

IZBORNI KOLEGIJ

KOROZIJA I OKOLIŠ

Prof. dr.sc. Ema Stupnišek-Lisac

Cilj kolegija

1. Upoznavanje s
 - okolišem
 - uzrocima zagađenja okoliša
 - procesima korozije metala,
 - mehanizmom i kinetikom reakcija
 - i s njihovim posljedicama na okoliš.
2. Pregled metoda zaštite od korozije s posebnim osvrtom na metode koje zagađuju okoliš.
3. Traženje mogućnosti zamjene toksičnih sredstava zaštite novim netoksičnim sredstvima i metodama zaštite.

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim, kemijskim i biološkim agensima

Okoliš je sve ono što okružuje neki organizam: sveukupnost čimbenika koji određuju opstanak jednog organizma.

Korozija i okoliš u kojem do nje dolazi su međusobno povezani i mijenjaju jedno drugo.

Mehanizam procesa korozije ovisi o mnogim parametrima okoliša pa tako i o njegovom zagađanju.

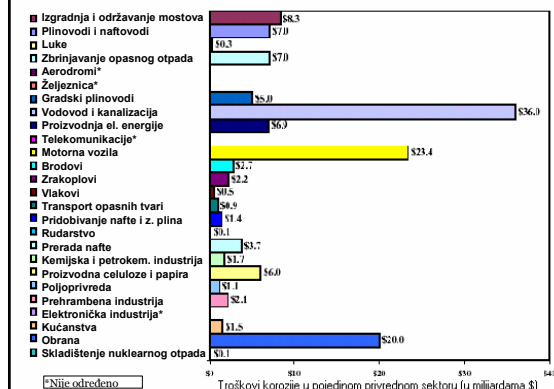
Produkti korozije utječu na okoliš kao i većina postupaka za zaštitu od korozije.

Korozija je proces koji ima značajan utjecaj na čovjeka, privredu i okoliš.

U studiji provedenoj od 1999. do 2001. u SAD-u utvrđeno je da godišnji troškovi zbog korozije iznose oko 275 milijarde dolara što je oko 3.1% BND.

Ovi troškovi uključuju procijenjenu štetu zbog korozije kao i troškove zaštite konstrukcijskih materijala.

Korozija u manjoj ili većoj mjeri utječe na gotovo sve grane privrede.



OKOLIŠ

- **Okoliš** je sve što nas okružuje uključujući i žive i nežive čimbenike.
 - **Abiotički okoliš** - neživi parametri okoliša: tlo, voda, atmosfera, temperatura, sunčeva svjetlost, radijacija, vrijeme (kiša, snijeg, vjetar i dr.)
 - **Biotički okoliš** – žive ili nedavno žive tvari (morska trava, hrana, biljke i životinje i njihove međusobne interakcije s abiotičkim okolišem).
- Abiotički i biotički okoliš** sudjeluju u stvaranju ukupnog okoliša živih i neživih bića i tvari.

- **Ekologija** - znanost o odnosima između organizma i njihovog okoliša.
 - **Inženjerstvo okoliša** - bavi se nastojanjem da zaštiti i kontrolira zagađenje zraka, vode, tla i buke.
 - **Inženjeri okoliša** - razvili uređaje za mjerenje nivoa zagađenja i kontrolu zagađenja zraka i sustave za pročišćavanje voda.
- specijalisti za uklanjanje opasnog otpada iz tvornica, rudnika, nuklearnih elektrana i dr.
 - uključeni u razvoj čistijih i pouzdanijih oblika energije i traženje boljeg korištenja sadašnjih i budućih prirodnih bogatstava.
 - surađuju s građevinarima u projektiranju vodovoda i odlagališta otpada i s kemijskim inženjerima u otklanjanju otpada.

ZAGAĐENJE OKOLIŠA

- Okoliš je osjetljiv na sve promjene. Svako narušavanje prirodne ravnoteže ima štetne posljedice.

Ljudi zagađuju svoju okolinu i ljudi snose posljedice tog zagađenja.

- **Zagađenje okoliša** - naziv se odnosi na sve načine kojima ljudi zagađuju svoju okolinu:
 - zrak (plinovima i dimom)
 - rijeke (kemikalijama i dr.)
 - tlo (prevelikim količinama gnojiva i pesticida)
 - uništavaju prirodnu ljepotu (bacanjem otpadaka i smeća na zemlju i vodu)
 - ispuštavaju zrak uznemirujućom bukom (rad strojevima i motorima i sl.)

Gotovo svatko uzrokuje zagađenje na neki način !

Zagađivanje okoliša – jedan od najozbiljnijih problema čovječanstva danas

uzrokuje:

- globalno zatopljenje
- razaranje ozonskog sloja
- druge potencijalno katastrofalne procese

Zrak, voda i tlo - svi oštećeni zagađenjem

- neophodni su za preživljavanje svih živih bića

Jako zagađen zrak - prouzrokuje bolesti pa čak i smrt

Zagađene vode - ubijaju ribe i drugi život u moru

Zagađenost tla - smanjuje količinu zemlje korisne za uzgoj hrane

Zagađenost okoliša - donosi ružnoću našem prirodno lijepom svijetu

Svatko želi smanjiti zagađenost.

Problem zagađenja - kompliciran jer je uzrokovan stvarima koje koriste ljudima:

- ispušni plinovi iz auta - koji omogućuju transport ljudima
- tvornice – osiguravaju zaposlenje ljudima i proizvode dobra
- pesticidi i gnojiva u tlu – pomoć u povećanju prinosa

Uklanjanje zagađenja – kada ljudi prestanu upotrebljavati mnoge stvari koje im koriste – to ljudi ne žele

Postupno smanjenje zagađenja:

- zakoni koji zahtijevaju od tvornica smanjenje ili zaustavu neke zagađivačke aktivnosti
- Pokretanje akcija za smanjenje zagađenja

Ljudi su oduvijek zagađivali svoju okolinu ali to prije nije bio glavni problem (rijetko naseljena područja, bez strojeva i motornih vozila).

18. i 19. st. (razvoj ind. gradova) – zagađenost postaje problem

Sredinom 20. st. Zagađenje zahvatilo vode svih glavnih jezera i rijeka u SAD i drugim ind. zemljama, guste magle, alarmantna opasnost od zagađenja.

Vrste zagađenja:

- zraka, voda, tla, uslijed krutog otpada, buke i radijacije

Međusobna povezanost zagađenja: zagađenje zraka – kisele kiše (talože zagađivala na tlo i u vodu); vjetar raspršuje zagađivala sa zemlje u zrak.

Zagađenje zraka

Zagađenje zraka – mijenja čisti zrak bez mirisa u magličast i smrdljiv zrak koji šteti zdravlju, ubija bilje i oštećuje imovinu.

Vanjsko zagađenje zraka – rezultat puštanja stotine milijuna tona plinova i čestica u atmosferu svake godine – smog.

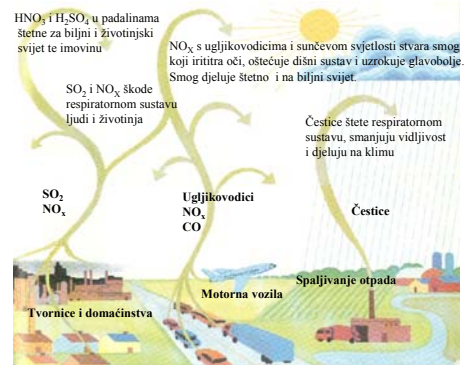
Unutrašnje zagađenje zraka - u malom prostoru iz kojeg ne mogu izaći van (dim cigareta)

Zagađenje zraka – posljedica procesa **izgaranja** (izgaranje benzina za pogon motornih vozila; izgaranje ugljena za grijanje, itd.)

Vremenski uvjeti:

- smanjenje zagađenja (vjetar, kiša i snijeg)
- povećanje zagađenja (temperaturna inverzija)

PROCESI IZGARANJA



POSLEDICE ZAGAĐENJA ZRAKA

- Oštećenje gornje Zemljine atmosfere (na visini od 20-50 km ozonski sloj štiti životinje i bilje od štetnih sunčevih β -UV zraka)
- Štetan utjecaj na ljudsko zdravlje (respiratorne bolesti: bronhitis, rak i emfizem pluća)
Klorofluorougljikovodici (**freoni**) oštetili ozonski sloj iznad Antarktike - veće sunčevo zračenje na Zemljinoj površini (posljedice: rak kože, genetska mutacija kod životinja i biljaka).
- Otrovni plinovi u zraku štete biljkama. Šume i voćnjaci u Sj. Americi, Europi i dijelu Azije oštećeni kiselim kišama.
- Propadanje materijala u zagađenom zraku (čelik, beton i dr.).
- Zagrijavanje Zemljine površine ("Efekt staklenika") toplinski pokrov u atmosferi

Zagađenje vode

smanjuje količinu čiste i svježje vode

Glavni izvori zagađenja:

- industrija (kemikalije, opasni otpad i dr.)
- poljoprivredna dobra (otpad biljnog i životinjskog porijekla, pesticidi)
- sustav kanalizacije (odvodi otpad iz kuća, ureda i industrije u vodu).



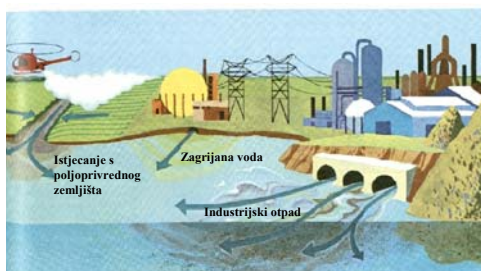
Neobrađeno gnojivo sadrži velike količine otpada biljnog i životinjskog porijekla. Otpad troši kisik iz vode. Ukoliko se potroši previše kisika organizmi u vodi ne mogu preživjeti.

Obrađeno gnojivo sadrži nitratre i fosfate koji uzrokuju brz rast algi. Alge se brzo razmnožavaju ali također i brzo umiru. Nakon što uginu one se raspadaju i pri tome troše kisik.

- Prirodnim ciklusom** apsorbiraju se male količine prirodnog otpada u vodi (otpad se pretvara u korisne ili barem neškodljive tvari – aerobne bakterije raščlanjuju uginule ribe ili biljke u nutrienate - nitratre, fosfate i CO_2 – hrana algama i zelenom bilju).
- Ciklus: alge → zooplanktoni → male ribe → veće ribe → ugibaju → nutrienati

- Gradovi imaju uređaje za obradu otpada iz kanalizacije ali većina obrađene kanalizacije sadrži tvari koje onečišćuju vodu.
- Isti prirodni ciklus djeluje u otpadnoj vodi koju ljudi pročišćavaju.
- Bakterije razgrađuju kemikalije i druge otpade i pretvaraju ih u hranjive tvari, ili još u supstance koje ne štete ni ribama ni morskom bilju.
- Ako je previše otpadnih tvari iscurilo u vodu, cijeli ciklus sa razgradnjom će početi, a voda postaje sve prljavija.
- Aerobna bakterija troši previše kisika na razgradnju i sve manje kisika ostaje na raspolaganju životinjama i bilju u vodi (ugibaju dodajući još više otpada u vodi). Na kraju ukupni sadržaj kisika u vodi je potrošen.

