



Knjiga/Book 5

10. ИНЖЕНЕРСТВО НА МАТЕРИЈАЛИ


MATERIALS ENGINEERING

Editors

Emilija Fidanchevska
Ss Cyril and Methodius University in Skopje
Faculty of Technology and Metallurgy
Skopje, Republic of Macedonia


Vineta Srebrenkoska
University Goce Delcev
Faculty of Technology
Štip, Republic of Macedonia





Što god zadesi Zemlju, zadesit će i njene sinove.
Čovjek nije istkao mrežu života, on je tek jedna njena nit.
Što god on čini mreži, čini to sam sebi.

Dio svjedočanstva poglavice Seattlea 1854. godine



Оваа книга е создадена како дел од проектните активности во рамките на Темпус проектот Tempus 158989-Tempus-1-2009-1-BE-Tempus-JPHES “Creation of university-enterprise cooperation networks for education on sustainable technologies”, а наменета е за едукација на инженерите од индустријата во областа на одржливите технологии.

Авторите на поглавјата се креатори на своите идеи и тие целосно се одговорни за содржината.

Предговор

Материјалот презентирани во оваа книга е последен дел од серијата на петте книги кои произлегоа од гореспоменатиот проект. Одржливиот развој, со посебен акцент на индустријата беше основа за развој на едукативните материјали. Дел од содржините презентирани во претходните поглавја ги покриваат темите кои, генерално, се однесуваат за одржливиот развој, а како посебен сегмент во оваа книга се разработени материјалите и управувањето со отпадните материјали. Денешниот брз развој кој го условува и интензивниот начин на живеење е резултат на развојот на многу видови на материјали кои се среќаваат во различни сегменти од нашето секојдневие. Така, во првиот дел од оваа книга во посебни тематски единици се прикажани различните видови на материјали, како: полимерните материјали, металите и легурите, керамичките материјали, стаклото, композитните материјали и еко-композитните материјали, но исто така презентирани се темите за: науката и инженерството на материјали, нанотехнологијата и наноматеријалите како и современите електродни материјали во водородната економија. Во овој дел посебен акцент е даден на видот и примената на материјалите тргнувајќи од операбилното мото во науката и инженерството на материјалите т.е. тетрадата: синтеза – структура – својства – примена.

Во вториот дел од оваа книга тематски е презентирани третманот на отпадот во инженерството на материјалите, но исто така презентирани се актуелни теми за управување со отпадни материјали како што се: рециклирањето на полимерите, металните отпадоци, стаклото и огноотпорните материјали. Добивањето на керамички производи од отпадни материјали, како и третман на крајот од животот на полимерните композитни материјали претставуваат две целини кои се содржани во вториот дел од оваа книга. Во фокусот на вниманието во овој дел од книгата беше да се потенцира дека различните видови на отпадни материјали може да се третираат како суровина од кој може да се добијат нови или исти производи, а исто така отпадот може да има улога на енергетски ресурс.



Preface

The material presented in this book is the last part from the five books series which are result of the aforementioned project.

Sustainable development, particularly for industry was the base for developing of these educative materials. Part of the contents presented in the previous books covered the temas which generally are connected with sustainable development, but this book covers the types of materials in general and the management of the waste materials. The nowadays fast development which results in intensive way of leaving is as a consequence of the development of different kinds of materials which can be found in various segments of everyday life. So, in the first part of this book in particular thematical parts are presented the different kinds of materials like: polymer materials, metals and alloys, ceramics materials, glass, composite materials and eco-composite materials. Also, as content in this part of the book are the temas: science and engineering of materials, nanotechnology and nanomaterials and modern electrode materials in the hydrogen economy. In the first part of the book the particular attention is given on their type and usage of materials starting from the operable motto in the science and engineering of materials i.e. the tetrad: *synthesis – structure – properties – application*.

The second part of this book thematically covered the treatment of waste in the materials engineering in general, but also the actual temas from the management of waste are presented like recycling of: polymers, metal scrap, glass and refractories. The production of ceramics from waste and end of life treatment of polymer composite materials present the two parts consisted in the second part of the book.

In this part of the book the particular attention was paid on the different types of materials which can be treated as raw materials from which new or the same products can be produced. Also, the attention was paid on the treatment of waste as energy resource.



Содржина

Content

ПРВ ДЕЛ

FIRST PART

- 10.1. Инженерство на материјали**
Materials Engineering
Емилија Фиданчевска, Винета Сребренкоска
- 10.1.1. Вовед**
Introduction
- 10.1.2. Наука и инженерство на материјали**
Material science and engineering
- 10.1.3. Класификација на материјалите**
Classification of materials
- 10.1.4. Потреба од нови модерни материјали**
The need of new modern materials
- 10.1.5. Прашања**
Questions
- 10.1.6. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.1.7. Литература**
References
- 10.2. Полимерни материјали**
Polymer materials
Јадранка Блажевска Гилев
- 10.2.1. Вовед**
Introduction
- 10.2.2. Традиционални полимери**
Common polymers
- 10.2.3. Современи полимери**
Advanced polymers
- 10.2.4. Прашања**
Questions
- 10.2.5. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.2.6. Литература**
References

- 10.3. Метали и легури**
Metals and alloys
Свето Цветковски
- 10.3.1. Вовед**
Introduction
- 10.3.2. Видови на метали и легури**
Types of metals and alloys
- 10.3.3. Прашања**
Questions
- 10.3.4. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.3.5. Литература**
References
- 10.4. Керамички материјали**
Ceramic materials
Емилија Фиданчевска
- 10.4.1. Вовед**
Introduction
- 10.4.2. Видови керамички материјали**
Types of ceramic materials
- 10.4.3. Идни предизвици на керамичките материјали**
Future challenges of ceramic materials
- 10.4.4. Прашања**
Questions
- 10.4.5. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.4.6. Литература**
References
- 10.5. Стакло**
Glass
Гордана Русеска
- 10.5.1. Вовед**
Introduction
- 10.5.2. Видови стакло**
Types of glass

- 10.5.3. Улогата на стаклото во енергетската ефикасност**
The role of glass in energy efficiency
- 10.5.4. Прашања**
Questions
- 10.5.5. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.5.6. Литература**
References
- 10.6. Композитни материјали**
Composite materials
Винета Сребренкоска, Димко Димески, Гордана Богоева Гацева
- 10.6.1. Вовед**
Introduction
- 10.6.2. Основни дефиниции и историјат**
Basic definitions and history
- 10.6.3. Структурни елементи**
Structural elements
- 10.6.4. Типови на композити**
Types of composites
- 10.6.5. Споредба на композитите со конвенционалните материјали**
Comparison of composites with conventional materials
- 10.6.6. Прашања**
Questions
- 10.6.7. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.6.8. Литература**
References
- 10.7. Полимерни еко-композитни материјали**
Polymer eco-composite materials
Винета Сребренкоска, Гордана Богоева Гацева, Димко Димески
- 10.7.1. Вовед**
Introduction
- 10.7.2. Природни влакна – зајакнувачи**
Natural fibers – reinforcements
- 10.7.2.1. Видови на природни влакна, структура и својства**
Types of natural fibers, structure and properties

- 10.7.3. Полимерни матрици за еко-композити**
Polymer matrices for eco-composites
- 10.7.4. Технологии применувани за производство на полимерни композити и еко-композити**
Applied technologies for production of polymer composites and eco-composites
- 10.7.5. Примена на еко/„зелени“ композити**
Application of eco / “green” composites
- 10.7.6. Прашања**
Questions
- 10.7.7. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.7.8. Литература**
References
- 10.8. Нанотехнологија и наноматеријали**
Nanotechnology and nanomaterials
Светлана Племиш, Миладин Глигорич, Драган Тошковиќ
- 10.8.1. Вовед**
Introduction
- 10.8.2. Историја на нанотехнологијата**
History of nanotechnology
- 10.8.3. Дефиниција за нанотехнологија**
Definition of nanotechnology
- 10.8.3.1. Четири главни фази во развојот на нанотехнологијата**
Four main stages of progress in nanotechnology
- 10.8.4. Тековни истражувања**
Current research
- 10.8.5. Примена на наноматеријалите**
Application of nanomaterials
- 10.8.5.1. Наномедицина**
Nanomedicine
- 10.8.5.2. Молекуларна нанотехнологија: долгорочно гледиште**
Molecular nanotechnology: a long-term view
- 10.8.6. Наноматеријали и нанотехнологии во животната средина**
Nanomaterials and nanotechnology in the environment
- 10.8.7. Заклучок**
Conclusion

- 10.8.8. Прашања**
Questions
- 10.8.9. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.8.10. Литература**
References
- 10.9. Современи електродни материјали во водородна економија**
Modern electrode materials in the hydrogen economy
Перица Пауновиќ
- 10.9.1. Водородна економија**
Hydrogen economy
- 10.9.2. Електрокаталитичка активност на материјалите**
Electrocatalytic activity of the materials
- 10.9.3. Улогата на носечките материјали**
The role of the support materials
- 10.9.4. Неплатински електродни материјали (студија на случај)**
Non-platinum electrode materials (case study)
- 10.9.5. Прашања**
Questions
- 10.9.6. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.9.7. Литература**
References

ВТОР ДЕЛ

PART TWO

- 10.10. Третман на отпад во инженерство на материјали**
Waste treatment in materials engineering
Винета Сребренкоска, Емилија Фиданчевска
- 10.10.1. Вовед**
Introduction
- 10.10.2. Контекст на животната средина**
Environmental context
- 10.10.3. Размислувања за отпадот**
Waste considerations

10.10.4. Прашања

Questions

10.10.5. Прашања/Одговори

Questions/Answers

10.10.6. Литература

References

10.11. Рециклирање на полимери

Polymer recycling

Дијана Спасеска

10.11.1. Вовед

Introduction

10.11.2. Теоретски основи

Fundamentals

10.11.2.1. Механичко рециклирање

Mechanical recycling

10.11.2.2. Хемиско рециклирање

Feedstock recycling

10.11.2.2.1. Процеси кои припаѓаат на хемиското рециклирање

Processes belonging to the feedstock recycling

10.11.2.2.2. Примена на хемиското рециклирање

Application of the feedstock recycling

10.11.3. Инсинерација

Incineration

10.11.4. Прашања

Questions

10.11.5. Прашања/Одговори

Questions/Answers

10.11.6. Литература

References

10.12. Рециклирање на метални отпадоци

Recycling of metal scrap

Свето Цветковски

10.12.1. Вовед

Introduction

10.12.2. Влијание на рециклирањето на металните отпадоци врз заштитата на животната средина

Impact of recycling metal scrap on environmental protection

- 10.12.3. Економски аспекти и пазар**
Economic aspects and market
- 10.12.4. Потекло и типови на метални отпадоци**
Origin and types of metal scrap
- 10.12.5. Процесирање на метални отпадоци**
Processing of metal scrap
- 10.12.5.1. Процес на рециклирање на метални отпадоци**
Process of recycling metal scrap
- 10.12.6. Заштита при работа во процесот на рециклирање на металните отпадоци**
Safety at work in the process of recycling of metal scrap
- 10.12.7. Прашања**
Questions
- 10.12.8. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.12.9. Литература**
References
- 10.13. Керамички производи од отпадни материјали**
Ceramic products from waste materials
Билјана Анѓушева, Емилија Фиданчевска
- 10.13.1. Вовед**
Introduction
- 10.13.2. Летечка пепел – отпад или суровина?**
Fly ash – waste or raw material?
- 10.13.3. Добивање на производи на база на стакло од отпадни материјали**
Production of glass based products from waste materials
- 10.13.4. Прашања**
Questions
- 10.13.5. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.13.6. Литература**
References
- 10.14. Рециклирање на огноотпорни материјали**
Recycling of refractories
Емилија Фиданчевска, Војо Јованов

- 10.14.1. Огниотпорни материјали**
Refractories
- 10.14.2. Процес на рециклирање на огноотпорни материјали**
Process of recycling of refractories
- 10.14.3. Примена на рециклирани огноотпорни материјали**
Application of recycled refractories
- 10.14.4. Наместо заклучок**
Instead of conclusion
- 10.14.5. Прашања**
Questions
- 10.14.6. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.14.7. Литература**
References
- 10.15. Рециклирање на стакло**
Glass recycling
Гордана Русеска
- 10.15.1. Вовед**
Introduction
- 10.15.2. Рециклирање на стаклена амбалажа**
Glass packaging recycling
- 10.15.3. Придобивки од рециклирање на стаклото**
Benefits of glass recycling
- 10.15.4. Прашања**
Questions
- 10.15.5. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.15.6. Литература**
References
- 10.16. Третман на крајот од животот на полимерните композитни материјали**
End of life treatment of polymer composite materials
Винета Сребренкоска, Димко Димески, Силвана Крстева
- 10.16.1. Вовед**
Introduction
- 10.16.2. Полимерни композитни материјали**
Polymer composite materials

- 10.16.2.1. Животниот циклус на производите од полимерни композити**
Product life cycle of polymer composite products
- 10.16.2.2. Методи за третман на крајот од животот: моментална состојба за третманот на отпадот од композитните материјали**
Methods of end of life treatment: state of the art of treatment of waste from composite materials
- 10.16.2.3. Фактори кои влијаат врз третманот на композитниот отпад**
Influencing factors on the treatment of composite waste
- 10.16.2.3.1. Повторна употреба**
Reuse
- 10.16.2.3.2. Механичко рециклирање на материјалите**
Mechanical material recycling
- 10.16.2.3.3. Обновување на енергијата**
Energy recovery
- 10.16.2.3.4. Комбинација на рециклирање на материјалите и обновување на енергијата или хемиско обновување**
Combination of material recycling and energy recovery or chemical recovery
- 10.16.3. Прашања**
Questions
- 10.16.4. Прашања/Одговори**
Questions/Answers
- 10.16.5. Литература**
References
- 10.17. СТУДИЈА НА СЛУЧАЈ 1:**
Рециклирање и обновување на енергијата од отпадни полимерни композити
CASE STUDY 1:
Recycling and recovery of energy from waste polymer composites
Винета Сребренкоска, Димко Димески,
Дијана Цапеска Богатиноска
- 10.17.1. Вовед**
Introduction
- 10.17.2. Резултати од пописот и студиите на случаеви**
Results of the inventory and case studies

10.17.3. Формирање препораки за рециклирање на материјалите и обновување на енергијата

Forming recommendations for material recycling and energy recovery

10.17.4. Оценување на влијанието врз животната средина

Assessment of the environmental impact

10.17.5. Литература

References

10.18. СТУДИЈА НА СЛУЧАЈ 2:

**Примена на концептот на нулта емисија при процесот на производство на магнезитни огноотпорни материјали
CASE STUDY 2:**

Application of the zero emission concept for the production process of magnesite refractories

Драган Миловски, Кирил Лисичков

10.18.1. Концепт на нулта емисија

Concept of zero emission

10.18.2. Примена на концептот на нулта емисија при производство на магнезитни огноотпорни материјали

Application of the zero emission concept for production of magnesite refractories

10.18.2.1. Материјални биланси

Material balances

10.18.2.2. Енергетски биланси

Energy balances

10.18.3. Заклучок

Conclusion

10.18.4. Литература

References

ПРВ ДЕЛ FIRST PART

10.1 ИНЖЕНЕРСТВО НА МАТЕРИЈАЛИ MATERIALS ENGINEERING

Емилија Фиданчевска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

Винета Сребренкоска

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

10.1.1 Вовед *Introduction*

Материјалите се среќаваат во различни сегменти од нашето живеење, поради што со право може да се рече дека нашето секојдневие е под влијание на материјалите. Практично во секој сегмент од нашиот живот доаѓаме во контакт со различни видови на материјали (во градежништвото, во транспортот, домаќинството...). Материјалите треба да исполнат одредени барања за да се дефинира нивната примена. Така, на пример, за одредена намена, материјалите треба да издржат одредено оптоварување, да изолираат или да спроведуваат топлина / електрична енергија, да прифатат или да одбијат магнетен флуks, да пренесат или да одбијат светлина, а притоа да не ја оштетат животната средина и да се евтини.

Историски гледано, развојот на општеството е тесно поврзано со развојот на материјалите и нивната употреба. Материјалите коишто се користеле на самиот почеток на постоењето на човекот се: каменот, дрвото, глината и др., но со текот на времето, со помош на нови техники, се развивале нови материјали коишто имале подобри својства (грнчарија, метали...). Со натамошниот развој се утврдило дека материјалите може да се менуваат со додавање одредени состојки и со термички третман.

Со развојот на науката, воспоставена е врска меѓу структурата на материјалите и нивните својства што овозможува материјалите, со нивните специфични карактеристики, да бидат дел од модерниот начин на живеење. Така, се развиваат многу видови материјали кои имаат повеќе специфични карактеристики, а задоволуваат одредени потреби на нашето модерно и комплексно општество. Ако ги споредиме материјалите што биле на располагање во времето на проф. Џејмс Стјуарт (James Stuart), кој бил првиот професор по инженерство на Универзитетот Кембриџ во периодот од 1875 до 1890 год., може да го констатираме следново: инженерите имале на располагање само неколку стотини материјали, не постоеле синтетички полимери и лесни легури, а немало ни композити со високи перформанси. За разлика од тоа време, денес на инженерите им се на располагање повеќе од 160 000 видови материјали, повеќе од 45000 синтетички полимери, илјадници лесни легури и голем број композитни материјали. Развојот на материјалите е особено изразен во последните 100 години. Развојот на многу технологии, кои го овозможуваат нашиот современ начин на живеење, е тесно поврзан со развојот и достапноста на одредени материјали. Така, развојот на некој карактеристичен материјал е претходник на развојот на соодветна технологија. На пример, технологијата за производство на софистицирани електронски уреди е последица на развојот на компоненти кои се направени од полупроводнички материјали, или пак, развојот на автомобилската индустрија е резултат на достапноста на евтиниот челик или неговата замена. Од илјадниците материјали што ни стојат на располагање, понекогаш е проблем да се направи вистински избор на вистинскиот материјал. Но секогаш треба да се земат предвид одредени критериуми по кои ќе се врши крајниот избор. Прво, потребно е да се дефинираат условите при кои ќе биде употребен материјалот, а кои се во директна врска со својствата на материјалот. Второ, потребно е да се земе предвид можноста за промена на својствата на материјалот за време на неговото користење. На пример, какво е однесувањето на материјалот во корозивни средини и при високи температури. Последен, но не помалку важен критериум е цената на чинење на производот. Така, може да се најде материјал кој ќе има одлични својства, но сепак, да не биде премногу скап. Во секој случај, потребно е да се направи компромис со цел да се најде оптимално решение за дадени потреби. Со познавањето на различните карактеристики на материјалите, релацијата структура – особини, како и постапките за процесирање на материјалите, може да се направи правилен и сигурен избор на материјали, согласно со дадените потреби.

Денес, својствата на материјалите, во голема мера се познати и документирани во прирачници (на пример, ASM Materials Handbook) кои се

дигитално сочувани. Компјутерскиот дизајн претставува стандарден дел од обуката на денешниот инженер кој ги има на располагање широко достапните пакети за моделирање, оптимизација и селекција на материјалите и на процесите. Софтверскиот пакет за селекција на материјалите и на процесите се потпира на базата на податоци за атрибутите на материјалите и на процесите, нивната меѓусебна компатибилност што овозможува пребарување и селекција на оние материјали и процеси кои најдобро ги исполнуваат барањата за соодветен дизајн (Ashby et al., 2008; Callister, 2002).

10.1.2 Наука и инженерство на материјалите **Materials science and engineering**

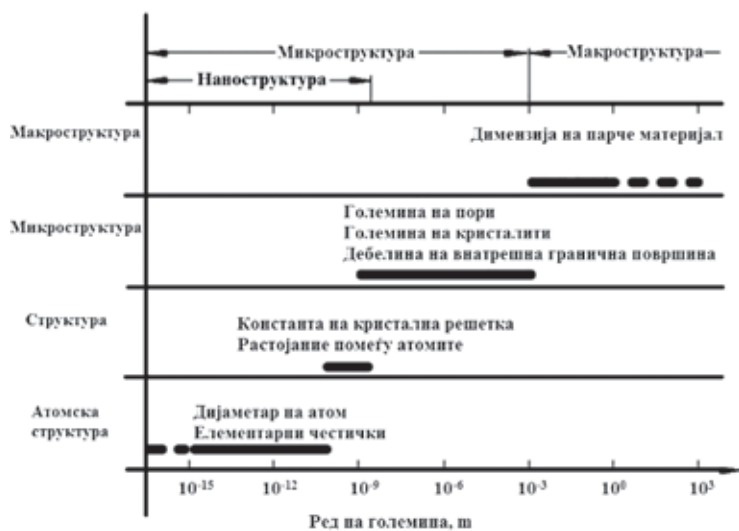
Врската која постои меѓу структурата и својствата на материјалите се изучува во дисциплината – наука за материјалите. Врз основа на спомнатата корелација, се дизајнира структурата на материјалот, со цел да се задоволат неговите однапред одредени својства, што е предмет на работа на инженерството на материјали. Науката и инженерството на материјали се базира на тетрадата: процесирање – структура – својства – примена (Callister, 2002), слика 10.1.1.



Слика 10.1.1. Тетрада во науката и инженерството на материјали
Figure 10.1.1. Materials science and engineering tetrad (mat.es, 2011)

Материјал претставува систем кој се состои од еднородни атоми или од различни атоми распоредени на соодветен начин. Како целина, материјалот со својата надворешна површина е ограничен во однос на околината, но не е изолиран, додека неговите составни компоненти меѓусебно се поврзани со внатрешни гранични површини (граници на зрна и фази). Состојбата на некој систем е одредена со неговата енергија која може да се дефинира, додека неговите структура и својства зависат од

условите во кои се наоѓа. Структурата кај материјалите се однесува на уреденоста на внатрешните елементи од чијашто големина зависи и можноста за набљудување од различни нивоа. Кај материјалите разликуваме атомска структура (дијаметар на атомот, елементарни честички), структура (константа на кристална решетка, растојание меѓу атомите), микроструктура (големина на пори, големина на кристалити и дебелина на внатрешните гранични површини) и макроструктура (димензии на парче материјал). Со развојот на науката, воведен е уште еден вид на структура – наноструктура која се наоѓа меѓу атомската структура и микроструктурата, слика 10.1.2.



Слика 10.1.2. Видови структура
Figure 10.1.2. Types of structures (Ondracek & Stamankovic, 1990)

Особините на материјалите може да се дефинираат како мерливи големини со кои се карактеризира обликот или способноста на материјалот при дадена состојба (Ondracek & Stamankovic, 1990). Сите материјали се изложени на дејство на надворешни сили, при што, зависно од карактерот на силата, предизвикуваат одреден одговор на специфичната наметната надворешна сила. Особините на материјалите може да се групираат во шест различни категории, зависно од видот на надворешната сила: механички, термички, електрични, магнетни, оптички и корозивни / деградациски.

Механичките особини го опишуваат однесувањето на материјалот под дејство на надворешни механички напрегања, односно применетата сила или оптоварување. Надворешните сили може да дејствуваат со

истегнување, притисок или смолкнување. Тврдоста, Е-модулот, јачината на свиткување и притисокот се значајни механички особини.

Електричните особини на материјалите се поврзани со однесувањето на материјалите под дејство на електрично поле. Материјалите кои спроведуваат електрична струја се нарекуваат проводници, а тука спаѓаат главно металните материјали и некои карбиди. Стаклото, керамиката и полимерните материјали главно се сметаат за изолатори. Полупроводниците по своите особини се наоѓаат меѓу проводниците и изолаторите што значи дека тие се однесуваат како слаби проводници при ниски температури, а на високи температури стануваат добри проводници.

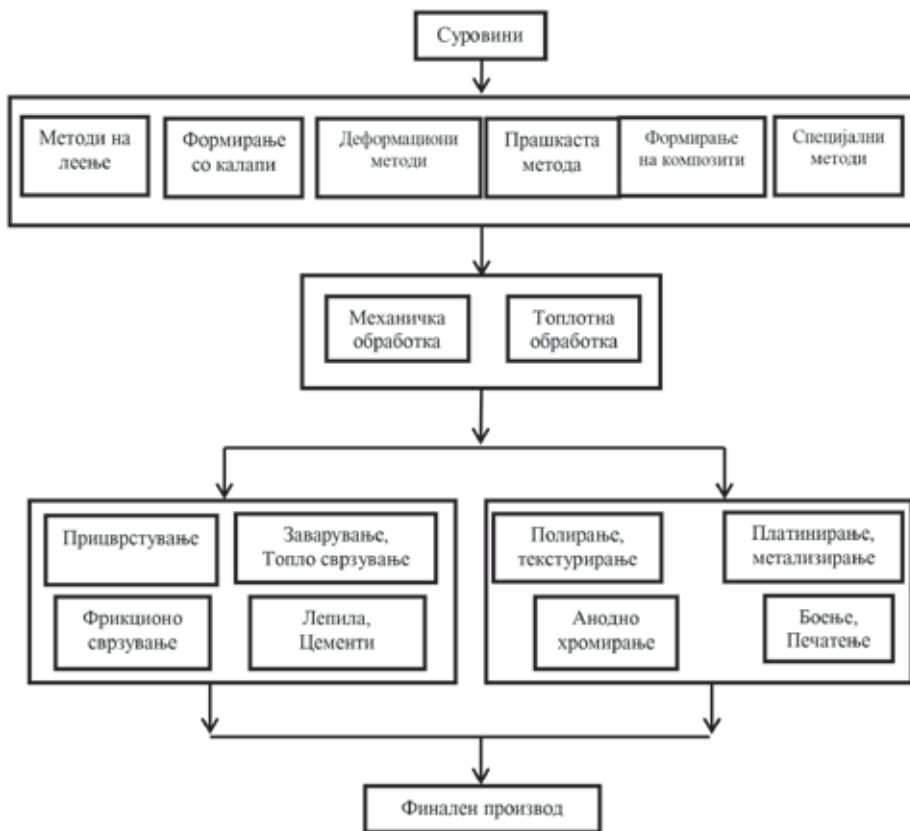
Термичките особини на материјалите претставуваат одговор на материјалот на дејството на топлината. Преносот на топлина во материјалот се одвива како резултат на постоењето на температурен градиент, преку осцилации на составните компоненти на материјалите. Термичкото однесување на материјалите може да се претстави според топлинскиот капацитет, коефициентот на термичко ширење и топлинската спроводливост.

Магнетните својства на материјалите го покажуваат однесувањето на материјалите под дејство на магнетното поле. Се разликуваат пет основни вида на магнетни состојби на материјалите: дијамагнетизам, парамагнетизам, феромагнетизам, феримагнетизам и антиферомагнетизам.

Оптичките особини на материјалите се одредуваат врз основа на дејството на електромагнетната или светлосната радијација, а индексот на рефракција и рефлексија се репрезентативни оптички особини.

Материјалите во текот на својот животен век се изложени на различни влијанија. Однесувањето на материјалите под дејство на различните надворешни влијанија е поврзано со корозијата или деградацијата. Промените на механичките и на физичките особини, како и изгледот на материјалот е последица на интеракцијата на материјалот со различните надворешни влијанија. Механизмот на деградацијата е различен кај металите, полимерите и кај керамиката (Callister, 2002; Ondracek, Staman-kovic, 1990). Во делот на структурата и особините на материјалите, во науката и инженерството на материјали се вклучени и процесирањето и примената на материјалите. Структурата на материјалот е тесно поврзана со начинот на производство на материјалот. На сликата 10.1.3 се претставени процесите кои се користат за добивање материјали.

Процесот претставува метод на формирање, сврзување или доработка на материјалот. Од голема важност е да се направи вистинскиот избор на процесот кој ќе се користи за добивање на материјалите. Изборот на процесот зависи од видот на материјалот, неговиот облик, димензија односно од барањата за неговиот дизајн. Имено, полимерите може да се формираат во калапи, но тоа не е случај со останатите материјали.



Слика 10.1.3. Видови на процеси
 Figure 10.1.3. Types of processes (Ashby et al., 2008)

Пластичните материјали може да се валаат, но кршливите мора да се формираат на друг начин. Материјалите што се топат на средни температури до ниско-вискозни течности може да се леат. Обликот, исто така, игра улога при изборот на процесот. Тенки форми може да се изработуваат лесно со валање, но не и со процесите на леење. Шупливите форми може да се формираат со постапките на леење или со калапи. Во примарните процеси, со кои се добива формата на производот, спаѓаат следниве процеси: леење, формирање со калапи, деформациони методи, прашкасти методи, методи за формирање композити, специјални методи. Со секундарните процеси се модифицираат обликот и особините на добиениот материјал. Така, со обработка се додаваат одредени карактеристики на веќе формираните материјали, а со термичкиот третман се овозможува подобрување на површинските или целокупните особините на материјалите. По секундарниот третман, следува поврзување и

површински третман. Со спојувањето се менуваат особините на материјалот. На пример, заварувањето вклучува локално топење и повторно зацврстување на деловите што се спојуваат. Зоната што се заварува има особини коишто се различни од оние на материјалот и најчесто се полоши. Површинскиот третман генерално ги подобрува особините на материјалот. На пример, со галванизација на металите се подобрува отпорноста на корозија (Ashby et.al., 2008). Со соодветни постапки на процесирање се добиваат материјали со бараната структура, а структурата ги одредува особините на материјалите и нивната потенцијална примена. Само со соодветно процесирање може да се добие бараната структура на материјалот, која ги обезбедува однапред одредените особини на материјалот, а со тоа и неговата адекватна примена. Крајната примена на материјалите е во корелација со особините на материјалите. Тетрадата: процесирање, структура, својства и примена е линеарна, меѓусебно зависна поради што треба да се обрати внимание на односот меѓу овие четири компоненти при дизајнирањето, производството и искористувањето на материјалите (Callister, 2002) .

10.1.3 Класификација на материјалите ***Classification of materials***

Основната класификација на материјалите е во три групи: полимерни, метални, и карамички (слика 10.1.4). Оваа поделба, главно, е резултат на разликите во атомската структура и во хемискиот состав. Композитите се состојат од два или повеќе различни материјала, кои имаат уникатни особини во однос на поединечните материјали (полимери, керамика, метали) коишто ги сочинуваат. Во инженерството на материјали постојат уште два вида материјали кои по своите карактеристики заземаат посебно место. Тука спаѓаат полупроводниците и био-материјалите. Во последните години, био-компатибилноста на био-материјалите еволуираа во сеопфатна, комплексна и независна дисциплина. Овие материјали се користат и се адаптирани за медицински апликации, односно како импланти во човечкиот организам, но воедно се користат и во секојдневниот живот за дентални апликации, во хирургијата и во фармацијата. Материјалите кои имаат електрична спроводливост, која се рангира меѓу изолаторите и проводниците, се нарекуваат полупроводници. Главната примена на овие материјали е во производството на компјутери, радиоприемници, телефони и други уреди.

Металните материјали (чисти метали и легури), кои се состојат од различни метални елементи, имаат голем број нелокализирани електрони кои не се врзани за одредени атоми, на кои се должат повеќето нивни својства. Карактеристично за металите е тоа што тие се одлични проводници на електрична енергија и топлина, не пропуштаат видлива



Слика 10.1.4. Видови материјали
Figure 10.1.4. Types of materials (Sengerandu's Tutorials, 2011)

светлина, а полираната метална површина има сјаен изглед. Металите се јаки материјали, но сепак, може да се обликуваат, што е причина за нивната широка примена во структурни апликации.

Керамичките материјали се неоргански соединенија кои се формираат меѓу металните и неметалните елементи, а како претставници може да ги спомнеме оксидите, нитридите и карбидите. Но воедно, многу материјали кои се сметаат за керамички се состојат од глинени минерали, цемента и стакла. Овие материјали се карактеристични изолатори, отпорни се на високи температури и на груби средини. Керамичките материјали се цврсти, но многу кршливи.

Полимерните материјали се органски соединенија, хемиски се базирани на јаглерод, водород и на други неметали, кои имаат многу голема молекулска маса. Овие материјали имаат мала густина и може да бидат екстремно флексибилни. Типични претставници на полимерните материјали се пластиката и гумата.

Композитните материјали настанале како резултат на барањата на современите технологии за добивање материјали со невообичаени комбинации на особини, кои не можат да се сретнат кај металните легури, керамичките и полимерните материјали. Потребата од вакви материјали е особено изразена во авиопревозот, транспортот и во подводната примена (Callister 2002; Cartern, Norton, 2007).

Полупроводниците имаат електрични својства кои се наоѓаат меѓу проводниците и изолаторите. Во текот на изминатите децении, со развојот на полупроводниците, доаѓа до целосна револуција во електронската и во компјутерската индустрија, а со тоа и до промена во начинот на нашето живеење. Спроводливоста строго зависи од присуството на мало количество нечистотии кои се клучни за формирањето интегрирани кола. Полупроводниците со широка разлика во енергетските нивоа


(band gap) (поголема од 3eV), како силициум карбид и бор нитрид, се од голема важност за високо-температурната електроника. Така, на пример, силициум карбидните диоди се од интерес за сензорите во горивните келии, а галиум нитридот, сино-зелен материјал за ласерска диода, претставува керамички материјал кој поседува широки разлики во енергетските нивоа (Carter, Norton, 2007).

Био-материјалите се синтетички материјали кои се користат во човечкиот организам. Овие материјали овозможуваат замена на дел од телото кој ја изгубил својата функција како резултат на болест или траума, помагаат при лекувањето, ги подобруваат функциите и ги коригираат деформитетите. Улогата на био-материјалите е под силно влијание од развојот на многу области во медицината, како на пример, развојот на техниката во хирургијата овозможила примена на многу материјали кои досега не се користеле. Традиционално, многу се интензивни развојот и истражувањето во полето на био-материјалите насочено кон синтезата, оптимизацијата, карактеризацијата, тестирањето и биолошката интеракција на материјалот. Покрај тоа што овие материјали не треба да бидат токсични, втора главна карактеристика е био-компатибилноста која подразбира прифаќање на вештачкиот материјал од околното ткиво и од телото во целост. Како био-материјали се користат посебна група материјали кои може да бидат полимери, метали, керамика и композити (Park&Lakes, 1992).

10.1.4 Потреба од нови модерни материјали ***The need of new modern materials***

Покрај досегашниот напредок кој е постигнат во дизајнот на материјалите, сè уште постојат технолошки предизвици за дизајнирање посоефицирани и специјализирани материјали кои ќе одговорат на предизвиците од промените со кои се соочуваме денес (промена на климатските услови, заштита на животната средина, енергетска ефикасност итн.).

Тргувајќи од фактот дека се троши значителна енергија при транспортот, од интерес е да се формираат материјали кои ќе влијаат на намалувањето на потрошувачката на горивото и штетната емисија на гасови. Утврдено е дека со намалување на масата на превозните средства се овозможува зголемување на ефикасноста на горивото, како и зголемување на температурата при работата на моторот. Така, на пример, формираните се легури кои содржат алуминиум, титан и магнезиум, полесни во однос на легурите кои содржат други метали. Нивната маса е од особено значење во авиоиндустријата и во автомобилската индустрија, каде што полесните возила ги намалуваат потрошувачката на необновливи горива и штетната емисија од стакленички гасови.



Развојот на материјали игра голема улога при искористувањето на алтернативните извори на енергија. Така, на пример, директната конверзија на сончевата во електрична енергија се овозможува со користење соларни ќелии кои имаат висока ефикасност при конверзијата на енергијата, но воедно имаат и ниска цена на чинење. Водородот е еден од најчистите извори на обновлива енергија, поради што во овој правец се развиваат многу видови современи материјали за генерирање и за складирање на водородот кој има клучно значење за ниската емисија на штетни гасови. Така, на пример, дизајнирани се наноструктурни легури на база на магнезиум, кои се користат за складирање водород.

Заштитата на животната средина (вода, воздух и почва) е, исто така, во корелација со развојот на материјалите. Материјалите учествуваат во развојот на техниките за контрола на загаденоста и процесите на прочистување, со цел да се намали деградацијата на животната средина. Одредени материјали се произведуваат врз база на инспирацијата која доаѓа од природата. Пример е креирањето материјали со користење на ефектот лотос, каде што фините нано-испакнатини од ливчињата на лотосот овозможуваат отстранување на водата и нечистотијата, појава позната како самочистење. Во овој правец се развиваат многу био-миметрички материјали, вклучувајќи и самочистечки заштитни слоеви (Callister, 2002; Simon, 2011).

10.1.5 Прашања **Questions**

1. Што е материјал?
2. Која е тетрадата на која се базира науката и инженерството на материјалите?
3. Какви структури се среќаваат кај материјалите?
4. Која е основната класификација на материјалите?
5. Како се групираат особините на материјалите?

10.1.6 Прашања/Одговори **Questions/Answers**

1. Што е материјал?
Материјал претставува систем кој се состои од еднородни атоми или од различни атоми распоредени на соодветен начин.
2. Која е основната класификација на материјалите?
Основната класификација на материјалите е во три групи: полимерни, метални и керамички.
3. Како се групираат особините на материјалите?
Особините на материјалите може да се групираат во шест различни категории, зависно од видот на надворешната сила: механички, термички, електрични, магнетни, оптички и корозивни / деградациски.

10.1.7 Литература **References**

- Carter BC, Norton GM (2007) Ceramic materials, science and engineering. Springer.
- Callister W.D (2001) Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Interactive e-book. Elsevier.
- Geiser K (2001) Materials Matter: towards a sustainable materials policy, Cambridge (MA), USA, The MIT Press.
- mates** – Materials engineering society Monash University (2011) Materials Engineering.
<http://www.monashmates.com/materials-engineering.aspx>. Посетено на 20.09.2011.
- Munasinghe M (2009) Sustainable development in practice. Cambridge University Press, Cambridge.
- Ondracek G, Stamankovic I (1990) Osnovi nauke o materijalima. Expert Verlag, Germany.
- Park BJ, Lakes RS (1992) Biomaterials, An introduction. Plenum press, New York.
- Simon G (2011) Toward a safe and sustainable future.
<http://www.eng.monash.edu.au/materials/about/brochures/green-materials.html>.
Посетено на 23.09.2011.
- Sengerandu's Tutorials (2011) Engineering Materials.
<http://sengerandu.wordpress.com/tutorials/physical-metallurgy/engineering-materials>.
Посетено на 20.09.2011.

10.2 ПОЛИМЕРНИ МАТЕРИЈАЛИ POLYMER MATERIALS

Јадранка Блажевска Гилев

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје,

Република Македонија

10.2.1 *Вовед* *Introduction*

Полимерите, полимерните смеси, полимерните композити и наполнетите полимери ја претставуваат основата на науката за полимерни материјали. Како што е општо познато, развојот на човештвото минувал низ неколку важни епохи (камено, бронзено и железно време). Сега живееме во времето на полимерите, што е потврдено и од економски аспект, бидејќи развојот на полимерното производство е за 15-20% интензивно од развојот на металната индустрија. Таквото огромно производство ја наметнува потребата од подобрување на квалитетот на полимерните производи и од проширување на областа на нивната примена, бидејќи дури и мали подобрувања (на пример, продолжување на векот на полимерните производи) се особено важни од економски аспект.

Полимерите главно се добиваат од земен гас или од сурова нафта, од кои по обработката и рафинирањето, се добиваат мономерите кои потоа се користат за производство на полимерите. Може да се применат различни постапки за добивање на полимерите.

Полимерите кои се присутни во нашето секојдневно опкружување, се разликуваат по формата, хемиската структура, физичките својства, како и по можностите за нивна примена. Тоа им овозможува на научниците да ги приспособат структурата и својствата на полимерите во насока на добивање повеќе функционални материјали. Како резултат на тоа, полимерните производи може да бидат со релативно мала специфична маса, а истовремено со релативно висока специфична јакост во споредба со конвенционалните материјали, како што се: дрвото, металите и стаклото. Во исто време, поголемата процесибилност и поголемата издржливост или долговечноста во високо агресивни средини значи дека полимерите се економски атрактивни за производство и за употреба.

За полимерите важно е да се нагласи дека често не постои јасна разлика меѓу категориите во кои се поделени, и некои полимери може да припаѓаат на повеќе од една категорија. На пример, поли(пропилен)от е типичен термопластичен полимер, но исто така, може да формира и влакна, а поли(уретан)ите можат да бидат и еластомери и пластика во зависност од нивната молекуларна структура.

10.2.2 Традиционални полимери Common polymers

Според однесувањето при загревање, полимерите се делат на: термопластични и терморективни. Термопластичните полимери при загревање се топат и може да се обликуваат со леење или со екструзија, а финалниот производ се добива со нивно ладење. Притоа, во полимерот не се случуваат никакви хемиски промени. Обично се линеарни или разгранети полимери, кај кои постојат неколку хемиски интеракции меѓу веригите. Термопластичните полимери можат да бидат кристални и аморфни. Деловите во кои се подредени полимерните вериги по определен ред се наречени кристални подрачја, додека „несредените“ подрачја се наречени аморфни. Бидејќи полимерните вериги се релативно долги, тие можат да имаат повеќе кристални и аморфни подрачја по должината на веригата. Спротивно на тоа, терморективните полимери подлежат на неповратна реакција по загревањето и таа е обично проследена со формирање ковалентни врски меѓу полимерните вериги (настанува вмрежување на полимерот). Како резултат на тоа, се формира тродимензионална мрежа при што ја губат својата растворливост, бидејќи индивидуалните вериги не можат да се движат (Azapagic et al., 2003).

Поголемиот дел од комерцијалните полимери кои се во општа употреба се термопластичните полимери. Најважни претставници во оваа група на полимери се: полиетиленот, полипропиленот, полистиренот и полиетилен терефталатот.

Полиетилен (ПЕ)

Поли(етилен)от $\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ е наједноставниот од комерцијалните термопластични полимери. Тој е формиран со отворањето на двојните врски на молекулите на етиленот и со нивно поврзување во линеарни или разгранети вериги. Во зависност од типот на полимеризацијата што се врши, полимерните вериги можат да бидат високо линеарни или со несакани разгранувања. Во 2010 година, во Западна Европа се произведени околу 3 милиони тони на ПЕ-ски производи: дувана ПЕ пластика (39,3%), вбригана ПЕ пластика (26,7%), филмови (19,7%) и цевки (14,3%). Широката употреба на ПЕ се должи на поволните својства, како што се: релативно малата густина, добрата цврстина и издолжување, добрите електрични и диелектрични својства, ниската апсорпција на вода и ниската водопропустливост на пареа, високата отпорност на хемиски влијанија итн.

Во зависност од структурата (односно од аспект на разгранетост) постојат: ПЕ со ниска густина (low density polyethylene LDPE) (слика 10.2.1), ПЕ со висока густина (high density polyethylene HDPE), линеарен ПЕ со



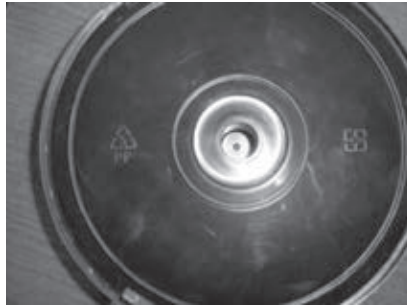
Слика 10.2.1. Полиетилен со ниска густина
Figure 10.2.1. Low Density Polyethylene LDPE

ниска густина (linear low density polyethylene LLDPE) и за специјални намени (каде што е потребна зголемена жилавост на производот), ПЕ со ултрависока молекулска маса (Ultra high molecular weight polyethylene). Освен овие, на пазарот постојат и: кополимер на етилен и винил ацетат (EVAc) (аморфен кополимер кој се користи за облоги и за транспарентни фолии), кополимер на етилен и винил алкохол (EVOH) (се користи за производство на амбалажа непропустлива за гасови, мириси и растворувачи), кополимер на етилен и пропилен (се користи за изолатори за жици и кабли, делови за коли, браници, заптивки и сл.).

Полипропилен (ПП)

Поли(пропилен)от, кој претставува линеарен полиолефин $-(CH_2-CH(CH_3))_n-$, е произведен од мономерот пропилен. Тој има слична структура на ПЕ, освен што секој втор јаглероден атом на местото на едниот водороден атом, има странична метиленска група $(-CH_3)$. Зависно од поставеноста на метиленската група во однос на рамнината во која е поставена основната верига, ПП може да биде изотактичен (сите метиленски групи се на иста страна), синдиотактичен (наизменично се поставени на двете страни) и атактичен (безредно поставени метиленски групи). Генерално, најчеста примена имаат производите добиени од хомополимерот ПП (околу 70% од ПП во Западна Европа) (слика 10.2.2), но исто така, и кополимерите на пропилен со етилен како блок кополимери имаат голема примена (околу 25% од ПП на пазарот во Западна Европа).

Трите главни вида на ПП (високо изотактичниот хомополимер, блок кополимерите и статичките кополимери) може да имаат слични реолошки својства и широк спектар на физички и механички својства. Поради тие карактеристики и поради неговата релативно ниска цена, ПП е атрактивен и важен комерцијален термопластичен производ.



Слика 10.2.2. Полипропилен
Figure 10.2.2. Polypropylene

Полистирен (ПС)

Поли(стирен)от комерцијално се произведува во три главни форми: ПС обликуван со леење или со екструзија (слика 10.2.3), ПС отпорен на удар (мешан со еластомери) и експандиран ПС (пенополистирен). Тој претставува комбинација на ниска цена, производ лесен за изработка, безбоен, со висок површински сјај, отпорен на водни раствори на киселини, бази и соли, алкохоли, масти и масла, што води до негов широк комерцијален успех. Со кополимеризација на стирен и на бутадиен се добива еластомер или „жилава“ пластика. За различни апарати во домаќинството се користат термички отпорните кополимери на стиренот и акрилонитрилот. АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирен) терполимерот, исто така, има голема примена кај многу производи поради неговата термичка стабилност, јакост, процесибилност, крутост, хемиска отпорност, сјајност и жилавост.



Слика 10.2.3. Полистирен
Figure 10.2.3. Polystyrene

Поли(етилентерефталат) (ПЕТ)

Почетните соединенија за комерцијално производство на ПЕТ се етилен гликолот и терефталната киселина. Тој претставува термопластичен

полимер кој главно се користи за изработка на шишиња. Својствата кои го карактеризираат ПЕТ се многу добра хемиска отпорност, добра цврстина и отпорност на абразија, многу високи механички својства, одлична транспарентност и сјај, и високо заштитувачки својства (особено кон кислород и јаглерод диоксид). Оваа комбинација од својства го прави ПЕТ особено привлечен за пакување храна и пијалаци. Во 2000 година, вкупната потрошувачка на ПЕТ изнесуваше околу 16,5 милиони тони. Главната употреба на ПЕТ е во производството на синтетички влакна за текстилната индустрија, за видео и аудио ленти, рендгенски филмови, како и за пакување храна (вклучувајќи шишиња за газирани пијалаци, минерална вода, масло за јадење, козметика, фолии и метализирани фолии за храна за готвење, за брза храна, за вакумирани прехранбени производи и сл.) (Franck, 2004).

Во групата на терморективните полимери се вбројуваат полимерите кои се менуваат хемиски при загревање, хемиска реакција или зрачење. Притоа, настанува нивно вмрежување и не можат повторно да се стопат и да се преобликуваат. Во оваа група спаѓаат фенолформалдехидните смоли, уреаформалдехидните смоли, меламинските, епоксидните, алкидните полиестерски, аминокластичните и уретанските смоли. Тие се користат како заштитни обвивки и атхезиви.

10.2.3 Современи полимери ***Advanced plymers***

Кај современите пластични материјали се применуваат повеќе техники во насока на модификација на површината на полимерите овозможувајќи добивање подобро карактеристики на пластичните производи.

Озонот претставува средство што се применува при третман на површината на полимерите предизвикувајќи промена на поларноста и на површинскиот напон, при што доаѓа до создавање функционални групи богати со кислород и настанува деградација на полимерните вериги. Освен со озон, се применува и третман со УВ зрачење на полимерите (најчесто на ПЕТ, РЕ и ПП), при што се подобруваат нивните атхезивни својства преку зголемување на нивниот површински напон и хидрофилноста. При третман со УВ зрачење на најлон, неговите површински амидни групи се претвораат во амински, така што тој добива антибактериски својства. Третманот со хлор-диоксид на поли(винил хлорид)ни (ПВЦ) фолии овозможува стерилизација на внатрешноста на фолијата, а истовремено настанува и стерилизација на производот кој е спакуван во ПВЦ фолијата. Во современите полимерни материјали кои се користат за пакување прехранбени производи спаѓа и антимицробната активна амбалажа која може да содржи испарлива или неиспарлива антимицробна супстанција која е вградена во полимерната амбалажа; антими-

кробна супстанција, која е атсорбирана на полимерната површина; или антимикуробна супстанција која може да е поврзана со полимерната површина преку јонска или ковалентна врска. Антимикуробните системи можат да бидат: системи кои се ефикасни во однос на површинското растење без миграција на активната компонента во храната и системи кои содржат антимикуробен агенс кој мигрира на површината на храната. Во групата современи полимерни материјали спаѓаат и полимерните материјали со инкорпорирани активни супстанции кои се ослободуваат во одреден временски период, а кои имаат примена во фармацевцијата и во медицината (Liu et al., 2008).

Биоразградливи полимери

Природни биоразградливи полимери

Еден од начините за добивање биоразградливи пластични материјали е нивното добивање од природни полимери кои се формирани од живи организми. Во природата постои општо правило дека она што е формирано од страна на организмите може да се распадне со помош на други организми, како дел од природниот кружен циклус на јаглеродот во животната средина. Така, дури и многу големи полимерни молекули, како лигнинот и целулозата, можат да се распадат со помош на различни микроорганизми. Целулозата и целофанот не се пластика, но во пластика се вбројуваат целулозниот ацетат, целулозниот бутират, целулозниот ацетобутират и сл., кои се добиени од целулоза. Објавени се неколку истражувања за биоразградливост на вакви природни полимерни материјали, но овие истражувања се вршени само во мал обем. Општо правило е дека колку е поголем степенот на хемиско претворање во молекуларната структура, толку побавно се одвива степенот на деградација на материјалот.

Бактериски полиестри

Биоразградливиот полимер, поли(хидроксибутират-валерат)от (ПХБВ) е претставник на групата на бактериските полиестри. Овој полиестер е добиен од одредени видови бактерии, кога тие имаат исхрана богата со јаглерод, но осиромашена со определени основни хранливи компоненти. Под овие услови, тие произведуваат полихидроксибутират (ПХБ) како резервна храна, во услови кога јаглеродните извори се помалку достапни. Со примена на определена диета, овие бактерии можат да бидат поттикнати да формираат кополимер, ПХБВ, кој има повеќе корисни својства од ПХБ. ПХБ, според точката на топење и цврстината, може да се спореди со поли(пропилен)от, односно својствата на ПХБВ се меѓу својствата на ПП и на ПВЦ. Брзината на деградација се движи од неколку дена за филмови во анаеробна средина, до девет месеци за едно шише

(од ПХБВ) кое е ставено да се распаѓа во компостирани услови. Голем број на микроорганизми, вклучувајќи ги и бактериите и габите, имаат примена во деградацијата на ПХБ и на ПХБВ. Брзината на деградација е поголема кај ПХБВ, отколку кај ПХБ во сите видови почви. Во вода, брзината на деградација на хомополимерите и кополимерите е идентична, при што истата во солена вода е многу побрза отколку во слатководна средина. Во симулирано компостирано депонирање, брзината на деградација на ПХБВ се покажа како поголема во анаеробни услови, отколку во аеробни.

