s$

Kao što se vidi između grafičkog i analitičkog rešenja postoji vrlo mala razlika.

Za detaljniju analizu procesa potrebno je poznavati i jednačinu prave (6). Uzimajući u obzir da su koordinate tačaka B_1 i B_2 poznate, jednačina prave (6) biće:

$$\frac{\dot{m}_1}{0,2667} + \frac{\dot{m}_2}{0,3243} = 1 \qquad (15)$$

Očigledno da su prave (5) i (6) međusobno paralelne, što se jednostavno dokazuje.

Zaključak

Postavljeni problem sagorevanja dva medicinska otpada na efikasan način rešen je metodom analitičke geometrije u obliku analitičkog i grafičkog rešenja. Metoda je posebno pogodna za slučajeve kada postoji veći broj funkcija ograničenja u linearnom obliku, odnosno kada je donja toplotna moć za oba otpada veća od količine toplote koja mora biti obezbeđena u posmatranom procesu. Pored osnovnog zadatka određivanja maksimalne količine za oba otpada koja mogu biti spaljena, primenjenom metodom određena je i dopuštena radna oblast u kojoj se može odvijati posmatrani proces.

Za posmatrani slučaj, primenjenu metodu linearnog programiranja, moguće je primeniti za upravljanje postojećim ograničenjima kao i za optimizaciju procesa. Isto tako umesto dve varijable moguće je primeniti i njihov veći broj.

Slučaj kada je donja toplotna moć otpada manja od toplote koja mora biti obezbeđena u procesu radi njegovog efikasnog odvijanja, u praksi se rešava dodavanjem otpadu određene količine gorivog ulja. Ovaj slučaj, takođe je moguće rešiti metodom linearnog programiranja.

Literatura

1. Đuričić R. M., Nenadić S. M., Milutinović I. 1., Aćimović-Pavlović Z, Razvoj postrojenja za neutralizaciju i sagorevanje opasnog medicinskog otpada, Rad prihvaćen za izlaganje na Međunarodnoj konferenciji "Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor 06-09-april 2009.g.
2. Djuričić R.M•, Nenadić S.M. I Milutinović I. 1., Development of plant for the hazardous medical waste destruction, Presented at the 7th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDM1 2007 16 - 20. September 2007, Belgrade, Serbia

3. Holoubek 1., Hrdinka C., Environmentalni aspekty antropogennich technologii (07) Nemocnični odpady, RECETOX, Masaryk University, Brno, CR, Available on Web site: http://recotex, muni.cz
4. Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies in Europe A Recource for Hospital Administrators, Facility Managers, Health Care Professionals, Environmental Advocates, and Community Members, Prague, June 2004, www.noharm.org, +420 222 782 808, 222 781 471, europe@hcwh.org,
5. Emmanuel. J, Non-incineration Alternatives to the Treatment of Medical Waste. Presented at the conference "Environmentally friendly management of medical waste", Debeli rtič, Slovenia, 12th April 2002.
6. Zakon o zaštiti životne sredine, ("Sl. glasnik RS" broj 135/2004), Beograd, 2004
7. Zakon o proceni uticaja na životnu sredinu("Sl. glasnik RS" broj 135/2004), Beograd, 2004.
8. Zakon o upravljanju otpadom-predlog, , Beograd, 2006.
9. Pravilnik o načinu uništavanja lekova, pomoćnih lekovitih sredstava i medicinskih sredstava(„Službeni list SRJ", br. 16/94 i 22/94), Beograd, 1994.
10. http://wikipedija.org/viki/Dioksin, 10.3. 2009.
11. http://studiob.rs/info, 10.3. 2009.
12. www.mfkv.kg.ac, 10.3. 2009.
13. www.eko-vojvodina.sr.gov, 10.3. 2009.
14. www.mitecosystem.com), 10.3. 2009.
15. Galuškin I.A.: Matematičeskije osnovi kibernetiki, VŠ, Moskva, 1994.
16. Petrić J. J. : Operaciona istraživanja I, Savremena administracija, Beograd, 2006.
17. Wagner M. Harvey: Principles of Operations Research, Prentice – Hall, New Yersey, 1989.
18. Vajda S.: Matematical Programming, Addison – Wesley, Publishing Company, Inc., London, 1981.
19. Fabrycky J. W.: Industrial Operations Research, Prentice – Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.
20. Zajčenko P. Y.: Isledovanije operacij, Izdateljskoje objedinjenije, VŠ, Kiev, 1985.
21. Abbott M. M.: Thermodynamics, Schanm's Outline Series, Mc Grow – Hill, Book Co, New York, 1996
22. Michael J. M.: Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Wiley, New York, 1999.
23. Fermi E.: Thermodynamics, Dover Publ.Inc., New York, 1963.
24. Joksimović S.: Procesi sagorevanja, Tehnološko metalurški fakultet Beograd, 1987.
25. Andrews G.E., Bradley D., Combustion and Flame, 18 (33 – 154), 1972
26. Study on the Management of medical Wastes by the National Conservation Strategy and GTZ German Technical Co-operation. Report N0: NCS/GTZ 7/96, 1996.
27. US Environmental Protection Agency. Medical waste management and disposal, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1991.
28. Rampling, T. W, and Gill, P.J.,1993. Fundamental research on the thermal treatment of waste and biomass. ETSU B/T1/00208/ REP/2. Warren Spring Laboratory (UK).
29. Swithenbank, J., Nasserzadeh, V Goh, R. and Siddall, R.G., 1999. Fundamental principle of incinerator designs. Sheffield University Waste Incineration Centre. International FBC Conference, Savannah, Georgia, USA, pp 75-82.
30. Environment Agency. Processes subject to integrated pollution control, waste incineration. Guidance Note S2 5.01, October 1996.

Karakterizacija elektrohemijski istaloženih prevlaka trojne legure ZnNiCo iz sulfatnog elektrolita

Characterization of electrochemical deposited coating ternary alloy ZnNiCo from sulphate electrolyte

S. Mićin

Ekvator doo, Karađorđeva 12, 78000 Banja Luka, RS, BiH

Ekvator Ltd, Karađorđeva 12, 78000 Banja Luka, RS, B&H,
smicin@teol.net

Sažetak

U radu su vršena ispitivanja korozione stabilnosti elektrohemijski istaložene prevlake trojne legure ZnNiCo te morfološke i kristalografske karakteristike metalnog taloga, korištenjem polarografije, rentgenske difraktometrije, energetske disperzione analize i skenirajuće elektronske mikroskopije Taloženje prevlake je vršeno iz sulfatnog elektrolita različitim gustinama struje taloženja. Taloženje legure se vrši prema anomalnom tipu taloženja. Najizraženiju korozionu stabilnost je pokazao uzorak prevlake istaložen gustinom struje 3 A/dm^2. Takođe je utvrđeno da gustina struje taloženja utiče na hemijski sastav prevlake te kristalografske i morfološke karakteristike.

Ključne riječi : *trojna legura ZnNiCo, sulfatni elektrolit, korozione karakteristike*

Abstract

In the study we investigated the corrosion stability of the deposited coating electrochemical ternary alloy ZnNiCo and morphological and crystallographic characteristics of the metal coating, using polarography, X-ray diffraction, energy dispersive analysis and scanning electron microscopy. Deposition coating was perfomed from sulphate electrolytes, different current densities. The deposition of the alloy is carried out by deposition of anomalous type. The most obvious corrosion stability is demonstrated coating was precipitated current density 3 A / dm^2 . It was also found that the current density influence the chemical composition of the coating and the crystallographic and morphological characteristics.

Key word : *ternary alloy ZnNiCo, sulphate electrolytes, corrosion characteristics*

Uvod

Elektrohemijski istaložene prevlake cinka kao i legure cinka zauzimaju dominantnu ulogu u korozionoj zaštiti čeličnih materijala. Savremena istraživanja idu u pravcu povećanja korozione stabilnosti zaštitnih prevlaka a samim tim i produženje vremena korozione stabilnosti štićenog materijala.Ranija istraživanja su pokazala da elektrohemijske prevlake dvojne legure Zn i elemenata trijade gvožđa (Ni, Co, Fe) posjeduju povećanu korozionu otpornost u odnosu na prevlake čistog cinka [1-4]. Daljim istraživanjima vršeno je elektrohemijsko taloženje trojne legure ZnNiCo iz sulfatnih [5-7], hloridnih [8] i acetatnih [9] elektrolita različitog sastava i gustine struje taloženja [10-13]. Rezultati istraživanja ukazuju na bolje mehaničke i antikorozione osobine u odnosu na legure ZnNi i ZnCo [5,11,14-17]. Utvrđeno je da se taloženje legure ZnNiCo vrši prema anomalnom tipu taloženja [18,19]. Na korozionu stabilnost metalnih taloga u znatnoj mjeri utiče hemijski sastav, morfološke i kristalografske karakteristikesamog taloga. Ove karakteristike su uslovljene parametrima elektrohemijskog taloženja (gustina struje depozicije, hemijski sastav elektrolita, priroda anodnog i katodnog materijala, različiti dodaci u elektrolitu). Ispitivanje uticaja koncentracije Ni^{2+} i Co^{2+} u elektrolitu, na korozione karakteristike prevlake legure ZnNiCo takođe

pokazuju povećanja korozione otpornosti u odnosu na dvojne legure. Uticaj se odražava na morfološke i kristalografske strukture prevlake (odnos γ i η – faze) [6,20]. Takođe su vršena ispitivanja uticaja odnosa legirajućih elemenata [21]. U ovom radu je vršeno elektrohemijsko taloženje trojne legure ZnNiCo korištenjem sulfatnog elektrolita i konstantnog strujnog režima različitih gustina struje taloženja. Ispitivane su korzione karakteristike istaloženih prevlaka kao i morfološke i kristalografske osobine.

Eksperimentalni dio

Elektrohemijska ćelija je formirana od laboratorijske staklene čaše zapremine 600 ml,katode, anode i izvora istosmjerne struje (digitalni ispravljač Atten, APS3005SI, 30 V, 5A).
Katoda je izvedena od komercijalnog čeličnog dekapiranog lima (mild steel -EN 10130/91+A1/98).
Anoda je izvedena od platinizovanog titana (Ti/Pt). Materijal anode je titan presvučen slojem platine u geometrijskoj formi mrežice, pri čemu su otvori (okca, *mesh*) tipa A (ital. V) proizvođača METAKEM GmbH, Njemačka (Ti-grade 2 ; 2,5 μm Pt).
Taloženje je vršeno iz sulfatnog elektrolita. Hemijski sastav elektrolita je prikazan u tabeli br. 1.

Tabela 1. Hemijski sastav elektrolita korištenih za depoziciju trojne legure Zn–Ni–Co

Komponenta	Molska masa g/mol	Sastav elektrolita
$ZnSO_4x7H_2O$	287,549	0,2 M
$NiSO_4x7H_2O$	280,86	0,02 M
$CoSO_4x7H_2O$	281,103	0,02 M
NH_4Cl	53.4915	2,24 M
KCl	74.5513	1,61 M

Elektrolit je pripremljen u laboratorijskim uslovima korištenjem hemikalija p.a. čistoće i destilovane vode 4 μS/cm provodljivosti.Odnos anodne i katodne površine je iznosio 2:1.
Odvaga potrebnih količina hemikalija, kao i mjerenje mase deponovane prevlake, vršeni su pomoću analitičke vage sa tačnošću na četiri decimale.
Taloženje je vršeno gustinama struje 1,3,5 A/dm^2 na sobnoj temperaturi bez miješanja i pH = 5. Vrijeme taloženja je iznosilo 15 minuta i kontrolisano pomoću ručnog hronometra.
Priprema osnovnog materijala je vršena mehaničkim poliranjem abrazivnim papirom oznaka 600, 800, 1200, odmašćivanjem u 100 % trihloretilenui i dekapiranjem sa HCl (1:1).
Masa istaloženih prevlaka određene su razlikom mase uzorka prije i poslije taloženja. Debljine istaloženih metalnih prevlaka legura mjerene su pomoću magnetnog mjerača debljine slojeva „MIKROTEST II/III *magnetic coating thickness gauge"*, tip G II, prema standardima DIN 50981 & 50982, proizvođača ELEKTRO-PHYSIK, Njemačka.
Analiza hemijskog sastava istaloženih prevlaka vršena je metodom energetske disperzione spektrometrije (EDS metoda) pomoću visokorezolucijskog skenirajućeg elektronskog mikroskopa tip FEG QUANTA 250, proizvođača FEI, USA.
Iskorištenje struje je izračunato na osnovu izraza [22] :

$$\eta(\%) = \frac{m}{\frac{m^* \cdot I \cdot t}{F}} \cdot 100 = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i \cdot n_i}{M_i} \cdot 100 \qquad (1)$$

η - hiskorištenje struje, m - masa prevlake, g; t - vrijeme elektrohemijskog taloženja, s; I - jačina struje, A; F - Faradejeva konstanta, 96 485 C mol^{-1}, m^* - ekvivalentna masa legure, c_i - maseni udio u prevlaci legure, n_i -broj razmijenjenih elektrona po atomu svakog metala u leguri, M_i - molarna masa elementa.
Parcijalne gustine struje taloženja određene su pomoću izraza [23] :

$$j_i = \frac{m}{A \cdot t} \cdot \frac{c_i \cdot n_i \cdot F}{M_i} \quad (2)$$

j_i - parcijalna gustina struje datog elementa, A cm^{-2}; A - površina katode na kojoj je taložena prevlaka, cm^2

Koroziona stabilnost je određivana polarizacionim mjerenjima pomoću potenciostata/ galvanostata PalmSens3 sa integrisanim analizatorom frekvencija i odgovarajuće elektrohemijske ćelije.

Radnu elektrodu su činili ispitivani uzorci, kontraelektroda je izrađena od grafita u obliku štapića a kao referentna elektroda je korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE). Rezultati mjerenja potencijala su prikazani u odnosu na ZKE.

Radni elektrolit je bila 3% otopina NaCl pripremljena s NaCl čistoće p.a. i sa dvostruko destilovanom vodom.

Vršena su mjerenja linearne polarizacije u širokom području potencijala E_{ok} ± 250 mV. Brzina promjene potencijala iznosila je 0,166 mV s^{-1} .

Na osnovu rezultata linearne polarizacije određeni su potencijal korozije, struja i gustina struje korozije, otpor elektrolita te vrijednosti anodnog i katodnog nagiba tafelovih krivi.

Prema ASTM standardu, određena je brzina korozije, izražena kroz brzinu penetracije (CR, mm/god.) i brzinu gubitka mase (MR, g/m^2d) [24].

Mjerenja elektrohemijske impedancijske spektroskopije sprovedena su na potencijalu otvorenog kola uz sinusoidalnu naponsku pobudu amplitude ± 5 mV. Impedancijski spektri snimani su u rasponu frekvencija od 100 kHz do 0,01 Hz.

Za modelovanje impedancijskih spektara korištena su ekvivalentna kola za svaki uzorak posebno. Usklađivanje eksperimentalnih podataka s teorijskom funkcijom ekvivalentnog električnog kola vršeno je korištenjem softverskog programa Zview 2.70, Scribner Associates, Inc.

Kristalografska analiza je urađena pomoću rendgenskog difrakometra, tip APD 2000, proizvođača ItalStructures, Italija.

Veličina kristalita je određena na osnovu Šererove jednačine:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

D_{hkl} (Å) − prosječna veličina kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih se difraktuju rendgenski zraci, K – faktor oblika (0.9-1), λ – talasna dužina upotrijebljenog rendgenskog zračenja (1.54056 Å), β – širina difrakcionog maksimuma izmjerena na poluvisini maksimuma (rad), θ – Bragov ugao.

Razmak između kristalnih ravni određen je korištenjem Braggove jednačine:

$$\lambda = 2d\sin\theta. \quad (4)$$

Dominantna kristalografska struktura je analizirana korištenjem Muresanovog metoda [25-27] određivanjem teksturnog koeficijenta[28].

Analiza morfoloških karakteristika urađena je pomoću visokorezolucijskog skenirajućeg elektronskog mikroskopa tip FEG QUANTA 250, proizvođača FEI, USA.

Rezultati i diskusija

Masa i debljina elektrohemijski istaloženih prevlaka u zavisnosti od primjenjene gustine struje taloženja su prikazane u tabeli broj 2.

Sa povećanjem gustine struje taloženja dolazi do povećanja mase prevlake.Uočeno je da se prevlaka istaložena gustinom struje 5 A/dm^2 djelimično odvaja od osnovnog materijala pri čemu drugi dio sloja taloga ostaje vezan za osnovni materijal.

Tabela 2. Masa i debljina prevlaka u zavisnosti od gustine struje taloženja

Uzorak broj			1	2	3
Gustina struje taloženja	j_{dep}	Adm^{-2}	1	3	5
Masa istaložene prevlake	m	g	0,0436	0,1417	0,2216
Debljina istaložene prevlake	$\overline{d}$	µm	5,144	12,661	20,711*
Izmjeren napon galvanske ćelije	U	V	2,3	2,9-3,1	3,3
Potrošnja energije	w_{sp}	Wh/g	2,31	2,13	2,27

** izražena slaba adhezija taloga sa osnovnim materijalom, lako se odvaja od podloge u praškastoj formi*

Određivanje hemijskog sastava istaloženih metalnih prevlaka je vršeno na više različitih tačaka. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli broj 3. Analiza rezultata mjerenja hemijskog sastava taloga trojne legure ZnNiCo pokazuju različite vrijednosti za različite tačke mjerenja a što ukazuje na izraženu heterogenost sa stanovišta hemijskog sastava prevlake.

Tabela 3. Hemijski sastav istaloženih metalnih prevlak trojne legure ZnNiCo

uzorak	1				2				3			
	mjerna tačka			sred.	mjerna tačka			sred.	mjerna tačka			sred.
	1	2	3	vred.	1	2	3	vred.	1	2	3	vred.
Zn mas %	88,71	90,72	90,21	89,88	89,78	90,29	94,41	91,49	81,89	83,81	92,25	85,98
Ni mas %	5,39	5,25	4,39	5,01	4,89	4,93	4,02	4,613	2,32	2,13	2,69	2,38
Co mas%	1,81	0,96	1,64	1,47	3,66	3,04	0,82	2,506	0,48	0,46	1,14	0,693

Količina Zn u istaloženim prevlakama se kretala od 85,98 do 91,49 masenih udjela u zavisnosti od primjenjene gustine struje taloženja. Vidljivo je da sa porastom gustine struje taloženja količina istaloženog Zn se blago povećava a sa daljim povećanjem struje taloženja počinje značajnije da opada.

Količina Ni u talogu je iznosila od 2,38 do 5,01 maseni %. Najveći udio Ni se nalazi u talogu istaloženom gustinom struje taloženja 1 A/dm^2 – 5,01 %. Pri daljem povećanju gustine struje taloženja količina Ni u talogu se smanjuje.

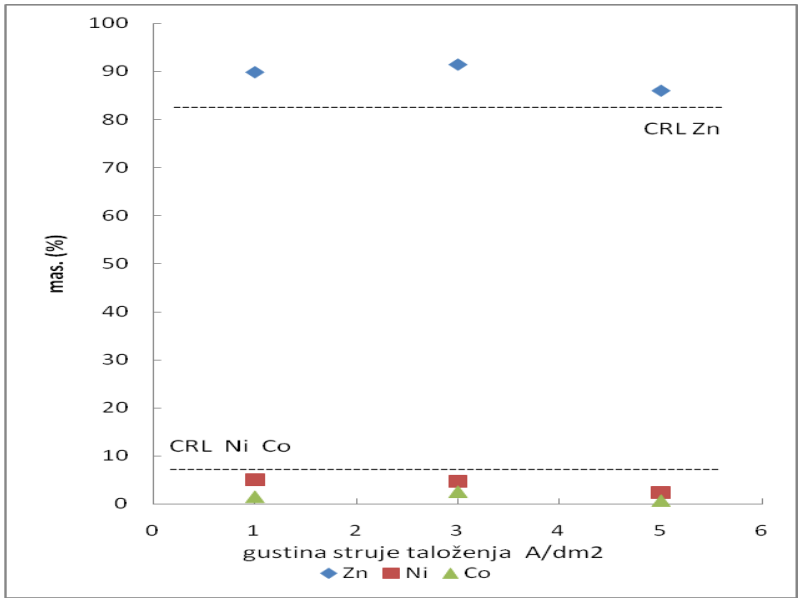
Učešće Co u talogu iznosi od 0,693 mas % do 2,506 mas % i pokazuje sličnu zavisnost količine istaloženog Co u odnosu na gustinu struje taloženja kao i Zn.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da hemijski sastav istaložene legure, pretežno zavisi od odnosa koncentracije metalnih soli u elektrolitu kao i gustine struje taloženja [5-7,23,29].

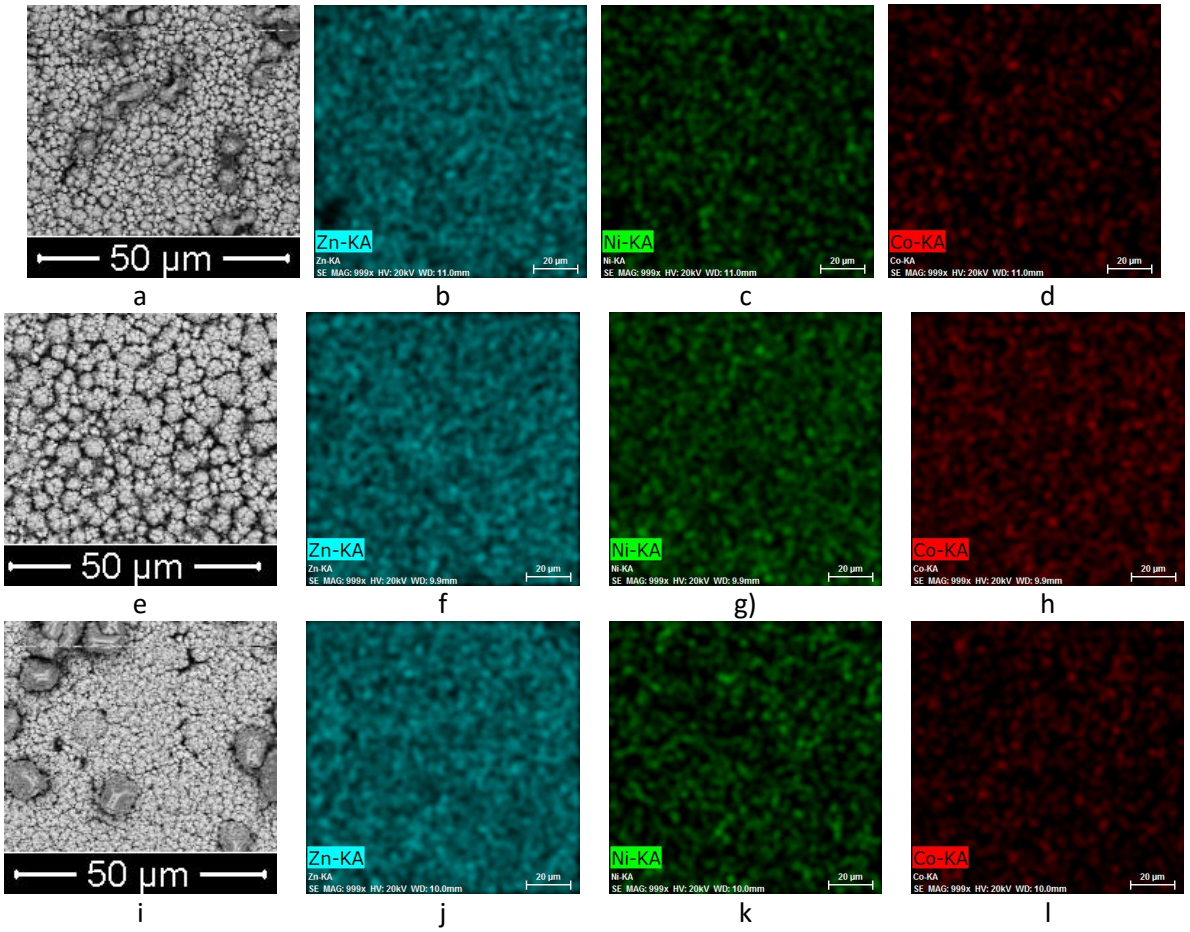
S obzirom da je učešće Zn koji je manje plemeniti metal u odnosu na Ni i Co, veći u istaloženom talogu nego u elektrolitu može se zaključiti da se taloženje odvija prema anomalnom tipu taloženja odnosno da se prvenstveno taloži Zn (slika 1).

Ispitivanja površinske raspodjele pojedinih metalnih elemenata pokazuju ravnomjerno prisustvo elemenata trojne legure na čitavoj površini svih ispitivanih uzoraka (slika broj 2) a što navodi na zaključak da su ispitivani talozi homogeni sa stanovišta rasporeda prostornog taloženja na površini osnovnog materijala.

Vrijednosti iskorištenja struje i parcijalne gustine struje u zavisnosti od gustine struje taloženja su izračunate na osnovu izraza (3) i (4) i prikazane u tabeli 4.



Slika 1. Odnos između koncentracije jona Zn, Ni, Co u elektrolitu (CRL) i masenih udjela elemenata u prevlaci

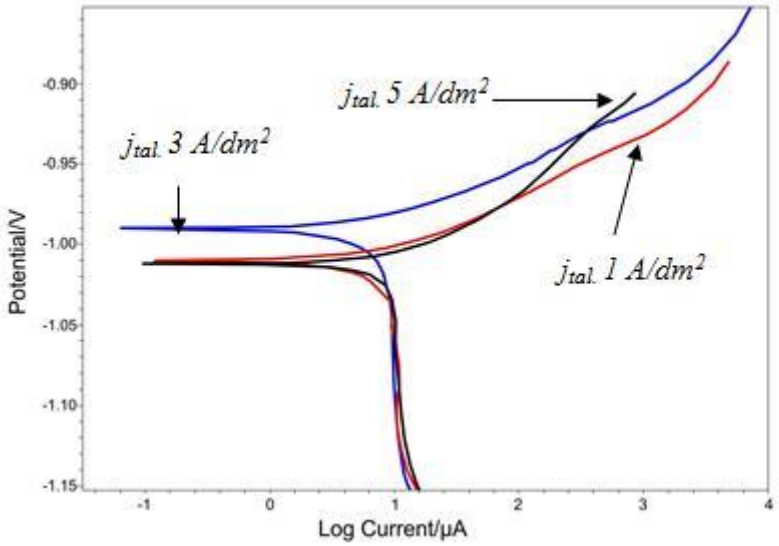


Slika 2. Površinska raspodjela elemenata trojne legure ZnNiCo: a) SEM fotografija prevlake ZnNiCo istaložena pri j_{tal} 1 A/dm^2 , uvećanje x1000 ; b) površinska raspodjela cinka ; c) površinska raspodjela nikla ; d) površinska raspodjela kobalta e) SEM fotografija prevlake ZnNiCo istaložene pri j_{tal} 3 A/dm^2 , uvećanje x1000 ; b) površinska raspodjela cinka ; c) površinska raspodjela nikla ; d) površinska raspodjela kobalta i) SEM fotografija prevlake ZnNiCo istaložene pri j_{tal} 5 A/dm^2 , uvećanje x1000 ; j) površinska raspodjela cinka ; k) površinska raspodjela nikla ; l) površinska raspodjela kobalta

Tabela 4. Iskorištenje struje i parcijalne gustine struje u zavisnosti od gustine struje taloženja

Uzorak broj		1	2	3
Iskorištenje struje (%)		79,14	88,00	74,26
Parcijalne gustine struje (A/cm^2)	Zn	0,732	2,430	3,571
	Ni	0,047	0,136	0,110
	Co	0,013	0,074	0,032

Parametri korozione stabilnosti, (korozioni potencijal E_{kor}, polarizaciona otpornosi R_p i struja korozije i_{kor}) su određeni iz polarizacionih krivi (slika 3).
Visoke vrijednosti katodnog nagiba ukazuju na uticaj difuzije na katodnu redukciju kiseonika [29] dok anodni nagibi upućuju na stvaranje pasivnog sloja.



Slika 3. Polarizacione krive istaloženih prevlaka legure ZnNiCo

Gustina struje korozije taloga istaloženog gustinom struje 1 A/dm^2 iznosi 16,1 μA cm^{-2}, za talog istaložen sa 3 A/dm^2 iznosi 14,98 μA cm^{-2}, dok struja korozije iznosi 14,6 μA cm^{-2}za talog istaložen gustinom struje 5 A/dm^2 (tabela 5).

Tabela 5. Korozioni parametri određeni iz polarizacionih krivih

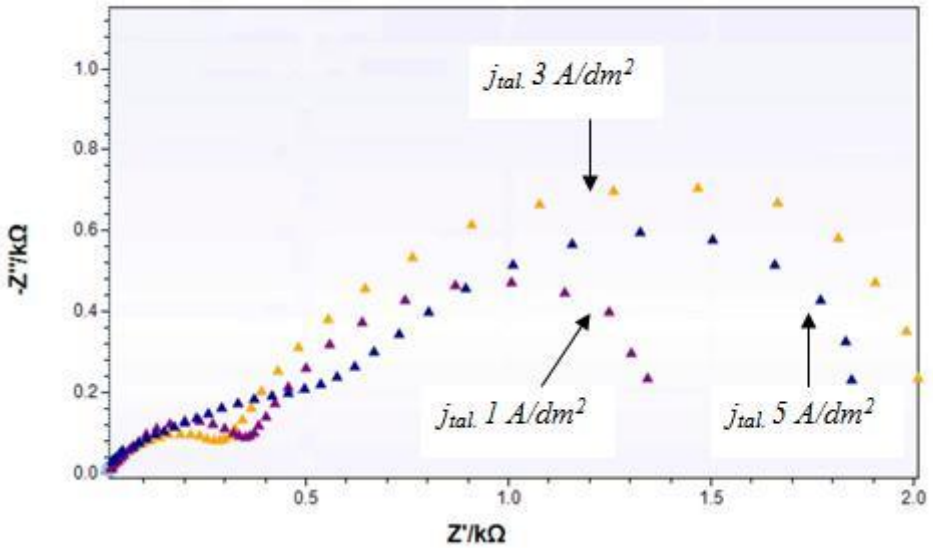
UZORAK	**E_{kor}/mV$_{ZKE}$**	**i_{kor}/μA**	**i_{kor}/μA cm^{-2}**	**R_p/kΩ**	**b_a/mV dek^{-1}**	**b_k/mV dek^{-1}**
1	-1009	8,03	16,1	1,96	38	-635
2	-988	7,49	14,98	1,69	31	-559
3	-1014	7,29	14,6	2,06	36	-800

Vrijednosti brzine prodiranja korozije (0,252 mm/god) i brzine gubitka mase (4,41 g/m^{2}d) pokazuju da prevlaka istaložena gustinom struje 3 A/dm^2 pokazuje najbolju korozionu otpornost u odnosu na ostale uzorke.
U literaturi se navode gustine struje korozije 0,479–0,71μAcm^{-2} [6], 0,274-1,922 μAcm^{-2} i brzine prodiranja 0,0039-0,0282 mm/god [29], 0,58 μAcm^{-2} [5] za prevlake istaložene iz sulfatnih elektrolita. Prevlake istaložene iz hloridnih elektrolita su pokazivale gustine struje korozije 1,4-14,7 μAcm^{-2} i brzinu prodiranja korozije 0,02-0,212 mm/god [8].

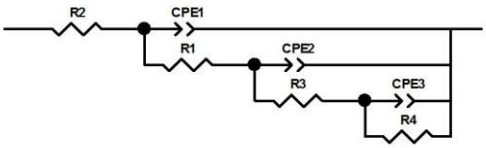
Tabela 6. Uporedni pregled brzine prodiranja korozije i brzine gubitka mase

uzorak	1	2	3
Brzina prodiranja korozije mm/god	0,367	0,252	0,285
Brzina gubitka mase usled korozije g/m^{2}d	4,865	4,410	4,779

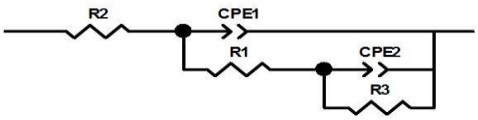
Za ispitivanja korozione stabilnosti, osim polarizacionih mjerenja često se koristi i tehnika elektrohemijske impedance [8,21,30-32]. Rezultati mjerenja elektrohemijske impedance (Nyqvist – krive) kao i ekvivalentna električna kola modelirana na osnovu impedancijskog spektra i prilagođena kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata su prikazani na slici broj 4 i 5 [33].