- Termalno zagađenje – dodatak zagrijane vode iz industrije i termoelektričnih postrojenja – šteti bilju i životinjama i smanjuje količinu kisika u vodi.
- Nafta iz tankera ili kopnenih naftnih bušotina uništava plaže, ubija ptice i život u moru



Istjecanje s poljoprivrednog zemljišta uključuje životinjski otpad koji povećava rast algi; i pesticide koji ubijaju životinje i biljke.

Zagrijana voda ubija životinje i biljke koje su naučene živjeti u hladnijoj vodi. Većina zagrijane vode dolazi iz industrije koja koristi vodu za hlađenje.

Industrijski otpad uključuje kemikalije, otpad biljnog i životinjskog porijekla i stotine drugih tvari. On uništava vodu poremećujući prirodni ciklus.

ZAGADENJE TLA

Zagađenje tla - oštećuje tanki sloj plodnog tla koji prekriva većinu Zemljine površine

- koji se stvarao prirodnim procesima tisućama godina i bitan je za uzgoj hrane i održavanje ljetine.

Nepažljivim postupanjem ljudi mogu razoriti tlo u nekoliko godina.

U prirodi, ciklusi slični onima koji održavaju vodu čistom, djeluju tako da drže tlo plodnim. Biljni i životinjski otpad se nakuplja u tlu gdje ga bakterije i gljivice razgrađuju i prevode u nitratre, fosfate i druge hranjive tvari.

Dodavanjem gnojiva i pesticida dobiva se veći i bolji urod. Korištenje velikih količina gnojiva može smanjiti sposobnost bakterija da razgrađuju otpad i proizvode hranjive tvari prirodnim putem. Pesticidi uništavaju korov i insekte koji oštećuju ljetinu ali isto tako i korisne insekte, gljive i bakterije i druge korisne organizme u tlu.

KRUTI OTPAD

- **Kruti otpad** - najvidljiviji oblik zagađenja.
- milijarde tona krutog materijala svake godine
- razbacan uz ceste ili pliva po jezerima i rijekama ili je sakupljen na ružnim smetlištima (odbačeni automobili, gume, frižideri, štednjaci, ambalaža, metalni otpad, papir i plastika) – uobičajeni za gusto naseljene predjele.
- Troska (šljaka) od procesa u rudnicima izvan gradova.
- Kruti otpad – ozbiljan problem – metode za uklanjanje - štete okolišu.
- Smetlišta - narušavaju okolni prostor. Površine prikladne za deponij otpada već su potrošene (životinje prijenosnici bolesti).
- Spaljivanje – štetni plinovi, dim koji zagađuje zrak
- Proizvodnja krutog otpada se ubrzano povećava.



DRUGE VRSTE ZAGAĐENJA

BUKA - neugodan zagađivač u urbanim sredinama (avioni, autobusi, auti, motori, građevinski strojevi, industrija).
- uzrokuje tjeskobu, oštećenje sluha, visoki krvni tlak i čir na želucu.

RADIJACIJA – opasan nevidljivi zagađivač

Nuklearna radijacija (radioaktivne tvari, otpad od testiranja nuklearnog oružja i od nuklearnih centrala). Male količine elektromagnetnog zračenja u el. uređajima (računala, laseri, mikrovalne pećnice, televizori i uređaji s X-zrakama) - nedovoljno ispitano.

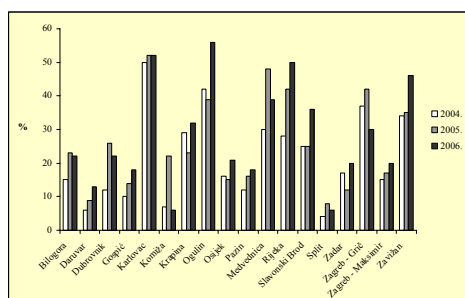
Međunarodnim sporazumom - zabranjeno ispitivanje nuklearnog oružja u atmosferi.

Količina radioaktivnog otpada ipak u stalnom porastu.

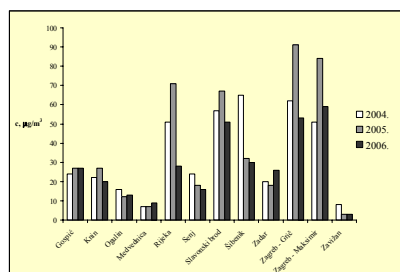
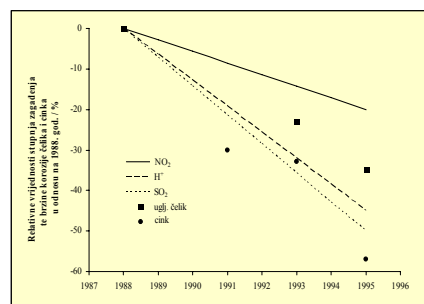
Znanstvenici istražuju načine sigurnog i stalnog skladištenja radioaktivnog otpada.

KISELE KIŠE

- **Kisele kiše** - djelovanjem vlage u zraku s dušikovim oksidima i sumpornim dioksidom koji dolaze iz motornih vozila, tvornica i toplana koje spaljuju ugljen ili naftu.
- Nastala dušična i sumporna kiselina pada na zemlju s kišom ili snijegom. Kisele kiše mogu putovati na velike udaljenosti, zagađuju jezera i rijeke (ugibanje riba i zagađenje pitke vode).
- Štete poljoprivredi, smanjuju plodnost tla, stradaju šume a oštećuju i zgrade i skulpture.



Udio kiselih kiša u meteorološkim postajama u periodu 2004. – 2006.



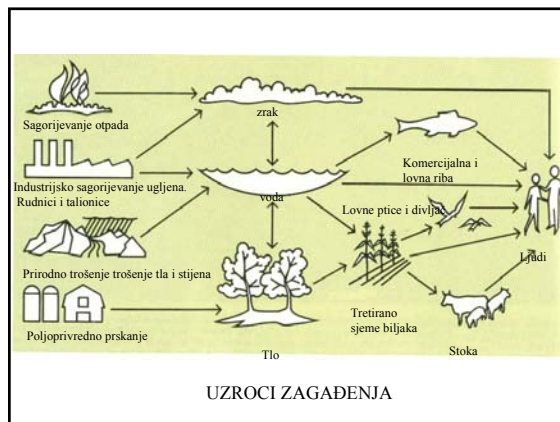
Maksimalna 24 – satna koncentracija dušikovih oksida na meteorološkim postajama u periodu 2004. – 2006.
(GV = 80 µg/m³)

Teški metali

- Živa, olovo i drugi teški metali
- dolaze iz procesa sagorijevanja u industriji i iz motornih vozila
- sakupljaju se u organima i vrlo su otrovni (štete nervnom sustavu)
- prolaze kroz prehrambeni lanac.

Kako živa dolazi do ljudi

- direktno udisanjem zagađenog zraka i konzumiranjem nekvalitetne vode
- preko hranidbenog lanca kada zagađenja u zraku, vodi i tlu prelaze u biljke, zatim u životinje i konačno do čovjeka koji to konzumira.



UZROCI ZAGAĐENJA

- Tehnološki uzroci:
 - brzi razvoj u tehnologiji (od 1945. g.)
 - tehnološka unapređenja u poljoprivredi, industriji i prometu
- Ekonomski uzroci:
 - metode sprječavanja zagađenja su skupe
 - intenzivni uzgoj stoke – kemijska gnojiva
- Društveni uzroci:
 - upotreba sintetičkih materijala koji zagađuju okoliš
 - upotreba materijala za jednokratno pakiranje

KONTROLA ZAGAĐENJA

- Zagađenje nekih jezera i rijeka može biti tako veliko da nisu u stanju ponovno steći svoje zdravlje iako se zagađenje zaustavi.
- Neka tla su tako jako erodirana da više ne daju ljetinu. U većini područja djelotvorni programi za sprečavanje zagađenja mogu u velikoj mjeri poboljšati stanje okoliša.

Različiti pristupi u kontroli zagađenja:

- Otpadne produkte sačuvati i ponovno upotrijebiti
- Stare tehnologije zamijeniti novim čistijim tehnologijama
- Uvođenje ograničenja upotrebe materijala koji zagađuju
- Ovi pristupi mogu dovesti do manje udobnosti i viših troškova

Recikliranje

- Recikliranje – prerađivanje otpada u ponovnu upotrebu
 - a) reciklirani novinski papir i konzerve mogu se koristiti opet ponovno u istu svrhu.
 - b) reciklirani materijali – mogu biti ponovno upotrijebljeni u druge svrhe. (Primjer: smrvljeno staklo – sastavni dio materijala za gradnju cesta; stare automobilske gume – rastaljene u posebnim procesima daju vrijedne kemikalije (ulje, plin))

Razvoj novih tehnologija

- Nove tehnologije – za kontrolu zagađenja uzrokovanih starim tehnologijama.
 - Novi tipovi uređaja – razvijeni da bi spriječili izlazak čestica sa industrijskim dimnim plinovima.
- Uređaji uključuju:
- a) filtre koji zadržavaju čestice
 - b) procese kojima statički elektricitet zadržava čestice
 - c) ispiranje čestica raspršivanjem kemikalija

- Metode razrađene za smanjenje zagađenja iz motornih vozila
- novi aditivi koji zamjenjuju tetraetilolovo u benzinu
 - katalitički konverteri za uklanjanje zagađivača iz ispušnih plinova

“end of pipe tehnologije”

- U poljoprivredi – biološka kontrola umjesto pesticida
 - upotreba različitih vrsta insekata i bakterija u kontroli štetočina
 - Obrada voda i razlaganje krutog otpada
- Ograničenja u upotrebi nekih štetnih materijala djelotvorna (zabrana upotrebe opasnog pesticida DDT - pronađeni novi, - proizvodnja bezolovnog benzina, novi motori za taj benzin)
- Neslužbene organizacije – grupe građana za borbu protiv zagađenja – zasluzne za akcije za kontrolu zagađenja koje su poduzele vlade i industrije.

“ČISTIJA PROIZVODNJA” (CLEANER PRODUCTION IN INDUSTRY) WORLD CLEANER PRODUCTION SOCIETY

- “Čistija proizvodnja” uključuje djelotvornije iskorištavanje sirovina i energije, eliminaciju toksičnih i opasnih materijala i sprečavanje otpada i štetnih emisija na izvoru.

Strategija “Čistije proizvodnje” usmjerena je na smanjenje utjecaja na okoliš i to tijekom cijelog životnog ciklusa, počevši od razvoja pa sve do njihove upotrebe.

Nove tehnologije “Čistije proizvodnje”

- Novi pristup: ne uklanjati otpad nego ga proizvoditi manje!

Novi principi u proizvodnji, nove tehnologije koje ne stvaraju puno otpada, ujedno štednja na sirovinama i energiji.

Studije utjecaja na okoliš:

- monitoring opasnih djelatnosti
- monitoring kvalitete voda

Korozija i okoliš

- Postoje razni izvori štetnog utjecaja na okoliš.
- Cilj - analiza utjecaja korozije i metoda zaštite od korozije na okoliš.

Obraduje se odnos korozije i okoliša sa tri aspekta:

1. Primjeri kako nedostatak odgovarajuće zaštite od korozije može ugroziti čovjeka i okoliš.
2. Prikazan štetan utjecaj različitih postupaka zaštite od korozije na okoliš kao i dio napora da se ta štetnost smanji.
3. Prikazano kako zagađenje zraka povećava brzinu korozije i kako korozija ubrzano uništava povijesne građevine.