Пластика базирана на протеини

Група научници вршеле испитувања за добивање производи од пластика базирани на протеини (од пченка и од други суровини). Ваков филм е направен од зеин, протеин кој е најден во пченката при производство на етанол. Вршени се испитувања и на соини протеини за производство на биоразградливи пластични филмови. На почетокот ваквите филмови биле слаби и крти, но при екструдирање и нивно мешање со одбрани алифатски полиестри, добиени се биоразградливи филмови кои се резистентни на вода и се со добра цврстина и јакост на истегнување. На Универзитетот Ајова во САД вршени се испитувања при кои се користеа соја со додавање на различни агенси како алдехиди и ацетатни алдехиди со кои се врши вмрежување на структурата. Исто така, вршени се испитувања во насока на добивање биоразградлива пластика со внесување целулозни влакна како полнила, додавајќи ги скробот и соја протеинот. Група на истражувачи од компанијата Shova Highpolymer од Токио, Јапонија произвеле биоразградлива термореактивна смола, која претставува аминокислотна смола. Нејзината биоразградливост е 31% од вкупната маса, по 31 недела во стандардна почва, што е подобро од природното дрво. Механичките својства се еднакви и подобри од својствата на класичните термореактивни полимери.

Полисахариди

Целулозата и нејзините деривати спаѓаат во оваа група. Група јапонски истражувачи од одбрани видови на природни полисахариди произвеле биоразградлива пластика со контролирана брзина на деградација, со подобрена јакост на истегнување и транспарентност. Во компанијата Haiashibara во Јапонија се произведуваат полисахариди на база на биоразградливи филмови со својства слични на поли(стирен)от. Компанијата Aisero, пак, изработува биоразградливи филмови и гелови кои реагираат со хитин од лушпата на школките (во содејство со концентрирана база) и формираат цитозан. Филмовите добиени од цитозан и од целулозни влакна се хидрофилни, растворливи во вода и претставуваат добра кислородна заштита.

Синтетички биоразградливи полимери

Поголемиот број од синтетичките полимери не се разградливи. Сепак, постојат неколку кои се биоразградливи. Некои се водорастворливи и стануваат биоразградливи кога ќе се растворот, а други пак, се нерастворливи во вода. Во оваа група на синтетички биоразградливи полимери спаѓаат: полимери на база на млечни киселини (како што се поли(капролактон), поли(млечна киселина)), поли(винил алкохол)от и некои синтетички полиестри.

Полимери на база на млечна киселина

Полимерите на база на млечна киселина се биоразградливи. Некои, на пример, медицинските конци за шиене, кои се ресорбираат, се направени од полимери на база на млечна киселина. Полимерот се деградира во присуство на влага. Компанијата Дупонт патентирала процес на полимеризација со отворање прстени од млечна киселина во цикличен димер кој се добива во првиот степен на полимеризацискиот процес. Високите трошоци за производство на мономерот го спречуваа до неодамна комерцијалното производство на овие полимери. Со новите технологии цената е намалена, што резултира со голем број на нови истражувања низ светот. На пример, истражувачите од лабораторијата Аргон успеале да развијат процес на добивање млечна киселина од отпад од компир, кој од повеќе од 100 часа обработка, го свеле на помалку од 10 часа. Една од клучните развојни можности е контролирањето на соодносот меѓу D- и L-обликот на млечната киселина во полимерната верига со модификација на условите на полимеризација. Млечната киселина може да се добие и со помош на хемиски и со биолошки процеси. Процесот на ферментација овозможува контролирано формирање на D- или L-обликот. Бактериите, исто така, се идентификувани според тоа кон кој од овие два облика имаат поголем афинитет. Соодносот на двата облика во полимерот влијае на реологијата на полимерот, температурата на топење и на брзината на кристализација.

Една од првите компании кои произведуваат поли(млечна киселина) (ПЛА) е Cargill, која го објавува своето производство на ПЛА уште во 1987 г. под трговско име EcoPLA. Појдовна супстанца за производство на ПЛА е скробот од пченката, а може да се произведува и од други појдовни супстанции. Својствата на ПЛА, како сјајност, транспарентност, температурна стабилност и лесна обработливост, споредени со својствата на полистиренот, овозможуваат широк спектар на примена. ПЛА може да биде добиен како цврст (крут) или како мек (флексибилен) производ, а може да се кополимеризира со цел модификување на неговите својства. Не е растворлив во вода. Може да се произведе како аморфен, полукристалиничен или кристалиничен полимер. Може да се обработува

како традиционалната пластика, да се произведува како дувана пластика, преку термоформирање, екструзија или инјектирање. ПЛА се применува за лиени и ориентирани филмови, за изработка на крути контејнери и облоги на картонска амбалажа. Главна примена е за изработка на торби. Од ПЛА се изработуваат хартиени чаши, кои се обложени со слој на ПЛА и кои имаат поголема цврстина од оние изработени од ПЕ. Меѓутоа, за ваква намена се врши негова модификација во молекуларно – масната дистрибуција и во степенот на разгранување. Извршено е успешно разгранување со додавање епоксидирано соино масло како мултифункционален комономер кој реагира со ПЛА во присуство на водороден пероксид. Притоа е утврдено дека реакцијата со пероксидот претставува најсоодветен метод за формирање високо разгранета молекуларна структура која е погодна за екструзија и за добивање облога на слој од хартија. Во компанијата DAINIPPON од Јапонија изработиле биоразградлива пластика од млечна киселина кополимеризирана со биоразградлив полиестер (добиеен од дикарбоксилна киселина, гликол и остани компоненти). Оваа пластика, доколку се компостира со отпад од храна почнува да се распаѓа по околу две недели. Во зависност од присуството на полиестерот во нејзиниот состав, може да биде транспарентна, флексибилна (со значаен процент на полиестер) или крута (со мал процент на полиестер). Може да биде обликувана со екструзија, инјектирање, како дувана пластика, да се формира како пена или да се извлекува во форма на влакна.

Поли(капролактон)

Поли(капролактон)от припаѓа на групата полиестри и се користи во релативно мали количества. Најголем производител е компанијата Union Carbide од САД која произведува поликапролактонски смоли под името Tone. Овие полимери не се растворливи во вода и имаат можност за компостирање. Главната намена е за ќесиња за отпад од дворовите и друг вид органски отпад. Може да се применуваат како хомополимери, како кополимери, а се изработуваат и производи од нивни смеси. Вршени се испитувања на поли(капролактон) и термопластичен скроб и добиен е супстрат кој се користи за изработка на биоразградливи компост ќесиња.

Водорастворливи полимери

Водорастворливите полимери се стабилни во цврста состојба, но се биоразградуваат откако ќе се растворот. Оваа група вклучува синтетички и природни полимери, како што е поли(винил алкохол)от, целулозата, естерите и етерите, полимери на база на акрилна киселина, поли(акриламид)и, и поли(етилен гликол), заедно со природни полимери добиени

од скроб и од некои поли(лактид)и. За голем дел од овие материјали, степенот на растворливост во вода може да се менува во зависност од промените во полимерната формулација.

Поли(винил алкохол)

Меѓу првите производители на поли(винил алкохол)от е компанијата Allentown од САД, кој се продава под трговско име Airvol, и се користи главно за производство на лепила и премази за хартија. Компанијата Nippon Gohsei од Јапонија е втора по капацитет на производство на поли(винил алкохол) во светот со 6000 тони на месец, кој се користи во текстилната индустрија, за процесирање хартија, за емулгатори, лепила, како и за производство на биоразградлива пластика. Поли(винил алкохол)от се добива со хидролиза на поли(винил ацетат) и е со степен на растворливост кој може да се контролира со менување на степенот на хидролизата и на молекулската маса на полимерот. Може да се произведуваат филмови кои се лесно растворливи во вода со мало загревање. Наоѓа примена за болнички торби за во пералниците, растворливи торби за хемикалии и за детергенти (торбата има заштитен слој за да се спречи предвремена влага на материјалот). Во некои од продуктите се инкорпорирани пластификатори. Филмовите се лесно биоразградливи во отпадните водни текови или во компостите. Се користат во индустријата за печатење со мастила на база на вода или на база на растворувач. Отпорни се на повеќето органски течности, вклучувајќи растворувачи и минерални масла. Филмовите можат да се користат за пакување производи доколку не се во допир со вода.

Поли(оксиетилен)

Поли(оксиетилен)от е полимер растворлив во вода кој има многу мала употреба. Некои истражувачи тврдат дека полимерот е инхерентно биоразградлив, додека други дека е биоразградлив само со молекуларна маса под 500. Во современото живеење постапката на компостирање со одвојување на отпадот од отпадот од органска природа станува сè почеста, така што потенцијалните пазари за биоразградлива пластика се зголемуваат, што секако е во спрега со настанатите трошоци. Ако не се намали значително цената за биоразградливата пластика, најверојатно ќе остане актуелна само за мали пазари. Се разбира, законски ригорозни регулативи можат значително да ја подобрат таквата состојба (Harper, 2000).

10.2.4 Прашања Questions

1. Што е полимер?
2. Кои полимери се термопластични полимери?
3. Кои полимери се термореактивни полимери?
4. Кои полимери припаѓаат во групата на биоразградливи полимери?
5. Кои полимери припаѓаат во групата на водорастворливи полимери?

10.2.5 Прашања/Одговори Questions /Answers

1. Што е полимер?
Полимер е нискомолекуларен аналог, кој е соединет со n други исти молекули преку хемиски врски.
2. Кои полимери се термопластични полимери?
Термопластични полимери се полимери кои при загревање се топат и може да се обликуваат со леење или со екструзија, а финалниот производ се добива со нивно ладење. При оваа постапка, во полимерите не се случуваат никакви хемиски промени. Обично се линеарни или разгранети полимери, кај кои постојат неколку хемиски интеракции меѓу веригите.
3. Кои полимери се термореактивни полимери?
Термореактивни полимери се полимери кои се менуваат хемиски при загревање, хемиска реакција или зрачење. Притоа, настанува нивно вмрежување и не можат повторно да се стопат и да се преобликуваат.

10.2.6 Литература References

- Azapagic A, Emsley A, Hamerton I (2003) *Polymers, The Environment and Sustainable Development*. University of Surrey, Guildford, UK2003 John Wiley & Sons Ltd, England.
- Franc A J (2004) *Rheology of Thermoplastics*. TA Instruments.
- Harper C A (2000) *Modern Plastics Handbook*. The McGraw-Hill Companies, New York.
- Liu S X, Kim J T, Kim S (2008) Effect of Polymer Surface Modification on Polymer-Protein Interaction via Hydrophilic Polymer Grafting. *J Food Sci* 73 (3): 143-150

10.3 МЕТАЛИ И ЛЕГУРИ METALS AND ALLOYS

Свето Цветковски

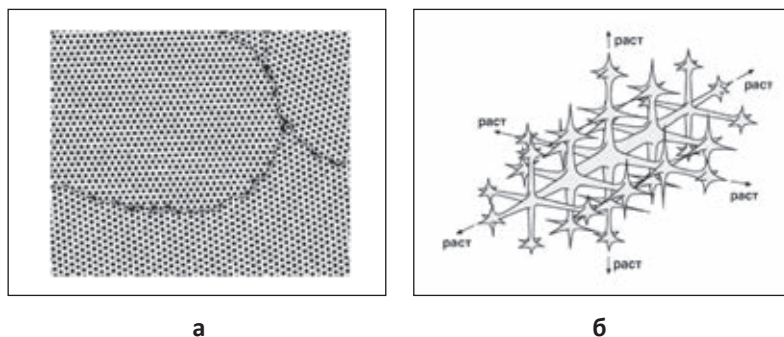
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

10.3.1 Вовед

Introduction

Металите наједноставно може да ги дефинираме како елементи што се состојат од правилно распоредени протони во просторот (по должината на трите координатни оски), околу кои кружи облак од слободни електрони. Металите имаат атоми од кои лесно се ослободуваат електроните, оставајќи позитивни јони. Овие електрони, како облак со негативен набој, се движат меѓу протоните кои се заемно поврзани поради нивната привлечност од електронскиот облак. Единечната ќелија е наједноставната геометриска фигура која го претставува распоредот на атомите во металите.

Техничките метали и легури се поликристални агрегати, таканаречени кристални зрна, а во секое зрно постои правилен распоред на атомите. Значи, металите имаат зрнеста структура, а терминот зрно се користи за да се опишат кристалитите од коишто се состојат металите. Зрната немаат правилен облик и рамни страни бидејќи нивниот раст зависи од контактите со другите зрна (слика 10.3.1.(a)). Површините, кои раздвојуваат две зрна, се наречени граници на зрната. Зрнестата структура е незабележлива без хемиско нагрзување на површина подготвена по металографски пат, каде што реагенсот повеќе ги напаѓа границите. Металите имаат слична кристална градба. Најчесто кристализираат во волуменски центрирана кубна (ВЦК) решетка, површински центриран кубна (ПЦК) решетка и хексагонална густо пакувана кристална решетка (ХГП) (Tarr, 2011).

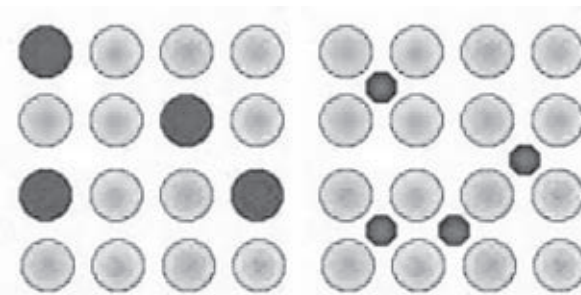


Слика 10.3.1. (a) кристални зрна (б) дендрити
Figure 10.3.1. (a) crystalline grains (b) dendrite (Tarr, 2011)

Кристализацијата на растопените метали почнува околу мал нуклеус (јадро) кој може да биде и некое туѓо тело (нечистотија во металот). Нуклеусот ја има кристалната структура во која кристализира металот, на пример, ПЦК за бакарот. Додека расте, кристалот има тенденција за создавање гранки (шилци) и добива облик на дрво, таканаречен дендрит (слика 10.3.1.(б)). Кога ќе се олади течниот метал до точката на топење, тој преминува во цврста состојба, при што се ослободува латентна топлина. При оваа состојба, нема промена на температурата во металот. Кога некој кристал расте, топлината што се ослободува, ја загрева течноста што го забавува или го запира неговото растење во таа насока. Поради тоа, шилците почнуваат да се јавуваат онаму каде што е течноста најладна. Кога и тие ќе се загреат доволно, тогаш се формираат терцијарни шилци. Како растат дендритите, така и просторот меѓу нив се исполнува. Растењето запира во оној момент кога гранките на два дендрита меѓусебно ќе се допрат. Кога целиот раствор ќе се стврдне, скоро и да нема траги од почетната дендритна структура, само зрна во кои растеле дендритите.

Металите поседуваат мошне добри особини: електрични, топлински, механички и сл. Металите генерално поседуваат висока цврстина, но можат и да се обликуваат во саканите форми. Површината на металите има карактеристичен метален сјај. Добри спроводници се на електрична и на топлинска енергија.

Легурите, пак, претставуваат смеша од метален цврст раствор кој се состои од два или повеќе елемента. Целосно цврст раствор дава една фаза додека нецелосен раствор дава две или повеќе фази, кои не мора да се хомогено распределени. Легурите обично имаат поинакви особини од металите што ги образуваат. Тие се делат на супституциски и интерстициски раствори (слика 10.3.2. (а и б)) зависно од начинот на распоредување на атомите. Легурите понатаму може да се поделат на хомогени, кои се состојат од една фаза, и на хетерогени, кои се состојат од две или повеќе фази, или пак, на интерметални соединенија, каде што нема јасна граница меѓу фазите.



Слика 10.3.2. (а) супституциски и (б) интерстициски раствори
Figure 10.3.2. (a) substitutional and (b) interstitial solutions (Wikipedia, 2011)

Ако чистите метали ги немаат бараните особини, може да се дизајнира легура која ќе ги поседува истите. Терминот бинарна легура покажува дека таа се состои од два метала, а тернарната од три. Бидејќи нема директна врска, кристалот може да се формира од кои било два или повеќе атома од метални елементи и не е потребно истите да бидат застапени во некоја пропорција. Значи, легура настанува кога на основниот метал му се додадат еден или повеќе метали, односно неметали, со цел да им се подобрат особините. На пример, челикот со легуирање станува поцврст од железото. Физичките особини, како густината, реактивноста, Јунговиот модул, како и електричната и термичката спроводливост на елементот и на легурата не мора да се многу различни. Но, инженерските особини како издолжување, смолкнување може да имаат голема разлика во однос на основниот елемент, што е најчесто резултат на разлика во големината на атомите. За разлика од металите, легурите немаат точно дефинирана точка на топење. Тие имаат температурен интервал на топење, кој е меѓу температурата на солидусот и на ликвидусот. Само еутектичката легура има точно определена температура на топење.

10.3.2 Видови метали и легури *Types of metals and alloys*

Металните материјали вообичаено се делат на две групи: железни и нежелезни. Оваа класификација се врши пред елементите кои ги формираат и практично се користи широм светот. Железни материјали се оние во кои железото е принципиелен конститuent. Сите други материјали се класифицирани како нежелезни. Друга класификација е направена според нивната способност за обликување. Ако материјалот тешко се обликува, компонентите од овие материјали се добиваат со леење и се нарекуваат леани легури. Доколку материјалите се деформираат лесно, се нарекуваат легури за гмечење. Материјалите може да се стврднат на ладно, или пак, со термичка обработка. Зацврстување на топло подразбира преципитациско зацврстување и мартензитна трансформација. Двете од нив подразбираат специфична процедура за термичка обработка. Доколку материјалот не може да се стврдне со термичка обработка, се нарекуваат легури кои не можат да се третираат термички.

Железни материјали

Железните материјали се произведуваат во поголеми количества во однос на другите метални материјали. Три фактора се причина за тоа: големите резерви на суровини (железни руди) поврзани со економична екстракција, лесното формирање и нивните мошне добри механички и физички особини.

Еден од главните недостатоци на железните материјали е нивната слаба корозивна отпорност. Другите недостатоци се релативно големата густина и релативно ниската термичка и електрична спроводливост. Главен елемент за правење легури кај железните материјали е јаглородот. Зависно од концентрацијата на јаглородот во челикот, челиците ќе имаат различни особини, особено кога концентрацијата на јаглородот е поголема или помала од 2%.

Оваа концентрација на јаглородот е специфична бидејќи под неа челикот претрпува еутектоидна трансформација, а над неа еутектична. Па така, железните легури со концентрација до 2% се нарекуваат челици, а со повисока концентрација леани жезеза.

Челици се легури на железо и јаглородот, но и други елементи за легурирање. Јаглородот во челикот е присутен во форма на атом и ги зазема интерстициските места во матрицата на железото. Елементите за легури се потребни од многу причини, како подобрување на одредени особини, подобрување на корозивната отпорност и др. Механичките особини на челиците се многу чувствителни на концентрацијата на јаглородот. Оттука е сосема логично да се класифицираат според неговата концентрација. Според таа поделба, челиците се делат на ниско јаглородни ($C < 0.3\%$), средно јаглородни ($0.3 - 0.6\% C$) и високо јаглородни ($C > 0.6\%$). Друг параметар кој се користи за споредба е концентрацијата на елементите за легурирање, и според него се делат на нелегирани и легирани (Ѓукиќ, 1999).

Ниско јаглородни челици се веројатно најчесто користени во техничкиот свет. Концентрацијата на јаглородот е ограничена и не е доволна да ги стврдне со термичка обработка, па поради тоа се стврдуваат со ладна деформација. Структурата обично им се состои од ферит и од перлит. Тоа се релативно меки челици со добра пластичност и живавост. Најчеста примена имаат кај автомобилските каросерии, конзервите за храна и за пијалаци, елементите за конструкции и др.

Специјална група на челици со мала концентрација на елементи за правење легури се микролегурираните челици. Вообичаени елементи за легури кај нив се V, Ni, W, Cr, Mo. Овие челици може да се зацврстат со термичка обработка, а во исто време имаат добра пластичност и способност за обликување. Типична примена имаат во изработката на носачи, мостови, но и садови под притисок. Средно јаглородни челици се поцврсти од ниско јаглородните, но се помалку пластични. Може да се третираат термички за да им се подобри цврстината. Вообичаената термичка обработка подразбира: аустенитизација, калење и отпуштање одредена температура за да се постигне потребната тврдост. Многу често се користат и во отпуштена состојба. Ni, Cr и Mo се додаваат за да се зголеми нивната цврстина. Типична примена имаат кај железничките шини и

тркала, машинските делови, запчаниците и други делови кои бараат висока цврстина проследена со добра жилавост.

Високо јаглородни челици се најцврсти и најтврди челици, но со многу ограничена пластичност. Се обработуваат термички и најчесто се користат во отпуштена состојба. Високоотпорни се на абење. Често се користат за изработка на разни видови алати. Со додаток на елементи за правење легури, како Cr, V, Mo, W кои образуваат тврди карбиди, нивната отпорност на абење значително се подобрува.

Не`рѓосувачките челици го добиле името поради големата отпорност на корозија. Овие челици се високоотпорни на корозија благодарение на додавањето посебни елементи за правење легури, особено 12% Cr, заедно со Ni и Mo. Не`рѓосувачките челици се поделени во пет групи: феритни, аустенитни, дуплекс, мартензитни и преципитациски (со таложeње) зацврстени. Феритните не`рѓосувачки челици се, всушност, Fe-Cr-C легури со содржина од 12-14% Cr. Тие содржат, исто така, мали додатоци на Mo, V, Nb, и Ni. Аустенитните не`рѓосувачки челици содржат вообичаено 18% Cr и 8% Ni, но и додатоци на други елементи. Никелот ја стабилизира аустенитната фаза, заедно со C и со N. Другите елементи за легуирање, вклучувајќи ги Ti, Nb, Mo, Mn и Cu придонесуваат за стабилизирање на аустенитот. Кај мартензитните челици, со легуирачките додатоци, се постигнува ***Ms точката да биде над собната температура. Обично се користат во калена и во отпуштена состојба. Дуплекс челиците, како што кажува и самото име, имаат структура која се состои од ферит и од аустенит. Нивните механички и корозивни особини се меѓу оние на феритните и на аустенитните челици.*** Феритните и аустенитните челици се стврдуваат и се зацврстуваат со обработка на ладно, додека мартензитните со термичка обработка. Аустенитните челици се немагнетни и имаат мошне голема корозивна отпорност, а се произведуваат во поголеми количества во однос на другите не`рѓосувачки челици. Преципитациски (со таложeње) зацврнатите челици се нарекуваат и стабилизирани не`рѓосувачки челици. Показуваат висока отпорност при интергрануларна корозија и при високи температури. Стабилноста се постигнува со додаток на Cr, Nb и Ta.

Леани жезеза се легури со над 2 мас.% C. Комерцијалните леани жезеза содржат 3.0-4.5% C, заедно со други додатоци за правење легури. Легури со оваа концентрација на јаглород се топат на пониски температури од челиците, односно се погодни за леење. Поради тоа, леењето е најприменуваната постапка за произведување на овие легури. Тврди и крти конституенти како цементит се метастабилни фази и можат да се распадат при што се добива α -ferrite и графит. Во ваков случај негативностите од кртите фази може да се надминат. Тенденцијата на леаните жезеза да формираат графит обично се контролира преку хемискиот

состав и брзината на ладење. Во зависност од формата на графитот, ланите железа се делат на сиви, бели, нодуларни и мелирани.

Сивиот лив се состои од јаглерод во форма на графит, а структурата е или феритна или перлитна. Поради присуството на графитот, преломната површина кај сивиот лив е сивкаста, по што го добил името. Додатокот од Si (1-3 мас.%) е одговорен за распаѓањето на цементот, како и за подобрената течливост, така што лесно се изработуваат одливките со комплицирани форми. Поради графитните ламели, сивиот лив е со полоши механички особини и со зголемена кртост, но истиот има добра отпорност на абеење.

Белиот лив се образува кога концентрацијата на Si е < 1%, а во комбинација со поголеми брзини на ладење т.е. кога нема доволно време за распаѓање на цементитот. Бидејќи на преломната површина цементитот се појавува со бела нијанса, се нарекува бело леано железо. Белиот лив е многу тврд и екстремно тежок да се обработува машински, така што неговата примена е ограничена на специфични делови, како на пример валјаци. Со термичка обработка на белиот лив се добива мелирано железо.

Додатоците за правење легури се од примарна важност кај нодуларниот лив. Мали додатоци од Mg / Ce пред леењето на сивиот лив придонесуваат сивиот лив да биде во форма на нодули со сферична форма. Матрицата на сивиот лив може да биде феритна, перлитна или феритно-перлитна во зависност од температурата. Ливот со графит во форма на нодули е попластичен од сивиот лив. Типични апликации вклучуваат тела на пумпи, автомобилски компоненти, вратила и др. Мелирано леано железо се добива со термичка обработка на белото леано железо. Термичката обработка подразбира загревање на материјалот на температура до 800 до 900 °C и одржување на истата подолго време, пред да се олади до собна температура. Високотемпературната инкубација предизвикува разложување на цементитот на ферит и на графит, така што овие материјали се цврсти со значителен процент на дуктиленост. Типична примена имаат во железницата, кај металните прачки за спојување, во пристаништата за бродови и во други тешки услови на работа. Нежелезните материјали имаат специфични предности во однос на железните. Лесно се обликуваат. Имаат мала густина и висока електрична и топлотна спроводливост. Различни нежелезни материјали имаат различни особини поради што имаат широк опсег на примена.

Алуминиумските легури се карактеризираат со ниска густина, висока термичка и електрична отпорност. Бидејќи имаат решетка ПЦК, овие легури се пластични и на ниски температури. Исто така, многу лесно се обликуваат. Едно од главните ограничувања им е релативно ниската точка на топење (660 °C) што ја ограничува нивната примена на повисоки тем-

ператури. Цврстината може да им се подобри со ладна деформација, но и со термичка обработка. Поради тоа овие легури се делат на леани и на гмечени. Како главни елементи за легурирање се применуваат Cu, Si, Mn, Mg, Zn. Во последно време особено внимание се посветува на легури на алуминиум со метали кои имаат ниска густина Li, Mg, Ti. Легурите Al-Li имаат големо значење за авиоиндустријата. Типична примена наоѓаат кај конзервите за пијалаци, деловите за автомобили и за автобуси, во авиоконструкциите и др.

Бакарни легури

Бронзата се употребува илјадници години наназад. Тоа е, всушност, легура на бакар и на калај. Нелегурираниот бакар е мек и пластичен, па поради тоа е тежок за обработка. Тој, всушност, има неограничена можност за ладна пластична деформација. Особина на бакарните легури е нивната корозивна отпорност во различни средини. Се зацврстуваат или со пластична деформација или со цврсти раствори. Најважна легура на бакарот е со бронзата. Исто така, се користат и легури на бронза со други елементи Sn, Al, Si and Ni. Легурата на берилиум и бакар се карактеризира со релативно висока цврстина и одлични корозивни и електрични особини, отпорност на атмосферски услови, може да се лее и да се обработува и на топло и на ладно. Примена наоѓа во јувелирниците, при изработката на монети, во електрониката, за федери, хируршки и забарски инструменти, за радијатори и др.

Легури на титан

Титанот и неговите легури имаат мала густина, а висока точка на топење. Лесно се обработуваат машински и се коваат. Најголем недостаток им е високата реактивност на зголемени температури. Тоа бара посебни техники за екстракција. Овие легури се скапи. Поседуваат одлични особини во разни корозивни средини. Типична примена имаат во авиоиндустријата, за хируршки помагала и др.

10.3.3 Прашања Questions

1. Што се метали, а што легури?
2. Кои се предностите на нежелезните метали во однос на железните
3. **Што е бронза, каков е нејзиниот хемиски состав и за што се употребува?**
4. **Кои се основните карактеристики на сивиот лив?**

10.3.4 Прашања/Одговори Questions / Answers

1. Кои се предностите на нежелезните метали во однос на железните?
Нежелезните материјали имаат специфични предности во однос на железните. Лесно се обликуваат. Имаат мала густина и висока електрична и топлотна спроводливост. Различни нежелезни материјали имаат различни особини поради што имаат широк опсег на примена.
2. **Што е бронза, каков е нејзиниот хемиски состав и за што се употребува?**
Бронзата се употребува илјадници години наназад. Тоа е, всушност, легура на бакар и на калај. Нелегурираниот бакар е мек и пластичен, па поради тоа е тежок за обработка. Тој, всушност, има неограничена можност за ладна пластична деформација. Особина на бакарните легури е нивната корозивна отпорност во различни средини. Се зацврстуваат или со пластична деформација или со цврсти раствори. Најважна легура на бакарот е со бронзата. Исто така, се користат и легури на бронза со други елементи Sn, Al, Si and Ni. Легурата на берилиум и бакар се карактеризира со релативно висока цврстина и одлични корозивни и електрични особини, отпорност на атмосферски услови, може да се лее и да се обработува и на топло и на ладно. Примена наоѓа во јувелирниците, при изработката на монети, во електрониката, за федери, хируршки забарски инструменти, за радијатори и др.

10.3.5 Литература References

- Ѓукиќ В (1999) *Метални материјали*. Научна књига Београд
- Wikipedia (2011) Alloy. <http://en.wikipedia.org/wiki/Alloy>. Посетено на 10.12.2011
- Tarr M (2011) Metals basics. http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0131_mb/index.html. Посетено на 12.12.2011

10.4 КЕРАМИЧКИ МАТЕРИЈАЛИ CERAMIC MATERIALS

Емилија Фиданчевска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје,

Република Македонија

10.4.1 Вовед

Introduction

Керамиката претставува сегмент од комплексот науки за материјали. Зборот керамика се поврзува со производите што се добиваат од глина, но денес значењето на овој термин е поширок и тука се вклучени предмети кои во својот состав содржат метални оксиди, бориди, карбиди, нитриди или соединенија од споменатите материјали (Haber et al., 1991). Керамичките материјали се цврсти, најчесто хетерогени и поликристални системи. Нивните особини зависат од микроструктурата (големина на зрна/пори, нивната форма и ориентација), фазниот состав, стаклестата фаза и од порозноста (отворена и затворена).

Керамичките соединенија се карактеризираат со ковалентна и јонска врска. Кристалите со јонска врска се карактеризираат со средни до високи температури на топење. Ковалентната врска е карактеристична за тврди, механички цврсти материјали кои имаат висока температура на топење. Ковалентната врска е карактеристична за керамичките материјали за современа примена (Tecilazić-Stefanovic, 1990). Овие силни врски се причина за високата тврдост и јакост, но и за ниската еластичност на керамичките материјали. Цврсто врзаните електрони во молекулите на керамиката се причина за слабата спроводливост (термичка и електрична) на керамичките материјали (Groover, 2010).

Карактеристичните добри особини за керамичките материјали се: висока температура на топење, голема механичка цврстина и тврдост, голема отпорност на корозија, мал коефициент на топлотно ширење, мала густина и специфични оптички и електромагнетни карактеристики. Како лоши особини кои се карактеристични за керамичките материјали се: ниски вредности на отпорност на удар, изразити особини на кршливост, мала отпорност на истегнување и свиткување и многу мала жилавост, мала отпорност на прогресивен раст на пукнатини (Tecilazić-Stefanovic, 1990; Callister, 2000)

Примената на керамичките материјали се базира на нивните особини. Особините може да се контролираат и да се подобруваат со соодветен избор на составот, методите на синтеза/формирање, и на режимот на термички третман.

10.4.2 Видови керамички материјали ***Types of ceramic materials***

Керамичките материјали се делат на две групи:

- традиционални и
- современи керамички материјали.

Традиционалните керамички материјали ја претставуваат силикатната и алумосиликатната керамика, каде што спаѓаат следните производи: порцелан, фина и санитарна керамика, порцелан за електроника, градежна керамика, огноотпорни материјали, стакло, цемент и други врзивни материјали. Врз основа на особините на традиционалната керамика, истата има ограничена примена. Традиционалната керамика користи природни минерални сировини кои директно се користат од земјината кора. Како основна пластична сировина се користи глината, фелдспатот (го регулира топлотниот режим) и кварцот (кој има улога на опоснувач, ја намалува пластичноста и ја олеснува операцијата на сушење и обликување). Производствените капацитети за овој вид керамика се далеку поголеми и производите имаат широка употреба во секојдневието. Во однос на микроструктурата кај традиционалната керамика се среќаваат четири основни елементи: кристална фаза, стаклена фаза, непрореагирани зрна и пори. Методи кои се користат при обликување на традиционалната керамика се пресување, екструзија и шликер-на постапка (Tecilazić-Stefanovic, 1990).

Современите керамички материјали претставуваат појдовни и финални производи кои се резултат на највисоките научни, технолошки и производни нивоа и кои се добиени најчесто со синтетизирање на високо чисти материјали, кои имаат висок степен на хомогеност и строго контролирана микроструктура и состав, а произведени се по нови методи на обликување, синтерување и обработка, со однапред планирани особини, предвидени за употреба, која бара највисоки перформанси и кои често не може да ги задоволат металите и легурите, традиционалната керамика, полимерите или композитните материјали (Galijašević, 2003).

Современата керамика е резултат на новитетите кои се јавуваат во постапките на процесирање кои овозможуваат поголема контрола на структурата и особините на керамичките материјали. Оваа керамика најчесто е поедноставна во однос на традиционалната керамика (Groover, 2010). Интензивниот развој на нови керамички материјали е во причинско-последична врска со развојот на новите технологии и на сè попприсутното барање за замена на металите со керамика.

Овие материјали поседуваат супериорни механички особини, корозивна/оксидативна отпорност, електрични, оптички и/или магнетни особини. Истите, имаат потенцијал да се користат во голем број апликации

каде што е потребна отпорност на температура, стрес и/или заштита на животната околина. Овие материјали имаат специјална примена како електронски сензори или уреди, оптички елементи, магнетни делови и структурни компоненти (Cranmer, 1991).

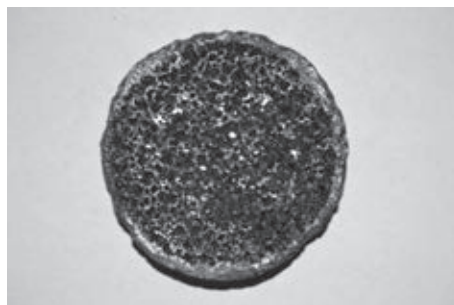
Современата група керамички материјали е многу разнолика, а тоа пред сè, се должи на различната структура која може да се постигне кај керамичките материјали. Керамиката може да ја сретнеме како кристална (монокристали и поликристали), аморфна и аморфно-кристална (во аморфна фаза диспергирана е кристална фаза, како што е случајот кај стакло-керамиката). Во литературата постојат повеќе поделби на современите керамички материјали, но според хемискиот состав, кој може да биде многу различен, современата керамика се дели на оксидна и неоксидна (Srđić, 2004):

Во групата на оксидната керамика спаѓаат материјалите на база на Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , BeO и др. Овие керамички материјали имаат исклучителни механички, електрични и огноотпорни особини, а производите што се добиваат се карактеризираат со висока хомогеност (Tecilazić-Stefanovic, 1990).

Al_2O_3 е најмногу применуваниот оксид во техничката керамика. Со контрола на големината на честичките и на чистотата, како и со мешањето со мало количество додатоци (допанти) доаѓа до зголемување на јакоста и жилавоста на алуминиум оксидната керамика. Al_2O_3 се карактеризира со висока отпорност на абеење, одлични диелектрични особини, добра термичка спроводливост, има добра корозивна отпорност и поради тоа има широк спектар на примена: абразиви, како хемиски садови и реактори, лежишта, автомобилски свеќички, балистичка заштита, вакуумски прекинувачи, биокерамика (како биоинертен материјал), електрични изолатори, електронски компоненти, огноотпорни материјали, ножеви за сечење, инженерски компоненти и др. Транспарентна Al_2O_3 може да замени класично стакло на места каде што е потребно висока температура и пропуштање на светлина. (Tecilazić-Stefanovic, 1990; Groover, 2010).

TiO_2 се среќава во три полиморфни облика: анатас, рутил и брукит. Разликата меѓу овие модификации е во кристалната структура и особините. Рутилот и анатасот кристализираат тетрагонално, а брукитот ромбоидно. (Tecilazić-Stefanovic, 1990). Најголема примена во керамиката наоѓа рутилот, но во последно време е застапен и анатасот. TiO_2 има широк спектар на примена. Како пигмент има исклучително бела боја и има многу висок индекс на прекршување на светлината што го прави ефикасен заматувач за пигментите. Негова главна предност е тоа што е отпорен на обезбојување под дејство на УВ светлина. Поради неговата фотосензитивност, се користи како електродна превлака во фото – елек-

тролитните ќелии каде што ја зголемува ефикасноста за електролитно раздвојување на водата на водород и кислород (Azom knowledgebase – TiO_2 , 2011). TiO_2 претставува еден од повеќето полупроводнички фотокатализатори. Моментално постои особен интерес за негово користење во процесите на производство на енергија, како на пример, кај фотохемиските соларни ќелии. Исто така, постојат бројни извештаи кои покажуваат дека TiO_2 го фоторедуцира CO_2 до хемиски горива како метан, метанол, CO и др., со што се овозможува современ начин на производство на енергија. Меѓутоа, главна препрека во синтезата на фотокатализатор на база на TiO_2 за генерирање соларна енергија е подготовката на материјал кој ќе има висока реактивност со мала рекомбинативна брзина на пренос на електрична енергија и јака апсорпција на видлива светлина (Adachi et. al., 1994). Тенка превлака од фотокаталитички TiO_2 има самочистечки и дезинфекциски особини доколку е изложен на УВ радијација и затоа овој материјал, како антимикуробна превлака, наоѓа примена кај медицински уреди, површини за подготовка на храна, филтри за прочистување на воздухот и санитарни површини. Во редукциона атмосфера TiO_2 има тенденција да го загуби кислородот и да премине во нестехиометриска форма, каде што доаѓаат до израз неговите полупроводнички особини и електричната отпорност на материјалот доаѓа во корелација со содржината на кислород во атмосферата т.е. се користи како сензор за кислород (Azom knowledgebase – TiO_2 , 2011). Нестехиометриски TiO_2 со градуирана порозна структура се користи како дифузер за бактериолошко прочистување на водата, слика 10.4.1.



Слика 10.4.1. Порозен нестехиометриски TiO_2
Figure 10.4.1. Porous nonstehiometric TiO_2 (Fidančevska, 1999)

ZrO_2 се среќава во три полиморфни структури: мониклинична, тетрагонална и кубична. Од голема важност е тетрагоналната до моноклинична трансформација која настанува при ладење и е придружена со големи промени на волуменот (3-5%) кои предизвикуваат стресови и пукање

на примероците. Стабилизацијата се врши со примена на адитиви како MgO , Y_2O_3 , CeO_2 и CaO , кои се мешаат со ZrO_2 . ZrO_2 и оксидите во чијшто состав е присутен Zr наоѓаат широка примена во металургијата и високо температурното хемиско инженерство. Тоа се должи на огноотпорноста и релативната инертност кон агресивните средини (Stevens, 1991). ZrO_2 има висока жилавост и отпорност на термички шок, ниска термичка спроводливост и низок коефициент на триење (Kalpakian, Schmid 2005). Поради тие особини, истиот се користи како огноотпорен материјал во приборите за сечење, како гасен сензор во температурните превлаки и др. Стабилизираниот ZrO_2 се користи како сензор за кислород и мембрана кај горивните ќелии, поради можноста за слободно движење на кислородните јони низ кристалната структура на високи температури. Поради високата јонска спроводливост претставува корисна електрокерамика (Stevens, 1991). Цврст раствор од оловен цирконат ($PbZrO_3$) и оловен титанат ($PbTiO_3$) познат под акронимот PTZ е најкористената пиезоелектрична керамика. Често, кон овој систем се додаваат додатоци (во количество од 0.05-5мас. %) за да се модифицираат особините на материјалот за специфични намени. Поради високата диелектрична константа и ниската цена на чинење, се користи како засилувач при ултразвучното сликање во медицината и тоа како детектор и акустичен извор (пример, при детекција на фетусот во мајчината утроба) (Carter, Norton, 2007).

Во последно време SiO_2 во современата керамика се добива по синтетички пат (сол-гел, пламена хидролиза) користејќи силициум-органски соединенија (TEOS- Tetraethyl orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$) каде што SiO_2 се добива како гел (ксерогел, аерогел и др.). SiO_2 се произведува и во други форми, како кристал, стопен кварц (fused silica), чадена силика (fumed silica), колоидна силика и силика гел. Примена наоѓа во фармацијата, прехранбената индустрија и во електрониката. Монокристалот на силициумот е полупроводник и е најзначајна компонента во современите микропроцесори. SiO_2 се користи за добивање стакло, а повеќето од оптичките влакна за телекомуникациите се изработуваат од силициум диоксид и може да пренесуваат исклучително голем број дигитални информации кои се формирани во облик на многу брзи светлосни импулси (Tecilazić-Stefanovic, 1990; Srdić, 2004).

Оксидите како: шпинел (Al_2MgO_4), бариум-титанат ($BaTiO_3$), олов-титанат ($PbTiO_3$), бариум-ферит ($BaF_{12}O_{19}$), итриум-бариум-бакар-оскид ($YBa_2Cu_3O_7$), стронциум-цирконат ($SrZrO_3$) и др. се пример на керамички материјали претставници на оваа група (Srdić, 2004).

По хемискиот состав, во неоксидната керамика се вбројуваат: нитридите, карбидите, боридите и силицидите. Истите припаѓаат на групата исклучително жилави керамички материјали.

Нитридна керамика: Силициум нитридот (Si_3N_4), бор нитридот (BN) и титан нитридот (TiN) се важни претставници на нитридната керамика. Оваа група керамички материјали е карактеристична по тврдоста и жилавоста, а се топат при високи температури (пониски во однос на карбидите). Освен титан нитридот (TiN), овие керамички материјали се електрични изолатори. Силициум нитридот (Si_3N_4) оксидира на температура од околу 1200°C , а хемиски се декомпонира на температура од околу 1900°C . Si_3N_4 има ниска термичка експанзија, добра отпорност на термички шок и ползење, како и корозивна отпорност при контакт со стопените нежелезни системи. Поради своите особини, оваа керамика може да се користи во гасните турбини, ракетни мотори и кај садовите за топење. Слично како јаглеродот, бор нитридот (BN) кој претставува синтетички добиен производ се среќава во неколку структурни модификации. Хексагоналната и кубната структура, слично како кај графитот и дијамантот, се важните форми за BN. Неговата тврдост се споредува со тврдоста на дијамантот. Кубичната форма на бор нитридот (BN) е позната како борозон, а се добива при загревање на хексагонален BN на висок притисок. Поради екстремната тврдост, овој керамички материјал најмногу се користи како средство за сечење и за абразија (абразивно тркало). Титан нитридот (TiN) има слични особини како и останатите претставници на оваа група, со таа разлика што овој керамички материјал е карактеристичен по неговата електрична спроводливост и претставува проводник. TiN има висока тврдост, добра отпорност кон абеење и низок коефициент на фрикција со железните метали. Овој материјал идеално се користи за површинско обложување на средствата за сечење, чијашто дебелина од само 0.006 mm е доволна за оваа примена. Сиалон е оксидно-нитридна керамика која припаѓа кон нитридната група, но и кон оксидната керамика и претставува релативно нов керамички материјал во чијшто состав се среќаваат елементите силициум (Si), алуминиум (Al), кислород (O) и азот (N) од каде што потекнува и нејзиното име Si-Al-O-N. Има варијабилен хемиски состав, а карактеристичен состав е $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$. Особините на оваа керамика се слични како и на Si_3N_4 , со таа разлика што оваа керамика има подобра отпорност на оксидација на високи температури. Нејзината основна примена е како средство за сечење, но поради особините погодна е за примена и кај други високо температурни апликации.

Карбидна керамика: Силициум карбид (SiC), волфрам карбид (WC), титан карбид (TiC), танталиум карбид (SiC) и хром карбид се претставници на карбидната керамика (Groover, 2010). Карбидната керамика е карактеристична по нејзината висока тврдост, отпорноста на абразија и на корозија, како и по отпорноста на високите температури. Тие имаат високо термичка и електрична спроводливост и наоѓаат примена во елек-

трониката (микроелектрониката) (Adler, 2012). Оваа керамика е стабилна при оксидативни услови и не се деградира. Предноста е што неоксидната керамика има ниска густини и високи точки на топење за разлика од оксидите (Basu et al., 2011). SiC и бор карбидот (B_4C) претставуваат добро етаблирани инженерски керамички материјали поради нивната одлична термичка и хемиска стабилност и екстремната тврдост. Комерцијалниот B_4C може да се смета дека не е соединение, туку композит составен од B_4C и јаглерод (во графитна форма). Механичката јачина може да се контролира со начинот на процесирање. B_4C има ниска термичка спроводливост и е подложен на термички шокови. Поседува тврдост која е поголема од SiC, WC и од сафир, но не се користи како абразив. Главно, се користи во нуклеарната техника за апсорпција на неутрони (Shaffer, 1991). Силициум карбидот (SiC) има ниска густина, висока тврдост и јачина, како и висок модул на еластичност. Поседува одлична термичка спроводливост и низок коефициент на термичка експанзија што го прави овој керамички материјал да биде исклучиво отпорен на термички шокови, па затоа се смета за добар огноотпорен материјал. Овој материјал се смета за најефикасен абразив. SiC е полупроводник кој наоѓа примена во опремите за полупроводнички процеси. Како резултат на електричната спроводливост, овој материјалот се користи за елементи отпорни на топлина во електричните печки, и како клучна компонента кај термисторите и варисторите (Shaffer, 1991; Accuratus Corporation – SiC, 2012).

Освен SiC, за да ги подобрат своите особини, останатите карбиди мора да се комбинираат со метални пластификатори, како кобалт или никел за да се произведат во корисен цврст производ. Карбидните прашоци сврзани со метална врска формираат т.н. цементни карбиди кои претставуваат композитен материјал – кермет (кратенка од керамика метал) (Groover, 2010). Керметите вообичаено се користат кај алатите за сечење кои се со вообичаен состав 70% Al_2O_3 и 30% TiC. Останатите кермети во својот состав содржат различни оксиди, карбиди и нитриди. Керметите се применуваат во високо температурни подрачја на примена како што е кај млазните мотори и кочниците кај авионите (Kalpakian, Schmid, 2005).

Боридите имаат многу висока механичка цврстина и при високи температури, имаат висока хемиска отпорност и се отпорни на оксидација (Tecilazić-Stefanovic, 1990). Тие имаат ниска густина и се лесни, но поради формирањето на површински слој B_2O_3 кој сублимира на температура од $1500^{\circ}C$, боридната структура се ограничува за употреба до приближно $1200^{\circ}C$. Одличната огноотпорност на HfB_2 овозможува негово користење како заштитен слој отпорен на абење до температура од $1500^{\circ}C$. Многу често HfB_2 се користи како зајакнувач во композитите на база на SiC. Титан диборат (TiB_2) има хексагонална кристална структура и посе-

дува одлична високо температурна отпорност на абење. Наоѓа примена во балистичките оклопни плочи, како заштитен слој отпорен на абење, кај орудијата за сечење и др.

Ултрависоко температурната керамика како HfC, TaC, ZrB, BN, HfN, TiN/TiB₂ и нивните композити се користат како материјали за ракети и инженерски апликации кои имаат потреба од структурен интегритет на температури повисоки од 1800°C (Basu et al., 2011).

Силицидите најчесто имаат висока кршливост. MoSi поседува посебна механичка цврстина од силицидите (Tecilazić-Stefanovic, 1990). MoSi₂ има одлична оксидативна отпорност, ниска густина и висока електрична спроводливост и се користи за температури над 1800°C како топлотен елемент (Basu et al., 2011).

Споменатите видови керамички материјали имаат посебно значење во технолошката револуција и практично не постои гранка во индустријата каде што оваа керамика немала свој придонес. Така, современата керамика најмногу придонела во развојот на електрониката, автомобилската и авиоиндустријата, енергетиката, медицината, воената индустрија, нуклеарната индустрија, телекомуникациите и др. (Srdić, 2004). Според тоа, не ретко може да се сретнеме со материјали меѓу кои, покрај оскидната и неоксидната керамика, се вбројуваат: нуклеарна керамика, електро керамика, биокерамиката, композитни керамички материјали и стакло-керамика:

Нуклеарна керамика – тоа е керамика која се користи во нуклеарната техника и го опфаќа нуклеарното гориво на база на UO₂, UC, UC₂ и цврст раствор од UO₂ и ZrO₂ (Tecilazić-Stefanovic, 1990).

Електрокерамика. Генерално, постојат шест основни групи на електрокерамика:

1. оптички влакна и дисплеи;
2. резистори, сензори;
3. пиезопретворувачи;
4. тврди и меки ферити;
5. повеќеслојни кондензатори;
6. супстрати и изолатори
7. горивни ќелии

Секој од горенаведените материјали се карактеризира со различни механизми на атомско ниво. Тоа се, пред сè, атомски и електронски механизми на транспорт, кои всушност, претставуваат фундаментална основа за конструкција на нови керамички елементи. Поврзаноста на особините и структурата на материјалот, како и во случајот на материјали од високи технологии, се искажува низ слични механизми кои се одигруваат во наизглед различните електрокерамички материјали. Доменската структура е карактеристика на фероелектричните и феромагнет-

ните материјали. Повеќеслојните кондензатори, пиезоелектрични претворувачи и PTC-термистори ги користат својствата на фероелектричните перовскити, кои поседуваат висока пермитивност, широк спектар на пиезоелектрични коефициенти и аномална електрична спроводливост. Јонската и електронската спроводливост се механизми кои ја карактеризираат работата на одреден тип термистори и сензори. Јонската спроводливост е важна за сензорите на кислород и батериите на база на електрокерамика, а електронската спроводливост односно промената на електронската спроводливост со температурата е основен механизам при NTC термисторите.

Стабилизираниот циркониум-оксид е одличен анионски спроводник, а бета-алуминиум оксидот ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) е еден од најдобрите катјонски спроводници. Механизмот на површинска спроводливост е основата на работата на сензорите за влага и на некои други типови сензори на база на керамички материјали (Stojanovic et al., 1996).