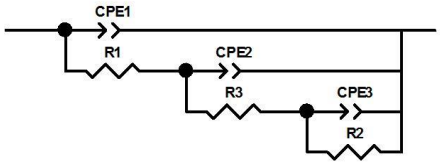
Slika 4. Impedancijski spektri prevlaka ZnNiCo istaloženih gustinama struje 1 A/dm^2 (uzorak br. 1), 3 A/dm^2 (uzorak br. 2) i 5 A/dm^2 (uzorak br. 3)



ekvivalentno električno kolo za uzorak broj 1



ekvivalentno električno kolo za uzorak broj 2



ekvivalentno električno kolo za uzorak broj 3

Slika broj 5. Ekvivalentna električna kola

Elemente ekvivalentnog električnog kola za uzorak br. 2 predstavljaju otpornički elementi R_2 – otpor elektrolita, R_1 – otpor sloja korozionih produkata, R_3 – otpor istaložene prevlake te konstantno fazni elementi CPE_1 i CPE_2. Na osnovu prethodnih istraživanja [8,32,34] elementi R_1 i CPE_1

odgovaraju području više frekvencije impedancijskog spektra i karakterišu se kao dielektrična svojstva sloja korozionih produkata. Elementi R_3 i CPE_2 odgovaraju nižem području frekvencija impedancijskog spektra i mogu se pripisati dielektričnim svojstvima prevlake.
Kod uzoraka broj 1 i 3, u ekvivalentnom električnom kolu se nalazi otpornički element R_4 i konstantno fazni element CPE_3 . Da bi se fizičko značenje ovih elemenata električnog kola moglo preciznije definisati potrebno je izvršiti dodatna ispitivanja.
Vrijednosti pojedinih parametara dobijenih iz impedancijskog spektra su prikazani u tabeli br. 7.

Tabela 7. Korozioni parametri određeni iz impedancijskih mjerenja

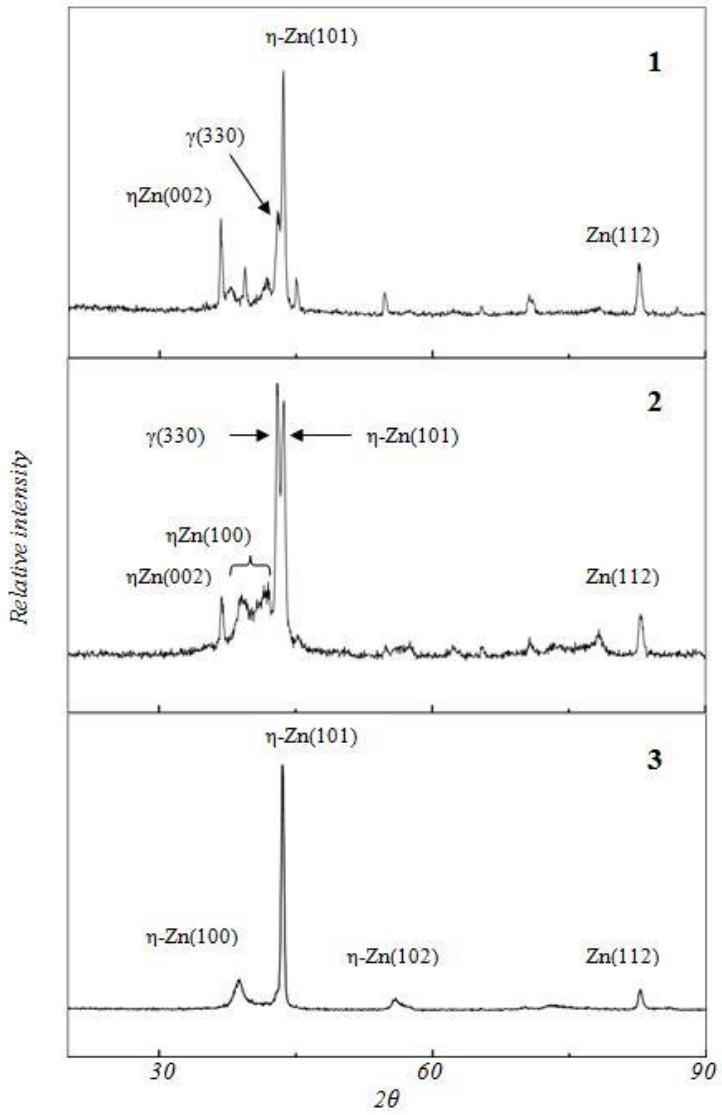
uzorak	R_2/kΩ	R_1/kΩ	CPE_1	R_3/kΩ	CPE_2	R_4	CPE_3
1	11,88	0,06149	1,25-6	0,2621	1,4171-5	1,518	3,6233-4
2	7,504	0,3126	2,2876-5	2,070	5,0296-4		
3		0,3262	1,633-5	0,2955	4,7649-5	1,650	1,1832-4

Prikazani impedancijski spektri kao i vrijednosti korozionih parametara ukazuju da prevlaka istaložena gustinom struje 3 A/dm^2 posjeduje veću korozionu otpornost u odnosu na druge ispitivane uzorke.
Ispitivanja kristalografskog sastava prevlaka vršena su pomoću difrakcije renttgenskih zraka. Na slici broj 6 su prikazani difraktogrami ispitivanih uzoraka.
Za uzorak broj 1 najintenzivnija refleksija je uočen za vrijednosti $2\theta = 42,95$ što odgovara γ(330)-fazi, sastava $Ni_5Zn_{21,}$ odnosno Co_5Ni_{21} i $2\theta = 43,6$ što odgovara η – Zn(101) fazi. Karakteristično za uzorak 1 je da u kristalografskoj strukturi η – Zn(101) faza ima značajno veće učešće u odnosu na γ(330)-fazu.
U prevlaci istaloženom gustinom struje 3 A/dm^2 (uzorak 2) međusobni odnos prisutnih faza γ(330) i η – Zn(101), koje se uočavaju na $2\theta = 42,95$ i $2\theta = 43,7$, je približno jednak.
Difraktogram uzorka broj 2 pokazuje izrazito prisustvo η – Zn(101) faze pri čemu γ(330) nije uočena.
Veličina kristalita iznosi 30,03-50,49 nm za uzorak 21, 27,79-32,27 nm (uzorak 20) i 17,95-45,15 nm za uzorak 22 (tabela 8).

Tabela br. 8. Veličina kristalita taloga deponovanih u režimu konstantne struje preračunatih na osnovu Šererove jednačine i međusobna udaljenost kristalnih ploha određenih na osnovu Braggove jednačine

uzorak br.	1		2		3	
Ugao 2θ	D_{hkl} ,nm	d ,nm	D_{hkl} ,nm	d ,nm	D_{hkl} ,nm	d ,nm
36,75	50,49	0,24				
38,85					17,95	0,23
42,95	30,03	0,21	32,27	0,21		
43,6	45,16	0,207	27,79	0,207	45,15	0,207
45,15	40,36	0,20				
55,65					25,84	0,165
82,65	44,66	0,116			37,26	0,116

Kristalografska struktura i orijentacija istaloženih prevlaka određena je korištenjem Muresan – ovog metoda [25-27] pomoću izraza broj 5 [28]. Rezultati analize teksture su prikazani u tabeli broj 9.



Slika 6. Difraktogrami prevlaka ZnNiCo istaloženih gustinama struje 1 A/dm^2 (uzorak br. 1), 3 A/dm^2 (uzorak br. 2) i 5 A/dm^2 (uzorak br. 3)

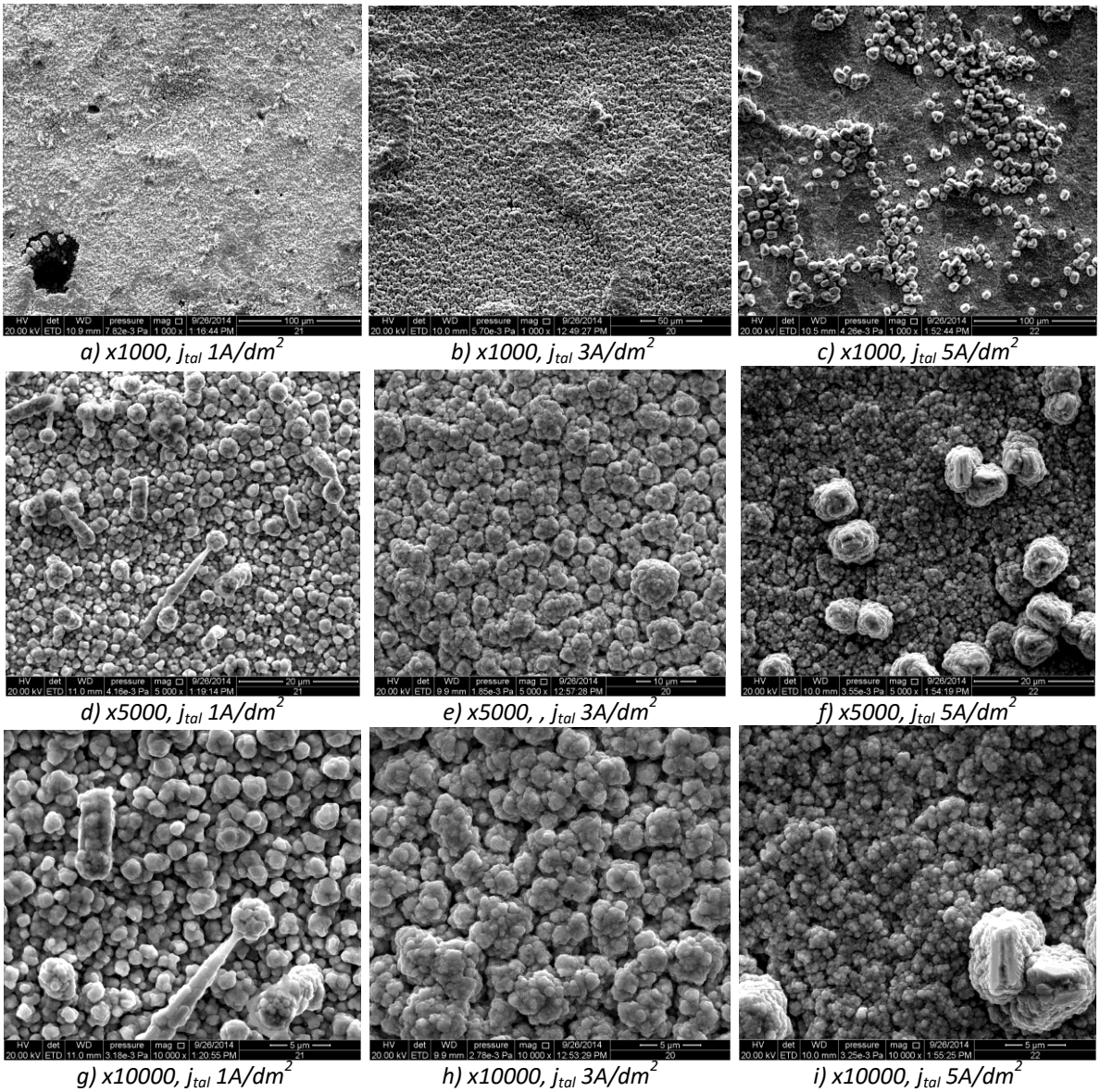
$$Tc(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \times \frac{\sum I_0(hkl)}{I_0(hkl)} \times 100 \quad (5)$$

I(hkl) – intenzitet refleksije istaložene legure, Σ I(hkl) – suma intenziteta svih nezavisnih refleksija, I_0(hkl) – intenzitet refleksije standardne difrakcije za Zn, Σ I_0(hkl) – suma svih intenziteta nezavisnih refleksija za Zn.

Table 9. The textured coating deposited coefficient depending on the used current

Kristalografska orijentacija, hkl	Teksturni koeficijent, Tc(hkl) %		
	uzorak br.1	uzorak br. 2	uzorak br. 3
100	-	26,5	10,4
101	51,5	21,7	78,3
102	-	-	3,4
002	18,3	5,7	-
330	19,7	46,1	-
112	10,4	-	7,3

Analiza rezultata ispitivanja kristalografskih karakteristika istaloženih prevlaka ukazuju na činjenicu da promjena gustine struje taloženja dovodi do formiranja prevlaka različitog faznog i hemijskog sastava. Prevlake različitog hemijskog i faznog sastava imaju različite antikorozione karakteristike. Utvrđeno je da se sa povećanjem γ-Ni_5Zn_{21}(330) faze u prevlaci povećava i koroziona otpornost prevlake [35]. Uticaj γ-Ni_5Zn_{21}(330) faze na korozionu stabilnost prevlake objašnjava se pomoću adsorpcione teorije inhibicije [36] a usled adsorpcije atoma kobalta [5].
Literaturni podaci pokazuju dominantno prisustvo η-faze Zn(101) u prevlakama istaloženim iz hloridnih elektrolita [8] dok je u prevlakama deponovanim iz sulfatnog elektrolita izraženo prisustvo γ-faze, Ni_5Zn_{21}.[5]
Analiza morfoloških karakteristika istaloženih prevlaka je vršena pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (slika 7).

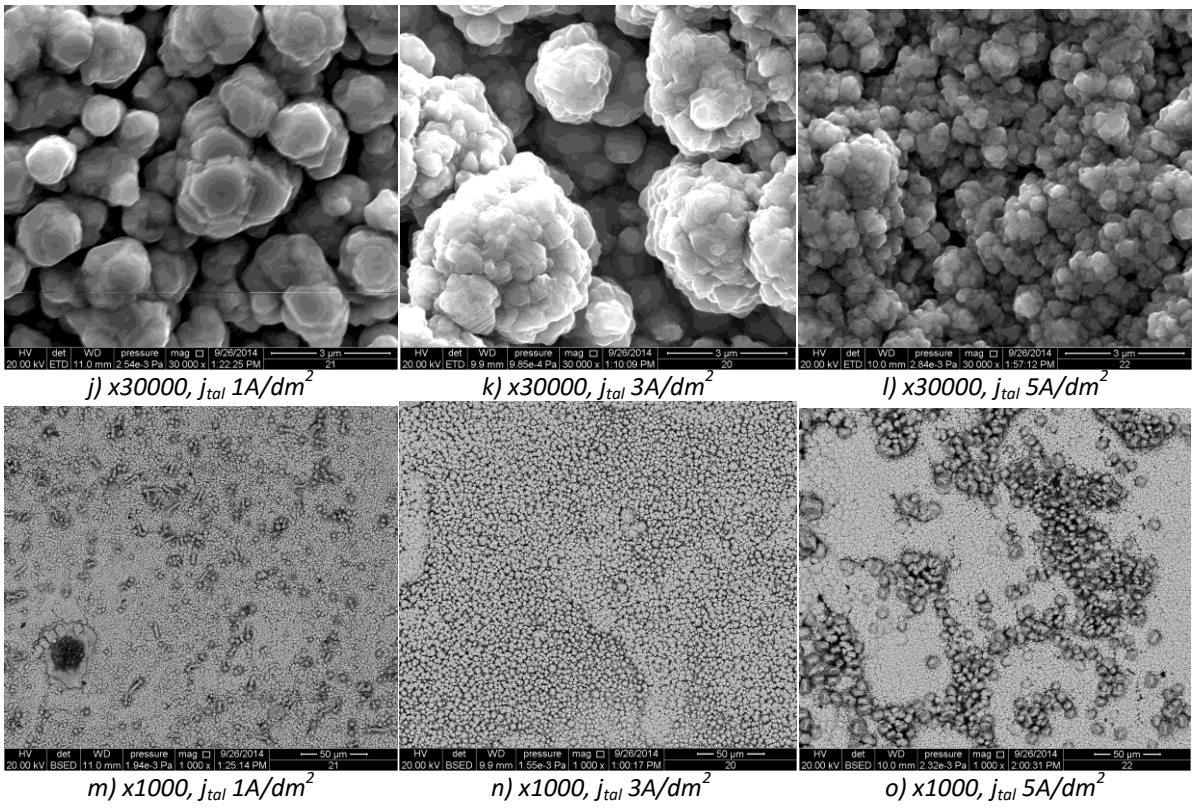


a) x1000, j_{tal} 1A/dm^2 *b) x1000, j_{tal} 3A/dm^2* *c) x1000, j_{tal} 5A/dm^2*

d) x5000, j_{tal} 1A/dm^2 *e) x5000, , j_{tal} 3A/dm^2* *f) x5000, j_{tal} 5A/dm^2*

g) x10000, j_{tal} 1A/dm^2 *h) x10000, j_{tal} 3A/dm^2* *i) x10000, j_{tal} 5A/dm^2*

Slika 7. SEM fotografije elektrohemijski istaloženih prevlaka trojne legure ZnNiCo
a, b, c, d, e, f, g, h, i – morfologija površine metalnog taloga
legure istaloženog korištenjem gustine struje taloženja 1, 3, 5 A/dm^2



j) x30000, j_{tal} 1A/dm^2 *k) x30000, j_{tal} 3A/dm^2* *l) x30000, j_{tal} 5A/dm^2*

m) x1000, j_{tal} 1A/dm^2 *n) x1000, j_{tal} 3A/dm^2* *o) x1000, j_{tal} 5A/dm^2*

Slika 7.(nastavak) SEM fotografije elektrohemijski istaloženih prevlaka trojne legure ZnNiCo
i, j, k, l – morfologija površine metalnog taloga legure istaloženog korištenjem gustine struje taloženja 1, 3, 5 A/dm^2
m, n, o – homogenost površine prevlake sa stanovišta veličine zrna

Analizom morfoloških karakteristika ispitivanih taloga ustanovljeno je da prosječna veličina zrna iznosi od 357,38 do 503,63 nm, što ih svrstava u sitnozrne prevlake.
Najviši stepen homogenosti prevlake sa stanovišta veličine i oblika metalnog zrna pokazuje talog istaložen sa gustinom struje taloženja 3 A/dm^2 (slika br. 6n). Talozi dobijeni korištenjem gustine struje taloženja 1 i 5 A/dm^2 pokazuju formiranje dendritskih struktura. Sa SEM fotografija je vidljivo da formirane dendritske strukture imaju različitu orijentaciju kristalnih zrna u zavisnosti od korištene gustine struje taloženja (slika 6g, 6i).
Takođe se može pretpostaviti na osnovu slike br. 6 da se taloženje legure u početnom vremenu taloženja vršilo ravnomjerno na cijeloj površini uzorka a da su se nakon toga počele formirati dendritske strukture.
Mogući razlog nastanka dendritskih struktura leži u činjenici da je nastankom tankog ujednačenog sloja legure ZnNiCo na osnovnom materijalu, došlo do promjene elektrohemijskih karakteristika katode a samim tim i do uslova taloženja legure.

Zaključak

Na osnovu prikazanih eksperimentalnih rezultata ispitivanja, elektrohemijski istaloženih prevlaka trojne legure ZnNiCo, vidljivo je da gustina struje taloženja utiče na različit hemijski sastav kao i na kristalografske i morfološke osobine prevlake. Taloženje prevlaka vrši se prema anomalnom tipu taloženja. Hemijski sastav istaloženih prevlaka je različit pri čemu prevlaka istaložena gustinom struje 3 A/dm^2 sadrži veće masene udjele Zn i Co u odnosu na ostale uzorke. Ispitivanja korozione stabilnosti pokazuju da je prevlaka istaložena sa gustinom struje taloženja 3 A/dm^2 posjeduje

najveću korozionu otpornost. Rezultati rentgenske difrakcije navode na zaključak da međusobni odnos γ i η faze u značajnoj mjeri utiču na korozionu stabilnost zaštitnih prevlaka.

Literatura

1. Fratesi R., Roventi G., Giuliani G., Tomachuk C.R., Zinc–cobalt alloy electrodeposition from chloride baths *J.Appl.Electrochem.* 1997, 27, 1088-1094
2. Wang Z.L., Yang Y.X., Chen Y.R., A Study on Electroplating of Zinc Nickel with HEDP, *J. Corros. Sci. Eng*. 2005, 7, 18
3. Yunan M.M., Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited ternary Zn–Ni–Co alloy, *J.Appl.Electrochem*. 2000, 30, 55-60
4. Bajat J.B., Petrović A.B., Maksimović M.D., Electrochemical deposition and characterization of zinc–nickel alloys deposited by direct and reverse current, *J.Serb.Chem.Soc*. 2005, 70, 1427-1439
5. Abou-Krisha M.M., Rageh H.M., Matter E.A., Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media, *Surf. Coat. Techn*. 2008, 202(15), 3739–3746.
6. Abou-Krisha M.M., Influence of Ni^{2+} concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn–Ni–Co coatings, *Mater.Chem. Phys*. 2011, 125(3), 621
7. Dikici T., Culha O., Toparli M., Study of the mechanical and structural properties of Zn-Ni-Co ternary alloy electroplating, *J. Coat. Technol. Res*. 2010, 7(6), 787-792
8. Eliaz N., Venkatakrishna K., Chitharanjan Hegde A., Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys, *Surf. Coat. Technol*. 2010, 205(7), 1969–1978
9. Petrauskas A., Grincevičienė L., Češūnienė A., Juškėnas R., Influence of Co^{2+} and Cu^{2+} on the phase composition of Zn–Ni alloy, *Electrochem. Acta* 2006, 51(27), 6135-6139
10. Byk T.V., Gaevskaya T.V., Tsybulskaya L.S., Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings, *Surf. Coat. Technol*. 2008, 202(24), 5817-5823
11. Bajat J.B., Stanković S., Jokić B.M., Stevanović I., Corrosion stability of Zn–Co alloys deposited from baths with high and low Co content — The influence of deposition current density, *Surf. Coat. Technol*. 2010, 204(16-17), 2745-2753
12. Bajat J.B., Mišković-Stanković V.B., Maksimović M.D., Dražić D.M., Zec S., Electrochemical deposition and characterization of ZnCo alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on ZnCo alloy, *Electrochem. Acta* 2002, 47(25), 4101-4112
13. Heydari Gharahcheshmeh M., Heydarzadeh Sohi M., Study of the corrosion behavior of zinc and Zn–Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current, *Mater. Chem. Phys*. 2009, 117(2-3), 414-421
14. Younan M.M., Oki T., Electrodeposition of Zn−Ni−Fe alloy in acidic chloride bath with separated anodes, *J.Appl.Electrochem*. 1996, 26(5), 537-541
15. Kautek W., Sahre M., Paatsch W., Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings, *Electrochim. Acta* 1994, 39(8-9), 1151-1157
16. Szcygiel B., Laszczyńska A., Tylus W., Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings, *Surf. Coat. Technol*. 2010, 204(9-10), 1438-1444
17. Boonyongmaneerat Y., Saenapitak S., Saengkiettiyut K., Reverse pulse electrodeposition of Zn–Ni alloys from a chloride bath, *J.Alloy Compd*. 2009, 487(1-2), 479-482
18. Bajat J.B., Prevlake legura cinka-elektrohemijsko dobijanje i koroziona stabilnost, SITZAMS, Beograd, 2009, pp. 9-14, 34-37
19. Mićin S., *Korozione karakteristike elektrohemijskih prevlaka trojnih legura cinka*, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2015, pp. 120-123
20. K. Wikpis, Influence of Co^{2+} ions concentration in a galvanic bath on properties of electrolytic Zn-Ni-Co coatings, *Surf.Interface Anal*. 2014, 46(10-11), 746-749
21. Tomić M.V., Petrović M.M., Stanković S., Stevanović S.I., Bajat J.B., Ternary Zn-Ni-Co alloy : anomalous codeposition and corrosion stability, *J.Serb. Chem.Soc*. 2015, 80(1), 73-86.
22. Đorđević S., Maksimović M., Pavlović M., Popov K., *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1997, 49-53
23. Ramesh S. Bath, Chitharanjan Hegde A., Optimization of Bright Zn-Co-Ni Alloy Coatings and its Characterization, *Anal. Bioanal. Electrochem*. 2013, 5(5), 609–621

24. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, American Society for Testing and Materials, © STM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.
25. Fricoteaux P., Douglade J., Texture evolution of electroplated copper under various modes of convection, Effect of dissolved oxygen, *J. Mater. Sci. Letters* 2002, 21, 1485-1488
26. Kim S.H., Sohn H.J., Kom Y.W., Yim H.T., Lee H.Z., Kang T., Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt% Ni alloy, *Surf. Coat. Technol.* 2005, 199, 43
27. Ramanauskas R., Quintana P., Maldonado L., Pomés R., Canul M.A.P., Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings, *Surf. Coat. Technol.*1997, 92, 16-21
28. Mouanga M., Ricq L., Berçot P., Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath ; influence of coumarin as additive, *Surf. & Coat. Technol*. 2008, 202, 1645–1651
29. Ramesh S. Bhat, Udaya Bhat K., Chitharanjan Hegde A., Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys, *Anal. Bioanal. Electrochem*. 2011, 3(3), 302–315
30. Sriramana K.R., Brahimia S., Szpunarc J.A., Osborned J.H., Yuea S., Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings, *Electrochimica Acta* 2013, 105, 314–323
31. Hedge A.C., Venkatakrishna K., Eliaz N., Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys, *Surf.Coat.Technol*. 2010, 205(7), 2031-2041
32. Hammami O., Dhouibi L., Triki E., Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution, *Surf.Coat.Technol*. 2009, 203(19), 2863-2870
33. Magdić K., Horvat-Radošević V., Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Kem.Ind*. 2013, 62 (3-4), 81-91
34. Chandrasekar M.S., Srinivasan S., Pushpavanam M., Properties of Zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes, *J.Solid State Electrochem*. 2009, 13(5), 781-789
35. Abou-Krisha M.M., Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath, *Appl. Surf. Sci*. 2005, 252(4), 1035-1048
36. Wang D.D., Oki T., Morphology and crystal orientation of chromium thin films deposited by ion plating, J.Vac.Sci.Technol. 1990, A8(4), 3163

Praćenje i načini uklanjanja štetnih gasova koji se emituju iz objekata Beogradske kanalizacije

Monitoring and removal of harmful gases that are being issued from Belgrade sewage facilities

Nataša Lukić, Miroslava Vučković

JKP Beogradski vodovod i kanalizacija, Kneza Miloša 27, Beograd, Srbija
natasa.lukic@bvk.rs; miroslava.vuckovic@bvk.rs

Rezime

Zaštita i unapređenje životne sredine je danas jedan od najvažnijih ciljeva koji se postavljaju pred države, narode, kompanije i čoveka. Shvatajući važnost životne sredine JKP BVK je prepoznao antropogene izvore zagađenja vazduha i preduzima mere u cilju smanjenja stepena zagađenosti vazduha u urbanoj sredini. Cilj rada je da se ukaže na uticaj emisije štetnih gasova-jedinjenja u atmosferu iz akumulirane otpadne vode u objektima BKS (KCS, kanalizacioni šahtovi, PPOV). Predlažu se mere za uspešno rešavanje zaštite vazduha u cilju očuvanja vazduha kao prirodne vrednosti od opšteg interesa. Filtracijom otpadnih gasova sprečava se njihov uticaj na zdravlje ljudi i/ili životnu sredinu. Eliminiše se njihova emisija u atmosferu i smanjuje uticaj na ranjivost mikroklime grada i životne sredine. U radu je ukazana i potreba projektanata i investitora za izbor i primenu predloženih postupaka, mera i uređaja u objektima kanalizacionog sistema gde su prisutne ili se tretiraju otpadne vode (komunalne i tehnološke).

Ključne reči: *kanalizacija, komunalne otpadne vode, štetni gasovi, ozonizacija, biomasa, mehaničko – hemijski filter, životna sredina*

Abstract

The protection and improvement of the environment is one of the most important goals to be achieved by countries, nations, companies and individuals. Realizing the importance of the environment JKP BVK recognized anthropogenic sources of air pollution and about to take measures to reduce the degree of air pollution in urban areas. The goal is to highlight the impact of emissions compounds into the atmosphere from the accumulated waste water gases in facilities of BKS (KCS, sewer manholes, WWTP). Therefore we propose measures for successful resolution of air protection in order to preserve the air as natural values of general interest. Filtration of waste gases prevents their impact on human health and / or the environment. We eliminate emissions into the atmosphere and reducing the vulnerability of the microclimate of the city and the environment. The paper suggests that designers and investors should be to select and apply these methods and devices in the facilities of the sewage system, where they are present and where they are treated sanitary waste water utilities.

Key words*: sewage, municipal waste water, waste gases, ozonation, biomass, mechanical - chemical filter, environment*

1. Uvod

Za tretiranje – prečišćavanje otpadnih gasova, zakonska regulative iz oblasti zaštite životne sredine, vezano za otpadne štetne gasove i njihove granične vrednosti (GVE) data je u Uredbi o GVE iz stacionarnih izvora zagađivanja u Sl.glasnik RS br. 111/2015 prilog 2, deo VIII (Postrojenja za tretman otpadnih voda), a prema modelu Američke agencije za zaštitu životne sredine EPA-453/R-94-080 – (*air emissions models for waste and wastewater*) [3].

Uzorkovanje vazduha obuhvata pripremu, uzimanje, čuvanje i transport uzoraka do ovlašćene laboratorije, dok postupak analize uzoraka vazduha obuhvata laboratorijsko ispitivanje uzoraka vazduha, odnosno njihovu fizičko-hemijsku analizu. Rezultati merenja koncentracija zagađujućih materija upoređuju se sa propisanim standardima kvaliteta vazduha radi utvrđivanja nivoa zagađenosti vazduha. Uzorkovanje može biti pasivno i aktivno.
Princip pasivnog uzorkovanja se zasniva na "provlačenju" vazduha kroz filter, membranu, tečnost ili rastvor, ili neki drugi sorbent određeni period, pri čemu se određena materija zadržava na sorbentu, nakon čega se uzorak transportuje do laboratorije gde se vrši analiza. Kod pasivnog uzorkovanja je važno pratiti zapreminu vazduha koja je prošla kroz sorbent da bi se kasnije mogla preračunati koncentracija.
Prilikom aktivnog uzorkovanja koristi se automatski uzorkivač , koji na licu mesta uzima uzorak i meri kencentraciju polutanata. Kod ovog tipa uzorkovanja je takođe bitno izmeriti protok gasa koji je prošao kroz sorbent, da bi se mogla preračunati koncentracija. Merenja na pojedinim objektima u sistemu Beogradske kanalizacije, vršena su ovom metodom sa prikazanim rezultatima u radu [1,2].

2. Otpadni gasovi kao nus proizvod komunalnih sanitarnih voda

2.1. Sadržaj i štetna dejstva otpadnih gasova

Otpadni gasovi kao nus proizvodi prisutni su u kanalizacionim sistemima komunalnih gradskih voda.
Lokacije na kojima su prisutni su objekti sistema kanalizacione mreže (kolektori, šahtovi i revizioni silazi), objekti za distribuciju otpadnih sanitarnih voda (ulazne građevine, predcrpilišta, crpilišta, prostori el.mašinske i ostale opreme) kao i objekti postrojenja za prečišćavanje (ulazni prostori i prostori tretiranja otpadnog mulja).
Ovi otpadni gasovi neprijatnog mirisa, sadrže i štetne materije po okolinu i ljudstvo. Negativni uticaj je posebo izražen u neposrednim kontaktima zaposlenog osoblja pri intervencijama na opremi tokom eksploatacije i održavanje objekata.
Emisije gasova u zavisnosti od godišnjih doba, atmosferskih prilika, više ili manje utiču na prisutnost ovih gasova u prizemnom sloju troposfere.
Otpadni gasovi se sastoje od različitih jedinjenja, koji štetno utiču na opštu bezbednost zdravlja ljudi i okoline i u svom sastavu najčešće sadrže jedinjenja sledećih karakteristika:

- Vodonik-sulfid (H_2S) je toksičan, korozivan gas, neprijatnog mirisa (pokvarena jaja). Kada dospe u organizam, H_2S zauzima mesto na hemoglobinu umesto kiseonika, što parališe inercelularnu respiraciju. Predstavlja neurotoksin, a takođe izaziva i iritaciju sluzokože grla, nosa i očiju.
- Amonijak (NH_3) ima veoma značajan uticaj na zdravlje ljudi, pogotovo na organe, kao što su pluća, jetra i slezina. Kada dospe u krv, onemogućava transport kiseonika (kao i H_2S). To je gas neprijatnog karakterističnog mirisa kao i ostala azotova jedinjenja koja se mogu naći u vazduhu.
- Metan (CH_4), poznat i kao i gas močvara. U prirodi metan nastaje usled bezkiseoničnog raspada organskih materija. Mešavina metana sa vazduhom u razmeri 1:10 ima eksplozivno dejstvo.
- Ugljen-monoksid (CO) je veoma toksičan i zapaljiv gas. Prilikom izlaganja ovom gasu dolazi do smanjenja koncentracije kiseonika u krvi, što može dovesti do nesvestice. Takođe je jedan od gasova staklene bašte. Ugljen-dioksid (CO_2) je gas čije udisanje samo po sebi štetno po organizam.
- Merkaptani (tioalkoholi ili tioli) - su monosupstituirani derivati vodonik-sulfida. Imaju neprijatan i veoma jak miris, koji se oseća čak i kada je koncentracija u vazduhu izuzetno mala i zapaljive su supstance. Jak, napadan miris merkaptana izaziva glavobolju i gađenje. Visoka koncentracija njihovih para u vazduhu može prouzrokovati nesvesticu, osećaj hladnoće i ubrzani puls. Visoka koncentracija donosi iritaciju respiratornog trakta i u ozbiljnim slučajevima,

pulmonarni edem. Kada se zagrevaju, merkaptani se razlažu i ispuštaju jako toksična dimna isparenja sumpor-oksida.