• ZAGAĐENJA OKOLISA I UGROZAVANJE LJUDSKIH ŽIVOTA UZROKOVANO KOROZIJOM

- **Naftovodi**
- Puknuća cjevovoda za naftu i zemni plin - velika opasnost za okoliš. (Istjecanja iz njih mogu zagađiti izvore pitke vode, nasade, izazvati pomore riba, eksplozije i požare).
- Podaci američkog Environment Defense Fund-a:
- U 1998. g. iz cjevovoda na području SAD-a iscurilo oko 28 milijuna litara nafte i raznih drugih po okoliš opasnih tvari, a godišnji troškovi za sanaciju takvih istjecanja iznose oko 39 milijuna dolara.
- Najčešći uzrok istjecanja je korozija (prema američkoj Environmental Protection Agency u oko 20% slučajeva).

Vanjska korozija cjevovoda - zbog korozivnosti okolnog tla
Unutarnja korozija - zbog korozivnosti medija koji se transportira.

Spriječavanje pucanja cjevovoda uslijed korozije:

Mjere zaštite:
(katodna zaštita, premazivanje cjevovoda organskim prevlakama, dodatak inhibitora u korozivni medij).

Vlasnici cjevovoda dozvoljavaju rad korodiranih cjevovoda zbog čega dolazi do izlivanja. (nesreće i katastrofe uzrokovane su nizom faktora: nedostatak kontrole cjevovoda).

Primjer neodgovornog ponašanja je velika američka tvrtka Koch Industries Inc.
(koja u svojoj povijesti ima velik broj izlivanja iz cjevovoda kao i drugih kršenja ekoloških propisa).

a) U mjestu Lively 1996. "neočekivano" došlo do eksplozije (poginulo dvoje ljudi) pronađena su 583 mjesta na cjevovodu s izraženom korozijom ("švicarski sir").

b) U mjestu Corpus Christi 1984. eksplodirao podzemni cjevovod iste kompanije došlo do istjecanja 342 000 litara sirove nafte.

Eksploziju je uzrokovao udar munje pri čemu je došlo do zatvaranja ventila što je pak uzrokovalo porast tlaka i na dijelu cjevovoda oslabljenog korozijom došlo je do pucanja.

Dvije godine prije nesreće radnici su upozorili tvrtku da zamijeni dio cjevovoda koji je izgrađen još 40-tih god. i predložili da se uređajima za detekciju korozije pregleda unutrašnjost 30 km dugog cjevovoda.

- HRVATSKA
- Pucanje cijevi u naftnim postrojenjima i naftovodima uslijed korozije.
- Izlijevanje nafte u tlo i obližnje rijeke (kod Popovače se izlilo 600 litara nafte; kod Ivanić grada izlilo se preko 500 litara sirove nafte; kod Šumečana 7000 litara nafte.
- Pored velike materijalne štete, teže su ekološke posljedice na tlu i zagađenim rijekama.
- U sirovoj nafti ima anorganskih soli i vode, procesi korozije su vrlo intenzivni.

- Primjer ugrožavanja života ljudi i nanošenja materijalne štete u Splitu.

Uslijed korozije armaturnog željeza u betonu sa zgrade su pala dva balkona.

Intenzivna atmosferska korozija u predjelu uz more (kloridi difundiraju kroz beton i izazivaju ubrzanu koroziju armature koja nosi konstrukciju).

- Podzemna eksplozija plina u Puli.

Oštećenje na plinskom cjevovodu - uslijed korozije, plin je istjecao u kanal u kojem su osim plinovoda i druge instalacije i popunjavao slobodne prostore u kanalima i sve zračne pore ispod zemlje dokle je mogao dospjeti zbog otežane difuzije.

U Puli se ne koristi uobičajeni plin metan, koji je dvaput lakši od zraka nego se koristi smjesa propana i butana koja je 1,7 puta teža od zraka (opasniji od metana jer se duže zadržava u podzemnim prostorima nego metan). I granica eksplozivnosti ove smjese je mnogo niža pa je lakše postizanje eksplozivne koncentracije sa zrakom.

Plin ima minimalnu energiju paljenja – dovoljan je rad na instalacijama (brušenje, rezanje, lemljenje ili zavarivanje) da izazove eksploziju.

Na sreću, nije eksplodirao veći volumen plina – posljedice bi bile višestruko veće.

Zračni prijevoz

Korozijska oštećenja na zrakoplovima - uslijed atmosferske korozije (posebno uz more).

Oblici korozije na avionima različiti (od lokalne korozije do galvanske korozije).

Na vojnim avionima F-16 otkrivena korozija kositrenih konektora koji su utaknuti u pozlaćenu utičnicu. Ova vrsta korozije, iako jedva vidljiva golim okom, smatra se uzrokom padova najmanje pet F-16 aviona.

- 1988. g. devetnaest godina starom Boeing-u 737 otkinuo se gornji dio trupa aviona tijekom leta.
- Pilot je uspio spustiti avion na zemlju, ali je u nesreći poginula jedna stjuardesa.
- Uzrok ovog raspadanja aviona je korozijski zamor i lokalna korozija posebice na dijelovima preklapanja metalnih ploča gdje je došlo do nakupljanja voluminoznih korozijskih produkata zbog čega su se ploče razdvajale.



Oštećeni Boeing 737 nakon slijetanja

Tankeri

- 1999 g malteški tanker Erika potonuo je na oko 70 km od francuske obale pri čemu je došlo do izlivanja 10 000 tona nafte koja je zagađila 400 km obale.
- ekološka katastrofa (veliki pomora ptica, riba i drugih organizama)
- ekonomska katastrofa (taj kraj je ovisio o ribarstvu i turizmu).
- Uzrok ove katastrofe je korozija. Prvi problemi s korozijom javili se pet godina prije ove nesreće. Brod je tada djelomice popravljen ali ne dovoljno jer je već 1997. inspekcija američke obalne straže naredila popravak sustava za inertni plin, važnog dijela sigurnosnog sustava broda, na kojem su bila zamjetna korozijska oštećenja. Korozijska oštećenja bila su i na sustavu za zaštitu od požara kao i na još nekim dijelovima broda.
- Nekoliko tjedana prije nesreće kapetan broda prijavio je talijanskoj inspekciji da brod ima probleme s korozijom, no brod je svejedno dobio odobrenje za plovību pod uvjetom da do kraja siječnja 2000. bude popravljen.
- No do popravka nije došlo jer je brod u međuvremenu potonuo.

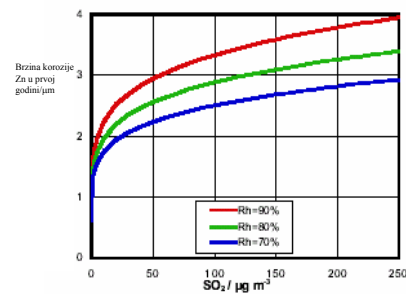
UTJECAJ ZAGAĐENJA OKOLIŠA NA KOROZIJU GRAĐEVNIH MATERIJALA

- Sve zagađenija atmosfera utječe na pojačanu koroziju konstrukcijskih materijala što je posebice primjetno kod kulturnih i povijesnih spomenika.

Ekonomska komisija UN za Europu pokrenula projekt o utjecaju zagađenja zraka na materijale.

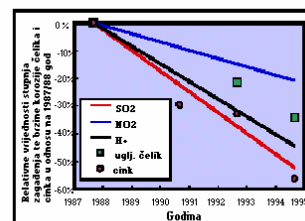
Svrha: - kvantitativno utvrđivanje utjecaja SO_2 i NO_x (uzrokuju kisele kiše) na atmosfersku koroziju značajnih konstrukcijskih materijala.

Različiti materijali (metali, razne vrste kamena, prevlake, stakleni i polimerni materijali) izlagani su u periodu od 1987-1995. na 39 lokacija u 12 europskih zemalja SAD i Kanadi. Bilježeni su klimatski parametri (temperatura, vlažnost, broj sati kad je materijal izložen vlazi odnosno suncu), koncentracija zagađenja u zraku (SO_2 , NO_2 , O_3) kao i količina i sastav kiše.



- Kao posljedica primjene protokola za smanjenja zagađenja (za SO_2 i NO_x), u periodu kad je trajalo istraživanje, primjetan je trend smanjenja zagađivala u zraku što je utjecalo i na smanjenu korozivnost atmosfere.
- Proračunato je da se kao posljedica primjene 2. protokola o smanjenju emisije sumpora, samo zbog smanjenja korozijskih oštećenja u Europi godišnje uštedi oko 9 milijardi dolara.
- Slika : Trendovi stupnja zagađenja i brzine korozije za čelik i cink u periodu 1987-1995.

Trendovi stupnja zagađenja i brzine korozije za čelik i cink u periodu 1987-1995.



- Dok je u Europi i sjevernoj Americi sve jača svijest o nužnosti smanjenja zagađenja u okolišu, u zemljama Latinske Amerike, Afrike i Azije koje je zahvatio trend naglog industrijskog razvitka, ekološka svijest nije još dovoljno razvijena pa ta područja postaju mjesta najjačih zagađenja.
- Budući da se većina tih zemalja nalazi u području sa vlažnom i toplom klimom šteta koju uzrokuju SO_2 i druga onečišćenja još je veća nego u zemljama sa hladnijom klimom.
- Primjerice istraživanja u gradovima jugozapadne Kine, u kojima se kao glavni izvor energije koristi ugljen sa velikim sadržajem sumpora, pokazala su da je brzina korozije znatno veća nego igdje u Europi. Zbog toga je posebno važno razviti ekološku svijest u zemljama u razvoju kako bi se sačuvao okoliš i brojne povijesne znamenitosti

“Poželjna korozija”

- Iako je korozija u većini slučajeva nepoželjna postoje oblici korozije koji su prihvatljivi pa čak i poželjni. To je u slučajevima kad produkti korozije kompaktno prekrivaju metalnu površinu i na taj način štite materijal od daljnje korozije osim toga činjenica da produkti korozije najčešće imaju boju različitu od osnovnog metala, koristi se u umjetnosti i arhitekturi.
- Primjer 1: atmosferska korozija bakrenih krovova zbog koje oni s vremenom dobiju patinu privlačne zelene boje.
- Primjer 2: “weathering steel” vrsta čelika (CORTEN) koji u uvjetima atmosferske korozije stvara gustu i kompaktnu oksidnu barijeru daljnjoj koroziji. Koristi se često i bez dodatne zaštite, u građevinarstvu.
- Umjetnici pak činjenicu da svojstva i boja korozijskih produkata ovise o izloženosti vlazi, suncu i sl. koriste za skulpture pa se boja čeličnih ploha razlikuje ovisno o njihovom položaju u prostoru. Primjer ovakve skulpture je Picassova “Glava žene” koja se nalazi u Chicagu.

U vlažnoj atmosferi, vodi i tlu bakar se prekriva zelenkastim i plavkastim slojem produkata korozije - patina

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ - malahit
 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ - atakamit,
 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ - brohantit
 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \times \text{H}_2\text{O}$ - posnjakit



Kip slobode u New Yorku, 1886. g.