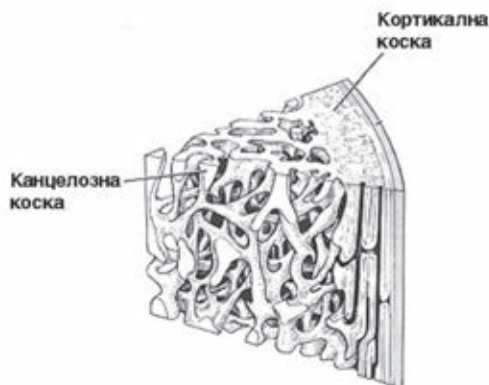
Бариум титанатот (BaTiO_3) е првиот керамички материјал кај кој е зачувано фероелектричното однесување, поседува диелектрична пропустливост двојно поголема од останатите дотогаш користени материјали. Оваа особина се користи за негова примена како кондензатор со голем капацитет, а со мали димензии што овозможува минијатуризација на електронските уреди. BaTiO_3 поседува типична доменска структура, на собна температура е фероелектрик и лесно се добива како поликристална керамика, единечен кристал или тенок филм. SrTiO_3 , CaTiO_3 , LiNbO_3 , FeTiO_3 , и др. се претставници на оваа група материјали. (Tecilazić-Stefanovic, 1990; Carter, Norton, 2007). Феритите се керамички оксиди кои поседуваат феримагнетни особини. Постојат три категории на ферити: тврди, меки и микробранови материјали, а сите се на основа на Fe_2O_3 . Во првата група спаѓаат феритите со состав MeO , $6\text{Fe}_2\text{O}_3$, каде што $\text{Me} = \text{Sr}$ и Ba , а кои се користат како перманентни магнети и за апликации во мотори. Меките ферити (MeO , Fe_2O_3 , каде што $\text{Me} = \text{Ni}$, Co , Cu , Zn) имаат кубична шпинелна структура и лесно се модифицираат, а наоѓаат примена кај компјутерските мемориски основи, E-основите и др. Микробрановите ферити ($3\text{Y}_2\text{O}_3$, $5\text{Fe}_2\text{O}_3$) се карактеризираат со висока отпорност и високо фреквентна способност (Buchanan, 1991). Пиезоелектричните керамички материјали (титанати и цирконати на оловото – PbZrO_3 и PbTiO_3 , PTZ) имаат перовскитна структура која овозможува претворање на механичката работа во електрична. Овие материјали направија брз чекор во нивниот развој и се користат како ултразвучни засилувачи и електропомеханички сензори. Пиезоелектриците PLZT (лантано модифициран олово-титанат и цирконат) наоѓаат интерес за користење и како електрооптички материјал (прекинувачи, светлосен модулатор и дисплеи). Електрооптичката керамика овозможува претворање на

електричната информација во оптичка или оптичката функција може да се измени под дејство на електричен сигнал. Системите во ласерската техника користат електрооптичка керамика чишто претставници се LiNbO_3 , $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, LiTaO_3 и др. (Tecilazić-Stefanovic, 1990; Buchanan, 1991). Споредувајќи ја со другите материјали, керамиката покажува широк опсег на електрични особини. Од една страна постојат високо-температурните супер спроводници, а од друга страна се електричните изолатори без чијашто примена развојот на моќните персонални компјутери не би можел да биде толку брз. Меѓу овие два екстремни вида керамички материјали се полупроводниците (најголем вид од керамичките материјали). Развојот на интегралните кола (чипови) доведоа до нова технолошка револуција, а со нив за многу кратко време се извршуваат голем број операции. Интегрираните кола ги сочинуваат многу полупроводнички компоненти како отпорници, кондензатори, диоди и транзистори, а кои се изработени од полупроводнички материјали од типот на многу чист силициум, германиум, галиум-арсенид, бариум титанат и други кои се контролирано допирани со соодветни примеси, а кои со техниката на печатење или напарување се нанесуваат на различни супстрати во облик на филм. Со новите техники (на пример, напарување со јонизиран гас, јонска имплантација и др.) се овозможува намалување на високо-интелигентните кола за изработка на супермоќни чипови (Srdić, 2004; Carter, Norton, 2007). Суперспроводливоста била прво следена кај SrTiO_3 , а со откривањето на суперспроводливото соединение $\text{La}_2\text{BaCuO}_4$ дошло до монументален пресврт во дотогашната теоријата за суперспроводливост која ја сметала температурата од 30K како критична температура за суперспроводливост. Денес суперспроводната керамика е предмет на истражување кај многу современи институти. Произведена е суперспроводлива керамика со хемиска формула – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ која има перовскитна структура и суперспроводливост во температурна област од 70-90K. (Carter, Norton, 2007; Tecilazić-Stefanovic, 1990). Голем број керамички материјали се користат за развој на гасни, кислородни, температурни сензори, како и за сензори за влага. Оваа група материјали се базира на полупроводничките оксиди, како: TiO_2 , ZnO , модифициран BaTiO_3 , SnO и MgCr_2O_4 . Повеќето од овие сензори треба да обезбедат повратен сигнал за процесна контрола (smart sensors). ZrO_2 стабилизирани со итриум се користат како кислороден сензор, особено во автомобилските апликации, а TiO_2 се користат како осетлив кислородно резистивен сензор (Buchanan, 1991). Кај сензорите за гасови и влажност електродата мора да биде електроспроводлива, да има порозна превлака и да биде стабилна во средината каде што се користат. RuO_2 наоѓа примена како електрода кај сензорите за мерење влажност. Цврст раствор од TiO_2 и MgCrO_4 се користат како елемент кај сензорите, а исто така, овој сензор се користат кај

микробрановите печки за детекција на брз раст на влага. $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ и $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{LiZnVO}_4$ се керамички материјали кои, исто така, се користат како сензори за детекција на влага (Carter, Norton, 2007). Горивни ќелии се еден од клучните компоненти на „водородната економија“. Постојат два вида горивни ќелии кои користат керамика: горивни ќелии со стопен карбонат (molten carbonate fuel cell – MCFC) и горивни ќелии со цврсти оксиди (solid oxide fuel cell – SOFC). Главната разлика меѓу овие горивни ќелии е во електролитот. MCFC користат растопен карбонат имобилизиран во порозен матрикс од LiAlO_2 , а SOFC користи керамичка мембрана од кубичен стабилизирани ZrO_2 (Carter, Norton, 2007). Керамичките материјали се користат како супстрати за апликациите за пакување каде што овие материјали треба да исполнат важни карактеристики, кои покрај температурната и корозивната стабилност, како и стабилноста во однос на околината, треба да имаат висока механичка јачина и добра отпорност на термички шокови. Кон барањата на овие материјали се вклучува и промовирањето на доброто сврзување и адхезија со различни материјали, стабилноста за редуцирање на амбиенталните услови, како и компатибилноста за залемување. Материјали кои ги исполнуваат гореспоменатите барања се: Al_2O_3 , BeO , мулит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), AlN , Si_3N_4 , SiC , од кои Al_2O_3 е најшироко применуваниот материјал. Тенките филмови, на пример, изолаторите вклучувајќи го SiO_2 и другите оксиди, стаклата како и Si_3N_4 се развиени како меѓуслојни диелектрици и пасиватори во уредите за интегралните кола. Интересни се и дијамантските изолациски филмови, како и фероелектричните тенки филмови за ненапонски мемориски апликации (RAM, SPAM) (Buchanan, 1991).

Биокерамиката се користи како замена на делови од коскено-зглобниот систем кај човекот. Во зависност од нејзиното однесување во организмот, таа се дели на биоинертна, биоактивна и биоресорбилна. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 се претставници на биоинертната керамика, која не влегува во интеракција со организмот. Хидроксилпатитот ($\text{HA} - (\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$), некои специјални стакла и стакло-керамиката ја сочинуваат биоактивната керамика која стапува во реакција со човечкиот организам. Трикалциум фосфатот (TCP – Ca_3PO_4) е пример за биоресорбилна керамика која се раствора во организмот, но добиените производи не се токсични. Хидроксиapatитот и трикалциум фосфатот почесто се користат како превлаки отколку во волуменска (bulk) форма, но исто така, може да се користат и во прашкаста форма, на пример, за пополнување на празнините кај коската. Биокерамиката се користи како имплант, но какви ќе бидат нејзините барања зависи од улогата што ќе ја има во организмот. На пример, барањата за вештачки колк се различни од барањата на имплант за средно уво. Но сепак, постојат основни критериуми дека керамиката треба да е компатибилна со физиолошката околина и механичките осо-

бини треба да одговараат на ткивата што ги заменуваат. Повеќето керамички импланти се во контакт со коската која претставува композитен материјал (колаген кој е флексибилен и кристали од апатит на калциум и фосфат т.е. хидроксилапатит). Природната коска поседува густ сегмент – кортикален и порозен сегмент-канцелозен, слика 10.4.2.



Слика 10.4.2. Структура на коска
Figure 10.4.2. Structure of bone (Carter, Norton, 2007)

Al_2O_3 , високо чист (>99,5%), со голема густина се користи во многу импланти, особено кај протезите кои бараат материјал кој издржува оптоварување, како и кај денталните апликации. Од 2006 год. се користи како феморална топка кај протезите за колкови. Иако некои од денталните алуминиумски импланти се формираат од единечни кристали, повеќето импланти се состојат од fino гранулиран поликристален Al_2O_3 , кој се добива со консолидација (пресување и синтерување), а се додава мало количество на MgO (<0.5%) за инхибирање на растот на зрната и за добивање високо густо производи. Покрај добрата комбинација на биокомпатибилност и отпорност на абеење, Al_2O_3 има средни вредности за јачината на свиткување и висок модул на еластичност. ZrO_2 има повисока жилавост од Al_2O_3 , поголема јачина на свиткување и понизок модул на еластичност во однос на Al_2O_3 , но сепак, постојат одредени ограничувања како: слабо намалување на јачината на свиткување и на жилавоста при контакт со флуидите од човечкиот организам, поинфериорен е во однос на отпорноста на абеење во однос на Al_2O_3 , може да содржи ниски концентрации од радиоактивните елементи како Th и U, кои тешко се отстрануваат (Carter, Norton, 2007). Во денталната керамика, ZrO_2 се појавува како материјал кој многу ветува и има разновидна примена, а се должи на неговите биолошки, механички и оптички особини. Моментално, со

примена на CAD/CAM технологијата се зголемува неговата рутинска примена за различни видови протетички третмани (Volpatol, 2011). Биоактивното стакло, познато како Bioglass® 45S5, кое е развиено на Универзитетот во Флорида, е мултикомпонентно со состав: 45%SiO₂, 24.5% Na₂O, 24.4%CaO и 6% P₂O₅. Повеќето биоактивни стакла во основа ги содржат четирите споменати компоненти и претставуваат силикатни стакла. Предност на стаклата е што релативно брзо стапуваат во површинска реакција која води кон брзо сврзување со ткивото, но стаклата се механички слаби поради што се користат за потреби кои не бараат оптоварување, а почесто се користат како превлаки на метали, во форма на прашоци и во композити. Однесувањето на стакло-керамиката во човечкиот организам е слично како кај биоактивното стакло. Cerabone®A-W е стакло-керамика која содржи оксифлуорапат и воластонит, Cervital® е нов вид кој се користи при операции на средно уво, а Bioverit I® е класа на обработливо стакло во кое како клучна кристална компонента се среќава лискуноот. Хидроксилапатитот има голем број апликации во форма на блокови и гранули. Една од неговите важни примени е како замена кај коренот на забите по секстракција. Особена примена има порозниот хидроксиапатит кој овозможува сраснување на ткивото во порите со што се обезбедува фиксација на имплантот. Минимално потребна големина на пори е ~100 μm. Кога се употребува како замена за коска, хидроксилапатитот треба да ја имитира градбата на природната коска. Идеална микроструктура за регенерација на кортикална коска е интерконектирана порозност од 65% со големина на пори од 190 до 230 μm, а за канцерозна коска потребна е интерконектирана порозност со димензија на пори со димензии од 500-600 μm (Carter, Norton, 2007). Повеќе креатори на порозна структура може да се користат за добивање на бараната порозност, како H₂O₂, полиуретанска пена, јаглородни влакна и др (Fidančevska et al., 2007).

Керамичките материјали може да се користат како превлаки и филмови за да се модифицираат површинските особини на материјалите. Со ова се користат особините на материјалот кој игра улога на супстрат, но воедно се користат и површинските особини на превлакмата/филмот. На пример, биоактивен слој се наносува врз биоинертен имплант. Нивното наносување може да биде и од економски причини, па така се наносува слој од скап материјал врз поевтин супстрат, при што се постигнува поголема економичност, отколку добивање на компонентата од поскан материјал. На пример, наносување дијамантски слој на деловите за сечење, со што значајно се подобруваат особините на тој дел.

10.4.3 Идни предизвици на керамичките материјали ***Future chalanges of ceramic materials***

Постојат клучни прашања кои се однесуваат на идниот развој, проширувањето на примената и употребата на современата керамика. Структурната керамика ги вклучува материјалите како: Si_3N_4 , SiC , ZrO_4 , B_2C и Al_2O_3 кои се користат како алати за сечење, абразивни компоненти, топлотни разменувачи и делови за мотори. За нив карактеристични се следниве особини: висока тврдост, ниска густина, висока механичка јачина на високи температури, отпорност кон ползење, отпорност на корозија и хемиска инертност. За нивниот иден развој клучно е намалувањето на цената на производите, подобрувањето на сигурноста и на репродуктивноста. Електронската керамика се користи за различни намени како диелектрици, варистори, микроелектромеханички системи, супстрати, пакети за интегрирани кола. Предизвик за нивниот иден развој е интегрирањето со постојната суперспроводничка технологија, подобрување на процесирањето и зголемување на компатибилноста со други материјали. Биокерамиката како материјал се користи во човечкиот организам, а нејзиниот иден предизвик ќе зависи од можноста за приближување на особините кон човечките ткива, зголемување на сигурноста и подобрување на методите на процесирање. Превлаките и филмовите, генерално се користат за модифицирање на површинските особини на материјалите, а предизвик за овие материјали се разбирање на депонирањето и растот на филмот, подобрување на адхезијата филм/супстрат, зголемување на репродуктивноста. Кај композитите, керамиката се користи како матрична фаза или како зајакнувачка фаза. Основна цел кај СМС е зголемување на жилавоста која се постигнува со зајакнување со влакна, додека кај керамиката која има улога на зајакнувачка фаза (пример метални матрични композити), доаѓа до зголемување на јачината, отпорноста на ползење и отпорноста на абеење. Пред овие керамички материјали се поставуваат следниве предизвици: намалување на трошоците за производство, развој на компатибилна комбинација на материјали, проучување на меѓуповршината. Нанокерамиката е во стадиум на нејзин развој. Засега широко се користи во козметиката, во кремките за сончање, но во делот на примената за катализатори сè уште не е на потребното ниво. Со успех се користи кај горивните ќелии, како филм или како уред. Три предизвика се поставуваат пред нанокерамиката: како да се добие, како да се интегрира како уред и како да се обезбеди сигурност дека нема негативно влијание врз околината (Carter, Norton, 2007).

10.4.4 Прашања **Questions**

1. Каква е генералната поделба на керамиката?
2. Кои се традиционални керамички материјали?
3. Дефинирај ги современите керамички материјали?
4. Кои материјали спаѓаат во оксидна керамика, а кои во неоксидна керамика?
5. Наброј ги електрокерамичките материјали?
6. Наброј ги биокерамичките материјали?
7. Зошто се користат керамичките превлаки и филмови?

10.4.5 Прашања/Одговори **Questions/Answers**

1. Кои се традиционални керамички материјали?
Традиционалните керамички материјали ја претставуваат силикатната и алумосиликатната керамика, каде што спаѓаат следните производи: порцелан, фина и санитарна керамика, порцелан за електроника, градежна керамика, огноотпорни материјали, стакло, цемент и други врзивни материјали.
2. Дефинирај ги современите керамички материјали?
Современите керамички материјали претставуваат појдовни и финални производи кои се резултат на највисоките научни, технолошки и производни нивоа и кои се добиени најчесто со синтетизирање на високо чисти материјали, кои имаат висок степен на хомогеност и строго контролирана микроструктура и состав, а произведени се по нови методи на обликување, синтерување и обработка, со однапред планирани особини, предвидени за употреба, која бара највисоки перформанси и кои често не може да ги задоволат металите и легурите, традиционалната керамика, полимерите или композитните материјали
3. Зошто се користат керамичките превлаки и филмови?
Керамичките превлаки и филмови се користат за да се модифицираат површинските особини на материјалите. На овој начин се користат особините на материјалот кој игра улога на супстрат, но воедно се користат и површинските особини превлаквата/филмот.

10.4.6 Литература **References**

- Azom knowledgebase (2011) Titanium dioxide – Titania
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1179>. Посетено на 22.07.2011.
- Adachi K, Ohta K, Mizuno T (1994) Photocatalic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. Sol Energy 53(2): 187-190

- Adler J (2012) Carbide ceramics. http://www.ikts.fraunhofer.de/en/research_fields/materials/carbide_ceramics/. Посетено на 22.02.2012.
- Accuratus Corporation (2012) Silicon Carbide, SiC Material Properties. <http://accuratus.com/silicar.html>. Посетено на 22.02.2012.
- Carter BC, Norton GM (2007) Ceramic materials, science and engineering, Springer Science+Business Media, New York.
- Basu B, Balani K (2011) Advanced structural ceramics. The American ceramic society, John Wiley&Sons, London.
- Buchan R (1991) Electrical/Electronic Application. In: Scheider S. (tc) Ceramics and Glasses. Engineering material handbook, vol 4. ASM International, pp.1105-1006.
- Cranmer DC (1991) Overview of technical, engineering, and advanced ceramics, In: Scheider S. (tc) Ceramics and Glasses. Engineering material handbook, vol 4. ASM International, pp.16-20.
- Fidančevska E, Ruseska G, Bossert J, Lin M.J, Boccaccini A (2007), Fabrication and characterization of porous bioceramic composite based on hydroxyapatite and titania, Mater Chem Phys 103: 95-100.
- Fidancevska E, Bossert J, Milosevski M (1999) Consolidation and Properties of Dense and Porous TiO₂, Sci Sintering 31(2): 103-110
- Groover MP (2010) Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems, John Willey & Sons, London.
- Galjašević S (2003) Savremena keramika, ekonomsko-tehnoloski aspekti, dio 1. Centar za kulturu I obrazovanje Tesanj.
- Haber AR, Smith PA (1991) Overview of traditional ceramics, In: Scheider S. (tc) Ceramics and Glasses. Engineering material handbook, vol 4. ASM International, pp. 3-15.
- Kalpakistan S, Schmid S (2009) Manufacturing engineering and technology, 5th ed. Pearson Education, Inc.
- Shaffer P (1991) Engineering properties of carbides, In: Scheider S. (tc) Ceramics and Glasses. Engineering material handbook, vol 4. ASM International, pp.804-811.
- Stevens R (1991) Engineering properties of zirconia, In: Scheider S. (tc) Ceramics and Glasses. Engineering material handbook, vol 4. ASM International, pp.776-786.
- Srdić V (2004) Procesiranje novih keramičkih materijala, Tehnološki fakultet, Novi Sad
- Stojanovic DB, Brankovic GO, Ristic MM (1996) Present status and future trend od advanced materials. In: Materials Science Monographes, vol 30. Center for multidisciplinary studies university of Belgrade, Belgrade, pp 29-45
- Tecilazić-Stefanović M (1990) Osnovi tehnologije keramike, Tehnolosko-metalurški fakultet, Beograd.
- Volpatol C.A.M, Garbelotto L.G.A, Fredel M.C, Bondioli F (2011) Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations. InTech, doi: 10.5772/726.

10.5 СТАКЛО GLASS

Гордана Русеска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје,

Република Македонија

10.5.1 Вовед *Introduction*

Стаклото претставува неоргански, компактен и физички хомоген материјал. Тој е аморфен материјал кој се добива со топење на различни оксиди или соединенија и ладење на растопената маса, така што нејзиниот вискозитет се зголемува до потполно зацврстување, но притоа не кристализира. По дефиниција стаклото претставува изладена стопена маса со многу голем вискозитет, без остро одредена точка на топење. Стаклата се дефинираат на овој начин бидејќи тие поседуваат некои од особините на течностите, како што се хомогеност, прозирност и аморфност. Стаклото исто така може да биде безбојно или обоено, и бистро или матно.

Според хемискиот состав, единствено кварцното стакло е просто бидејќи се состои од силициум диоксид. Останатите врсти стакло најчесто се составени од еден алкален силикат со еден или повеќе од другите видови силикати, како на пример, силикати на калциум, магнезиум, бариум, олово и цинк, или силикати на алуминиум, железо и манган. Силициумовата киселина може да се замени или дополни со борна киселина, а во специјални случаи со фосфорна киселина. Особините на стаклото зависат од самиот состав. Алкалиите ја намалуваат точката на топење и отпорноста кон хемиско дејство и тврдината на стаклото. Варта и силициум диоксидот имаат спротивно дејство. Олово оксидот исто така ја снижува точката на топење, хемиската постојаност и тврдината на стаклото. Но, затоа пак оловното стакло има одлични оптички особини. Борната киселина ја снижува точката на топење, го намалува и коефициентот на ширење на стаклото, а ја зголемува хемиската постојаност. Овој вид стакло се користи за производство на лабораториски прибор, кујнски садови, изолатори итн. Алуминиум оксидот најмногу ја зголемува хемиската постојаност, а го намалува коефициентот на ширење. Но, исто така не смеат да се додаваат големи количества алуминиум оксид бидејќи така ќе се зголеми вискозитетот, па ќе бидат потребни повисоки температури. По својата функција, поедините состојки на стаклото меѓусебно се разликуваат. Од некои од нив потекнува стакластата структура (најчесто од SiO_2 , поретко од V_2O_3), други состојки се топители

(како алкалните оксиди), а некои придонесуваат за постојаност на стаклото (земно-алкални оксиди, алуминиум оксид итн.). Според односот на поедините состојки постојат многу врсти стакло. Обичното прозорско стакло најчесто е просто натриум-калциум-силикатно стакло со приближен состав $\text{Na}_2\text{O} : (0,5-1) \text{CaO} : 6\text{SiO}_2$, со помала содржина на алуминиум, железо (III) и магнезиум оксид, што одговара на составот на најстарото стакло. Стаклата не може да се третираат како потполно дефинирани хемиски соединенија. Типичен состав на стакло кое најмногу се произведува е следниот – 70-76 % SiO_2 , 6-14 % CaO (+ MgO) и 13-18 % алкални оксиди (Vitorović D, 1973). Сличен е составот на стаклото за шишиња, чаши и други производи. Лабораториското стакло може да содржи и борна киселина, цинк оксид, бариум оксид и алуминиум оксид, покрај вообичаените состојки. Pyrex стаклото содржи висок процент на силициум оксид и борна киселина, а помало количество на алкални оксиди и алуминиум оксид. Оптичкото стакло честопати содржи олово оксид.

Структура на стаклото – по својата внатрешна структура стаклото се наоѓа меѓу течна и цврста супстанца. Основната разлика меѓу структурата на стаклото и на кристалните материји најдобро се илустрира на примерот на SiO_2 кој постои во кристална и во аморфна состојба (Kostić–Gvozdenović, Ninković, 1997). Стаклото е аморфно и неговите честички немаат правилен распоред. Ваквите материји настануваат при брзо ладење на растоп, така што ја задржуваат и структурата на течноста, но истовремено добиваат и особини карактеристични за супстанции во цврста агрегатна состојба, како што се цврстина и тврдина. Растопите на стакло наспроти растопите на кристалните материји се стврдуваат, но не кристализираат. Затоа, при ладење растопите на стакло се однесуваат како и сите други аморфни материји. Тие се стврдуваат во одреден температурен интервал, а не на одредена температура, како кај кристалните материји. Температурата на стаклото се снижува со продолжување на времето на ладење, а вискозноста постојано се зголемува се до стврдување. Премиот од стаклеста во кристална состојба е проследен со ослободување на топлина, како и секој процес на кристализација. Со оглед на тоа дека кристалната состојба е средена структура на која и одговара минимална содржина на енергија, стаклото тежи кон кристализација. Премиот од стаклеста во кристална состојба се нарекува растаклување (девитрификација), а премиот од кристална во стаклеста состојба претставува застаклување (витрификација).

За стаклото се карактеристични две температури: температура на трансформација (**Tg**) и температура на агрегација (**Ta**). Тие ја ограничуваат областа на вискозна состојба кај стаклото, во која стаклото се обработува и обликува. Овој интервал на температура е особено важен за секое стакло бидејќи во тој интервал стаклото се одржува во растопена

состојба за да може да се обликува. Според ширината на овој интервал, стаклата се делат на: долги и кратки стакла. Во долгите стакла спаѓаат Na или K – стакло, со долг интервал на обработка, а во кратките стакла спаѓа Ca-стаклото, со тесен интервал на обработка.

Основни физички особини на стаклото се: прозирност, мала топлотна спроводливост (која овозможува примена на стаклото како изолационен материјал), мала електрична спроводливост (која овозможува примена на стаклото како диелектричен материјал), густина – која се движи од 2,7-6,3 cm³; цврстина на притисок (од 590 – 1080 N/mm²); цврстина на кинење (од 40 – 80 N/mm²); цврстина на свиткување (од 80 – 160 N/mm²), еластичност (49000 – 78500 N/mm²) и тврдина од 5-7 според Мосовата скала.

Најважна хемиска особина на стаклото е отпорноста на дејство на сите други киселини освен на флуороводородната киселина, како и отпорноста на дејство на алкалии, што овозможува примена на стаклото како материјал за амбалажа. Посебно се испитува постојаноста на стаклото во вода, т.н. хидролитичка отпорност на стаклото, која се изразува преку количеството мигрирана алкалија од структурата на стаклото, под дејство на вода. Хидролитичката отпорност е особено важна при примена на стаклото како конструкционен материјал, за изработка на реактори во електрохемиски процеси, бидејќи мигрираните алкалии можат да влијаат на промената на pH вредноста на растворот.

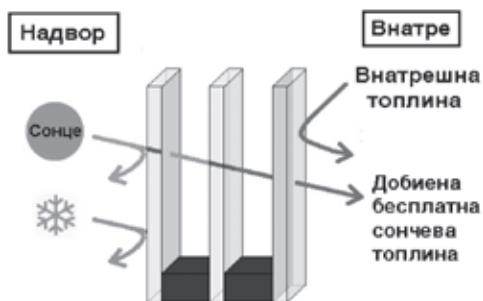
Процесот на производство на стакло (Kostić–Gvozdrenović, Ninković, 1997) се состои од пет етапи: подготовка на суровините, топење на стакло, обликување на стакло, ладење на стакло и дополнителна обработка на предмети од стакло.

10.5.2 Видови стакла *Types of glasses*

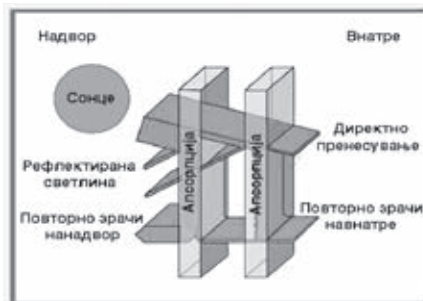
Каленото стакло е основниот производ на рамното стакло. Тоа е стакло коешто има тенденција да се раскрши на големи, рапави парчиња. Се употребува кај некои крајни производи, како на пример, кај двојно застаклените прозорци. Тоа е исто така и почетниот материјал којшто се употребува во посложени производи преку негово натамошно процесирање, како што е пластифицирањето, зајакнувањето, обложувањето, итн. Зајакнатото стакло е направено од калено стакло третирано со помош на процес на термално прекалување. Парче калено стакло се загрева на температура повисока од неговата “температура на калење” на 600°C; пришто неговите површини забрзано се ладат, додека неговата внатрешност останува жешка. Различните степени на ладење помеѓу површините и внатрешноста на стаклото, произведува различни физички карактеристики, што резултира со изразен компресивен притисок на

површината, балансиран од еластичните притисоци во внатрешноста на стаклото. Ваквите спротивставени притисоци му ја овозможуваат на прекаленото стакло неговата извонредна отпорност кон кршење. Дури и да се случи да се скрши зајакнатото стакло, тоа се случува во форма на правилни, мали, рамни фрагменти (делчиња), а не во форма на големи, опасни парчиња од коишто е многу поголема веројатноста да се случи повреда. Прекаленото стакло е отпорно на кршење и како резултат на притисоците предизвикани од различните температури во внатрешноста на стаклото (Glass for Europe, 2011). Производите направени од прекалено стакло се многу често инкорпорирани и во други технологии, особено во градежништвото, автомобилскиот сектор и секторот транспорт воопшто. Пластифицираното стакло е направено од два или повеќе слоја стакло, со еден или повеќе подслоеви полимерни материјали поставени помеѓу слоевите стакло. Ваквото стакло има многу предности, а најважни од нив секако е безбедната употреба. Обложените стакла се добиваат со обложување на површината, со цел да се модифицира неговиот изглед, но овозможува и бројни позитивни карактеристики и функции со кои се одликуваат денешните производи од стакло. Тоа се пред се лесното одржување и посебните карактеристики на рефлексија/трансмисија/апсорпција, отпорност кон гребене и ерозија, итн. Облогите, вообичаено се нанесени со помош на контролирана изложеност на површината на стаклото на параа, која се врзува за стаклото формирајќи перманентна облога. За да се произведе стакло за огледало, на едната страна на стаклото се нанесува облога од метал. Облогата вообичаено се прави од сребро, алуминиум, злато или хром. За едноставни огледални стакла, се употребува целосно рефлектирачка облога од метал, кој потоа се запечатува со заштитен слој. Украсното стакло е рамно стакло чија површина е дизајнирана. Најчестиот метод за производство на украсно стакло е следниов: загреаното стакло (вообичаено веднаш штом стаклото излезе од печката во која е добиено) се поставува помеѓу валјаци чии површини имаат обратен релјеф од посакуваниот. Дизајнираното стакло е најчесто употребувано кај внатрешни декорации и внатрешно уредување на просторот. Екстра чистото стакло се разликува од останатите видови стакло по составот на своите основни сировини. Всушност, ова стакло е направено со многу мала застапеност на железо, со цел минимизирање на карактеристиките на сончева рефлексија. Најчесто се користи за примена на соларна енергија, бидејќи таму е најважно обвивката на стаклото да и дозволува на светлината да продере до термалните труби или фотоволтажни ќелии. Емајлирано стакло – индустријата за производство на стакло развила современи производи кои ја редуцираат потрошувачката на енергија за греење и воздушно климатизирање на објектите. Најпознатите начини на емајлирање се:

емајлирање на ниско-емисионо, високо-изолационо стакло и стакло кое ја контролира соларната енергија. Ниско емисионото изолационо стакло е модерен производ којшто е специјално третиран со транспарентно обложување од едната страна (површина), која што рефлектира топлина, и на тој начин ја редуцира загубата на топлинска енергија која преку прозорците излегува во атмосферата. Тоа исто така го редуцира трансферот на топлина од внатрешната страна на стаклото кон надворешната страна, и се повеќе ја намалува количината на топлина којашто излегува преку прозорците, слика 10.5.1. Со оглед на сето ова, изолационото стакло со ниска емисиона моќ значително придонесува за заштеда на енергијата во објектите. Потенцијалот на стаклото со ниска емисиона моќ да ја редуцира емисијата на CO₂ од објектите бил истражуван од страна на група холандски научници. Според ова истражување, 97 милиони тони емисии на CO₂ годишно, би можеле да бидат избегнати преку оптимална употреба на стакло со ниска емисиона моќ ширум Европа. За таа цел, широката примена на ваквото стакло би можела да достигне една третина од вкупно редуцираната емисија на CO₂ во објектите во ЕУ (Glass for Europe – Energy saving glazing solutions and a low carbon economy, 2011). Стакло кое ја контролира сончевата енергија е производ на индустријата за производство на стакло, кое и овозможува на сончевата светлина да продре низ прозорецот или фасадата додека топлината која ја создаваат сончевите зраци е многу висока, притоа редуцирајќи ја потребата од климатизирање, а некогаш речиси ја отстранува таквата потреба во целост. Заради тоа, во топлиите земји ваквото стакло овозможува огромни заштеди на енергија, слика 10.5.2. Потенцијалот на стаклото, кое ја контролира соларната енергија, да ја отстрани емисијата на CO₂ од зградите исто така бил истражуван од страна на групата холандски научници (Glass for Europe-Energy saving glazing solu-



Слика 10.5.1. Ниско емисионо изолационо стакло
Figure 10.5.1. Low emission insulation glass



Слика 10.5.2. Стакло кое ја контролира сончевата енергија
Figure 10.5.2. Glass which controls solar energy (Glass for Europe, 2011)

tions and a low carbon economy, 2011). Количеството на емисија на CO₂ што би можело да се заштеди во објектите во ЕУ, варира помеѓу 15 и 85 милиони тони годишно, во зависност од потенцијалниот пораст на употреба на климатизерите.

Самочистечко стакло е посебен вид стакло со површина која го заштитува од нечистотии и го одржува чисто. Областа на самочистечки облоги на стакло е поделена во две категории: хидрофобна и хидрофилна (Wikipedia – Self cleaning glass, 2011). Овие два вида облоги се чистат преку дејството на водата, некогаш тоа се изведуваше со помош на тркалање на капките вода, а денес со помош на водени плочи кои ја отстрануваат нечистотијата. Хидрофилните облоги базирани на титан диоксид, имаат дополнителни својства и моќ хемиски да ја уништат апсорбираната нечистотија, на сонце. Познати се неколку техники за моделирање на хидрофобните површини преку употребата на моделирани полимери и восоци, со примена на методи на физичка обработка (јон-гравирање и компресија на зрна полимери) и примена на хемиски методи (плазма-хемиски процес на создавање бразди – огрубување). Серијата обработки на хидрофобните материјали претставува скапа техника и одзема многу време, а пак произведените облоги се вообичаено магливи (матни), исклучувајќи ја примената на леќи и прозорци, и кршливи материјали. Втората класа на самочистечки површини се хидрофилните површини кои не се потпираат само на млазот вода за одмивање на нечистотијата. Овие површини, хемиски ја разложуваат нечистотијата со самото изложување на светлина, а овој процес е познат како фотокатализа (Marmur, 2004). Освен комерцијализацијата на хидрофилните самочистечки површини кај голем број производи, областа сеуште не е доволно развиена. Првото самочистечко стакло се базираше на површина од тенок слој од титан диоксид (Roach et al., 2008; Paz et al., 1995). Слојот може да се нанесе преку свртување на површината на органо хелатен прекурсор на база на титанат (на пример, титан изо-тетрапропоксид), проследено со термичка обработка на покачени температури, за да се запалат органските остатоци и да се формира анатас, како една од формите на титан диоксидот. Во овој случај, натриумот би можел да се разлее од стаклото во титан диоксидот којшто е во зародиш, предизвикувајќи штетни ефекти, освен ако се превземат соодветни превентивни мерки. Стаклото се чисти во две фази. Фотокаталитичката фаза на процесот ја разложува органската нечистотија на стаклото користејќи ултравиолетова светлина и го прави стаклото суперхидрофилично (вообичаено стаклото е хидрофилично). При следната “суперхидрофилична” фаза, водата од дождот ја одмива нечистотијата, не оставајќи речиси никакви линии, бидејќи водата се распркува дури и на суперхидрофилични површини. Во 2001 год., “Pilkington Glass”, го објави развојот на првите само-

чистечки прозорци, Pilkington Activ™ (Pilkington, 2011). Како резултат на тоа, застаклувањето е можеби најголемата комерцијализација на само-чистечки површини досега. Сите овие прозорци се обложени со тенок транспарентен слој на титан диоксид, површина која делува на чистењето прозорци на сончева светлина преку две различни својства: фотокатализата предизвикува хемиско разложување на органската нечистотија апсорбирана на прозорецот, додека пак, хидрофилноста предизвикува формирање “листови” од водата, а не капки, контактните агли се редуцирани на многу ниски вредности на сончевата светлина и нечистотијата е отстранета. Титан диоксидот стана предмет на избор како материјал за само-чистечки прозорци, како и за хидрофилните само-чистечки површини воопшто, поради неговите физички и хемиски карактеристики. Не само што е високо ефикасен во процесот на фотокатализирање на нечистотијата на сончева светлина и достигнување на суперхидрофилна состојба, туку е и нетоксичен, хемиски инертен во отсуство на светлина, неекстензивен и релативно лесно се наносува во форма на тенок слој. Биостаклото се користи во медицината и спаѓа во групата на биоактивни стакла, составени од SiO_2 , Na_2O , CaO и P_2O_5 во специфични соодноси. Соодносите се разликуваат од традиционалните стакла по ниската содржина на SiO_2 , висока содржина на натриум и калциум, и висок сооднос на калциум / фосфор. Генерално, постојат 4 видови биостакла:

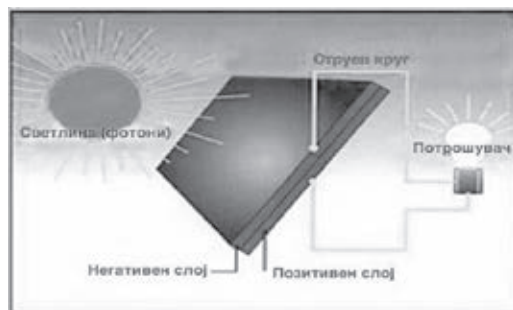
- 35-60 mol.% SiO_2 , 10-50 mol.% CaO , 5-40 mol.% Na_2O – биоактивно, се сврзува со коските, а некои формулации и со мекото ткиво,
- <35 mol.% SiO_2 – не се сврзува,
- >50 mol.% SiO_2 , <10 mol.% CaO , <35 mol.% Na_2O – биоактивно, се ресорбира за период од 10-30 дена,
- >65 mol.% SiO_2 – не е биоактивно, туку е скоро инертно, и се врзува за фиброзно ткиво.

Главна предност на биостаклата е нивната биоактивност, а главни недостатоци се механичките особини и ниската цврстина на кршење. Јакоста на свиткување на поголемиот број биостакла се движи од 40–60 МПа, а модулот на еластичност има вредност од 30–35 GPa, што е многу блиску до кортикалната коска (и претставува голема предност). Затоа, биостаклата воглавно се користат за имплантанти кои не се многу оптеретени и како биоактивна компонента во состав на композитни материјали или како прав. Биостаклото 45S5 се произведува по конвенционална постапка за производство на стакло, со платина или некоја легура на платина. Најмногу се користи во хирургијата за изработка на имплантанти за средното уво, за забни протези, или како композитен материјал како замена за коска (Carter, Norton, 2007).

10.5.3 Улогата на стаклото во енергетската ефикасност *The role of glass in energy efficiency*

Стаклото игра активна улога во енергетската ефикасност и соларната енергетска конверзија. Стаклото е дизајнирано за да ја оптимизира соларната енергетска конверзија, а при тоа обезбедувајќи долготрајна заштита од екстерни услови. Рамното стакло е интегрална компонента во многу соларно енергетски технологии, како соларно термичките колектори, фотоволтаичните модули и др. (Glass for Europe – Solar-energy glass products, 2011). Со претворање на енергијата од сончевото зрачење се добива електрична енергија, т.н. фотонапонска енергија. Соларните ќелии се уреди во кои се одвива фотонапонската претворба на енергијата. Процесот на конверзија се базира на фотоелектричен ефект, а првата модерна соларна фотонапонска ќелија е изработена од Бел во 1956 година.

Поголемо внимание се обрнува на испитување на фотонапонските соларни ќелии (фотоволтаици) изработени од повеќе полупроводнички материјали, бидејќи секој материјал користи само еден дел од спектарот на сончевото зрачење. Тоа се т.н. повеќеслојни фотонапонски соларни ќелии, слика 10.5.3.



Слика 10.5.3. Соларна ќелија
Figure 10.5.3. Solar cell

Материјалите кои се користат се многу скапи, па заради тоа сончевата светлина, со помош на систем од леќи и огледала, се концентрира на мала површина од фотонапонската ќелија. Постојат повеќе технологии за изработка на овие ќелии. Разработени се технологиите за изработка на фотонапонски ќелии од кристални полупроводници, и во облик на тенок филм.

Во групата на фотонапонски ќелии од кристални полупроводници спаѓаат (Rajković, Kukulj, 2011; Wikipedia – Соларна фотонапонска енергија, 2011):

- силициумови монокристални, поликристални и аморфни фотонапонски ќелии,
- галиум – арсенидни фотонапонски ќелии (GaAs),
- бакар – индиум – диселенидни (CuInSe₂),
- кадмиум телуриумови (CdTe) фотонапонски ќелии.

Примената на фотонапонските соларни ќелии секојдневно се зголемува. Тие можат да се користат како извор на напојување за автоматите за паркирање, како помошен извор на напојување за калкулатори, како извори на напојување за вештачки сателити и вселенски станици. Исто така може да се користат и за производство на електрична енергија во соларните електрани. Најчесто фотонапонските сончеви ќелии се користат за напојување со електрична енергија на уредите, индустриските објекти, и домаќинставата, на локации кои се оддалечени од електроенергетскиот систем. Постојат обиди овие ќелии да се употребуваат во транспортот. Така, на пример, во Австралија секоја година се одржува трка на соларни електрични автомобили.

Што се однесува до економичноста на овие ќелии, таа зависи од местото каде е инсталирана ќелијата. Најдобри се позициите околу Екваторот, и воопшто местата каде има многу сончева енергија, т.е. многу сончеви денови во текот на годината. Колку местото е пооддалечено од Екваторот, толку е понеповолна локацијата за поставување на соларни ќелии. Светското производство на соларни ќелии во 2007 година изнесувало 3800 MW, што претставува пораст за цели 50 % во однос на 2006 година. Ваквиот драстичен пораст може да се објасни со зголемен интерес за обновливи извори на енергија, заштита на животната средина, но и заради зголемената цена на нафтата. Најголемо производство на соларни ќелии има во Јапонија и Германија, а потоа во САД, Тајван и Кина. Работата на фотонапонските соларни ќелии практично не ја загадува околината (Glass for Europe – Solar-energy glass products, 2011). Но, она што во фотонапонската технологија лошо влијае на околината е употребата на токсични материјали (кадмиум) при производство на фотонапонските ќелии, а за инсталација на капацитетот потребна е многу голема површина, за да се обезбеди доволно количество електрична енергија.

10.5.4 Прашања Questions

1. Кои се основните физички карактеристики на стаклото?
2. Наведете ги основните етапи при процесот на производство на стакло!
3. Како се поделени суровините кои се користат при производството на стакло?
4. Наведете неколку видови стакло според намената!
5. Кои се најважните начини за емајлирање стакло? Објаснете ги накратко!
6. Која е улогата на соларните ќелии?
7. Набројте ги најважните фотонапонски ќелии од групата на кристални полупроводници!
8. Кои се предностите и негативностите од примена на соларните ќелии?
9. Каков вид стакло претставува самочистечкото стакло?
10. Кој материјал и зошто најчесто се избира за изработка на самочистечки прозорци?

10.5.5 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Кои се основните физички карактеристики на стаклото?

Основни физички особини на стаклото се: прозирност, топлотна спроводливост (која овозможува примена на стаклото како изолационен материјал), електрична спроводливост (која овозможува примена на стаклото како диелектричен материјал), густина, цврстина на притисок, цврстина на кинење, цврстина на свиткување, еластичност и тврдина (се определува според Мосовата скала).

2. Наведете ги основните етапи при процесот на производство на стакло!

Основните етапи при процесот на производство на стакло се: подготовка на суровините, топење на стакло, обликување на стакло, ладење на стакло и дополнителна обработка на предмети од стакло.

3. Како се поделени суровините кои се користат при производството на стакло?

Суровините се делат на главни и споредни. Во главни суровини спаѓаат: кварцен песок, доломит, варовник, креда, фелдспат, технички алуминиум хидроксид, сода, натриум сулфат, поташа, борна киселина, минерални итн. Споредните суровини се внесуваат со цел да се изврши обезбојување или боење на стаклото, да се обезбеди оксидациона или редукциона средина, или да се забрза процесот на создавање стакло.

10.5.6 Литература

References

- Carter BC, Norton GM (2007) Ceramic materials, science and engineering. Springer Science+Business Media. New York.
- Glass for Europe (2011) Energy saving glazing solutions and a low carbon economy. <http://www.glassforeurope.com/en/issues/glazing-solutions.php>. Посетено на 25.11.2011.
- Glass for Europe (2011) Solar energy glass products. <http://www.glassforeurope.com/en/products/solar-energy-glass.php>. Посетено на 27.11.2011.
- Glass for Europe (2011) Main types of glass. <http://www.glassforeurope.com/en/products/main-types-of-glass.php>. Посетено на 20.11.2011.
- Marmur A (2004) The Lotus Effect: Super-hydrophobicity and Metastability. *Langmuir* 20: 3517-3519.
- Kostić–Gvozdrenović Lj, Ninković R, (1997) Neorganska hemijska tehnologija. TMF Beograd.
- Pilington (2011) Pilkington Activ™ self cleaning glass. <http://www.pilkingtonself-cleaning-glass.co.uk/>. Посетено на 29.11.2011.
- Paz Y, Luo Z, Rabenberg L, Heller A (1995) Photo – oxidative Self – cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass. *J Mater Res* 10: 2842 – 2848.
- Rajković D, Kukulj N (2011) Proizvodnja i pretvorba energije. Rudarsko-geološko – naftni fakultet, Zabreb http://rgn.hr/~drajkovi/nids_damirrajkovic/skripta/Skripta_PiPE.pdf. Посетено на 31.01.2012.
- Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I (2008) Progress in Superhydrophobic Surface Development. *Soft Matter* 4 (2): 224-240. doi 10.1039/b712575p.
- Vitorović D, (1973) Hemijska tehnologija. PMF Beograd.
- Wikipedia (2011) Self cleaning glass. http://en.wikipedia.org/wiki/Self-cleaning_glass. Посетено на 28.11.2011.
- Wikipedia (2011) Соларна фотонапонска енергија. http://hr.wikipedia.org/wiki/Solarna_fotonaponska_energija. Посетено на 27.11.2011.

10.6 КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ COMPOSITE MATERIALS

Винета Сребренкоска

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Димко Димески

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Гордана Богоева Гацева,

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко – металуршки факултет,
Скопје, Република Македонија

10.6.1 Вовед Introduction

Многу современи технологии бараат материјали со необични комбинации на својства кои не можат да бидат исполнети од страна на конвенционалните метални легури, керамиката и полимерните материјали. Во голем број индустрии потребни се структурни материјали коишто имаат ниска густина, голема јакост, тврдина, отпорност на абразија и отпорност на удар и коишто не кородираат. Таа комбинација на својства може да биде реализирана со композитните материјали. Тоа лежи во основата на филозофијата на композитните материјали кои претставуваат повеќефазен систем во кој постои значајна пропорција на својства на двете конститутивни фази, а притоа, самиот композит има супериорни својства во однос на одделните компоненти. Разните типови композити вклучуваат метални легури, керамика и полимери. Композитите се повеќефазни материјали во коишто составните фази се хемиски различни и одвоени со посебен интерфејс. Во дизајнирањето на композитните материјали, научниците и инженерите имаат можност со соодветна комбинација на различни метали, керамика и полимери да креираат нова генерација материјали со невообичаени својства. *„Ако еден материјал не може целосно да ги исполни сите конструктивни барања, два или повеќе материјала можат“.* Две основни барања се поставуваат при дизајнирањето на структурните компоненти од композитните материјали: 1. деформациите при оптоварувањето мора да бидат во рамките на пропишаните функционални барања и 2. композитната структура мора да биде отпорна на оштетување (кршење) во предвидениот период. За да биде тоа задоволено, потребни се информации за две важни механички карактеристики на композитниот материјал, а тоа се: крутоста и јакоста.

Најголем дел од композитните материјали кои се развиени во последните години се произведени токму со цел да се подобрат нивните механички карактеристики – јакоста, крутоста, жилавоста, како и отпорноста на високи температури.

10.6.2 Основни дефиниции и историја **Basic definitions and history**

Зборот композит (Composite) дословно значи „направен од неколку дела“. Композитниот материјал е систем составен од два или повеќе елементи, т.е. материјал кој содржи две или повеќе различни конституенти или фази. Оваа дефиниција важи само во случај кога конституентите имаат значително различни физички карактеристики и поради тоа композитните материјали имаат особини кои се различни од особините на конституентите (Callister, 2001).

Попрецизната популарна дефиниција за композити подразбира само неметални материјали кои се состојат од влакнести зацврстувачи, како што се стакло, јаглород или кевлар, инкапсулирани во стврдната матрица на еден од неколкуте стотици полимерни системи. Овие композитни материјали се карактеризираат со нивните релативно високи односи јакост/тежина во споредба со традиционалните метални компоненти.

Значајно истражување, развој и напредок се остварени, исто така, и во сферата на композитните материјали со метална и со керамичка матрица (Metal Matrix and Ceramic Matrix Composites), но композитите со органска матрица (Organic Matrix Composites) имаат многу пораспространета примена.

Постојат голем број композити коишто се јавуваат во природата. На пример, дрвото е природен тродимензионален полимерен композит и се состои главно од целулоза, хемицелулоза и лигнин. Биолошкиот свет нуди и други примери на композити, како што се коските и забите, кои се составени од цврсти неоргански кристали во матрица на жилав органски колаген. Има многу историски примери за композити во литературата. Пред стотина години, откриено е дека јакоста на дрвените структури може да биде многу подобрена со лепење (или ламинирање) на тенки парчиња дрво заедно, при што слоевите можат да бидат ориентирани во различни насоки. Така се родила структурата наречена ламиниран (слоевит) композитен материјал (laminated composite material). Елементите на материјалот се менувале како што се подобрувале технологиите за нивно производство, но принципот бил ист. Со ориентирање на зајакнувачите (порано биле дрвените влакна) во одредени насоки и врзување (со смола или со лепило), структурата можела да биде ефикасно решена за да ги издржи очекуваните оптоварувања. Овие техники биле широко користени во секој индустриски период за добивање структури

со ткаено платно или хартија потопени во смола, кои се користеле како изолациски материјали, но и за други цели. Долго време композитните материјали постоеле како структурни материјали во форма на тула од слама, хартија и армиран бетон .

Авиокосмичката индустрија, со нејзините потреби за структурни компоненти со мала тежина, беше водечка движечка сила во развојот на денешните модерни современи технологии за композитни материјали. Првиот авион (Wright Brothers) имал композитна облога. Првите современи зајакнати композитни материјали („modern composites“) беа пластиките зајакнати со стаклени влакна – стаклопластиката (Fiber Glass Reinforced Plastic или Fiberglass). Во нив стаклените влакна беа зајакнувачи на полимерна матрица, која потоа се вмрежува (зацврстува). Деловите дизајнирани и обликувани од стаклопластика често можеле да ги заменат челичните или алуминиумските компоненти без некој структурен компромис и со значајно намалување на тежината на материјалот (Lee, 1990).