- Amini se smatraju derivatima amonijaka i strukturno su mu slični. Gasoviti amini imaju neugodan miris sličan amonijaku, dok tečni amini mirišu poput pokvarene ribe [4].

2.2. Merenja štetnih gasova u objektima Beogradske kanalizacije

Dozvoljene granične vrednosti pojedinih štetnih materija prema EPA-453/R-94-080 su za :

- vodinik sulfid: 3 ppm
- amonijak: 30 ppm
- ugljen monoksid: 20 ppm
- ugljen dioksid: 20 ppm
- metil merkaptane: 0,5 ppm
- amine: 20 ppm

Izveštaj o merenju emisije štetnih sanitarnih gasova treba da sadrži:

1. plan, mesto i vreme merenja;
2. opis, tehničke podatke i kapacitet postrojenja, odnosno uređaja;
3. merne postupke i vrstu mernih uređaja;
4. primenjene standarde za merenje;
5. uslove rada postrojenja, odnosno uređaja, u toku merenja;
6. opis tehnološkog procesa postrojenja;
7. analizu rezultata sa ocenom u odnosu na graničnu vrednost

Na pojedinim objektima Beogradskog kanalizacionog sistema, sa prisutnim otpadnim vodama, izvršena su preliminarna merenja koncentracija štetnih otpadnih gasova, prikazanih u sledećoj tabeli:

Tabela 1. *Merene vrednosti koncentracija pojedinih štetnih gasova*

Uzorak/ Merno mesto	**Opis/objekat**	**Koncentracija V ppm***			
		H_2S	**Merkaptani**	**NH_3**	**Amini****
M1	Čukarica	3,5	0,4	7	0
M2	Mostar	20	0,8	125	0
M3	Dorćol-crpilište	42	0,4	5	0
M4	Dorćol-ulazni šaht	112	12	0	0

** informativna vrednost ** nisu vršena merenja instrumentom*

Rezultati su pokazali, da su koncentracije nekih prisutnih štetnih gasova bile iznad dozvoljenih graničnih vrednosti i kreću se i do:

1. vodinik sulfid: 112 ppm
2. amonijak 125 ppm
3. metil - merkaptani: 12 ppm

Na osnovu izvršenih analiza, evidentna je potreba prečišćavanja nastalih štetnih otpadnih gasova na svakom objektu, jer su pojedini parametri iznad graničnih vrednosti, a prema čemu se i vrši i izbor vrste ispune i postupka prečišćavanja. [5].

3. Tehnološki postupci prečišćavanja otpadnih gasova komunalnih otpadnih voda i primena u sistemu Beogradske kanalizacije

Mogući postupci koji se primenjuju u prečišćavanju otpadnih gasova komunalnih otpadnih voda su:

- propiranje otpadnih gasova ozoniranom vodom-ozonizacija

- filtracija biomasom
- mehaničko – hemijski (filter sa ispunom)

3.1. Postupak propiranja otpadnih gasova ozoniranom vodom

Prečišćavanje otpadnih gasova vrši se propiranjem – reakcijom ozonirane čiste vode na liniji primarnog i sekundarnog prečišćavanja (u procesu suprotno smernog strujanja oba fluida, otpadnog vazduha i ozonirane vode).
Otpadni vazduh iz komora crpilišta dovodi se u proces prečišćavanja ventilatorima i sistemom ventilacije. Kompletna oprema pripreme vazduha za proizvodnju ozona instalirana je na samom objektu. Sistem dovoda servisne čiste vode iz gradske mreže služi za formiranje mešavine sa proizvedenim ozonom. Ozonirana voda se cevnim sistemom i mlaznicama raspršiva – ubrizgava u procesnim posudama (predovlaživača i skrubera, sa ispunama od „Rašingovih prstena“) – pri čemu se vrši pojačana i produžena reakcija (vreme kontakta) oksidacije otpadnog vazduha. Ovako tretiran - prečišćen vazduh ispušta se u okolinu objekta.
Ceo proces prečišćavanja je u automatskom radu, sa kontrolisanom proizvodnjom ozona, mešanjem – injektiranjem istog u čistu vodu i regulacijom u funkciji količine viška ozona – parametra rezduala ozona na izlazu prečišćenog vazduha iz procesa i prati se preko lokalnog PLC – a [6].

3.2. Postupak filtracije biomasom

Prečišćavanje otpadnih gasova vrši se uduvavanjem otpadnih gasova ventilatorom u prostor duplog dna rezervoara sa bio filterskom masom, te ispuštanjem tretiranog vazduha u spoljnu sredinu.
Rezervoar Biofiltera je napunjen slojevima bio mase - drvenih komadića (seckanog listopadnog drveta) u količini od 60 % i ostatka igličaste mase.
Sva biomasa prethodno je tretirnana enzimskim preparatima. Biomasa je locirana na podeonim – nosećim mrežama sa otvorima određenih dimenzija, u kućištu bio filtera, izrađenog od materijala otpornog na agrsivno dejstvo otpadnih gasova (kiselootpornog nerđajućeg čelika) . Sva biomasa tretira se mekom i zagrejanom – toplom vodom, sistemom raspršivanja i prskajućom pumpom, sa regulacijom količine potrebne tople vode preko el.magnetnog ventila.
Upravljanje radom sistema je preko procesora, koji reguliše doziranje i zagrevanje vode, uz ugrađene merne uređaje za merenje pritiska, vlage i temperature.
Otpadni vazduh se ventilatorom, dovodi preko raspodelnog sistema u biofilterski distributivni prostor, gde se i vrši reakcija sa bio masom. Rad ventilatora sa regulacijom protoka vazduha, može se vršiti i preko frekventnog regulatora, uzimajući u obzir uštedu enrgije.
Efikasnost bio filtera je prečišćavanje preko 95 % toksičnih materija [7].

3.3. Postupak mehaničko – hemijski tretman otpadnih gasova

Prečišćavanje otpadnih gasova vrši se uduvavanjem otpadnih gasova visoko pritiisnim centrifugalnim ventilatorom u prostor procesne reakcione posude – rezervoara mehaničko – hemijskog filtera.
Mehanički filter je sastavljen iz višeslojnih ispuna, na bazi aktivnog uglja i metalnih oksida, centrifugalnog ventilatora i pratećeg elektro ormana napajanja i upravljanja, izrađenog od kiselootpornog prohrom nerđajućeg čelika ili polipropilenskih materijala visoke gustine, otpornih na agresivnu kiselu sredinu, tretiranih otpadnih gasova.
Efikasnost filterske mase je više od 98 % uklanjanja prisutnih toksičnih materija otpadnog vazduha, uz optimalne uslove eksploatacije:

- temperature otpadnog vazduha obično su u granicama od – 25 ^{o}C do + 55 ^{o}C (van ovih graničnih vrednosti, smanjuje se efikasnost same ispune)
- vlažnosti otpadnog vazduha je u granicama od 30 % do 50 %

Vreme kontakta ispune i toksičnih materija je veoma bitno i određuje se od strane proizvođača filterskog uređaja i ispune i zavisi od analize ulaznih parametara otpadnih gasova sanitarnih otpadnih voda.

4. Zaključak

Oblast otpadnih štetnih gasova, kao nus proizvod sanitarnih otpadnih voda, je kompleksna sa gledišta potrebnog monitoringa, merenja i analiza, kao i izrade baze podataka pojedinih štetnih gasova, kako bi se odredili prioriteti instalisanja odgovarajućih uređaja za uklanjanje istih.
U projektnim zadacima za projektovanje i izgradnju novih objekata, kao i rekonstrukciju postojećih, sistema Beogradske kanalizacije (za sanitarne otpadne vode), obavezno se definiše i jedan od postupaka prečišćavanja otpadnih štetnih gasova.
U planu je da u sladu sa preporukama Poglavlja br. 27 Direktivama EU vezanim za zaštitu životne stredine i zdravlja ljudi, naše preduzeće, kao društveno odgovorna organizacija, prepozna i primeni uklanjanje štetnih gasova, koji nastaju u objektima Beogradske kanalizacije.

5. Literatura :

1. Zakon o zaštiti vazduha ("Sl. glasnik RS", br. 36/2009 i 10/2013)
2. Zakon o zaštiti životne sredine ("Sl. glasnik RS", br. 135/2004, 36/2009, 36/2009 - dr. zakon, 72/2009 - dr. zakon, 43/2011 - odluka US i 14/2016)
3. US Environmental Protection Agency: Air Pollution Training Institute Virtual Classroom, http://yosemite.epa.gov/oaqps/EOGtrain.nsf/HomeFormOpenForm 2007.
4. Raković, Zagađivanje i prečišćavanje vazduha, Građevinska knjiga, 1981.
5. Vollhardt K. P., Schore N. E., Organska hemija, 2. izd., Hajdigraf, Beograd,
6. 1996Philip Hill and Carl Peterson. *Mechanics and Thermodynamics of Propulsion: Second Edition* Addison-Wesley, 1992. ISBN 0-201-14659-2
7. www.kostanj.si – pristupljeno Oktobar 2012god.

Desulfatizacija fosforne kiseline dodatkom fosfata

Desulphation of phosphoric acid with addition of phosphates

Miloš B. Rajković, Miodrag Ristić*, Dragan Tošković**, Nemanja Tošković*, Danijela Rajić**

Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet,
Univerziteta u Beogradu, Nemanjina 6, 11081 Zemun,
*Elixir Prahovo, Industrija hemijskih proizvoda, Radujevački put bb, 19330 Prahovo
**Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska,
Bosna i Hercegovina

Institute for Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture,
University of Belgrade, Nemanjina 6, 11081 Zemun
**Elixir Group, IHP Prahovo,* Industrial Chemical Products*, Radujevački put bb, 19330 Prahovo i*
***University of Serbian Sarajevo, Faculty of Technology, 76000 Zvornik, Karakaj b.b.,*
Republic of Srpska, Bosnia&Herzegovina

Izvod

U fosfornoj kiselini nalazi se oko 2% sumporne kiseline ili, u zavisnosti od gustine, preko 30 g/dm^3. Cilj rada bio je smanjenje udela sulfata do reda veličine 5, 2 i 1 g/dm^3, a takođe i da se ispita optimalno vreme da se reakcija u potpunosti završi kao i uticaj vremena mešanja rastvora.

Ispitivanje procesa desulfatizacije vršeno je pomoću $BaCO_3$ (tehničkog i p.a. stepena čistoće), a u drugom delu rada fosfatom („Togo" fosfat u laboratorijskim i sirijski fosfat u industrijskim uslovima). Kao polazni materijal korišćena je fosforna kiselina, dekolorisana i defluorisana - „zelena kiselina", finalni proizvod mokrog dela pogona TPP-a u IHP Prahovo.

Optimalno vreme reakcije ispitivano je odvijanjem procesa u toku 10, 30 i 60 min i vršena je analiza udela sulfata u uzorku. Uticaj mešanja ispitivan je na taj način što je omogućeno da se reakcija odvija tokom 10, 30 i 60 min, a zatim je emulzija ostavljena da stoji i mereno je optimalno vreme dekantacije, tj. vreme potrebno da se kiselina odvoji od taloga.

Rezultati ispitivanja pokazali su da nema drastičnih razlika u primeni $BaCO_3$, tehničkog i p.a. stepena čistoće, pod uslovom da je tehnički barijum-karbonat dovoljno čist. Optimalno vreme odigravanja reakcije je 60 min a desulfatizacija ide do 5 g/dm^3.

U slučaju primene sirovog fosfata proces desulfatizacije nije efikasan kao u slučaju rada sa $BaCO_3$, a osim toga i vreme trajanje desulfatizacije je značajno duže. Optimalni stepen desulfatizacije fosforne kiseline sirovim fosfatom iznosi 9-14 g/dm^3, u zavisnosti od koncentracije P_2O_5. Ukoliko se desulfatizacija fosfatom vrši do vrednosti manje od 9 g/dm^3, dolazi do naglog povećanja rastvornog kalcijuma što izaziva gubitke u P_2O_5 komponenti. Za rad je potrebno dodati fosfate u višku (oko 30%).

Abstract

In phosphoric acid is about 2% of sulfuric acid or, depending on the density, over 30 g/dm^3. The aim of this paper was to reduce the share of sulfate up to the order of 5, 2 and 1 g/dm^3 and also to examine the optimal time to be fully completed reaction as well as the influence of time in mixing of solution.

Examination of desulphation was done by using $BaCO_3$ (technical and analytical grade purity degree) and, after that, with phosphate ("Togo" phosphate in laboratory and syrian phosphate in industrial conditions). As a starting material is used phosphoric acid, which is discolored and defluored - green acid, the final product of wet part of drive TPP in IHP Prahovo.

The optimal time of reaction was examined during by 10, 30 and 60 minutes process developing and the analysis of sulfate share in the sample were taken. The influence of mixing is examined in such a way that it allows the reaction to develop during 10, 30 and 60 minutes and, after leaving

the emulsion to stand, the optimum time for decantation was measured, i.e. the time that acid require to separate from the precipitate/accumulation.
The test results showed that there are no drastic differences in the application of $BaCO_3$, technical and analytical grade degree of purity, provided that the technically $BaCO_3$ is pure enough. The optimal time of reaction is 60 minutes and the desulphation goes up to 5 g/dm^3.
In case of application of raw phosphate, the desulphation process is not effective as in the case of working with $BaCO_3$ and also the duration of the desulphation is significantly longer. Optimum degree of desulphation of phosphoric acid with raw phosphate is 9-14 g/dm^3, depending on the concentration of P_2O_5. If desulphation of phosphate is carried out up to a value less than 9 g/dm^3, it leads to a sudden increase of a soluble calcium, causing the losses of P_2O_5 components. For work it is necessary to add phosphates in excess (about 30%).

Uvod

Ekstrakcioni (mokri) postupak dobijanja fosforne kiseline može se prikazati sledećim reakcijama, a kojim tokom će ići proces zavisi od toga koji od izvora fosfata se koristi [1-4]:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

ili

$$CaF_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2 + 10H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow 10(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 2HF + 6H_3PO_4$$

ili

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 5(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + HF + 3H_3PO_4$$

Proces razlaganja sirovog fosfata izvodi se u reaktorima-ekstraktorima velike zapremine. Snabdeveni su mešalicom koja ostvaruje 400-600 obrtaja u minuti i cevima za odvod gasova i para. Iskorišćenje P_2O_5 je oko 95%. Radi boljeg ujednačavanja pada koncentracije P_2O_5 i H_2SO_4 u reaktoru, sirovi fosfat i sumporna kiselina postepeno se uvode a višak toplote odvodi se preko vakuum isparivača. Na ovaj način može da se koristi sirov fosfat krupnijih zrna i da se skrati vreme boravka u reaktoru [5].
Fosfatna stena je samlevena i pomešana sa razblaženom fosfornom kiselinom u mlinu. Zatim se dalje odvodi do reaktora u koji se uvodi 93% sumporna kiselina. U reaktoru se vrši zagrevanje do temperature koja iznosi od 75-80°C, 4-8h. Hladan vazduh odnosi iz reaktora nusprodukte, HF i SiF4 do absorbera u kome se prevode u H_2SiF_6 prema sledećim reakcijama:

$$4HF+SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$2HF + SiF_4 \rightarrow H_2SiF_6$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

Nastaju dva korisna nusprodukta. H_2SiF_6 se isporučuje kao 20-25% vodeni rastvor za fluorisanje vode za piće. Fluorosilikatne soli se koriste u keramici, pesticidima, kao i za zaštitu drveta. Uranijum, koji se javlja u mnogim fosfatnim stenama, može se izdvojiti iz razblažene fosforne kiseline nakon filtracije, ali ovo nije primarni izvor ove radioaktivne supstance. Postrojenja za ekstrakciju su izuzetno skupa, pa je ovaj način dobijanja opravdan samo u slučaju kada je i cena uranijuma visoka.
Neprečišćena tj. sirova fosforna kiselina može se koristiti samo za proizvodnju mineralnih đubriva. Prečišćavanje ekstrakcione fosforne kiseline obuhvata:

1. Mehaničko prečiščavanje (taloženje, filtracija, centrifugalna separacija),
2. Fizičko prečišćavanje (solvent ekstrakcija primenom organskih rastvarača kap što su n-butanol, cikloheksanol, izoamil alkohol itd.),
3. Hemijsko prečišćavanje (dodavanje reagenasa radi prevođenja primesa u taloge).

Filtracijom čvrstog gipsa, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, izdvaja se razblažena fosforna kiselina (sadržaj P_2O_5 je 28-35%). Isparavanje vode do sadržaja P_2O_5 od 54% nije obavezno.
Koncentrovanje kiseline vrši se:

1. Uparavanjem pod vakuumom uz prisilnu cirkulaciju,
2. Uparavanjem pod vakuumom sa padajućom strujom tečnosti,
3. Uparavanjem sa uronjenim cevima koje se greju vrelim gasom, ili
4. Uparavanjem atomiziranjem rastvora u gasnim strujama.

Fosforna kiselina, dobijena klasičnim mokrim postupkom, sadrži oko 2%-ne sumporne kiseline, koja mora biti uklonjena jer tokom proizvodnje natrijum-tripolifosfata ($Na_5P_3O_{10}$, TPP) ili drugih proizvoda izaziva onečišćenje sa natrijum-sulfatom.
Zbog toga je u ovom radu izvršeno ispitivanje desulfatizacije fosforne kiseline pomoću barijum-karbonata (p.a. stepena čistoće i tehničkog): ispitivanje optimalnog vremena reakcije, ispitivanje vremena dekantacije. U drugom delu rada za ispitivanje desulfatizacije fosforne kiseline korišćeno je konvencionalno sredstvo za uklanjanje sumporne kiseline iz fosforne kiseline - fosfat („Togo" fosfat u laboratorijskim uslovima i sirijski fosfat u industrijskim uslovima).

Materijal i metode rada

Kao polazni materijal korišćena je 50%-na P_2O_5, dekolorisana i defluorisana kiselina - „zelena kiselina", fosforna kiselina, finalni proizvod „mokrog dela" pogona TPP-a u IHP Prahovo [6,7].
Prvo je izvršeno ispitivanje fosfata koji je korišćen za proizvodnju fosforne kiseline, fosforna kiselina i na kraju fosforna kiselina dobijena različitim postupcima desulfatizacije.
U radu su primenjene koncenvcionalne metode ispitivanja [8-10].
Ispitivanje procesa desulfatizacije vršeno je pomoću barijum-karbonata (p.a. stepena čistoće i tehničkog) a u drugom delu konvencionalnim sredstvom za uklanjanje sumporne kiseline - fosfatom („Togo" fosfatom u laboratorijskim uslovima i sirijskim fosfatom u industrijskim) [5].
Ispitivanje stepena efikasnosti procesa desulfatizacije vršeno je na bazi teorijskim putem izračunatog sadržaja sulfata u kiselini. U fosfornoj kiselini se nalazi oko 2% sumporne kiseline (u zavisnosti od gustine to iznosi preko 30 g/dm^3), a zadatak je bio smanjenje sadržaja sulfata do reda veličičine 5, 2 i 1 g/dm^3. Takođe, zadatak je bio da se ispita optimalno vreme reakcije, tj. vreme potrebno da se reakcija u potpunosti završi, kao i uticaj vremena mešanja rastvora [6].
Optimalno vreme reakcije ispitivano je odvijanjem procesa u toku 10, 30 i 60 min, vršena je analiza sadržaja sulfata u uzorku. Uticaj mešanja ispitivan je na taj način što je omogućeno da se reakcija odvija tokom 10, 30 i 60 min, a zatim je emulzija ostavljena da stoji i mereno je optimalno vreme dekantacije, tj. vreme potrebno da se kiselina odvoji od taloga.

Rezultati i diskusija

Ispitivanje procesa desulfatizacije dodatkom $BaCO_3$ p.a.

Ispitivanje optimalnog vremena reakcije

Dodatkom barijum-karbonata rastvoru fosforne kiseline prisutna slobodna sumporna kiselina reaguje po sledećoj stehiometrijskoj jednačini:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_{4\,(s)}$$

Karakteristika ove reakcije je da barijum-karbonat reaguje u tačno stehiometrijskim količinama što se može objasniti stvaranjem teško rastvornog barijum-sulfata.
Optimalno vreme reakcije ispitivano je dodatkom proračunate količine $BaCO_3$ p.a. (69,62, 75,63 i 77,64 g za desulfatizaciju do reda veličine sumporne kiseline do 5, 2 i 1 g/dm^3, respektivno) u kiselinu koja je ispitivana posle odstojavanja od 2 dana. Emulzija je mešana 10 minu, jedan deo profiltriran i uzet za analizu, a ostatak ponovo mešan. Procedura je poniovljena i posle 30 i 60 min. Temperatura je sve vreme održavana na 50°C.

Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati ispitivanja vremena desulfatizacije fosforne kiseline dodatkom $BaCO_3$ *p.a.*

Sadržaj H_2SO_4 u polaznoj kiselini, g/dm^3	Vreme trajanja reakcije, min	Sadržaj H_2SO_4 u dobijenoj kiselini posle dodatka $BaCO_3$ p.a.					
		desulfatizacija do 5 g/dm^3 H_2SO_4		desulfatizacija do 2 g/dm^3 H_2SO_4		desulfatizacija do 1 g/dm^3 H_2SO_4	
		69,62 g		75,63 g		77,64 g	
		%	g/dm^3	%	g/dm^3	%	g/dm^3
39,78	10	0,177	2,444	0,0554	0,793	0,0019	0,027
39,78	30	0,168	2,319	0,0460	0,658	0,0080	0,114
39,78	60	0,163	2,250	0,0424	0,607	0,0128	0,183

Evidentno je da faktor vremena reakcije nema neki značajan uticaj na kvalitet koncentrovane fosforne kiseline (kada je u pitanju sadržaj sulfata, razlika je zanemarljiva), a takođe se ni grejanjem sadržaj sulfata neznatno menja (efekat je uočljiv tek formiranjem odnosa P_2O_5/SO_4).
Što se tiče efekta desulfatizacije, potvrđeno je da $BaCO_3$ reaguje stehiometrijski, sa sumpornom kiselinom, međutim, očigledno je da je količina sulfata u ostatku daleko manja od očekivane vrednosti, što je diskutabilan podatak.

Ispitivanje vremena dekantacije

Vreme dekantacije ispitivano je tako što je dodavana proračunata količina $BaCO_3$ p.a., emulzija mešana 10, 30 i 60 min, a po završenom procesu prebačena u menzuru i ostavljena sa stoji. Praćeno je izdvajanje taloga u funkciji vremena i konstruisan dijagram nivo-vreme.
Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 2, a grafički na slikama 1, 2 i 3.

Tabela 2. Rezultati ispitivanja desulfatisane fosforne kiseline dodatkom $BaCO_3$ *p.a.*

Komponenta	Početna kiselina	Desulfatizacija do 5 g/dm^3		Desulfatizacija do 2 g/dm^3		Desulfatizacija do 1 g/dm^3	
		30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
d_{20} g/cm^3	1,4312	1,4441	1,4564	1,4554	1,4614	1,4691	1,4901
P_2O_5 g/dm^3 %	537,42 37,55	569,62 39,80	602,62 42,10	594,24 41,52	604,26 42,22	612,13 42,77	622,43 43,49
SO_4 g/dm^3 %	39,78 2,78	1,88 0,13	2,33 0,16	0,044 0,641	0,033 0,428	0,411 0,028	1,409 0,100
CaO %,	0,04	0,0014	0,0014	0,0021	0,0042	0,0014	0,0027
P_2O_5/SO4	7,40	0,32	0,38	0,106	0,078	0,065	0,229

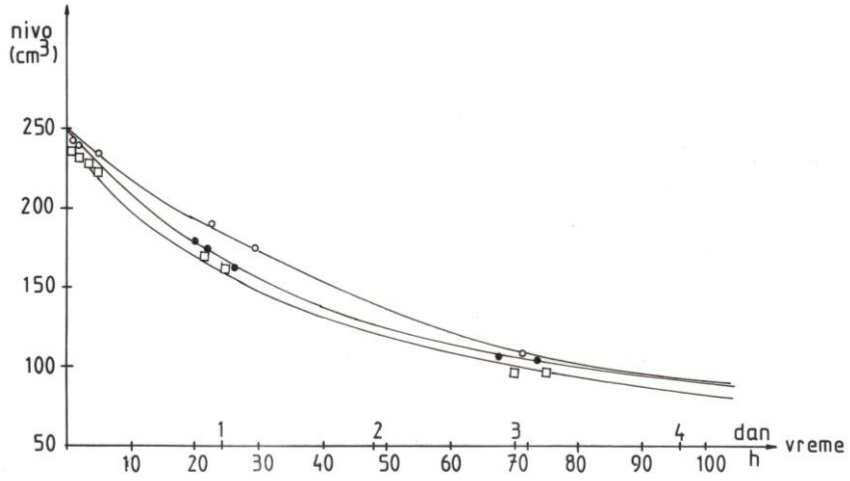
Za sve vrste procesa generalni zaključak je sledeći:

- proces dekantacije je jako spor, tako da za eventualnu primenu u pogonskim uslovima komercijalno je bez efekata;
- izdvojena kiselina je jako čista i fizički se dobro odvaja od taloga;
- Fenomen dekantacije je najbolje izražen kod najmanje dodate količine $BaCO_3$ (desulfatizacija do 5 g/dm^3), ali je veoma problematičan ukoliko se radi o većim količinama $BaCO_3$.

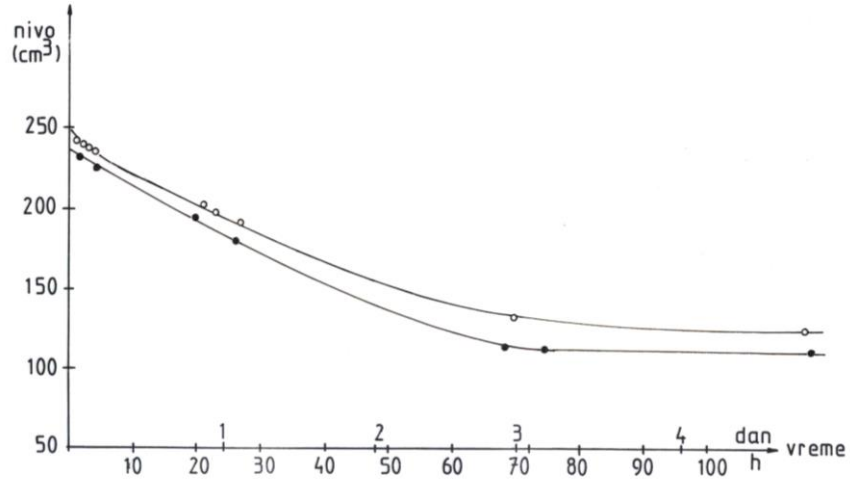
U poređenju sa polaznom kiselinom ispoljeni fenomeni mogu se prodiskutovati na sledeći način:

- u poređenju sa vrednostima dobijenim trenutnim prekidanjem procea, vrednosti su prilično podudarne i može se reći da faktor vremena ne utiče na kvalitet kiseline;
- potvrđeno je očekivanje da se umesto očekivanih 5 g/dm^3 eksperimentalno nalazi 2,5 g/dm^3 i da uopšte ne predstavlja odstupanje od pravih procesa. Nizak sadržaj kalcijuma (kao CaO 0,0014 naspram 0,04% u polaznoj kiselini) ukazuje da reaguje sa sulfatima i da se u talogu, osim $BaSO_4$, nalaze i znatne količine $CaSO_4$, koji ruše stehiometriju i rapidno smanjuju sulfate u kiselini. Međutim, pošto se sadržaj magnezijuma takođe ne može zanemariti, mora se uračunati i njegov efekat na smanjivanje sadržaja sulfata, tako da je beli talog jako složenog sastava;

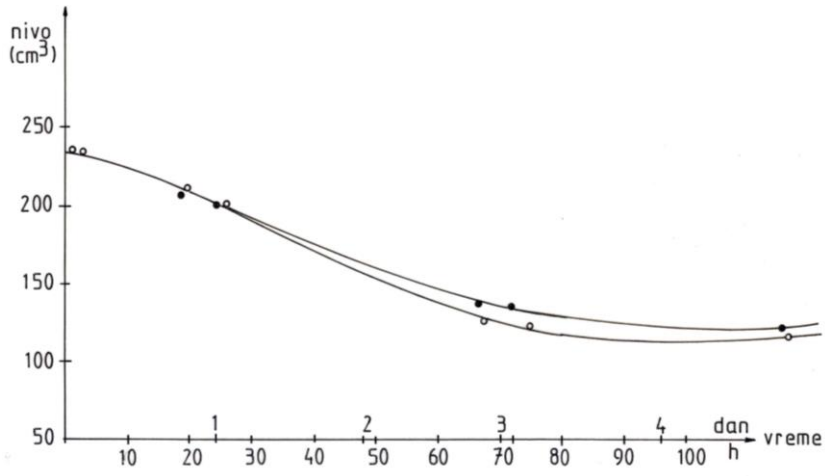
- da bi se dobila kiselina potrebnog sadržaja sulfata, neophodno je dodati upola manju količinu stehiometrijski proračunate količine $BaCO_3$:



Slika 1. Ispitivanje vremena dekantacije za proces desulfatizacije do 5 mg/dm^3 *sa* $BaCO_3$ *p.a. Vreme reakcije:* ○ - 10 *min,* □ - 30 *min,* ●- 60 *min*



Slika 2. Ispitivanje vremena dekantacije za proces desulfatizacije do 2 mg/dm^3 *sa* $BaCO_3$ *p.a. Vreme reakcije:* ○ - *30 min,* ●- *60 min*



Slika 3. Ispitivanje vremena dekantacije za proces desulfatizacije do 1 mg/dm^3 *sa* $BaCO_3$ *p.a. Vreme reakcije:* ●- 60 *min,* ○ - 30 *min*

Ispitivanje procesa desulfatizacije dodatkom tehničkog $BaCO_3$

Ispitivanje optimalnog vremena reakcije

Ispitivanja su ponovljena na isti način kao i u slučaju primene $BaCO_3$ p.a.
Mora se napomenuti da je sadržaj vlage u *tehničkom* $BaCO_3$ viši nego u $BaCO_3$ p.a., a takođe se dodatkom fosforne kiseline (zagrejane do 50°C) osetio jak miris H_2S, što ukazuje na prisustvo sulfida kao nečistoće u *tehničkom* $BaCO_3$.
Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja desulfatisane fosforne kiseline dodatkom tehničkog $BaCO_3$

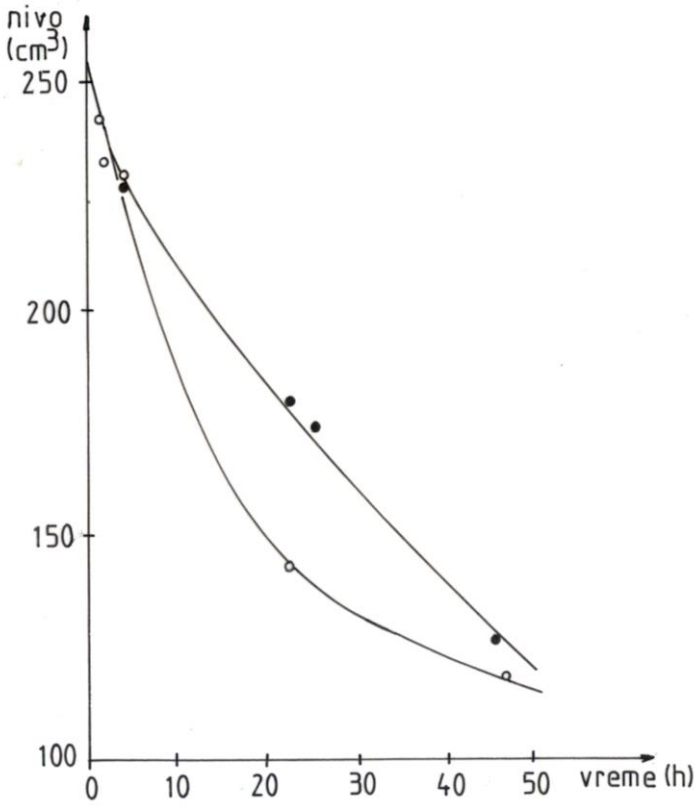
komponenta	početna kiselina	desulfatizacija do 5 g/dm^3		desulfatizacija do 2 g/dm^3		desulfatizacija do 1 g/dm^3	
		30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
d_{20} g/cm^3	1,4312	1,441	1,440	-	-	-	-
P_2O_5 g/dm^3 %	537,42 37,55	549,88 38,16	568,51 39,48	560,30 38,91	5666,64 39,35	555,98 38,91	569,23 39,53
SO_4 g/dm^3 %	39,78 2,78	3,31 0,23	1,44 0,10	0,046 0, 461	-	-	-
CaO %,	0,04	0,014	0,014	0,020	0,019	-	0,025
P_2O_5/SO4	7,40	0,60	0,25	0,08	-	-	-

Za sve vrste procesa generalni zaključak je sledeći:

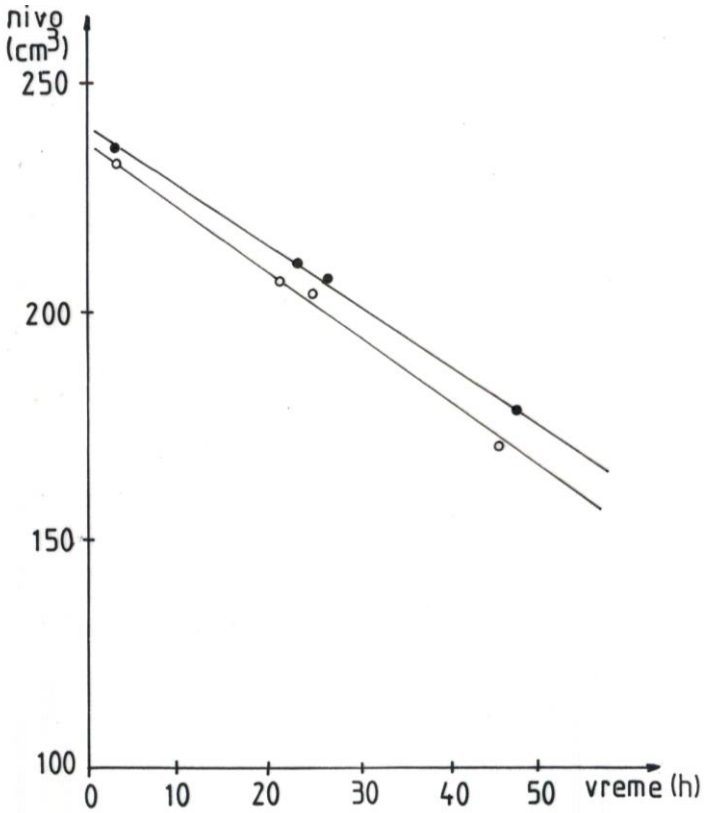
- drastične razlike u ponašanju ne postoji, odnosno *tehnički* $BaCO_3$ pokazuje isti fenomen kao i $BaCO_3$ p.a., tj. desulfatizacija je veoma uspešna, ali je ostatak sulfata ispod očekivanog, stehiometrijskog podatka. Kao i pri radu sa $BaCO_3$ p.a., kalcijum reaguje sa sulfatima i pospešuje proces, što je evidentno iz podataka o % CaO.
- reakcija je bliža završetku u slučaju vremena odigravanja reakcije od 60 min, a da se posle 30 min reakcija ne ustaljuje, odnosno svi fenomeni koji prate proces nisu ispoljeni;
- kao i u slučaju rada sa $BaCO_3$ p.a., može se razmatrati samo desulfatizacija do 5 g/dm^3, jer se ispod ove granice, usled velikog viška $BaCO_3$ proces ne može kontrolisati i rezultati predstavljaju odraz različitih fenomena, pri čemu je stehiometrijska reakcija na izvestan način potisnuta u drugi plan.