Robna kuća “GLOBUS” u Kranju



“Weathering steel” (WS) - posebna vrsta konstrukcijskih čelika visoke otpornosti prema atmosferskoj koroziji i dobrih mehaničkih svojstava.

- Ovi čelici sadrže male koncentracije legirajućih elemenata koji povećavaju otpornost čelika prema atmosferskoj koroziji. Sastav legure također značajno povećava i vlačnu čvrstoću čelika.

Cor - Ten (Corrosion resistance- Tensile strenght)

UTJECAJ MJERA ZA ZAŠTITU OD KOROZIJE NA OKOLIŠ

Proces koji nezaustavljivo teče, čak i bez našeg utjecaja i uzrokuje gubitke i štete na praktički svim materijalima poznat je pod nazivom **korozija**.

Korozija je spontani proces prelaska metala iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.

Svaki od postupaka zaštite je potencijalni zagađivač okoliša. U ne tako davnoj prošlosti metode zaštite od korozije promatrane su samo s aspekta njihove djelotvornosti dok je ekološka prihvatljivost bila zanemarivana pa su korištene mnoge supstance otrovne za ljude, kao i za biljni i životinjski svijet. Danas su za mnoge postupke zaštite od korozije doneseni zakoni koji zabranjuju upotrebu toksičnih tvari te reguliraju emisije otpadnih tvari iz tih procesa. Osim toga različite strukovne i ekološke organizacije nude savjete kako u raznim industrijama i obrtima smanjiti emisiju tvari štetnih za ljude i okoliš.

ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

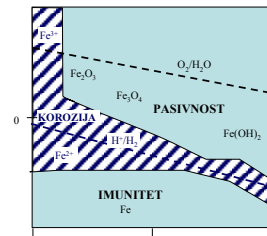
- elektrokemijska zaštita
- zaštita obradom korozijske sredine
- zaštita prevlakama
- zaštita oplemenjivanjem

Elektrokemijska zaštita

Davy 1824. god.

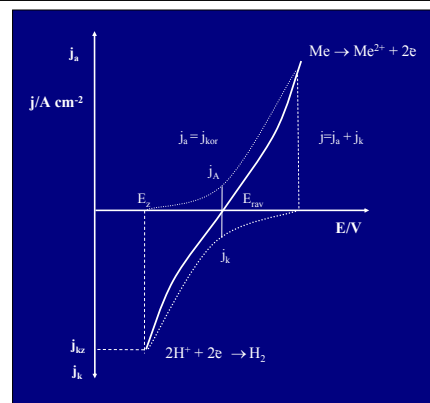
- a) Katodna zaštita
- b) Anodna zaštita

Pourbaix-ov dijagram za željezo



Katodna zaštita

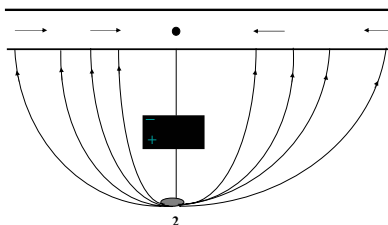
- Sustav u kojem je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem **vanjskog izvora istosmjerne struje**
- Sustav u kojem do katodne polarizacije dolazi kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – **žrtvovanom anodom (protektorom)**.



KATODNA ZAŠTITA VANJSKIM IZVOROM STRUJE

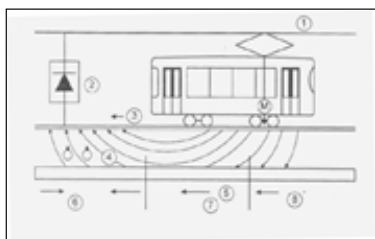
Stanica katodne zaštite je skup uređaja pomoću kojih se štiti metalna konstrukcija, a sastoji se od:

- 1.) izvora istosmjerne struje, 2.) anodnog uzemljenja i 3.) kablova.



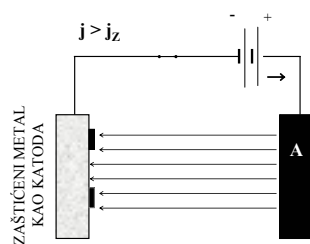
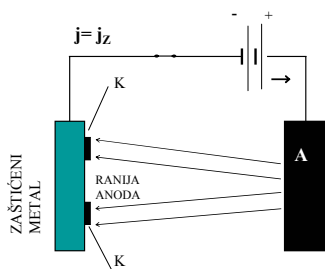
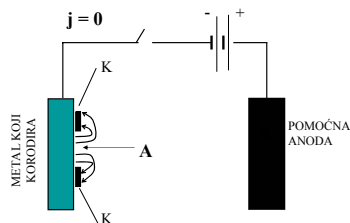
- **Katodna zaštita** - najpoznatiji i najčešće upotrebljavani način zaštite metala od korozije
- **Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje** (treba voditi računa o obližnjim uronjenim ili ukopanim konstrukcijama jer može doći do njihove ubrzane lokalne korozije uslijed istosmjernih lutajućih struja).

Korozija uslijed lutajućih struja



KRITERIJI KATODNE ZAŠTITE

- zaštitni potencijal (E_z)
- zaštitna gustoća struje (j_z)



Elektrokemijske metode spadaju među metode zaštite od korozije koje najmanje štete okolišu.

Međutim, uporabom topljivih anoda kod katodne zaštite s vanjskim izvorom struje mogu nastati velike količine produkata otapanja anoda koje predstavljaju opterećenje za okoliš.

To se najčešće dešava kod primjene anoda od starog željeza gdje se pri zaštiti podzemnog cjevovoda otape velike količine starog željeza.

Numerički primjer

KATODNA ZAŠTITA S VANJSKIM IZVOROM STRUJE

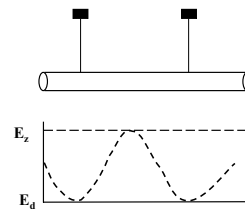
- Kod katodne zaštite s vanjskim izvorom struje često se primjenjuje anoda od starog željeza.
- Koliko kilograma tih anoda treba uzeti za zaštitu podzemnog cjevovoda, ako se vijek trajanja anode projektira na 6 godina, a potrebna zaštitna struja iznosi 18 A?
- S obzirom na vlastitu koroziju u tlu predviđa se količina anoda za 60% veća od teorijski izračunate. Željezo se otapa u dvovalentnom obliku, a molarna masa mu iznosi 55,8 g mol⁻¹.

- $M(\text{Fe}) = 55,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
- $I_z = 18 \text{ A}$
- $T = 6 \text{ god} = 6 \times 365 \times 24 = 52560 \text{ sati}$
- $Si = 1,6$
- $Z = 2$
- $F = 96500 \text{ C mol}^{-1} = 96500 \text{ A s mol}^{-1} / 3600$
- $F = 26,8 \text{ A h mol}^{-1}$

• Faradayev zakon: $m = I t M Si / z F$

• Rješenje: $m = 18 \times 52560 \times 55,8 \cdot 10^{-3} \times 1,6 / 2 \times 26,8$

$m = 1577 \text{ kg}$



Potencijal na nekom mjestu uzduž konstrukcije može se izračunati pomoću izraza:

$$E(x) = E_d \exp \left[- (2p \cdot r \cdot R / R_i)^{1/2} x \right]$$

E_d - potencijal drenaže

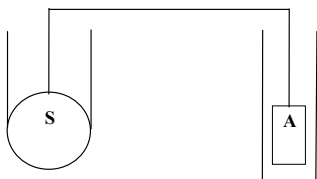
x - udaljenost od drenaže

R - otpor po dužini cjevovoda

R_i - otpor izolacije po dužini cjevovoda

r - promjer cjevovoda

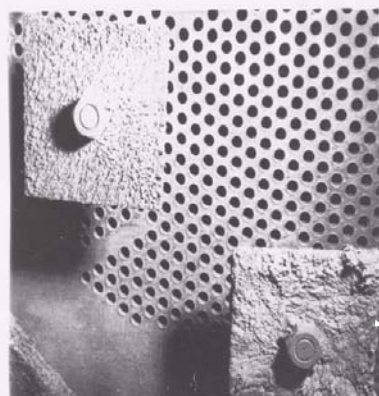
Katodna zaštita protektorom



Izbor protektora

Standardni elektrodni potencijali nekih metala

Au	+1,4 V
Pt	+1,2 V
Ag	+0,79 V
Cu	+0,34 V
H ₂	0,00 V
Fe	-0,44 V
Zn	-0,76 V
Al	-1,66 V
Mg	-2,38 V



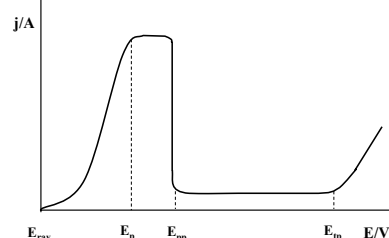
Zaštitna anoda

Katodna zaštita protektorom

- **Katodna zaštita protektorom** (žrtvovana anoda - neplemenitiji metal, najčešće od cinka, magnezija ili aluminija koji će korodirati umjesto metala koji želimo zaštititi) Protektori se otapaju i njihovi produkti korozije zagađuju okolno tlo ili vodu.
- Onečišćenje može biti vrlo opasno ako se koriste anode od aluminijevih legura koje uz cink sadrže i nešto žive, kadmija ili indija. Ova vrsta zaštite koristi se kod brodova, podmornica, cjevovoda, podzemnih spremnika i slično.
- Ipak može se smatrati da puno manja šteta po okoliš nastaje otapanjem cinkovih ili magnezijevih anoda, nego u slučaju kad se ovaj vrlo djelotvoran način zaštite ne bi primjenjivao jer bi došlo do po okoliš puno opasnija izlivanja opasnih tvari iz korodiranih spremnika ili cjevovoda.

Anodna zaštita

- spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje
- spajanje s elektropozitivnijim metalom



E_{raav} - ravnotežni potencijal
 E_p - potencijal pasiviranja
 E_{pp} - potencijal potpunog pasiviranja
 E_{tp} - potencijal transpasiviranja
 $E_{raav} \rightarrow E_p$ - aktivno stanje metala
 $E_p \rightarrow E_{pp}$ - stvaranje pasivnog sloja
 $E_{pp} \rightarrow E_{tp}$ - područje pasivnog stanja
 $E_{tp} \rightarrow$ - transpasivno stanje

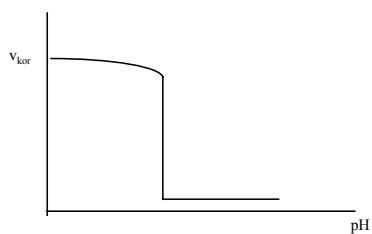
Zaštita metala doradom korozivne sredine

- Uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine
- Uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu

A. Uklanjanje aktivatora korozije

1. Neutralizacijom kiselina u vodenim otopinama
2. Uklanjanjem kisika iz vode
3. Uklanjanje soli iz vode ionskim izmjenjivačima
4. Uklanjanjem vlage iz zraka
5. Snižanjem relativne vlažnosti zraka povišenjem temperature
6. Uklanjanjem čvrstih čestica

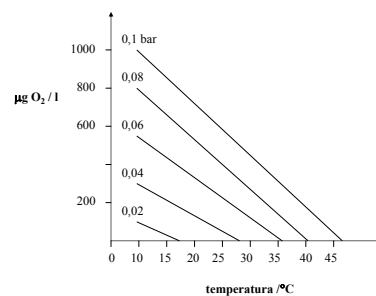
1. Neutralizacija



Ovisnost brzine korozije željeza o pH otopine

2. Uklanjanje kisika

a) termički postupak



b) desorpcijski postupak

c) kemijski postupak
redukcija kisika:

hidrazinom (N_2H_4)
 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

natrijev sulfit (Na_2SO_3)
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$

3. Uklanjanje soli iz vode ionskim izmjenjivačima
4. Uklanjanjem vlage iz zraka
5. Snižanjem relativne vlažnosti zraka povišenjem temperature
6. Uklanjanjem čvrstih čestica

B) Inhibitori korozije metala

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.