10.6.3 Структурни елементи *Structural elements*

Композитите се материјали кои ги сочинуваат два основни елемента, од кои едниот се нарекува матрица (matrix) или основен материјал, која е континуирана фаза и која може да биде органска или неорганска, во која се додава другиот елемент, односно компонента, т.е зајакнувач (reinforcement) (носечки материјал), кој често се нарекува диспергирана фаза, со цел постигнување на неопходната комбинација на својства (цврстина, густина, крутост, тврдина, топлинска и електрична спроводливост). Важно е да се разбере дека за најголем дел композитни делови, зајакнувачот ја дава потребната јакост и крутост на композитниот материјал, а матрицата или врзивното средство е неопходно за поврзување, одржување позиција и ориентација на зајакнувачот и во пренесување на оптоварувањето меѓу зајакнувачите во сите насоки. Составните делови на композитот ги задржуваат своите индивидуални, физички и хемиски својства, но со заемна интеракција се добиваат композитни материјали, со карактеристики кои се супериорни во однос на конституентите што ги сочинуваат. Својствата на композитите се функција на својствата на конститутивните фази, нивната релативна вредност и геометријата на дисперзираната фаза. Под „геометрија на дисперзирана фаза“ се подразбира обликот и големината на честичките, нивната дистрибуција и ориентација. Кај сите видови композитни материјали механизмот на зајакнување зависи од геометријата на зајакнувачот. Затоа една од основните класификации на композитните материјали е според геометријата на зајакнувачот (табела 10.6.1). Композитите зајакнати со континуирани влакна имаат најдобри механички особини. Тие не можат

да се приспособат за масовно производство и се ограничени на производи каде што предностите во својствата ги оправдуваат трошоците. Има многу материјали кои можат да се користат како зајакнувачи, но во технологиите на современите композити доминираат: стаклените, јаглеродните и арамидните влакна. Доколку е потребно за одредена апликација, како компонента може да се користи и хибрид на два или повеќе зајакнувачи.

Табела 10.6.1. Класификација на композитите
Table 10.6.1. Classification of composites

КОМПОЗИТИ						
Зајакнати со честици		Зајакнати со влакна			Структурни композити	
Големи честици	Дисперзно зајакнати	Континуирани (насочени)	Дисконтинуирани (кратки влакна)		Ламинати	Сендвич структури
			насочени	Случајно ориентирани		

Матрицата е присутна обично со 30-40% во композитот и покрај основната функција – да ја обедини дисперзираната фаза и да го сочува обликот на композитот, таа исполнува различни други функции. Матрицата ја заштитува дисперзираната фаза од абразија и корозија под дејство на надворешни влијанија. Термичкото однесување на композитот главно зависи од термичката стабилност на матрицата. Најважното, матрицата го распределува применетото оптоварување и игра улога на пренесувач на напрегањето, па така кога индивидуалните зајакнувачи попуштаат, композитната структура не ја губи својата способност и натаму да издржува оптоварување. Меѓуслојната жилавост, јакоста на смолкнување, компресија и трансверзалната (попречна) јакост на композитот се, исто така, диктирани од матрицата. За да бидат исполнети сите овие функции, атхезијата меѓу зајакнувачката фаза и матрицата треба да биде што поголема. Кршењето (фрактурите) кај композитниот материјал е резултат на комбинираното однесување на зајакнувачот, матрицата и интерфејсот меѓу нив.

10.6.4 Типови композити Types of composites

Композитите можат да бидат групирани во категории врз основа на природата и типот на матрицата. Методите на изработка на композитите, исто така, се различни во зависност од физичките и хемиските својства на матрицата и на зајакнувачот.

Композити со полимерна матрица Polymer Matrix Composites – PMCs

Најчесто применувани се композитите со полимерна матрица. Овие композити се состојат од полимер – термопластичен или термореактивен, зајакнат со влакна (природни, јаглеродни, стаклени, арамидни, борни и др.). Овие материјали може лесно да се обликуваат во различни форми и големини и поседуваат голема јакост, цврстина и отпорност на корозија. Причината за нивната широка примена најчесто е ниската цена, високата цврстина и едноставните техники за производство.

Композити со метална матрица Metal Matrix Composites – MMCs

Во композитите со метална матрица, матрицата т.е. континуираната фаза е метал. Матрици кои се користат во овие композити се алуминиум, магнезиум и титан. Типични влакнести зајакнувачи се јаглерод и силициум карбид. Овие материјали може да се користат на високи температури, а зајакнувачот може да ја подобри специфичната крутост, специфичната јакост, отпорноста на триење, коефициентот на топлинска спроводливост и димензионалната стабилност. Некои од предностите на овие материјали во споредба со композитите со полимерна матрица се тоа што можат да се применуваат на повисоки оперативни температури, нивната незапаливост и поголемата отпорност на деградација од органски флуиди. Композитите со метална матрица се многу поскапи од композитите со полимерна матрица, а според тоа, нивната употреба е ограничена. Супер легурите, како и легурите на алуминиум, магнезиум, титан и бакар, исто така, се користат како матрица. Зајакнувачот кај овие композити е застапен со 10 до 60 % вол., а може да биде во форма на честички, континуирани и дисконтинуирани влакна и сечкани влакна. Металите главно се зајакнуваат со соодветен зајакнувачки материјал со цел да одговорот на потребите на дизајнот. На пример, со додавање влакна, како што се силициум карбидните како зајакнувачи во металот може да се зголеми неговата еластична крутост и јакост, а да се намали големиот коефициент на термичка експанзија и термичката и електричната спроводливост (Thomason & Vlуг, 1997).

Композити со керамичка матрица Ceramic Matrix Composites – CMCs

Композитите со керамичка матрица користат глина, калциум или алуминосиликат како континуирана фаза, зајакната најчесто со силициум карбид. Предностите на композитите со керамичка матрица се тоа што имаат многу висока јакост, цврстина, високи граници на температурна апликативност, хемиска инертност и ниска густина.

Природно керамичките материјали се отпорни на висока температура, но имаат тенденција да пукаат и да станат кршливи. Кршливоста на керамиката е значително подобрена со развојот на новата генерација композити со керамичка матрица (CMCs) – честички, влакна, или вискерси од некој керамички материјал, кои се вградени во матрица на друга керамика. Во суштина, подобрувањето на својствата на создавање пукнатини и својствата на кршење на керамичките материјали е како резултат на интеракцијата меѓу пукнатината и дисперзираната, односно зајакнувачката фаза. Создавањето пукнатини нормално се случува во матрицата, додека ширењето на пукнатините е попречено од страна на дисперзираните честички или влакна во керамичката матрица.

Многу често и успешно се применуваат композити со керамички матрици зајакнати со влакна од силициум карбид. Овие композити имаат висока температурна толеранција, како и супер легурите, а притоа се одликуваат со ниска густина. Но кршливата природа на керамиката го прави тешко нивното производство. Обично, повеќето производствени техники за композити со керамичка матрица вклучуваат почетни материјали во прашкаста форма.

Постојат четири класи керамички матрици: стакло (лесно се фабрикува поради ниските температури на омекнување, а вклучува борсиликати и алуминосиликати), конвенционална керамика (силициум карбид, силициум нитрид, алуминиум оксид и циркониум оксид), цемент и бетонски јаглородни компоненти. Композитите со керамичка матрица може да бидат произведувани со користење топло пресување, топло изостатичко пресување и техники на течнофазно синтерување. Во однос на примената, глините зајакнати со SiC честички можат да се користат како делови за машинска обработка на тешки метални легури и слично (Chawla, 1985).

Композити јаглерод – јаглерод Carbon-carbon composites – CCMs

Еден од најсовремените и перспективни инженерски материјали се композитите врз основа на јаглородна матрица зајакната со јаглородни влакна, кои често се нарекуваат јаглерод-јаглерод композити. Овие материјали се релативно нови и скапи, и моментално не се користат широко. Овие композити се погодни за многу висока температура дури до 3315°C (6000°F) и се дваесет пати појаки и триесет пати полесни од графитните влакна. Исто така, една од нивните предности е тоа што високите јачини и модули при истегнување ги задржуваат и на температури поголеми и од 2000°C (3630°F). Покрај тоа, јаглерод-јаглерод композитите имаат ниски коефициенти на термичка експанзија и релативно висока топлинска спроводливост. Нивниот голем недостаток е склоноста кон

високотемпературна оксидација. Јаглерод-јаглерод композитите се користат во ракетните мотори, како во материјалите отпорни на триење во авионите и автомобилите со високи перформанси, за калапи за топло пресување, во компоненти за современите мотори, како аблативни штитови за возила и др. (Bailli&Bader, 1994).

Хибридни композити **Hybrid composites**

Релативно нова класа композитни материјали зајакнати со влакна се хибридни композити, кои се добиваат со користење на два или повеќе вида влакна во единечна матрица. Хибридни композити имаат подобри вкупни својства споредено со својствата на композитите зајакнати со еден тип влакна. За добивање хибридни композити може да се користат голем број комбинации на влакна и матрици, но во многу применувани системи јаглеродните и стаклените влакна се инкорпорирани во полимерна матрица. Јаглеродните влакна како засилувачки материјал имаат ниска густина, а висока јакост и крутост, но висока цена. Стаклените влакна се со многу пониска цена во споредба со јаглеродните влакна, но имаат многу послаби својства. Стакло-јаглерод хибридниот композит е појак и поживав, има повисока отпорност на удар, и може да се произведува по пониска цена отколку која било зајакната пластика само со јаглеродни или само со стаклени влакна.

Постојат различни начини на кои можат да бидат комбинирани два типа влакна и кои како таква комбинација ќе влијаат на вкупните својства на композитот. На пример, двата типа влакна можат да бидат усогласени и мешани едни со други, или ламинираните композити може да бидат конструирани од наизменични слоеви каде што секој слој содржи различен тип влакна и слично. Во принцип, скоро во сите хибридни композити својствата се анизотропни (Lee, 1990).

Хибридни композити се применуваат главно како структурни компоненти во транспортната индустрија, за спортска опрема, како ортопедски компоненти и др.

10.6.5 Споредба на композитите со конвенционалните материјали **Comparison of composites with conventional materials**

Инженерот кој работи на технологијата на композитни материјали во текот на своите истражувања мора често да прави споредба на карактеристиките на композитите со конвенционалните метални легури или други конвенционални материјали. Една од најголемите разлики меѓу композитите и конвенционалните материјали, како што се алуминиумските и железните легури, е таа што композитите се типично *анизотропни материјали*. Својствата на композитните материјали се различни

во различни насоки на материјалот и може да варираат во широк интервал на вредности. Кај композитите е отворена можноста технологот да состави материјал кој ќе одговара на потребите за соодветна крутост и јакост за одредена намена. Имено, одредени карактеристики на композитот може да се менуваат во зависност од потребите и условите на експлоатација. За разлика од композитите, конвенционалните материјали се изотропни и тие имаат идентични својства (на пример, крутост и јакост) во сите насоки (Thomason, 2002).

Делот од волуменот на композитот зафатен со влакната го дефинира волуменскиот удел на влакната (fiber volume fraction) V_f додека делот од волуменот зафатен со матрицата – волуменски удел на матрицата (matrix volume fraction) V_m . Ако се претпостави дека композитот не содржи внатрешни празнини или пори, тогаш е задоволен условот, $V_f + V_m = 1$. Во тој случај, за познат волуменски удел на влакна, јакоста и крутоста на композитот се пресметуваат од едноставни релации, според правилото на смеси (rule of mixture):

$$E_c = E_f V_f + (1-V_f) E_m$$


$$F_c = V_f F_f + (1-V_f) F_m$$

каде што:

- E_c ; E_f ; E_m – крутост на композитот, влакното и матрицата во насока на влакното,
- F_c ; F_f ; F_m – јакост на композитот, влакното и матрицата во насока на влакното.

При споредба на композитните материјали со конвенционалните метални легури треба да бидат земени предвид многу други фактори. Иако специфичната јакост и крутост се многу важни фактори, композитите нудат и други предности. На пример, отпорот од замор на материјалот (fatigue resistance) и „damping“ – карактеристиките кај композитите се далеку подобри од оние на металите. Отпорот на корозија на композитните материјали овозможува нивно долготрајно користење во средини, во коишто металите имаат кус век поради корозијата. Композитите можат да содржат помалку компонентни делови и да бидат поевтини и по сигурни од металните структури. Од друга страна, пак, композитните материјали имаат и некои свои недостатоци во споредба со металите. Механичките карактеристики на композитните материјали врз основа на полимерна матрица опаѓаат драстично на високи температури, или во случаи на долготрајна изложеност на влага, масла, горива или други јаглени хидрати.

Производните процеси за композитните материјали не се толку добро развиени како што се оние за металите и нивните легури. Во одре-



дени случаи многу поскапо е да се произведе структура од композит, отколку еквивалентна метална структура. Меѓутоа, и покрај тоа што се смета дека високата цена на чинење за добивање одредени видови композити ќе го намали нивното присуство во одредени структури, сепак, нивното учество во секојдневните градби и истражувања е сè поприсутно.

10.6.6 Прашања **Questions**


1. Што е композитен материјал?
2. Која е улогата на структурните елементи во композитниот материјал?
3. Кои се предностите и недостатоците на композитните материјали, во споредба со конвенционалните инженерски материјали?
4. Која е основната класификација на композитните материјали според геометријата на зајакнувачот?
5. Какви типови композитни материјали постојат во зависност од типот на матрицата?

10.6.7 Прашања/Одговори **Questions/Answers**

1. Што е композитен материјал?
Зборот композит (Composite) дословно значи „направен од неколку дела“. Композитен материјал е систем составен од две или повеќе компоненти со различен состав, од кои едната се нарекува матрица или основен материјал (полимер, керамика или метал), во која се додава другата компонента т.е. зајакнувачот (vlakna, нано-цевки, плочки, сферични честички итн.) со цел постигнување на неопходната комбинација на својства (цврстина, густина, крутост, тврдина, топлинска и електрична спроводливост).
2. Кои се предностите и недостатоците на композитните материјали, во споредба со конвенционалните инженерски материјали?
Главните предности на композитните материјали, во споредба со конкурентните и конвенционални инженерски материјали, се следниве: мала тежина, висока специфична јакост и цврстина, добри својства при замор, отпорност на корозија, електрична изолација, звучна и топлинска изолација, лесни за дизајнирање комплексни форми, лесно одржување. Се разбира, постојат, исто така, и одредени недостатоци, како што се, на пример, ниската температурна толеранција и високата цена.

10.6.8 Литература **References**

- Andersons J, Joffe R, Hojo M, Ochiai S (2002) Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods. *Compos Sci Technol* 62(1):131-145.
- Baillie CA, Bader MG (1994) Strength studies of single carbon fibres in model composite fragmentation tests. *Composites* 25(6):401-406
- Baley C (2002) Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A* 33(7): 939-948.

- 
- Callister WD (2001) Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons, New York.
- Chawla KK (1985) Composite materials science and engineering. Springer-Verlag, New York.
- Eichhorn SJ, Young RJ (2003) Deformation micromechanics of natural cellulose fibre networks and composites. *Compos Sci Technol* 63(9): 1225-1230.
- Lamy B, Baley C (2000) Stiffness prediction of flax fibers-epoxy composite materials. *J Mater Sci Lett* 19(11): 979-980.
- Lee SM (1990) International encyclopedia of composites. Volume 2 VCH Publishers, New York pp 390-401.
- Piggott MR (1995) The effect of fibre waviness on the mechanical properties of unidirectional fibre composites: A review. *Compos Sci Technol* 53(2):201-205.
- Thomason JL, Vlugg MA (1997) The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene.4. Impact properties. *Composites* 28A:277-288.
- Thomason JL (2002) The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene.5. Injection moulded long and short fibre PP. *Composites* 33A: 1641- 1652.

10.7 ПОЛИМЕРНИ ЕКО-КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ POLYMER ECO – COMPOSITE MATERIALS

Винета Сребренкоска

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Гордана Богоева Гацева,

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

Димко Димески

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

10.7.1 *Вовед* *Introduction*

Во последната деценија развојот на нови композитни материјали, раководејќи се од критериумите на индустријата, техничко-економските и еколошките критериуми, сè повеќе е насочен кон добивање материјали со добри механички својства со мали трошоци, а притоа „eco-friendly“ – „пријателски“ кон околината. Наметнатите еколошки опасности од пренатрупувањето на пластичниот отпад и од намалувањето на природните ресурси, нафтата и сите сировини сврзани со натамошното производство на мономери итн., ја поттикнаа потребата од примена на природни материјали, особено оние од обновливите ресурси, во добивање композити, како и испитувањата на можноста за нивна повторна употреба.

Еко-композит е термин кој вообичаено се користи за опишување композитен материјал со еколошки предности во однос на конвенционалните. Според дефиницијата, еко-композитот содржи природни влакна како зајакнувач и природна полимерна матрица, но може да биде и комбинација од природни влакна и биоразградлива полимерна матрица. Со тоа, бројот на полимерните матрици кои можат да се употребат во еко-композитните формулации е значително проширен.

Првиот композитен материјал познат во историјата била глина зајакната со слама, за градење сидови направена во стариот Египет пред околу 3000 години, но со развојот на други потрајни материјали како металите, интересот за природните влакна опаднал. Меѓутоа, грижата за околината неодамна резултираше во обновување на интересот за природните материјали, така што рециклирањето и намалувањето на емисиите на CO₂ во атмосферата станаа значително поважни при воведувањето нови материјали и производи. Денес сè повеќе се зголемува притисокот

на производителите на материјали и крајни производи да го земаат предвид влијанието што го имаат нивните производи врз околината.

Овие барања го поттикнуваат интересот на многу индустрии да го насочат фокусот на својот развој кон композитите зајакнати со природни влакна. Денес, полимерните еко-композитни материјали претставуваат предмет на многу научно-истражувачки проекти, како и на многу комерцијални програми.

10.7.2 Природни влакна – зајакнувачи ***Natural fibers – reinforcements***

Во последната деценија, интересот за природните влакна како зајакнувачи за еко-композитните материјали е посебно зголемен како резултат, пред сè, на нивните добри механички својства и нискиот сооднос цена/перформанси. Од друга страна, од еколошки причини, зголемен е интересот за замена на традиционалните зајакнувачки материјали (неорганички полнила и влакна) со влакна од обновливи природни ресурси (Kim, 2004). Природните влакна претставуваат еколошки пријателска алтернатива за конвенционалните зајакнувачки влакна (стаклени, јаглородни, кевлар). Меѓу најважните природни влакна кои се користат како зајакнувачи во композитните материјали, што се должи на нивните поволни својства и достапност, се вбројуваат ленените, конопните, јутените, кенаф и сисал влакната. Предностите на природните влакна при примена та во композитни материјали (во однос на традиционалните) се: високата жилавост, ниската густина, добрата специфична јакост, малата абразивност кон процесната опрема, и секако биоразградливоста. Природните целулозни влакна се карактеризираат со ниска густина и со голема крутост и јакост, а нивните специфични својства се споредливи со специфичните својства на стаклените влакна (табела 10.7.1), (Lee et al., 2006). Поради тоа природните влакна наоѓаат голема примена во добивањето ентериерни делови за автомобилите каде што е посебно значајно намалувањето на масата. Во автомобилската индустрија главно се користеле дрвените влакна како полнила во композитот, меѓутоа тие се кратки и ја подобруваат само крутоста на композитот, но не и јакоста. Затоа, подоцна почнале да се применуваат подолгите природни целулозни влакна, како што се лен, коноп и сисал, од кои се добиваат покрупти композитни материјали со повисоки специфични модули кои по своите вредности се блиски до модулите на композитите со стаклени влакна – GRP (Glass Reinforced Plastics). Од тие причини, како и поради пониската цена на чинење, природните композитни материјали се наменети главно како замена за композитите зајакнати со стаклени влакна.

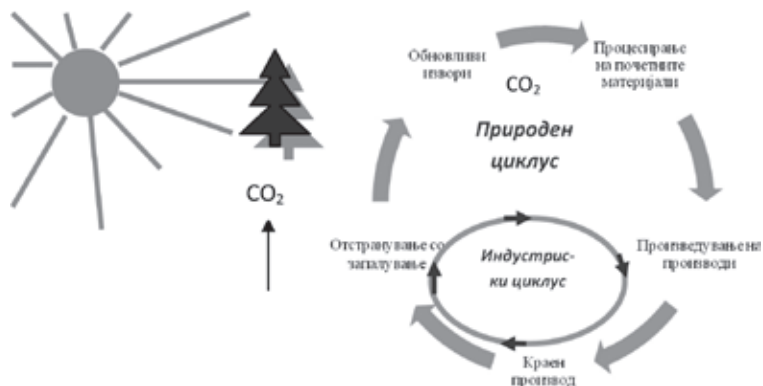
Табела 10.7.1. Карактеристики на природни влакна (споредени со некои синтетички)

Table 10.7.1. Features of natural fiber (compared to some synthetic), (Lee et al., 2006)

Вид на влакно	Густина, kg/m ³	Јакост на истегнување, МПа	Модул при истегнување, GPa	Издолжување до кинење, %	Апсорпција на влага, %
Синтетички влакна					
Стаклени – Е влакна	2,56	2000	76	2,6	0,1-0,4
Јаглородни	1,75	3400	230	3,4	0,04-0,1
Арамидни (Кевлар)	1,45	3000	130	2,3	0,3-0,8
Природни влакна					
Ленени	1,40	800-1500	60 – 80	1,2 – 1,6	7
Конопни	1,48	550-900	70	1,6	8
Јутени	1,46	400-800	10 – 30	1,8	12
Сисал	1,33	600-700	38	2 – 3	11
Памук	1,51	400	12	3 – 10	8 – 25
Кокосови	1,25	220	6	15 – 25	10

Во однос на здравствените ефекти, природните влакна не предизвикуваат иритации на кожата кај луѓето кои се вклучени во производството на композитите и нема сомневања дека предизвикуваат канцерогени заболувања.

Композитите со природни влакна можат термички да се рециклираат без да создадат притоа големи количества згура, за разлика од композитите со стаклени влакна кои предизвикуваат проблеми во печките за согорување. На слика 10.7.1 е прикажан индустрискиот и природниот ци-



Слика 10.7.1. Интеракција меѓу природниот и индустрискиот циклус на CO₂
Figure 10.7.1. Interaction between natural and industrial CO₂ cycle (Lee et al., 2003)

клус на производ од обновливи извори. Бидејќи CO_2 , кој се ослободува при согорувањето на материјалот по завршувањето на употребата, се искористува во процесот на фотосинтеза во текот на растењето на растенијата, вкупниот биланс на CO_2 е еднаков на нула.

Останатите предности на природните целулозни влакна се тоа што ги има во големи количества, изворите се обновливи, а нивното производство бара малку енергија и мали трошоци. Како резултат на шупливата и ќелијната природа, природните влакна се однесуваат како акустични и термички изолатори, а оттука и редуцираната масна густина (Lee et al., 2003).

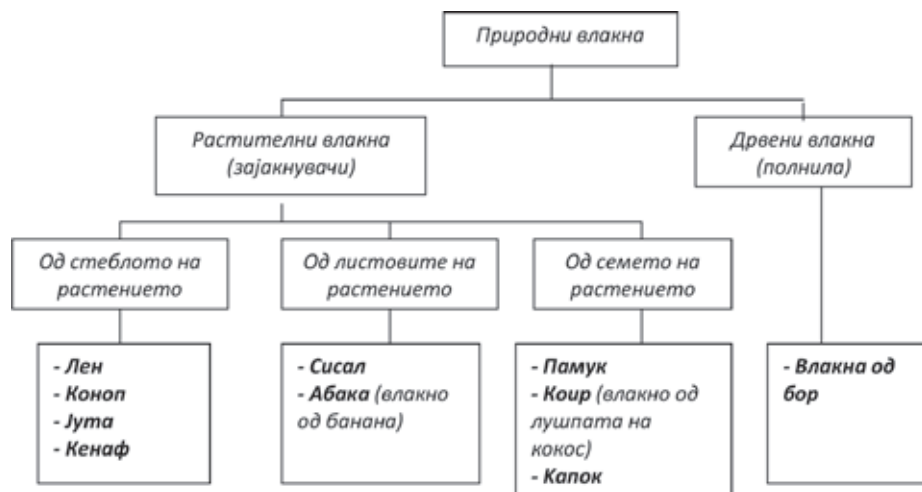
Еден од главните недостатоци на примената на природните влакна во композитите е ниската температура на процесирање (до 200°C), што го ограничува и изборот на полимерната матрица која може да се примени, но и високата апсорпција на влага може да доведе до бабрење на влакната и влошување на димензионалната стабилност на композитот. Во недостатоци може да се вброи и променливиот квалитет во зависност од временските услови, слабата отпорност на горење и нерегуларните должини.

10.7.2.1 Видови природни влакна, структура и својства *Types of natural fibers, structure and properties*

Природните влакна се состојат од долги влакнести ќелии чијшто основен градбен материјал е целулозата која претставува природен полимер со висока јакост и крутост. Кај повеќето растенија влакнестите ќелии се слепени заедно со лигнин во долги тенки влакна при што должината на влакната зависи од видот и должината на растението. Во зависност од делот на растението каде што се наоѓаат, природните влакна се поделени на влакна од стеблото, од листовите и од семето на растенијата (слика 10.7.2). За композити најчесто се применуваат влакна од стебло и од лист (Mishra et al., 2002; Lee et al., 2003).

Особините на природните влакна варираат во зависност од нивното потекло, но исто така, и од квалитетот и локацијата на плантажата, староста на растението и други фактори (Mishra et al., 2002). Механичките карактеристики на природните влакна зависат од индивидуалните конституенти, од фибрилната структура и од ламеларната матрица. За разбирање на механичките својства и преработливоста на влакната, потребно е познавање на количеството структурни конституенти на влакната, целулозата, хемицелулозата и лигнинот (Bos et al., 2004). Хемискиот состав и структурните параметри на некои природни влакна се прикажани во табела 7.2 (Serizawa, 2006; Sanadi, 2001). Својствата како густина, електрична отпорност, јачина и почетниот модул се во корелација со физичката и со хемиската структура на влакната (Li et al., 2003). Природните

влакна се комплексни во однос на хемискиот состав, тие се лигноцелулозни и се состојат од хеликсијално извртени целулозни микрофibriли во аморфната матрица на лигнин и на хемицелулоза. Механичките својства се определени, пред сè, од содржината на целулоза и од микрофibriларниот агол, како и од степенот на полимеризација на целулозата во влакната. Јунговиот модул на природните влакна се намалува со зголемување на дијаметарот. Високата содржина на целулоза и малиот микрофibriларен агол се пожелни за влакната, доколку тие се наменети за зајакнување на полимерните еко-композити.



Слика 10.7.2. Класификација на природните влакна кои може да се користат како зајакнувачи и полнила во полимерите
Figure 10.7.2. Classification of natural fibers that can be used as reinforcements and fillers in polymers (Lee et al., 2003)

Табела 10.7.2. Хемиски состав на природните влакна
Table 10.7.2. Chemical composition of natural fibers (Serizawa, 2006; Sanadi, 2001)

Вид на влакно	Целулоза %	Хеми-целулоза %	Лигнин %	Пепел %	Пектин %	Восок %	Влага %
Јута	61 – 71	13,6-20,4	12-13	/	0,2	0,5	12,6
Лен	71-78	18,6-20,6	2,2	2,3	2,2	1,7	10,0
Коноп	70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7	3,6	0,9	0,8	10,8
Кенаф	53-57	15-19	5,9-9,3	3,2	/	/	/
Сисал	67-78	10-14,2	8-11	/	10	2,0	11,0
Памук	82,7	5,7	/	/	/	0,6	/

Целулозата е природен полимер со висока јакост и жилавост по единица маса, и таа е конструкциски материјал со долги влакнести ќелии.

Селективното отстранување на нецелулозните компоненти ја претставува суштината на хемискиот третман на природните влакна. Хемичеселулозните и пектинските материји играат важна улога во интеграцијата на снопчето природно влакно, неговата јакост и јакоста на индивидуалната нитка, како и апсорпцијата на вода, бабрењето, еластичноста и јакоста во влажна состојба. Производството на индивидуални нитки без генерирање врски ќе создаде влакна со многу повисока јакост, која е многу корисна за примена во композитите.

10.7.3 Полимерни матрици за еко-композити ***Polymer matrices for eco-composites***

Бројот на полимерни матрици кои можат да се употребуваат во еко-композитните формулации е значително голем. Истражувањата на биоразградливите полимери сè уште се во развојна фаза, но нивната популарност секојдневно расте. Во моментот на пазарот има повеќе комерцијални биоразградливи полимери од различни производители. Високата цена на овие материјали е една од главните причини за нивната ограничена употреба и покрај уникатните физички и хемиски својства.

Скробот е најшироко употребуван природен полимер и нуди ограничена замена на нафтените пластики. Претставува полисахарид и може да се најде во бројни обновливи ресурси, како што се пченката, компирот, оризот. Скробот станува термопластичен при соодветна пластификација со вода или други пластификатори. Според тоа, формулациите на скрбот можат да се процесираат со кои било познати методи користени за процесирање на синтетичките полимери (екструзија, обликување со вбризгување, термоформирање и друго). Може да се користи како гранулат или како биоразградливо полнило (Williams et al., 2000). Главните недостатоци на овој материјал се поврзани со ниската ударна отпорност, високата сорпција на вода и слабите механички својства (слаба меѓуповршинска адхезија). Со цел некои од овие својства да бидат подобри, тој обично се меша со други термопластични полимери, на пример, со половинилалкохол или алифатски полиестри, посебно со поли-ε-капролактамот (PCL). Брзината на разградба на смесите зависи од составот и/или степенот на кристалинност. Механичките својства на скрбот како матрица значително се подобруваат кога е тој зајакнат со природни влакна (Avella et al., 2008; Mohanty et al., 2001).

Целулозата е втор природен полимер, и се разликува од другите полисахариди произведени од растенија. Нејзината молекулска верига е долга и содржи само една повторувачка единица – гликоза, која се наоѓа во целулозата во кристална состојба. Целулозните полимери комерцијално се произведуваат повеќе години наназад. Примената на целулозата како појдовен материјал може да биде проширена со хемиска мо-

дификација до метилцелулоза, хидроксипропил-метилцелулоза, хидроксипропил целулоза и карбоксиметил целулоза. Овие целулозни деривати во форма на филмови покажуваат јакост која може да се модифицира, тие се еластични и транспарентни, отпорни на масла. Развојот на целулозните полимери како матрици во био-композитите бара регулирање на соодветни својства: издолжувањето, еластичноста и ударната отпорност. Тоа се постигнува со користење различни еко-компатибилни пластификатори. Присуството на пластификаторот истовремено ја подобрува и еластичноста и отпорноста на целулозните полимери (Mohanty et al., 2001; Avella et al., 2008).

Полихидроксиалканоатите претставуваат биоразградливи полимери кои се добиваат со ферментација на шеќерите или липидите. Повеќе од сто различни мономери може меѓусебно да се комбинираат со цел да се добие материјал со соодветни својства. Полихидроксипропионатот (PHB), полихидроксивалератот (PHBV) и нивните кополимери се најчесто употребувани полимерни матрици во еко-композитите (Chawla, 1985). Интересот за овие полимери постојано расте заради нивната биоразградливост, а во исто време тие имаат многу слични механички и термички својства со полиолефините (PE; PP).

Полихидроксипропионатот (PHB) е висококристалиничен, но има висок степен на деградација пред самото топење, што резултира во многу крт материјал. Овие својства лесно може да се контролираат преку содржината на хидроксивалератот во нивните кополимери. Добиените кополимери се одликуваат со помала кристалинност, но со подобрена процесибилност, така што може да се преработуваат со обликување со вбризување, екструзија, дување, да се добива филм или влакно (Lee, 1990). Во зависност од содржината на хидроксивалератот, кополимерот може да биде крт или дури еластомерен продукт.

Полимлечната киселина (PLA) претставува биоразградлив полимер кој се карактеризира со транспарентност и отпорност на масло. PLA е полиестер синтетизиран од млечна киселина (LA), при што при поликондензацијата на LA главно се добиваат ниско-молекуларни полимери, кои потоа се третираат со „врзивни“ реагенси за да се добијат високи молекулски маси. Механичките својства на PLA се модифицираат со варијација на молекулската маса и степенот на кристалинност. Својствата на PLA можат да се модифицираат и со кополимеризација на LA со капролактон или гликолна киселина. PLA е термопласт кој може да се процесира со сите најчесто употребувани методи, па дури и формирање влакно. Механичките својства на PLA биле детално анализирани од аспект на неговата примена како биоматеријал во медицината, но неговата примена во еко-композитите сè уште е мала и е ограничена од високата

цена на чинење во однос на другите биоразградливи полимери (Dimzoski et al., 2008; Avella et al., 2008).

Поли-ε-капролактанот (PCL) е разградлив полимер и припаѓа на фамилијата на полиестри. Тој е хидрофобен, комерцијално достапен термoplastичен алифатски полиестер со добри механички својства. Се добива со полимеризација преку отворање на прстенот на ε-капролактанот. Разградливите синтетички полиестри, полигликолната киселина и PCL се подложни на хидролитичка деградација. Дури и кога се во високо-кристалинична форма, подвижноста на веригата овозможува пенетрирање на водните молекули (Lamy, Baley, 2000).

Полиестерските амиди, кои комерцијално можат да се најдат како ВАК 1095 или ВАК 2195, исто така, припаѓаат на групата биоразградливи полимерни матрици, а комерцијално се произведени од компанијата Bayer.

Полиитаконскиот естер, исто така, може да биде важен полимер бидејќи итаконската киселина може да се добие и со ферментација на различни јаглехидрати. Поли(циклохексил)итаконатот е посебно интересен, а неговите својства можат да се модифицираат со мешање со други термoplastични полимери (Lee, 1990).

Заедничка карактеристика на полиестрите е високореактивната естерска функционална група, која е важна во создавањето на интерфејсот меѓу полимерната матрица и природните влакна како зајакнувачи.

Друг полимер кој не е биоразградлив, а може да се употреби како матрица во еко-композитите е полипропиленот (PP). Тој е нафтен продукт и не може да се класифицира како биоразградлив, но лесно и евтино се рециклира. Исто така, PP може ефикасно да се модифицира со што се обезбедува добро поврзување со природните влакна (Avella et al., 2008; Lee, 1990).

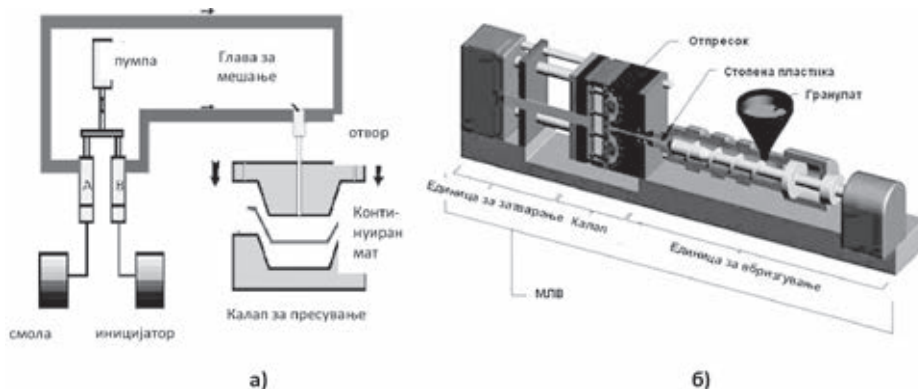
10.7.4 Технологии применувани за производство на полимерни композити и еко-композити ***Applied technologies for production of polymer composites and eco-composites***

Најчесто користени техники за добивање композити зајакнати со природни влакна се:

- Обликување со пренос на смолата (Resin Transfer Molding) – RTM
- Обликување со вбризгување под вакуум (Vacuum Injection Molding)
- Структурно реакционно обликување со вбризгување (Structural Reaction Injection Molding) – SRIM
- Обликување со вбризгување (Injection Molding)
- Обликување под притисок (Compression Molding)

Зајакнувачките влакна се применуваат во облик на: неткаени влакна, ткаенини, влакна во облик на мат (SMC – Sheet Moulding Compound –

ленти за пресување), дисперзирани во полимерна матрица во форма на густа маса – тесто за пресување (DMC – Dough Moulding Compound – прашкасти прес-маси). Исто така, влакната можат да бидат сечкани и да служат како зајакнувач во вискозна маса врз основа на термореактивна матрица, полнителите и други адитиви за компресивно и обликување со вбризгување (BMC – Bulk Moulding Compound – прес-маси), како хибридни матови – природно влакно/PP, а понекогаш и како еднонасочни (unidirectional – UD) зајакнувачки влакна (Lee, 1990).



Слика 10.7.3. а) Постапка пресување со пренос на смола – RTM,
 б) Машина за инјекционо пресување
 Figure 10.7.3. a) Procedure with resin transfer molding – RTM,
 b) Injection molding machine

10.7.5 Примена на еко /„зелени“ композити Application of eco / “green” composites

Зголемената глобална еколошка и социјална загриженост, високата брзина на исцрпување на нафтените ресурси, како и новите еколошки регулативи ги поттикнуваат истражувањата на нови композити и т.н. „зелени“ (green) материјали, кои се компатибилни со природата. Огромното производство и употребата на пластика во секој сегмент од нашето живеење го зголеми количеството на пластичен отпад до големи размери, што претставува сериозен еколошки проблеми со кој се соочуваме денес. Проблемот со депонирање на пластичниот отпад, како и строгите Европски критериуми за сè почиста и побезбедна животна средина во голема мера влијаеја на насочувањето на научните истражувања кон еко-композитите, кои ќе може лесно да се разградуваат или био-асимилираат (Chawla, 1985; Lee, 1990).

Постоечките технологии и машини за мешање, формирање и процесирање на овие композити нудат лесно и евтино производство, така што

пазарот на еко-композитите се чини перспективен и се очекува двојно поголем раст во блиска иднина (Williams et al., 2000). Германскиот институт за земјоделско инженерство од Потсдам неодамна презентираше технологија погодна за процесирање слама, лен и други стеблести влакна во композитни изолациски панели за топлинска и звучна изолација, панели за мебел и неткаени – мат форми за автомобилската индустрија. Капацитетот од 3 t/h на влезни сировини со ефикасност на искористување поголема од 30% обезбедува економско и профитабилно производство на природните влакна (Rowell, 1995). Индустријата Tірсо од Индија постави комерцијално производство на TIPWOOD® 50EX еко-пријателски конструкциски материјали, наменети за панели за врати, тремови, канцелариски прегради, подови во бродовите, мебел и други производи од вештачко дрво (Baillie et al., 2000). Американската компанија Phenix TM Bioscomposites LLC употребува пченична слама во своите BiofiberTM композити и лушпи од сончоглед во нивните Dakota Burl TM композити. Двата типа се наменети за производство на мебел (Rowell, 1995). Phenix TM Bioscomposites комерцијализирале потполно разградлив композит ENVIRON® врз база на соини остатоци и рециклирана хартија. Овој еко-композит може да се користи за мебел и за архитектонски, неструктурни намени.

Истражувачката група на проф. Челини од Универзитетот во Пиза, објави истражување на обликување со вбригување еко-композити врз база на пченка, влакна од портокал и поливинилалкохол како матрица (Eichhorn et al., 2003). Овие композити се одликуваат со незначителни промени на механичките својства, дури и при поголеми варијации во релативна влажност, како и при нивно целосно потопување во вода: композитите испитувани по едногодишно складирање при 50% релативна влажност на температура од 23°C имаат механички својства слични на оние, тукушто произведени.

Значајни истражувачки напори се вложени во развојот на еко-композити врз база на рециклиран полимер со природни влакна. Во моментот, најшироко фаворизиран е полипропиленот (PP) кој се користи во голем број рециклирачки еко-композити. Visteon со партнерот Technilin, разработиле свој лен/PP композит (R-Flax®) врз база на евтини влакна. Земајќи ја предвид високо оценетата спецификација на Мерцедес, која ги вклучува и барањата за критична безбедност, R-Flax® може да се користи за ентериери (панели за врати и сл.), каде што естетските квалитети би биле додадени за задоволување на барањата на потрошувачот.

На Eco-comp конференцијата во 2005 година проф. Нишино од Кобе Универзитетот во Јапонија, објави целосно целулозни композити («all – cellulose») во кои и зајакнувачот и матрицата се целулозни влакна (Hughes et al., 2000). Со оптимизација на условите на потопување на целулозните влакна во соодветните растворувачи, се обезбедува делумно

растворање на површината на влакната, а потоа со компресирано „сушење“ се врши нивно поврзување. Овие целулозни композити имаат одлични механички и термички својства (Hughes et al., 2000).

Основното функционирање на композитите како инженерски материјали е определено од нивните механички својства, како што се јачината и модулот при истегнување, јачината и модулот при свиткување, отпорноста на удар и други. Механичките својства на композитите зависат од повеќе фактори:

- својствата и особините на основните компоненти: матрица и зајакнувач,
- односот на масата и волуменот меѓу матрицата и зајакнувачот,
- ориентацијата на зајакнувачот и рамномерната распределба на зајакнувачките влакна во матрицата,
- видот на зајакнувачот, односно дали се тоа кратки влакна, сечкани или континуирани, или пак, некоја предформа (ткаенина, мат и слично),
- компатибилноста на полимерната матрица со зајакнувачот,
- врската меѓу зајакнувачот и матрицата во интерфејсот.

Бројни истражувања (Baillie et al., 1994; Piggott, 1995) покажале дека композитните материјали со епоксидна смола и полипропилен како матрици, а зајакнати со ленени и сисал влакна се карактеризираат со добри механички својства, блиски до својствата на композити зајакнати со стаклени влакна. Добрите механички својства на овие композити се резултат, пред сè, на добрите механички својства на влакната, што се должи на високиот процент на целулоза во нив.

Растителните влакна, како што се лен, коноп, сисал и кенаф се проценуваат како пријателски за околината и како исплатлива замена на стаклените влакна во инженерските композити. Автомобилската индустрија прави големи напори секоја компонента што ја вградува да ја биде рециклирачка (Piggott, 1995). Во последно време се прават истражувања за вградување термопласти зајакнати со природни влакна, со цел да се заштеди на маса, трошоци, а истовремено да се обрне внимание на влијанието на околината. Во автомобилската индустрија композитите зајакнати со природни влакна главно се користат за внатрешните делови. Така, „Ауди“ произведе украсни внатрешни плочи од полиуретан зајакнат со лен / сисал неткаен мат. „Форд“ пак, со постапката на обликување со вбризување произведе композити од РР со ленени влакна и ги вгради како прегради на ладилникот и штитници за моторот на „Форд фокус“. „Фиат“ произведува разни делови за седишта, рачки, шоферски табли и друго, исто така, со техниката на обликување со вбризување. Во последните години фокусот на истражувањата е сè повеќе насочен кон добивање полимерни еко-композити кои ќе можат да се користат и за надворешните делови на автомобилите. За такви надворешни компо-

ненти од особена важност е композитниот материјал да биде способен да ги издржи екстремните надворешни услови, како што е влагата (Thomason et al., 1997).

Од сите развојни програми очигледно е дека природните влакна имаат голем потенцијал за примена како зајакнувачи за пластичните материјали во автомобилската индустрија во светот (слика 7.4). Досега најприменувани се ленените влакна, иако се зголемува и примената на конопот.

Неколките студии за проценка на животниот циклус LCA (Life Cycle Assessment) направени за композитите зајакнати со природни влакна покажале дека предноста на природните во однос на стаклените влакна, главно е поврзана и со нивната мала тежина, а не само со нивното природно потекло. За полимерните еко-композитни материјали ќе биде неопходно во иднина, при евалуацијата на еко-перформансите да се идентификува и нивниот вистински „зелен“ карактер (Thomason, 2002).



Слика 7.4. Примена на полимерни еко – композити во автомобилска индустрија

Figure 7.4. Application of polymer eco – composites in the automotive industry

10.7.6 Прашања Questions

1. Што означува терминот еко-композит?
2. Кои се предностите при примена на природните влакна за добивање композити?
3. Какви типови на природни полимерни матрици постојат?
4. Кои техники се применуваат за производство на еко – композит?
5. Кои се предностите и недостатоците на еко-композитните материјали, во споредба со конвенционалните композити?

10.7.7 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Што означува терминот еко-композит?
Еко-композит е термин кој вообичаено се користи за опишување композитен материјал со еколошки предности во однос на конвенционалните. Според дефиницијата, еко-композитот содржи природни влакна како зајакнувач и природна полимерна матрица, но може да биде и комбинација од природни влакна и биоразградлива полимерна матрица.
2. Кои се предностите на природните влакна при примена во композити?
Во последната деценија, интересот за природните влакна како зајакнувачи за еко-композитните материјали е посебно зголемен како резултат, пред сè, на нивните добри механички својства и нискиот сооднос цена/перформанси. Од друга страна, од еколошки причини, зголемен е интересот за замена на традиционалните зајакнувачки материјали (неоргански полнила и влакна) со влакна од обновливи природни ресурси. Природните влакна претставуваат еколошки пријателска алтернатива за конвенционалните зајакнувачки влакна (стаклени, јаглородни, кевлар). Меѓу најважните природни влакна кои се користат како зајакнувачи во композитните материјали, што се должи на нивните поволни својства и достапност, се вбројуваат ленените, конопните, јутените, кенафот и сисал влакната. Предностите на природните влакна при примената во композитни материјали (во однос на традиционалните) се: високата жилавост, ниската густина, добрата специфична јакост, малата абразивност кон процесната опрема, и секако биоразградливоста.

10.7.8 Литература

References

- Andersons J, Joffe R, Hojo M, Ochiai S (2002) Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods. *Compos Sci Technol* 62(1):131-145.
- Avella M, Bogoeva-Gaceva G, Bužarovska A, Errico M E, Gentile G, Grozdanov A (2008) Poly(lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers. *J Appl Polym Sci* 108(6):3542–3551.
- Baillie CA, Bader MG (1994) Strength studies of single carbon fibres in model composite fragmentation tests. *Composites* 25(6):401-406.
- Baley C (2002) Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A* 33(7): 939-948.
- Bos HL, Molenveld K, Teunissen W, Van Wingerde AM, Van Delf DRV (2004) Compressive behaviour of unidirectional flax fiber reinforced composites. *J Mater Sci* 39:2159-2168.
- Bos H (2004) The Potential of Flax Fibres as Reinforcement for Composite Materials. Technische Universiteit Eindhoven Master thesis [http:// www. agrofibrecomposites. com/publications.htm](http://www.agrofibrecomposites.com/publications.htm). Посетено на 20.11.2010.
- Chawla KK (1985) *Composite materials science and engineering*. Springer-Verlag, New York.
- Dimzoski B, Bogoeva-Gaceva G, Gentile G, Avella M, Errico M E, Srebrenkoska V (2008) Preparation and characterization of poly(lactic acid)/rice hulls based biodegradable composites. *J Polym Eng* 28:369-384.
- Eichhorn SJ, Young RJ (2003) Deformation micromechanics of natural cellulose fibre networks and composites *Compos Sci Technol* 63(9):1225-1230.
- Hughes M, Sebe G, Hague J, Hill C, Spear M and Mott L (2000) An investigation into the effects of micro-compressive defects on interphase behaviour in hemp-epoxy composites using half-fringe photoelasticity. *Compos Interface* 7(1): 13-29.
- Kim HS, Yang HS, Kim HJ, Park HJ (2004) Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. *J Therm Anal Calorim* 76:395-404.
- Lamy B, Baley C (2000) Stiffness prediction of flax fibers-epoxy composite materials. *J Mater Sci Lett* 19(11):979-980.
- Lee SG, Wang S (2006) Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites: Part A* 37: 80-91.
- Lee SG, Choi SS, Park WH, Cho D. (2003) Characterization of surface modified flax fibers and their biocomposites with PHB. *Macromol Symp* 197(1):89-100.
- Lee SM (1990) *International encyclopedia of composites vol 2*. VCH Publishers, New York, pp 390-401.
- Li X, Panigrahi SA, Tabil LG, Crerar WJ (2004) Flax Fiber-reinforced Composites and the Effect of Chemical Treatments on their Properties. ASAE/CSAE Conference, Canada, September 24-25 2004. MB04-305
- Mishra S, Misra M, Tripathy SS, Nayak SK, Mohanty AK (2002) The influence of chemical surface modification on the performance of sisal-polyester biocomposites. *Polym Compos* 23(2):164-170.
- Mohanty A, Misra M and Drzal LT (2001) Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Compos Interface* 8:313-343.

- Piggott MR (1995) The effect of fibre waviness on the mechanical properties of uni-directional fibre composites: A review. *Compos Sci Technol* 53(2):201-205.
- Rowell RM (1995) Composite Materials from Agricultural Resources. Proceedings of a seminar. Copenhagen, Denmark, Denmark Academy of Technical Science: 27-41 May 1995.
- Sanadi AR, Hunt JF, Caulfield DF, Kovacsologyi G, Destree B (2001) High fiber-low matrix composites: kenaf fiber/polypropylene. In: Sixth international Conference on Woodfiber-Plastic composites, Madison, Wisconsin, 15-16 may 2001.
- Schuh TG. Renewable Materials for Automotive Applications. Daimler-Chrysler AG, Stuttgart. www.ienica.net/fibresseminar/schuh.pdf. Посетено на 15.02.2011.
- Serizawa S, Inoue K, Iji M (2006) Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products. *J App Polym Sci* 100: 618-624.
- Srebrenkoska V, Bogoeva Gaceva G, Avella M, Erico M E, Gentile G (2008) Recycling of polypropylene based eco composites. *Polym Int* 57:1252-1257.
- Srebrenkoska V, Bogoeva Gaceva G, Avella M, Erico M E, Gentile G (2009) Utilization of recycled polypropylene for production of eco-composites. *Polym Plast Technol Eng* 48:1113–1120.
- Thomason JL, Vlug MA (1997) The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropilen.4. Impact properties. *Composites* 28A:277-288.
- Thomason JL (2002) The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene.5. Injection moulded long and short fibre PP. *Composites* 33A: 1641- 1652.
- Tipco Industries Ltd, India. <http://www.tipco-India.com>. Посетено на 13.01.2011.
- Williams GI, Wool RP (2000) Composites from natural fibres and soy oil resins. *Appl Comp Mater* 7:421-432.

10.8 НАНОТЕХНОЛОГИЈА И НАНОМАТЕРИЈАЛИ NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS

Светлана Племиш

Универзитет Источно Сараево,
Технолошки факултет Зворник,
Босна и Херцеговина

Миладин Глигориќ

Универзитет Источно Сараево,
Технолошки факултет Зворник,
Босна и Херцеговина

Драган Тошковиќ

Универзитет Источно Сараево,
Технолошки факултет Зворник,
Босна и Херцеговина

10.8.1 Вовед *Introduction*

Во денешно време науката е многу заинтересирана за нискодимензионалните системи, со ред на големина изразена во нанометри, а кои во практиката покажуваат посебни карактеристики во различни области (електроника, оптоелектроника, високотемпературна суперспроводливост...). Потребата за минимизирање на големината наметнала неколку меѓусебно зависни и испреpletени барања на денешната цивилизација, најверојатно клучни за нејзиниот натамошен опстанок и одржлив развој, а кои пак, можат да се сведат на енергетски и еколошки.