Ispitivanje vremena dekantacije

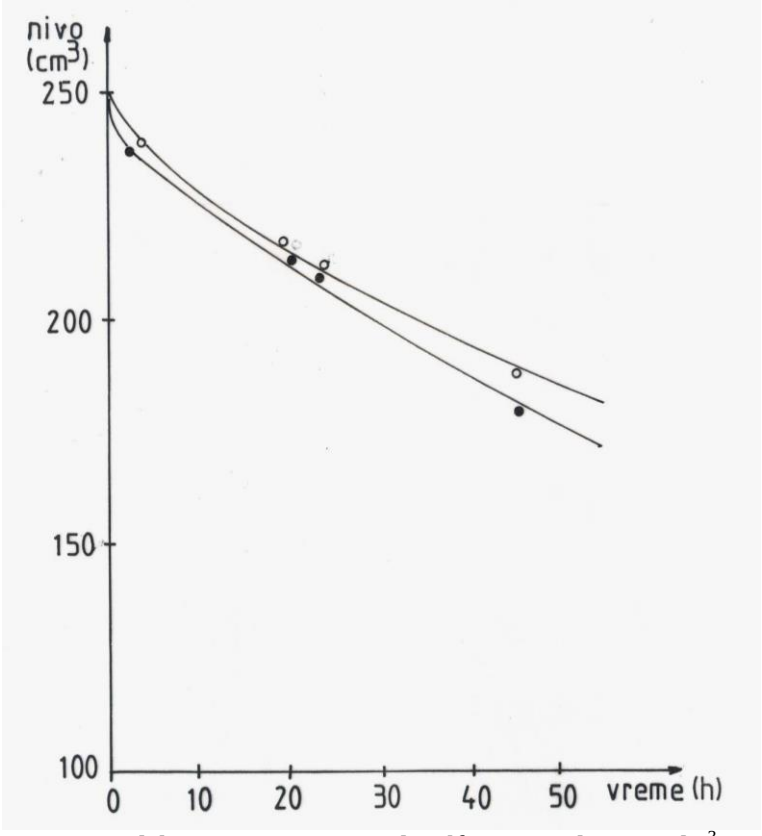
Vreme dekantacije je značajan faktor kada je u pitanju rad sa *tehničkim* $BaCO_3$. rezultati analiziranja dekantovane kiseline prikazne su tabeli 3, a grafički na slikama 4, 5 i 6.
Može se zapaziti da je proces dekantacije brži u poređenju dekantacije kiseline sa $BaCO_3$ p.a. i da je kiselina dobro dekantovana od taloga. Međutim, zaključci donešeni prilikom rada sa $BaCO_3$ p.a. važe i u ovom slučaju jer velika količina taloga se ne može prenebregnuti, a takođe ni konsekvence zbog rada sa tehničkim materijalom (supstancama).



Slika 4. Ispitivanje vremena dekantacije za proces desulfatizacije do 5 mg/dm^3 sa *tehničkim* $BaCO_3$. *Vreme reakcije:* ●- 60 *min*, ○ - 30 *min*



Slika 5. Ispitivanje vremena dekantacije za proces desulfatizacije do 2 *mg/dm^3 sa tehničkim* $BaCO_3$. *Vreme reakcije:* ●- 60 *min*, ○ - 30 *min*



Slika 6. Ispitivanje vremena dekantacije za proces desulfatizacije do 1 *mg/dm*^{3} *sa tehničkim* $BaCO_3$.
Vreme reakcije: ●- 60 *min,* ○ - 30 *min*

Ispitivanje procesa desulfatizacije dodatkom sirovog fosfata

Dodavanjem fosfata u fosfornu kiselinu odigrava se sledeća reakcija [11,12]:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Prisutni sulfati reaguju sa *primarnim* kalcijum-fosfatom (kalcijum-dihidrogenfosfatom) i nastaje gips:

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 6H_2O = 3CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)} + 6H_3PO_4$$

Postupkom desulfatizacije sa *fosfatom* fosforna kiselina se može desulfatizovati do vrednosti za sulfate 0,72%, pri čemu ova koncentracija sulfatnog jona potiče od rastvornog gipsa [13]. Sa smanjenjem koncentracije sulfata raste koncentracija kalcijuma.

Dodavanjem *fosfata* raste koncentracija rastvornog kalcijuma koji nadalje egzistira kao Ca^{2+}-jon u ravnoteži sa $H_2PO_4^-$-jonom. Količina fosfata koji se dodaje za desulfatizaciju fosforne kiseline uvek je veća od stehiometrijski potrebnih količina u odnosu na limitirajući reaktant – sumpornu kiselinu. Fosfat se dodaje u višku da bi se povećao stepen konverzije, tj. da bi se izvršila potpuna desulfatizacija slobodne sumporne kiseline u određenom vremenu reakcije.

Za ispitivanje je korišćen „Togo" fosfat, kvaliteta prikazanog u tabeli 4.

Pre ispitivanja, kiselina je filtracijom odvojena od zaostalog fosfata. Kvalitet fosforne kiseline koja je upotrebljena za desulfatizaciju prikazan je u tabeli 5.

Desulfatizacija je izvršena do ostatka sumporne kiseline do 10, 20 i 25 g/dm^3, sa „Togo" fosfatom. Masa fosfata koja je potrebna za desulfatizaciju fosforne kiseline do željenog stepena izračunata je na osnovu stehiometrije reakcija (1) i (2), pri čemu je dodat višak fosfata radi povećavanja efikasnosti procesa:

Tabela 4. Kvalitet „Togo" fosfata korišćenog za desulfatizaciju fosforne kiseline

Sastojak	mas. %
$Ca_3(PO_4)_2$ na suvo P_2O_5	76,61 35,06
$Ca_3(PO_4)_2$ na vlažno P_2O_5	78,34 35,85
Fe_2O_3	1,03
Al_2O_3	0,98
CaO	52,90
MgO	1,61
SiO_2	3,75
F	4,68
Cl	0,041
K_2O	0,42
H_2O	2,21
gubitak na 600°C na 800°C	 0,94 1,15
ukupni organski ugljenik	0,12
CO_2	1,71

Tabela 5. Kvalitet fosforne kiseline koja je upotrebljena u radu

Komponenta	Vrednost
gustina (20°C)	1,409 g/cm^3
P_2O_5	35,73%
P_2O_5	503,44 g/dm^3
H_2SO_4	2,59%
H_2SO_4	36,49 g/dm^3
CaO	0,047%

Polazna masa H_2SO_4, g/dm^3	Potrebna masa H_2SO_4, g/dm^3	Proračunata masa fosfata, u g	Dodata masa fosfata, u g
36,49	10	36,46	52
36,49	20	22,69	40
36,49	25	15,81	32

Ispitivanja su izvršena sledećim uslovima: temperatura reakcije 50°C, vreme reakcije 2h, fosfat pripremljen na situ 0,400 mm. Vreme dekantacije nije mereno usled male mase dodatog fosfata a i usled činjenice da je vreme dekantacije veoma brzo, a i reakcija nije burna, kao u slučaju rada sa $BaCO_3$.

Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 6. Generalni zaključak ispitivanja je sledeći:

- proračunata količina fosfata (sa 30% viška) dodata je u fosfornu kiselinu i pod navedenim uslovima izvršena je desulfatizacija do 10, 20 i 25 g/dm^3, respektivno;
- proces nije efikasan kao u slučaju rada sa $BaCO_3$, a osim toga vreme trajanja desulfatizacije je značajno duže;
- pun efekat desulfatizacije nije postignut jer je u svim slučajevima ostao višak sulfata u kiselini (15,3, 22,55 i 30,28% za desulfatizaciju od 10, 20 i 25 g/dm^3, respektivno). Prema tome, očigledno je da treba ići sa dodavanjem fosfata u količini preko 50% od stehiometrijski proračunate;

- sadržaj kalcijuma je povećan (kao CaO od početnih 0,047 na dobijenih 0,15%) usled unošenja kalcijuma kao $Ca_3(PO_4)_2$.
- porast % P_2O_5 je samo usled uparavanja suspenzije i ta vrednost varira oko 42%.

Tabela 6. Rezultati ispitivanja procesa desulfatizacije fosforne kiseline dodatkom „Togo" fosfata

Komponenta	početna kiselina	desulfatizacija do 10 g/dm^3	desulfatizacija do 20 g/dm^3	desulfatizacija do 25 g/dm^3
d_{20}, u g/cm^3	1,409	1,4418	1,4678	1,4874
P_2O_5 g/dm^3 %	 503,43 35,73	 582,63 40,41	 607,08 41,36	 636,16 42,77
SO_4 g/dm^3 %	 36,49 2,59	 11,53 0,80	 24,51 1,67	 32,57 2,19
CaO, u %	0,047	0,15	0,10	0,12
P_2O_5/SO_4	7,25	1,98	4,04	5,12

Ispitivanje procesa desulfatizacije fosforne kiseline sirovim fosfatom na industrijskom nivou

Za ispitivanje je korišćen „Sirijski" fosfat, kvaliteta prikazanog u tabeli 7.

Pre ispitivanja, kiselina je filtracijom odvojena od zaostalog fosfata. Kvalitet fosforne kiseline koja je upotrebljena za desulfatizaciju prikazan je u tabeli 8.

Tabela 7. „Sirijski" fosfat korišćen za desulfatizaciju fosforne kiseline na industrijskom nivou

Sastojak	mas. %
$Ca_3(PO_4)_2$	66,2, 62,9
$P_2O_{5\ vlažni}$	28,81
$P_2O_{5\ suv}$	30,32
CaO	45,27
MgO	0,60
Na_2O	0,14
K_2O	0,03
Fe_2O_3	0,25
Al_2O_3	1,01
R_2O_3	1,26
SiO_2	8,52
SO_2	0,16
Cl	0,07
F	3,34
H_2O	5,37
gubitak žarenja na: 600° 800°C	 0,48 5,37
ppm Cr	174,40
ppm Cd	7,80
ppm As	3,30

Tabela 7. „Sirijski" fosfat korišćen za desulfatizaciju fosforne kiseline (nastavak)

Granulometrijski sastav fosfata	
mm	%
1,000	2,70
0,630	2,10
0,500	1,50
0,400	3,60
0,250	12,90
0,120	33,40
0,063	20,10
< 0,063	23,70

Tabela 8. Kvalitet ispitivane fosforne 30% i 50% P_2O_5 kiseline

Komponenta	Vrednost	
	30% P_2O_5	50% P_2O_5
gustina (20°C)	1,3135 g/cm^3	1,6076 g/cm^3
P_2O_5	27,85%	49,75%
P_2O_5	365,85 g/dm^3	799,78 g/dm^3
CaO	2,3%	1,7%
MgO	0,56%	1,26%
Na_2O	0,01%	0,018%
K_2O	0,02%	0,055%
Fe_2O_3	0,22%	0,43%
Al_2O_3	0,51%	0,65%
R_2O_3	0,73%	1,08%
H_2SO_4	17,37 g/dm^3	35,62 g/dm^3
čvrsta masa	7,47 g/dm^3	18,84 g/dm^3
Cl	0,07%	0,02%
F	2,29%	0,88%
Cr	124,5 ppm	248,6 ppm
Cd	6,6 ppm	12,9 ppm
As	4,6 ppm	7,5 ppm

Rezultati ispitivanja desulfatizacije fosforne kiseline sirovim fosfatom na industrijskom nivou

Za ispitivanje korišćena je dekolorisana i defluorisana fosforna kiselina, finalni proizvod „mokrog dela" pogona TPP-a u IHP Prahovo, koncentracije 27,58% P_2O_5, 23,53 g/dm^3 ili 2,3% H_2SO_4. Sirijski fosfat prosejan je na situ 0,100 mm.

Uzeto je 5 uzoraka po 200 g fosforne kiseline i u svaki uzorak je dodavan prosejani fosfat sa 5% (5,7 g), 10% (5,96 g), 15% (6,24 g), 20% (6,5 g) i 50% (8,54 g) u višku u odnosu na stehiometriju.

Vreme trajanja	5%	10%	15%	20%	50%
2h	5,76	5,53	5,34	3,93	3,26
4h	6,53	4,90	4,98	4,97	2,94
7h	5,43	4,92	4,24	3,77	2,29

Uzorci u kojima je dodat fosfat u višku sa 20% i 50% (nakon 7h) dalje su tretirani sa barijum-karbonatom.

	20%	50%
Zapremina uzorka	38 cm^3	47 cm^3
Gustina	1,3524 g/cm^3	1,37088 g/cm^3
Masa	51,39 g	64,43 g
Maseni udeo sumporne kiseline	0,279	0,167
Masa sumporne kiseline	0,14 g	0,1076 g
Količina sumporne kiseline	0,0146 mol	0,0011 mol
Potrebna masa $BaCO_3$	0,298 g	0,22 g

Rezultati dobijeni iz kiseline koja je tretirana sa 20% fosfata u višku je 135 ppm, a iz kiseline koja je tretirana sa 50% fosfata u višku je 152 ppm sumporne kiseline.

Zaključak

Opšti zaključak ispitivanja procesa desulfatizacije dodatkom fosfata je sledeći:

- Proces desulfatizacije fosforne kiseline nije efikasan kao u slučaju rada sa $BaCO_3$, a osim toga vreme trajanja desulfatizacije je značajno duže;
- Optimalni stepen desulfatizacije fosforne kiseline sirovim fosfatom iznosi 9-14 g/dm^3 SO_4 u zavisnosti od koncntracije P_2O_5. Ukoliko se desulfatizacija fosfatom vrši do vrednosti manje od 9 g/dm^3, dolazi do naglog povećanja rastvornog kalcijuma, što izaziva povećane gubitke u P_2O_5 komponenti;
- Za rad je potrebno dodati fosfate u višku (preko 30%);
- Sadržaj kalcijuma se ovim postupkom povećava, pa je potrebno obratiti pažnju i na taj fenomen;
- Količina taloga nije kritična, kao u slučaju rada sa $BaCO_3$;
- Porast % P_2O_5 je samo usled uparavanja suspenzije i ta vrednost varira oko 42%.

Literatura

1. Slack, A.V., Dekker, M, *Phosphoric Acid*, P.1, New York, 1968, p. 562.
2. Slack, A.V., *Phosphoric Acid*, P.2, M.Dekker Inc, New York, 1968, p. 766.
3. Muzakami, K., Noris, S., *Phosphoric Acid*, New York, 1968, p. 287.
4. Phosphoric Acid Process Proven for Lavage Capacity Plants, Chemical Engineering, 1982, No.18, pp. 66-72.
5. Яхонтова, Л., Петропавловский, И.А., Кармытов, В.Ф., Спиридонова, И.А., *Кислотные методы переработки фосфатного сырья*, Химия , Москва, 1988, с.287.
6. Rajković, M.B., Prilog ispitivanju procesa desulfatizacije fosforne kiseline različitim metodama, XXXVII savetovanje Srpskog hemijskog društva sa međunarodnim učešćem, Novi Sad, 01.-02. juni 1995.god., Izvodi radova, s. 28.
7. Rajković, M.B., Ban, P., Ispitivanje procesa desulfatizacije 50% P_2O_5 fosforne kiseline prethodno prečišćene u pogonu TPP-a, IHP Prahovo, 1983, s.16.
8. Institut za standardizaciju Srbije (ISS), Ispitivanje tehničke fosforne kiseline - Određivanje sadržaja fosforne kiseline (kao P_2O_5), metoda SRPS H.BB.066: 1968.
9. Institut za standardizaciju Srbije (ISS), Ispitivanje tehničke fosforne kiseline - Određivanje sadržaja sulfata, metoda SRPS H.BB.067: 1968.
10. Metode određivanja mineralnih đubriva, fosforne kiseline i njihovih sirovina, IHP Prahovo, 1977, s. 119.
11. Rajković, M.B., Ćirić, I., *Hemija elemenata*, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 1999, s. 447.
12. Rajković, M.B., Simović, D., Vladisavljević, G.T., Experiences in the Chemical Gypsum - Phosphogypsum Preparation From the Triad "Synthesis-Structure-Properties" Viewpoint, in the Book: *Advanced Science and Technology of Sintering*, B.D.Stojanović, V.V.Skorokohd, M.V.Nikolic (Eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, pp. 323-328.
13. Rajkovic, M.B., Vladisavlevic, G.T., Ciric, I.S., Purification of Phosphoric Acid to Remove Admixtures of Sulfuric Acid, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **70**(11), 1997, pp. 1805-1808.

Tribocorrosion - corrosion in the presence of mechanical loading

Fatima Zivic, Nenad Grujovic, Varun Sharma, Luka Bukvic

Faculty of Engineering, University of Kragujevac
zivic@kg.ac.rs; gruja@kg.ac.rs; varun.eu@gmail.com; bukvic992@gmail.com

Abstract
Tribocorrosion deals with synergies between wear mechanisms and corrosion process during the contact of two materials in relative motion within any type of corrosion activating environment. Especially important are studies of contacts on nano and micro-scale under the influence of very low loads, as well as the influence of micro and nanoparticles present within a contact zone. Established wear mechanisms on macro scale mainly assume the influence of the largest contributing ones (abrasive and adhesive), as well as fretting or fatigue wear and corrosive wear has been often neglected. Wear and friction coefficient at different scales showed that synergies between chemical processes within the contact zone and tribological influences are of the utmost importance in specific study cases, such as medical implants in acid body fluids. Standardisation in tribocorrosion is still lacking and a few proposed approaches are presented in this paper. Some examples of dramatic influences of otherwise inert particles on the wear rates of generally corrosion-resistant medical steel are presented. Microscopy observation showed that stress corrosion and fatigue cracking are often present, resulting from the joint effect of mechanical stresses and chemical reactions. Such surface failures usually lead to complete element failure usually unnoticed prior to complete breakage.

Keywords*: Tribocorrosion, stress, wear, stress corrosion cracking - SCC*

1. Introduction

Wear of machine elements represents one of the most significant causes of device failure in industry. Very often, presence of corrosive environment is unavoidable, in the contact zone of two surfaces. Corrosion process is of the utmost importance also in case of biomedical implants, especially those made of metals, such as Ti alloys, or medical stainless steel, considering the fact that acid human fluids within a body always comprise elements that provoke corrosion in the long run. These metals are designed in such way to minimize or eliminate corrosion. However, whenever two surfaces come into contact with each other, within corrosion enhancing environment, simultaneous acting of corrosion and wear occurs, leading to the complex processes under the term tribocorrosion. Tribocorrosion is especially important on micro and nanoscale contacts.

For many years, tribology, as the science related to contact problems, friction and wear did not encounter synergetic effects of corrosion, even in lubricated contacts. On the other hand, corrosion has been mainly studied from the chemical, electrochemical and material aspects, without taking into account mechanical properties related to the contact under loading. Tribocorrosion mechanisms were introduced as a concept in 1990s [1]. Tribocorrosion is related to investigations of contact between two surfaces in relative motion to each other in corrosive environment, considering synergetic effects of friction, wear and chemical and electrochemical processes. Tribocorrosion comprises complex interactions between numerous influential parameters, such as: materials, coating, lubricant/environment, contact area, geometry, stress, surface Roughness, sliding speed (rotational speed), sliding mode (unidirectional, reciprocating, multi-directional), duty cycle (continuous contact, intermittent contact), environment, temperature, humidity, atmosphere (air, vacuum, gases, etc.). Significant efforts has been devoted to the influence of particles within contact environment, whether they originate from the tribological contact or some externally introduced particles to the contact zone [2]. Often neglected influence of micro- or nanoparticles on the development of contact, may result in irreversible changes of the surface, even to the point of

radically changing the material compositions within the thin surface layers and completely changing wear levels of the element (e.g. significantly increasing it) in comparison with the contact without present particles. This paper presents some insights into the tribocorrosion mechanisms, tribology related issues and some related phenomena, such as stress corrosion cracking.

2. Tribocorrosion mechanisms

Wear mechanism

There are several established wear mechanisms: adhesive wear, abrasive wear, surface fatigue, fretting wear, erosive wear, corrosion and oxidation wear [3-5]. Contribution of abrasive and adhesive wear together by far represents the largest part of all evaluated damages caused by wear. Abrasive wear is usually characterized by deep grooves and scratches, resulting from interactions of sharp asperities of one surface onto the other in contact, during which complex processes occur, and usually wear debris is formed as the third body within the contact zone. Schematic view of the flat surfaces contact, enlarged to a micro-level, is given in Fig. 1. When hard rough asperities slides across a softer surface, it produces detachment of asperities peaks of softer material, but it can produce plastic deformation as well [3, 4].

Adhesive wear is based on adhesive processes between surface zones aligned closely to each other, such as circled parts in Fig. 1, very often between two types of materials with similar mechanical properties (hardness, elastic modulus). Wear debris (denoted by colored circles on the right image in Fig. 1) is formed during the contact process further contributing to wearing of surfaces, in several possible ways: additional abrasion, smearing over one or both surfaces in contact, oxide and/or thin film forming, chemical reactions with environment, ejection from the contact zone, etc. Very complex interactions are provoked by the wear debris, especially important on the micro- and nano-scale. Fatigue wear occurs over longer time very often followed by initiation and development of cracks and fractures in the surface or subsurface layers, even to the point of complete failure of the element. Fretting wear is related to oscillatory motion with small displacement (e.g. micron – low amplitude) and usually results in microwelding of asperities and localized damage in a form of shallow surface cracks. Especially bearings are prone to failure due to fretting wear. Corrosion wear, very often called oxidation wear is based on the development of chemical reactions between different elements in contact during the motion of closely aligned surfaces [6-9].

As shown in Fig. 1, contact of two flat surfaces is always realised over surface asperities, meaning that the real contact surface is completely different than the contact surface of each body, as observed on the macro level. All the wear and friction related processes are based on the real contact area over asperities, which is significantly smaller than total surface area. Different processes can occur during the contact, depending on the influential parameters of the whole tribo-system, such as plastic deformation, cutting, shearing, detachment of particles or larger surface layers, formation of wear debris, chemical reactions, cracks, etc. Environment in which the contact is realised has additional complex influence. For example, fluids or gas containing particles will introduce these particles into the contact zone, with additional influences on several aspects. Accordingly, erosive wear can occur, under the influence of particles impact on surfaces during motion [5]. Different factors can influence rate of erosive wear, primarily related to the properties of the particles, such as shape, hardness, impact velocity, whereas impingement angles are very important.

Wear and wear related phenomena can be investigated on different scales, as shown in Table 1. Contact interactions on nano and micro scale comprise tribochemical interactions, because chemical processes at this level are of the utmost importance. Corrosive wear, otherwise usually neglected on the macro level, due to its very small contributions in comparison with abrasive or adhesive wear rates, on the nano- and micro scales becomes perhaps dominant mechanism. Whilst the methodology for wear testing is rather standardized, methodology approaches for investigation of tribocorrosion is still under development.

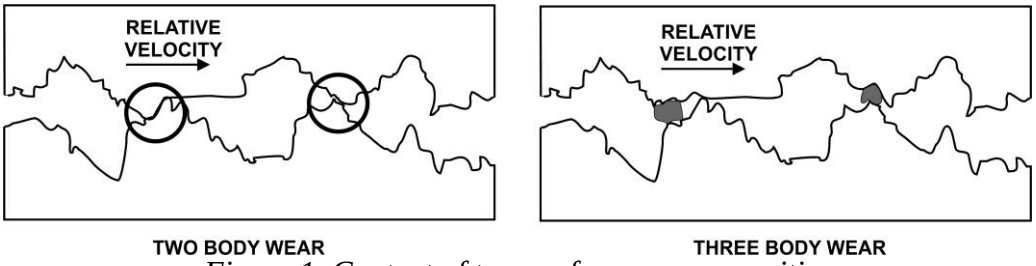


Figure 1. Contact of two surfaces over asperities
(left: circled contact zones; right: formed wear debris, or third body)

Table 1. Wear at different scales

Level of observation	Subject of study	
Nano scale	Atomic interactions	AFM, SPM, simulations
	Molecular interactions	tribochemistry
Micro scale	phase transformations, surface hardening, dislocations, cracks, plasticity, SEM, TEM, XRD	
Macro scale	wear debris, scratches, tribofilms and oxide films	

Dynamic Friction Coefficient

Dynamic friction coefficient is the vital parameter of the system that indicates every system changes, with well established measurement techniques by using different contact geometries at tribometers, from macro scale down to a nano-scale (nanotribometer). Friction coefficient monitored at nano scale, reflects almost all changes of the system behaviour, thus indicating initiation of different phenomena (e.g. coating failure phases). Dynamic friction coefficient signal obtained by nanotribometer is given in Fig. 2.

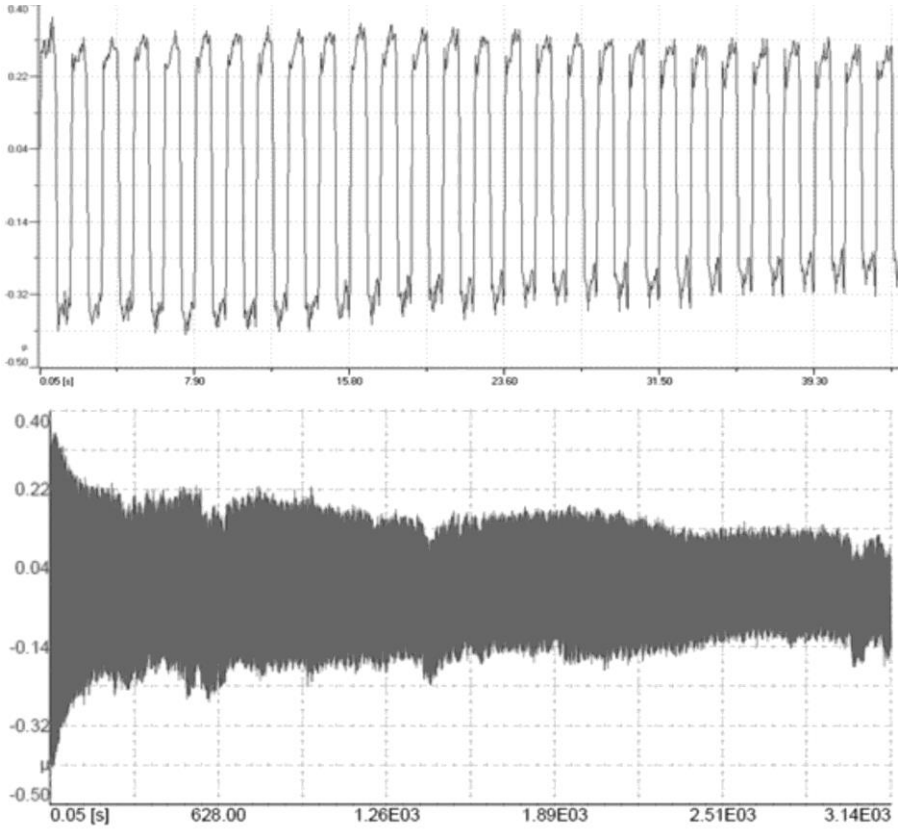


Figure 2. Dynamic friction coefficient, μ_k: short period of several cycles of reciprocating sliding and long period of testing

Corrosion evaluation methods

Uniform corrosion is considered as the most common type of corrosion, with uniform rate of corrosion over surface in time. The corrosion rate is determined either by measuring the mass loss, or by electrochemical methods. However, in case of tribological contact, non-uniform corrosion, or localized attacks are very common form, among which pitting and crevice corrosion can be emphasized as major forms. Several other phenomena are also related to the occurrence of tribocorrosion, such as stress corrosion cracking (SCC) or hydrogen embrittlement cracking (HIC). Standard evaluation techniques involve several ASTM standard procedures, as well as optical microscopy in case of cracks and failure evaluation. ASTM G61 pertains to the determination of the pitting or crevice corrosion potential by recording the anodic polarization curve in a solution of chloride, as well as critical temperature when which the corrosion take place under the constant potential. Total immersion testing according to ASTM G48 is related to the measurement of the maximum pit depth. Corrosive behaviour under elevated temperatures, bending strength and failure modes after exposure to corrosive environment under elevated temperature can be studied according to ASTM A262 standard.

There are several typical approaches in evaluation of corrosion resistance. For materials which are in use for more than 20 years, reliable method is outdoor exposure of investigated elements to the real environment. However, it is clear that this is not particularly useful considering the long time needed for study (10 - 20 years) and especially inability of controlled variation of influential parameters over such long time. Accordingly, accelerated corrosion tests have been developed and many of them are especially suited for specific application area of investigated materials (e.g. in automotive industry).

One of the basic methods to accelerate degradation process is by performing a salt spray test, usually done in salt spray or fog chambers. The final results of corrosion performance in such environment are related to many factors, such as specific conditions inside the chamber, type of the metal samples, methods for controlling variables or even the model of fog chamber. ASTM B 117 standard covers the main points of the procedure, from preparing and cleaning test samples, calculating the right amount of salt, ensuring adequate air supply, to the construction of apparatus and evaluation of results. The system for creating salt fog atmosphere includes fog chamber, made of corrosion-resistant material, reservoir for salt solution, tube with compressed air, one or more fluid nozzle, along with appropriate sensors and actuators to achieve pre-determined conditions inside the chamber. ASTM B 117 standard recommends ratio of sodium chloride and water in a salt solution as 5:10, and pressure in the top of air tube in a range of 83 - 124 kPa, depending on temperature, in order to obtain proper saturation level. The temperature is maintained at 35°C and relative humidity between 95 and 98 % inside the chamber. Samples are subjected to the constant salt fog atmosphere, that is, to the salty and humid conditions. After the test, corrosion rate is usually determined via mass loss. The schematic view of the salt fog chamber is given in Fig. 3.