Primjena inhibitora

1. atmosferska korozija
2. vodeni sistemi:
 - a) prirodne vode, vodovodi, industrijske rashladne vode ($\text{pH} = 5-9$)
 - b) vodene otopine kiselina u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
3. primarna i sekundarna proizvodnja nafte, procesi rafiniranja

Klasifikacija inhibitora

1.) Prema sastavu i svojstvima

anorganski	topljivi	alkalni	hlapivi
organski	netopljivi	neutralni	nehlapivi

2.) "Sigurni" i "opasni" inhibitori

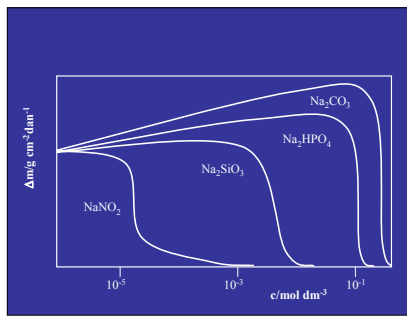
3.) Prema mehanizmu djelovanja

- anodni inhibitori
- katodni inhibitori
- mješoviti inhibitori

Anodni inhibitori

Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog:

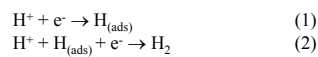
- 1.) smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu
- 2.) smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova



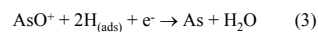
Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora o koncentraciji

Katodni inhibitori

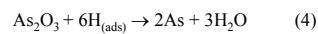
- 1.) usporeenje katodne reakcije korozijskog procesa
- 2.) smanjenje površine katodnih dijelova metala



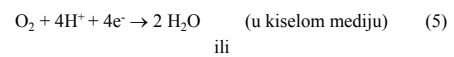
prisustvo elemenata V grupe (P, As, Sb, Bi)



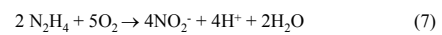
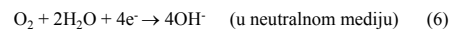
ili



redukcija kisika



ili



Mješoviti inhibitori

Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o:

- vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani
 - sastavu i strukturi organskog spoja
 - gustoći elektronskog naboja molekule
 - prirodi njegovih funkcionalnih grupa
 - veličini adsorbirane molekule

- **Inhibitori korozije** djelotvorno štite metal od korozije, međutim, veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora je njihova toksičnost. Iako su inhibitori djelotvorni već u malim količinama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološko povoljnijim inhibitorima korozije metala.
- U ne tako davnoj prošlosti korišteni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije (kao što su šestovalentni krom, arsenovi oksidi, nitriti) za koje je u međuvremenu pokazano da su toksični, zbog čega su zabranjeni za upotrebu.
- Kromati su poznati kao vrlo djelotvorni inhibitori korozije velikog broja metala pa se nazivaju još i "univerzalnim" inhibitorima. Međutim, kromati su prvi među inhibitorima korozije čija je primjena zabranjena zbog kronične i akutne toksičnosti. Oni su kancerogeni, krom (VI) je tisuću puta otrovniji od krom (III). Isto tako, primjena natrijevog nitrita, također vrlo djelotvornog inhibitora je zabranjena zbog toksičnosti.
- Među organskim inhibitorima kancerogeni su klorirani ugljikovodici. Policiklički ugljikovodici su otrovni a među njima naročito benzopiren.

Vremenski period	Traženo svojstvo	Vrsta inhibitora
Prije 1960	djelotvornost	kromati, nitriti, fosfati, nitrati, borati, silikati, inhibitori sa cinkom
1960-1980	ekonomičnost	polifosfati, glukonati, molibdati, karboksilati, benzotriazol
od 1980	ekološka prihvatljivost	tanini, prirodni polimeri, vitamini, ekstrakti bilja

Zbog toga se danas intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti, koji bi bili ekološki prihvatljivi. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao i za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi.

Zbog toga se sve više istražuju inhibitora svojstva raznih tvari dobivenih iz prirode, kao što su ekstrakti bilja i sl.

- U procesima kiselinskog dekapiranja u otopinama jakih kiselina nekad su se koristili vrlo toksični inhibitori kao što su arsenovi oksidi i propagilni alkohol. Prvi pokušaji traženja netoksičnih inhibitora korozije išli su u smjeru različitih biljnih ekstrakta. Tako je pronađeno da ekstrakti lista aloe kao i ekstrakti kore naranče i manga dobro zaštićuju čelik u klorovodičnoj kiselini. Među prirodnim spojevima koji imaju dobra inhibitora svojstva u kiselinama spadaju cinamaldehydi, nezasićene masne kiseline, pirol i dr.

- U procesu pridobivanja nafte i zemnog plina zajedno s naftom i plinom crpe se i otopine raznih soli i plinovi kao što su sumporovodik i ugljični dioksid, koji uzrokuju snažnu koroziju pumpi i cjevovoda.
- Zbog toga se u ove korozivne fluide dodaju inhibitori korozije među kojima su najčešći inhibitori na osnovi alifatskih imidazolina, amina i kvaternih amonijevih soli. Kako se nafta i zemni plin najčešće crpe iz bušotina pod morem, neki od ovih spojeva nisu prihvatljivi jer su toksični za morske organizme.
- Primjerice imidazolini su to djelotvorniji što imaju dulji alifatski lanac, no istodobno time raste i njihova toksičnost. Pokušaji da se dobiju manje toksični spojevi idu u smjeru modificiranja molekule već poznatih inhibitora kako bi se smanjila toksičnost, a zadržala njihova djelotvornost.

- U cjevovodima toplinsko-rashladnih sustava, zbog prisutnosti CO₂ i različitih anorganskih soli, nastaju naslage kamenca i hrđe. Ove naslage smanjuju protočnost cjevovoda te predstavljaju otpor prijenosu topline kroz stijenke cijevi. Zbog toga se u ove vode dodaju inhibitori korozije koji usporavaju nastajanje kamenca i koroziju metala.
- Zanimljivo je da su prvi inhibitori korozije u toplinsko-rashladnim uređajima bili ekstrakti bilja koji su kasnije zamijenjeni djelotvornijim ali i toksičnim hidrazinom.
- Danas je naglasak na primjeni spojeva dobivenih iz prirodnih izvora. Osim prirodnih polimera, dobra inhibitora svojstva pokazali su i sintetski polimeri, ali njihov nedostatak je što nisu biorazgradivi pa se dugo zadržavaju u okolišu.

- Rashladni sustavi automobilskih motora također zahtijevaju prisutnost inhibitora korozije. Donedavno su inhibitorske formulacije sadržavale nitrite, amine i silikate dok se danas počinju koristiti ekološki prihvatljiviji inhibitori kao što su spojevi na bazi karboksilnih kiselina.
- Da bi neka tvar postala prihvatljiv inhibitor korozije, ona mora zadovoljiti osnovne uvjete: mora biti djelotvorna u inhibiranju korozije, raspoloživa i ekonomična te neškodljiva za ljude i okoliš. Zbog toga se osim djelotvornosti i ekonomičnosti moraju ispitati i ekološka svojstva spoja.

- Nažalost, većina komercijalnih inhibitora još uvijek je toksična. Proizvođač sredstava za zaštitu od korozije obavezan je u uputama za rad s inhibitorima naznačiti koje su opasnosti za zdravlje ljudi koje mogu nastati pri pripremanju i rukovanju.
- U zaštiti okoliša vrijedi princip odgovornosti proizvođača. Tko proizvodi otrovnu otpadnu vodu, mora obaviti obradu. To je sadržano u zakonima o gospodarenju i otpadu. Važan dio zakona o okolišu su granične vrijednosti, koje utječu na procjenu odgovarajuće situacije u ovisnosti o visini opterećenja. Obradom otpadnih voda postižu se granične vrijednosti koje nije dozvoljeno prekoračiti.
- No, bez obzira na granične vrijednosti, s otpadnim industrijskim vodama u vodotoke odlaze velike količine toksičnih tvari i zato je potrebno zamijeniti toksične inhibitore novim, netoksičnim inhibitorima korozije.

- Ispitivanja toksičnosti inhibitora provode se raznim metodama od kojih su najviše zastupljene metode inhibicije mikrobiološk rasta u aerobnim i anaerobnim uvjetima kao i određivanje letalne doze.
- LD_{50} predstavlja koncentraciju neke toksične tvari kod koje je došlo do uginjanja 50% ispitivanih živih organizama (račići, ribe, miševi i dr.)
- Europska federacija za koroziju (European Federation of Corrosion) osnovala je komisiju koja treba načiniti popis zabranjenih spojeva tj. spojeva koji se zbog toksičnosti ne smiju primjenjivati kao inhibitori korozije metala i vremenski period kad ta zabrana počinje važiti.

Sinergistički efekt

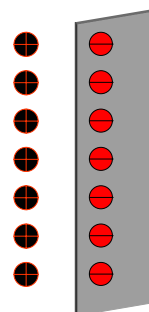
Upotreba dva ili više inhibitora zajedno zbog:

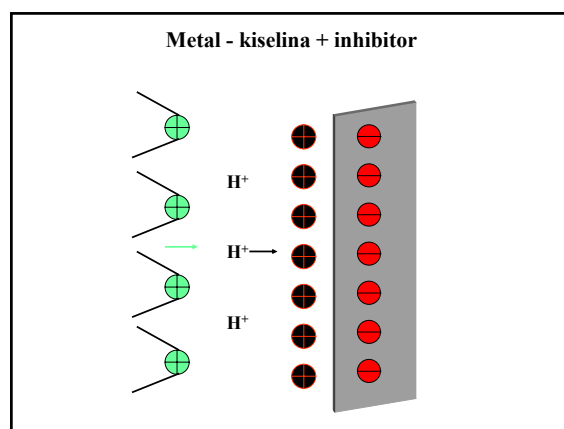
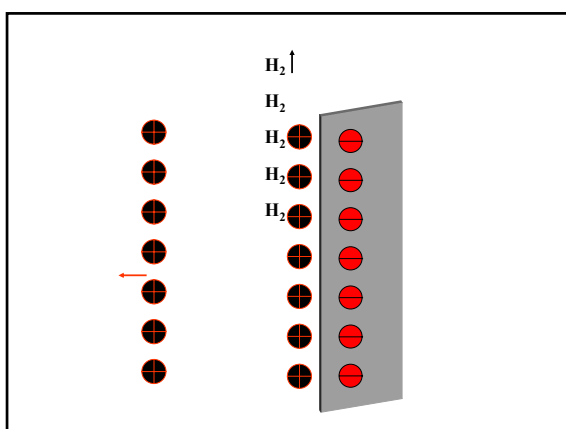
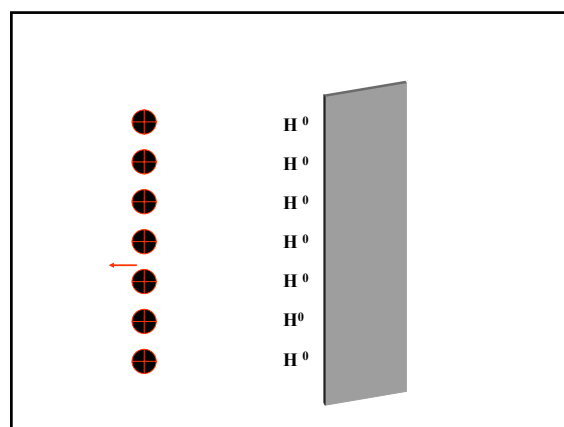
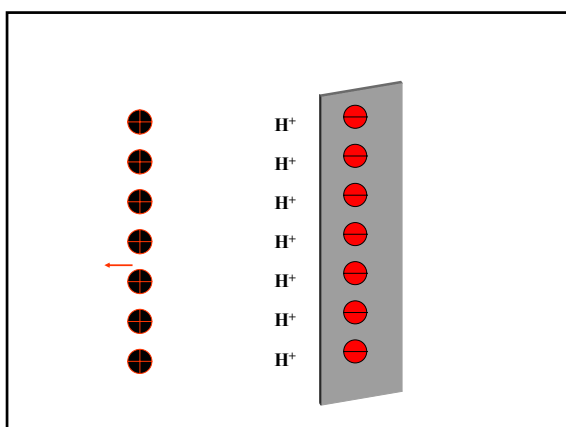
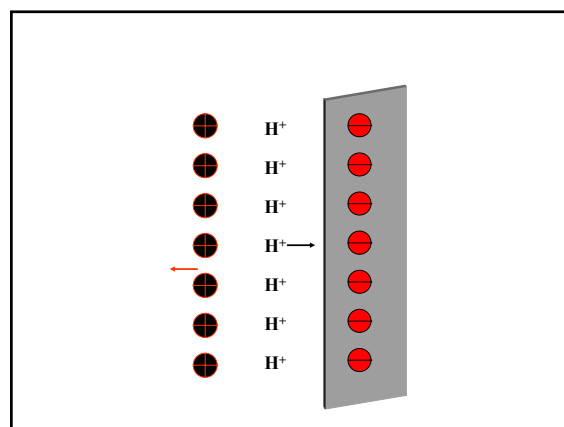
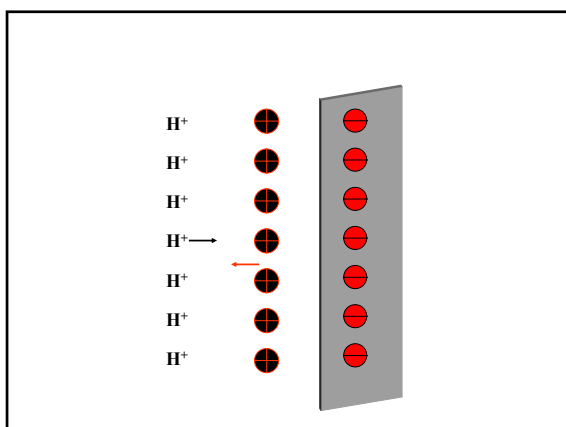
- 1.) zaštite višemetallnih sistema
- 2.) kombinacije anodnih i katodnih inhibitora
- 3.) dodatak halidnih iona za poboljšanje adsorpcije organskih inhibitora

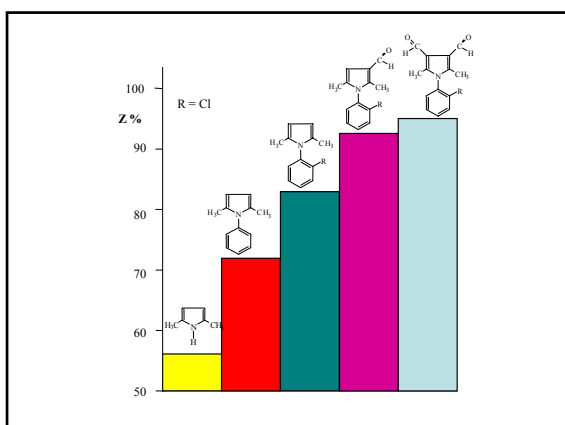
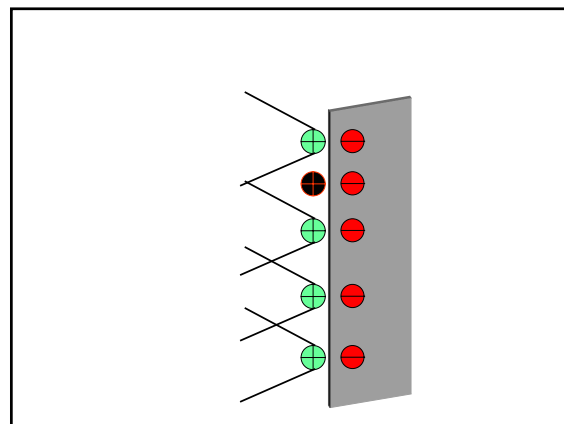
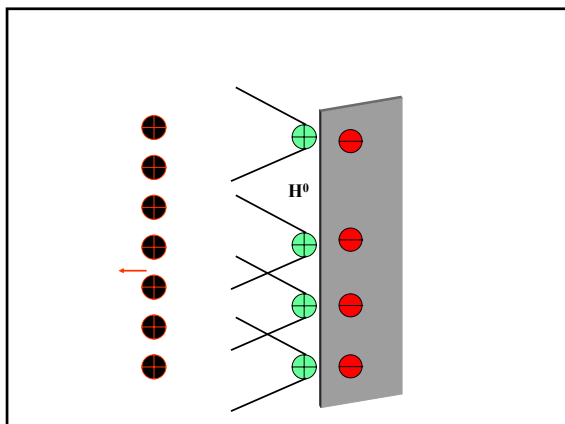
Mehanizam inhibiranja korozije

- 1.) metalna površina bez oksida (kisel medij)
- 2.) metalna površina prekrivena oksidima (neutralni medij)

Metal - kiselina







Parnofazni inhibitori VPI (Vapour Phase Inhibitors)

Inhibitori za željezo: alifatski i ciklički amini
Inhibitor za bakar: benzotriazol, toksičan, zamjenjuje se benzimidazolom

Inhibitori topljivi u ulju
(motorna maziva, hidraulična ulja, cirkulirajuća maziva ulja, ulja za podmazivanje)

oksidirajući inhibitori (Na ili Li - nitriti, kromati)
adsorpcijski inhibitori (mono- i tri- etilamin)

ZAŠTITA METALA PREVLAKAMA

Priprema površine za zaštitu

- mehanička obrada
- kemijska obrada
- elektrokemijska obrada
- odmašćivanje

Mehanička obrada

- Brušenje (grubo i fino) - čvrsti ili elastični koluti s abrazivom ili neprekidna traka
- Poliranje - uklanjanje neravnina nakon brušenja (paste i prah za poliranje)
- Obrada u bubnjevima - za sitne predmete koji nisu osjetljivi na udar, rotiranje uz abraziv (kvarcni pijesak) korund
- Četkanje - četke od metalne žice (čelik, mjed) ili perlona, strojna obrada, četke u obliku koluta

Pjeskarenje - u struji korunda sa komprimiranim zrakom, uklanjaju se korozijski produkti, stare metalne ili nemetalne prevlake; površina nakon pjeskarenja ravnomjerno hrapava.

- Nedostaci: prašina - silikoze (kvarcni pijesak)
- Kod potpunog obnavljanja zaštite prevlakama skida se stara zaštitna prevlaka pjeskarenjem koje znatno opterećuje okoliš jer nastaje prašina i velike količine otpadnog pijeska (oko 5000 tona za veliki most) koji sadrži štetne tvari (pigmente, veziva, korozijske produkte) pa se mora zbrinjavati kao opasni otpad.

- Vlažni postupak je bolji: nema prašine
- mlaz vode (+ pijesak) - uklanjanje mehaničke nečistoće i korozijskih produkata
- Ekološka štetnost otpada od pjeskarenja uzrokovana je naročito starim premazima jer oni sadrže teške metale i policikličke aromatske ugljikovodike.
- Danas se intenzivno traga za nekim alternativnim postupkom koji bi zamijenio pjeskarenje.
- Mlaz čelične sačme - specijalni pištolji
- "Tekući laser" uz vrlo visoke pritiske vode uklanja nečistoće i korozijske produkte (nastaju otpadne vode koje treba zbrinuti).

"Sponge-Jet-System" - abraziv obložen vodotopljivom poliuretanskom spužvom koja se u procesu proizvodnje veže za abraziv (metalna sačma). Obložene čestice pod tlakom udaraju na površinu metala koji se obrađuje. Boja, korozijski produkti i nečistoće uklonjeni s površine obuhvaćeni su u spužvu. Prednost ove tehnike je u smanjenju prašine do 94% i mogućnost ponovne upotrebe od 85 – 90% čestica. Nakon upotrebe poliuretanska spužva se otapa u vodi i vodena otopina se odlaže kao opasni otpad. Spužvom obložene čestice mogu se 5 – 15 puta reciklirati pa je količina ukupnog otpada znatno smanjena.

"Ledeni projektili" (zrak pod tlakom, zaleđena voda i natrijev hidrogenkarbonat - netoksični, topljivi i 100% biorazgradljivi) udaraju o površinu metala i pri sudaru se raspršuju uz oslobađanje ugljičnog dioksida a korozijski produkti i nečistoće se skupljaju u vodi koja se zbrinjava.

Kemijska obrada

- Nagrizanje ili dekapiranje u otopinama kiselina, soli i lužina
- Kiselinsko dekapiranje (H_2SO_4 i HCl za Fe i čelik; HNO_3 za Cu)
- Lužnato dekapiranje (NaOH)

Elektrokemijska obrada

1.) Elektrokemijsko nagrizanje - anodno ili katodno

- anodno nagrizanje (metal kao anoda)



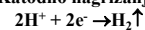
- katodno nagrizanje (metal kao katoda, u otopinama kiselina)

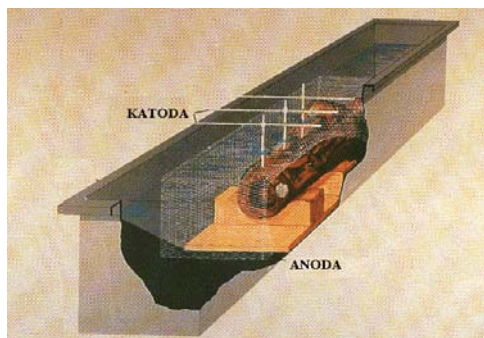
Kombiniranje anodnog i katodnog nagrizanja (spriječava vodikovu krtost)

Anodno nagrizanje



Katodno nagrizanje





Uređaj za elektrokemijsko nagrizanje

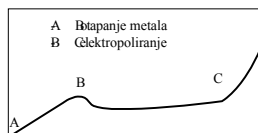
Izgled topa potonulog s
Napoloonovog broda
nakon skidanja sloja
korozijskih produkata
elektrokemijskim
nagrizanjem



2.) Elektrokemijsko poliranje

anoda: metal
katoda: grafit ili olovo
elektrolit: H_3PO_4 i $HClO_4$ uz dodatak H_2SO_4 ili H_2CrO_4

• j/A



Odmašćivanje

a) Odmašćivanje pomoću lužnatih otopina ($NaOH$, KOH , Na_2O_3) 5-10%.