Напредокот на цивилизацијата, каква што ја познаваме денес, следел експоненцијална функција по временска променлива, што потврдуваат и поминатите 100 години, чијшто временски удел е занемарлив наспроти вкупното временско постоење на човекот, но во истиот тој период може да се смести вкупниот напредок. Во меѓувреме, човекот откривал фундаменти често на наивен „детски“ начин, играјќи си поплатно со Њутновите камчиња или со зрнца во морето од вкупното знаење. Планетата Земја станала мала, а човекот непрекинато го доведува во опасност сопствениот опстанок на неа. Познавањето на науката на материјалите игра значајна улога во натамошниот напредок и опстанок на човештвото. Тоа може многу да помогне во одредувањето на следната декада, дефинирајќи ги правците на истражување во енергетиката и екологијата. Човековиот род, многу одамна ги користи енергетските ресурси на планетата Земја, но недостатокот на енергија сè повеќе се зголемува. Искористувањето на фосилните извори е релативно лесен или добар начин, но како непријатен придружен ефект е испуштањето на јаглеродниот диоксид во атмосферата, со каталитички последици на глобалното загре-

вање со создавање ефект на „стаклена градина“. Друг факт значаен за фосилните горива е тоа што нивните извори не се бесконечни, а тоа го доведува човековиот род во комплицирана политичко-економско-социолошка криза. Науката познава многу алтернативи на фосилни горива. Една од нив е електричната енергија која многу одамна ја користиме комерцијално, но начинот на складирање и чување на произведената електрична енергија сè уште претставува голем проблем*. Еден од механизмите на вакво складирање би бил суперпроводлив калем, но високотемпературните спроводни материјали сè уште не се со ниту добри механички својства, ниту пак, се научно егзактно објаснети. BCS теоријата (теорија на суперспроводливост, создадена од страна на авторите Бардин (Bardeen), Купер (Cooper) и Шриффер (Schrieffer) и поради тоа е наречена BCS) недоволно добро ја објаснува високотемпературната суперспроводливост, оставајќи ѝ на денешната наука простор за пронаоѓање на овој механизам. Кај поединечни суперспроводливи керамики е откриена слоевитата структура и една од претпоставките е дека на собна температура се случуваат одредени процеси „по слоеви“ кои доведуваат до појава на суперспроводливост (Pelemiš, 2010). Вакви слоевити структури, со ред на големина од неколку (или неколку десетици) атомски слоеви даваат реално оправдување за натамошно изучување на слоевитите структури т.н. тенки филмови или слични структури со мали димензии. Теоретското изучување на однесувањето на електроните, шуплините, екситоните, фононите,.. треба да води кон натамошно разјаснување на феномените на високотемпературната суперспроводливост, а со тоа и кон давање насока за правење на суперспроводливи материјали.

10.8.2 Историја на нанотехнологијата ***History of nanotechnology***

Наголем дел од верзиите за потеклото на нанотехнологиите почнуваат со предавањето на професорот Ричард Фејман во 1959 година на Калифорнискиот институт за технологија со наслов „Има премногу простор на дното“ мислејќи на дното како синоним за атомската и молекулската скала. Фејман во својата лекција предал дел од своите видувања за процеси при кои би можело да се манипулира со индивидуалните атоми и молекули со помош на нови инструменти. Во текот на својата лекција тој, исто така, го нагласува влијанието на големината врз различни физички феномени. Тука тој сугерира дека на оваа скала силата на

* Загубите во електричните спроводници поради Џуловата топлина, покрај проблемите на складирање на електричната енергија, би ги решиле енергетските проблеми на човештвото!

гравитацијата би станала помалку важна за сметка на површинската тензија и Ван дер Валсовите сили кои би станале повлијателни, итн. Оваа брилијанта мисла не привлекла многу внимание до '80-тите години, кога основната идеја на оваа дефиниција биле истражувана подлабоко од страна на д-р Ерик Дрекслер, кој прв го промовирал технолошкото значење на различните нано феномени и уреди преку своите публикувани книги: „Машини на создавањето, ерата на нанотехнологија што доаѓа“ (1986) и „Наносистеми: Молекуларна машинерија, производство и сметање“ (1992). Дрекслер предвидел дисциплина на молекуларната нанотехнологија која би им овозможила на производителите да изработат производи од дното кон врвот со помош на прецизна молекуларна контрола. Со помош на оваа технологија, би било можно молекулите да се стават на специфично место, со што процесите на производство ќе бидат чисти, ефикасни и високо продуктивни. Се верувало дека овие системи на дизајнирање и составување може да бидат многу попродуктивни од модерните производни техники кои користат манипулатори на микроскали (со микро димензии) за производство на уреди. Иако Фејмановата визија доведе до неколку процеси на нано составување, се предвидува дека масовната примена на молекуларната нанотехнологија, во нејзиниот полн капацитет, веројатно е оддалечена уште неколку децении од нас (Morrow et al., 2007).

10.8.3 Дефиниција за нанотехнологија **Definition of nanotechnology**

Еден од проблемите со кој се соочува нанотехнологијата е конфузијата и несогласувањето меѓу стручњациите во врска со нејзината дефиниција. Нанотехнологија е израз кој се користи за дефинирање на производите, процесите и својствата на нано/микро скали (преку нано/микро димензии) кои се добиени со конвергенција на физичките, хемиските и биолошките науки.

Националната иницијатива за нанотехнологија (NNI) ја дефинира нанотехнологијата како истражување и развој на атомско, молекуларно и надмолекуларно ниво во опсег од под $100\mu\text{m}$ ($\sim 0,1 - 100 \mu\text{m}$) со цел креирање структура, уреди и системи кои имаат нови функционални својства. Во овој опсег, научниците можат да манипулираат со атомите и на тој начин би се создавале појаки, посветли (полесни) и ефикасни материјали („наноматеријали“) со специфични својства. Покрај бројните предности што ги овозможува овој опсег на минијатуризација (во однос на нивните конвенционални „големи“ еквиваленти), ефектите на квантната физика овозможуваат нови својства на наноматеријалите. На пример, новите својства кои ги добиваат наноматеријалите можат квалитетно да се согледаат почнувајќи од анализата на полупроводниците кои

се во масовна употреба. Во согласност со квантниот закон, ако нивоата на енергија во рамките на атомската структура се раздвојат на мали количества енергија, може да се третираат како да не биле воопшто раздвоени никакви количества енергија. Овој опис добро функционира кај кристалните полупроводници со голем број атоми и физички димензии кои се многу поголеми од 10 nm. Меѓутоа, за структурите со нано димензии, нивоата на енергија се раздвојуваат со помош на доволно енергија така што додавањето или одземањето на еден атом или електрон од кристалот ќе ја промени енергијата на електромагнетниот непропустлив опсег (bandgap). Кога кристалот на полупроводникот има одвоена состојба, тој може да се дефинира како квантна точка (Q-точка) и тогаш тој добива корисни и интересни својства. Исто така, според квантната механика се дефинира дека само два електрона можат да постојат на кое било енергетско ниво. Како резултат на тоа, електроните во кој било кристал прво почнуваат да ги пополнуваат најниските енергетски нивоа и продолжуваат да ги пополнуваат нивоата со повисока енергија сè додека не се пополнат сите енергетски нивоа. Екситрон е термин кој се користи за да се опише парот електрон-шуплина до којшто доаѓа кога електронот го напушта валентниот опсег и влегува во пропустлив опсег. Екситоните имаат природна физичка сепарација меѓу електрон и шуплина која се разликува од супстанција до супстанција. Оваа просечна разлика се нарекува екситрон Bohr радиус. Во кристал на голем спроводник, екситрон радиусот е мал во споредба со кристалот, а екситронот слободно талка во кристалот. Во Q-точката, екситронот Bohr радиус е во ред на физичка големина на точка или помал, така што екситронот останува затворен во точка. Овој друг збир на состојби се нарекува квантна затвореност, што претставува синоним за постоење одвоени, а не непрекинати нивоа на енергија. По дефиниција Q – точките се во состојба на квантна затвореност.

Некои стручњаци сметаат дека дефиницијата за нанотехнологија (NNI) е премногу крута, а наместо неа, ја нагласуваат контната скала од наноскала до микроскала. Тие сметаат дека дефиницијата (NNI) исклучува бројни уреди и материјали со микрометарски димензии, скала која многу нано научници ја вклучуваат во дефиницијата за нано технологијата.

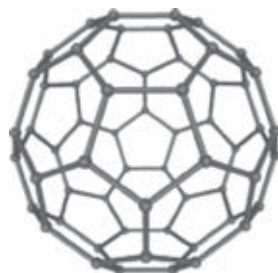
Овој проблем постои бидејќи нанотехнологијата претставува збир на технологии, од кои секоја може да има различни карактеристики и различна примена. Освен тоа, ограничувањето на големините на помалку од 100 μm е ретко од суштинска важност за некоја фармацевтска куќа од гледна точка на формулирање или ефикасност, бидејќи саканото или идеалното својство (на пример, подобрена био – расположливост, намалена токсичност, намалување на дозата, подобра растворливост) може да се постигне во опсег на димензии поголеми од 100 μm .

Поради ова потребно е да се ревидира ограничувањето на големините кои ги наведува NNI и кои ги имаат усвоено некои други тела, посебно во наномедицината. На сличен начин, дефицитарната дефиниција за нанотехнологија од канцеларијата за патенти и трговски марки (Patent and Trademark Office, PTO), која во основа е иста како NNI, доведе до неправилен прелиминарен систем на класификација, особено во поглед на наномедицината и изумите поврзани за био нанотехнологијата (Morrow et al., 2007).

За да биде уште поголема оваа конфузија, стручњаците истакнуваат дека нанотехнологијата не е нова технологија. На пример, честички на јаглеродот на наноскала (со нано димензии) („high-tech саѓи наночестички“) се користат како зајакнувачки адитив кај гумите повеќе од 100 години. Така и протеинските вакцини спаѓаат под NNI-овата дефиниција за нанотехнологија. Всушност, скалата на многу биолошки структури е слична на компонентите кои се вклучени во нанотехнологијата. На пример, пептидите по големина се слични на Q – точките (~ 10 nm), а некои вируси се со иста големина како наночестичките за достава на медикаменти (~ 100 nm). Поради тоа, молекуларната медицина и биотехнологијата можат да се сметат за нанотехнологија.

Поадекватна и попрактична дефиниција за нанотехнологија, која не е ограничена со големината, предложиле Вава и колегите:

„Дизајн, карактеризација, производството и примената на структура, уреди и системи преку контролирана манипулација на големината и обликот на нанометриска скала (атомска, молекулска и макромолекулска скала) со кои се произведуваат структури, уреди и системи со најмалку една нова/супериорна карактеристика или својство“.



Слика 10.8.1. Јаглероден алотроп „Букминстерфулерен“ C_{60}
Figure 10.8.1. Carbon allotropes “Bukminsterfuleren” C_{60}

Букминстерфулерен C_{60} (слика 10.8.1) е една од помалку сложените алотропски модификации на јаглеродот од семејството на фулерените.

Фулерените се семејство молекули кои се еден од главните предмети на истражување во нанотехнологијата (Wikipedia – Nanotechnology, 2011).

Иако дефиницијата е произволна, индустријата и владите јасно почнуваат да го воочуваат огромниот потенцијал на нанотехнологијата. Процесот на конвертирање на основните истражувања во нанотехнологијата и наномедицината во комерцијално одржливи производи е тежок и долг, но како резултат на нивните потенцијали, владите од целиот свет издвојуваат милијарди долари, евра и јени за истражување. Националната фондација за науки од САД предвидува дека до 2015 год. светскиот пазар на производи и услуги поврзани со нанотехнологијата ќе достигнат до 1 трилион американски долари и оваа индустрија ќе стане една од индустриите која најбргу доживува раст во историјата. Според едно неодамнешно истражување, владите, корпорациите и инвеститорите во 2005 год. имаат потрошено 10 милијарди американски долари на истражување и развој во нанотехнологијата на светско ниво. Нанотехнологијата е дел од производите во вредност од 30 милијарди американски долари. Овој извештај предвидува дека до 2014 година, 15% од вкупното производство во светот можат да ја вклучат нанотехнологијата. Иако нанотехнологијата се карактеризира како посебна нова технологија, како што се микроскопија со сонда за скенирање и нанолитографија, еден нов извештај на Lux Research го отфрла ова мислење дека нанотехнологијата е посебна индустрија или сектор и го презентира мислењето дека таа е збир на алати (на пример, микроскопија со скенирачка сонда) и процеси (на пример, нанолитографијата) за манипулирање со материјата која може да се примени речиси за сите произведени производи. Исто така, се негира постоењето на „нанотехнолошки пазар“ сам по себе. Наместо тоа, потребно е да се фокусираме на тоа како се експлоатира нанотехнологијата во различни индустрии, од сировини до полупроизводи и производи. Веруваме дека најголем број од производите поврзани со нанотехнологија, кои се развиени во оваа деценија, ќе останат на постојниот пазар или во основаните сектори и нема да бидат продадени како нанопроизводи.

10.8.3.1 Четири главни фази во развојот на нанотехнологијата Four main stages of progress in nanotechnology

Михаил Роко, еден од архитектите на националната иницијатива за нанотехнологија во САД, предложил четири фази на технички напредок во нанотехнологијата за време на Индустриската револуција, кои имаат свои паралели (Wikipedia – Nanotechnology, 2011):

1. Пасивни наноструктури – наноделови и наноцевки кои обезбедуваат дополнителна моќ, електрична и топлинска спроводливост, отпорност, хидрофилни/хидрофобни и/или други својства кои се појавуваат од нивната структура мерена на нано скала.

2. Активни наноуреди – тоа се наноструктури кои ја менуваат состојбата со цел трансформација на енергија, информации и/или да изведуваат корисни функции. Постои одредена дебата околу тоа дали врвните интегрирани кола на некој начин спаѓаат во оваа група со оглед на тоа што тие функционираат и покрај својствата што се јавуваат на наноскала, а не благодарение на нив. Покрај тоа, се развива и аргументот дека тие не се квалификуваат како „нови“ својства на наноскала, иако самите уреди се меѓу еден и стотина нанометри.
3. Комплексни наномашини – составување различни наноуреди во наносистем со цел да се извршат сложени функции. Постои тврдење дека Zettl машините спаѓаат во оваа група, додека други тврдат дека современите микропроцесори, исто така, одговараат.
4. Систем составен од наносистеми / Продуктивни наносистеми – тие се сложени наносистеми кои произведуваат атомски прецизни делови за други наносистеми, не со неопходна појава на нови нанодимензионални својства, туку со одлично сфатени основи на производство. Поради атомската природа на материјата и можноста за експоненцијален раст, оваа фаза во развојот на нанотехнологијата се смета како основа на следната индустриската револуција.
5. Инфо/ био/ наноконвергенција – со оглед на тоа дека секој жив организам е составен од атоми и информации, Роко го додал петтиот чекор, кој претставува конвергенција на три револуционерни технологии (Wikipedia – Nanotechnology, 2011).

10.8.4 Тековни истражувања **Current research**

Функционален пристап – Functional approaches:

Функционалните пристапи бараат развој на компоненти кои ќе ја имаат бараната функционалност, независно од тоа како ќе бидат направени.

- Молекуларната електроника сака да развие молекули со корисни електронски својства. Тие може да се користат како едно-молекулски компоненти во наноелектронските уреди. Еден пример е „rotaxane“.
- Синтетичките хемиски методи, исто така, може да се користат за изработка на синтетички молекуларни мотори во т.н. „наноавтомобили“.

Биомиметички пристапи – Biomimetics approaches:

- Биониката или биомимикријата тежнее да ги примени биолошките методи и системи пронајдени во природата за проучување и дизајн на инженерски системи и модерна технологија. Од проучуваните системи еден пример е биоминерализацијата.
- Бионанотехнологијата претставува примена на биомолекули во нанотехнологијата.

10.8.5 Примена на наноматеријалите *Application of nanomaterials*

Познавањето на карактеристиките на наноструктурите не ја ограничува нивната примена само за објаснување на потенцијалниот механизам на суперспроводливост, туку и за многу поширока примена во областа на наноелектрониката, наномедицината, наномеханиката... Нискодимензионалните структури во наноелектрониката комерцијално се присутни во областите на енергетиката (тенки филмови во соларните ќелии, горивните ќелии...), телекомуникацијата, компјутерската технологија (тенок филм транзистор – TFT, Si-аморфни и поликристални тенки филмови, меморија ...), магнетната технологија (наноманетни уреди, HDD медиуми), сензорската технологија (биосензори и хибридни сензори) или како заштитен слој во хибридни автомобили. Во подрачјето на наномедицината, наноматеријалите почнуваат да имаат главна улога во многу области: нанодимензионални системи за внесување лекови во организмот, синтетизирани биомедицински наноматеријали, наноматеријали во терапевтската и регенеративната медицина, дијагностички наноматеријали... (Pelemiš, 2010). Нанотехнологијата добива сè поголемо значење во испитувањето и изучувањето на биолошките системи, индивидуалните биомолекули. Се работи на конструкција на биолошки наноструктури, уреди и системи за дијагностика и терапија, ткивно инженерство и регенеративна медицина, како и на производството на неинвазивни *in vivo* наноалати за проучување на патолошките процеси. Од особена важност е внесувањето лекови бидејќи со употреба на наноматеријалите се постигнува побрза апсорпција, како и контрола на дозата. Флуоросцентниот резонантен енергетски трансфер (FRET) меѓу донорските и акцепторските клетки овозможува квалитетни податоци за растојанието и квантитативни информации за кинетиката и промените во растојанието.

Во наредните години се очекува развој на наномедицината во многу области:

- создавање и користење нови наноматеријали и наноструктури,
- биолошки наноструктури (вештачки производи за истражување и разбирање на биолошките системи),
- аналитички методи и инструменти за проучување на поединечните биомолекули,
- уреди и наносензори за рана дијагноза на болести и патогености,
- идентификација на нови биолошки цели, рецептори, дијагноза и третман,
- конструкција на мултифункционални биолошки наноструктури, уреди и системи за дијагностицирање и комбинација за терапија и внесување лекови,

- нанотехнологија за ткивно инженерство и регенеративна медицина,
- производство на неинвазивни наноалати за набљудување и проучување патолошки процеси,
- стимулативно – чувствителни наноалати.....

Нанотехнологијата е отворена и во постојана потрага по нови методи и нови можности за користење на наноструктурите во сите потенцијално употребливи гранки (Pelemiš, 2010).

10.8.5.1 Наномедицина *Nanomedicine*

Што е наномедицина?

Наномедицината се дефинира како „мониторинг, поправка, изградба и контрола на човековите биолошките системи на молекуларно ниво, со користење произведени наноуреди и наноструктури“. Поради тоа, наномедицината усвојува концепти за манипулација и спојување на нано скала за примена на клиничко ниво во медицинската наука. Во поширока смисла, наномедицината е примена на технологијата на нано скала во медицинската пракса. Се користи за дијагностицирање, превенција и лекување болести и за стекнување знаења за комплексните механизми кои се во основата на болеста. Иако нанотехнологијата е основана дисциплина, комерцијалната наномедицина (со својот широк опсег на идеи, хипотези, концепти и неразвиени клинички уреди) сè уште е во почетен стадиум.

На пример, постојат многу наноуреди (на пример, Q-точки, дендримери), кои се широко распространети и застапени во продажбата и кои треба да го пронајдат своето место во широкиот спектар на клинички уреди. Ова е последица на исклучително комплексните и големи барања за клинички проби од страна на прехранбената и медицинската администрација FDA и може да поминат години додека производот го помине долгиот пат од концепт во лабораторија до комерцијално одржлив медицински производ за потрошувачите.

Во моментот, наномедицината вклучува откривање честички, системи за испорака на лекови, емулзии и носачи за испорака на вакцини и нанопроизведени биоматеријали со необични својства на јакост, цврстина, намалено триење и зголемена биокompatibilност. Егзотичните концепти (како што се наномашини кои би можеле да се движат низ телото, решавање проблеми и поправка на мали кардиоваскуларни и лезии во мозокот) се задачи на кои треба да се работи во иднина.

10.8.5.2 Молекуларна нанотехнологија: долгорочно гледиште *Molecular nanotechnology: a long-term view*

Молекуларната нанотехнологија, или молекуларно производство, ги објаснува наносистемите (nanoscale machines) кои работат на молекуларни димензии. Молекуларната нанотехнологија е поврзана со молекуларен асемблер (molecular assembler), машина која го произведува посакуваниот дизајн или дизајнира атом по атом користејќи ги принципите на механосинтезата (mechanosynthesis). Производството во контекст на продуктивни наносистеми, не е поврзано и треба да биде одделено од конвенционалните технологии кои се користат за производство на наноматеријали, на пример, јаглеродни наноцевки и наночестички (Wikipedia – Nanotechnology, 2011).

Во времето кога поимот нанотехнологија бил популаризиран од страна на Ерик Дрекслер (кој не бил запознат со фактот дека Норио Танигучи веќе го користел), тој поим се однесувал на идни производствени технологии базирани на молекуларни машински системи. Добивката е дека биолошката аналогија на традиционалните машини на молекуларно ниво покажа дека можат да постојат молекуларни машини, од безбројните примери кои се наоѓаат во биологијата се знае дека комплексни и софистицирани биолошки машини можат да се произведат.

Научниците се надеваат дека развојот на настаните во нанотехнологијата ќе овозможат нивна изградба на поинаков начин, можеби користејќи ги биомиметричките принципи. Сепак, Дрекслер и другите истражувачи предложиле напредна нанотехнологија, иако на почетокот имплементирана од биомиметриката, во крајна линија би можела да се базира на принципите на механичкото инженерство, имено, технологија на производство врз основа на механичката функционалност на овие компоненти (запчаници, лежишта, мотори и конструктивни елементи) што ќе овозможи позиционо препознавање за атомска спецификација кое може да се програмира. Физичките принципи и инженерската изведба се анализирани во Декслеровата книга „Наносистеми“. Општо земено, многу е тешко да се состават уреди на атомско ниво, бидејќи при тоа мора да се позиционираат индивидуалните атоми според другите атоми со слична големина и внатрешно триење.

10.8.6 Наноматеријали и нанотехнологии во животната средина **Nanomaterials and nanotechnology in the environment**

Развојот и брзото ширење на нанотехнологијата предизвикува загриженост во врска со потенцијалните негативни ефекти и последици по човековата околина и здравје од овие материјали низ светот. Поради малата големина на наночестичката, голем дел од атомите кои ја сочину-

ваат се изложени на надворешниот дел на честиците и се слободни да учествуваат во многу хемиски процеси. Иако ова е еден од нивните најдрагоцените атрибути, тоа би можело да доведе до негативни последици кои би резултирале со нивно воведување во човековата околина.

Испитувањата кај луѓето покажале дека таложението на наночестиците на белите дробови се зголемува со намалување на големината на честиците, а токсичноста на инхалираните нерастворливи наноматеријали се зголемува со смалување на големината на честиците и зголемување на површината на честиците.

Иако се верува дека емисијата на произведените наноаеросоли на работното место се ниски, значењето на овие наоди не може да се проценат без натамошни информации за тоа како влијаат големината, хемијата и структурата на честицата на токсичноста. Методите за контрола на изложеноста на нано структурните честици кои се пренесуваат со воздухот не се вкупно карактеризирани при мали пречници на честиците. Varlow и колегите обезбедиле докази дека јаглеродните црни наночестици (саѓи) можат да предизвикаат алвеоларната епителна ќелијска линија од тип II (a type II alveolar epithelial cell line) да ослободи проинфламаторни посредници предизвикувајќи миграција на макрофагот, брзо регрутирање инфламаторни ќелии на местото на таложението на честиците, како и дополнително отстранување на честиците од страна на фагоцитните ќелии (пр. макрофага и неутрофил). Овие размислувања укажуваат на тоа дека одредени класи на наночестици може да бидат одговорни за деструктивни инфламаторни процеси во белите дробови (Morrow et al., 2007).

Уште една сериозна грижа е трансформацијата на својствата преку кои поминуваат произведените наноматеријали и како тоа може да влијае на нивната интеракција со биолошките системи. На пример, чист јаглерод се користи како графит во врвот на моливите, но кога распореден е на друг начин, овој јаглерод станува дијамант. Фулерените и наночевките кои се примери за други пермутации на јаглеродот, се атрактивни кандидати за многубројните апликации: компјутери со високи перформанси, фотоволтаици, испорака на лекови и др. Меѓутоа, поради овие својства и димензии тие се, исто така, опасни кога се наоѓаат во опкружувањето. Освен тоа, со различни методи на производство може да се произведат многу различни производи со различно количество нечистотија. Овие разлики може да објаснат зошто фулерените во некои контексти се однесуваат како антиоксиданси, а во други како моќни оксиданси, кои можат да навлезат во мозокот и да ги оштетат ќелиските мембрани.

10.8.7 Заклучок Conclusion

Од своите најрани денови нанотехнологијата е промовирана со ентузијазам, а моменталните прогнози за иднината се полни со оптимистички предвидувања. Без сомневање, потенцијалното влијание на наномедицината врз општеството ќе биде повеќекратно. Нанотехнологијата ветува трансформација на нашата индустрија што ќе има значајно влијание на здравството и нашиот долгорочен квалитет на живот. Иако наноуредите сè уште се во доменот на научната фантастика, како што се нанороботите кои се способни да вршат интерни тераписки функции *in vivo*, растечки технолошки достигнувања во бројните научни дисциплини и понатаму ќе бидат предлагани, оценувани, патентирани и комерцијализирани. Претстои напредок во давањето нанотерапија, минијатуризација на аналитички алат, подобрување на меморијата и пресметковните способности и развој во комуникацијата. Патот на напредокот во нанотехнологијата ќе премине нови граници во разбирањето и практикувањето на медицината. Крајната цел е сеопфатен мониторинг, поправка и подобрување на сите човечки биолошки системи. Во моментот има голема дебата за иднината на нанотехнологијата. Нанотехнологијата има потенцијал да создаде нови материјали и уреди со широк спектар на апликации, како на пример, во медицината, електрониката и производството на енергија. Од друга страна, нанотехнологијата покренува голем број прашања, што обично се случува скоро секогаш со воведувањето на една нова технологија. Едно од тие прашања кое создава голема загриженост се однесува на токсичноста на секоја наночестица и нејзиното влијание врз човекот и животната средина.

Во иднина нанотехнологијата во голема мера ќе влијае на медицината, но се поставува прашањето: дали нанотехнологијата ќе биде навистина технологија која нарушува и која ќе го промени текот на цивилизацијата? Нанотехнологијата е присутна во производство на опрема, а и многу научни достигнувања во последните 50 години во областа на медицината, комуникацијата, транспортот и производството укажуваат на пораст во нејзината примена, но сепак, има примери кои го покажуваат и спротивното. На пример, воздушниот сообраќај не е значително променет од 1960-тите, ниту пак градежништвото, автомобилската индустрија, технологијата за храна, спорт и рекреација.

10.8.8 Прашања Questions


1. Колкаво е значењето на нанотехнологијата во современото општество?
2. Каков е напредокот на нанотехнологијата од година во година?
3. Дали се очекуваат значајни резултати во истражувањата од областа на нанотехнологијата?
4. Каков е развојот на нанотехнологијата во нашата средина?
5. Опиши ги позитивните и негативните влијанија од нанотехнологијата?
6. Дали е можна соодветна заштита од штетните влијанија предизвикани од нанотехнологијата?

10.8.9 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Колкаво е значењето на нанотехнологијата во современото општество?
Нанотехнологијата зазема сè поголемо значење во сите области на науката и технологијата, а со тоа и во секојдневниот живот.
2. Каков е напредокот на нанотехнологијата од година во година?
Напредокот е сè поголем и поголем и сè повеќе се вложува во истражувања во оваа област.
3. Дали се очекуваат значајни резултати во истражувањата од областа на нанотехнологијата?
Многу значајни резултати се веќе постигнати, а се очекуваат сè подобри и позначајни резултати.

10.8.10 Литература References

- Binnig G, Rohrer H (1986) Scanning tunneling microscopy. *IBM J Res Dev* 30(4):355-369.
- Bowman D, Hodge G (2006) Nanotechnology: Mapping the Wild Regulatory Frontier. *Futures* 38 (9): 1060–1073.
- Cavalcanti A, Shirinzadeh B, Freitas RA Jr, Kretly LC (2007) Medical Nanorobot Architecture Based on Nanobioelectronics. *Recent Patents on Nanotechnology* 1(1):1–10.
- Das S, Gates AJ, Abdu HA, Rose GS, Picconatto CA, Ellenbogen JC (2007) Designs for Ultra-Tiny, Special-Purpose Nanoelectronic Circuits. *IEEE T Circuits and Syst I* 54 (11): 2528–2540.
- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E (1985) C60: Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (6042):162–163.
- Morrow J K, Bawa R, Wei C (2007) Recent Advances in Basic and Clinical Nanomedicine. *Med Clin N Am* 91(5):805-843.



Pelemiš S (2010) Optičke osobine nanokristalnih dielektričnih film-struktura. Doktorska disertacija, 2010, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.

Wikipedia (2010) Nanotechnology.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>. Посетено на 12.03.2010.

10.9 СОВРЕМЕНИ ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИЈАЛИ ВО ВОДОРОДНАТА ЕКОНОМИЈА

MODERN ELECTRODE MATERIALS IN HYDROGEN ECONOMY

Перица Пауновиќ

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

10.9.1 Водородна економија

Hydrogen economy

Концептот на „водородната економија“ опфаќа затворен круг на производство на водород (со помош на обновливи извори на енергија, најчесто соларна), складирање во метал-хидридни батерии, транспорт до индустриските и до енергетските центри, конверзија во електрична енергија во горивни ќелии (слика 10.9.1).

Концептот на „водородна економија“ е воведен во почетокот на седумдесеттите години на минатиот век од Џон О’Мара Бокрис, најмаркантно име во современата електрохемија (Bockris, 1972). Оваа идеја била силно поддржана од страна на водечките научници на електрохемиската научна јавност, со што почнува интензивна активност на полето на научно-техничкото афирмирање на водородот и водородната енергија како главна алтернатива на постојниот енергетски систем, базиран на фосилни горива. Главна цел на водородната економија е создавање алтернативен глобален енергетски систем, базиран на водород. Водородот треба да се добива од достапните обновливи извори на енергија и да се конвертира во електрична енергија во т.н. горивни ќелии, а понатаму да се користи наместо фосилните горива во транспортот, електрификацијата, во станбените, индустриските и во други сектори. Денес, најголеми достигнувања на примената на водородната енергија се постигнати на полето на автомобилската индустрија, каде што поголемиот број комерцијални производители на автомобили ги имаат адаптирано некои свои класични модели целосно на водороден погон. Исто така, во многу земји (главно високоразвиените) дел од градскиот сообраќај е ориентиран на водороден погон, а во тек е и интензивна изградба на водородна инфраструктура – пумпни станици, пандан на бензинските пумпи.

Во последните неколку децении, развојот на водородната економија иницира развој на многу научни области и мобилизира голем дел од светската научна заедница. Водородната економија е дел од:

- 1) електрохемијата или од нејзиното потесно подрачје електрокатализата (испитување на водородната електродна реакција);
- 2) науката за материјали – производство на напредни електродни материјали за развивање/оксидација на водород;

- 3) науката за полимери – развој на полимерни мембрани како цврсти електролити во водородните електролизатори/горивните ќелии;
- 4) машинството (дизајн на соодветни водородни електролизатори/горивни ќелии итн.



Слика 10.9.1. Круг на водородната економија
Figure 10.9.1. Hydrogen economy cycle



Слика 10.9.2. Затворен циклус на експлоатација на водородот во водородната економија
Figure 10.9.2 Closed-loop hydrogen exploitation in hydrogen economy

Од неодамна, едни од најатрактивните научни области се и нанотехнологиите и наноматеријалите. Многу од овие истражувачки активности се насочени кон водородната економија – развој на нанотехнологиите за производство на нанодимензионирани електродни материјали за развивање/оксидација на водород, со користење јаглеродни наноцевчиња како носачи на катализаторите, итн. (Lee, 2006; Paunović, 2007).

Како гориво, водородот има многу предности во споредба со фосилните горива, како што се:

- чисто гориво со висока калорична вредност. Електрохемиски добиениот водород не содржи никакви примеси (100% H_2), а при согорување на еден мол H_2 се ослободува многу повеќе енергија отколку при согорување на простите јаглеводороди – конституенти на природниот гас;
- конверзија во енергија на различни начини: преобразба во топлотна енергија со помош на согорување, електрохемиска конверзија во електрична енергија во горивни ќелии, или пак, преобразба во хемиска енергија во соединенија – хидриди (најчесто метални хидриди), кои претставуваат моќни батерии;

- конверзија во електрична енергија во горивни ќелии со висока ефикасност (50÷60%). За споредба, ефикасноста на преобразбата во електрична енергија во термоелектраните, во најдобар случај не може да надмине 20%;
- можност за складирање и транспорт во сите три агрегатни состојби. Може да биде во гасна состојба, да се компримира, или пак, да се складира неговата енергија во метални или во други хидриди кои се во цврста состојба. Во овие форми може да се транспортира до корисниците на најразлични начини;
- затворен круг на негово експлоатирање (слика 10.9.2). Како суровина за добивање водород се користи водата од природата, која е најдостапна и најевтина од сите други можни суровини. Како резултат на електролитското разложување на водата се добива водород, кој се користи како гориво, и кислород кој оди во околината, или пак, може да се складира за различни намени. Од друга страна, производ на електрохемиското согорување (па и на термичкото) на водородот со кислородот е повторно вода, која се враќа во природата. Значи, суровината при производство на водород – водата е продукт во следниот процес на конверзија во електрична струја во горивните ќелии. Производите од разложувањето на водата – водород и кислород, се влезни суровини кај конверзијата во електрична енергија во горивните ќелии. Ова укажува дека водородната економија (примената на водород како енергенс и неговата конверзија во електрична енергија) има затворен круг на експлоатација, односно обновливост на главниот енергенс – водородот;
- еколошки издржан енергенс. За разлика од циклусот на експлоатација на фосилните горива, кој не беше затворен и поради тоа последните шеесетина години настана значително нарушување и загадување на животната средина (озонски дупки, климатски промени, глобално затоплување, фотохемиски смог, кисели дождови и сл.), циклусот на експлоатирање на водородот во водородната економија е затворен и притоа суровините и продуктите се обновуваат. Видовме дека водата, водородот и кислородот се јавуваат како суровини и продукти, кои се губат и се јавуваат циклично во целиот круг. Значи нема загадување на животната средина. Со исцрпувањето на фосилните горива и со воведување на водородната економија како масовен енергетски систем, се очекува да почне подобрување на денешната, значително влошена, еколошка слика на Земјата.

Основните процеси врз кои се базира водородната економија се електрохемиски: електрохемиско разложување на водата кое се одвива во т.н. водородни електролизатори и електрохемиско согорување на водородот (конверзија во електрична енергија) во т.н. горивни ќелии. Кај двата

процеса, реакциите што се одвиваат врз електродите се исти, но во спротивна насока. Така, во водородните електролизатори имаме две основни реакции: развивање водород (реакција на редукција) и развивање кислород (реакција на оксидација), додека во горивните ќелии ги имаме обратните реакции – оксидација на водородот и редукција на кислородот.

Од суштинска важност за ефикасно функционирање на водородната економија е овие електродни реакции да се одвиваат со извонредно голема брзина при минимална потрошувачка на потребната енергија за разложување на водата (кај водородните електролизатори), односно при максимална трансформација во електрична енергија (кај горивните ќелии). Главна улога за задоволување на овие критериуми имаат електродите врз кои се одвиваат електродните реакции. Имено, овие електродни реакции претставуваат хетерогени реакции проследени со адсорпција/десорпција на реакциските учесници врз/од електродната површина. Така, брзината на вкупната електродна реакција е лимитирана со брзината на адсорпциско-десорпциските парцијални реакции кои зависат, пред сè, од природата на електродниот материјал. Испитувањата на брзината на водородната електродна реакција (ВЕР) врз различни електродни материјали (Kita, 1977) покажале големи разлики на брзините. На пример, ВЕР се одвива 10^{10} пати побрзо врз платинска електрода, отколку врз живина или оловна електрода. Значи, електродниот материјал не е само место врз кое се одвиваат електродните реакции, туку тие претставуваат активни учесници во нив и од нивната природа во најголема мера зависи и брзината на нивното одвивање.

Колку е поголема брзината на електродната реакција врз одреден електроден материјал, толку е поголема густината на струјата, односно поголема е каталитичката активност. Тоа значи помала потребна енергија (пренапон) за одвивање на процесот, односно помала потрошувачка на енергија и на крај поекономичен процес на производство на водород / конверзија во електрична енергија.

Изборот на електродните материјали не е лесна задача, бидејќи тие треба да задоволат неколку критериуми: технички и економски. Материјалите треба да имаат висока каталитичка активност и хемиска стабилност. Вакви материјали се благородните метали, пред сè, платината. Но од друга страна, таа е скапа и се коси со вториот критериум. Неблагородните метали, како на пример, никелот или кобалтот, се поевтини, но покажуваат послаба активност од Pt и послаба хемиска стабилност и во кисели и во базни електролити. Во кисели електролити се раствораат, а во базни се пасивизираат.

Во натамошниот текст ќе говориме за електродните материјали што се користат во водородната економија и за начините за подобрување на нивната електрокаталитичка активност.

10.9.2 Електролитичка активност на материјалите *Electrocatalytic activity of the materials*

Главна улога на електродните материјали е да ја зголемат брзината на електродната реакција (развивање водород/кислород при електролиза на вода или оксидација на водородот и редукција на кислородот во горивните ќелии). Брзината на една електрохемиска реакција е дефинирана како количество на разменети електрони во единица време, што претставува јачина на електричната струја I (ампери, А) што минува низ електродата. Брзината на електродната реакција што се одвива врз електрода со дефинирана геометриска површина претставува специфична големина на струјата, наречена густина на струјата i (ампери по геометриска површина, $A \cdot cm^{-2}$). Таа може да се изрази со следнава равенка:

$$i = j \cdot S \cdot m$$

каде што j е специфична густина на струјата (ампери по реална електродна површина на електродата, $A \cdot cm^{-2}$), S е специфична површина на електродниот материјал (реална површина по единица маса, $cm^2 \cdot g^{-1}$) и m е количество на нанесен катализатор врз електродата (грамови по геометриска површина на електродата, $g \cdot cm^{-2}$). Електрокаталитичката активност на електродниот материјал е артикулирана од производот $j \cdot s$. Специфичната густина на струјата j , претставува способност на електродниот материјал да оддава електрони на реакциските јони, да ги атсорбира разелектризираните јони врз електродната површина и да ги десорбира гасните продукти од површината. Таа е внатрешно својство на електродниот материјал, наречено внатрешна каталитичка активност. Поголема специфична површина значи поголема достапна површина за атсорбираните честички, што условува поголема брзина на електродната реакција.

Главна цел на електрокатализата и науката за материјали е да се забрза електродната реакција преку добивање електродни материјали со зголемена внатрешна каталитичка активност (j) и специфична површина (s), при исто количество електроден материјал (константна вредност на m).

Зголемувањето на внатрешна каталитичка активност на електродниот материјал има хемиска природа (хемиски пристап) и подобрувањето на каталитичката активност се нарекува внатрешен ефект. Мешањето метали од десната страна на преодната серија од Периодниот систем (добри индивидуални катализатори – хипер d-елементи) со метали од левата страна (слаби катализатори – хипо d-елементи), може да ја подобри, дури и да ја надмине електрокаталитичката активност на најдобрите индивидуални катализатори (Jakšić, 1987). Така, развивањето водород

врз т.н. хипо-хипер d-електрокатализатори, може да се одвива на пренапони блиски на нулата (реверзибилен водороден електроден потенцијал) во широк интервал на густини на струјата.

Од друга страна, зголемувањето на реалната површина на електродниот материјал има физичка природа (физички пристап) и подобрувањето на каталитичката активност се нарекува површински ефект. Современиот развој на науката за материјалите овозможува добивање материјали во нанометарски димензии, со што се добиваат многу големи реални површини на електродните материјали, над $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Така, нанотехнологиите претставуваат непроценлива алатка на модерната електрокатализа и на водородната економија.

10.9.3 Улога на носечките материјали ***The role of the support materials***

Современите електродни материјали кои се користат во водородната економија се состојат од метална каталитичка фаза (или смеса на метали) нанесена врз друг материјал, наречен носач на катализаторот.

Видовме дека највисока активност покажуваат материјалите со помали димензии на честичките од кои се составени, па денес современите електродни материјали претставуваат нано димензиониран материјали. За да ја постигнат најповолната енергетска состојба, нано димензионираните метални честички имаат тенденција да агломерираат, односно да формираат покрупни честички. Истовремено, и дисперзијата на честичките и/или агломератите не е рамномерна. Агломерањето ги нарушува површинските карактеристики и го намалува искористувањето на металната (каталитичка) фаза. Поради тоа, нанодимензионираната метална фаза не може да се користи како електроден материјал индивидуално, туку мора да се нанесе врз друг нанодимензиониран материјал (носач) со високо развиена површина.

Според тоа, главна улога на носачот на електрокатализаторите е да обезбеди рамномерна дисперзија на нанодимензионираните честички на каталитичкиот материјал врз целата површина и да ја спречи нивната агломерација. За да се обезбеди ова, носечкиот материјал треба да поседува супериорни површински карактеристики. Но ова не е единственото барање што треба да го задоволи носечкиот материјал. Тој треба да поседува уште неколку карактеристики со што ќе се овозможи максимална активност на каталитичката фаза.

Беше спомнато дека за време на одвивањето на една електродна реакција (на пр., редукција на H^+), се одвива континуирана размена на електрони меѓу електродата и јоните. Тоа значи дека носечкиот материјал треба да има висока електрична спроводливост, за да може да обезбеди континуирано снабдување на јоните со електрони. Ова е уште

позначајно поради тоа што во електродниот материјал, уделот на носечкиот материјал наспроти каталитичката фаза изнесува 4÷5:1, па всушност, носечкиот материјал е оној кој во најголема мера треба да обезбеди електрони за разелектризирање на јоните-реактанти.

За да се обезбеди долготрајна стабилност на електродите, носечкиот материјал треба да поседува висока хемиска и механичка стабилност. Ова е особено важно кај анодните процеси при кои се одвива оксидација (развивање кислород при електролиза на вода или оксидација на водород кај горивните ќелии). Носечкиот материјал треба да биде инертен кон овие процеси.

Меѓутоа, носечкиот материјал би требало да биде „неинертен“ кон металната каталитичка фаза. Интеракцијата меѓу металната фаза и носечкиот материјал ги подобрува каталитичките својства на металната каталитичка фаза преку т.н. силна метал-носач интеракција (англ. strong metal-support interaction (SMSI)). Во случај носечкиот материјал да содржи и хипо d-компонента (метал или негово соединение, на пр., Ti или TiO₂), SMSI се постигнува преку хипо-хипер d-интеракција. Во случај на јаглероден носечки материјал, SMSI се постигнува со помош на кислородни функционални групи кои ги фиксираат металните честички и го спречуваат нивниот раст (агломирање), ја подобруваат нивната дисперзија низ целата површина на електродниот материјал и ја подобруваат електронската густина на каталитичките центри. Тие се важни, не само за подобрување на активноста, туку и за изборот на соодветна постапка за нанесување (калемење) на металната фаза од нејзини соединенија (прекурсори) врз носечкиот материјал. На пример, апсорпцијата и десорпцијата на платинскиот метален прекурсор врз носечкиот материјал многу зависат од киселите/базните својства на супстратот (носечкиот материјал) врз кој се нанесуваат и од pH вредноста на металниот прекурсор во растворот (Arico, 2003).

Најупотребуван носечки материјал за електроди наменети за електролиза на вода/горивни ќелии е активениот јаглен, наречен Vulcan XC-72, благодарение на неговите поволни физички и хемиски својства, високиот степен на подреденост и високата електрична спроводливост. Електричната спроводливост од $4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ обезбедува непречен проток на електрони кон јоните-реактанти. Специфичната површина од $250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ и поволните површински карактеристики обезбедуваат висока и рамномерна дисперзираност на металната фаза, како и спречување на агломирањето на нано димензионираните метални честички.

Единствените и супериорни својства на јаглеродните нано цевчиња како електроспроводливост, механичка стабилност, порозност, димензии на пори и др., ги прават многу атрактивни за нивна примена како носечки материјал за електроди во водородната економија (Lee, 2006)

Нивната електрична спроводливост изнесува $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, додека специфичната површина е во рангот од 200–900 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Исто така, големината на порите е поповолна во однос на Vulcan XC-72, бидејќи немаат пори помали од 2 nm, што спречува заробување на честичките од металниот катализатор и подобар одвод на гасните продукти. Исто така, повисокиот степен на графитизација (среденост на структурата блиска до онаа на графитот) овозможува повисока корозивна отпорност.

Во поново време, нестехиометриските титанови оксиди познати како Мањели фази (со комерцијално име Ебонекс), се наметнуваат како потенцијален носечки материјал, особено за електроди наменети за кислородната реакција, односно развивање кислород при електролиза на вода, односно редукација на кислород во горивните ќелии (Slavcheva, 2005). Тие се карактеризираат со извонредна хемиска и механичка стабилност, како и висока електрична спроводливост. Од друга страна, тие претставуваат хипо d-соединенија кои ја подобруваат каталитичката активност на нанесената метална каталитичка фаза преку хипо-хипер d-интеракција.

10.9.4 Неплатински електродни материјали (студија на случај) Non – platinum electrode materials (case study)

Во практиката, најмасовно користен електроден материјал за развивање водород претставува нанодимензионирана платина, нанесена врз Vulcan XC-72. Меѓутоа, комерцијалната примена на платината е ограничена од две основни причини: високата цена и ограничените природни ресурси. Скоро 50% од цената на модерните водородни електролизатори и горивни ќелии отпаѓаат на мембранскиот електроден склоп (електроди и цврст електролит – полимерна мембрана), во кој пак, цената на платината е повеќе од 70%. Според некои анализи (Lee, 2006), се предвидува дека ресурсите на платината се доволни за задоволување на само 20% од потребите за транспорт. Каде се останатите 80%? Каде се потребите од затоплување, осветлување, потребите на индустријата? Кои се патиштата за надминување на овој проблем?

Постојат два основни пристапа за надминување на овој проблем: *i*) користење неплатински смеси со активност блиска на платината (хипо-хипер d-електрокаталитички материјали и *ii*) користење посупериорни носечки материјали од традиционалните активни јаглени, како на пример, јаглородните наноцевчиња.

Во ова поглавје ќе биде наведен пример за патот на добивање неплатински електродни материјали за развивање водород со каталитичка активност што ја надминува онаа на платината. Електрокатализаторите се подготвени по пат на сол-гел постапка, користејќи органо-метални прекурсори за добивање на каталитичката метална фаза. Како референтен

материјал е земен катализатор со платина, нанесена врз Vulcan XC-72 по истата постапка. Електрокаталитичката активност за развивање водород е испитувана во алкален електролизатор (електролит 3,5 М КОН) со гас-дифузиони електроди и Hg/HgO референтна електрода. Како референтен параметар за споредба на електрокаталитичката активност е земен пренапонот при густина на струјата од $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Помал пренапон значи поголема активност. Во табелата 10.9.1 се наведени резултатите од испитувањата на електрокаталитичката активност за секоја фаза од модифицирањето на неплатинските електродни материјали.

Табела 10.9.1. Електрокаталитичка активност за развивање водород на испитуваните неплатински електродни материјали
Table 10.9.1. Electrocatalytic activity for hydrogen development on studied non-platinum electrode materials

Проба бр.	Состав на електродниот материјал	$\eta_{60'}$ mV
0	10% Pt + Vulcan XC-72	220
1	10% Co + Vulcan XC-72	380
2	10% Ni + Vulcan XC-72	530
3	10% Co + 18% TiO ₂ + Vulcan XC-72	265
4	10% Co + 18% TiO ₂ + MWCNTs	235
5	10% Co + 18% TiO ₂ + MWCNTs(a)	215

Прва фаза – избор на неплатински катализатор

Согласно со изнесеното во поглавјето 9.3, логичен избор на неплатински катализатор би бил никелот, кој спаѓа во платинската група на метали, или пак, кобалтот, кој е веднаш до никелот во периодниот систем и има слични физички и хемиски својства, меѓу кои и внатрешната електрокаталитичка активност. Нанодимензиониран метален никел и кобалт од органометални соли се нанесени врз јаглероден носач – Vulcan XC-72. Меѓутоа, како што може да се види од табелата 10.9.1 (види проба 1 и 2), кобалтниот катализатор е многу поактивен, т.е. разликата во пренапоните при референтните услови е дури 150 mV. Ваквата разлика во вкупната активност се должи на површинскиот ефект во корист на кобалтот, знаејќи дека внатрешната каталитичка активност на Co и Ni е скоро еднаква. Имено, големината на кобалтните честички добиени при наведената синтеза изнесуваат под 2 nm, додека оние на никелот 15-20 nm. Колку се помали честичките на металната фаза, толку е поголема реалната површина на електродниот материјал, а со тоа и вкупната каталитичка активност. Затоа, во натамошните фази од испитувањата се прикажани резултатите од испитувањата на електрокатализаторите базирани на кобалт. Сепак, иако значително поактивен од никелниот катализатор,

активноста на кобалтниот катализатор е далеку од онаа на платинскиот (проба 0) за дури 160 mV. Натамошните фази од истражувањето претставуваат модификации кон подобрување на активноста на кобалтниот катализатор и приближување кон активноста на платинскиот катализатор.

Втора фаза – додавање хипо d-фаза TiO₂

Прв чекор во модифицирањето на неплатинскиот електрокатализатор е додавање TiO₂, односно формирање хипо-хипер d-систем од типот хипо-оксид – хипер-метал. Додадениот TiO₂ е во форма на анатас. Уникатноста на оваа кристална структура во подобрувањето на каталитичките својства во различни области на хетерогената хемиска катализа е потенцирана од повеќе автори (Tauster, 1978; Neophetides, 2005). TiO₂ во случајов има бифункционална улога – како носач на катализаторот (заедно со Vulcan XC-72) и како хипо d-компонента, која преку хипо-хипер d-интеракцијата придонесува за силна носач-метал интеракција (SMSI), односно синергетски ефект на електрокаталитичката активност за развивање водород. Како резултат на додавање TiO₂ во кобалтниот електрокатализатор, се постигнува намалување на пренапонот за развивање водород за дури 115 mV (види проба 1 и проба 3 во табела 10.9.1). Истражувањата покажаа дека подобрувањето на активноста се должи исклучиво на подобрување на внатрешната каталитичка активност преку хипо-хипер d-интеракцијата, бидејќи реалната активна површина кај катализаторите со и без TiO₂ е скоро еднаква. Сепак, споредено со референтниот платински катализатор, активноста е помала за 45 mV.