Traditional electrochemical tests are widely used for rapid evaluation of corrosion rate, because they are well established and can controlled several parameters. However, in case of novel materials, even these tests can exhibit certain issues. Numerous other tests have been developed, and traditional ones have been constantly upgraded especially related to corrosion testing of new material classes, such as: scanning vibrating electrode technique (SVET); localized electrochemical impedance spectroscopy (LEIS); scanning electrochemical microscope (SECM); scanning Kelvin probe (SKP), and others.

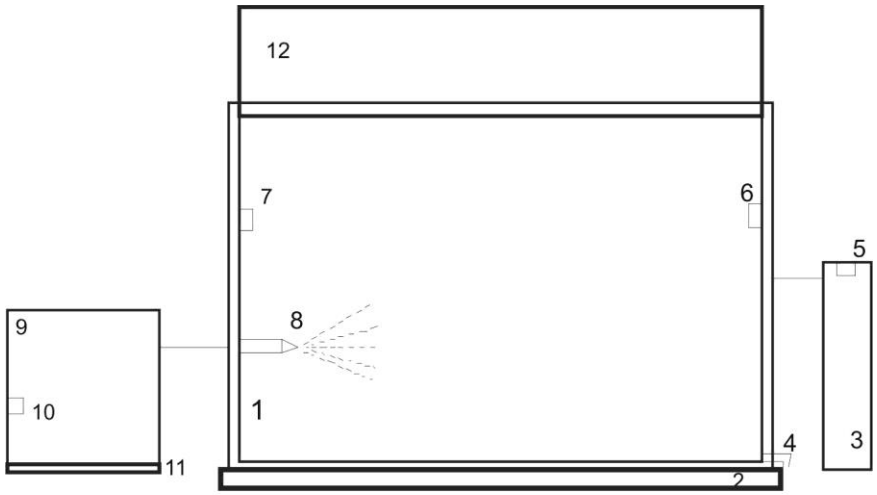


*Figure 3. Salt spray chamber (*ASTM B 117), *with basic elements: basic chamber, chamber heater, air saturation tube, drain, heater, temperature regulator, moisture sensor, fluid nozzle, salt solution reservoir, automatic leveling device, salt solution reservoir heater, the chamber cover*

Tribocorrosion mechanisms

Tribocorrosion investigations comprise both tribology and corrosion relevant processes, as shown in Fig. 4. Accordingly, number of parameters becomes important in investigation of two bodies in contact, from tribocorrosion aspects [6-9], as graphically shown in Fig. 5. Considering the fact that tribocorrosion approach in studying the contact problems is rather newly established, investigation methods are still under development [10-13]. This is understandable, taking into account complexity of all synergetic effects of above listed parameters (Fig. 5), whereas some of these parameters are still with certain issues even in case of their sole observation. For example, the behaviour of the 'third body' in the contact zone is alone the subject of ongoing research. Combined action of wear and corrosion will always result in complex processes of material degradation primarily in surface layers, but very often with consequences leading to the changes in the bulk. Many research groups who deal with tribocorrosion studies develop their own approach and equipment [14, 15]. Basic tribocorrosion testing system is schematically represented in Fig. 6.

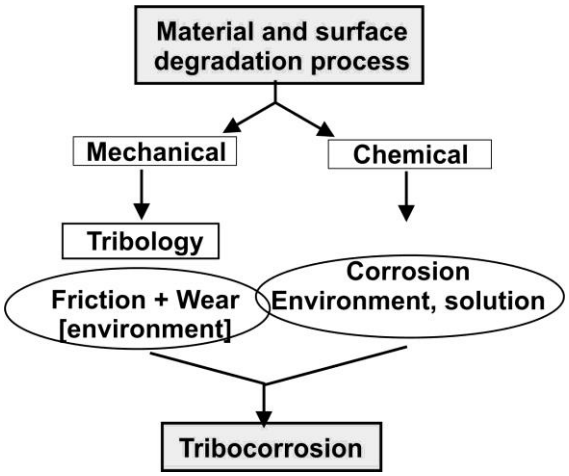


Figure 4. Tribocorrosion processes related to the material degradation process

There are several approaches in investigation of tribocorrosion mechanisms and they are all newly introduced [Ponthiaux, 2013]: 1) synergistic; 2) mechanistic, 3) third body and 4) nanochemical wear. Standardization is still lacking and one of the rare existing standards in area of tribocorrosion

is ASTM G119 defining the protocol for the synergetic investigation of wear and corrosion during the tribological contact of two materials in corrosive environment. It defines the four tests in order to determine the synergetic effects of corrosion processes occurring during the evolving contact of two bodies in relative motion.

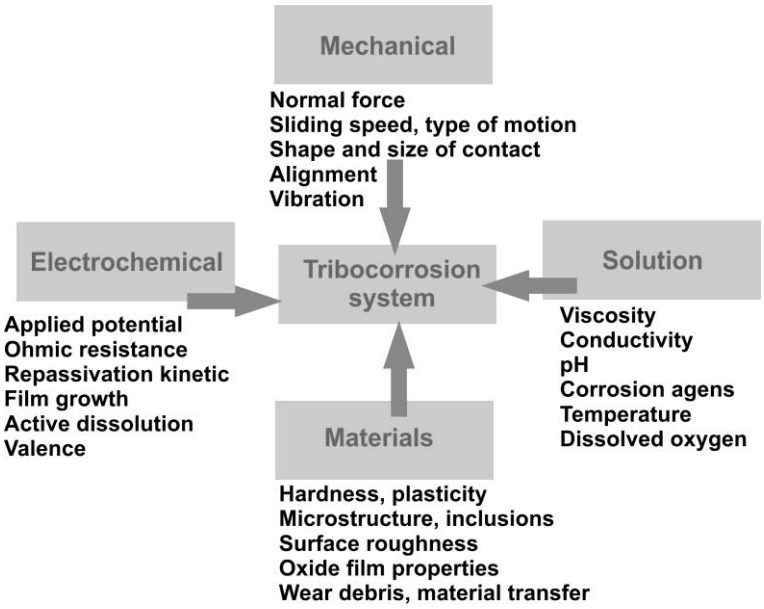


Figure 5. Influential parameters of the tribocorrosion system

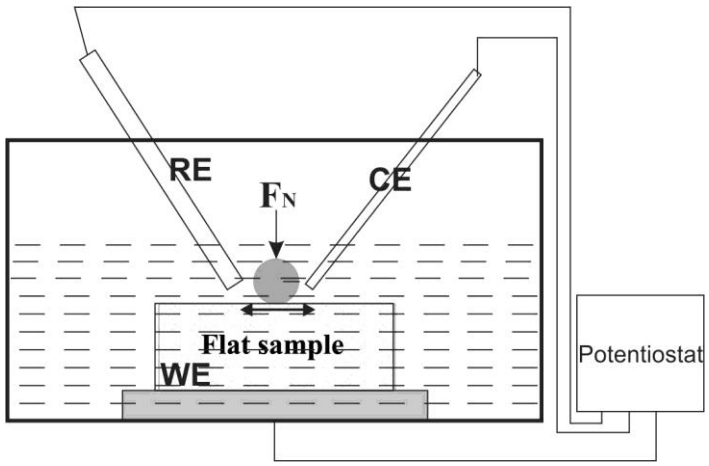


Figure 6. Basic Tribocorrosion System: WE - investigated sample is the working electrode; RE - reference electrode, such as Ag/AgCl; CE - counter electrode, usually Pt [16]

Test 1 determines corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (i_{corr}) in absence of wear, followed by the Test 2 related to wear properties in absence of corrosion (with none external potential or electrical current applied in the tribocorrosion system). Then two more tests are done: repetition of the Test 2 to determine corrosion rate during the wear process and repetition of the Test 2 to determine wear simultaneously with ongoing repassivation process. This approach to determination of tribocorrosion mechanisms is quantitative and provides mathematical values of total mass loss due to tribocorrosion (T), wear rate without corrosion influence (W_0), corrosion rate without wear presence (C_0) and finally the difference in material loss due to synergy of wear and corrosion (S). This procedure can be realised by using the basic tribocorrosion system shown in Fig. 6, by repetitively engaging either electrode potential / current or contact between investigated materials or both.

Third body approach to tribocorrosion mechanisms has investigated the behaviour of the particles that can be found within the contact zone, and their properties indicating the effect of corrosion on

wear mechanisms [13]. Third body found in the contact zone has been assumed to originate from one of the sources: 1) solid particles formed by abrasion, adhesion or delamination process during the contact; 2) metal ions within the electrolyte as a result of the chemical action between the metal surface of the sample and surrounding fluids; 3) metal oxides which form passive film on the sample surface, also generated as the result of the chemical action between the metal surface of the sample and surrounding fluids. Presence of such third body changes the wear rate in comparison with otherwise non-active metal surfaces. These particles can have multiple effects and the resulting wear rate can be increased or decreased depending on the materials in contact and their chemical affinity towards specific present elements [2]. For example, in case of medical steel sliding in Ringer's solution (wear track shown in Fig. 7b), with presence of small PMMA particles (Fig. 7d) in the contact zone, wear rate was increased significantly and PMMA particles were randomly incorporated into the steel surface (Fig. 7a). Tribological tests with medical steel AISI 316L in different environments clearly showed that wear rate was significantly increased in Ringer's solution and further with addition of PMMA particles to the solution [2], as shown in Fig. 8. This is rather contradicting to the usual traditionally perceived tribological knowledge that lubricated contact should produce less wear. Even with very small addition of PMMA particles, wear rate was significantly increased indicating that some chemical processes contributed. The images of the steel surface after the sliding supported this conclusion, because the presence of PMMA particles was confirmed in SEM/EDS observations, as well as other corrosion related phenomenon. Namely, the tested steel samples exhibited many pits, crevices and tiny surface cracks, as clear evidence of corrosion assisted mechanical wear: pitting and crevice corrosion along with occurrence of fatigue cracks and stress corrosion cracking (SCC), as shown in Fig 9.

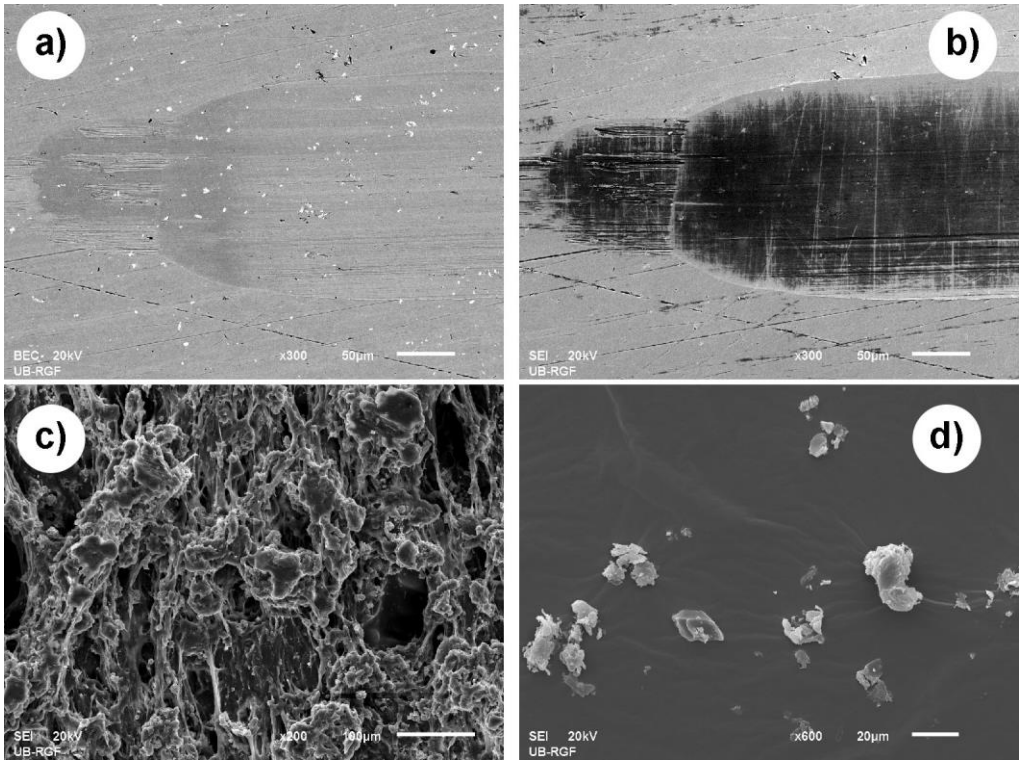


Figure 7. a) and b) Wear tracks on medical grade stainless steel AISI 316L: (a) chemical differences on the sample surface; (b) SEM image of the surface; (c) bulk PMMA cement and (d) PMMA particles.

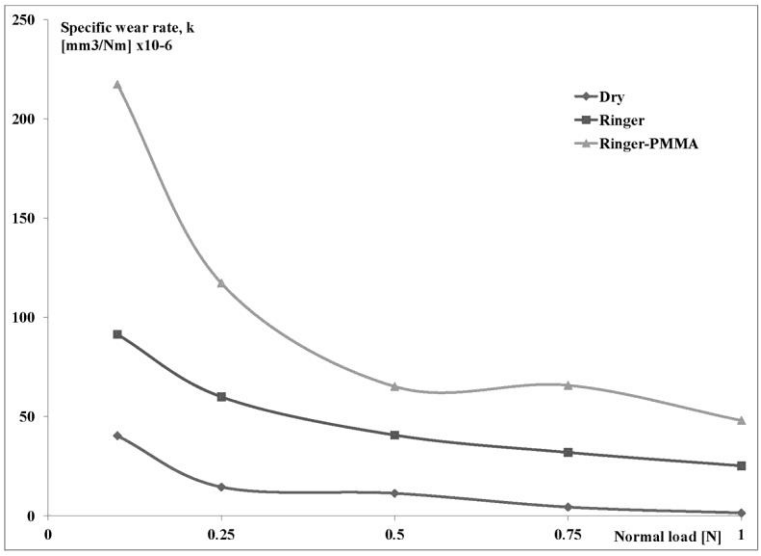


Figure 8. Comparison of wear rates for sliding of AISI 316L medical steel in different contact environments: dry sliding; sliding in Ringer's solution and sliding in Ringers' solution with a presence of PMMA particles

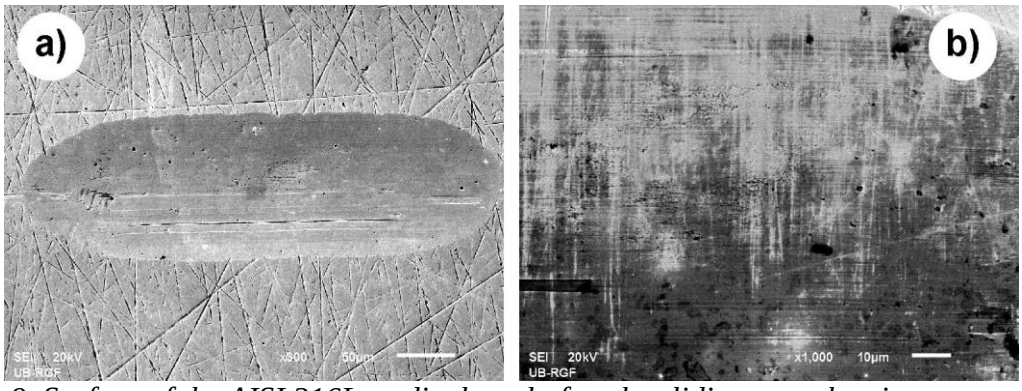


Figure 9. Surface of the AISI 316L medical steel after the sliding test, showing many pits and crevices, as well as stress corrosion cracking beside the abrasive grooves

Pitting and crevice corrosion usually accompanies mechanical wear in corrosive environment in case of metal materials. In such cases of contact, even the corrosion resistant steels can exhibit pitting or crevice corrosion, proved for AISI 316L medical steel which is designed to be highly corrosion resistant material. Presence of the mechanical load influence the removal of passive surface layers, create holes and deep pits on nano and micro-scale lengths, as further favorable for corrosion development in occluded volumes. Very influential parameters are the temperature, concentration of chloride ions, pH values and any chemically active agents (e.g. PMMA in the above given example).

Recently proposed approach in investigation of tribocorrosion mechanisms is nanochemical wear approach [12]. Chemical interactions have significant role in nano scale contact and accordingly corrosion related phenomena must be addressed in this domain with a care. It is clear from Fig. 8 that wear rates were significantly higher for very low loads (100 mN) indicating that nanotribology with chemical wear is unavoidable in study of nano-contacts.

Dangerous material failure that might be produced from the mechanical contact under the influence of corrosive environment is stress corrosion cracking (SCC), fatigue corrosion cracks or hydrogen embrittlement of metallic materials. In Fig. 9, SCC and fatigue corrosion cracks are evident in the form of roughly looking surface zones. Stress corrosion cracks are microscopic in nature and within surface layers, but branching into the bulk and can result in a sudden breakage of the element via

large crack suddenly formed. It is very hard to detect and usually does not show any early evidence to prevent it. SCC is highly chemically specific and small amount of chemicals can produce SCC on otherwise inert or ductile metals. Very small amount of PMMA particles was introduced in the contact zone fluid in case of the example shown in Figs 7-9, and it obviously produced dramatic results. Hydrogen embrittlement also represents the localized process during which otherwise ductile metals become brittle and prone to fracture and cracks, due to the diffusion of nascent hydrogen, H, into the metal crystal lattice. Small atomic hydrogen, usually resulting from corrosive environment, can easily penetrate metallic structure, afterwards forming H_2 molecules, increase of voids and pressure inside voids, linking of voids, and resulting in deterioration of mechanical properties and Hydrogen Induced Cracking (HIC), as yet another dangerous form of material failure very hard to detect in advance.

Conclusions

Tribocorrosion mechanisms are of significant interest for all contacts realised in corrosive environment. It is rather new area of research that will provide additional insights into the nature of phenomenon developing in materials during the contact, as necessary for characterisation of different novel materials. It is especially important in nano and micro-scale contacts where chemical interactions between different compounds play vital role from different aspects. It is also of the utmost importance in investigation of biomaterials for medical implants which are functional in acid human bio-fluids with many still unknown reactions and products. Tribo-chemistry will provide directions for the better design of these materials. Future works will provide standard protocols and measurement procedures for different options of contacts.

Acknowledgement

The results presented here are realized through the national project TR35021, Ministry of Science of the Republic of Serbia and supported by the SELECTA Project, 642642 - SELECTA - H2020-MSCA-ITN-2014, Marie Curie Sklodowska H2020 Programme.

References

1. Mischler, S., Rosset, E.A., Landolt, D., Effect of corrosion on the wear behaviour of passivating metals in aqueous solutions, Tribology Series, 1993, 25, 245-253
2. Zivic, F., Babic, M., Grujovic, N., Mitrovic, S., Adamovic, D., Influence of loose PMMA bone cement particles on the corrosion assisted wear of the orthopedic AISI 316LVM stainless steel during reciprocating sliding, Wear, 2013, 300, 65-77
3. Rabinowicz, E., Friction and Wear of Materials. New York, John Wiley and Sons, 1995, pp. 35-37
4. Blau, P.J., ASM Handbook. Friction, Lubrication and Wear Technology. ASM Handbook Committee, ASM International. USA, Volume 18, 2002, pp. 190-196.
5. Stachowiak, G.W., Batchelor A.W., Engineering Tribology. Burlington, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, pp. 50-51
6. Mischler, S., Debaud, S., Landolt, D., Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems, Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145, 750-758
7. Celis, J.-P., Ponthiaux, P., Wenger, F., Tribo-corrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces, Wear, 2006, 261, 939-946
8. Landolt, D., Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems, Journal of Physics D, 2006, 39, 3121-3127
9. Celis, J.-P., Ponthiaux, P., Tribocorrosion, Wear, 2006, 261, 937-938
10. Mischler, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation, Tribology International, 2008, 41, 573-583
11. Mischler, S., Ponthiaux, P., A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid, Wear, 2000, 248, 211-225

12. P. Ponthiaux, Bayon, R., Wenger, F., Celis, J.-P., Testing protocol for the study of bio-tribocorrosion, In: Yan Y, Ed., Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants, Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 372-395.
13. Muñoz, A.I., Espallargas, N., Tribocorrosion mechanisms in sliding contacts, In: Landolt, D., Mischler, S., (Eds), Tribocorrosion of passive metals and coatings, Woodhead Publishing Limited, 2011
14. Vieira, A.C., Rocha, L.A., Papageorgiou, N., Mischler, S., Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl and in $NaNO_3$ solutions, Corrosion Science, 2012, 54, 26-35
15. Barril, S., Debaud, N., Mischler, S., Landolt, D., A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting–corrosion of metallic implant materials, Wear, 2002, 252, 744-754
16. Kuiry, S., Evaluation of Wear-Corrosion Synergy Through Tribocorrosion Studies, Bruker, 2012, https://www.bruker.com/products/surface-analysis/tribometers-and-mechanical-testers/application-pages/tribocorrosion-studies.html

Management activities during testing vehicles with upgrades

Radomir Janjić, Blaža Stojanović*, Milan Bukvić*, Snežana Mališić*

Tehnical Test Center of Belgrade, Serbia
**Faculty of Engineering University of Kragujevac, Serbia*

Abstract
During the test vehicle with the upgrade ensures the quality and confidence in test results. Program and test plan is defined by the increasing number of complex activities which are mutually interdependent and timed to run in the desired direction with available resources within the planned budget. The paper deals with the importance of planning, security management functions activities and tasks and cooperation of all stakeholders in order to achieve organizational goals. Process management is hard to imagine without the use of information technology and software tools that have a very important role. Since the dedicated software tools are very expensive and need to be considered to choose the most suitable software tool that can meet the needs of the task of test vehicles with upgrade.

Key Words: *testing, management, software tool.*

1. Uvod

In order for an organization, that deals with the study of motor vehicles with the upgrade achieve organizational goals, it is necessary that its activities planned and organized to make the most of available resources and achieved the desired results. The organizational structure should be designed and tailored towards achieving the mission and goals of the organization.
On the management is commonly viewed as a continuous process of business activities. Today it is common to observe the management process through four basic and very important functions: [1]

- planning,
- organizing,
- management and
- control.

These management functions are interdependent and closely linked that lead to achieving the mission and goals of the organization.
An integral part of the plan are the activities and tasks that the organization intends to carry out in order to realize defined goals. Also, it is important to define and plan the necessary resources, their source and schedule as well as the manner in which they are engaged.
Given that one of the purposes of planning and establishing standards to be used in process control, an integral part of the plan should also be indicators that show whether the objectives have been achieved or not. It is desirable that quantitative indicators should be expressed because then their application simpler. [2]
In order to realize the set organizational targets individuals and groups to determine the competence to roles and positions in the execution of assigned tasks.
During the implementation of the action requires constantly taking measures and procedures to identify and establishment of those forms of work which in the circumstances provide effective execution of set tasks.
The direct management of groups and individuals in the implementation of activities and achievement of organizational goals. Include the resources and procedures that are necessary for planning, directing and controlling the execution of assigned tasks. Management must be flexible and organized so that timely provides the necessary information to the manager could not properly focus its activities on the most important areas.

Depending on the type of tests will provide an adequate selection of management methods and tools for planning, control, monitoring and test analysis. If it is possible that the activities during the tests standardize and accurately determine if we choose to weather the current monitor the progress of realization of tests for the purpose of easier and more reliable monitoring and prediction methods we will use charts and PERT (Program Evaluation and Review Technique) and CPM (Critical Path Method) model. Analysis of the structure of network planning goes through three stages: preparation of a list of activities, creating network diagrams and numbering (arbitrarily or growing) network in diagrams.

2. Management activities in the process of testing using software tool MSoffice project

Before the start of the test vehicle with the upgrade it is necessary to analyze in detail the program and study plan in order to more efficiently manage all processes. In the planning of all activities on testing is necessary to ensure the cooperation of all the subjects of the test process. In order to better manage the examination is necessary to define goals and objectives and recognize the interdependence between activities, to estimate the time required for the execution of tests, shorten the critical paths and share tasks between resources.

Activities on assignment tests must be carried out according to a defined sequence between the activities there must be a corresponding interdependence.

During the process of testing the vehicle with the upgrade, to monitor the degree of realization of the set tasks with information on the status of approved resources. For a better monitoring of the degree of realization of examinations, it is useful to the same type of activities organized by stages. At the end of each stage it is necessary to define the key events that are of utmost importance for the tests.

As during the implementation of the task of test vehicles with the upgrade there is a change in the deadlines to be constantly updating the plan and the commitment of resources.

During the test vehicle with the upgrade using the following resources:

- work (people and equipment),
- material (supplies), and
- cost (financial assets).

Individual human resources are identified by name, job title and function. To test ovagog type it is necessary to consider hiring an organizational group in the function execution of the task. In this way, we consider the number of resources available which represents the working time for the activities that are assigned to it. The cost aspect is related to the amount of money that should be allocated for hiring the specified resource.

After listing the activities assigned to it resources enabling the monitoring of that resource in the execution of activities. Timetable join resources to perform the tasks, the optimal number of people who will implement the tasks and optimal engagement of each resource. If you hire new resources for the realization of the task tests must be defined in the way they affect the task of testing the vehicle with the upgrade.

During the realization of the task tests the vehicle with the upgrade phase begins monitoring task in order to compare the planned, whether the activities are carried out in a planned manner with a planned expenditure of time and financial resources and reduce potential discrepancies to a minimum. Monitoring involves documenting information about the task. Depending on the required level of detail we can decide on a follow-up follows:

- monitoring the schedule,
- monitoring according to the percentage of execution,
- monitoring of actual values and
- monitoring of individual values.

It is difficult to imagine a process control without the use of information technology. Since there are many software tools for the management imposes the need for finding winning software management tools.
Various software tools enable us to a relatively easy way, with a lot of advanced functions, efficiently and easily manage the activities, overviewing plan accurately optimize, manage flexibly, effectively and efficiently monitor the progress of directing testing vehicles with the upgrade.
The number of companies that are project-oriented in the world and in our country, has led to strong demand in the software industry for products that will provide management support. [3] In this paper are listed and analyzed software tools such as: Cooper project, HP Softwnre Division - HP Project and Portfolio Management Centerf, JIRA, Merlin - Merlin, Microsoft Project - Microsoft Project, Microsoft Office Project Server, Microsoft SharePoint Server, OnePoint Project - OnePoint Project, Open ERP Project Management, Primavera Project Planner, Project Open, SAP Portfolio and Project Management, Enterprise Work Plan.
Microsoft Project gives us an advantage over other software in its transparency, accessibility, clarity and precision while saving human labor.
To control using MS Project software tool have full effect, it is necessary to adapt the organization-wide management model and managerial and supporting staff in the organization knows the essence of the management software tools MS Project with respect strictly the procedures leading to the regulated system.

3. Conclusion

For successful implementation of the test vehicle with the upgrade basic prerequisite is to properly direct the activity, and that they are appropriately managed.
It is very important to properly select a suitable software tool, which will suit the needs of the task in order to thus allow for better planning.
Since the standard programming tools and costly training for their use MS Project provides solid support in the management during the test vehicle with upgrade.
Also software company each year develops software with advanced functions. MS Project is designed to provide us with a wide range of options for optimizing management in real time, preparation and follow-up action plan, organization of activities in phases and define their dependencies, assign resources, activities, monitor and control the status of activities in relation to the target state to undertake the rate adjustment plan, the exchange of information with microsoft Office applications as well as access assignments through the Internet no matter where resources are found.

References

1. Branislav Mašić, Management, Belgrade, 2010.g.
2. Mitar Kovač i Dejan Stojković, Strategic planning of defense, Belgrade, 2009.g.
3. Zorica Mitrović, Vladimir Obradović, Marko Mihić, Comparative analysis of software project management, Faculty of Organizational Sciences, Belgrade, 2011.
4. Radomir Janjić, Blaža Stojanović, Nenko Brkljač, The procedure of assessing the quality of the vehicle with the upgrade, Quality Festival, 2015.
5. Jovan Todorović, Testing of motor vehicles, Belgrade, 1995.

Management documented informations during testing vehicles with upgrades

Radomir Janjić, Nenko Brkljač,' Blaža Stojanović*, Milan Bukvić*

Tehnical Test Center of Belgrade, Serbia
**Faculty of Engineering University of Kragujevac, Serbia*

Abstract
The paper deals with the importance of management information documented during the planning, organization and implementation of test vehicles with an upgrade. Considered the basic model of the standard ISO 9001: 2015 and the legislation that at the level, scope and content settle for the needs of organizations in the industry. During the test vehicle with the upgrade using the documented information inherent in this process. Laboratory tailored to the needs for providing this type of service must establish an appropriate process to have the appropriate infrastructure and competent staff for testing according to the requirements of the relevant standard.

Key Words: *document, requirements, standards, testing, documented informations.*

1. Introduction

In order to harmonize the legislation of the Republic of Serbia with the regulations of the European Union state has adopted a series of comprehensive system of laws, regulations and technical regulations essential for establishing and improving the system of quality infrastructure. Among the important documents essential for the establishment and improvement of quality infrastructure should be noted: Law on Technical Requirements for Products and Conformity Assessment, Standardization Law, the Law on Metrology, Accreditation Act, the Law on General Product Safety and the Law on Market Surveillance.

The establishment and effective functioning of the quality infrastructure in the field testing of the vehicle with the upgrade has multiple significance and role, as a prerequisite for: [1,2]

- placing on the market (in use) of safe and quality vehicles with an upgrade in order to protect end-users and the environment;
- meet technical regulations in the field of vehicle safety;
- facilitate access to the domestic vehicle manufacturers to upgrade the international market and
- to achieve a greater degree of compliance of vehicles with an upgrade with the relevant standards;

It is desirable that the organization for testing vehicles with an upgrade establishment of the three most applied management system: ISO 9001 (quality management systems), ISO 14001 (system of environmental management) and OHSAS 18001 (occupational health and safety). Apart from these there are other sets of standards are also important for this type of organization. This group includes standard, ISO / TS 16949 (quality management system in the auto industry), ISO 5001 (management system in energy) and ISO 27001 (information security system).

Implemented quality infrastructure in organizations of this type should provide improving the quality of life of end users of vehicles with an upgrade and environmental security.

Meet the requirements of the new standard ISO 9001: 2015, based on risks and PDCA (Plan-Do-Check-Act) cycle is a prerequisite for ensuring the quality of the vehicle testing process with the upgrade. The new standard means that the process of testing the vehicle with an upgrade establishment by model PDCA cycle of continuous improvement of the mechanisms of this process.[3]

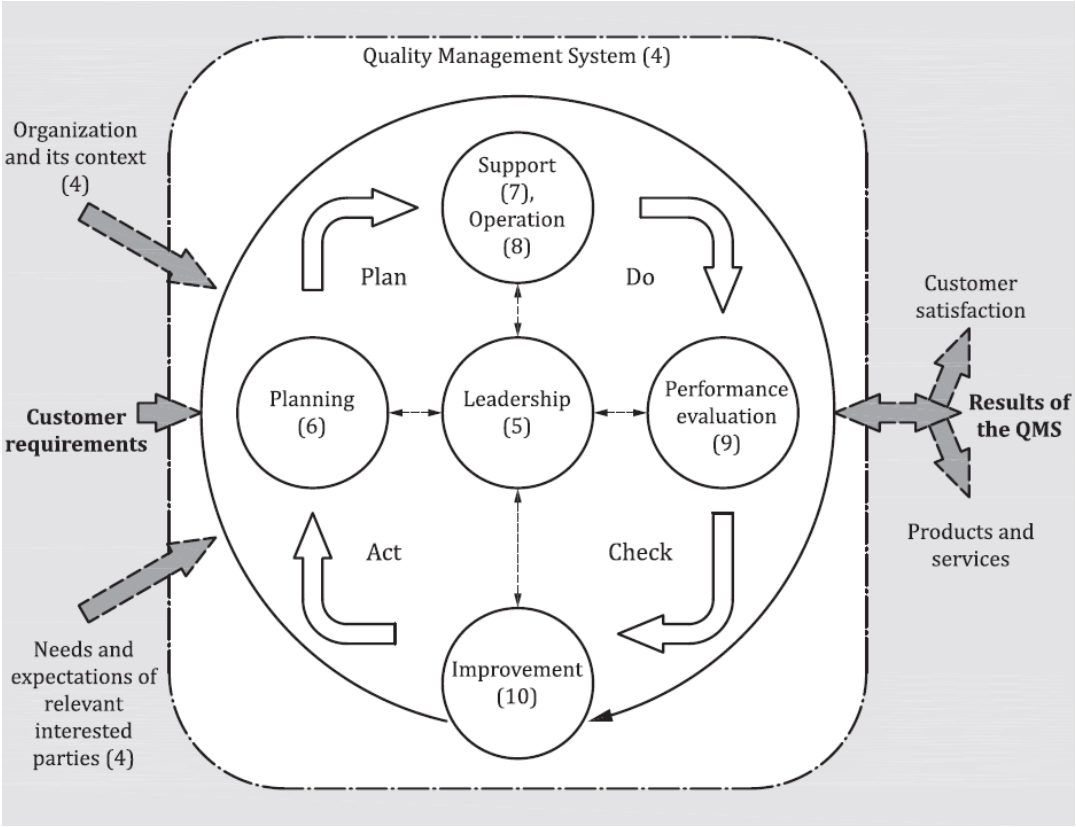


Figure 1. Original show the structure of ISO 9001:2015

2. Management documented information

Testing vehicles with an upgrade are carried out by the content of tests according to applicable standards and testing methodology. The tests are conducted in order to assess whether the asset meets the requirements, compliance with technical requirements and regulations, quality of execution functions, security handling and exploitation, the degree of completion of the development and the quality of the technical documentation.