(ne Al i Zn legure, organske boje i lakove)

b) Odmašćivanje pomoću organskih otapala (derivati nafte, benzin, petrolej - zapaljivi), (trikloretilen i tetraklorogljik – nezapaljivi ali kancerogeni).

c) Mikrobiološko odmašćivanje (Bioclean): mikroorganizmi u zatvorenom sustavu uz dovod kisika razgrađuju masnoće i kao produkt oksidacije nastaje CO_2 i voda.

c) Elektrokemijsko odmašćivanje: anodno, katodno ili kombinirano

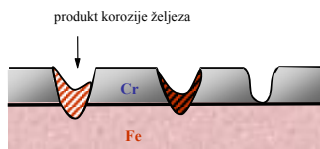
- katode - predmeti koje treba odmastiti (vodik se izdvađa)
- katodno odmašćivanje u lužnatoj otopini
- anode su od čelika ili nikla
- anodno odmašćivanje
- anode - predmeti koje treba odmastiti (kisik se izdvađa)
- dodatno uvođenje O_2 ubrzava postupak.
- katode - čelična posuda

d) Odmašćivanje ultrazvukom

- Izvor ultrazvuka je visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju za pogon titrajućeg tijela

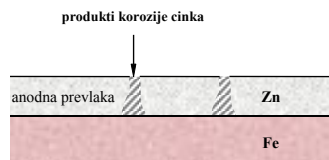
Metalne prevlake

Katodne prevlake - elektrokemijski potencijal prevlake je pozitivniji od elektrokemijskog potencijala metala koji se zaštićuju (prevlake Au, Ag, Ni, Cr, Pb, Sn na ugljičnom i niskolegiranom čeliku)



Anodne prevlake

- elektrokemijski potencijal prevlake negativniji je od elektrokemijskog potencijala metala koji se zaštićuje (prevlake Zn i Cd na ugljičnom čeliku)
- ne samo mehanička već i elektrokemijska zaštita (anodni protektor) osnovnog metala



Postupci dobivanja metalnih prevlaka

- 1.) Elektroplatiranje (galvanizacija)
- 2.) Metalizacija vrućim postupcima
- 3.) Oblaganje
- 4.) Ionska izmjena

Elektroplatiranje

- obrada metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje

Katoda - predmet na koji se želi nanijeti prevlaka

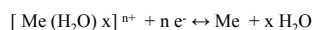
Anoda - topljiva ili netopljiva (najčešće metal koji stvara metalnu prevlaku)

Elektrolit - spoj metala koji daje prevlaku (najčešće u obliku kompleksne metalne soli)

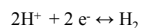
Stvaranje metalne prevlake - rezultat elektrokemijske reakcije redukcije hidratiziranih iona metala na katodi i njihovog uklapanja u kristalnu rešetku metala

Prikaz procesa

KATODA:

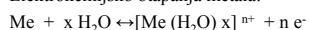


Istovremeno s redukcijom metalnih iona, na katodi se može odvijati i vodikova depolarizacija:

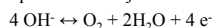


ANODA:

Elektrokemijsko otapanje metala:

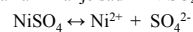


i proces stvaranja kisika:



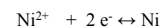
Primjer: NIKLANJE

Otopina za niklanje sadrži $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ koji disocira:



Kationi nikla putuju prema katodi gdje se spajaju s elektronima

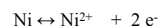
KATODA:

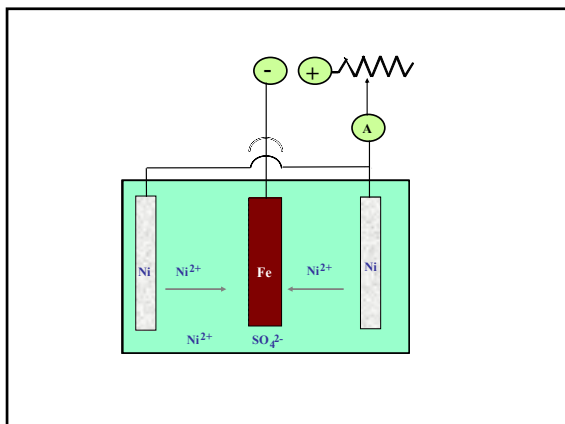


Na taj način nastaje metalna prevlaka nikla.

Na anodi atomi nikla gube dva elektrona i kao dvovalentni ioni odlaze u otopinu:

ANODA:

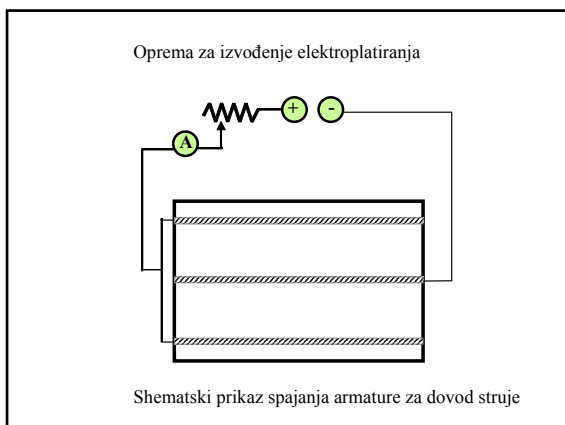




$$\pm \Delta m = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n}$$

$$d = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot 100 \cdot \eta}{96500 \cdot n \cdot P \cdot \rho}$$

Δm - masa prevlake, odnosno gubitak mase anode [g]
 I - jakost struje [A]
 t - vrijeme trajanja procesa [s]
 n - broj elektrona
 d - debljina prevlake [mm]
 P - površina katode [dm²]
 ρ - gustoća prevlake [g / cm³]
 η - koeficijent iskoristenja struje



Za proces elektropliranja potrebna je istosmjerna struja malog napona od 1 do 12 V i gustoće struje 100-500 A/dm³

Na kvalitetu i izgled prevlake utječu:

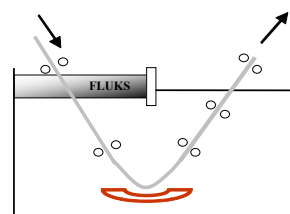
- 1.) Sastav elektrolita
- 2.) Gustoća struje
- 3.) Temperatura
- 4.) pH elektrolita :
 - kisel elektroliti: H_2SO_4 , HCl
 - neutralni (pH=2-8): sulfati i kloridi te puferi
 - alkalni**: cijanidne otopine (za elektropliranje plemenitim metalima: Cu, Ag, Au) nove necijanidne kupke: tiourea i amonijačni kompleksi)

Metalizacija vrućim postupcima

- 1.) uranjanje u rastaljeni metal (vruće uranjanje)
cink (365°C), kositar (232°C) i olovo (327°C)
- 2.) prskanje predmeta rastaljenim metalom (štrcanje)
- 3.) difuzija

Vruće pocinčavanje

- cink djeluje zaštitno (cinkov hidroksikarbonat)
- prevlaka cinka djeluje kao zaštitna anoda (protektor)



Provlačenje predmeta kroz talinu brzinom od 2 m/min
 Debljina prevlake: 50 μm
 NORME: Vruće pocinčavanje ISO 1461:1998

Metalizacija prskanjem

Prednosti:

- mogućnost zaštite velikih konstrukcija i predmeta u sklopljenom, završnom stanju;
- mogućnost prevlačenja bilo kojeg materijala (drvo, beton, staklo, karton, plastika, keramika); (metaliziranje)
- relativno jednostavan način rada;
- mogućnost zaštite na terenu;
- mogućnost reguliranja debljine prevlake.

Nedostaci

- velika poroznost prevlake kod tanjih slojeva;
 - veliki gubitak materijala pri prskanju; zagađenje okoliša
 - nedovoljna čvrstoća spajanja prevlake za površinu predmeta.
- Predobrada: pjeskarenje

Metalizacija prskanjem

Upotreba:

Prevlake od cinka - za zaštitu željeza i čelika od atmosferske korozije.

Aluminij - u naftnoj i ljevačkoj industriji radi zaštite dijelova od čelika na visokim temperaturama

Kositar - u prehrambenoj i vinarskoj industriji

Bakar - u elektroindustriji za pokrivanje bakelitnih dijelova i grafitnih četkica

Krom - popravak istrošenih površina

Prevlake dobivene oblaganjem - platiranje

Ugljični čelik se oblaže niklom, nehrđajućim čelikom, aluminijem, bakrom i mjedi

- eksplozijsko platiranje

- Među konstrukcijskim metalima najotrovnije korozijske produkte
- daje *olovo* jer može prouzročiti teško trovanje (saturnizam) i smrt.
- Korozijski produkti *bakra* uzrokuju lakša trovanja s povraćanjem i proljevom (čest slučaj kod pečenja rakije u starim uređajima s bakrenim cijevima za hlađenje, na kojima više nema prvobitne kositrane prevlake.
- Posebno su za ljude opasni produkti korozije *kadmijevih prevlaka*. *Cd- prevlake* izvrsno štite čelik u primorskoj atmosferi ali se zbog otrovnosti kadmiranja čelika sve rjeđe upotrebljava.

ANORGANSKE NEMETALNE PREVLAKE

Dobivanje anorganskih prevlaka:

Mehaničkim putem:

emajliranje - prevlačenje metala specijalnim vrstama stakla (emajla)

Kemijskim putem

termički, kemijski, elektrokemijski

Najčešće su to oksidne prevlake na metalima: Fe, Al, Cu

Oksidne prevlake na čeliku

Termički postupci

Kemijski postupci u alkalnim i kiselim otopinama, kao i u otopinama soli

Bruniranje - sloj FeO, međusloj Fe₃O₄ i vanjski sloj Fe₂O₃ (crne, plave, zelene i smeđe prevlake)

- u kiselim (HCl), lužnatim otopinama (NaOH) ili u otopinama soli (nitrata i nitrita)

Elektrokemijski postupci - daju porozne prevlake i ne upotrebljavaju se

Oksidne prevlake na bakru

- U dekorativne svrhe,
- zaštita od atmosferske korozije je sekundarna
- Kemijski postupci dobivanja oksidnih slojeva na bakru:
 - a) smeđi Cu_2O (u talinama KNO_3 i NaNO_3)
 - b) crni CuO (u kalijevom persulfatu uz dodatak NaOH)

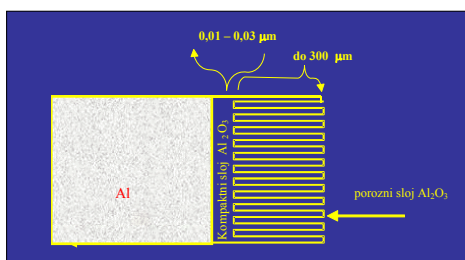
Oksidne prevlake na aluminiju

Kemijski postupci za složene konstrukcije

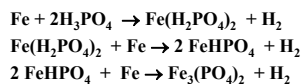
Elektrokemijski postupak - anodizacija
 anodna gustoća struje: $0.5\text{--}3 \text{ A/dm}^2$, 20-60 min u 15-25% H_2SO_4

Zatvaranje pora - siliranje "bubrenje" oksidnog sloja, bemitna struktura ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Struktura anodizirane prevlake na aluminiju



Fosfatiranje



Kemijski postupci

Vruće fosfatiranje (na 100°C , 30-60 minuta)

Hladno fosfatiranje (pri sobnoj temperaturi, prskanje pomoću mlaznice)

- a) za privremenu zaštitu u transportu ili u skladištu
- b) za predobradu automobilskih karoserija prije nanošenja boja i lakova.