Трета фаза – замена на Vulcan XC-72 со јаглеродни наноцевчиња

Наредна фаза на модифицирање е замена на јаглеродниот носечки материјал Vulcan XC-72 со јаглеродни наноцевчиња. Споредувајќи ја морфологијата на хипо-хипер d-катализаторите нанесени врз двата типа јаглеродни носачи (проба 3 и 4, табела 10.9.1), може да се каже дека агрегатите кои се формираат врз јаглеродните наноцевчиња се нешто помали од оние врз Vulcan XC-72 и со повеќе празнини меѓу нив. Тоа придонесува за подобрена интер-честична порозност на катализаторот нанесен врз јаглеродните наноцевчиња. Од друга страна, знаејќи ја нивната геометрија – шупливи цилиндри наредени еден врз друг, тие поседуваат и транс-честична порозност, со што значително се олеснува одведувањето на гасниот продукт – водородот. Од друга страна, реалната површина на вака модифицираниот катализатор е двојно поголема од онаа на катализаторот нанесен врз Vulcan XC-72 (Paunović, 2007), додека пак, електричната спроводливост на јаглеродните наноцевчиња е поголема за неколку илјади пати (Lee, 2006). Во овој случај, пренапонот е намален за 30 mV во однос на претходната модификација, односно за 145 mV во од-

нос на појдовниот кобалтен катализатор. Разликата во пренапонот во однос на платинскиот катализатор, сега е само 15 mV.

Четврта фаза – активирање на јаглеродните наноцевчиња

Во наредната фаза на модификација, пред да се нанесат TiO_2 и Co, јаглеродните наноцевчиња се активираат во концентрирана азотна киселина. Притоа, се одвиваат неколку процеси кои поволно влијаат врз каталитичката активност. Прво, се отстранува најголемиот дел од аморфниот јаглен, со што се зголемува кристалноста на јаглеродните наноцевчиња, а со тоа се подобрува нивната електрична спроводливост и хемиската стабилност. Второ, доаѓа до отворање на краевите на наноцевчињата како и до нивно скратување, што придонесува за зголемување на нивната реална површина и за подобрување на транс-честичната и интер-честичната порозност. Трето, доаѓа до функционализирање на јаглеродните наноцевчиња со кислородни групи кои ја подобруваат дисперзијата на металната фаза и го спречуваат растот на нивните честички. Со тоа се зголемува реалната површина на металната фаза.

Пренапонот за развивање водород по ваквата модификација е намален за 20 mV во однос на претходната модификација, а дури 165 mV во однос на појдовниот кобалтен катализатор. Што е најважно, ваквиот катализатор покажува помал пренапон за развивање водород за 5 mV во однос на референтниот платински катализатор. Со ова е постигната целта да се добие неплатински електрокатализатор со активност блиска, па дури и подобра, од онаа на традиционалниот платински катализатор.

10.9.5 Прашања **Questions**

1. Што претставува водородната економија?
2. Која е суштината на физичкиот пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на металите?
3. Која е суштината на хемискиот пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на металите?
4. Каква улога има материјалот – носач на електрокатализаторот?
5. Наброј неколку материјали кои ги задоволуваат горните критериуми и се користат како носечки материјали.
6. Наброј ги начините на конверзија на водородот како гориво во енергија.
7. Преку кој параметар се изразува брзината на една електрохемиска реакција и напиши го равенството со кое се изразува таа.

10.9.6 Прашања/Одговори **Questions/Answers**

1. Што претставува водородната економија?
Водородната економија претставува затворен систем на производство на водород (со помош на обновлив извор на енергија, најчесто соларна), складирање во метал-хидридни батерии, транспорт до индустриските и до енергетските центри и конверзија во електрична енергија во т.н. горивни ќелии.
2. Која е суштината на физичкиот пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на металите?
Физичкиот пристап значи зголемување на активноста со помош на зголемување на реалната површина на металите, односно подобрување на површинската активност.
3. Која е суштината на хемискиот пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на металите?
Хемискиот пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на металите подразбира подобрување на внатрешната активност на металите со помош на зголемување на нивната електронска густина која се постигнува со мешање на други метали.

10.9.7 Литература **References**

- Arico AS, Antonucci V, Antonucci PL (2003) Metal-Support Interaction in Low-Temperature Fuel Cell
- Bockris J O'M (1972) A hydrogen economy. Science 176:1323.

- Electrocatalysts. In: Wieckowski A, Savinova E R, Vayenas C G, (ed) *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker Inc.
- Jakšić MM (1987) Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel valence-bond theory. *Int J Hydr Energy* 12:727-752.
- Kita H (1977) Electrocatalysis by d and sp metals. In: Bloom H, Gootman F (ed) *Electrochemistry: The Past Thirty and the Next Thirty Years*, Plenum Press, New York.
- Lee K, Zhang J, Wang H, Wilkinson D P (2006) Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber- supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *J Appl Electrchem* 36:507-522.
- Paunović P, Dimitrov AT, Popovski O, Slavkov D, Hadži Jordanov S (2007) Effect of carbon nanotubes support in improving the performance of mixed electrocatalysts for hydrogen evolution. *Maced J Chem Chem Eng*, 26:87–93.
- Paunović P, Popovski O, Dimitrov AT, Slavkov D, Lefterova E, Hadži Jordanov S (2007) Study of structural and electrochemical characteristics of Co-based hypo–hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution. *Electroch Acta* 52:4640-4648.
- Slavcheva E, Nikolova V, Petkova T, Lefterova E, Dragieva I, Vitanov T, Budevski E (2005) Electrocatalytic activity of Pt and PtCo deposited on Ebonex by BH reduction. *Electroch Acta* 50: 5444-5448.

ВТОР ДЕЛ PART TWO

10.10 ТРЕТМАН НА ОТПАД ВО ИНЖЕНЕРСТВО НА МАТЕРИЈАЛИ WASTE TREATMENT IN MATERIALS ENGINEERING

Винета Сребренкоска

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Емилија Фиданчевска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

10.10.1 Вовед **Introduction**

Во инженерството на материјали постојат важни критериуми кои мора да се земат предвид при развојот на еден производот. Некои од нив се од економска природа, кои до некој степен не се поврзани со научните принципи и инженерската пракса, но сепак, се многу значајни ако производот треба да биде конкурентен на комерцијалниот пазар. Други критериуми кои треба да бидат земени предвид се еколошки и општествени, односно критериуми поврзани со загадувањето, крајното отстранување на материјалите, рециклирањето, енергијата итн. Економијата на инженерството е многу важна за дизајнирањето на производот и производството. За да се намали цената на производот, инженерите за материјали мора да ги земат предвид дизајнот, примената на материјалите и процесите на производство. Други важни економски фактори вклучуваат: дополнителна корист, труд, осигурување, профит итн.

Еколошките и општествените влијанија од производството стануваат многу значајни инженерски теми, така што во индустријата за производство, еколошките прашања се во фокусот на вниманието. Во овој поглед, материјалниот животен циклус е многу важен. Овој циклус се состои од етапи на екстракција, синтеза/обработка, дизајнирање на производот/производството, примена и крајно отстранување. Материјалните, енергетските и еколошките интеракции/размени се важни фактори за ефикасно функционирање на циклусот на материјали. Земјата е затворен систем во кој неговите материјални и енергетски ресурси се ограничени до одреден степен. Затоа, во голем број индустрии се вклучени нови стратегии во процесите на дизајнирање, познати како еколошки дизајн

(Eco Design) или дизајн за животна средина. Целта на овие стратегии е: минимизирање на потрошувачката на енергија, минимизирање на потрошувачката на материјали, исклучување на опасните материји и супстанции и можност за рециклирање. Проблемите на животната средина вклучуваат загадување, лошо еколошко влијание и отстранување на отпадот. Со рециклирање на употребените производи и со примена на зелено дизајнирање може да се намалат некои од овие еколошки проблеми.

10.10.2 Контекст на животната средина ***Environmental context***

Интензивното влијание врз животната средина е поврзано со човековите активности и неограничената експлоатација на природните ресурси. Сликото тоа е прикажано на сликата 10.10.1. Примери за такви активности може да се најдат низ целокупниот животен циклус на производот, од екстракцијата на сировини, производството на производи и нивната употреба до крајното отстранување на отпадот. Примери за емисии генерирани при транспортот со камиони се јаглерод диоксидот (CO_2) и честички, што резултира во глобално затоплување и влошување на здравјето на луѓето. Како резултат на зголемената употреба на ресурси, на пример, нафтата, се намалуваат необновливите извори. Претходно наведените ефекти предизвикуваат климатски промени и зголемена смртност. Голем процент (околу 95%) од глобалната потрошувачка на нафта се припишува на транспортот, што е причина за еден од најголемите проблеми во животната средина, глобалното затоплување кое доведува до климатските промени. Во Светскиот извештај од 2004 година (Worldwatch Institute, 2004) посочени се можностите за промена на неodrжливата потрошувачка преку воведување мерки, како што се даноци, регулативи, барања за издржливост и персонална одговорност. Во извештајот е забележано следново: „Во долгата трка за задоволување на основните човекови потреби, за зачувување и подобрување на здравјето на луѓето и за поддршка на природниот свет, а со цел обезбедување одржлива животна средина, неопходно е да ја контролираме потрошувачката, а не потрошувачката да нè контролира нас.”

Во текот на последните децении сè повеќе се зголемува интересот за комплексноста на еколошките проблеми, а во фокусот на интересот се глобалните проблеми коишто резултираат со воведување нов концепт за одржлив развој. Овој концепт е воведен од страна на Светската Комисија за животна средина и развој (World Commission on Environment and Development, WCED) со цел да се постигне рамнотежа меѓу употребата на ресурси и влијанието врз животната средина, така што животната средина да биде во состојба да го издржи оптоварувањата во рамките на еколошкиот циклус. Постигнувањето на оваа глобална одржливост е



Слика 10.10.1. Синџир на активности кои резултираат со проблеми врз животната средина

Figure 10.10.1. Chain of activities that result in environmental problems

формулирано преку голем број конвенции и договори почнувајќи од Конференцијата на ОН за животна средина и развој, (UN Conference on Environment and Development, UNCED) во Рио де Жанеиро, 1992 година. Еден од формулираните документи е „Агенда 21“ кој обезбедува препораки за земјите и индустриите за создавање одржливо општество каде што етиката и другите критериуми што треба да се исполнат се дефинирани заедно со насоката во која треба да се работи на индивидуално, локално, национално и на меѓународно ниво.

Политиката за животна средина треба да биде адаптирана за постигнување еколошки одржливо општество, вклучувајќи чист воздух, висок квалитет на подземните води, одржливи шуми, незагадена животна средина, заштитена озонска обвивка, ограничено влијание врз климата и др. Принципитите врз основа на кои треба да се темели политиката за животната средина се: зачувување на здравјето на луѓето, зачувување на биолошката разновидност, зачувување на културните и историските средства, одржување долгорочни продуктивни капацитети на екосистемите, обезбедување разумно управување со природните ресурси и др. Многу од целите на животната средина, особено климатските, во земјите во рамките на ЕУ е тешко да се постигнат поради значителното зголемување на транспортот на патници и стоки (ЕЕА, 1999). Во однос на транспортот на патници, може да се нагласи дека луѓето патуваат сè повеќе, користат поголеми автомобили и патувањето со авиони и автомобили постојано се зголемува. Целокупниот животен циклус на многу производи, исто така, има големо влијание врз животната средина. Од овие причини, во индустријата за производство, еколошките прашања се во фокусот на вниманието. Затоа, во голем број индустрии воведени се нови стратегии во процесите на дизајнирање со цел да се минимизира потрошувачката на материјали и енергија и да се создаде можност за рециклирање и за намалување на опасните материји во атмосферата (Akermark, 2003a).

10.10.3 Размислувања за отпадот Waste considerations

Со зголемување на потрошувачката се зголемува и производството на отпад, а извршените процени индицираат на постоењето и на натамошно зголемување на количествата отпад. Во текот на деведесеттите години, создавањето отпад во рамките на земјите од Европската унија (ЕУ) било многу зголемено, така на пр., вкупниот износ на отпад во 1995 година бил 1,3 милијарди тони (со исклучок на земјоделскиот отпад) (ЕЕА, 1999а).

На сликата 10.10.2 се претставени седумте клучни принципи за управување со отпад идентификувани од страна на ЕУ (ЕУ, 2003).

- Хиерархија за управување со отпадот. Стратегиите за управување со отпадот се примарно насочени да го спречат создавањето на отпадот и да го намалат неговото штетно влијание врз животната средина. Кога ова не е можно, треба да се разгледаат можностите за повторна употреба, рециклирање, обновување на отпадните материјали или да се користат како извор на енергија. Како крајно алтернативно решение е безбедното депонирање на отпадот (на пример, со инсенирација на депонии надвор од населените места);
- Независност во заедницата и, ако е можно, државно членство. Државните членки во соработка со другите државни членки треба да основаат интегрирана и адекватна мрежа за депонирање на отпадните материјали.
- Најдобри достапни техники кои не наметнуваат прекумерни трошоци (BATNEEC). Емисиите од инсталациите треба да се намалат најмногу што може и на најекономичен начин.
- Блискост. Отпадните материјали треба да се депонираат колку што е можно поблиску до изворот.
- Принцип на претпазливост. Недостатокот од целосна научна сигурност треба да се искористи како оправдување за неисполнувањето на обврските. Таму каде што постои веродостоен ризик за околината или човечкото здравје од исполнувањето или неисполнувањето на обврските, треба да се обезбеди ефективен одговор на ризикот и исполнување на обврските.
- Одговорност на производителот: Економските агенции и особено производителите на продукти мора да бидат вклучени во придобивките од животниот циклус на супстанциите, компонентите и продуктите од нивното производство во текот на нивната употреба сè додека да станат отпад.
- Плаќање на загадувачот: На создавачите на отпад, кои се одговорни за негативните последици врз околината треба да им биде наложено да ги платат трошоците за избегнување и за намалување на негативното влија-

ние. Типичен пример може да се види во наредбата Landfill Directive 99/31/EC, член 10

- **Хиерархија за управување со отпадот.** Стратегиите за управување со отпадот се примарно насочени да го спречат создавањето на отпадот и да го намалат неговото штетно влијание врз животната средина. Кога ова не е можно, треба да се разгледаат можностите за повторна употреба, рециклирање, обновување на отпадните материјали или да се користат како извор на енергија. Како крајно алтернативно решение е безбедното депонирање на отпадот (на пример, со инсенирација на депонии надвор од населените места);
- **Независност во заедницата и, ако е можно, државно членство.** Државните членки во соработка со другите државни членки треба да основаат интегрирана и адекватна мрежа за депонирање на отпадните материјали.
- **Најдобри достапни техники кои не наметнуваат прекумерни трошоци (BATNEEC).** Емисиите од инсталациите треба да се намалат најмногу што може и на најекономичен начин.
- **Блискост.** Отпадните материјали треба да се депонираат колку што е можно поблиску до изворот.
- **Принцип на претпазливост.** Недостатокот од целосна научна сигурност треба да се искористи како оправдување за неисполнувањето на обврските. Таму каде што постои веродостоен ризик за околината или човечкото здравје од исполнувањето или неисполнувањето на обврските, треба да се обезбеди ефективен одговор на ризикот и исполнување на обврските.
- **Одговорност на производителот:** Економските агенции и особено производителите на продукти мора да бидат вклучени во придобивките од животниот циклус на супстанциите, компонентите и продуктите од нивното производство во текот на нивната употреба с додека да станат отпад.
- **Плаќање на загадувачот:** На создавачите на отпад, кои се одговорни за негативните последици врз околината треба да им биде наложено да ги платат трошоците за избегнување и за намалување на негативното влијание. Типичен пример може да се види во наредбата Landfill Directive 99/31/EC, член 10

Слика 10.10.2. Седум клучни принципи за управување со отпадот
Figure 10.10.2. Seven key principles for waste management (EU, 2003)

Alpha

За да се справиме со проблемите кои произлегуваат од зголемените количества отпад, една од четирите области идентификувани во рамките на шестиот акционен програм на Европската унија е да се зачуваат ресурсите и управување со отпадот (EU, 2001). Целта е да се намали количеството на отпад за 50% до 2050 година врз основа на податоци од 2000 година. Другите три области се климатските промени, природата и биодиверзитетот, животната средина и здравјето. Модерните технологии и производството на производите поврзани со нив, влијаат на нашите општества на различни начини – некои се позитивни, а други се негативни. Освен тоа, овие влијанија се од економски и еколошки тип и со меѓународен обем доколку: (1) ресурсите потребни за нова технологија

често доаѓаат од многу различни земји, (2) економскиот просперитет кој е резултат од технолошкиот развој е глобален по обем и (3) еколошките влијанија можат да се прошират надвор од границите на една држава (Steiner, 1992).

Материјалите играат главна улога во оваа технолошко-економска-еколошка шема. Материјалот кој е употребен во некој краен производ, а потоа отстранет, поминува низ неколку етапи или фази. Овие етапи се прикажани на сликата 10.10.3., која понекогаш е именувана како „вкупен циклус на материјали“ или само „циклус на материјали“ и го претставува животниот циклус на материјалот. Почнувајќи од левата страна на сликата 10.10.3., сировините се извлечени од нивните природни земни живеалишта преку рударство, дупчење, берење итн. Овие сировини потоа се прочистуваат, рафинираат и се конвертираат во метали, цемента, нафта, гума, влакна итн. Натомошната синтеза и обработка резултира во производи кои можат да се наречат „изработени материјали“, а во кои се вклучуваат метални легури, керамички правови, стакло, пластики, композити, полупроводници, еластомери. Овие изработени материјали подлежат на натамошно оформување, третирање и склопување во производи, уреди и апарати кои се спремни за потрошувачите, што всушност, ја сочинува етапата на сликата 10.10.3. „дизајнирање на производот, производство, составување“. Потрошувачите ги купуваат овие производи и ги употребуваат (етапата „примена“) додека не се истрошат или додека застарат, а потоа се отфрлаат. Тогаш, составните делови на производот може или да се рециклираат/реупотребуваат (со што тие повторно влегуваат во циклусот на материјали) или да се отстрануваат како отпад кој обично се спалува или се депонира како цврст отпад во општинските депонии. Депонираниот отпад се враќа во земјата и го комплетира циклусот на материјалите.

Проценето е дека во светот околу 15 милијарди тони сировини се извлекуваат од земјата секоја година. Некои од нив се обновливи, а некои не. Со текот на времето, станува сè поочигледно дека земјата е практично затворен систем поврзан со своите составни материјали и дека нејзините ресурси се ограничени. Освен тоа, како што се развиваат општествата, така расте и популацијата, а достапните ресурси стануваат поретки и затоа мора да се обрати поголемо внимание на поефикасната употреба на овие ресурси поврзани со овој циклус на материјали.

Секоја етапа од производниот циклус на материјалите мора да биде снабдена со енергија. Во Соединетите Американски Држави било проценето дека околу една половина од енергијата што ја користат производствените индустрии, се троши за производство и изработка на материјали. Енергијата е ресурс кој до определен степен е ограничен во снабдувањето и мора да се преземат мерки за да се зачува и поефикасно да се



Слика 10.10.3. Шематски приказ на вкупниот циклус на материјали
 Figure 10.10.3. Schematic representation of the total cycle of materials
 (Callister, 2001)

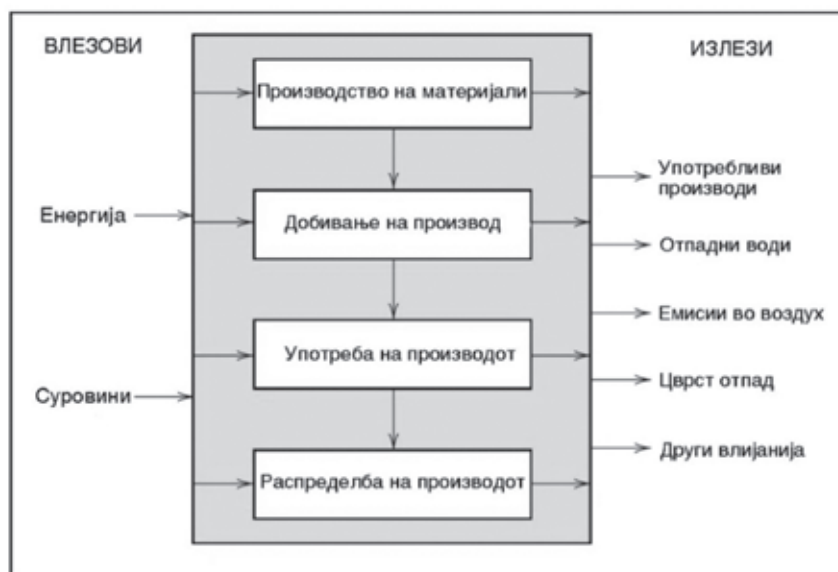
употребува при производството, примената и распределбата на материјалите (White, 1998).

Исто така, постои интеракција со средината и влијание врз природната средина во сите етапи од материјалниот циклус. Состојбата на Земјината атмосфера, водата и земјата во голема мера зависи од тоа колку внимателно поминуваат сите етапи од циклусот на материјалите. Некои еколошки штети и уништување на природата, без сомневање, настануваат за време на фазата на извлекување на сировините. Може да се создадат загадувачи кои се исфрлаат во воздухот и во водата за време на етапата на синтеза и обработка. Поради тоа, сите токсични хемикалии што се добиени, мора да бидат отстранети или отфрлени. Финалниот производ, уредот или апаратот треба да бидат дизајнирани така што при своето постоење минимално да влијаат врз животната средина. Додека пак, на крајот од нивниот живот најдобро е да се овозможи рециклирање на нивните составни материјали, или барем да се обезбеди нивно отстранување со мала еколошка деградација (на пр. треба да бидат биоразградливи).

Еден пристап кој е спроведен во индустријата за да се подобрат еколошките перформанси на производите е наречен анализи/проценка на животниот циклус. Со овој пристап при дизајнот на производот, се раз-


гледува неговиот животен век од почетокот до неговото крајно отстранување и се врши еколошка проценка на производот. Овој пристап често се означува како „зелено дизајнирање“. Една важна фаза на овој пристап е да се измерат различните влезни податоци (на пр. материјалите и енергијата) и излезни податоци (пр. отпадоци) за секоја фаза од животниот циклус што шематски е претставено на сликата 10.10.4. Исто така, процената се врши во однос на влијанието на глобалната и локалната средина според ефектите врз екологијата, здравјето на луѓето и резервите на ресурси.

Рециклирањето на употребените производи, наместо нивно распоредување како отпад, е пожелен пристап поради неколку причини. Прво, употребата на рециклиран материјал ја отстранува потребата од извлекување на сировините од земјата, и на тој начин се зачувуваат природните ресурси и се елиминира секако еколошко влијание поврзано со екстракциската фаза. Второ, енергетските потреби за прочистување и преработка на рециклираните материјали, обично се помали од оние за природните сировини. На пример, приближно 28 пати повеќе енергија е потребно да се рафинираат природните алуминиумови руди отколку да се рециклираат алуминиумските конзерви од пијалаци. И на крај, нема потреба да се отстранува рециклираниот материјал. Според тоа, овој ци-



Слика 10.10.4. Шематски приказ на влезните/излезните податоци за процената на животниот циклус на производите

Figure 10.10.4. Schematic representation of the input / output data for assessing the life cycle of products (Callister, 2001)



клас на материјали (слика 10.3) навистина претставува систем кој вклучува интеракција и размена меѓу материјалите, енергијата и животната средина. Во многу земји, еколошките проблеми и прашања се опфатени со воспоставување стандарди кои се под мандат на владините регулаторни агенции. Освен тоа, од индустриска перспектива, станува обврска на инженерите да предложат одржливи решенија за постојните и потенцијалните проблеми на животната средина. Коригирањето на кој било еколошки проблем поврзан со производството, ќе влијае врз цената на производот. При тоа, трошоците за производство на „зелен“ (или „еколошки“) производ, вообичаено се поголеми отколку за неговиот еквивалент кој се произведува под услови при кои прашањата за животната средина се минимизирани. Поради тоа, компаниите мора да се соочат со оваа потенцијална економско-еколошка дилема и потоа да донесат одлука за релативната важност на економското и еколошкото влијание.

10.10.4 Прашања Questions

1. Која е целта на примената на еколошки дизајн во многу индустрии?
2. Кои се седумте клучни принципи за управување со отпадот?
3. Објасни го вкупниот циклус на материјалите.
4. Објасни го пристапот анализи/проценка на животниот циклус при дизајн на производитите.

10.10.5 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Која е целта на примената на еколошки дизајн во многу индустрии?
Во голем број индустрии вклучени се нови стратегии во процесите на дизајнирање, познати како еколошки дизајн (Eco Design) или дизајн за животна средина. Целта на овие стратегии е: минимизирање на потрошувачката на енергија, минимизирање на потрошувачката на материјали, исклучување на опасните материји и супстанции и можност за рециклирање. Проблемите на животната средина вклучуваат загадување, лошо еколошко влијание и отстранување на отпадот. Со рециклирање на употребените производи и примена на зелено дизајнирање може да се намалат некои од овие еколошки проблеми.
2. Објасни го вкупниот циклус на материјалите.
Материјалите играат главна улога во оваа технолошко-економска-еколошка шема. Материјалот кој е употребен во некој краен производ, а потоа отстранет, поминува низ неколку етапи или фази. Овие етапи се именувани како „вкупен циклус на материјали“ или само „циклус на материјали“ и го претставуваат животниот циклус на материјалот. Тој почнува со извлекување на сировините од нивните природни земни живеалишта преку рударство, дупчење, берење итн. Овие сировини потоа се прочистуваат, се рафинираат и се конвертираат во метали, цемента, нафта, гума, влакна итн. Натомошната синтеза и обработка резултира во производи кои можат да се наречат „изработени материјали“, а во кои се вклучуваат метални легури, керамички правови, стакло, пластики, композити, полупроводници, еластомери. Овие изработени материјали подлежат на натамошно оформување, третирање и склопување во производи, уреди и апарати кои се спремни за потрошувачите, што всушност, ја претставува етапата „дизајнирање на производот, производство, составување“. Потрошувачите ги купуваат овие производи и ги употребуваат (етапата „примена“) додека не се истрошат или додека застарат, а потоа се отфрлаат. Тогаш, составните

делови на производот може или да се рециклираат/реупотребуваат (со што тие повторно влегуваат во циклусот на материјали) или да се отстрануваат како отпад кој обично се спалува или се депонира како цврст отпад во општинските депонии. Депонираниот отпад се враќа во земјата и го комплетира циклусот на материјалите.

10.10.6 Литература **References**

- Akermark A M (2003) The Crucial Role of the Designer in EcoDesign. Doctoral Thesis, ISSN 1400-1179, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- European Environment Agency EEA (1999) Environment in the European Union at the turn of the century, Summary, ISBN 92-828-6775-7.
- European Environment Agency EEA (1999a) Environment in the European Union at the turn of the century. Environmental assessment report No 2. ISBN 92-828-6783-8.
- European Union EU (2003) Handbook for Implementation of EU Environmental Legislation, Section 4. Waste Management Legislation. <http://europa.eu/>. Посетено на 15. 12. 2010.
- European Union EU (2001) Environment 2010: Our Future, Our Choice. 6th EU Environment Action Programme 2001-2010. ISBN 92-894-0261-X. European Communities.
- Heusing D (2005) Environmental assessment and waste management, Special issue. J Clean Prod 13(3):123.
- Steiner H M (1992) Engineering Economic Principles. McGraw-Hill, New York.
- White J A, Case K E, Pratt D B, Agee M H (1998) Principles of Engineering Economics Analysis. 4th edition, John Wiley & Sons, New York.
- William D Callister (2001) Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons, New York.
- Worldwatch Institute (2004) State of the World 2004. London Earthscan, 2004.

10.11 РЕЦИКЛИРАЊЕ ПОЛИМЕРИ POLYMER RECYCLING

Дијана Спасеска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје,

Република Македонија

10.11.1 *Вовед* *Introduction*

Полимерите станаа вообичаен материјал на нашето секојдневно живеење, поради многу нивни својства, како што се трајноста, разновидноста и малата молекулска маса, како резултат на што тие претставуваат значаен фактор во постигнувањето одржлив развој. Земајќи го предвид фактот дека годишното консумирање на полимерните производи драматично е зголемено во последните неколку декади, достигнувајќи околу 100 кг. по жител (APME, 2004), како и фактот дека полимерите може да бидат употребени само еднаш пред да се најдат на депонијата, станува јасно дека полимерните материјали придонесуваат за пораст на количеството генериран тврд отпад. Статистичките податоци зборуваат за тоа дека околу 61% од целокупниот полимерен отпад, генериран во Европа, е на депониите, предизвикувајќи на тој начин сериозни еколошки проблеми преку драстичното намалување на капацитетот на депонијата, потенцирано преку малата густина на полимерните производи, преку отпорноста на биолошката деградација и нивната запалива природа. Проблемот на отпадниот полимерен отпад не е само технички, туку тој има социјален, економски, па дури и политички аспект. Процентот од околу 21,5 милиони тони отпадна пластика претставува предизвик за ефикасно управување со неа. Уште повеќе, водено од општата грижа за зачувување на изворите, заштита на околината, законодавната иницијатива и од јавното мислење, управувањето и обновувањето на отпадниот материјал стана, исто така, значаен проблем за развојот на продуктите, нивната употреба и крајното третирање на отпадните продукти. Терминот управување со отпад главно се однесува на длабока трансформација на материјалите кои веќе биле во употреба, или општо земено, на намалувањето на нивниот ефект врз здравјето, околината или естетиката, упатувајќи кон поприфатливо рециклирање и други обновливи можности. Постојат бројни концепти за управување со отпадот, кои се разликуваат во различни држави и региони според нивната употреба. Еден од најопштите, широко-употребувани концепти го вклучува таканаречениот концепт на хиерархија на отпадот. Хиерархијата на отпадот, која се однесува на „3Р“, односно редукција, реупотреба (повторна употреба) и

рециклирање, ги класифицира стратегиите за управување со отпадот според нивните потреби во смисла на минимизирање на отпадот. Хиерархијата на отпадот останува камен темелник на многу стратегии за минимизирање на отпадот. Целта на хиерархијата на отпадот е да се извлече максимална практична корист од продуктите и да се создаде минимално количество отпад (Wikipedia – Waste management, 2011).

Јасно е која е причината за истражувањето и примената на различни методи за решавање на проблемите со ракувањето и располагањето со полимерниот отпад.

Спалувањето со обновување на енергијата ја претставува главната алтернатива на депонијата, апсорбирајќи околу 23% од полимерниот отпад, додека рециклирањето ги опфаќа останатите 16%. Процесите на рециклирање на полимерниот отпад се класифицирани во две категории: механичко и хемиско рециклирање.

10.11.2 Теоретски основи **Fundamentals**

10.11.2.1 Механичко рециклирање **Mechanical recycling**

Механичкото рециклирање го покрива подрачјето на физичките методи кои имаат за цел преобразба на полимерниот остаток во пластични пелети или директно во секундарни полимерни материјали (Aguardo et al., 1999; Tukker, 2002).

Овој процес вклучува неколку операциски чекори: сепарација на пластиката од смолест вид, перење и отстранување на нечистотијата и загадувачите, мелење и дробење за да се намали големината на пластичните честички, екструзија со загревање и повторна преработка во нови пластични производи. Овој вид на рециклирање е главно ограничен на термопластичните полимери, бидејќи терморективните не можат да бидат истопени под дејство на топлина.

Поизразеното намалување на примената на механичкото рециклирање упатува на тешкотиите во заедничкото третирање на различните видови полимери, особено на полимерите со различни видови додатоци, бои, присутен метал, стакло, гума, текстил и др. Голем потрошувачка на енергија, комплексноста на опремата, прифатеното законодавство за соединенијата добиени од рециклирањето и цената на новиот полимер, кој би требало да биде 25-30% од цената на оригиналниот производ, го прави овој проблем покомплексен.

10.11.2.2 Хемиско рециклирање – *Feedstock* *Chemical Recycling*

Недостатоците што се појавуваат во претходно споменатите методи за рециклирање на полимерите е можно да бидат избегнати со употреба на т.н. *feedstock* или хемиско рециклирање.

Хемиското рециклирање, кое опфаќа само 1,6 мас.%, е една опција за рециклирање со голем потенцијал, која вклучува спектар на процеси како пиролиза, каталитичка конверзија, деполимеризација и гасификација, дизајнирани за трансформирање на полимерниот отпад во јаглевородородни производи за употреба во добивањето рециклирани полимери, пречистени хемикалии или горива. Тоа значи дека овој тип на рециклирање, кое упатува на хемиско или терциерно рециклирање, е базирано на распаѓањето на полимерите, водено со помош на хемикалии, топлина, или каталитички агенси. Овој процес овозможува производство на разновидни вредни производи, почнувајќи од хемиските мономери до смеси од соединенија со можна примена како извор на хемикалии и горива (Ylä-Mella et al., 2005). Со други зборови, хемиското рециклирање покрива едно подрачје на хемиски процеси со кои полимерите може да бидат распаѓнати на основните јаглевородородни единици или на составните мономери, кои потоа одново можат да бидат употребени како сировини во хемиските или петрохемиските процеси. Овој процес е една алтернативна можност за рециклирање, која особено служи за отпадната мешана пластика, која не може да биде механички обновена на друг начин, поради техничките или економските состојби. Процесите за хемиското рециклирање можат да бидат класифицирани во три главни подрачја (Ylä-Mella et al. 2005; Janssen, 1999):

1. Рециклирање до горива (газолин, течен петрол гас (LPG) и дизел горива)
2. Рециклирање до мономери
3. Рециклирање до индустриски хемикалии

За оваа цел, зависно од видот на полимерот за рециклирање, бараните соединенија и молекулската маса на производите, во рамките на горенаведените подрачја за хемиско рециклирање, може да бидат имплементирани многу различни методи.

И покрај тоа што не се употребува во голема мера, хемиското рециклирање привлекува зголемено научно и комерцијално внимание како алтернативен метод, со можност за апсорбирање големи количества отпаден полимер (Aguardo et al., 1999; Tukker, 2002; Okuwaki, 2004; Duchin et al., 1998; La Mantia, 2002). Врз основа на споменатите податоци, хемиското рециклирање се оценува како алтернативен метод за рециклирање на полимерниот отпад, кој поради мноштвото разновидни проблеми, не

може да биде обновен на друг начин. Поради тоа, хемиското рециклирање станува способно за стимулирање на степенот на рециклирање во следните неколку години, особено поради неговата голема флексибилност кон соединенијата и толерантноста според количествата и нечистотиите на отпадниот полимер, кој треба да биде третиран. Засега, лимитирачки фактор, кој ја одредува профитабилноста на алтернативните методи за хемиско рециклирање, се степенот на сепарирање баран за изворниот отпад, вредноста на добиените продукти и капиталните инвестиции во процесната опрема.

Очигледно е постоењето на еден однос меѓу бараните степени на раздвојување и комерцијалната вредност на продуктите, истакнувајќи го нивниот обратен ред, иако влијанието на многу други фактори треба да биде вклучено во тоа (Aguardo et al., 1999). Во согласност со бараните степени на сепарација, методите можат да бидат подредени како што следува: гасификација < термичко третирање \approx хидрогенизација < каталитичко крекирање < хемиска деполимеризација. Според комерцијалната вредност на продуктите, хемиските методи го следат овој ред: термичко масло \approx синтезен гас < хидрогенизирано масло \approx каталитичко масло < мономери.

10.11.2.2.1 Процеси кои припаѓаат на хемиското рециклирање Processes belonging to feedstock recycling

a) Хидрогенизација *Hydrogenation*

Општо земено, под хидрогенизација се подразбира вклучување водород во молекулот на органските соединенија, што води до создавање високо заситени продукти. Ова е еден алтернативен метод за прекинување на полимерните вериги, избегнувајќи присуство на олефини, содржани во течните фракции. Хидрогенизацијата се изведува на околу 500°C и притисок на водородот од околу 200 bar. Под овие услови, молекулите на синтетичките материјали термички се крекираат, но отцепените фракции се заситени со водород, додаден кон двојните и тројните врски во јаглеводородите (Hudlický, 1996). Уште повеќе, хидрогенизацијата предизвикува отстранување на хетероатомите, како хлорот (Cl), азотот (N) и сулфурот (S) од одделните видови полимери, во форма на испарливи соединенија.

Како продукти на хидрогенизацијата се добиваат гасни и течни јаглеводороди. Ароматичните соединенија се трансформираат во циклоалифатични. Хидрогенизацијата има неколку недостатока, кои се јавуваат, главно, поради цената на водородот и потребата од работа под притисок.

Главно, процесите на хидрогенизација бараат присуство на бифункционални катализатори за да предизвикаат реакции на адиција на водо-

род. Типичните катализатори за хидрогенизацијата вклучуваат преодни метали, како паладиум (Pd), никел (Ni), молибден (Mo) и железо (Fe), поддржани од тврди соединенија со кисел карактер, како алуминиум оксид, зеолити или аморфен силициум диоксид-алуминиум диоксид.

б) Гасификација

Gasification

Гасификацијата е процес кој ги трансформира јаглеродните материјали, како јагленот, нафтата, биомасата, отпадната пластика, доминантно во јаглерод моноксид и водород, преку реагирање на суровината на високи температури со контролирано количество кислород и/или пара. Излезната гасна смеса, која претставува гориво, е наречена синтезен гас или сингас, поради неговата примена во една варијација на хемиски синтези. Гасификацијата е многу ефикасен метод за извлекување на енергијата од многу различни видови органски материјали, но исто така, се применува и како техника за чистење на отпадот кој е на располагање (Wikipedia – Gasification, 2011).

Предноста на гасификацијата е во тоа што употребата на синтезниот гас е потенцијално многу поефикасна одошто директното согорување на оригиналното гориво, бидејќи тоа може да согори на повисоки температури или дури во комори за спалување, така што погорната термодинамичка граница на ефикасноста, дефинирана во Carnot-овиот закон е повисока или неупотреблива. Синтезниот гас може да биде согорен директно во опрема со внатрешно согорување, употребена за да се произведе метанол и водород, или да се трансформира во синтетичко гориво, преку Fischer-Tropsch-овиот процес. Гасификацијата може, исто така, да почне со третирање на материјалите кои не се користат како горива, како биомасата или органскиот отпад. Уште повеќе, со високо-температурното согорување се отстрануваат корозивните елементи како хлорот и калиумот, обезбедувајќи производство на чист гас од други проблематични горива. Така, општата дефиниција за гасификацијата би била дека тоа е процес воден со оксидациски агенс, што резултира во трансформација на хемиската енергија на тврдото тело во хемиска енергија на гас (Glustenko, 1985).

Гасификацијата претставува еден ефикасен третман на полимерниот отпад, поради неколкуте нејзини предности: не е потребно да се изведува сепарирање на различните видови полимери, што значи дека пред гасификацијата е можно мешање на полимерниот отпад со друг, неполимерен тврд отпад. Меѓутоа, резултатот од процесот гасификација, главно, зависи од вредноста на примената на синтезниот гас. Синтезниот гас може да се употребува за синтеза на различни хемикалии, како метанол, амонијак или оцетна киселина, но тој може, исто така, да биде согорен во согорувачи. Меѓутоа, инсинерацијата на синтезниот гас не

може да се смета како хемиско рециклирање на полимерите, па оттука истата се третира како процес за обновување на енергијата (Aguardo, 1999; Ylä-Mella, 2005).

Принципите на гасификацијата на чист полимерен отпад се слични на гасификацијата на јаглеродниот материјал. Меѓутоа, при преработката на отпадната пластика и гума би требало да се земат во обзир одредени детали. На пример, хетерогеноста на почетниот материјал, проблемот на хранењето на високо-вискозната стопена пластика и можноста за формирање корозивни соединенија како хлороводород (HCl) и поли (винил хлорид) (PVC) се некои примери на деталите кои треба да бидат земени предвид.

Главно, за гасификацијата на отпадот, во примена се два типа на гасификатори: гасификатор со стабилен слој и гасификатор со флуидизиран слој.

Првиот вид гасификатор е гасификатор со стабилен слој, во кој отпадниот материјал и агенсот за гасификација (пара, кислород/воздух) протекуваат во спротивна насока. Во различните зони на гасификаторот протекуваат мноштво реакции.

Другиот тип гасификатор работи со флуидизиран слој на материјал во кислород, пара или воздух. Овој гасификатор може да биде употребен за зголемување на конверзијата.

в) Хемиска деполимеризација

Chemical depolymerisation

Хемиската деполимеризација или хемолиза ја вклучува реакцијата на искористениот полимер со хемиски реагенси за производство на неговите почетни мономерни (Nikles, 2005). Рециклираните мономерни се еднакви со оние употребени за добивање на основните полимери, па оттука, полимерот добиен од свежи мономерни и од мономерите добиени со рециклирање на полимерите имаат слични карактеристики и квалитет.

Деполимеризацијата е особено ограничена на кондензациските полимери, првенствено на полиестерите како PET, но не може да биде употребена кај многу позастапените адициски полимери, како полиетиленот, полипропиленот или поли (винил хлоридот). Пречката за широко-распространета употреба на овие технологии се однесува на тоа што истите се многу чувствителни на присуството на нечистотии во основниот полимер (Tukker, 2002; Okuwaki, 2004; Duchin et al., 1998; La Mantia, 2002; Nikles et al., 2005).

При хемиската деполимеризација, реверзибилната реакција на создавање полимери се изведува преку реакцијата на овие мали молекули со полимерните вериги. Зависно од хемискиот агенс, употребен за распаѓање на полимерот, познати се различни деполимеризациски насоки: на пример, гликолиза, метанолиза, хидролиза и амонолиза.

Исто така, разработени се некои алтернативи на хемолизата, преку комбинација на различни третмани.

г) Термичко третирање

Thermal treatment

Термичкото третирање претставува заеднички термин за опишување на различните методи и процеси разработени за деградирање на полимерните материјали со третирање на високи температури во отсуство на кислород, односно во инертна атмосфера. Тие се главно употребени за хемиското рециклирање на адициските полимери, додека конденсациските полимери се доминантно деполимеризирани со дејство на некои агенси. Во оваа група, главно, припаѓаат термичкото крекирање и пиролизата. Овие процеси, водени на температури меѓу 500-800°C, резултираат во создавање кокс и испарлива фракција која може да биде раздвоена во кондензирани јаглеводородни масла и некондензиран високо калоричен и вреден гас.

Пиролизата не вклучува реакции со кислород или некои други агенси, но може да се изведе и во нивно присуство (Wikipedia – Thermal treatment, 2011). Ова е специјален случај на термолиза, која најчесто се употребува за органски материјали; екстремната пиролиза, која дава кокс како остаток, е наречена карбонизација и се однесува на хемиските процеси на коксување. Пиролизата е многу употребувана во хемиската индустрија, на пример, во производството на кокс, активен јаглен, метанол и други хемикалии како етилен, винил хлорид, кокс од јаглен, за да се преобрази отпадот во неопасни супстанции, како и за крекирање на јаглеводородите со средна молекулска маса од нафтата за производство на полесни фракции како газолната. Односот на секоја фракција и нивните соединенија, главно, зависат од природата на пластичниот отпад и од процесните параметри.

Двата процеса, термичкото крекирање и пиролизата, се однесуваат на деградацијата на полимерите којашто се одвива преку механизмот на случајното кинење на молекулите, генерираат смеса од линеарни олефини и парафини преку еден широк опсег на молекулски маси (Pielichowski et al., 2005).

Во пиролизните процеси, односот на продуктите генерирани директно од почетната деградациска реакција, се трансформирани во секундарни продукти, поради изведувањето на интер- и интрамолекуларни реакции. Интензитетот и природата на овие реакции зависат од реакциската температура, а исто така, и од остатокот на продуктите во реакциската зона, аспект кој е првенствено предизвикан од дизајнот на реакторот (Aguardo et al., 2007).

Термичката деградација на пластиката и гумата се изведува преку радикалниот механизам, кој може да вклучи три различни патишта на декомпозиција (Aguardo et.al., 1999):

1. Случајно кинење на која било точка на термичкиот скелет, водејќи до создавање помали полимерни фрагменти како примарни продукти, кои всушност, можат да бидат изложени на дополнителни реакции на случајно кинење.
2. Прекинување на краевите од веригата, при што се формира мал молекул и фрагмент на долговерижен полимер. Доколку ослободената мала молекула е почетниот мономер, процесот на термичката деградација може да се земе како актуелна деполимеризација.
3. Отстранување на функционалните супституенти. Во овој случај, полимерната верига може да ја задржи својата должина или ослободувањето на мала молекула може да биде следено од раскинување на полимерната верига.

Во многу случаи, неколку од овие патишта се изведуваат симултано. За време на термичката деградација на многу полимери, во исто време, исто така, може да се изведат и други реакции. На пример, за време на протекувањето на реакцијата крекирање, може да се случат и изомеризација, циклизација, ароматизација и рекомбинација. Така, обично се забележува зголемување на степенот на разгранување на полимерните вериги, бидејќи со термичката декомпозиција нивната должина е намалена (Aguardo et.al.,1999):

Дизајнот на реакторот игра, исто така, фундаментална улога во совладувањето на проблемите на овие процеси. Познати се неколку вида реактори, како реактор со флуидизиран слој, дисконтинуиран реактор и полжавест реактор (Serrano et al., 2003).

д) Каталитичко крекирање и реформирање

Catalytic cracking and reforming

Едно значајно подобрување на хемиското рециклирање се изведува со употреба на катализатор, особено со катализатори со кисел карактер. Новите катализатори се дизајнирани да дејствуваат со хетерогената отпадна пластика, покажувајќи зголемена стабилност, оценета преку деактивацијата. Уште повеќе, подобрувањето на каталитичката селективност за производство на значајни органски соединенија (олефини, ароматични соединенија) прави овие видови катализатори да станат особено привлечни.

Каталитичкото крекирање и реформирање на пластичниот отпад се базирани на контактот на полимерот со катализаторот, што предизвикува раскинување на полимерот. Всушност, деградацијата на пластиката се изведува на многу начини, со комбинација на каталитички и термички ефекти, коишто не можат да бидат изолирани. Употребата на катализаторите не е само за каталитичкиот крекинг, туку и за другите споменати процеси, како гасификацијата и парцијалната оксидација на пластиката.

Меѓутоа, за време на одвивањето на процесот каталитичко крекирање нема употреба на хемиски агенси за директно реагирање со полимерот, а продуктите произлезени од полимерната декомпозиција не се секогаш почетните мономери (Aguardo et al., 1999).

Каталитичкото крекирање се карактеризира со многу предности во однос на термичкото крекирање. На пример, полимерните молекули почнуваат да се разградуваат на пониски температури. Како последица на пониската температура, конзумираната енергија е, исто така, помала, но брзината на реакцијата е поголема.

Натаму, ако брзината на реакциите меѓу каталитичкото и термичкото крекирање се компарабилни, каталитичкиот процес е побрз во однос на термичкиот и се одвива со пониската активациска енергија. Меѓутоа, еден уште позначаен аспект е видот на селективноста, кој се појавува кај некои микропорозни катализатори, кои овозможуваат процесот да води кон една мала дистрибуција на јаглеводородни продукти со повисока пазарна вредност (Serrano et al., 2004; Serrano et al., 2003; Aguado et al., 2004; Tasi et al., 2003). Од друга страна, селективноста е поинтензивна во микропорозните катализатори, каде што ограниченоста на просторот го олеснува создавањето специфични молекули на база на нивната способност да излезат од тесниот порозен простор на катализаторот. Употребата на катализаторите, исто така, ги подобрува квалитетот и селективноста на продуктите, бидејќи дистрибуцијата на продуктите може да варира и да биде контролирана од селективни катализатори.

Сите овие фактори илустрираат голем потенцијал за каталитичкото крекирање при преобразбата на полимерниот отпад во вредни компоненти. Меѓутоа, овој метод, исто така, има недостатоци и проблеми, кои сè уште не се комплетно решени. На пример, со времето, катализаторите се деактивираат од декомпозицијата на јаглеродните остатоци и од присуството на отрови во суровинскиот отпад, како што се хлорните (Cl) и азотните (N) соединенија. Уште повеќе, неорганското соединение, содржано во пластичниот отпад, има тенденција да се задржи на катализаторите, спречувајќи го нивното подоцнежено обновување и повторна употреба. Поради ова, каталитичкото крекирање, главно се употребува за полиолефинскиот отпад со релативно висока чистота, кој бара бројни степени за предтретман за отстранување на соединенијата, кои можат да дејствуваат негативно на катализаторите (Aguardo et al., 1999).

Друг проблем што се појавува поради високиот вискозитет на стопената пластика, е избегнат со комбинирање на каталитичката конверзија и обичниот термички третман, што води до намалување на вискозитетот.

Познат е еден широк спектар на катализатори за промовирање на декомпозицијата на пластичните материјали: Friedel-Craftz-ови катализатори, кисели и базни тврди катализатори, бифункционални катализатори и

др. Најобичните катализатори што се користат за крекирање на пластиката се киселите тврди катализатори, главно, алуминиумов оксид, аморфен силициум оксид-алуминиумов оксид и зеолити. Киселоста на катализаторите е еден значаен фактор, бидејќи почетниот степен на полимерната каталитичка деградација зависи од видот на киселата состојба и води кон различни начини на крекирање (Aguardo et al., 1999).

Каталитичкиот реформинг е хемиски процес кој се употребува за конвертирање на нафтата, која има особено низок октански број, во високо-октански течни продукти, наречени реформати, кои се соединенија на високо-октанскиот газол (исто така, наречен петрол). Основно, со овој процес повторно се аранжираат и се структурираат јаглеводородните молекули во нафтата, но исто така, и се кинат некои молекули во помали молекули. Целокупниот ефект е во тоа што реформираниот продукт содржи јаглеводороди со покомплексни молекуларни облици кои имаат повисоки октански вредности од јаглеводородите во нафтата. Така кажано, процесот ги издвојува водородните атоми од јаглеводородните молекули и произведува многу значајно количество од споредниот продукт водороден гас, за употреба во многу други процеси. Други споредни производи се малите количества метан, етан, пропан и бутани.

Каталитичкото рециклирање може да биде изведено на еден или на два начина. Наједноставниот начин го вклучува интимниот контакт на полимерот и катализаторот во внатрешноста на реакторот (Okuwaki, 2004; Duchin et al., 1998).

Другиот начин го претставува двостадиумскиот процес, кој вклучува почетна термичка деградација на пластиката, следена од каталитичкиот реформинг на добиената пара (La Mantia, 2002).

Користа од двостадиумскиот процес е подобрата контрола на реакцијата на каталитичката конверзија, бидејќи процесот се изведува во независен реактор. Уште повеќе, практично, оваа алтернатива би овозможила отстранување на несаканите примероци пред каталитичкото третирање, намалувајќи ги, на тој начин, нивните штетни дејства врз катализаторот.