The content of the test vehicle with the upgrade realize the determination of the status of technical documentation, preliminary inspection and measurement, laboratory testing, test exploitation and polygon tests and final inspection and measurement. Documented information as set requirements must be complete, technically correct and compliant with applicable regulations and standards. Documented information in the form of structural documentation must be complete, accurate and precise in relation to the constructional technology solution cars with an upgrade.

The process of testing the vehicle with the upgrade involves the use of specific standardized methodology that includes the documentary information relating to: [2,3]

- object, or a description of the test method;
- measuring sizes (parameters) and their method of measurement (including the required instrument accuracy);
- description of the laboratory infrastructure (including special installations specific to certain types of vehicles with an upgrade), or method of installation of measuring instruments;
- conditions of testing, ie, conditions required to perform tests and measurements;
- procedure for conducting measurements and data collection and
- measurement results (including criteria for their evaluation).

The stages of this process should be agreed with the methodology of the test vehicle with the upgrade, which is defined based on the requirement of the relevant standards and regulations in this field.

Documented information includes a graphical representation in a flowchart of activities, document flow and competence of personnel involved in the process of testing the vehicle with the upgrade. In order to ensure an appropriate level of quality during the test vehicle with the upgrade required documentation and other aspects in the testing process. The scope and structure of the documented information varies from organization to organizations of depending on their scope of accreditation and organizational positions in larger more complex organization to which it belongs.

The new ISO 9001: 2015 is not strictly defined by the organization documented procedures already given her more freedom in choosing their documented information which proves that manages the processes and results. For organizations, the decision about which procedures to document, provided that they can prove to manage their processes and their results. Number of documents depends on risk. In accordance with Annex E the term "documented procedure" and "records" has been replaced by the term "documentary information".

Standard ISO 9001: 2015 modified the specific terminology in relation to the ISO 9001: 2008. While the ISO 9001: 2008 used specific terminology, such as "document", "documented procedure", "quality manual" or "quality plan" ISO 9001: 2015 defines the requirements to "maintain documented information." Also, while the ISO 9001: 2008 used the term "record" to indicate the document to provide evidence of conformity to requirements, it is now expressed as a request to "keep record of information". [3]

Management information documented during the test vehicle with the upgrade involves the complete fulfillment of requirement 7.5 of ISO 9001: 2015, which relates to the creation, updating and management of documentary information.

All document management system quality organization that performs testing vehicles with an upgrade are classified into three levels:

- level "A", this level belongs to a quality manual and handbooks on quality,
- level "B", belong to this level procedure (method of performing activity) and instructions (how the activity is performed),
- level "C", this level belong to the operating instructions (specified activities), instructions and registers.

In order to assist in identifying the documented information we denote their corresponding marks the level of documents, the holder of issue and the serial number in the registry.

Documented information must be concise, clear, precise and colorful style that these are understandable and applicable without additional explanations for users who have not participated in its elaboration. Also documented information should be consistent with other documents of quality management systems and other relevant documents.

Documented information is stored in appropriate files or registers relating to the testing process during whose unfolding is formed. Protection of documented information from damage or degradation of the loss is provided in accordance with the applicable internal standards organization for testing vehicles with an upgrade.

Recording of documents is done according to their similarity and purpose in order to achieve traceability of documents.

During the tests are created and documented information regarding the control of the testing process in order to ensure confidence in the quality of tests carried out or confirming that the activities carried out tests on the way to meet the requirements specified in the documented information that defines the process of testing. Creating and formation of the documented information is carried out in all phases of the test vehicle with an upgrade, in order to ensure confidence in the results of this type of test.

The results are displayed in the form of documented information defined internal standards in form and content. The analysis of the obtained results it is concluded fulfillment of requirements in the form of "evaluation" as key information documented at the end of the process of testing the vehicle with an upgrade.

3. Conclusion

The set of all documented information in the process of testing the vehicle with the upgrade provides a full implementation of the process approach and the assumption of a continuous improvement process and the type of services.

The process of creating, updating and managing information documented during the test vehicle with the upgrade involves the complete fulfillment of the requirements of paragraph 7.5 of ISO 9001: 2015.

Documented information management is the primary task of the organization which examines and evaluates the quality of the vehicle with an upgrade, in order to ensure confidence in test results.

References

1. Ministry of Justice strategy to improve the system of quality infrastructure in the Republic of Serbia - a proposal, Belgrade, 2014
2. Radomir Janjić, Blaža Stojanović, Nenko Brkljač, The procedure of assessing the quality of the vehicle with an upgrade, Quality Festival, 2015
3. SRPS ISO 9001:2015
4. Jovan Todorović, Testing of motor vehicles, Belgrade, 1995
5. Official Military Gazette, Guidance on reporting of test examination centers, Belgrade, 2000

Problems of production, use and recycling of motor vehicles

Radomir Janjić, Milan Bukvić*, Blaža Stojanović*

Tehnical Test Center of Belgrade, Serbia
**Faculty of Engineering University of Kragujevac, Serbia*

Abstract
The paper outlines considerations recycling motor vehicles in terms of ecology and sustainable development. Presenting a global model impacts and environmental management in the automotive industry are analyzed parameters which affect the motor vehicle living and working environment. The subject of analysis in this paper is related to the participation of certain types of materials in the total weight of an average passenger car, which directly affects the design of the recycling process. Through a tabular overview of the process set forth trend dismantling and recycling of motor vehicles by 2050 for different concepts of motor vehicles, as conventional, hybrid and electric vehicles, as well as their transitional concepts.

Keywords: *motor vehicle, recycling, ecology, materials, waste.*

1. Introduction

Motor vehicle industry is characterized by leading the process of reeling over motor vehicles and components for vehicles, including the use of materials, energy and equipment, and hiring processes. It generates through its activities and pollutants which requires finding solutions to protect against contamination and the inclusion of the legislation of the country. The automotive industry uses the general production processes that are associated with raw materials, by-products or waste and materials that should be recycled or disposed of. The team and identify the sequence of the process in order to provide accurate information in the processes by which waste is generated. On the other hand, it should have accurate information on the hazards (water, air, soil), which represents the waste produced [1].

Motor vehicle consists of parts and assemblies, in which approximately takes to be installed in a vehicle of 8,000 to 10,000 different parts, for approximately 100 leading vehicle components. They are made of different materials, where the material selection and construction of a motor vehicle after an extremely important aspect of ecology. Requirements for zero waste at all stages of the life cycle of a motor vehicle is a complex task for researchers and developers, especially in the development of new materials and completely safe (benign) technology. Among other things, the requirements for ease of disassembly of the vehicle at the end of the life cycle and safe sorting of material faces the problem of vehicle safety and effectiveness of its recycling.

2. Ecology and sustainable development

Construction of a motor vehicle, in front of a number of brandishing, it should meet the demand recycling of vehicles at the end of the life cycle and without residue (the ultimate goal in coming decades). In order for this approach to be implemented by the development of new materials that are installed in a vehicle, the development of new fuels and propulsion, as well as the development of new production technologies and recycling.

Almost all of today's research and analysis is carried out from the moment of component production, according to the recycling of spent motor vehicle or, more usually, only the cycle of recycling vehicles at the end of the life cycle. This approach provides a much more favorable view of negative impact of motor vehicles on the environment. Even going so far as to announce a "clean" vehicles which solves all the environmental problems that are now present (for example, electric vehicle). In doing so, do not mention the problems ahead, and those who precede the use of

vehicles (ores, energy, raw materials - that is all that is built into a vehicle), a partially problems behind (after a period of exploitation) related to waste batteries and electronic materials [2].
Figure 1 gives an overview of the basic principles for the development of new environmentally friendly products. However, it is still not satisfied with the present-day motor vehicles in which the environmental aspect only after the point of reliability, comfort, safety, mass production and profitability. Thus, the production, use and disposal of end of life following large amounts of waste, pollution of soil, air and water are still underdeveloped recycling, reduction and elimination of pollutants and recycling of motor vehicles at the end of the life cycle. Waste and pollutants generated along the entire life cycle of a motor vehicle and to code [2]:

- energy production that is "embedded" in a vehicle,
- production of ores, raw materials and supplies that are installed in a vehicle,
- production and transportation of water to be installed in a vehicle (virtual water),
- performed transport required for production of the motor vehicle,
- exploitation and maintenance of motor vehicles,
- disposal of the vehicle at the end of the life cycle and
- recycling motor vehicle.

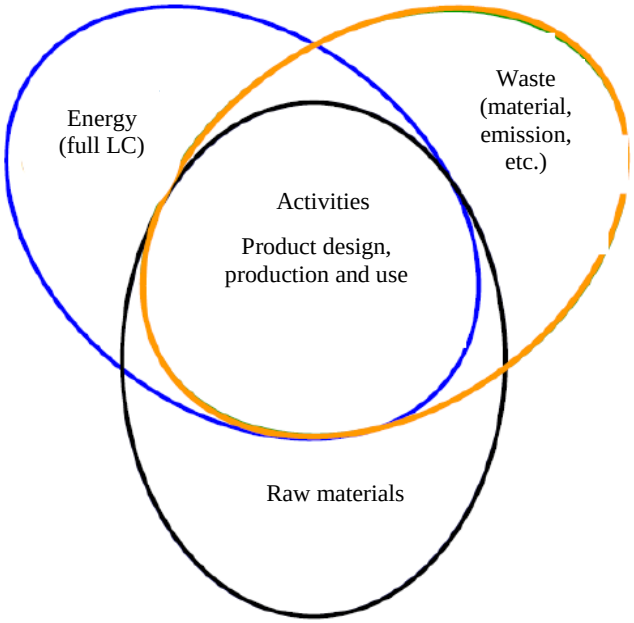


Figure 1. Aspect of ecology and sustainability [2]

3. Recycling of motor vehicles

Figure 2 shows the impact of the global model of automobile industry on the environment and the effects of pollution. Motor vehicle and automotive industry is characterized by the following parameters that indicate its negative impact on the environment and human health. Those are:

- the use of large quantities of water for drinking,
- low energy and eco-efficiency,
- high energy intensity,
- installation of non-recyclable materials,
- installation of toxic materials,
- accelerated depletion of natural resources (energy, water, ores),
- large quantities of toxic waste water,
- a large number of illegal dumps of motor vehicles at the end of the life cycle and automotive components (tires, *etc.*).

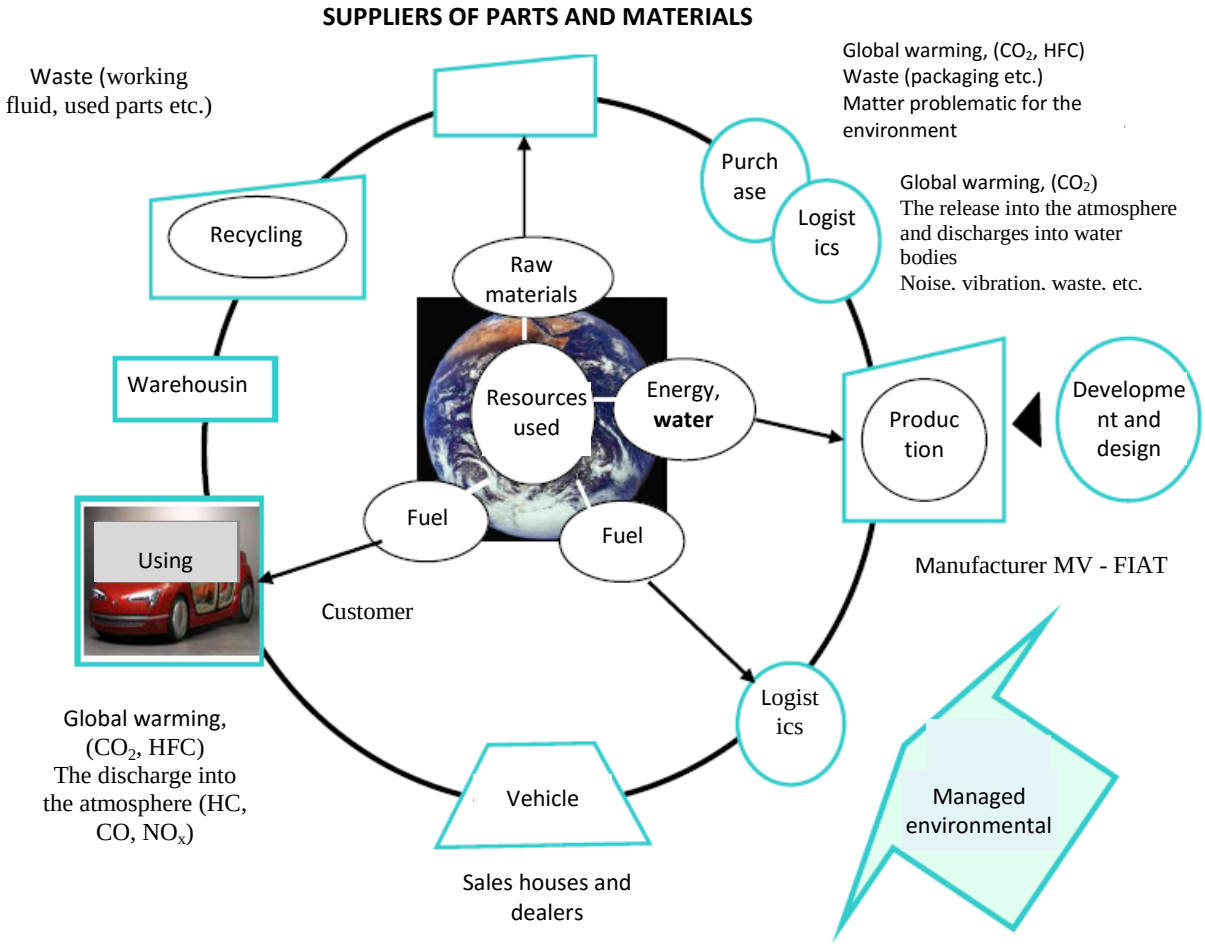


Figure 2. Global model impacts and environmental management in the automotive industry [2]

On the other hand, in most of the world has not lived for recycling of motor vehicles at the end of life cycle. Even the most developed countries have big problems in the aforementioned recycling, which are reflected in:

- illegally discarded vehicles (watercourses, forests, green areas),
- hardly dismantling,
- high installation costs,
- the high cost of recycling waste materials from vehicles (plastic, rubber, etc.),
- still large quantities of highly toxic waste, etc.

Also absent holistic (humanistic) approach to recycling and the elimination of pollutants souls during all life cycle of the vehicle, but under the integrated approach implies only recycling of motor vehicles at the end of the life cycle.

Recycling to achieve the following strategic goals [2]:

- Savings on raw material resources (all materials originate on the nature and name them in limited quantities),
- on saving energy (no waste of energy in the primary processes, as well as in transport and processes which follow, and additional energy is obtained by burning materials that are not recycled),
- the protection of the environment (waste materials degrade living environment, and recycling for environmental damage),
- on the creation of new jobs (processes in the recycling of materials include investment knowledge and work, which creates a need for jobs).

In terms of re-use, the materials may be:

- recyclable (can be used to recapture the production process),
- nonrecyclable (can not be returned to the process and are used for energy - burning or in an environmentally safe manner warehouse),
- dangerous - hazardly (materials that are harmful to man and his environment),
- harmless (materials that are not harmful to man and his environment).

According to the method of delivery of materials in the process of re-use, there are the following types of recycling:

- primary (recycling that after appropriate preparation of the same material used to produce new products or processing of used products to their reuse),
- secondary (recycled where recyclable materials are conventionally processed using new technologies to the maximum possible utilization).

4. Participation in the weight of motor vehicles

Basically, the car is a very high complexity for whose production uses hundreds of different technologies and in which is installed about 15,000 parts. Car parts are made of different materials. The total weight of the current passenger car is the dominant representation of cast iron and steel, but the participation of other materials respectable, especially when you take into account their value. Share of different types of materials in the total weight of an average passenger car is the percentage shown in the diagram in Figure 3 [2,3].

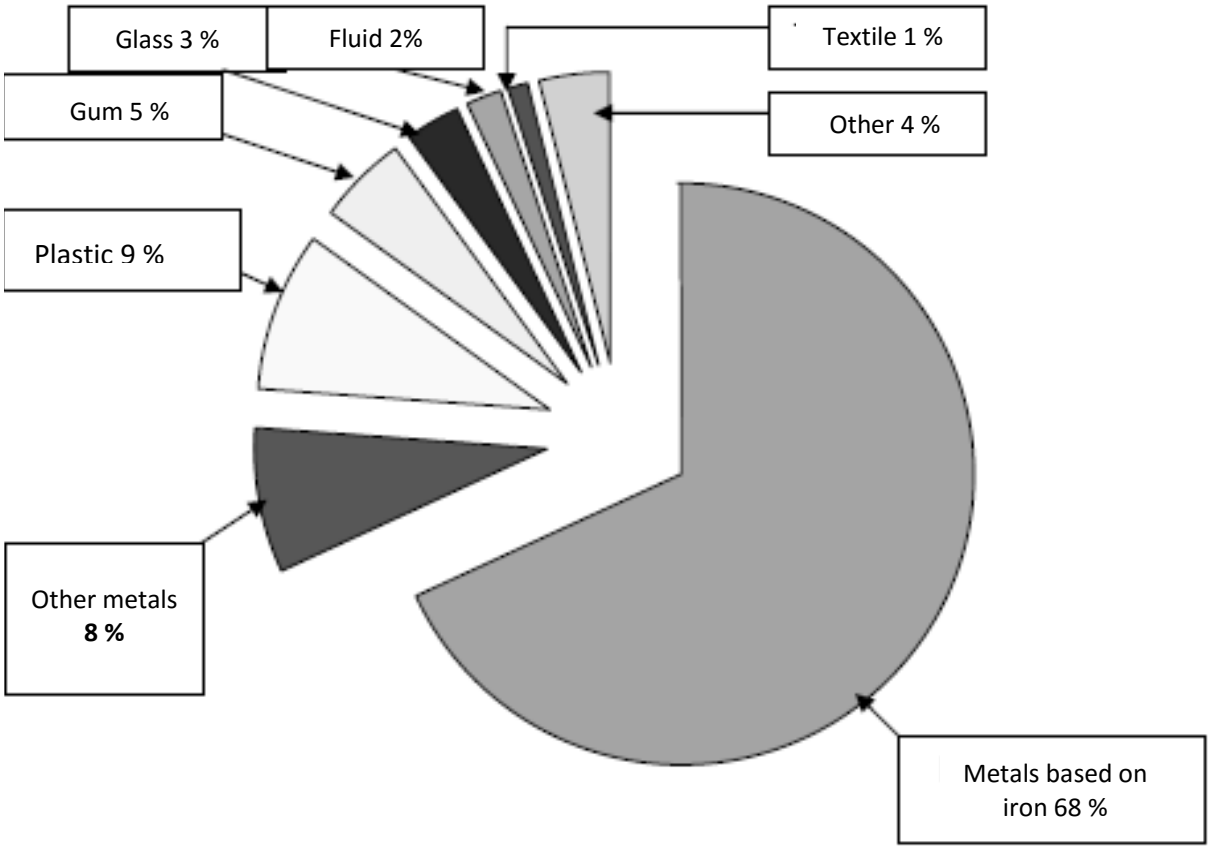


Figure 3 - Share of different types of materials in the total weight of an average passenger car [3]

According to this as the automotive industry is very propulsive, it is also a consumer of raw material resources. In the production process, and waste during operation, as well as waste after the expiration of the lifetime of the vehicle degrades the environment. These facts require that the

recycling of used vehicles (End of Life Vehicles - ELV) shall establish an appropriate system that allows high-quality and comprehensive managed.
Requirements for the future are based on the process of research, development and design of the vehicle. Those from researchers and designers set the objectives and tasks which are often in conflict with today's generally accepted attitudes and behavior (consumer society, extravagance, lack of concern for future generations, *etc*.). Some of the future are required [4]:

- 100% recyclable materials,
- the low energy and eco-efficiency,
- the long life,
- the easy removal,
- cost-effective recycling,
- the closed circuit materials and energy,
- waste: a renewable source of material,
- the sustainable exploitation of natural resources,
- the preservation and improvement of the environment, etc.

5. Sustainable integrated process recycling of motor vehicles and future trends

According to the above scheme is established and sustainable integrated process of recycling of motor vehicles along the entire life cycle, which includes all the processes and all the openings in a motor vehicle (from energy and mining to recycling of motor vehicles at the end of the life cycle and reinstallation of recycled materials and regenerated components). This approach to the recycling is shown in Figure 4 [2,5].

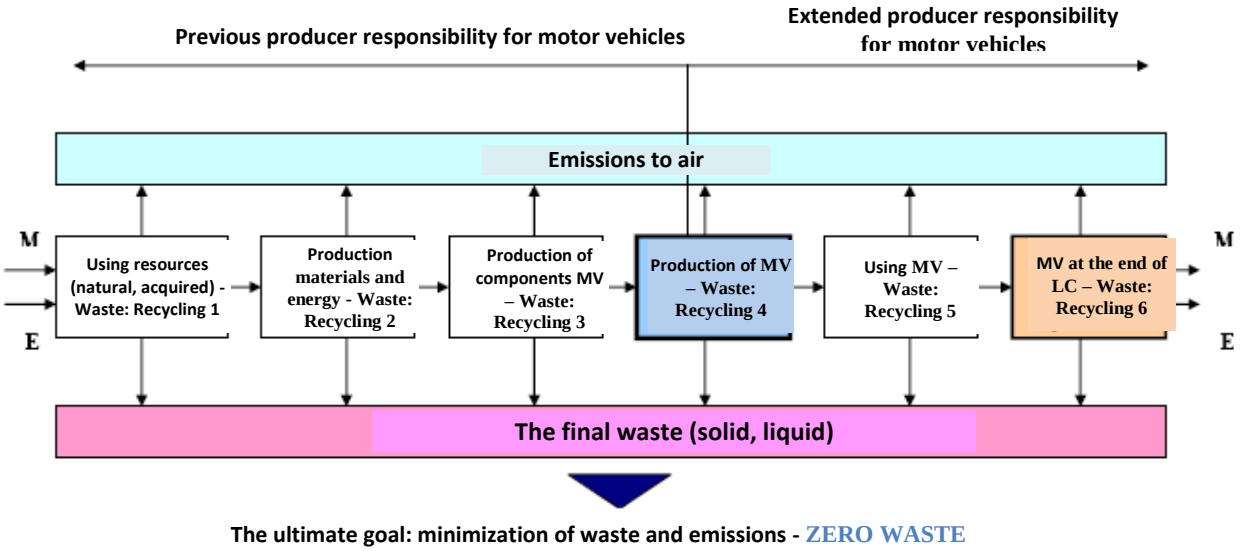


Figure 4 - Simplified display model of sustainable integrated recycling of motor vehicles along the entire life cycle [5]

As can be seen from the table below, in accordance with the development of new motor vehicles in the future will change the technology of recycling of motor vehicles at the end of the life cycle (recycling of batteries, fuel cells, electronic materials, "green" composites, biological materials) [6,7].

Table 1 - Trend assembly process and recycling of motor vehicles by 2050

Drive a motor vehicle	**vehicles with internal combustion engines using fossil fuels**	**Advanced motor vehicles with internal combustion engines (natural gas, hydrogen)**	**Hybrid vehicles (internal combustion engine + electric drive)**	**Electric vehicles (battery operated)**	**Motor vehicles powered by fuel cell (hydrogen)**
The structure of materials on motor vehicle	Standard materials are incorporated in the current vehicle	Standard materials have a greater presence alloys. Increasing electronic materials	The significant presence of light alloys (Al, Mg) electric and electronic materials and composites	Alloy (Al, Mg) electric and electronic materials and composites	Alloy (Al, Mg) electric and electronic materials, composites and biological materials
Requirements for new technologies assembly	Disassembly of the air bag	Dismantling equipment for hydrogen	Dismantling the batteries (Cd, Ni).	Dismantling the batteries (Cd, Ni and others)	Dismantling of fuel cells and biological components
Requirements for new recycling technologies	Recycling of plastics	Recycling of electronic and plastic materials.	Recycling batteries, composites and electronic and plastic materials	Recycling batteries, composites and electronic and plastic materials	Recycling of fuel cells, composites and electronic and plastic materials of biological materials
	2010.	**2020.**	**2030.**	**2035.**	**2050.**

6. Conclusion

In the decades to make plans to manufacture of motor vehicles "friendship" (cleaner) Environment (EFV - Environment Friendly Vehicle). The reason for developing such a concept is rapid climate change, improving energy efficiency and the depletion of natural resources (energy, water, ores). Also, in accordance with the concept being developed and introduced a renewable fuel, in order to reduce the impact on climate change and human health.

In addition to the ongoing development drive (moto) groups for these stages in parallel, the development of alternative fuels, the development of recyclable materials and the development of intelligent vehicles. In accordance with these stages of development of the motor vehicle will be developed methods and technologies of recycling of motor vehicles that will exit a sustainable and cost-effective recycling, and in the third phase and recycling residue-free (zero waste). Of course we are still upholding the concept of sustainable and integrated recycling of motor vehicles along the entire life cycle. The characteristics of modern vehicles will be following [6]:

- friendly to the environment,
- constructed of recyclable materials,
- for the production will be use renewable energy,
- prime waste along the entire life cycle,
- in use will have zero emissions (air, water, soil),

- work without noise,
- absolutely safe (active and passive safety),
- will have the "intelligence" / intelligent vehicles,
- inexpensive to use.

References

6. Jovan Milivojevic, Sanja Grubor, Kokic Aleksandra Arsic, Influence of recycling of motor vehicles at
7. the end of the life cycle of the development of new motor vehicles, Faculty of Mechanical Engineering Kragujevac, 2009.
8. Dejan Krstic, life cycle management of vehicles, 32. National Conference on Quality, Kragujevac, May 2005.
9. Ken Heitner, Advanced Battery Readiness ad hoc working group meeting, Feb. 8–Mar 1, 2001, Hyatt Arlington Hotel, Washington, D.C.
10. Stojanovic B., and Glisovic J., Automotive Engine Materials. In: Saleem Hashmi (editor-in-chief), Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Oxford: Elsevier; 2016. pp. 1-9.
11. B.J. Jody, E.J. Daniels, C.M. Duranceau, J.A. Pomykala, Jr., and J.S. Spangenberger, End-of-Life Vehicle Recycling: State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue, Center for Transportation Research Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, September 2010.
12. Milan G. ET, Maja S. Trumic, role preparation recycling of waste and the sustainable development of Serbia, Faculty Bor, 2006.
13. Vid Vukasovic, Managing Batteries and accumulators and their waste, Original research grad, September 2007.

Elektrohemijsko taloženje trojne legure Zn-Ni-Co iz sulfatnog rastvora

The electrochemical deposition of ternary Zn-Ni-Co alloy on steel from sulfate plating bath

Milorad Tomić, Milica Gvozdenović*, Marija G. Riđošić, Jelena B. Bajat*, Miomir G. Pavlović

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, Republika Srpska
*Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

Faculty of Technology Zvornik,University of Eastern Sarajevo, Republic of Serpska
**Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade*

Izvod

Svojstva cinka, kao zaštitne prevlake na čeliku, mogu značajno da se poboljšaju legiranjem. Kao legirajući elementi najčešće se koriste Ni, Co, Mn, Fe, Sn, Cd i dr. Trojne legure Zn-Ni-Co omogućavaju objedinjavanje svojstava odgovarajućih dvojnih legura (Zn-Ni i Zn-Co). Svojstva legura cinka zavise od brojnih faktora, kao što su vrsta, sastav i temperatura rastvora za taloženje, gustina struje taloženja, prisustvo dodataka i dr.

Cilj ovog rada je ispitivanje procesa elektrohemijskog taloženja prevlaka trojnih legura Zn-Ni-Co iz sulfatnih elektrolita. Legure su taložene galvanostatski, različitim gustinama struje, iz elektrolita sa različitim odnosom jona Ni^{2+} i Co^{2+} i stalnim sadržajem jona Zn^{2+}. Atomskom apsorpcionom spektroskopijom je određen sastav dobijenih prevlaka trojnih legura. Pokazano je da se taloženje trojnih legura odigrava po anomalnom tipu taloženja. Naime, odnos Co i Ni u prevlaka legura je značajno veći od njihovog odnosa u elektrolitu za taloženje. Uticaj parametara taloženja na morfologiju prevlaka je analiziran optičkom mikroskopijom. Uniformnije prevlake, manje hrapavosti, su dobijene taloženjem iz elektrolita sa većim odnosom kobalta i nikla.

Abstract

The properties of zinc protective coating on steel could be significantly improved by alloying. The most common alloying elements are Ni, Co, Mn, Fe, Sn, Cd etc. Ternary Zn-Ni-Co alloy coatings could combine properties of corresponding dual alloy coatings (Zn–Ni and Zn–Co). The properties of alloy coatings depend on numerous factors, such as type, composition, temperature of the plating electrolyte, deposition current density, additives, etc.

The aim of this work was to analyze electrochemical deposition of ternary Zn-Ni-Co alloy coatings on steel from sulfate electrolyte. The coatings were deposited galvanostatlcaly, at different current densities, from additive-free sulfate electrolyte at 25 ℃. The cobalt and nickel ions content in the electrolyte was varied, whereas the zinc ion content was kept constant. The chemical content of electrodeposited alloy coatings was determined by atomic absorption spectrometry. It was shown that deposition of ternary alloys coatings from sulfate electrolyte is of anomalous type. Namely, chemical content of both Co and Ni was below their corresponding composition reference lines and the zinc content was considerably above its CRL. The influence of plating parameters on coatings morphology was analyzed by optical microscopy. Ternary alloy coatings deposited from bath with higher cobalt to nickel ratio were more uniform and of of smaller surface roughness.

1. Uvod

Elektrohemijsko taloženje je jedna od najčešće korišćenih i dobro razrađenih površinskih tehnologija, koja se koristi za dobijanje funkcionalnih i dekorativnih prevlaka. Hemijski sastav, fazni sastav, mikrostruktura i morfologija površine metala se mogu modifikovati različitim fizičkim i hemijskim postupcima sa ciljem da se dobiju kvalitativna i kvantitativna poboljšanja njihovih

svojstava. Širok spektar dvokomponentnih i trokomponentnih prevlaka legura se industrijski mogu proizvoditi elektrohemijskim taloženjem. Legiranjem se dobijaju prevlake znatno boljih mehaničkih, fizičkih i elektrohemijskih svojstava a koroziona stabilnost legura zavisi od sastava rastvora za taloženje i parametara taloženja. Elektrohemijski dobijene prevlake legura cinka su posebno interesantne zbog svoje dobre korozione stabilnosti, naime, one mogu da pruže i nekoliko desetina puta dužu zaštitu čelika od korozije u poređenju sa pocinkovanim čelikom [1-5]. Da bi legura imala dobra zaštitna svojstva ona mora da ima ili malo poroznu strukturu sa visokim sadržajem Zn, koji je manje plemenit od čelika (žrtvujući film) ili visok sadržaj legirajućeg elementa koji je sklon pasivaciji u određenoj korozionoj sredini [6-8].
U ovom radu su ispitivane elektrohemijski taložene legure Zn-Ni-Co sa malim sadržajem Co i Ni. Legure Zn-Co su taložene na sobnoj temperaturi iz sulfatnog rastvora sa različitim odnosom jona Co^{2+} i Ni^{2+}, i bez prisustva dodataka. Analiza ove legure se odnosila na ispitivanje uticaja sastava rastvora za taloženje i gustine struje taloženja na hemijski sastav i morfologiju legura.