Organske prevlake

Organski premazi (boje i lakovi)

Osnovni sastojci: veziva, pigmenti i otapala

Veziva - organske tvari (sušiva ulja, prirodne i umjetne smole) koje povezuju sve komponente premaznog sredstva.

Veziva na bazi polimera koji sadrže klor (klor-kaučuk, PVC ili PVC-kopolimerizacijski produkti) opasni su zbog jakog nagrizajućeg djelovanja izdvojenog klorovodika (kapljice solne kiseline).

Veziva na bazi katrana kancerogena

Pigmenti - prirodne ili umjetne praškaste tvari anorganskog porijekla

Zaštitno djelovanje pigmenta

Pasivirajuće djelovanje na željezo: olovni minij (Pb_3O_4) i olovni kromat (PbCrO_4)

Inhibitorsko djelovanje: reakcija između pigmenta i veziva ili između pigmenta i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije

Neutralizirajuće djelovanje: lužnata svojstva pigmenta neutraliziraju kiselinu iz okoline

Katodna zaštita: metalni pigmenti negativnijeg elektrodnog potencijala od potencijala metala koji se štiti

Najvažniji pigmenti

- a) **olovni minij** (crveni minij, Pb_3O_4) za zaštitu željeza
- b) **olovni sulfat** ($PbSO_4$) inhibitorско i neutralizirajuće djelovanje
- c) bazični **olovni karbonat** (olovno bjelilo, $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$) osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara crni PbS
- d) **olovni kromat** ($PbCrO_4$) djeluje pasivirajuće na željezo
- e) **olovna gled** (PbO) dekorativni pokrivni pigment,
- f) **olovni suboksid** (PbO_2) osnovni i pokrivni premaz,
- g) **cinkovi kromati** djeluju pasivirajuće na željezo, aluminij i magnezij,

- Pigmenti koji sadrže **olovo** su opasni. Olovo ima kronično otrovno djelovanje na crvena krvna zrnca (anemije), na bubrege i centralni nervni sustav. Minij i drugi olovni pigmenti posebno su opasni kad se nalaze u praškastom obliku koji se može udahnuti (prah kod pjeskarenja starih zaštićenih površina, brušenja).
- Pigmenti koji sadrže **krom** opasni su također kod udisanja prilikom brušenja ili pjeskarenja.
- Cink može kod predoziranja uzrokovati groznicu i bolove u miškulaturi. U ljudskom tijelu ima 2-3 g. cinka. Kod prekoračenja ove količine nastaju poteškoće i cink djeluje kao i svi teški metali.

- h) **cinkovo bjelilo** (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje
- i) **cink** u prahu katodno zaštita
- j) **željezni oksid** (Fe_2O_3) zaštitu u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji
- k) **titanov dioksid** (TiO_2) inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima
- l) **silicijev karbid** (SiC) zaštita kiselinama i dimnim plinovima
- m) **crni pigmenti** (ugljen, grafit i čađa) pigmenti za toplostalne boje.
- n) **punila** smanjuju poroznost ali i cijenu finalnom proizvodu **barit, kreda i silikati**.

Otapala (razređivači)

- Aromatski i alifatski ugljikovodici (toluen, ksilen, benzini) i jeftini alkoholi
Problem rada s otapalima je oslobađanje para organskih otapala prilikom proizvodnje, primjene i sušenja. Emisije tih otapala u zrak mogu biti opasne po zdravlje. Na području Ruhra (Njemačka), 1962. g. umrlo je 150 ljudi od posljedica udisanja tako nastalog smoga.
Kontrola količina otapala koje se emitiraju u zrak. Zakonom su određene granične vrijednosti otapala i štetnih tvari u izlaznim strujama iz postrojenja (na pr. lakirnice).
Premazi s malo otapala i velikim udjelom čvrste tvari (praškasti lakovi) ili vodohlapljivi premazi (disperzijski premazi, premazi u obliku vodenih otopina – vodotopljivi premazi

Boje i lakovi - tekuća zaštitna sredstva koja na površini predmeta nakon sušenja stvaraju čvrsti sloj

Boje se sastoje od veziva i pigmenta

Lakovi su pigmentirane (lak boje) ili nepigmentirane otopine veziva u organskim otapalima.

Prema redoslijedu nanošenja: osnovne i pokrivne boje

Osnovni premazi direktno na površini metala, aktivna zaštita od korozije (cink u prahu i olovni minij).

Pokrovni premaz preko osnovnog premaza, štiti osnovni premaz od agresivnog djelovanja okoline

Osnovni i pokrivni premaz - jedinstveni zaštitni sistem

Nanošenje boja i lakova

- premazivanje
- uranjane
- prskanje - pomoću mlaznice na komprimirani zrak (štetno za ljude i okoliš)
- Preporučuju se postupci “bez zračnog nanošenja” (Airless Spray Guns), elektroforetski postupak i
- elektrostatsko prskanje
 - pomoću visokog napona od oko 100 kV
 - smanjuje se utrošak premaza za 30-70%

Organske prevlake za privremenu zaštitu

Zaštitna ulja - visokomolekulska ulja uz određene aditive poboljšavaju zaštitna svojstva - trajanje zaštite nekoliko mjeseci

Zaštitne masti - vazelini, voskovi, bitumeni i konzistentne masti za podmazivanje, sadrže antikorozivne aditive

Zaštitni voskovi – esteri visokomolekulskih organskih kiselina

- sadrže u malim količinama organske kiseline, alkohole i zasićene ugljikovodike (parafin)

Zaštitni fluidi - otopine ili suspenzije ulja, masnoća ili voska u alifatskim ili kloriranim ugljikovodicima uz dodatak inhibitora korozije

- trajanje zaštite 2-3 godine

Termoplastične mase - eteri i esteri celuloze uz dodatak voskova, omekšivača i inhibiranih ulja dugoročnija zaštita rezervnih dijelova i alata

Kratkotrajno (3-15 sek.) uranjanje u masu zagrijanu na 160°C, debljina sloja 1-2 mm

Izbor zaštite materijala ovisi o : vrsti objekta, materijalu, namjeni, uvjetima u kojima se nalazi i o ekološkoj podobnosti zaštite
O pravilnom izboru zaštite ovisi trajnost, ekonomičnost i izgled konstrukcije

- Poželjna je zamjena prevlaka na osnovi organskih otapala prevlakama na vodenoj osnovi ili praškastim prevlakama koje sadrže puno manje hlapivih organskih tvari.

- Hlapive organske tvari – najveća skupina organskih otapala su klorirani derivati metana (metilen klorid), etana (trikloreten) i etilena (trikloretilen) koji su štetni za ljudsko zdravlje (kod udisanja i gutanja) i štetno djeluju na ozonski omotač (trikloreten). U otapalima, razrijeđivačima i bojama nalaze se alifatski ugljikovodici i laki naftni derivati koji sadrže benzen koji je kancerogen i njegov sadržaj je smjernicama EU ograničen na 0,1% u proizvodima namijenjenim tržištu.

- U normama o zaštiti od korozije često se definiraju pojmovi:
- - **vrijeme korištenja**
- - **trajanje zaštite**

Vrijeme korištenja je vremenski interval u kojem čelična konstrukcija treba ili je trebala služiti danoj svrsi.

- **Trajanje zaštite** je vremenski period unutar kojeg sustav zaštite od korozije ispunjava svoju ulogu, tako da je još uvijek najmanje 95% površine zadovoljavajuće zaštićeno.

- Ako je vrijeme korištenja konstrukcije bitno dulje od vremena trajanja zaštite neizbježne su mjere održavanja korozijske zaštite.
- Na primjer, kod čeličnog mosta vrijeme korištenja je 80 g. A trajanje zaštite 20 – 30 g., što znači da se zaštita od korozije (premazima) treba 2-3 puta obnoviti. Kod takvog obnavljanja, pjeskarenjem se skida stari zaštitni premaz i postavlja nova korozijska zaštita.
- Postupak skidanja starog premaza predstavlja veliko opterećenje za okoliš jer nastaje prašina i velike količine otpada koji sadrži štetne tvari teški metali i policiklički aromatski ugljikovodici u starom premazu (do 5000 tona)

- Zbog toga se danas intenzivno traga za alternativnim postupkom koji bi zamijenio pjeskarenje ili omogućio produljenje trajanja zaštite upotrebom kvalitetnijih sustava za zaštitu od korozije na pr. Na osnovi epoksidnih smola s praškastim cinkovim pigmentima, tako da se ona rjeđe mora skidati i manje opterećivati okoliš.

- Nekad je pri projektiranju korozijske zaštite bio važan uglavnom ekonomski aspekt kao i kvaliteta zaštite.
- U međuvremenu je ekološki pristup postao značajan pa se pri planiranju korozijske zaštite kao i pri razvoju metoda za zaštitu od korozije mora uzeti u obzir.
- Ovaj neizbježni proces provediv je kroz stroge zakone o okolišu.
- Zakonodavac može ograničiti i kontrolirati utjecaj štetnih tvari u zraku, vodi i tlu.

- Važan dio zakona su o okolišu su granične vrijednosti (referentne vrijednosti, ispod kojih nema opasnosti za ljude, biljke, životinje i ekosustav) koje utječu na procjenu odgovarajuće situacije.
- Prekoračenje graničnih vrijednosti predstavlja neželjeno odstupanje od prirode, pa je stoga neizbježno opterećenje.
- Kroz pooštrene mjere prema zagađivačima okoliša, kao i troškovima za zagađenje okoliša i zbrinjavanje otpada proizaći će dodatni pritisak na proizvođače, da smanje djelatnosti opasne za okoliš i da izbjegnu ili smanje otpad.

- Zaštita od korozije, ako se provodi prema najnovijim normama, nanosi okolišu mnogo manju štetu nego kad se ona ne bi provodila jer omogućuje dulje korištenje materijala kao i raznih konstrukcija što znači da se stvara manje otpada i troši manje energije za njegovu sanaciju kao i za gradnju novih objekata. Osim toga zaštita različitih konstrukcijskih materijala od korozije, omogućuje sigurno skladištenje i transport opasnih tvari, koje bi inače vrlo lako istjecanjem iz korodiranih spremnika, reaktora ili cjevovoda ugrozile čovjeka i njegov okoliš.
- Zato se može reći da je zaštita materijala od korozije, ako se provodi u skladu s najnovijim ekološkim propisima, značajan doprinos zaštiti okoliša.

- **OKOLIŠ JE NEPROCJENJIV I NAŠA JE ZADAĆA ŠTITITI GA**