Клучното намалување на директното каталитичко крекирање се однесува на достапноста на групата полимерни молекули во микропорите на киселите катализатори, како што се зеолитите. Уште повеќе, објавено е едно значајно намалување на активноста на катализаторите кога тие се употребуваат за отпадна пластика (Serrano et al., 2004; Serrano et al., 2003). Оваа деактивација се однесува на различните фактори што вклучуваат отровни ефекти на примероците што содржат сулфур и азот врз центрите на киселиот алуминиум, а исто така, и на капацитетот на деалуминација на киселите пареи (оцетна киселина и хлороводородна киселина), кои можат да бидат ослободени при термичката деградација

на полимерите, како PVC или етилен винил ацетат (EVA). Уште повеќе, поради појавата на реакции на вмрежување, модификацијата во хемиската структура на отпадната пластика за време на нејзината прва употреба може, исто така, да има негативен ефект врз реактивноста на пластиката, врз нејзините високо-еластични својства, а исто така, и врз нејзината способност за создавање саѓи, дејствувајќи на тој начин на ефикасноста на каталитичката реакција (Pielichowski, 2005).

Најмногу каталитички процеси, дизајнирани за хемиско рециклирање на пластиката, се наменети за производство на висококвалитетни горива, првенствено за газолната и за дизелните фракции. Во другите интересни продукти се вклучени гасните олефини и ароматичните соединенија (толуенот, бензенот, ксиленот) за употреба како сировини. Алкилароматичните соединенија, кои наоѓаат примена како трансмисиони флуиди, детергенти, го подобруваат цетанскиот број на дизел горивата и маслата за подмачкување (Aguardo et al., 1999). Присуството на киселите катализатори за време на крекирањето на пластичните полимери секогаш го зголемува формирањето полесни јаглеводородни продукти. Експерименталната работа покажа значајна селективност во микропорозните кисели тврди катализатори, како зеолитите, според производството на ароматските соединенија, резултат што е секогаш потенциран кога се користат повисоки конверзиски температури и катализатори за повисок полимерен однос. Обратно, тврдите катализатори со поголема дистрибуција на големината на порите, како мезоструктурираните материјали, покажуваат изразени својства за алкилација, но редуциран ароматски капацитет (Serrano et al., 2004; Serrano et al., 2003; Aguado et al., 2004).

10.11.2.2.2 Примена на хемиското рециклирање Application of the feedstock recycling

Познат е широк спектар на продукти добиени од рециклирана пластика. Таа го вклучува, главно, производството на помошни средства (за бањи, за облека, за електрична и оптичка опрема, за забава, средства за домаќинства, за куќи, за изолација, кујнска и спортска опрема и опрема за игри и др), како и хемиски мономери и различни хемикалии што се употребуваат во хемиската индустрија. Ова е причината за големиот интерес за продуктите на рециклираните полимери, но и за разработка на соодветните процеси.

Општо земено, познато е кој процес во рамките на хемиското рециклирање, е карактеристичен за одделните полимери, како што е дадено:

Хидролиза: полиамиди, полиестер, полиуретан

Алкохолиза: полиестер, полиуретан

Пиролиза: полистирол, поли (винил хлорид), полиетилен

Најпознати процеси за хемиско рециклирање на пластиката, во светот, се следниве:

- **BASF**: рециклирање со производство на 60% смола, 20-30% гасни органски производи (етилен, пропилен), синтезен гас, минерали, пигменти
- **Solvay**: рециклирање на PVC со сепарирање на адитивите и зачувување на PVC структурата
- **Texaco**: термоллиза и гасификација за производство на синтезен гас, HCl, CH₄, CO₂, H₂O, инертни гасови и NH₄Cl
- **POLSCO**: крекирање во флуидизиран слој со издвојување тешки метали, HCl, CaCl₂, јаглеводороди.
- **Stalwerke Bremen**: примена на пластичен отпад во високите печки за редуција на Fe₂O₃ во Fe
- **VEBA**: рециклирање со производство на гасно масло и тешки дестилати
- **Akzo Nobel**: пиролиза за рециклирање и гасификација со производство на синтезен гас, етилен, пропилен, CH₄, HCl

Различните индустриски капацитети се интересираат за решавање на проблемот на пластичниот отпад, што е резултат на нивната сопствена примена и производство.

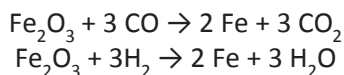
a) Индустија за челик

The Steel Industry

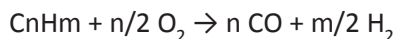
Неодамна е воведена разработената опција за хемиско рециклирање од германската фирма Bremen Steelworks, којашто употребува мешана пластика за пакување, собирана во Германија.

Во минатото, тешките масла или јагленова прашина беа употребени како агенс за редуција во високите печки за конверзија на железната руда во метално железо. Денес, до 30% од овие материјали можат да бидат заменети со мешана пластика, која се додава во печката.

На температури над 2000°C, пластиката е деградирана, главно, до јаглерод монооксид и водород. Овие производи го одземаат кислородот од железната руда, произведувајќи јаглерод диоксид, пареа и сурово железо. Редуцијата на железниот оксид со примена на синтезниот гас се изведува со протекување на следниве реакции:



Крекирање/производство на синтезен гас:



б) Автомобилска индустрија

Automotive Industry

Една значајна промена во конструкцијата на возилата е употребата на одредено количество пластика. Денес, возилата содржат повеќе од 10% пластика, со тенденција истата да се зголеми во блиска иднина. За оние коишто рециклираат пластика, предизвикувачки аспект е тоа што возилото може да има и до 100 различни полимери, во кој било дел од телото. Бидејќи главнината на автомобилскиот сечкан остаток (ASR) се фрла на депониите, има голем притисок да се рециклира јаглеворододниот дел (~ 50мас.% од ASR). Бидејќи ASR е комплексна смеса на различни полимерни материјали, термопластични и термореактивни, на пиролизата се гледа како на вредно решение за рециклирање. Брзите пиролизни методи на температури во интервал од 700-800°C може да го конвертира ASR во пиролизни гасови и тврди остатоци (59-68%). Петте најзастапени пиролизни гасови се CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ и C₃H₆ (Shen et al., 1995).

Примарното рециклирање вклучува некои обврски: обновените компоненти мора да бидат чисти, во поединечни текови, да имаат минимално количество загадувачи и минимални влошувања на квалитетот. Во автомобилската индустрија прифатени се четири класи на можности за рециклирање:

- Примарно рециклирање – каде што механичкото рециклирање ги трансформира отпадоците во продукти со карактеристики еднакви на оние од оригиналниот материјал
- Секундарно рециклирање – каде што механичкото рециклирање ги трансформира отпадоците во продукти со квалитативни карактеристики, коишто се секундарни во однос на оригиналниот материјал, или во продукти кои се употребуваат за комплетно нови цели.
- Терциерно рециклирање – каде што отпадоците се употребени за хемиско рециклирање во процесите за обновување на горивата и хемикалиите.
- Квартерно рециклирање – каде што отпадоците се употребуваат како суровина за обновување на енергијата.

Една од разработените процедури за хемиското рециклирање во индустријата е BASF од Лудвигшафен, Германија. Според овој метод, најнапред пластиката се издвојува од стаклото, металот, по што следува сечење, конвертирање во ароматични соединенија и фракции со висока точка на вриење. Најзначајната постапка за рециклирање автомобилски гуми е постапката разработена во Германија, којашто се употребува, исто така, и за рециклирање на секој вид пластика. Овој метод е комбинација од пиролиза и крекирање, давајќи различни вредни соединенија. Со овој метод се произведуваат неколку продукта: маслена фракција

(околу 25%), која е богата со сулфур (околу 2%) и која се користи за добивање органски агенси, тврд јаглороден остаток, кој може да се употребува само како релативно слабоактивен јаглен, односно како катализатор и во индустријата за бои, потоа околу 25% гасна фаза која се користи за енергија и челик.

в) Отпад од електрична и електронска индустрија

Electrical and electronic waste

Процесот рециклирање на електричниот и електронскиот отпад ја вклучува пиролизата на пластичните компоненти во ротациони печки. Треба да се потенцира дека околу 30% од таквиот материјал содржи халогенирани пламени забавувачи. Бидејќи таквите адитиви можат да создадат супертоксични соединенија при несоодветно спалување (Scheirs et al., 1996), пиролизата претставува доминантна постапка. Во типични примери за таквите соединенија се вклучени прекинувачи, контакти, екрани, автоматска плоча и автоматско куќиште. Овие материјали, најнапред се сецкаат, потоа пиролизираат на температури меѓу 700 и 900°C, во отсуство на воздух. Продукти на оваа реакција се гас и јаглен-метална смеса. Овој гас може да биде парцијално кондензиран за да формира јаглеводородно масло, кое има голема примена. Главната предност на овој процес е таа што, за разлика од инсинерацијата (спалувањето), металите не се оксидираат, поради што тие можат да бидат издвоени во вториот чекор, а потоа да бидат обновени за натамошна употреба. Друга значајна карактеристика на овој процес е што пламените забавувачи, кои се присутни во електронскиот отпад, често во висок степен (до 30%мас.), се отцепуваат веднаш во форма на хлороводороден гас, кој потоа се врзува за да биде пречистен пред употребата како редуциско средство за различни секундарни сепарациски процеси за метали – употреба која токму сега се испитува (von Bernstoff, 1995).

г) Храна и индустрија за пакување

Food and packaging industry

Индустријата за храна употребува полимерни производи, првенствено за пакување. Најексплоатиран полимер за оваа цел е поли(етилен терефталатот) (PET).


Хемиската природа на PET овозможува примена на широк спектар на опции за рециклирање, почнувајќи од механичкото рециклирање па сè до подрачјето на процесите за хемиско рециклирање. Всушност, PET може да биде рециклиран, практично, со сите познати методи за рециклирање. Најзначаен метод за рециклирање на PET е хемиското рециклирање, кое резултира во целосна деполимеризација до мономери или парцијална деполимеризација до олигомери. Во хемиските агенси, кои можат да бидат употребени за деполимеризирање на PET, се вклучени

водата (хидролиза), метанолот (метанолиза), етилен гликолот или диетилен гликолот (гликолиза). Како резултат на овие процеси се добиваат терефталната киселина (ТРА), диметил терефталатот (DMT) и бис-(хидроксиетил) терефталатот (BHET).

10.11.3 Инсинерација Incineration

Инсинерацијата претставува процес на третирање на отпадот, кој вклучува согорување на органските супстанции од отпадните материјали (Tukker et al.,1999; Knox, 2005). Инсинерацијата и другите високо-температурни третмани на системите се опишани како „термички третмани“. Со инсинерацијата на отпадните материјали, отпадот се преобразува во пепел, горивен гас и топлина. Пепелта, главно, се формира од неорганските состојки на отпадот, а може да биде формирана во тврди парчиња или честици носени од согорувачкиот гас. Согорувачките гасови мора да бидат исчистени од гасните и цврсти загадувачи пред да бидат дисперзирани во атмосферата. Во некои случаи, топлината произведена при инсинерацијата може да биде искористена за производство на електрична енергија. Инсинерацијата со обновувањето на енергијата е една од технологиите за преобразба на отпадот во енергија (WtE), како што се гасификацијата, гасификацијата со плазма, пиролизата и анаеробната преработка. Инсинерацијата може, исто така, да биде имплементирана без обновување на енергијата и на материјата. Во неколку земји, експертите и локалните власти сè уште се загрижени за влијанието на инсинераторите врз околината. Во некои земји, пак, инсинераторите, изградени токму пред неколку декади, често не вклучуваат сепарирање на материјалот со цел извлекување на опасниот материјал, кабастиот или рециклирачкиот материјал, пред согорувањето. Со овие уреди се ризикува здравјето на работниците и на локалната околина, поради несоодветните степени на чистењето на гасот и процесната контрола на согорувањето. Повеќето од овие уреди не генерираат електрична енергија.

Инсинераторите ја редуцираат тврдата маса на почетниот отпад за 80-85% или волуменски за 95-96%, во зависност од составот и степенот на обновување на материјалот, како на пример, металите од пепелта за рециклирање (Buekens, 2006; Rambol, 2006). Тоа значи дека додека инсинерацијата не го замени целосно депонирањето на отпадот, таа значајно ќе го редуцира потребниот волумен за депонирање. Често ѓубрето го редуцира волуменот во компресорот, пред да биде додадено во инсинераторот. Друга можност на депониите е волуменот на некомпресираниот ѓубре да биде редуцирано за околу 70% со помош на стационарен челичен компресор, при значајни енергетски трошоци. Во многу земји, поедноставното компактирање на отпадот е обична постапка за ком-



пактирање на депониите. Инсинерацијата има особено голем значење при третманот на некои отпадни видови, како на пример, отпадот од клиниките и некои опасни отпади, каде што патогените бактерии и токсините можат да бидат распаднати со температурата. Такви се, на пример, хемиските мулти-продуктивни постројки кои прифаќаат протоци на отпадни води со различна токсичност, а кои не можат да бидат насочени кон конвенционалните постројки за третирање на отпадната вода. Согорувањето на отпадот е особено популарно во земјите сиромашни со ресурси, како што е, на пример, Јапонија. Данска и Шведска се лидери во употребата на енергијата генерирана од инсинерацијата, за повеќе од еден век, како и во локализираните комбинирани топлински и енергетски постројки коишто се потпираат на околните топлински шеми (Shen et al., 1995; Kleis et al., 2004). Во 2005 г., инсинерацијата на отпадот продуцира 4,8% од електричната струја која се консумира и 13.7% од целокупната домашна потрошувачка на топлина во Данска (Scheirs et al., 1996; Danish Energy Statistics, 2005). Многу други европски земји силно се потпираат на инсинерацијата на општинскиот отпад, како што е тоа особено во Луксембург, Холандија, Германија и во Франција (Buekens, 2006).

10.11.4 Прашања Questions

1. Која е целта на хиерархијата на отпадот?
2. Што претставува механичкото рециклирање?
3. Кои се недостатоците на механичкото рециклирање на полимерите?
4. Како се класифицираат процесите за хемиско рециклирање?
5. На кој начин индустријата за челик го решава проблемот со полимерниот отпад?
6. Кои се операциските чекори на механичкото рециклирање на полимерите?
7. Што претставува хидрогенизацијата?
8. Што претставува хемиската деполимеризација?
9. Што претставува крекирањето, а што реформирањето?
10. На кој начин автомобилската индустријата го решава проблемот со отпадните автомобилски гуми?

10.11.5 Прашања/Одговори Questions/Answers

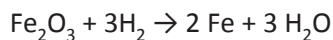
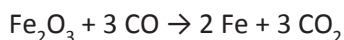
1. Која е целта на хиерархијата на отпадот?
Целта на хиерархијата на отпадот е да се извлече максималната практична корист од отпадните продукти и да се создаде минимално количество отпад.
2. Што претставува механичкото рециклирање?
Механичкото рециклирање претставува збир од физички методи кои имаат за цел преобразба на полимерниот остаток во пластични пелети или директно во секундарни полимерни материјали.
3. Кои се недостатоците на механичкото рециклирање на полимерите?
Овој вид рециклирање е главно ограничен на термопластичните полимери, бидејќи термореактивните не можат да бидат истопени под дејство на топлина.
Поизразеното намалување на примената на механичкото рециклирање упатува на тешкотиите во заедничкото третирање на различни видови полимери, особено на полимерите со различни видови додатоци, бои, присутен метал, стакло, гума, текстил и др. Големата потрошувачка на енергија, комплексноста на опремата, прифатеното законодавство за соединенијата добиени од рециклирањето и цената на новиот полимер, кој би требало да биде 25-30% од цената на оригиналниот производ, го прави овој проблем изразито комплексен.
4. Како се класифицираат процесите за хемиско рециклирање?

Процесите за хемиско рециклирање може да бидат класифицирани во три главни подрачја:

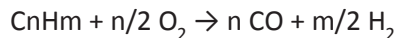
1. Рециклирање до горива (гасолин, течен петрол гас и дизел горива)
2. Рециклирање до мономери
3. Рециклирање до индустриски хемикалии
5. На кој начин индустријата за челик го решава проблемот со полимерниот отпад?

На температури над 2000⁰С, пластиката е деградирана, главно, до јаглерод монооксид и водород. Овие производи го одземаат кислородот од железната руда, произведувајќи јаглерод диоксид, пареа и сурово железо.

Редукцијата на железниот оксид со примена на синтезниот гас се изведува со протекување на следните реакции:



Крекирање/производство на синтезен гас:



10.11.6 Литература **References**

- Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME). (2004) An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002-2003. Brussels, Belgium.
- Aguardo J, Serrano DP, (1999) Feedstock Recycling of Plastic Wastes. In: Clark J H (ed) The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Aguardo J, Serrano DP (2007) San Miguel G, Global NEST Journal, 9(1) pp.1219.
- Aguado J, Serrano DP, Escola JM, Rodriguez JM, San Miguel G (2004), J Anal Appl Pyrol 73:79-87.
- Buekens A (2006) Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, (ed) Scheirs J, Kaminsky W, John Wiley & Sons, Ltd.
- Duchin F, Lange G-M (1998) Struct Change Econo Dynam, 9: 307-331.
- Danish Energy Statistics (2005) Danish Energy Authority. http://ens.dk/graphics/Publikationer/Statistik_UK/Energy_statistics_2005/index.htm.
Посетено на 9.01.2007.
- Glustencko I M (1985) Himiceskaja tehnologija gorjucih iskopaemi, Visa skola, Kiev.
- Hudlický M (1996) Reductions in Organic Chemistry. Washington, D.C A m e r i c a n Chemical Society. pp. 429 ISBN 0-8412-3344-6.
- Janssen FJG, Van Santen RA,(1999) Environmental Catalysis. Imperial College Press, Netherlands Institute for Catalysis Research, London, UK.

- Knox, Andrew (2005) An Overview of Incineration and EFW Technology as Applied to the Management of Municipal Solid Waste (MSW). University of Western Ontario. <http://www.oneia.ca/files/EFW%20-%20Knox.pdf>. Посетено на 15. 02. 2011.
- Kleis, Heron, Dalager, Søren (2004) *100 Years of Waste Incineration in Denmark*. <http://www.ramboll.com/services/energy%20and%20climate/~media/Files/RGR/Documents/waste%20to%20energy/100YearsLowRes.ashx>. Посетено на 15. 01. 2011.
- La Mantia F (2002) Handbook of Plastics. Recycling, Rapra Technology Limited, Shropshire, United Kingdom.
- Nikles DE, Farahat MS (2005) New motivation for the depolymerisation products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review. *Macromol Mater Eng* 290 (1):13-30.
- Okuwaki A (2004) Feedstock recycling of plastics in Japan. *Polym Degrad Stab* 85(3): 981-988.
- Ogaki Y, Tomioka K, Watanabe A, Arita K, Kuriyama I, Sugayoshi T (2001) NKK Technical Review No.84.
- Pielichowski K, Njuguna J (2005) Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shropshire, United Kingdom.
- Ramboll (2006) Waste to Energy in Denmark. <http://www.zmag.dk/showmag.php?mid=wsdps>. Посетено на 15. 01. 2011.
- Serrano DP, Aguado J, Escola JM, Garagorri E (2003) Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene-lubricating oil base mixtures. *Appl Catal B Environmental* 44(2): 95-105.
- Serrano DP, Aguado J, Escola JM, Garagorri E, Rodriguez JM, Morselli L, Palazzi G, Orsi R (2004) Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking. *Appl Catal B Environmental*, 49(4):257-265.
- Serrano DP, Aguado J, Escola JM, Rodriguez JM, Morselli L, Orsi R (2003) Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture. *J Anal Appl Purolysis*, 68-69: 481-494.
- Scheirs J, Camino G (1996) Effect of contamination on the recycling of polymers. Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste, (ed. La Mantia, F.P) pp.167-183.
- Scheirs J (1998) *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*. J.Wiley and Sons, Chichester, New York, p. 480, 481, 464, 158.
- Shen Z, Day M, Cooney JD, Lu G, Briens CL, Bergougnou M A, (1995) Ultrapyrolysis of automobile shredder residue. *Can J Chem Eng*, 73:357.
- Spaseska D (2003) Osnovni surovini za sinteticki proizvodi, UKIM, Skopje, p.190.
- Tukker A (2002) Plastic waste feedstock recycling, chemical recycling and incineration. Rapra Review Report, 3(4), Report 148, Rapra Technology Ltd., Shropshire, United Kingdom.
- Tasi G, Palinko I, Molnar A, Hannus I (2003) Molecular shape, dimensions, and shape selective catalysis. *J Molec Struct:THEOCHEM*, 666-667, 69-77.
- Tukker A. (1999) (TNO-STB), Ing H.de Groot (TNO Industrial Research), Ir.L.Simons (TNO-STB), Ir.S.Wiegersma (TNO Industrial Research), *Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and Other Resins)*, TNO-Report STB-99-55 Final, European Commission, DG III.

- 
- Von Bernstoff B S, (1995) Large-scale experiment on recycling electric waste [available from BASF, Ludwigshafen 67056, Germany].
- Wikipedia (2011) Waste management. http://en.wikipedia.org/wiki/Waste_management. Посетено на 15. 01. 2011.
- Wikipedia (2011) Biomass gasification. http://en.wikipedia.org/wiki/Biomass_gasification. Посетено на 15. 01. 2011.
- Wikipedia (2011) Gassification. <http://en.wikipedia.org/wiki/Gasification>. Посетено на 15. 01. 2011.
- Wikipedia (2011) Thermal treatment. http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_treatment. Посетено на 15. 01. 2011.
- Ylä-Mella J (2005) Recycling of Polymers. University of Oulun, Department of Process and Environmental Engineering, Finland.

10.12 РЕЦИКЛИРАЊЕ МЕТАЛНИ ОТПАДОЦИ RECYCLING OF METAL SCRAP

Свето Цветковски

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје,

Република Македонија

10.12.1 Вовед

Introduction

Метални отпадоци (или метален скрап) е термин кој се користи за да се опише материјал отфрлен од натамошна употреба, а кој може да се рециклира, но за разлика од отпадот, металните отпадоци имаат значајна економска вредност (Wikipedia – Recycling, 2011). Со векови низ историјата луѓето ги рециклирале металите за да бидат повторно користени. Денес металните отпадоци се собираат и организирано се рециклираат со што се постигнуваат огромни придобивки.

Во САД, на пример, металните отпадоци, се едни од најизвезуваните материјали (SIMS Metal management, 2011), а во Велика Британија индустријата за рециклирање на металите е една од најголемите и најважните индустрии.

Со рециклирањето на метални материјали се заштедува огромно количество енергија споредено со енергијата која се троши за добивање на метали од руди, а исто така се заштитуваат природните ресурси и се намалува и емисијата на стакленичките гасови во атмосферата.

Низ светот има многу мали фирми кои се занимаваат со рециклирање на металите, но главната улога, сепак, ја имаат големите корпорации за отпадоци, кои се водечки во оваа област.

Генерално гледано, металните отпадоци го имаат најголемото значење во рециклирачката индустрија. Оваа индустрија значително придонесува за намалување на трговскиот дефицит на националните економии. Според институтот за рециклирање на металните отпадоци (ИСРИ) само во САД рециклирачките компании обезбедуваат повеќе од 125 милиони тони рециклирачки материјал во кои спаѓаат:

- 68 милиони тони отпадоци од железо и од челик,
- 4.3 милиони тони отпадоци од алуминиум,
- 2 милиони тони отпадоци од бакар,
- 1.4 милиони тони отпадоци од негосувачки челици,
- 1.3 милиони тони отпадоци од олово,
- 214,000 тони отпадоци од цинк.

Како најважни придобивки од рециклирањето на металите се сметаат следните:

- заштеда на огромни количества енергија;
- добивање финансиски надомест за предавање на металните отпадоци во компаниите за рециклирање;
- намалување на бројот и површините за депонирање на метален отпад;
- намалување на емисијата на стакленички гасови;
- неограничено рециклирање на челик и алуминиум, но и на сите други метали и легури;
- намалување на загадувањето на почвата и водите;
- заштита на природните ресурси;
- намалување на еколошките штети кои настануваат со ископ на рудата.

За повеќе од еден век постоење, индустријата за метални отпадоци се покажа како корисен сервис не само за потрошувачите и корисниците на отпадците, туку и за владите на некои земји. На пример, во САД од 100 милиони тони метален материјал со рециклирањето се враќа во употреба повеќе од 90 милиони тони. Многу од користените метални материјали, кои се на крај на својот животен век, стануваат одговорност на индустријата за рециклирање.

Рециклирањето на металите е од огромна важност и со право се смета дека рециклирањето на металите е најважен процес во управувањето со отпадот. Согласно фактот дека значително помалку енергија се троши за рециклирање на металите, отколку за нивно добивање од руди потврдува и искуството за рециклирање на челикот каде се заштедува 74% енергија, а со рециклирање на алуминиумот или на бакарот се заштедува и до 95% на енергија во однос на енергијата која е потребна за нивно добивање од руди (United Scrap, 2011). Рециклираните секундарни метали во големи количества повторно се вградуваат во новите метални производи. Така, на пример, алуминиумот во новите автомобили потекнува главно од металните отпадоци.

За значењето на индустријата за рециклирање најдобро зборуваат фактите презентирани од страна на ИСРИ, а како пример е САД, каде со рециклираните материјали се заштедуваат повеќе милијарди долари годишно, а во период од 4 години потребите за отворање нови отпади за метал биле сведени на минимум. Исто така, интересно е да се назначи дека количеството на металите што се рециклираат се една третина од целокупниот цврст отпад во САД. Од 2004 година наваму, Европската унија (EU25) трошела околу сто милиони тони железни и челични отпадоци на годишно ниво, што е околу 54% од вкупно произведениот челик. Секоја година извозот на метални отпадоци бил околу 9-10 милиони тони, а увозот 7-8 милиони тони. Како главни извори на метални отпадоци

се сметаат транспортот и градежништвото кои заедно потрошиле 42% од комплетната потрошувачка на челик во 2006 година.

Металите можат да се рециклираат неограничен број пати, а бидејќи секој метал има точно дефинирана точка на топење, чистите метали може да се издвојат од легурите (Adventage metals, 2011).

10.12.2 Влијание на рециклирањето од металните отпадоци врз заштитата на животната средина ***Impact of recycling metal scrap on environmental protection***

Рециклирањето е еден од начините за заштита на животната средина со што се редуцира количеството на отпадни материјали, се зачувуваат природните ресурси и се заштедува енергија. Така, на пример, челичната индустрија во САД на годишно ниво заштедува енергија потребна за 18 милиони домаќинства, а со рециклирање на еден тон челик се заштедуваат 1136 kg руда, 636 kg јаглен и 55 kg варовник.

Според Агенцијата за животна средина на САД (ЕПА) се потенцираат седум најважни придобивки при добивањето на металите од отпадоци, наместо при преработката на руди, а тоа се:

- редуција на генерираниот отпад кај потрошувачите;
- редуција на отпадот од копањето руда (јаловина);
- заштеда на руди и на минерали;
- намалено загадување на воздухот;
- намалено загадување на водата;
- заштеда на енергија;
- помало количество употребена вода.

Позитивното влијание кое го има рециклирањето во однос на животната средина е немерливо за идните генерациите, така рециклирањето во однос на нежелезните и на железните метали е на вознемирувачки 33%, односно 26%, но сепак треба да се истакне глобална тенденција за зголемување на овие показатели.

10.12.3 Економски аспекти и пазар ***Economic aspects and market***

Металните отпадоци традиционално се рециклираат, но, денес може да се каже дека рециклирањето на металните отпадоци претставува еден од поголемите светски бизниси кој има висока економска вредност (Planet metals, 2011). Пазарот на рециклирачки материјали е многу променлив и е подложен на нагли осцилации на цените, зависносно од условите на снабдување, а кои се тесно поврзани од динамиката на работа, главно, во металната индустрија. Овие услови го карактеризираат рециклирањето како многу комплициран и пазарно сложен процес. Економ-

ската рецесија особено влијае на собирањето и на процесирањето на металните отпадоци. Во развиените земји рециклирачките активности влијаат на типот на металниот отпад, неговата цена, како и на неговиот извоз. Денес постои многу поорганизирано собирање на металните отпадоци поради сè поголемиот број метали и легури кои наоѓаат широка примена. Така на пример, индустријата за метални отпадоци во САД процесира околу 145 милиони тони метални отпадоци годишно во форма на суров материјал за потребите на индустриското производство низ светот. Со придонес од 65 милијарди долари, оваа индустрија е една од неколкуте индустрии со позитивен удел во трговскиот баланс на САД извезувајќи отпадоци во вредност од 15.7 милијарди долари во тек на 2006 година. Во 2003 год. вкупната трговија со метални отпадоци, извоз и увоз, во ЕУ била во вредност од 59 милиони тони, што е најголемиот регионален пазар, односно 40% од вкупниот пазар. Со оглед на ресурсите со кои се располага, како и можноста за заштеда на енергија, рециклирањето на металните отпадоци е пожелно секаде каде што тоа технологијата го овозможува. Во светот барањата за метални отпадоци до 2008 год. беа големи, но во втората половина од годината односно со зајакнувањето на економската криза побарувањата се намалија, а цената на железните отпадоци се намали на половина.

10.12.4 Потекло и типови на метални отпадоци *Origin and types of metal scrap*

Металните отпадоци кои ги купуваат набавувачите и процесорите потекнуваат од различни извори, како на пример: од индивидуалните домаќинства, од металната индустрија, машинските работилници, производните погони, воздухопловните, поморските и железничките компании, од станбени комплекси, лимарски фирми, градежни и други конструктивни компании, земјоделски фарми, државни и јавни институции, урнати фабрики и складови, стари автомобили, леарници, болници, универзитети, училишта, работилници за поправка, хотели, водоинсталатерски и електричарски фирми, воени магацини и др.

Компонентите кои ги сочинуваат металните отпадоци најчесто се стари автомобили, домашни апарати, уреди и опрема, конзерви, користени цевки, градежна ламарина, елементи или цели конструкции, компјутерски делови, челични рамки, метален мебел, бакарни жици, стари велосипеди, кујнски прибор и др.

Според хемискиот состав, металните отпадоци се групираат во две основни категории: железени и нежелезени.

Под железни отпадоци се подразбираат сите отпадоци кои примарно содржат железо или челик. Нивното потекло може да биде од различни извори, а генерално, се групираат во околу 80 групи, но сепак постојат и

дополнителни поделби. Се смета дека најголем волумен од металите што се рециклираат отпаѓа на железните отпадоци (50% од металните материјали што се рециклираат отпаѓаат на железото и на челикот) (United Scrap – Recycling Center, 2011).

Челичните отпадоци се материјали кои имаат извонредни рециклирачки карактеристики. Суштински придонес за заштита на ресурсите може да се постигне со користење на челичните отпадоци во производството на челик. Извонредните хемиски и физички особини на челикот овозможуваат негово повеќекратно рециклирање без загуба во квалитетот. Челичните отпадоци се важен суров (секундарен) материјал за металуршката индустрија.

Најголемиот број од домашните уреди, апарати и алатки се изработени од челик. Всушност, тоа се системи кои се состојат од механички или електрични компоненти, затворени во челични обвивки. Различни делови во овие уреди се изработени од железо и од челик. Според тежината, околу 60% од домашните апарати се челични. Околу 25% од челикот вграден во домашните уреди е рециклиран. Домашните уреди, според содржината на челикот се премногу вредни за да бидат третирани како отпад, при што ќе заземат и голем простор на отпадите. Околу 40% челик на светско ниво потекнува од рециклирани метални отпадоци, а таа тенденција и понатаму се зголемува. Најголемиот предизвик во производството на челик од отпадоци е неговата чистота. Новопроизведениот челик добиен од отпадоци често содржи големо количество заостанат бакар. Доколку процентот на бакар во рециклираните метални отпадоци е многу висок, квалитетот на крајниот продукт (челикот) рапидно се намалува. Само оние челични отпадоци што ги задоволуваат барањата од спецификацијата т.е. тип E40 со содржина на бакар под 0.25%, може да се користат во производниот процес за добивање челик со висок квалитет, а од секундарни ресурси.

Нежелезните отпадоци се едноставно дефинирани како отпадоци што се состојат од метали и од легури различни од железото и од челикот. Тука се вклучени: алуминиум, бакар, олово, цинк, никел, титан... По челикот, алуминиумот и бакарот се најчесто рециклирани метали. Количеството и рециклирањето на нежелезните материјали е на значително пониско ниво во однос на железните материјали, иако вредноста на нежелезните метали е значително повисока во однос на железните.

Бакарните отпадоци се користеле со векови. Легурата од бакар, цинк и од калај се употребувала од најраните цивилизации. И денес се користи во различни индустрии, а особено се бара во услови каде што е потребна отпорност на корозија и трајност. Бакарот се користи во многу легури, особено во месингот и во некои алуминиумски легури, кои се користат во авиоиндустријата. Неговото потекло е од жици, кабли, од

електронската индустрија, автомобилската опрема и од бродоградбена-та индустрија, танкери и др.

Металните отпадоци, железни или нежелезни, од друга страна, се категоризираат и по своето потекло на домашни или купени. Домашните отпадоци се оние отпадоци што се добиваат како шкарт при процесот на производство и веднаш се претопува во истата фабрика (челичарници, леарници, топилници и сл). Домашните отпадоци никогаш не ја напуштаат фабриката, туку директно се преработуваат во истата односно најчесто се претопуваат.

Тешко топливи отпадоци се добиваат најчесто како резултат на уривање фабрики и други индустриски објекти и конструкции. Овие отпадоци се со темна боја и без корозивни продукти, а содржат околу 1% неметални елементи. Обично се состојат од индустриски отпад (завртки, навртки, фитинзи, различни делови, парчиња ламарина, отпадоци од конструкции (плочи, шипки, аголни парчиња, челични цевки), отпадоци од металопреработувачката индустрија, отпадоци од штанцување, режење прачки и др.

Купените метални отпадоци може да бидат индустриски, кои уште се нарекуваат и „промпт“. По своето потекло, може да бидат нови или стари. Новите отпадоци се, на пример, отпадоците од режење, штанцување или дупчење. Овие отпадоци, кои остануваат при процесот на изработка на одделни метални производи и не се користат понатаму се нарекуваат индустриски отпад. Застарени или стари отпадоци претставуваат делови, уреди, апарати и машини кои целосно ја изгубиле својата намена и функција и како такви се целосно неупотребливи. Во таа група спаѓаат автомобили и автомобилски делови, опрема од фарми, опрема и уреди од домаќинствата, машини и сл. За најголем извор на железни отпадоци се смета автомобилската индустрија. Старите отпадоци го чинат најголемото количество од вкупниот метален отпад (Sullivan's Scrap Metals, 2004).

10.12.5 Процесирање на металните отпадоци ***Processing of metal scrap***

Компаниите кои се занимаваат со рециклирање на метални отпадоци можат да ја постигнат својата цел доколку ги задоволат трите основни услови, а тоа се: собирање на материјалот за рециклирање, негово процесирање и повторна употреба.

Процесот на рециклирање се состои од повеќе потпроцеси кои се изведуваат со помош на најразновидни машини за рециклирање. Така на пример, од моментот кога се исфрла стар автомобилски мотор, или пак, некој алуминиумски дел, до завршувањето на целиот процес на рециклирање, овие делови минуваат низ повеќе фази на рециклирање, односно се третираат со различни машини за рециклирање.

Собирање на металните отпадоци

Цената што ја плаќа нарачувачот на отпадоците зависи од бараниот тип и од квалитетот на отпадоците. Големите компании за рециклирање најчесто ги набавуваат металните отпадоци на локално ниво, но понекогаш се увезуваат од прекуокеанските земји. Купувањето на отпадоците обично оди преку дилери, но и од различни други извори. Некои компании отпадоците ги набавуваат и на тендери, од бродски компании и владини тела, како на пример, Housing Development Board. Пред да се купат, отпадоците, се испитуваат нивниот квалитет, а последна фаза е мерење на тежината.

Чистота на металните отпадоци

Отпадоците што се преработуваат треба да бидат чисти од секакви, па дури и од занемарливи количества неметални материјали, како: железни оксиди, изолатори, земја, корозивни продукти, запаливи неметални материјали, дрво, средства за подмачкување, ткаенини, други органски супстанции, автомобилски гуми, цевки полнети со бетон, стакло, троска и др. Исто така, присуство на нус производи од топење, загревање или површинско третирање на челикот, прашина, прашина од брусење и мил не е дозволено во металните отпадоци што се откупуваат.

Во табела 10.12.1 се наведени материјалите кои компаниите за рециклирање ги откупуваат, а во табела 10.12.2 се дадени металните материјали кои не се од интерес на рециклирачките компании (Muchova, Eder, 2011).

Челичните отпадоци не смеат да содржат видливи бакарни делови или бакар во форма на цевки, жици како и бакар во внатрешноста на електромоторите. Исто така, отпадоците треба да бидат чисти од шипки или арматура со висок процент на бакар.

Металните отпадоци треба да бидат чисти и од калај, како што се конзервите или материјалите обложени со калај и лежишта од бронза. Тие не треба да содржат олово во која било форма, како на пример: акумулатори, олово за балансирање тркала, плочи и др. Исто така не смеат да бидат присутни ни не'рѓосувачки челици, (EUROFER & EFR, 2008). Рециклирачките метални материјали понекогаш се издвојуваат од цврстиот отпад, кој понатаму се третира во печките за согорување.

Сортирање и сегрегација на металните отпадоци

Најважниот чекор во процесот на рециклирање е подготовката на материјалите за рециклирање и користење како секундарни суровини за претопување и за добивање нови метали. Основното правило при манипулирањето со металниот отпад е да се осигури појдовна сегрегација/ сортирање на сите локации каде што почетно се собираат отпадоците. За идентификација на секој тип отпадоци се користат класификациски лист, кодови и индустриски стандарди. Почетното одделување е особено важно во производните погони, машински работилници или работилници

Табела 10.12.1. Метални отпадоци кои се од интерес на компаниите за рециклирање
 Table 10.12.1. Metal scrap which is the subject of interest for the recycling companies

Железни отпадоци	Нежелезни отпадоци – алуминиум:
<ul style="list-style-type: none"> • застарена опрема • домашни уреди • носач • балирани клипови • кабли и жици • леано железо • опрема за конструкции • отпад од уривање • машинерија од фарми • индустриски челичен отпад • тешки материјали подготвени за топење • подготвени плочи • траки • конструктивни носачи • танкови поголеми од 100 галони. (мора да бидат со отвор поголем од 3 фити). • отпадоци од конструкции • лесно железо • калај • намотки • тешка машинерија • огромни делови 	<ul style="list-style-type: none"> • алуминиумски конзерви • екструдирани алуминиум • леан алуминиум • алуминиумски решетки • алуминиум/бакар радијатори • црвен месинг • жолт месинг • бронза • мешан месинг • рафиниран месинг • каталитички конвертори • бакар • изолирани бакарни жици • мешани изолирани жици • електрични мотори • грејачи • оловни отпадоци • радијатори • легури од не’рѓосувачки челици и никел • високо температурни челици • изменувачи • лесен бакар

Табела 10.12.2. Метални отпадоци кои не се од интерес за рециклирачките компании
 Table 10.12.2. Metal scrap which is not the subject of interest for the recycling companies

<ul style="list-style-type: none"> • ацетиленски цилиндри • материјали кои содржат азбест (изолирани цевки на пример) • кондензатори • затворени компримирани гасни цилиндри • затворени цилиндри од кој било тип внатрешноста (мазут, масло гас) • запаливи материјали • предмети кои содржат жива 	<ul style="list-style-type: none"> • материјали кои содржат фреони • воена опрема и експлозивни • микробранови печки • канти со боја • регулирачки вентили за притисок • радиоактивни материјали • термометри и термостати • конзерви обложени со калај • телевизори
--	---

за поправка каде што се собираат разни видови метални отпадоци, но тешко, а често и неизводливо е да се сортираат отпадоците по пристигнувањето во собиралиштето за метален отпад.

Посебно внимание треба да се обрне при сортирањето на отпадоците од обоени метали и друг тип на метален отпад кој содржи високо легуирани легури.

Прецизното сортирање, особено на нежелезните метали и легури, е потребно за да се задоволат барањата на нарачателот во однос на квалитетот на металните отпадоци. Оваа активност често се врши мануелно и бара големо искуство.

Идентификација на металниот отпад

Идентификација на отпадоците најчесто се врши преку постапките на визуелна идентификација, магнетно сортирање и идентификација со искра (спарк тест).

а. Визуелна идентификација

Овој метод се користи за идентификација на металниот отпад во зависност од бојата. Најчесто, отпадоците што се носат во отпадот, според бојата, може да се класифицираат во четири групи: црвени, розови, жолти и сребрено-сиви.

б. Магнетното сортирање

Магнетното сортирање се врши со цел да се утврди присуството на феромагнетни парчиња во отпадоците (железо, никел и кобалт), или пак, неметални материјали. Легурите на основа на железо (леано железо, обичен челик, нисколегуирани челици) се магнетни, но и неколку легури на никел се, исто така, магнетни. За ова цел, може, исто така, да се користи мал перманентен магнет.

в. Идентификација со искра

Некои метали оксидираат многу брзо кога се загреани на доволно високи температури, што претставува основа за овој вид на идентификација. Кога се брусат такви метали со брусен камен, ситни честички се откинуваат и оксидираат при постигнување на температура на усвитување како резултат на фрикциско загревање. Според бојата, искусно се определува металот од кој е изработен делот.

Манипулирање со металните отпадоци – Начини на манипулирање

Металните отпадоци може да бидат третирани рачно, но и со високо механизирани опрема. Првиот начин речиси и да не може да се сретне во високо развиените земји. Можно е да се применува во неразвиените или во земјите во развој. Притоа можноста за повреди на работниците е многу голема. Процесите на манипулирање со металните отпадоци се групираат на следниов начин: мануелни процеси, полуавтоматски процеси и високомеханизирани процеси.

10.12.5.1 Процес на рециклирање на металните отпадоци Process of recycling of metal scrap

Комплетното рециклирање се базира на знаење и искористување на соодветна опрема, со цел лесно и квалитетно да се изврши поставената цел. Подготовка е различна за различни типови метален отпад, но најважно е отпадот да биде сортиран и чист. Кај многу компании целта е да се купи поголемо количество метални отпадоци наеднаш, кои потоа ќе се оптимизираат преку процесирање, согласно со барањата на купувачите.

При класифицирањето на отпадоците треба да се следат упатствата од European Steel Scrap Specification или ISRI specification (ISRI, 2012).

Правилното управување со рециклирачките погони треба да овозможи задоволување на барањата на нарачателот на металните отпадоци, задоволување на стандардите, како и заштита на животната средина.

Најголемата инвестиција во една компанија за рециклирање на метали е опремата која ја поседува, а е наменета за: сортирање, сечење, балирање, шредирање, или на друг начин трансформирање на пристигнатите рециклирачки материјали во униформни парчиња кои ги задоволуваат стриктните барања од спецификациите. Во погоните за рециклирање постојат подвижни и фиксни машини, а секоја од нив има своја улога во рециклирачкиот процес. Овие рециклирачки машини овозможуваат деловите за рециклирање при самиот процес да се претворат, не само во мали делови, туку исто така, да се раздвојат според составот и густината со што се подобрува процесот на топење на рециклираниот материјал. Најпогодната опрема која треба да се избере зависи од волуменот на отпадоците кој сакаме да го добиеме, а најчесто е поврзано со барањата на нарачувачот. Меѓутоа, и економската оправданост треба да се земе предвид. Следните процеси и опрема се користат за процесирање на металниот отпад:

Сечење на металниот отпад

Одделни фракции од металните отпадоци треба да се подготват во соодветни димензии заради директно шаржирање во печките. За масивни, нечисти и преголеми парчиња се користат машини за сечење за да се добијат покомпактни и почисти парчиња метал. Пламеното сечење се користи за самалување на металните делови на поситни парчиња кои се полесни за манипулирање, а се применува при сечење многу тешки и масивни делови. Хидрауличкото сечење се користи за смалување на големите парчиња, како на пример, челични носачи, ламарини, цевки и сл. Обично се користат два типа ножици за сечење – гилотински и алигаторски.

Шредирање

Машините за шредирање се рециклирачки машини кои го прават рециклирачкиот процес побрз и полесен бидејќи ги сечат големите делови, како апарати за домаќинството, делови од автомобили, и ги сведуваат на бараните димензии за многу кусо време.

Балирање

Хидрауличните преси се користат за пресување на металниот отпад, односно за балирање во случаи кога се бара поголема густина при испораката на отпадоците наменети за претопување. Како резултат на процесот, се добиваат бали со правилна форма. Како железниот, така и нежелезниот отпад е подложен на овој процес сл. 10.12.1. Како што се гледа од сликите, старите автомобили се третираат на овој начин.



Слика 10.12.1. Балирање на стари автомобили
Figure 10.12.1. Baling of old cars (JMC Recucling systems LTD, 2011) Jems Ltd

Брикетирање

По својата функција, брикетирањето е сличен процес со балирањето. Се разликуваат само по обликот и по големината на балите.

Испорака на металниот отпад по рециклирањето

Металните отпадоци што се испорачуваат треба да бидат подготвени согласно со Европската спецификација за челичен отпад European Steel Scrap Specification или со специфичните барања на нарачувачот. Со други зборови, рециклирањето на металниот отпад треба да се спроведе согласно со системот за рециклирачки менаџмент, кој е во согласност со легислативата. На крај рециклираниот материјал се трансформира во челичарниците.

10.12.6 Заштита при работе во процесот на рециклирање на металниот отпад

Work protection in the process of recycling scrap

Треба да се истакне дека во индустријата за метален отпад има многу можности да дојде до повреди, па дури и до смрт на работниците, или пак, до загадување на животната средина. Класичен, но и најактуелен пример, е присуството на радиоактивни елементи од металниот отпад. Од тие причини, на повеќе локации во рециклирачките погони се поставуваат контролни пунктови за радијационски компоненти. Природата на многу алатки или опрема што се користат во индустријата за метален отпад е таква што може да предизвика повреди кај работниците. Така, на пример, алигаторските пили што хидраулички ги сечат металните отпадоци, може да ги повредат работниците при недоволно внимание. Постарите бродови може да содржат азбест кој е штетен по здравјето на работниците. Работниците мора да носат заштитни ракавици и заштитни очила (OSHA, 2008).

Во поглед на безбедност при работа со металниот отпад, треба да се истакне дека тој не смее да содржи уреди под притисок, затворени или недоволно отворени контејнери коишто може да предизвикаат експлозија. Контејнерите се сметаат за недоволно отворени ако отворот не е видлив или ако е помал од 10 см во еден правец. Опасни запаливи или експлозивни материјали, огнено оружје и муниција, нечисти делови кои содржат или ослободуваат супстанции штетни за здравјето на луѓето или за животната средина, или во процесот на производство на челик, исто така, не смеат да се користат. Не смеат да се рециклираат опасни радиоактивни материјали дури ни во затворени контејнери кои не емитураат зголемено зрачење.

10.12.7 Прашања Questions

1. Што се тоа метални отпадоци (скрап) и од каде потекнуваат? Метални отпадоци (или метален скрап) е термин кој се користи за да се опише рециклирачкиот материјал отфрлен од натамошна употреба, но за разлика од ѓубрето од метал, тие имаат своја економска вредност. Потеклото на металниот скрап може да биде од домаќинствата, металната индустрија, градежништвото и многу други извори
2. Како се класифицираат металните отпадоци?
3. Кои се ефектите од рециклирањето на металните отпадоци? Рециклирањето на металните отпадоци допринесува за смалување на потрошувачката на рудите и минералите, за заштеда на енергијата, заштита на човековата околина и др
4. Од кои фази се состои процесот на рециклирање на металните отпадоци?
5. Кои типови машини треба да ги поседува еден рециклирачки погон?
6. Какво влијание има присуството на бакар во челикот?

10.12.8 Прашања/Одговори Questions/Answers

- 1. Што се тоа метални отпадоци (скрап) и од каде потекнуваат?**
Метални отпадоци (или метален скрап) е термин кој се користи за да се опише рециклирачкиот материјал отфрлен од натамошна употреба, но за разлика од ѓубрето од метал, тие имаат своја економска вредност. Потеклото на металниот скрап може да биде од домаќинствата, металната индустрија, градежништвото и многу други извори.
- 2. Кои се ефектите од рециклирањето на металните отпадоци?**
Рециклирањето на металните отпадоци допринесува за смалување на потрошувачката на рудите и минералите, за заштеда на енергијата, заштита на човековата околина и др.

10.12.9 Литература References

- Advantage metals (2011), <http://www.advantagerecycling.com/bringingscrap.html>.
Посетено на 15.09.2011.
- EUROFER & EFR (2008) When waste cases to be waste, The Case of Ferrous Scrap, http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf_comments/eurofer_background.pdf.
Посетена на 10.10.2011

- ISRI (2012) Voice of recycling industry. http://www.isri.org/iMIS15_prod/ISRI/default.aspx. Посетено на 12.02.2012.
- JMC Recucling systems LTD (2011) <http://www.jmcrecycling.com/products/car-balers-dismantlers/orca-s5250g>; <http://www.jmcrecycling.com/products/car-balers-dismantlers/orca-s4800g>. Посетено на 10. 11. 2011.
- Muchova L, Eder P (2011) End-of-waste Criteria for Iron and Steel Scrap: Technical Proposals JRC Scientific and Technical Reports.
- OSHA (2008) Guidance for the Identification and Control of Safety and Health Hazards in Metal Scrap Recycling. www.osha.gov/Publications/OSHA3348-metal-scrap-recycling.pdf. Посетено на 28.11. 2011.
- Planet metals, <http://www.planet-metals.com/aluminium/>. Посетено на 02. 12. 2011.
- Sallivan's Scrap Metals (2004) Our services. <http://tmsullivan.com/services.html>. Посетено на 17. 12. 2011.
- SIMS Metal menegament (2011) Sell your scrap metal to us. <http://uk.simsmm.com/products-and-services/scrap-metal-bought/ferrous-metal-recycling/scrap-iron-and-steel>. Посетено на 01. 09. 2011.
- United Scrap, <http://www.unitedscrap.com/> Посетено на 14. 08. 2011.
- United Scrap (2011) Recycling Center. <http://www.unitedscrap.com/>. Посетено на 16. 11. 2011.
- Wikipedia (2011) Recycling. <http://en.wikipedia.org/wiki/Recycling>. Посетено на 10. 11. 2011.

10.13 КЕРАМИЧКИ ПРОДУКТИ ОД ОТПАДНИ МАТЕРИЈАЛИ CERAMICS PRODUCTS FROM WASTE MATERIALS

Билјана Анѓушева

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

Емилија Фиданчевска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

10.13.1 *Вовед* *Introduction*

Брзиот развој на индустријата го промени светот во начинот на негово живеење, но индустријализацијата е тесно поврзана со генерирање на отпад кој негативно влијае на животната средина. Денес производните процеси користат енормно големи количини на различни природни ресурси како: сировини, енергија, вода и др. Генерираниот отпад од процесите на производство се уште не е во целост искористен како потенцијална сировина или полупроизводи, но со одредени технолошки алтернативи можена е редукција на истите (Zimmer, 2010).