2. Eksperimentalni deo

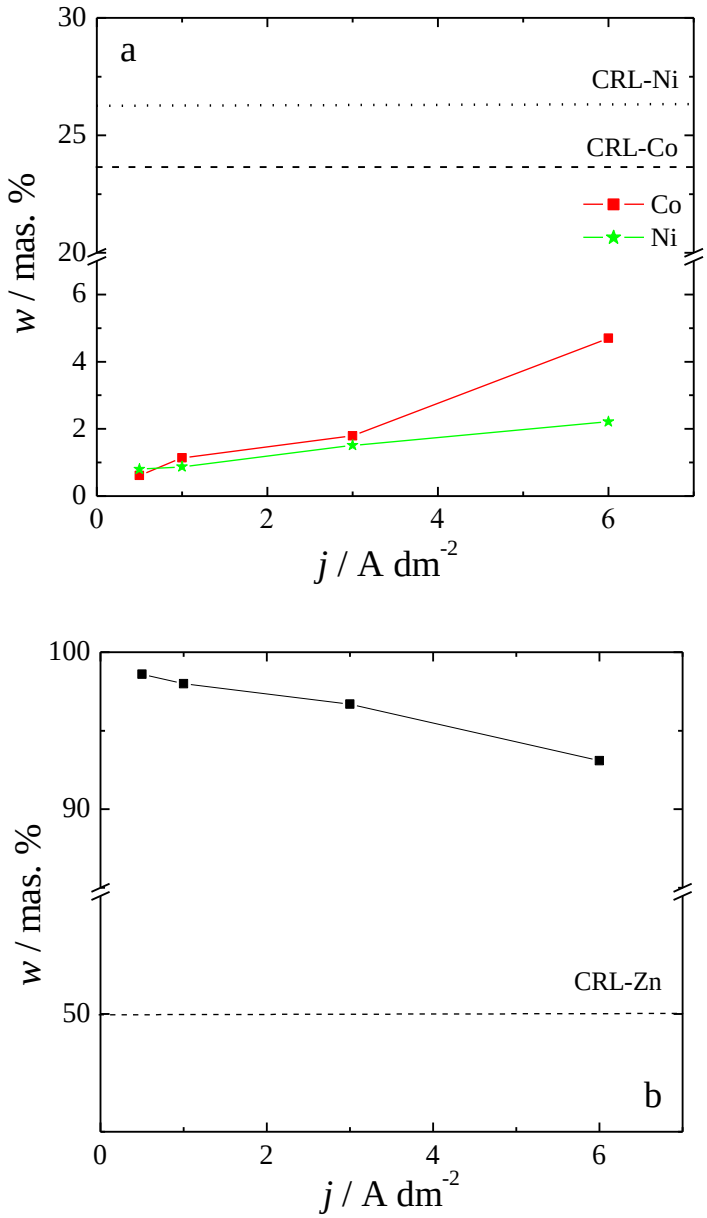
Legure Zn-Ni-Co su taložene na čeliku galvanostatski iz sulfatnog rastvora sledećeg sastava: 0,38 mol dm^{-3} $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,10 mol dm^{-3} Na_2SO_4; 0,24 mol dm^{-3} H_3BO_3 i 0,035-0,18 mol dm^{-3} $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, i 0,20-0,345 mol dm^{-3} $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (pH vrednost rastvora 5,5), gustinama struje u opsegu 0,5-6,0 A dm^{-2}, na temperaturi od 25 °C.
Sve hemikalije su bile p.a. čistoće. Rastvori su pravljeni sa destilovanom vodom. pH vrednost rastvora za taloženje je određivana korišćenjem pH-metra "IQ 200 Scientific Instruments".
Pre elektrohemijskog taloženja Zn-Ni-Co na čeliku on je mehanički poliran abrazivnim papirima No 240, 360, 800 i 1000, ispiran destilovanom vodom, a potom odmašćivan: prvo deterdžentom; ispiran protočnom i destilovanom vodom; zatim hemijskim putem (u rastvoru: 35 g dm^{-3} NaOH, 45 g dm^{-3} Na_2CO_3; 4,0 g dm^{-3} Na_3PO_4 x $10H_2O$) na temperaturi od 85°C u trajanju od 15 minuta; ispiran protočnom i destilovanom vodom; nagrizan u 20% H_2SO_4 na temperaturi od 65°C u trajanju od 60 sekundi; ispiran protočnom i destilovanom vodom; ispiran alkoholom; sušen. Kao pomoćna (kontra) elektroda korišćena je pločica Zn visoke čistoće (99,995 mas.%) (površine oko 8 cm^2).
Hemijski sastav Zn-Ni-Co legura je određen metodom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na instrumentu PYE Unicam SP9, Philips. Površina prevlaka je snimana optičkim mikroskopom Leica EZ4 HD. Iskorišćenje struje tokom procesa taloženja je određivano primenom Faradejevog zakona elektrolize, merenjem mase prevlake.

3. Rezultati i diskusija

Hemijski sastav Zn-Ni-Co legura

Uticaj gustine struje taloženja, kao i odnosa jona legirajućih elemenata, na sadržaj Co i Ni u Zn-Ni-Co leguri (određenog atomskom apsorpcionom spektroskopijom) prikazan je na slici 1 za legure dobijene elektrohemijskim taloženjem iz rastvora sa odnosom $[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0,90$.
Prema uslovima kontrole procesa elektrohemijskog taloženja legura taloženje može biti: pravilno, nepravilno, ravnotežno, anomalno i indukovano [6-8]. U uslovima difuzione kontrole procesa dolazi do formiranja legure po pravilnom, tj. regularnom tipu taloženja. Nepravilan tip taloženja legure najčešće se javlja u uslovima mešovite kontrole procesa iz rastvora kompleksnih jona i to onda kada dva metala imaju bliske vrednosti ravnotežnih potencijala (legura tipa čvrstih rastvora). Ravnotežan tip taloženja legure je jedinstven slučaj taloženja pri kome je odnos koncentracija dva metala u leguri isti kao odnos koncentracija metalnih jona u rastvoru. Tip taloženja legura pri kome se prvenstveno taloži manje plemenit metal je anomalno taloženje. Zapaža se u elektrolitima i prostih i kompleksnih jona, pri taloženju legura koje sadrže jedan ili više metala iz grupe gvožđa: Fe, Co, Ni sa Zn ili međusobno. Kod anomalnog taloženja odnos koncentracija metalnih jona manje plemenitog metala i plemenitijeg metala je veći u talogu nego u rastvoru. Indukovani tip taloženja

legure karakterističan je za metale ili metaloide kao što su: Mo, W, Ge, P, Ti koji ne mogu samostalno elektrohemijski da se redukuju iz vodenih elektrolita [6]. Međutim, redukciju ovih metala je moguće ostvariti ako se u rastvoru nalaze i odgovarajući, drugi metali (obično metali iz grupe gvožđa). Metali koji stimulišu taloženje zovu se indukujući metali.



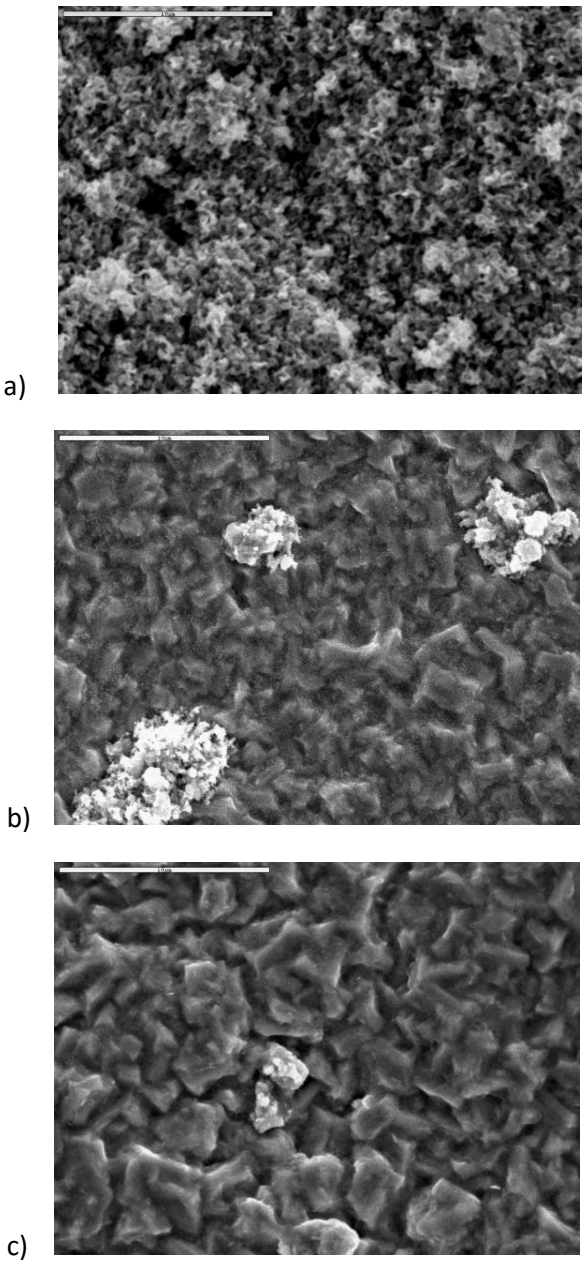
Slika 1. Zavisnost procentnog sadržaja a) Ni i Co i b) Zn u prevlakama Zn-Ni-Co legura od njihovog procentnog sadržaja u rastvoru za taloženje ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}]$ = 0,90).

Na osnovu slike 1, kao i rezultata prikazanih u prethodnom radu [9] za druge odnose legirajućih elemenata u rastvoru za taloženje ($[Co^{2+}]/[Ni^{2+}]$ = 0,10 i 0,46) može se zaključiti da se prevlake trojnih legura Zn-Ni-Co talože po anomalnom tipu. Naime, sa porastom gustine struje taloženja raste i sadržaj Ni i Co, pri čemu je brži porast, kao i veći sadržaj. Na sl. 1 prikazane su i tzv. kontrolne, referentne linije (CRL), koje predstavljaju odnos jona Co^{2+} (isprekidana linija), odnosno Ni^{2+} (tačkasta linija), prema ukupnoj količini Co^{2+}, Ni^{2+} i Zn^{2+} u rastvoru za taloženje. Brenner je taloženje dvojnih legura Zn sa elementima trijade gvožđa klasifikovao kao anomalno, pri čemu se cink, kao elektronegativniji metal, prvenstveno taloži i sadržaj legirajućeg elementa je manji u

prevlaci nego u rastvoru za taloženje [10]. S obzirom da se sadržaj Ni, odnosno Co, nalazi ispod odgovarajućih CRL, a sadržaj Zn iznad CRL, može se zaključiti da se elektrohemijsko taloženje trojnih Zn-Ni-Co legura odigrava po anomalnom tipu taloženja.

Morfologija prevlaka Zn-Ni-Co legura

Uticaj odnosa legirajućih elemenata Co i Ni na morfologiju prevlaka Zn-Ni-Co legura je prikazan na sl. 2, za prevlake dobijene taloženjem gustinom struje 3 A dm^{-2}.



Slika 2. SEM mikrofotografije Zn-Ni-Co prevlaka legura dobijenih taloženjem gustinom struje 3 A dm^{-2} iz rastvora za taloženje sa odnosom jona $[Co^{2+}]/[Ni^{2+}]$: a) 0,10, b) 0,46 i c) 0,90.

Morfologije različitih Zn-Ni-Co prevlaka legura se veoma razlikuju u zavisnosti od sadržaja legirajućih elemenata u rastvoru za taloženje, odnosno od sadržaja Ni i Co u prevlaci. Prevlake dobijene taloženjem iz rastvora sa odnosom jona $Co^{2+}]/[Ni^{2+}]$ = 0,10 imaju oko 0,5 mas. % Co i 3,1 mas. % Ni [9]. Većem odnosu legirajućih elemenata u rasvotru za taloženje (0,46) dobija se veći

sadržaj Co (1,27 mas. %) i manji sadržaj Ni (2,27 mas. % Ni) [9]. Prevlake koje sadrže najmanje Co (sl. 2a) su nehomogene i prilično hrapave površine. Povećanjem sadržaja Co dobija se homogenija prevlaka (sl. 2b), manje hrapavosti. Može da se zaključi da se najhomogenije prevlake, najmanje hrapavosti, dobijaju taloženjem iz rastvora sa najvećim sadržajem Co, tj. iz rastopra sa odnosom jona $[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0,90$ (sl. 2c).

4. Zaključci

U ovom radu je pokazano da se prevlake Zn-Ni-Co legura na čeliku elektrohemijski talože iz sulfatnog rastvora, bez dodataka, po anomalnom tipu. Naime, sadržaj cinka, kao elektronegativnijeg metala, je veći, dok je sadržaj Co i Ni manji u prevlaci nego u rastvoru za taloženje. Sadržaj legirajućih elemenata raste sa porastom gustine struje taloženja.

Odnos legirajućih elemenata u rastvoru za taloženje ima velikog uticaja i na morfologiju prevlaka trojnih legura Zn-Ni-Co. Prevlake sa najmanjim sadržajme Co su nehomogene i prilično hrapave površine. Povećanjem sadržaja Co dobija se homogenija prevlaka, manje hrapavosti. Najhomogenije prevlake, najmanje hrapavosti, su dobijene taloženjem iz rastvora sa najvećim sadržajem Co, tj. iz rastopra sa odnosom jona $[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0,90$.

Zahvalnica: *Zahvaljujemo se Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat br. III 45019) i Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske (Projekat: „Elektrohemijsko dobijanje ekološki prihvatljivih zaštitnih prevlaka legura Zn-Ni-Co na čeliku i njihova karakterizacija“).*

5. Literatura

1. W.Kautek, W.Sahre, W.Paatsch, *Electrochim.Acta* **39** (1994) 1151.
2. T.E.Graedel, *J.Electrochem.Soc.* **136** (1989) 193C.
3. C.Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* **136**(6) (1989) 1672.
4. E.Gomez, E.Valles, *J.Electroanal.Chem.* **421** (1997) 157.
5. E.Gomez, X.Alcobe,E.Valles, *J.Electroanal.Chem,* **505** (2001) 54.
6. S.R.Rajagopalan, *Metal Fin.* **70** (1972) 52.
7. D.E.Lay, W.E.Eckles, *Plat.Surf.Fin.* (1990) 10.
8. I.Kirilova, I.Ivanov, St.Rashkov, *J.Appl.Electrochem.* **27** (1997) 1380.
9. Milorad V. Tomić, Milica Gvozdenović, Miroslav B. Jokić, Jelena B. Bajat, *Zaštita Materijala* **57**, 1 (2016) 166-172.
10. A.Brenner, “*Electrodeposition of Alloys*”, Vol.1 i 2, Academic Press, New York/London, (1963).

Intra-hospital infections in relation to use of disinfectants and antiseptics in selected health institutions in Republic of Macedonia

Biljana Gjorgjeska, Sofija Petkovska

Department of Pharmacy, Faculty of Medical Sciences, University Goce Delcev str. "Krste Misirkov" no.10-A, 2000 Schtip, Republic of Macedonia
+389 75 499 912, biljana.gorgeska@ugd.edu.mk

Introduction - Intra-hospital infections are clinically manifested from 48 to 72 hours after the infection.
Objective – The aim of this study was to review of the use of antiseptics and disinfectants in selected hospitals in Republic of Macedonia over five years period in relation to appearance of intra-hospital infections.
Materials and Methods - Data from hospitals and public health centers in Strumica, Ohrid, Veles, Stip and Kavadarci over five years were used.
Results - The results indicate that the amount of disinfectants and antiseptics consumed comparing with the microbiological data indicates their rational utilization starting from 2012. and significant reduction of contamination with conditionally pathogenic bacteria.
Conclusions - In general disinfectants and antiseptics were used optimally and correctly according to the needs of the hospitals investigated. We would like to suggest the implementation of disinfection process validation as standardization measure as well as more often routine microbiological controls.

Keywords: *disinfectants, antiseptics, disinfection*

1. Biosafety in Microbiological and Biological Laboratories, 5th edition, 2009, Editors: L. Casey Chosewood, MD, Deborah E. Wilson, DrPH, CBSP, U.S Department of Health and Human Services, Appendix B- Disinfection and Decontamination p.326-328.
2. Maris P., 1995, Modes of action of disinfectants. Rev Sci tech.;14 (1): 47- 55
3. Sridhar Rao PN, 2008 , Testing of disinfectants, Sterilization and Disinfection, p.9-15
4. Prevention of hospital-acquired infections, a practical guide, 2nd edition, 2002. Editors: G.Ducel, j. Fabry, L. Nicolle. World Health Organization, Department of Communicable Disease, Surveillance and Response. p.1
5. Prevention of hospital-acquired infections, a practical guide, 2nd edition, 2002. Editors: G.Ducel, j. Fabry, L. Nicolle. World Health Organization, Department of Communicable Disease, Surveillance and Response p. 30

Karakteristike slojevite strukture cinka dobijene elektrohemijskim taloženjem iz alkalnih elektrolita

Characteristics of layer-like structure of zinc obtained by the electrodeposition from the alkaline electrolyte

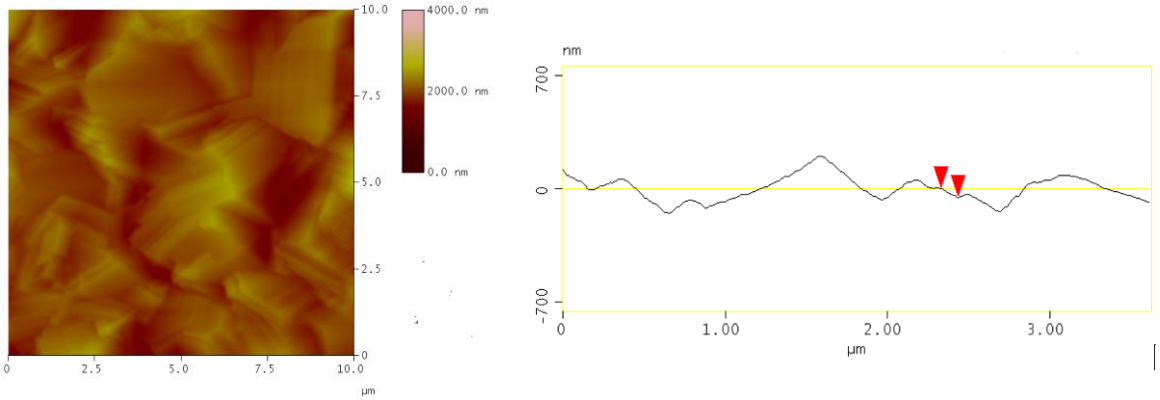
M. R. Pantović, S. I. Stevanović, G. Branković*, M. G. Pavlović, J. S. Stevanović, N. D. Nikolić

IHTM- Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

ICTM- Institute of Electrochemistry, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia
**Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

Izvod

Usled visoke specifične energije, male cene koštanja i povoljnih aspekta po životnu sredinu, cink-vazduh baterije su jedan od najperspektivnijih kandidata za skladištenje energije. Cink-vazduh baterije se sastoje od elektrolita, i cinkane i vazdušne elektrode. Najveći izazov u razvoju ovog tipa baterije je rešavanje problema povezano sa ukupnim trajanjem ciklusa punjenja i pražnjenja. Ukupno trajanje ciklusa punjenja i pražnjenja je povezano sa morfologijom elektrohemijski istaloženog cinka, i tipične forme dobijene procesima elektrohemijskog taloženja su: sunđeri, slojevite strukture, velika zrna i dendriti. U ovom radu, slojevite strukture cinka dobijene elektrohemijskim taloženjem iz 0,40 M ZnO u 6,0 M KOH na prenapetosti od 65 mV, na kojoj udeo početne gustine struje taloženja u odnosu na graničnu difuzionu gustinu struje je 0,9 ($j / j_L \approx 0.9$) sa vremenima taloženja od 300 i 900 s su okarakterisane korišćenjem skenirajućeg elektronskog (SEM) i mikroskopa zasnovanog na međuatomskim silama (AFM). Sa slike 1 koja pokazuje rezultate AFM analize dobijene sa vremenom elektrolize od 300 s, slojevita struktura može da bude lako uočena (Sl. 1a), dok linijska analiza slojevite strukture je pokazana na slici 1b. Prema očekivanju, primena AFM računarskog programa je pokazala da se srednja hrapavost (RMS) taloga cinka povećavala sa produženjem vremena taloženja, dok veličina sloja nije zavisila od vremena elektrohemijskog taloženja.



a) b)

Slika 1. Slojevita struktura cinka dobijena iz 0,40 M ZnO u 6,0 M KOH na prenapetosti od 65 mV sa vremenom elektrohemijskog taloženja od 300 s okarakterisana AFM tehnikom: a) pogled odozgo. Srednja hrapavost: a) 188,48 nm, i b) linijska analiza slojevite strukture. Rastojanje između markera: horizontalno rastojanje – 105,47 nm, vertikalno rastojanje – 55,597 nm.

Figure 1. The layer structure of Zn obtained from 0.40 M ZnO in 6.0 M KOH at an overpotential of 65 mV with electrodeposition time of 300 s characterized by the AFM technique: a) top view. The average roughness: 188.48 nm, and b) line section analysis of the layer-like structure. The distance between markers: horizontal distance – 105.47 nm, verical distance – 55.597 nm.

Abstract

Due to a high specific energy, low cost and environmental friendliness, zinc-air batteries are one of the most promising candidate for energy storage. Zinc-air secondary batteries consist of a zinc electrode, an electrolyte and air electrode. The largest chelange in development of this battery type is a solving battery`s cyclelife. The battery`s cyclelife is closely related with the surface morphology, and the typical forms of Zn obtained by electrodeposition from the zincate electrolytes are: spongy-like, layer-like, boulders and dendrites. In this study, the layer-like structures of Zn obtained from 0.40 M ZnO in 6.0 M KOH at an overpotential of 65 mV at which the ratio of the initial current density of electrodeposition (j) to the limiting diffusion current density (j_L) was 0.9 ($j / j_L \approx 0.9$) with the times of electrodeposition of 300 and 900 s were characterized by the techniques of scanning electron (SEM) and the atomic force (AFM) microscopies. The results of AFM analysis obtained with an electrolysis time of 300 s are shown in Fig. 1, from which the layer structure can be easily noticed (Fig. 1a), while the line section analysis of the layer structure is shown in Fig. 1b. As expected, application of AFM software showed that the average roughness (RMS) of Zn deposits increased with prolonging the electrodeposition time, while the deposition time did not any effect on the size of layers.

A new potentiometric solid state sensor, based on carbon nanotubes, for anionic surfactant determination in industrial materials and effluents

Nikola Sakač, Milan Sak-Bosnar, Maja Karnaš, Marija Jozanović

Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek, Croatia

Abstract

A new potentiometric sensor for the determination of anionic surfactants (AS) was constructed, based on the dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate (DDA-TPB) ion pair as an ionophore and the multi walled carbon nanotubes (MWCNT), incorporated for ionophore immobilization in the membrane used.

The sensor exhibited a Nernstian response (59,5 mV/decade of activity) between 3 x 10^{-6} and 2 x 10^{-3} M for dodecylbenzensulfonate (DBS) and a Nernstian response (58.4 mV/decade of activity) for dodecyl sulfate (DS) in the range 5 x 10^{-7} - 1 x 10^{-3} M. The detection limits for DBS and DS were 2 x 10^{-6} and 2 x 10^{-7} M, respectively. The sensor revealed a stable potentiometric response with a signal drift of 2,6 mV/30 minutes and exhibited satisfactory selectivity performances for DS over almost all the organic and inorganic anions commonly used in surfactant based commercial products and effluents.

The main application of the sensor was in the end-point detection in potentiometric titrations of low levels of ASs in industrial effluents by using of cetylpyridinium chloride as a cationic titrant.

The results obtained were compared with those obtained by standard spectrophotometric MBAS method indicating a satisfactory mutual agreement.

Key words: *solid state slectrode, MWCNT, potentiometric sensor, surfactants*

Elektrokatalitička svojstva u reakcijama izdvajanja kiseonika i hlora i stabilnost titanijumskih anoda sa RuO_2/TiO_2 prevlakama dobijenih ultrazvučnom sprej pirolizom u elektrostatičkom polju

Electrocatalytical properties in the chlorine and oxygen evolution reactions and stability of titanium anodes with RuO_2/TiO_2 coating obtained by ultrasonic spray pyrolysis synthesis in an electrostatic field

Milica Košević, Srećko Stopić*, Bernd Friedrich*, Jasmina Stevanović, Vesna Pavelkić, Sanja Krstić**, Vladimir Panić

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd
*Institut za procesnu metalurgiju i recikliranje metala, Tehnički univerzitet u Ahenu, Nemačka
**Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerziet u Beogradu, Mike Alasa 14, Beograd

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade
**IME Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Aachen, Germany*
***Institute of Nuclear Sciences Vinča, University of Belgrade, Mike Alasa 14, Belgrade*

Izvod

Elektrohemijskim merenjima su ispitivana elektrokatalitička aktivnost i stabilnost titanskih anoda sa RuO_2/TiO_2 prevlakama. Anode su dobijene nanošenjem RuO_2/TiO_2 mešovitog oksida dobijenog pirolizom uz raspršivanje na cilindrične podloge od titana u vidu tankih prevlaka. RuO_2/TiO_2 čestice su sintetisane u jednom koraku i sakupljene u elektrostatičkom polju na povišenim temperaturama. Kao prekursori su korišćeni n-butilortotitanat i rutenijum (III) hlorid. Elektrokatalitička svojstva dobijenih anoda su ispitivana cikličnom voltametrijom, polarizacionim merenjima u reakcijama izdvajanja kiseonika i hlora, u rastvorima H_2SO_4 i NaCl i spektroskopijom elektrohemijske impedancije. Stabilnost anoda je ispitivana ubrzanim testom korozione stabilnosti pri konstantnoj gustini struje u razblaženom rastvoru NaCl. Fizička i hemijska karakterizacija sintetisanih RuO_2/TiO_2 čestica vršena je metodama spektorskopije X-zraka sa disperzijom energije, skenirajućeg elektronskog mikroskopa, difrakcijom X-zraka, termogravimetrijskom analizom i metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom. Analiza dobijenih rezultata pokazuje da su elektrokatalitičke karakteristike i stabilnost dobijenih anoda uporedive sa rezultatima za anode dobijene drugim postupcima.

Abstract

Electrochemical measurements were performed in order to evaluate electrocatalytical activity and stability of RuO_2/TiO_2 activated titanium anodes. RuO_2/TiO_2 particles were synthesized by one-step ultrasonic spray pyrolysis from n-butylorthotitanate and ruthenium chloride and collected in an electrostatic field at elevated temperatures. Obtained samples were deposited onto titanium rod in the form of thin layer. The accelerated stability test of prepared electrodes was conducted in diluted NaCl at constant current density. The cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and polarisation measurements in O_2 and Cl_2 evolution have been performed in H_2SO_4 and NaCl solutions. Physicochemical properties of synthesized RuO_2/TiO_2 material were investigated by SEM, EDX, XRD, FTIR and TGA techniques. Analysis of results obtained from the electrochemical measurements showed acceptable electrocatalytic properties and anodic stability of examined material.

Anticorrosion protection and steel works on vessels under repair

Maksim Zloković

Faculty of Maritime Studies - Kotor, University of Montenegro

m.zlokovic@asybijela.com

Abstract

The vessel is defined as a floating watercraft designed for transport of goods and passengers, for fishing, carrying out military operations, perform special tasks in water (research vessels, dredgers, cable-layer,...) and for activities related to navigation (pushers, icebreakers,...). International trade is mainly carried out in waterways, and despite the development of all forms of transport, the sea is still the most important connection between nations. Therefore the development of vessels i.e. shipbuilding ship repair is of paramount importance. Nowadays in modern shipyards is empoyed a huge number of engineers, economists and other experts who are constantly studying all important issues of manufacturing, construction and operations and thus, direct the development of shipyards.

Like everything else, vessels are also getting older and after 25-30 years their service life comes to an and. In order to make vessels in service for as long as possible, it is required their continuous maintenance, both hull and machinery, as well as repairs in accordace with regulations of classification societies. Taking into account that the base material for construction of vessels today is a steel, and that for only one vessel it should be built in thousands of tons of steel, it is clear that works on vessel´s hull are priority in its maintenance and repair. This paper describes the importance and methods of work on the hull i.e. anticorrosion protections and steel works during repair of vessel in Adriatic Shipyard Bijela.

Keywords: *vessel, anticorrosion protection, steel, maintenance, repair*

1. Uvod

Čelik je legura željeza (Fe) sa ugljenikom (C) i velikim brojem drugih elemenata pri čemu sadržaj ugljenika ne smije biti veći od 2,06 %. U brodogradnju je uveden davne 1820. godine, a 1858. sagrađen je i prvi čelični brod, dužine I_{oa} = 200 m i nosivosti 32000 tona. Za izradu brodskog trupa koristi se brodograđevni čelik, a neki djelovi trupa, kao pramčana statva, sidrena ždrijela, ležajevi kormila i osovinskog voda, mogu biti i masivni komadi izrađeni od livenog čelika. Brodograđevni čelik se u trup ugrađuje u obliku limova ili različitih profila. Pojavom čelika eliminisani su nedostaci koje je imalo drvo, kao jedini materijal za gradnju brodova. Tu se prvenstveno misli na relativno malu čvrstoću, ograničenu trajnost u moru, laku zapaljivost, higroskopnost i sl. Međutim, za razliku od drveta, čelik je podložan koroziji i sa pravom se može reći da je to i najveća mana čelika kao materijala za gradnju brodova. Prilikom gradnje broda čelik se propisno zaštiti od korozije u toku faze koja se naziva predobrada materijala. Tada se limovi i profili pjeskare i predkonzervišu i na taj način bar privremeno zaštite od korozije. Pjeskarenje predstavlja skidanje okuine (zundera), tj. oksidnog sloja sa novog, kupljenog lima. Odmah nakon pjeskarenja ili sačmiranja novih limova i profila slijedi faza koja se naziva prethodno konzervisanje, a u cilju sprječavanja korodiranja opjeskarenih limova. Boje koje se za ovo koriste moraju imati dobra svojstva zaštite, dobro prijanjati na lim i dobro prihvatati ostale premaze [6]. Takođe, potrebno je da se preko njih može zavarivati, da ne stvaraju štetne produkte kod rezanja i zavarivanja kao i da su čvrste na mehaničke udarce. Ipak, i pored tako zaštićenih i ugrađenih limova i profila, vremenom dolazi do njihovog propadanja odnosno gubljenja na debljini, a samim tim i na čvrstoći. Razlog za to je korozija. Zbog toga, ovom problemu se daje najveći značaj prilikom održavanja i remonta brodova. S pravom se može reći da se kapacitet svakog remontnog brodogradilišta ogleda u tome

kolike su dnevne mogućnosti tog brodogradilišta u pogledu broja kvadratnih metara opjeskarenih i ofarbanih površina i količine promijenjenog čelika.

2. Antikorozivna zaštita

Odmah nakon ulaska broda u suvi ili plovni dok, započinje operacija pranja njegove vanjske oplate slatkom vodom pod pritiskom. U „Jadranskom brodogradilištu Bijela“ postoje dva plovna doka, dužine 250 m i 184 m, a pranje se izvodi slatkom vodom pod pritiskom od 350-400 bara. Nakon završenog pranja definiše se procenat pjeskarenja koje je neophodno izvršiti na objektu (brodu) i to od strane predstavnika broda, predstavnika boje i tehnologa za antikorozivnu zaštitu remontnog brodogradilišta. Pjeskarenje u Bijeloj izvodi se sa mješavinom vode i grita. Grit predstavlja šljaku (zguru) željezne rude ili bakra. Ranije se izvodilo takozvano suvo pjeskarenje (bez vode), ali sve strožiji ekološki propisi diktiraju prelazak sa grita na vodu tako da će se u budućnosti pjeskarenje obavljati samo sa vodom pod visokim pritiscima. Inače, pjeskarenje vanjske oplate se izvodi isključivo po noći kako se ne bi ometali ostali poslovi na remontu broda i kako bi dokovske dizalice bile slobodne. Nakon završenog pjeskarenja slijedi ponovno pranje vanjske oplate, takozvano ispiranje, a zatim (nakon sušenja) i farbanje. Publikacija švedskog Instituta za koroziju zvanog „Ilustrovani standardi za pripremanje čeličnih površina za farbanje“ pokazuje različite stepene pripreme površine čišćenjem pod pritiskom i oni su dati kao Sa1, Sa2, Sa2 ½ i Sa3. Primjera radi, standard Sa2 ½ predstavlja čišćenje mlazom abrazivnog sredstva do izgleda skoro bijelog metala, tj. dok najmanje 95% bilo koje površine ne bude bez svih vidljivih ostataka. Sve što je već navedeno u uvodnom dijelu, a u vezi sa svojstvima boja koje se koriste za farbanje novih limova u fazi predobrade materijala, važi i za boje koje se nanose prilikom remonta broda.

Osim na vanjskoj oplati broda, korozija se vremenom pojavljuje i na ostalim djelovima broda. Najosjetljiviji su svakako balastni tankovi, tako da se često i oni podvrgavaju tretmanu antikorozivne zaštite. Jasno je da su radovi u tankovima znatno teži od radova na vanjskoj oplati ili u skladištima. Razlog za to je zatvoren i veoma često skučen prostor. Podatak da je najmanja dozvoljena visina tankova dvodna svega 650 mm, a ako se uzme u obzir i struktura tih tankova, onda nije teško ustanoviti koliko treba napora, znanja i umjeća da bi se ovi tankovi propisno zaštitili od korozije.

Na slici 1. je prikazan balastni tank jednog broda koji je došao na remont u Bijelu.

Slika 1. Izgled balastnog tanka na brodu „Clary“ prije početka remonta [9]

3. Radovi u čeliku

Prije početka gradnje broda, obavezno se sprovodi proračun uzdužne čvrstoće broda, a u posebnim slučajevima i proračun poprečne čvrstoće, kao i proračuni torzije brodskog trupa [2]. Proračun uzdužne čvrstoće podrazumijeva izračunavanje položaja neutralne ose broda, odnosno skupa tačaka u kojima je normalni napon jednak nuli u posmatranom poprečnom presjeku, momenta inercije za

tu osu, kao i otpornih momenata limova dna i limova palube. Ovaj proračun nedvosmisleno pokazuje da li je brod bezbjedan za plovidbu u pogledu njegove čvrstoće ili ga je potrebno dodatno ojačati. Inače, pod elementima uzdužne čvrstoće se podrazumijevaju uzdužni konstrukcijski elementi koji se protežu neprekinuto po većoj dužini srednjeg dijela broda [5].
Međutim, tokom korišćenja broda dolazi do deformacija ili prevelikog istrošenja, tj. propadanja pojedinih elemenata uslijed korozije. Zbog toga, pravila klasifikacionih društava su se vremenom mijenjala i upotpunjavala. Na kraju su se dobile teorijsko-iskustvene formule na osnovu kojih se danas konstruišu brodovi. U tabeli 1. prikazana su dozvoljena istrošenja strukturnih elemenata brodskog trupa prema nekim od vodećih klasifikacionih društava.

Tabela 1. Podaci o dozvoljenim istrošenjima [8]

Elementi brodske strukture	**ABS, %**	**LR, %**	**DNV%**
Limovi palube van grotla	20	20	20
Limovi palube u liniji grotla	30	25	20
Ostale palube	30	25	20
Oplatni limovi	25	20	20
Limovi ravnog dna	25	20	20
Kobilični lim	25	20	20
Palubni uzdužnjaci	25	25	25
Palubni nosač	25	25	25
Limovi kosina visećih tankova	25	20	20
Uzdužnjaci visećih tankova	25	25	25
Uzdužnjaci ravnog dna	25	25	25
Nosači dna	25	25	25
Oplatni uzdužnjaci	25	25	25
Limovi unutrašnjeg dna	30	20	20
Uzdužnjaci unutraš. dna	25	25	25
Limovi kosina bočnih tankova	25	20	20
Uzdužnjaci uzvojnog tanka	25	25	25
Rebrenica	25	20	20
Okvirna rebra visećih tankova	25	20	20
Okvirna rebra bočnih tankova	25	20	20
Pražnica	30	30	25
Glavno rebro sa ukrućenjima	25	20	25
Gornji i srednji voj pregrada	20	20	25
Donji voj nepropus. Pregrada	25	20	25
Nepr. pregrade u balastnim tankovima	20	20	25

ABS-American Bureau of Shipping, LR-Lloyds Register, DNV-Det Norske Veritas

4. Ispitivanje elemenata brodskog trupa

Ispitivanje strukture brodskog trupa, odnosno mjerenje njegove debljine predstavlja jedan od najvažnijih dijagnostičkih testova koji se izvode na brodovima u cilju ocjene njihove dalje eksploatacije [8]. Istrošenje elemenata brodske konstrukcije utiče na čvrstoću broda, a samim tim i na njegovu sigurnost. Mjerenje debljine elemenata trupa broda ranije se uglavnom vršilo ultrazvučnim aparatima, ali sa obaveznom prethodnom pripremom površine za mjerenje. Uvođenjem najnovijih ultrazvučnih aparata, kao što su Krautkramer ultrazvučni uređaj DM-4 i DM4DL, omogućeno je mjerenje debljine brodske konstrukcije i preko naslaga boje, a uz mehaničko odstranjivanje površinske rđe. S obzirom da se brodski balastni tankovi pune morskom

vodom, vremenom dolazi do smanjenja originalne ugrađene vrijednosti limova i profila, koje se manifestuje kroz povećani obim površinske rđe. Isto se dešava i sa vanjskim dijelom broda, tj. oplatom dna, oplatom bokova i palubom. Svakako, najveća korozija se javlja na onim površinama koje su u jednom vremenskom periodu izložene morskoj vodi, a u drugom vazduhu. Tu spadaju vanjska oplata u predjelu pojasa gaza (između lake i teretne vodne linije) kao i svi balastni tankovi (fore-peak, after-peak, viseći, bočni, hopper tankovi itd.).
Osnovni pregled sa aspekta mjerenja tretira samo pojedine segmente brodske strukture koji su ranijim pregledima registrovani kao djelovi na koje treba obratiti posebnu pažnju [3]. Obim mjerenja tokom periodičnog pregleda imao je za cilj da se manjim obimom mjerenja utvrdi stanje konstrukcije i strukture brodskog trupa. S obzirom na značaj određivanja ekstenzije i razvoja istrošenja brodske konstrukcije, klasifikaciona društva su poslijednjih godina jako pooštrila obim mjerenja koji se zahtijeva tokom periodičnog pregleda
Svakako najveći značaj tokom pregleda broda u dijelu koji se odnosi na dijagnostiku imaju pregledi koji se izvode nakon svakih pet godina eksploatacije broda.Ovi pregledi su sačinjeni tako da daju pravu sliku strukture brodskog trupa, a sve u cilju određivanja onih elemenata brodske konstrukcije koji će obezbijediti eksploataciju broda u narednih pet godina.

5. Izvođenje radova u čeliku

Nakon završenog mjerenja debljina limova i profila definiše se količina čelika koju je potrebno izmijeniti, a na osnovu tabele 1. Osim elemenata za koje je mjerenjem ustanovljena potreba za njihovim mijenjanjem, vrši se i zamjena deformisanih elemenata brodske konstrukcije (dinamički uticaj talasa, udarci u obalu, pritisak leda i sl.), kao i elemenata za koje se vizuelnim pregledom može ustanoviti da su dotrajali.
Prilikom izvođenja radova na izmjeni istrošenih i deformisanih elemenata brodskog trupa, neophodno je pridržavati se sledećih uputstava i pravila [7]:

- prije početka radova sa vatrom obavezno provjeriti da li je pozicija pripremljena, tj. očišćena od blata, teškog i lakog goriva, ulja i sl.;
- prije početka radova sa vatrom provjeriti prisustvo gasova u tankovima (ovo prvenstveno važi za sve vrste tankera) i ukoliko gasovi postoje obavezno izventilirati te tankove;
- prije početka radova sa vatrom obavezno provjeriti šta se nalazi u susjednim tankovima;
- montirati skelu u skladu sa propisima o zaštiti na radu na svim pozicijama gdje je to neophodno;
- prilikom rezanja starih limova i montaže novih voditi računa da se ne pojave pravougaoni izrezi jer bi takva mjesta bila potencijalni izvori koncentracije naprezanja. Zbog toga se na uglovima limova prave kružni izrezi čiji je poluprečnik jednak debljini lima (mm) pomnoženoj sa brojem 5, a minimalno 100mm;
- minimalne dimenzije novougrađenog inserta su 300 x 300 (mm);
- voditi računa o kategoriji čelika koji se reže i koji je potrebno ugraditi;
- prilikom spajanja dva lima različitih debljina (vanjska oplata, pregrade, palube,...) obavezno izvršiti mašinsku redukciju (skošavanje) debljeg lima i to na način da dužina te redukcije bude jednaka razlici debljina limova koji se spajaju pomnoženoj sa brojem 4;
- ukoliko remontno brodogradilište nema odgovarajući profil koji je neophodno ugraditi, postoji mogućnost da ga napravi, u dogovoru sa inspektorom klasifikacionog društva, s tim što otporni moment takvog profila mora da bude jednak ili malo veći od otpornog momenta originalnog profila;
- obratiti pažnju da svi vertikalni i horizontalni šavovi (stik i šav) na limovima vanjske oplate, poprečnih i uzdužnih pregrada, glavne palube i međupaluba, pokrova dvodna itd. moraju da budu udaljeni od strukture, tj. uzdužnjaka, rebara, ukrepa i sl. najmanje 100-150 mm. Isto tako, npr. vertikalni šav na limu vanjske oplate mora da bude udaljen najmanje 300 mm od spoja poprečne pregrade i vanjske oplate;

- u zavisnosti od debljine lima koji se ugrađuje, napraviti žlijeb (skositi ivice) na mjestu spoja (V,X,Y,...) u skladu sa propisima;
- nakon završenog rezanja, odnosno prije ugradnje novih limova i profila, potrebno je mjesto spoja (žlijeb) prebrusiti i na taj način omogućiti pravilno zavarivanje,
- prilikom zavarivanja novougrađenog lima ili profila voditi računa o izboru prečnika elektrode za zavarivanje kao i o jačini struje. Izbor prečnika elektrode zavisi od žlijeba, a jačina struje zavarivanja zavisi, prije svega, od prečnika elektrode a zatim od osnovnog materijala, vrste spoja i položaja zavarivanja;
- nakon završenog zavarivanja potrebno je varove prebrusiti;
- materijal (čelik), elektrode i zavarivači moraju biti atestirani od strane odgovarajućeg klasifikacionog društva.

Na slici 2. prikazani su radovi na izmjeni većeg inserta oplate sa pripadajućom strukturom prilikom remonta broda „Napier star“ u Jadranskom brodogradilištu Bijela“. Produktivnost radova u čeliku u ovom remontnom brodogradilištu iznosi oko 5t dnevno što ga svrstava u red veoma konkurentnih brodogradilišta.

Slika 2. Radovi na izmjeni inserta oplate [9]

6. Zaključak

Standardi projektovanja, gradnje i eksploatacije broda su pod velikom pažnjom međunarodnog pomorskog okruženja. Zbog izgubljenih ljudskih života i značajnih ekonomskih i ekoloških poslijedica pomorskih nesreća, sigurnosnom aspektu gradnje i eksploatacije brodova se posvećuje posebna pažnja u međunarodnim okvirima. U brizi o sigurnosnom aspektu broda, posebnu ulogu imaju međunarodne konvencije, pravila klasifikacionih društava i nacionalni propisi, koji se međusobno prepliću. Sigurnost konstrukcije broda, odnosno njegova čvrstoća je svakako od prioritetnog značaja. Pod čvrstoćom broda se upravo i podrazumijeva sposobnost brodske konstrukcije da sa uspjehom odolijeva djelovanju vanjskih sila. Poznavanje nauke o čvrstoći broda omogućava približavanje željenom cilju: da se uz najmanji mogući utrošak materijala postigne dovoljna čvrstoća brodskog trupa. Međutim, vremenom, uslijed korozije dolazi do propadanja materijala, odnosno njegovog istrošenja. Upravo iz tog razloga i postoje stalni pregledi klasifikacionih društava kao i ulasci brodova u dokove. Primjera radi, svaki brod je obavezan da se udokuje dva puta u roku od pet godina s tim da razmak između dva dokovanja ne smije biti veći od tri godine. Na taj način prate se debljine limova i profila, vrši se njihova antikorozivna zaštita, a ukoliko je propadanje veće od vrijednosti koja su propisala klasifikaciona društva, vrši se njihova izmjena. U protivnom doći će do slabljenja čvrstoće broda i u najgorem slučaju do pucanja broda na onom mjestu na kome su momenti savijanja najveći, a to je srednji dio broda.

Literatura

1. Lompar A. „Nauka o brodu“, Fakultet za pomorstvo, Kotor 2002.
2. Grubišić M. „Brodske konstrukcije“, Zagreb 1992., 15
3. Lloyd's Register of shipping „Hull inspection, damage and repair“, London 2007., 3
4. Furlan Z. et. al. „Tehnologija gradnje brodskog trupa“, Zagreb 1986.
5. Motok M. „Konstrukcija broda“ (vježbe), Beograd 1995., 5
6. Bilen B. „Tehnologija brodogradnje“ (predavanja), Beograd 1995.,21
7. Zloković M. „Sigurnost konstrukcije broda“ (magistarski rad), Kotor 2012., 62
8. Ivošević Š. „Diagnostic in shiprepair“, Kotor 2004.,1,4
9. Arhiva fotografija „Jadranskog brodogradilišta Bijela“, Bijela, 2006., 23, 48

Kvalitet visokoproteinske kaše za doručak sa izolatima sojinih proteina

Quality of high-protein porridge for breakfast with soy protein isolate

Olivera Šimurina, Aleksandra Mišan, Bojana Filipčev, Rada Jevtić-Mučibabić, Ivan Milovanović

Naučni institut za prehrambene tehnologije, Univerzitet Novi Sad,
Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

Institute of Food Technology, University Novi Sad, Boulevard cara Lazara 1,
21000 Novi Sad, Serbia

Izvod

U poslednje vreme, kaše postaju popularan izbor za doručak, štaviše poznato je da je doručak važan obrok za kontrolu apetita u toku dana. Na našem tržištu postoje kaše ujednačenog sastava na bazi cerealija, pre svega ovsa. Međutim, visokoproteinske kaše za širu populaciju nisu dostupne, ali postoje visokoproteinske kaše za sportiste. Dodatno, nedovoljno uzimanje kvalitetnih protein i dalje je značajan problem u ishrani, posebno među deco mi starijima, gde se israna sastoji, uglavnom od žita. Ekstrudati na bazi heljde i kukuruza sa sojinim izolatima mogli bi da se koriste za proizvodnju visokoproteinskih instant kaša. Formulacija visokoproteinske kaše sa sojinim proteinskim izolatom je razvijena i njene nutritivne i senzorske karakteristike su analizirane i upoređene sa komercijalnom ovsenom kašom. Sadržaj proteina visokoproteinske kaše bio je za 24,5% viši od komercijalne ovsene kaše. Porcija od 135 g visokoproteinske kaše sa soja izolatom obezbeđuje 100% preporučeni dnevni unos (RDA) protein u ishrani odraslih baziranoj na energetskom unosu od 2000 kcal. Ova kaša može da se konzumira od strane gojaznih ljudi za smanjenje telesne težine, zato što visokoproteinske kaše modifikuju jutarnju sitost, što je značajno tokom mršavljenja.

Abstract

Recently, porridge has become a popular choose for breakfast, and furthermore it is known that breakfast is an important meal for daily appetite control. On our market there are porridges with uniform composition based on cereals, primarily oats. However, high-protein porridges for the general population are not available, but there is high-protein porridge tailored for sportspeople. Additionally, insufficient intake of quality protein remains a significant dietary problem, particularly among children and the elderly, where diets consist mainly of cereals. Extrudates based on buckwheat and corn with soy protein isolate could be used to produce high-protein instant porridge. The formulation of high-protein instant porridge with soy protein isolate has been developed and its nutritional and sensory characteristics were tested and compared with commercial oat porridge. The protein content of the high-protein porridge was 25.4 % higher than the commercial oat porridge. A portion of 135 g of high-protein porridge with soy isolate provides 100% of the recommended daily allowance (RDA) of protein for the diet of adults based on 2000 kcal energy intake. This porridge can be consumed by overweight people as well to reduce weight, because high-protein porridge can modify morning satiety, which is important during weight reducing.

Introduction

Results from previous studies note that most cereals are limited in essential amino acids such as threonine and tryptophan even though rich in lysine [1,2,3,4], while most legumes are rich in essential amino acid particularly the sulphur containing amino acids [5]. The food that includes cereals and legumes is a good balance in the human diet. In addition to leguminous plants is also characterized by high protein content.

Proteins have the capacity to affect food intake and appetite in humans and are significant in formulated special diet base on proteins [6,7]. Porridge for breakfast is suitable type of food that may contain cereals and legumes. Development of new functional fine bakery products has included some raw materials based on plant proteins, such as soybean, peas and other. Soy has a relatively high content of the essential amino acid lysine and deficient in methionine, while cereals have low lysine content but are relatively rich in cysteine. The mixture of these two ingredients can be base of high-protein porridge. If such high-protein porridge additionally provides energy value that satisfies requirements for one meal and is easy to prepare, then the demands of modern consumers are fulfilled.

Thus, the objective of this work was to define optimal high-protein instant porridge with soy protein isolate and compare their nutritional composition with commercial oat porridge.

Material and methods

Raw materials

Ingredients used for porridge formulations were: minced extrudate made from buckwheat and corn grits in relation 50%:50% (produced at the Institute of Food Technology, Novi Sad, Serbia), oat bran, candied sour cherry, flax seed and fructose. The aforementioned ingredients constitute the main mixture in which protein preparations were included. All ingredients were purchased in local food markets. The following protein preparations were used: soy proteins isolate (Olimp laboratories, Debica EU). Characteristics of soy protein isolate according to the manufacturer's specification are: moisture 5.2%, protein content 92.0% d.m, lipid content 2.0% d.m, carbohydrates 1.0% d.m. The formulation of high-protein porridge (HPP) was produced at Institute of food technology the following recipe is given in Table 1. The control porridge (oatmeal porridge by domestic producer) was taken off the market.

Table 1. *Formulation of the high-protein porridge with soy protein isolate*

Ingredients	Composition of HPP with soya isolate, g/100g
Minced extrudate	35
Oat brain	10
Sour cherry (candied and minced)	10
Minced flax seed	5
Fructose	15
Milk powder	5
Soy isolate	20

Chemical composition

Analyses of chemical composition of the porridges were performed according to standard A.O.A.C procedures [8].

Water absorption capacity

Water absorption capacity of porridge was determined by the method of Cegla *et al*. [9] with little modifications. Modifications were the following: 100 g of each formulation were weighed in a 200 ml beaker. A known volume (50 ml) of water was pipetted into the beaker, carefully stirred and allowed to equilibrate for one hour at room temperature (23-25 °C). After complete water absorption, the sample was further treated with 0.1 ml water portion at 10 min interval before visual observation. The volume that gave a complete absorption of water (no visible free water) was

recorded. Water absorption capacity (WAC) was calculated as the ratio of maximum amount of water in grams absorbed by 100 g dry material.

Porridge firmness

The firmness of porridges was determined using a TA.XTplus Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK). The porridges were prepared with boiling water (95±1°C) at a ratio of 1:2 (w/w) by mixing for 5 minute. 50 g of porridge was weighed in a 150 ml beaker. Firmness was measured after the porridge achieved room temperature (23±1°C). An aluminum cylinder probe (SMS P/20) of 20 mm diameter was used. The penetration of probe into the product was 8.0 mm and the test speed was 2.0 mm/s with the same post-test speed. The area under the peak on the recording chart was interpreted as the work (g sec) required for shearing the porridge and was used as a measure of firmness.

Overall acceptability evaluation

Six adults participated in the sensory test. All samples of porridges (± 50 g) were served at 40-50 °C in plastic cups. Plastic spoons were used to evaluate the porridges. Samples were blind-coded with thee-digit random numbers. Order of serving was randomized per session; consumers within a session evaluated all simples of porridge. Consumers expressed their liking of overall acceptability using a 5-point hedonic scale: 1=dislike to 5=like very much. Water was provided at room temperature to clean the mouth between samples.

Statistical analysis

One-way ANOVA procedures were used to analyse data. Tukey's test was used to determine statistical significance. Statistica 12 statistical software was used (Statoft, Tulsa, OK).

Results and discussion

Results of the experimental design relating to chemical composition, water absorption capacity (WAC), porridge firmness (PF) and overall acceptability (OA) of the control porridge and instant high-protein porridge with soy protein isolate (HPP) are shown in Table 2.

Table 2 Characteristics of commercial porridge (CP) and high-protein porridge (HPP) with soy protein isolate

Parameters	Porridge samples	
	CP	HPP with soy isolate
Total moisture, %	9.36[a]	9.19[a]
Crude proteins; % (Nx6.25)	10.37[a]	25.4[c]
Fat, %	5.16[a]	7.81[b]
Starch, %	35.27[c]	17.85[a]
Total reducing sugars, %	20.86[a]	24.61[b]
Crude cellulose, %	0.99[a]	2.59[b]
Water absorption capacity, %	123.7[a]	164.0[c]
Porridge firmness, g*sec	238.52[a]	528.78[b]
Overall acceptability	4.8[b]	5.0[b]
Total energy in 100 g porridge, kJ	1343	1494
Energy value of protein in 100 porridge, kJ	176.3	432
The share of the energy value of proteins in total energy values, %	13	29[*]

[a,b,c,...] Different letters mean that values are significantly different ($p<0.05$).

[*] Nutritional statement "high-protein porridge" satisfies section 30 of the Regulations on declaration and labeling of packed food (Official Gazette of RS, no. 85/2013).

The applied protein preparation (soy protein isolate) significantly affected the studied quality parameters of instant porridge, primarily increased the protein content to 15.3%. The newly formulated high-protein porridge is in accordance with the national regulations and may be labeled with the nutrition statement "high-protein" because over 20% of the total energy is provided by proteins [10].

For other chemical characteristics of the newly formed nigh-protein porridge is significantly different from the control porridge. Content of crude cellulose is a parameter which shows the significant difference in the structure of the porridge. Protein isolate is commercial preparation comminuted to the level of powder that increases water absorption capacity. The applied soy protein isolate increase the porridge firmness due to reduction in viscosity, which is characteristic for high-protein porridge [11]. Soy protein isolate does not reduce the value of overall acceptability of porridge relative to the commercial porridge.

Conclusion

Two formulations of porridge were tested from nutritional and sensory aspects: commercial oat porridge and high-protein porridge with soy isolate. The protein content for these formulations of porridge were significantly different ($p<0.05$). Based on standard nutritional values high-protein porridge with soy protein isolate could be recommended as appropriate breakfast for adults. For one meal (the energy value of 2000 kJ) adult should consume 135 g high-protein porridge with soy isolate, which meets the daily recommended amount of protein in the diet.

Acknowledgement

This paper is a result of the research within the project APV 114-451-628/2015-03 financed by Provincial Secretariat of Science and Technological Development of the Autonomous Province Vojvodina.

References

1. Anglani, C. Sorghum for human food -A review, Plant Foods for Hum Nutrit., 1998, 52, 85-95.
2. Mensa-Wilmot, Y., Philips, R.D., Hangrove, J.C., Protein quality evaluation of cowpea-based extrusion cooked cereal/legume weaning mixture, *Nutr Res*., 2001, 21849-857.
3. Perez-Consesa, D., Ros, G., Periago, M.J., Protein quality of infant cereals during processing, *J Cereal Sci*, 2002, 36, 125-133.
4. Onweluzo, J.C., Nnamuchi,O.M., Production and evaluation of porridge-type breakfast product from *Treculia africana* and sorghum bicolor flours, *Pak. J. Nutr*. 2009, 8, 731-736.
5. Radha, C., Kumar, P.R., Prakash, V., Preparation and characterization of a protein hydrolysate from an oilseed flour mixture, *Food Chem*., 2007, 106, 1166-1174.
6. Graaf, C., Hulshof, T., Weststrate, J.A., Jas, P., Short-term effects of different amounts of protein, fats, and carbohydrates on satiety, *The American J. Clinical Nut*., 1992, 55, 33–8.
7. Anderson, G.H., Li, E.T.S., Anthony, S.P, Ng, L.T., Bialik. R., Dissociation between plasma and brain amino acid profiles and short-term food intake in the rat, *The American J Phys*., 1994, 266,1675–86.
8. AOACI, *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 17th Edition (2000), Association of Analytic Chemists (Arlington, VA).
9. Cegla, G.F., Meinke, W.W., Mattil, K.F., Composition and characteristics of aqueous extracted textured vegetable protein flours: Soy and cottonseed. *J Food Sci*., 1977, 42, 807-811.
10. The regulations on declaration and labeling of packed food (Official Gazette of RS, no. 85/2013, section 30).
11. Pelembe, L.A.M., Erasmus, C., Taylor, J.R.N., Development of a protein-rich composite sorghum-cowpeas instant porridge by extrusion cooking process, *Lebens. Wiss. U.-Technol (LWT)*, 2002, 35, 120-127.

INDEKS AUTORA

AUTHOR INDEX

A

Aleksić, V 256
Anžel, I 226
Arsenović, B 74, 218
Arsić, M 327
Avramović, Z 321

B

Bajat, JB 80, 412
Bikić, F 41
Bjelović, Z 256
Bobić, BM 55
Bojanić, V 283
Branković, G 172, 418
Bučko, M 80
Budinski-Simendić, J 256
Bugarski, B 277
Bukvic, L 388
Bukvić, M 398, 405
Bunić, S 119

C

Chamovska, D 262
Cvetković, VS 65, 207

Č

Čairović, AD 11

Ć

Ćosović, V 193

D

Delijić, K 41
Dervišević, A 193
Dervišević, I 193
Dimitrijević, SB 94
Dimitrijević, SP 94
Došić, A 343
Dožić, S 173

Đ

Đukić, V 307
Đurić, D 74
Đurić, N 74
Đurica, D 119

E

Erceg, T 256, 267

F

Filipčev, B 125, 428
Filipović, S 119
Friedrich, B 421
Fuchs-Godec, R 132, 243, 248

G

Gadžurić, S 22, 173
Gajić, A 177, 283
Gligorić, M 343
Gojić, M 226
Grchev, T 262
Grgić, D 141
Grudić, V 202
Grujić, O 177
Grujovic, N 388
Gržetić, I 234, 239
Gudić, S 226
Gvozdenović, M 412

I

Ilić, N 125
Ilijević, K 234, 239
Ivanić, I 226
Ivanović, B 218
Ivanović, ER 172

J

Jaćimović, S 336
Jakupović, E 307
Janjić, R 398, 405
Janković, Z 177
Jelenić, J 86
Jevtić, D 112
Jevtić-Mučibabić, R 125, 428
Jotanović, M 267
Jovanov, P 22
Jovanović, LjS 207
Jovićević, JN 207
Jozanović, M 420

K

Kalamanda, O 119
Kamberović, Ž 94
Karnaš, M 420
Kijevčanin, M 277
Knežević, M 2
Kojić, D 267
Korać, M 94
Kos, J 22
Kosec, B 226
Košević, M 421
Kožuh, S 226
Kričković, Z 294
Krivačević, Ž 141
Krljar, M 86
Krstić, I 290
Krstić, S 421
Krstić-Đorđević, G 290
Kuljanin, T 125

L

Laušević, Z 108
Lukić, N 371

M

Maksimović, VM 11
Malinović, B 119
Mališić, S 398
Marčeta Kaninski, M 108
Markoli, B 41
Maslovara, S 108
Medjo, B 327
Mičić, A 218
Mićić, VM 132, 256, 313, 343
Mićin, S 358
Milošević, T 321
Milovanović, I 428
Mišan, A 428
Mišić, M 327
Muratović, E 294
Muratović, S 294

N

Naglič, I 41
Nakomčić, J 173
Nikolić, ND 172, 283, 418

O

Obradović, D 300

P

Panić, V 421
Pantović, MR 277, 283, 418
Pavelkić, V 277, 421
Pavličević, J 256
Pavlović, M 177
Pavlović, MG 132, 172, 243, 283, 412, 418
Pavlović, MM 132, 177, 283
Pavlović, S 313
Pejović, B 313, 343
Perović, I 108
Pešić, A 141
Pešić, O 86
Pestorić, M 22
Pojić, M 22
Porjazoska Kujundziski, A 262
Povrenović, D 2

R

Radičević, R 267
Radonjić, D 41, 100, 184, 202, 209
Radulović, O 277
Rajić, D 376
Rajković, MB 23, 376
Rakin, M 327
Ranitović, M 94
Riđošić, MG 132, 412
Ristić, I 256
Ristić, M 376
Rudić Mikić, Lj 177

S

Sakač, M 22
Sakač, N 420
Sak-Bosnar, M 420
Senić, M 74
Sharma, V 388
Stanisavljević, Lj 234, 239
Stevanović, JS 283, 418, 421
Stevanović, SI 172, 418
Stoiljković, MM 11
Stojaković, A 119
Stojanović, B 398, 405
Stojanović, S 141
Stojčetović, B 327
Stopić, S 421

Š

Šarić, B 22
Šarkoćević, Ž 327
Šćepanović, J 100, 202, 209
Šćepanović, Š 184
Šimurina, O 428
Šimurina, Š 125

T

Tanasić, Lj 267
Teofilović, V 267
Tomić, MV 132, 243, 313, 343, 412
Tošković, DV 23, 376
Tošković, N 376

V

Vasić Anićijević, D 108
Vaštag, Đ 173
Vojnović Ćalić, T 112
Vrsalović, L 226
Vučković, M 371
Vukić, N 267
Vukićević, NM 207
Vuksanović, D 100, 184, 202, 209

Z

Zarić, MM 177, 277
Zarić, N 234, 239
Zavargo, Z 125
Zdravković, N 2
Zejnilović, R 100, 184, 209
Zivic, F 388
Zloković, M 422

Ž

Živić, A 321
Živković, J 125

SPONZORI

SPONSORS

Tadeuša Košćuška 42a, Beograd, Srbija
Tel/faks: +381 11 2181554, 2636951, 2189146
PIB 106840927
MB 20690984
ŽR 265-1060310000365-27

KRAFT POWERCON

Authorized Partner

kraftpowercon.com

Saradnjom sa našim timom dobijate pouzdanog partnera koji Vam pruža:

Stručno savetovanje i tehničku pomoć

Visok kvalitet gotovih proizvoda

Dinamiku isporuke saglasno potrebama i željama kupca

Mogućnost izrade različitih nijansi i kvaliteta premaza po zahtevu

Pomoć pri izradi i kontroli projektne dokumentacije u skladu sa EN ISO 12944

Helios Srbija a.d. Radovana Grkovića 24, 32300 Gornji Milanovac, Srbija
T +381 32 771 000, E metal@helios.rs, E info@helios.rs www.helios.rs
A member of the European Helios Group.

HELIOS

Огранак ДРИНСКО-ЛИМСКЕ ХЕ

INSTITUT ZA PREVENTIVU
ZAŠTITU NA RADU, PROTIVPOŽARNU ZAŠTITU I RAZVOJ D.O.O.
21000 Novi Sad, Kraljevića Marka 11, Tel/Fax: 021/420-571, 420-572, 420-573
prevex@eunet.yu

Institut za preventivu, zaštitu na radu, protivpožarnu zaštitu i razvoj – Novi Sad, osnovan je 1990. godine, pod nazivom "Centar za preventivu", sa ciljem da kao ovlašćena organizacija, u skladu sa zakonskim propisima, standardima i konvencijama, pruži stručnu pomoć u oblasti zaštite na radu, zaštite od požara i eksplozije, zaštite životne sredine i drugim delatnostima privrede.

Institut za preventivu, predstavlja savremeno preduzeće, koje je tako organizovano i tehnički opremljeno da može odgovoriti na brojne zahteve potencijalnih korisnika usluga. Naše preduzeće se bavi poslovima iz domena bezbednosti i zdravlja na radu, zaštite životne sredine, protivpožarne i protiveksplozivne zaštite. U dosadašnjem poslovanju, stekli smo preko 3000 poslovnih partnera.

Za obavljanje delatnosti Institut poseduje odgovarajuće licence, akreditacije i rešenja, dobijene od resornih ministarstava i Akreditacionog tela Srbije i Crne Gore.

JUAT
01–069
AKREDITOVANA
LABORATORIJA ZA ISPITIVANJE
JUS ISO/IEC 17025

JUAT
06–013
AKREDITOVANA
KONTROLNA ORGANIZACIJA
JUS ISO/IEC 17020

JUAT
04–010
AKREDITOVANO
SERTIFIKACIONO TELO
JUS ISO/IEC Uputstvo 65

BEZBEDNOST I ZDRAVLJE NA RADU
ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE
ZAŠTITA OD POŽARA I EKSPLOZIJA
IZRADA PROJEKTNE DOKUMENTACIJE
I TEHNIČKI PRIJEM OBJEKATA
STRUČNE TRIBINE