Споредувајќи ја потрошувачката на материјалите, (Ashby, 2009) керамиката учествува со 84%, од кој најголем процент припаѓа на цементот и бетонот, а потоа следат асфалтот, стаклото, циглите итн. Високиот процент на примена на керамичките материјали во секојдневието, а со тоа и се поголемата потрошувачка на природните ресурси наметнува потребата за добивање на керамика од отпадни материјали.

Со користење на отпадот како сировина за производство на керамички производи се постигнуваат повеќе придобивки, и тоа:

- се намалуваат трошоците за одложување на отпадот,
- се заштедува на просторот за депонирање на отпад,
- се заштедува на финансиски средства за набавка на сировини од природни ресурси, а воедно се заштитуваат природните ресурси.

Постојат многубројни информации за можната примена на отпадните материјали, а три главни фактори се сметаат за релевантни за евалуација на погодноста за примената на отпадните материјали (прикажана преку примерот на лебтешката пепел), а тоа се: погодност за обработување, технички перформанси и еколошко влијание (Ferreira et al., 2003).

- Првиот фактор, погодноста за обработување зависи од физичко-хемиските карактеристики на отпадниот материјал. Големината на честиците, хемискиот состав и други физичко-хемиски карактеристики можат да доведат до ограничување на одреден процес,

иако во некои случаи може да се корегираат со што би се задоволеле барањата за одредена употреба.

- Техничките перформанси се вториот фактор кој ја лимитира примената на отпадниот материјал. Иако некои отпади може лесно да се обработат, финалниот продукт не може да се употреби ако не поседува добри технички својства.
- Последниот, третиот фактор ја зема во предвид еколошката компатибилност. Ризикот од загадување на околината постои со можноста употреба на отпаден материјал и затоа мора да се внимава на можноста на создавање на ново загадување.

Кога се мисли на искористување на отпад за добивање на керамички производи не се подразбира искористување на отпадни (шкартни) керамички полупроизводи добиени од поедините фази во процесот на производство.

Процесот кој се состои од преработка на отфрлени, синтерувани готови производи или керамички производи кои се делумно или целосно искористени за да повторно бидат употребени во исто или друго керамичко производство претставува рециклирање. Поради физичко-хемиските промени кои настануваат во тек на синтерувањето (или други постапки на згуснување) на керамичките производи ваквиот вид на рециклирање се смета дека не е лесен, но и економски неисплатлив и затоа производите ретко се користат за исти или слични намени. Вообичаено и широко применето во пракса е рециклирање на керамички полупроизводи кои се во сурова состојба после обликување, а пред синтерување. Ова се прави со цел да се постигне квалитет на печените производи и/или намалување на трошоците, и најчесто се помешува еден дел од пресуваните производи во одреден сооднос со почетните суровини. На овој начин доаѓа до заштеда, но во одредени случаи можно е и да се влијае и на квалитетот на производот.

Денес на фундаментално научно ниво се работи на полето на рециклирање на керамичките производи, и тоа најчесто се прави на оние производи кои во својот состав имаат племенити метали или други скапи метали, како на пример: делови во електронската индустрија, катализатори и др. Оловен цирконитанат (PTZ) кој се користи во електрониката и бариум титанатот ($BaTiO_3$) се примери за материјали кои се рециклираат и кои се користат во кондензаторите, пиезофилтрите, температурните преклопници, осигурачи и слично. Чести и големи се напорите за рециклирање на други керамички материјали, на пример кај разните керамички алати (Galijašević, 2003). Интересен е и примерот за рециклирање на употребена домашна керамика (скршена или застарена) која се користи во секојдневниот живот за служење на храна (чинии, чаши, тањир и слично). Во Јапонија ваквиот отпад се третира како незапалив кој

завршува во депонии, и изнесува 150 000t годишно што претставува 5% од вкупниот незапалив отпад. Но, во 1997год. започнат е проектот под името Green Life 21, кој се фокусира на рециклирање на употребените керамички материјали од домаќинството. Проектот започнал да работи под слоганот „Tableware to Tableware“ собирајќи при тоа употребен керамички материјал од домаќинството и со рециклирање се добиени нови производи означени како „Re-Tableware“. За време на G8 сमितот, одржан во Токио, 2008 год. производите од „Re-Tableware“ сериите биле претставени во јапонската Нулта-емисија куќа (Zero-Emission House) при што се истакнала заштедата на енергија при производството и еколошките технологии во насока на намалување на емисијата на CO₂ при процесот на производство (Yagi, 2008).

Денес, многу повеќе се работи во правец на искористување на минералните отпадоци (јаловина) како суровина за керамички материјали со цел да се намалат цените при производство и зависноста од увоз на суровини, а интензивно се истражува во полето за употреба на различен индустриски отпад за добивање на керамички, стаклени и стакло-керамички материјали. Како отпадни материјали кои се користат како потенцијална суровина се сметаат следните: јагленовата летачка пепел, милта од цинк-хидрометалургија, згурата т.е. троската од металуршката индустрија, пепелта и згурата од урбаните инценератори, црвената мил од индустријата за добивање алуминиум, стакло како отпад од разни производи и др.

Најчестите видови на керамички производи се алумосиликатни, калиум силикатни (K₂O-Al₂O₃-SiO₂) или магнезиум силикатни (MgO-Al₂O₃-SiO₂). Особините на керамичките материјали не зависат само од структурата и составот, но и од дефектите (на пример пори), секундарната фаза (која се додава за да се реализира процесирањето) и меѓуповршината (*interface*). На сликата 10.13.1 прикажан е тројниот дијаграм со молски проценти на Al₂O₃, SiO₂ и алкалии, во кој е даден состав на огноотпорите на база на Al₂O₃ и SiO₂, стакло и стакло-керамиката и традиционалните производи (плочки, цигли, порцелан и др.). Ваквите дијаграми се користат за одредување на максималната можност за примена на отпадот при дефинирање на керамичкиот состав, а при тоа земајќи го во предвид бараниот вид на производ (Zimmer, 2010).

Пред да се пристапи кон користење на отпадниот материјал како суровина за добивање на керамички производи потребно е да се изврши негова карактеризација. Најпрво потребно е да се знаат конституентите на отпадот, дури и во мали количества, и какво е нивното влијание врз животната средина. Посебно треба да се внимава дали во отпадот се присутни или при термичка обработка се ослободуваат корозивни гасови (H₂S, HCl, SO₂, NO_x и др.) кои може да предизвикаат проблеми на опремата со



Слика 10.13.1. Состав на најчестите керамичките производи
 Figure 10.13.1. Composition of common ceramic products (Zimmer, 2010)

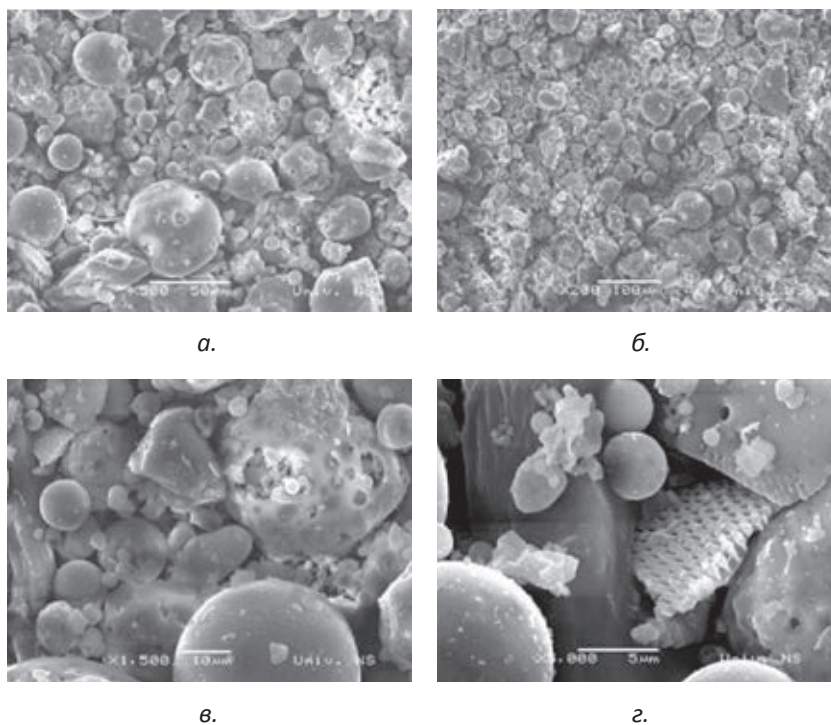
која се во контакт. Понатаму, битни се морфолошките карактеристики на отпадниот материјал кои се определуваат со микроскопски техники, а од тоа директно зависи реактивноста на материјалот. Покрај хемискиот состав и идентификацијата на минеролошкиот состав битен фактор е и квантитативен состав на различните минерали кои може да влијаат на примената на керамичкиот производ. Од минеролошки аспект кристалноста претставува важен фактор кој може да индицира можна изоморфна замена, која е поинтензивна кај материјали со понизок степен на кристалност, во споредба со оние со повисок степен на кристалност. Одредувањето на загуба на маса при жарење е потребно да се одреди бидејќи таа е поврзана со испарувањата кои настануваат во тек на термичкиот третман, па така во колку има поголема количина на испарливи компоненти тие може негативно да влијаат на густината на производот при синтерувањето, но ќе имаат позитивно влијание во колку станува збор за изолациони материјали со ниска густина. Во однос на гранулацијата на честичките отпадните материјали може да имаат фина гранулација (под $50\mu\text{m}$), но постојат многу керамички производи кои се добиваат од честички со широка дистрибуција, а во колку материјалот е крупно гранулиран тогаш се пристапува кон мелење. Процесот на мелење е зависено од време и потребно е да е економски оправдано. Дефинирањето на огноотпорноста на отпадниот материјал е исто така битна карактеристика која треба да се испита за да се види деформацијата и омекнувањето на материјалот кои настануваат со зголемување на температурата. Во секој случај, пред да се процесира некаков материјал потребно е да се определат неговите карактеристики користејќи различни техники како што се: DTA/TG, XRD, SEM, дилатометриски

испитувања и др. Така на пример, со одредување на дилатометриската крива покрај информацијата за температурата на почеток на синтерувањето се добиваат и други информации како фазните трансформации и коефициентот на термичка експанзија (Zimmer, 2010).

10.13.2 Летечка пепел – отпад или сировина? Fly ash – waste or raw material?

Во последните години, се повеќе се посветува внимание на искористувањето на индустрискиот отпад од типот на лебдечка пепел која се добива од термоелектраните, инценераторите и од производството на челик со цел да се добиејат производи безбедни за животната средина т.е. да поседуваат добра хемиска постојаност, термичка и механичка стабилност.

Летачката пепел од термоелектраните, слика 10.13.2, претставува еден од широко користените отпадни материјали кој наоѓа практична примен



Слика 10.13.2. SEM микрофотографија на летечка пепел од термоелектраната РЕК Битола
а. x 200, б. x 500, в. x 1500, г. x 5000

Figure 10.13.2. SEM microphotography of fly ash from thermal power plant REK Bitola

а. x 200, б. x 500, в. x 1500, г. x 5000

Летачката пепел по својот фазен состав претставува типичен мета-силикат, составен најмногу од кварц, фелдспад, мулит, хематит и др. како и присуство на аморфна фаза. Хемискиот состав највеќе зависи од видот на јагленот кој согорува за време на процесите на согорување. Постојат два основни типа на јагленова летачка пепел, тип F и тип C. Типот F се добива кога антрацитот или битуменозен јаглен се согорува и при тоа се добива пепел со помал процент на CaO, а поголем процент на силициумоксид, алуминумоксид и железоксид. Типот C се добива со согорување на лигнити при тоа пепелта содржи поголем процент на CaO. Честичките од пепелта кои се во прашкаста форма се значаен извор на минерали кои содржат SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO и други оксиди. Летачката пепел поседува пуцолански својства. Пуцоланите се силикатни или силикатни и алумосиликатни материјали кои во присуство на влага хемиски реагираат со калциум хидроксидот на собна температура и формираат соединенија кои поседуваат цементни својства (Iyer et al., 2001; American Coal Ash Association, 2008).

Летачката пепел како суровина има широк спектар на примена. Во табелата 10.13.1. е дадена потенцијалната примена на летачката пепел.

Табела 10.13.1. Потенцијална примена на летачката пепел
Table 10.13.1. Potential application of flying ash (Ferreira, 2003)

Геотехничка	Земјоделие	Адсорбент	Конструкциони материјали
Улични тротоари Насипи	Вештачко ѓубриво Додаток на почви	Адсорбент Кондиционирање на мил	Производство на цемент/бетон Керамички материјали Стакло и стакло-керамички материјали Други композитни материјали

Најраспространета примена на летачката пепел е во конструкционите материјали, како цемент/бетон, керамички материјали и стакло/стакло-керамика.

Заради релативно голем процент на калциум оксид и некои силикати и алумосиликати, летачката пепел може да се употреби при производството на цементот како алтернативна суровина. Посебна примена на летачката пепел во оваа област е при добивање на ниско енергетски цемента, познати како калциум сулфоалуминатни цемента (Mangialardi et al., 1999). Тоа се специјални цемента кои што се синтерувани на ниски температури, а поседуваат голема јачина и брзо стврдуваат.

Керамичката индустрија претставува потенцијален кандидат за примена на летачката пепел со оглед на фактот дека основна суровина во оваа индустрија се природните силикатни материјали. Фината гранулација на летачката пепел претставува предност со што се овозможува

директно нејзино користење без посебен претходен третман. Спротивно на ова е можноста летачката пепел да содржи висок процент на железен оксид и метали, што негативно би влијаело на својствата на керамичкиот производ.

Грубите градежни материјали, цигли на пример, може да се изработуваат од 100% отпадна лебтечка пепел, а како предност во однос на традиционално изработените од глина (Kalyali, 2004) се сметаат економската оправданост поради ниската цена на чинење која се должи на помалата потрошувачка на материјал, непотребната претходна подготовка на материјалот (мелење, мешање и сл.), и пократкото време на сушење и печење на производите. Механичка активација на летечката пепел за добивање на цигли може да се користи (Pimraksa et al., 2001), но сепак најголема јакост на свиткување (13.1 МПа) и компресиона јачина (56.3 МПа) авторите добиваат кај циглите изработени од пепел со големина на честичи под 0.045mm и температура на синтерување 950°C.

Супериорни квалитетни цигли (Pandey et al., 2002) се добиени со користење на мешавина од јагленова летачка пепел и пепел од печките на челичаните, притоа потенцирајќи дека супериорните својства на добиените цигли се должат на присуството на мулит.

Добивањето на мулитна керамика е уште една можна примена на летачката пепел во керамичката индустрија. Со загревање на 1400°C на мешавина од третирана лебдечка пепел и γ – алуминиум оксид (во однос 1:1) се добива материјал кој содржи 80% мулит. Својствата на синтеруваните производи се компарабилни со комерцијалниот мулит (Hwang et.al., 1994).

Јагленова летачка пепел може да се користи во производство на керамички плочки (Zimmer et al., 2007), каде пепелта претставува основна компонента, а за да се обезбедат бараните карактеристики на керамичките плочки се користат други додатоци. Така на пример, за подобри механички особини на пресуваните плочки (пред печење) се користи каолинитска глина, а за минимизирање на хетерогеноста на почетните материјали како и да обезбедувањето на сврзувачкиот ефект се додава калиев фелсдпад; варовник се користи со цел да се редуцира линеарното собирање во тек на печењето. Летечка пепел со висока содржина на јаглен била користена за добивање на керамички плочки каде пепелта била застапена со 40% мас (Mishulovich, Evanko, 2003). Се користела постапка која овозможувала оксидација на остатокот од несогорениот јаглен, а со тоа се отстранила потенцијалната причина за искривување на плочката, дефектите на површината, како и можноста за намалување на јачината. Плочките биле задржувани на температура доволна за оксидација на јагленот, пред да се формира течната фаза која ги запушува порите. Меѓутоа, за долгорочна комерцијална примена овој природ бил неприфатлив

поради големите енергетски трошоци. Затоа авторите се решаваат за едно-степен термички третман каде при синтерување се врши оксидација на јагленот т.е. негово отстранување. Патентирана е постапка за производство на керамички плочки (Das, 2004) од различни отпадни материјали како што се: троска од индустријата за добивање на железо (30-50%), јагленова летачка пепел (10-25%), шљака (5-20%) и алумосиликатни минерали (каолин, бентонит, илит: 25-50%), адитиви (5-15%). Процесот се состои најпрво во сушење на мешаните појдовни суровини, нивно гранулирање со помош на органски течен пластификатор, компактирање на гранулираните правови во одредена форма со пресување ($P=250-300\text{kg/cm}^2$), сушење за период од 10 до 15h ($T=90-120^\circ\text{C}$). Печењето на плочките бил во температурен интервал од $1100-1300^\circ\text{C}$ со изотермен период на крајната температура од 30-60 min. Со цел да се добијат глазирани плочки после ладењето се нанесува глазура, а потоа следи глагурно печење на температура од $1050-1150^\circ\text{C}$, со изотермен период од 15-30 min. Истите автори следната година 2005 патентираат посовршен метод за добивање на керамички плочки користејќи ги истите отпадни материјали. Керамички материјали со подобри механички особини (Talmy, 1996) во однос на традиционалните, но и полесни, се добиени користејќи јагленова летачка пепел и додатоци како: натриум тетраборат, смеса од натриум тетраборат и материјали кои содржат калциум (трикалциум фосфат, варовник или доломит).

Летачката пепел е катактеристичен прекурсор кој во последно време се користи за добивање на геополимери. Геополимери се неоргански полимери кои настануваат од алумосиликати. Реактивни аморфни или фино гранулирани фази кои се извор на Si и Al се додаваат во концентрирани алкални раствори (натриум или калиум хидроксида) каде се раствораат, и постепено настанува полимеризација. Потоа се формираат во бараниот облик и на температура повисока од 90°C го добиваат крајниот облик. Геополимерите се користат како замена за портланд цементот и генерално две предности треба да се нагласат: ниска емисија на CO_2 , 85% помалку од производството на портланд цементот и помала потрошувачка на енергија (1/3 од енергијата која се троши при производство на портланд цемент). Развојот на технологијата овозможува примена на геополимерите во градежни структури кои се отпорни на киселини, бази и оган и за имобилизација на опасен отпад како оловото при орложување во депонии (Freiman, 2007). Во многу трудови се разработуваат начините, методологиите и условите на добивање на керамички материјали (тули, плочки, изолациони материјали и др.) од летачка пепел како и други отпадни материјали следејќи ги притоа спецификациите неопходни за нивна крајна примена. Така на пример, нов материјал наречен PROUSÓ е добиен од индустриски отпади како: шљаката од процесите за рециклирање

на алуминиум, прашината од мермерната индустрија, песокот од ливниците и рециклиран експандиран полистирен, но исто така користена е и природна пластична глина. Конвенционален керамички процес бил користен за добивање на овој материјал, а дошло до формирање на нови минерални фази како и инкорпорирање на загадувачки елементи во структурата. Физичките особини кои ги поседува овој материјал овозможуваат негова примена како одличен акустичен и термоизолационен материјал (Garcia-Valles, 2008).

10.13.3 Добивање на производи на база на стакло од отпадни материјали ***Production of glass based products from waste materials***

За третирање на опасен отпад (*hazardous waste*) и негово конвертирање во материјал кој е отпорен на излужување (*leaching resistant*) се користи безбеден процес кој е широко прифатен и познат како витрификација. Во неорганскиот индустриски отпад се генерираат токсични и опасни материји (како тешки метали од типот на Pb, Cr, Zn, Cu, Cd и Hg) и е потребна нивна стабилизација. Витрификацијата е технологија која овозможува конверзија на отпадот во стабилно и хомогено (силикатно) стакло преку термички третман при тоа користејќи адитиви за формирање на стакло. Предностите на процесот на витрификација се следните:

- Стаклата инкорпорираат голема количина на јони од тешки метали при што доаѓа до нивно сврзување внатре во неорганската аморфна мрежа;
- Добиените стакла се инертни во однос на повеќе хемиски и биолошки агенси, така истите може безбедно да се одложат на депонии или да се искористат за патишта, павер елементи, банкини и др.;
- Со витрификација може да се третира отпад со различен состав и форма;
- Со витрификацијата се овозможува намалување на волуменот на отпадот.

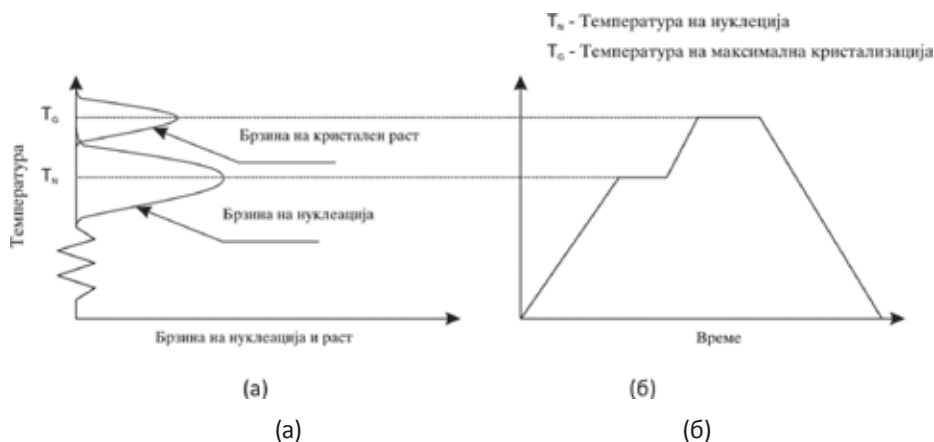
Единствен недостаток на оваа атрактивна технологија е цената на чинење на третманот, каја за сега е поскапа во однос на одлагањето на отпадот во депонии или стабилизацијата во цементни матрици, а се должи пред сè на високата потрошувачка на енергија за време на топењето. Намалувањето на трошоците е можно преку подобрување на технологијата на топење или добивање на производи кои се економски исплатливи (Colombo et. all., 2003).

Кристализацијата во стаклата претставува еден од поголемите проблеми при производство на некристални керамички материјали, но усмерената кристализација во производите од стакло се користи за добивање на материјали со специфична структура, подобри особини при што се

отвара широка област на нови примени, а оваа група на материјали се нарекува стакло-керамика.

Стакло-керамиката претставува поликристален материјал кој се добива со контролирана кристализација на соодветно стакло во тек на дефиниран температурен режим. Производството на стакло-керамика опфаќа формирање на хомогено стакло, обликување на стаклото за да се добие потребниот производ, примена на контролиран тоplotен третман и ладење. Процесот на формирање на хомогено стакло подразбира избор и подготовка на суровинска смеса (аналогно како кај добивањето на класично стакло) која треба да одговара на особините т.е. примената на готовиот производ. Покрај компонентите кои учествуваат во формирањето на стаклото, се додаваат и нуклеатори (минерализатори) кои може да бидат метални (на пр. Au, Ag, Pt, i Pd) или неметални (на пр. TiO_2 , P_2O_5 , и флуориди). Обично, суровинската смеса која се користи за добивање на стакло-керамика потешко се топи и хомогенизира во однос на класичната смеса за добивање на стакло. По постигнувањето на бистар и хомоген растоп се пристапува кон обликување (стопилката треба да е со отимален вискозитет) кое најчесто се реализира со пресуивање или лиење. Контролираниот тоplotен третман се состои од две етапи: нуклеација и раст на кристали. Во стадиумот на нуклеација стаклото се загрева до максималната температура на нуклеација и останува на оваа температура доволно време за да дојде до формирање на стабилни нуклеуси. По нуклеацијата, температурта се зголемува до температурата на кристализација и останува на таа температура одреден период на време при што доаѓа до раст на кристали. Од голема важност се нуклеацијата и кристализацијата на стаклото за да се разбере стабилноста на стаклата за одредена практична примена како и добивање на стакло-керамика со посакувана микроструктура и особини. Контролата на брзината на зголемување на температурата помеѓу фазата на нуклеација и раст на кристали е значајна за квалитетот на стакло-керамиката. На слика 10.13.3. прикажана е зависноста на брзина на нуклеација и раст на кристали од температурата кај конвенционалниот дво етапен метод за добивање на стакло-керамика.

Почетниот состав и условите на термички третман битно влијаат на видот на кристализацијата која се јавува во стакло-керамиката, како и крајните особини на материјалот. Во однос на ова треба да се истакне дека само специфични стаклени смеси се соодветни прекурсори за изработка на стакло-керамика; некои стакла се премногу стабилни и тешко кристализираат (на пример прозорското стакло), но постојат и такви кои кристализираат лесно и неконтролирано што резултира во непосакувана микроструктура. Во однос на термичкиот третман постојат повеќе постапки кои се применуваат и кои треба да бидат претпазливо



Слика 10.13.3. Зависност на брзина на нуклеација и кристален раст од температурата кај конвенционален дво етапен метод за добивање на стакло-керамика
 Figure 10.13.3. Dependence of the nucleation rate and crystal growth of temperature in conventional two etape method for glass-ceramics production (Rawlings et al., 2006)


развиени и модифицирани за соодветните специфични стаклени смеси како: конвенционалниот (двоетапен метод), модифициран конвенционален (едноетапен), петрургиска метода, прашкаста метода и сол-гел постапка. Споменатите процеси за производство на стакло-керамиката се резултат на различните отпадни материјали кои се употребуваат за нејзино добивање.

Механичките карактеристики на стако-керамичките производи добиени од отпаден материојал се супериорни во однос на примарното стакло и може да задоволат повеќе различни примени како: сидни панели, подови и кровови за инсудтриски и јавни згради, внатрешни фасади на контејнери за хемиска индустрија и како површини за патишта (Rawlings et al., 2006; Srdic, 2004; Erol et al., 2007; McMillan et al., 1979; Xu et al., 1991).

Постојат бројни примери за добивање на стакло и стакло-керамика од отпадни материјали. Од раните шеесети години од минатиот век произведена е стакло-керамика во форма на плочки за градежништвото. Првите примери за квалитетни производи се познати под името "Slagceram" добиен по конвенционален дво-етапен термички третман од страна на Британската исртажувачка асоцијација за железо и челик, а истовремено сличен материјал бил развиен и во порнешниот Советски Сојуз т.н. "Slagsitall". Од тогаш повеќе од 20 билиони m^2 стакло-керамика се произвела и користела за конструкција, во хемиската индустрија и рударството, како и во други гранки. Овие стакло-керамики биле добиени од

металуршка троска, пепели и отпади од рударството и хемиската индустрија. Кај производот “Slagceram” составот се корегирал со цел да се добие стабилно стакло после кристализација. Добиените производи имале добра механичка јачина и одлична отпорност на абразија која била резултат на присутниот висок процент на воластонит и анортит кои биле рамномерно дистрибуирани по целиот волумен од производ (Pincus, 1972; Davies et al., 1973). Стакло-керамика добиена од летечка пепел и други отпадни материјали како флотационен доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) од минерално екстрахирачките процеси (кој се користи за збогатување со CaO и MgO), и стаклени отпадоци (за зголемување на количеството на SiO_2 , Na_2O и CaO присутни во матичното стакло) биле користени за следење на кристализацијата на матични стакла со широк спектар на состави (Barbieri, 1990). Ваквите сознанија допринесуваат за употреба на конструкционите дијаграми од каде може да се предвидат матичните стакла како и фазите кои резултираат од девитрификацијата. Од системот $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, добиени се два вида на стакло-керамика, едната богата со диопсид, а другата со анортит. Материјалите биле добиени со синтерување на стаклен прав добиен од мешавина на глинеот отпад (добиен при процесот на прочистување на каолинската глината која се користела при производство на порцелан) и доломит со различна процентуална застапеност. Глинестиот отпад кој содржи кварц, каолинит и фелдспат претставува добра сировина за добивање на стакло-керамика. Јакоста на свиткување на двете стакло-керамики синтерувани на 1000°C биле 130 МПа за богатата со диопсид и 73 МПа за стакло-керамика богатата со анортит (Тоуа et al., 2004). Стакло-керамиката може да има и атрактивен изглед сличен на оној на природниот гранит, како и мермерот (Karamanov et al., 1990) со време на опслужување помеѓу 20-45 години, во колку тие не се изложуваат на интензивен удар. Стакло-керамика добиена со витрификација на пепел од градски цврст отпад (municipal solid waste – MSW) може да има скоро три пати повисока јачина на свиткување (од 90 на 240 МПа) во однос на матичното стакло (Vossaccini, 1995). Синтерувана стакло-керамика кој наоѓа примена во градежништвото може да се добие од отпад богат со железо, а во колку се додаде јаглерод (1.5 – 2%) во стаклената мешавина доаѓа до зголемување на магнетитната фаза и забрзување на кристализацијата (Karamanov et al., 1999).

Порозни стакла биле развиени како еден од иновативните материјали чија цел била рециклирање на стаклени отпадоци. Обликот на порите и особините на порозниот материјал зависат од концентрацијата и видот на порообразувач. Генералано е прифатливо дека постојат два вида на порообразувачи: редокс и неутрализациони агенси. Материјали кои содржат јаглерод се сметаат за редокс порообразувачи и во оваа група спаѓаат: антрацит, графит, силициум карбид, јаглен, саги и кокс.



Втората група најчесто ги опфаќа карбонатите кои со загревање се декомпонираат и емитуваат гас CO_2 . За време на декомпонирањето доаѓа до ослободување на интензивен гас кој ги урива сидовите од индивидуалните пори, при што доаѓа до соединување и формирање на каверни во стаклото. Ваквите материјали имаат повисоко водовпивање и зголемени параметри за звучна изолација (Fernandes et al., 2009). Порозна стакло-керамика се добила од пепел од јагленови басени и отпадоци од стаклени шишиња при што се инкорпорирало помалку од 5 мас.% фин SiC прав (со гранулација 5-25 μm) кој играл улога на креатор на порозна структура. Воластонитот претставувал главна кристална фаза, а материјалот имал порозност од 70 до 90% со големина на порите од 0.2 до 1.5 mm (Wu, 2006).

Во литературата постојат многу решенија за практично искористување на отпадот, тоа претставува предизвик за идни истражувања и барања на нови можности и производи. Искористувањето на индустрискиот отпад како суровина за добивање на керамички материјали претставува добра основа во насока на управување со отпадот. Можноста за добивање на спектар на производи (керамика, стакло, стакло-керамика) од различните видови на опадни материјали (металуршка троска, мил, летечки пепел и др.) претставува предизвик кон кој секое општество треба да се стреми, а се со една цел заштита на животната средина и иднина за генерациите.

10.13.4 Прашања Questions

1. Наброј некој од придобивките при користање на отпадни материјали во керамиката.
2. Кои се трите главни фактори кои се сметаат за релевантни за евалуација на погодноста за примената на отпадните материјали?
3. Што се подразбира под стакло-керамика?
4. Наброј некој од отпадните материјали од кои се добива стакло-керамиката.

10.13.5 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Наброј некој од придобивките при користање на отпадни материјали во керамиката.
Можни се повеќе придобивки при користење на отпадни материјали како суровина за производство на керамички производи како на пр. се намалуваат трошоците за одложување на отпадот, се заштедува на просторот за депонирање на отпад, се заштедува на финансиски средства за набавка на суровини од природни ресурси, а воедно се заштитуваат природните ресурси.
2. Наброј некој од отпадните материјали од кои се добива стакло-керамиката.
Отпадни материјали од кои може да се добие стакло-керамика се: јагленовата летачка пепел, милта од цинк-хидрометалургија, згурата т.е. троската од железната индустрија, пепелта и згурата од урбаните инценератори, црвената мил од индустријата за добивање алуминиум, стакло како отпад од разни производи и др.

10.13.6 Литература References

- Ashby M (2009) *Materials and the Environment*, Elsevier, p.385.
- American Coal Ash Association (2008) *Coal Combustion Product (CCP) Production and Use Survey* www.ACAA-USA.org. Посетено на 15. 01. 2009.
- Barbieri L, Lancellotti I, Manfredini T, Queralt I, Rincon JM, Romero M (1990) Design obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. *Fuel* 78: 271-276.
- Bernardo E, Scarinci G, Hraglich S (2005) Foam glass as a way of recycling ... ray tubes, *Glass Sci Technol* 78(1):7-11.
- Colombo P, Brusatin G, Bernardo E, Scarinci G (2003) Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 7:225-239

- Das SK, Singh KK, Kumar S, Das US (2003) Process for the Production of Ceramic Tiles, US Patent No: US 2003/0183988A1, 2003.
- Deguire EJ, Risbud SH (1984) Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash. *J Mater Sci* 19:1760-1766.
- Fidančevska E, Mangutova B, Milosevski D, Milosevski M, Bossert J (2003) Obtaining of Dense and Highly Porous Ceramic Materials from Metallurgical Slag. *Sci Sintering* 35:85-91.
- Ferreira C, Ribeiro A, Ottosen L (2003) Possible applications for municipal solid waste fly ash. *J Hazard Mater* 96(2/3):201-216.
- Freiman S (2007) *Global roadmap for ceramics and glass technology*, John Willy and Sons.
- Galijasevic S (2003) *Savremena keramika – Ekonomsko-tehnoloski aspekti*, Dio 1, centar za kultura i obrazovanje Tesanj.
- Iyer RS, Scott JA (2001) Power station fly ash-a review of value added utilization outside of the construction industry. *Resour Conserv Recucling* 31:217-228.
- Heraiz M, Merrouche A, Saheb N (2006) Effect of MgO addition and sintering parameters on mullite formation through reaction sintering kaolin and alumina. *Adv Appl Ceram* 105 (6):285-290.
- Kayali O (2004) High Performance Bricks from Fly Ash, International Ash Utilization Symposium, www.flyash.info. Посетено на 25. 02. 2011.
- Mishulovich A, Evanko JL (2003) Ceramic Tiles from High-Carbon Fly Ash, International Ash Utilization Symposium, Center for applied Energy Research, University of Kentucky, www.flyash.info. Посетено на 25. 02. 2011.
- Mangialardi T, Paolini AE, Polettini A, Sirini P (1999) Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices. *J Hazard Mater* 70: 53-70
- Rawlings R D, Wu JP, Boccaccini A (2006) Glass-ceramics: Their production from wastes – A Review. *J Mater Sci* 41: 733-761.
- Segadães AM (2006) Use of Phase Diagrams to Guide Ceramic Production from Wastes. *Adv Appl Ceram* 105(1):46-54.
- Talmy I, Hought D, Martin C (1996) Ash-Based Ceramic Materials, US Patent No. 5,521,132, 1996.
- Toya T, Tamura Y, Kameshima Y, Okada K (2004) Preparation and properties of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite. *Ceram Int*: 30(6):983-989.
- Yagi K (2008) Public participation in recycling ceramics "Taking off in Japan". <http://www.japanfs.org/en/mailmagazine/newsletter/pages/028488.html>. Посетено на 25.01.2012
- Wu JP, Boccaccini AR, Lee PD, Kersaw MJ, Rawlings RD (2006) Glass-ceramics foams from coal fly ash and waste glass: Production and characterization. *Adv Appl Ceram* 105(1):32-39.

10.14 РЕЦИКЛИРАЊЕ НА ОГНООТПОРНИ МАТЕРИЈАЛИ RECYCLING OF REFRACTORIES

Емилија Фиданчевска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

Војо Јованов

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

10.14.1 *Огноотпорни материјали* *Refractories*

Огноотпорите се керамички материјали кои се дизајнирани така да издржуваат при нивната употреба на тешки услови како: високи температури, корозивни гасови и течности, абразија, стресови како последица на механички напрегања и температурни промени. Огноотпорните материјали се користат при високо температурни процеси како при производство на керамика и на стакло, во цементната индустрија, но најголем процент наоѓаат примена во металургијата (Bennett, et all., 1995).

Постојат различни видови огноотпорни материјали, а за нивно добивање се користат природни и синтетички сировини. Изборот на соодветен огноотпорен материјал зависи од производствената линија каде што ќе се користи, а тоа е тесно поврзано со работната температура и со процесните барања за соодветната апликација. Огноотпорните материјали се класифицираат на различни начини, но како основна се смета поделбата на огноотпорите според составот на кисели, неутрални и базни, а според методот на инсталирање се делат на формирани и неформирани. Киселите огноотпори се произведуваат од глина и од кварцит, и во оваа група спаѓаат алумо-силикатите со содржина на алуминиум од 40 до 90 мас.%, а остаток силициум диоксид. Во оваа група спаѓаат и ди-нас огноотпорите и цирконот. Во групата на базни материјали спаѓаат магнезитните, доломитните и шпинелните огноотпори. Многу често во нивниот состав се сретнува јаглерод, со што се овозможува користење на огноотпорите во високо базни средини. Овие огноотпори се склони на хидратација и затоа со нив е потребно да се ракува соодветно. Al_2O_3 и Cr_2O_3 се претставници на неутралните огноотпори. Производството на Cr_2O_3 огноотпори во последно време е намалено поради причини поврзани со заштитата на животната средина (присуството на шествалентниот хром). Затоа доминантна употреба има Al_2O_3 кој интензивно се користи во металургијата поради високите температури на топење, прифатливата цена, и способноста да бидат користени и во кисела и во базна средина.

Покрај составот на огноотпорните материјали, важно е како се инсталирани. Формираните огноотпори се произведуваат со пресување во соодветна геометриска форма, некои се синтеруваат пред да се инсталираат, а некои по темперирањето се инсталираат и *in situ* се синтеруваат. Неформираните огноотпори, монолити, се во прашкаста форма и го добиваат обликот за време на инсталацијата. Инсталирањето на огноотпорите може да биде со насипување, со вибрирање и др. Хемискиот состав го одредува потенцијалот за рециклирање на употребените огноотпори, така на пример, базичните огноотпори имаат тенденција кон хидратација со што рециклирањето е отежнато, додека алумосиликатите се хемиски стабилни. Инсталациските техники влијаат од една страна на способноста за сепарација на различните состави, а од друга страна на енергијата потребна за дробење на употребените огноотпори. По завршувањето на работниот век на огноотпорите или по нивното оштетување, најчесто истите се одлагаат на депонии, но можностите за нивно повторно искористување остануваат отворени (Fanh et al., 1999; Charles, 2004).

10.14.2 Процес на рециклирање на огноотпорни материјали *Recycling of refractories*

Еколошките проблеми предизвикани од отпадните огноотпорни материјали станаа сè позначајни во последните години. Огноотпорниот отпад се создава кога доаѓа до оштетување на огноотпорните облоги, производството станува нестабилно и потребно е истите да се заменат со нови. Големи напори се прават за редуцирање на волуменот на отпадот од огноотпорните материјали. Од една страна, ова може да се постигне со намалување на нивната потрошувачка доколку се продолжи нивниот работен век, а од друга страна, да се промовира ефективно искористување на огноотпорниот отпад.

Во претходниот период се посветувало многу малку внимание на можноста за рециклирање на огноотпорните материјали откако ќе заврши нивниот работен век. Главно, тие биле отстранувани и депонирани. Во текот на годините постоел мал интерес за рециклирање на огноотпорите, а тоа се должело, пред сè, на малиот интерес, квалитетот на рециклирањето, евтиното депонирање, релативно лабилните законски регулативи, како и на достапноста на евтини сировини. Притоа, економијата имала клучна улога во однос на рециклирањето.

Денес, промените кои настануваат во огноотпорната индустрија се во насока на енергетска ефикасност и заштита на околината. Притоа, огноотпорните материјали, генерално, се третирали како „енергетски концентрирани материјали“ поради високите енергетски трошоци потребни за нивно добивање.

Во иднина, рециклирањето на огноотпорите се очекува да стане клучен фактор во заштитата на околината, заштедата на енергијата и ресурсите. Важноста на рециклирањето на огноотпорните материјали е резултат на актуелниот недостатокот на суровини, како и високата цена на пазарот. Рециклирањето на употребуваните огноотпорни материјали се смета дека ќе биде фактор на опстанок кој ќе овозможи индустријата да достигне еколошко и социјално одржлив начин на работа (Fang, 1999).

Економијата во иднина ќе биде клучен фактор во одлуката за рециклирање на огноотпорниот отпад. Во прилог на тоа, во секој случај, неопходно е да се промени перцепцијата и пристапот на корисниците на огноотпорните материјали кон повратните рециклирани материјали. Така на пример, и покрај тоа што повеќето корисници на огноотпорни материјали сметаат дека рециклирањето е добра идеја, сепак, тие користат само претходно некористени материјали за нивните ложишта, без оглед на тоа што работните тестирања ја покажуваат практичната вредност од користењето огноотпори кои содржат рециклиран материјал. Но сепак, во последно време во постојан раст е економскиот интерес и развојот на технологиите за рециклирање огноотпори и за минимизирање на отпадот. А примената на рециклирани огноотпори е сè пораспространета (Semler, 2000).

Денес интензивно се промовира концептот на „Нулта емисија“ во индустријата за производство на огноотпорни материјали. Целта на овој концепт е комплетно елиминирање на отпадните материјали од индустрискиот производен циклус, а во согласност со тоа и поставување индустриски систем базиран на рециклирање. Огноотпорниот отпад може да се искористи ефикасно како суровина, за разлика од неговото најчесто користење како подлога за патишта или негово депонирање надвор од фабриките и челичарниците. Сепак, кога е во прашање рециклирањето на огноотпорниот отпад т.е. негово потенцијално користење како суровина, постои можност нечистотиите (троска, базен метал и др.) кои се присутни со огноотпорниот отпад да предизвикаат потенцијална негативност на новоформируваниот огноотпорен материјали во кој е содржан рециклиран материјал. Така, успехот или неуспехот во рециклирањето на огноотпорниот отпад ќе зависи од тоа дали истиот ќе може комплетно да биде прочистен од нечистотиите. Како средство за постигнување нулта емисија се користи концептот 3P – Редуцирај, Реупотреби, Рециклирај (3R – Reduce, Reuse, Recycle), табела 10.14.1.

„Редуцирај“ се однесува на мерките за редуцирање на потрошувачката на огноотпорни материјали, како што е намалување на оптоварувањето врз огноотпорните облоги при работа на печките и продолжување на работниот век на огноотпорните облоги.

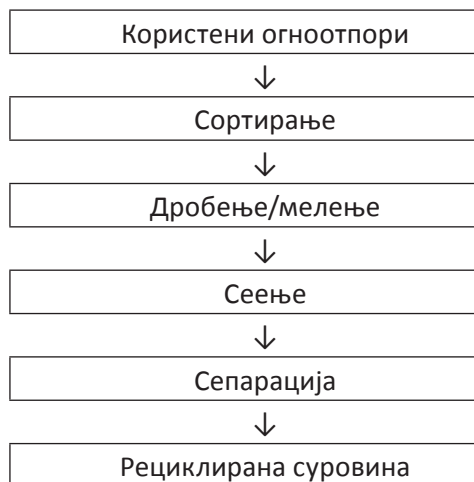
„Реупотреби“ значи користење на огноотпорниот отпад како споредна суровина, модификатор на згурата и др.

„Рециклирај“ значи повторно користење на огноотпорниот отпад како материјал за обложување на печките (пример, конверзија на отпадните огноотпори во монолитни огноотпори и нивно користење како материјал за поправки) (Hanagiri et al., 2008).

Табела 10.14.1. Концепт 3P – Редуцирај, Реупотреби, Рециклирај
Table 10.14.1. Concept 3R – Reduce, Reuse, Recycle

Редуцирај	Релаксација на работните услови → континуирано работење, работење на пониски температури Продолжување на работниот век на огноотпорите → користење високо чисти материјали, оптимална инсталација Продолжување на работниот век со поправање на дефектите
Реупотреби	Суровини кои се користат за рафинирање, огноотпорен песок, подлога за патишта
Рециклирај	Рециклирање на потрошените цигли, рециклирање на производите, неоформени огноотпори, украсни цигли

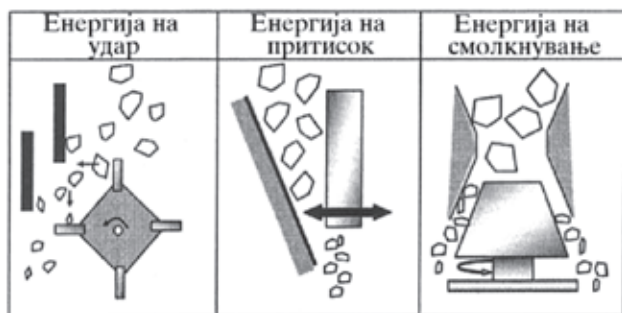
Типичната упростена шема на програмата за рециклирање огноотпорни материјали ги вклучува следниве чекори, слика 10.14.1, зависно од видот на огноотпорниот материјал кој се процесира.



Слика 10.14.1. Упростена шема за основните чекори при рециклирање огноотпорни материјали

Figure 10.14.1. A simplified scheme of the basic recycling refractories steps (Fang, 1999)

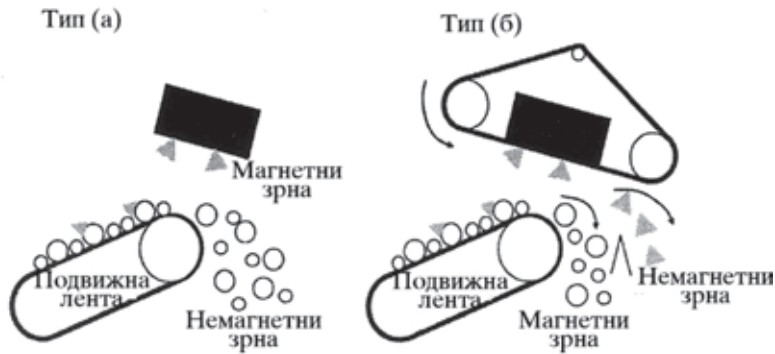
Сортирањето на огноотпорните материјали е прв и најважен чекор каде што не треба да се дозволи мешање на различните видови огноотпори, во спротивно, процесот ќе биде скап или невозможно да се изведе. Следен чекор дробење/мелење на огноотпорните материјали се цел да се отворат огноотпорните агрегати и да се овозможи сепарација на металите, згурата или другите нечистотији кои пенетрирале во огноотпорите (Fang, 1999). Зависно од видот и големината на огноотпорниот материјал, се користи енергија на удар, притисок и смолкнување за да се намали големината на зрната, слика 10.14.2 (Hanagiri et al., 2008).



Слика 10.14.2. Модели на дробење и мелење
Figure 10.14.2. Models of crushing and grinding (Hanagiri et al., 2008)

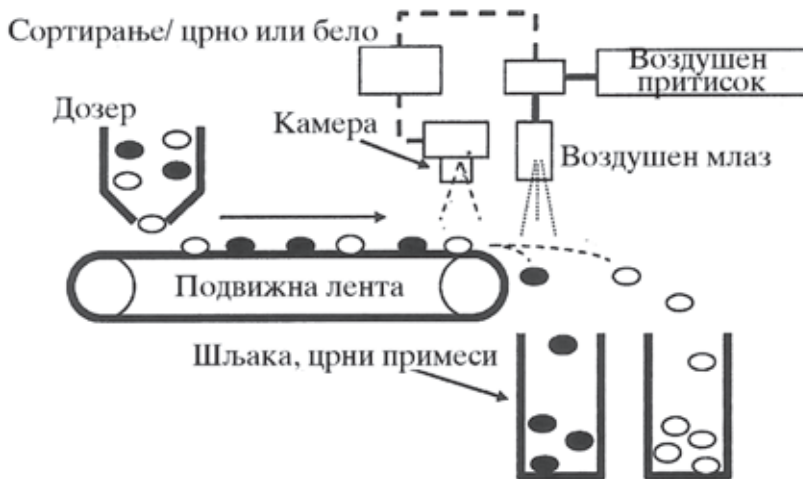
Со сеењето се потврдува дека целиот материјал е под критичната големина на отворање. Сеењето, во одредени случаи може да се користи за одделување на кршливите материјали (огноотпори) од нодуларните метали. Магнетна сепарација, излужување, флотација, и сепарација базирана на разлика на густини на огноотпорите и нечистотиите се користат како сепарациони техники (Fang, 1999). Постојат различни методи за магнетно отстранување на железото од огноотпорниот отпад. Nippon Still адаптирал систем за сепарација на железо со користење суспензија кој работи со соодветна магнетна сила согласно со специфичните услови и видот на огноотпорни материјали. Овој сепарациони систем ги задоволил перформансите за отстранување на железото од материјалот кој може потенцијално да се користи во цемент и во стакло, слика 10.14.3. Сепарацијата на сликата 10.14.3(а) се користи кога количеството железни примеси кои треба да се отстранат е релативно мало, додека сепарацијата прикажана на сликата 10.14.3(б) одговара кога постојат поголеми метални парчиња или кога сепарацијата не трае подолго време (Hanagiri et al., 2008).

Исто така, Nippal Still компанијата вовела систем за сортирање на база на разлика во бои, а кој го користи за отстранување на троската, слика 10.14.4. Системот користи воздушен притисок за сортирање на материја-



Слика 10.14.3. Шематски приказ на сортирање со магнетна сепарација
 Figure 10.14.3. Scheme of sorting with magnetic separation (Hanagiri et al., 2008)

лот со јак контраст меѓу црната и белата боја. Овој систем е многу ефикасен за отстранување на темно црни железни парчиња и троска од светло белите Al_2O_3 цигли.



Слика 10.14.4. Шематски приказ на сепарација врз база на обојување
 Figure 10.14.4. Scheme of separation on the basis of staining (Hanagiri et al., 2008)

За обложување печки, генерално, се користат повеќе од еден вид огноотпорни материјали. На пример, како огноотпорен материјал може да се користат шпинелни огноотпори ($Al_2O_3 + MgO + C$) и магнезиум карбонатни огноотпори ($MgO + C$). По рушење на печката, двата вида огноотпори се заедно помешани и визуелно изгледаат многу слично, но имаат

различен состав, а со тоа и различни постапки за рециклирање. Научно-истражувачкиот центар Албани (Albany Research Center) развил постапка за автоматска проверка и сортирање на огноотпорите користејќи компјутеризирана камера која мери степен на сивило (grayscale). Единствена слабост е дека огноотпорните цигли треба да се издробени и може да се анализираат една по една, за што за секој примерок е потребно време од 5 секунди (Kwong et al., 2002).

По горенаведените чекори за рециклирање се добива рециклиран материјал кој може да најде своја практична примена (Fank, 1999).

10.14.3 Примена на рециклираните огноотпорни материјали ***Recycling practice of refractories***

Рециклирањето и обновувањето на огноотпорните материјали е денес од голема важност, практиката која сè повеќе наоѓа примена, а се должи на напорите за намалување на отпадот со што се влијае на заштитата на животната средина и на индустријата. Во последните години постојат сè поголем број решенија за валоризација на овој вид отпадни материјали, особено поради притисоците што потекнуваат од законските акти. Отпадните огноотпорни материјали може да се рециклираат и да се користат во повеќе апликации како: суровинска компонента за формирање нови огноотпорни материјали, изолациски прашоци, извор на јаглерод и силициум, подобрувачи на почва, абразиви, суровини за стакло, агрегати за патишта, алтернативна суровина кај цементот и др. (Bennett et al., 2004).

$MgO+C$ и MgO се огноотпорни материјали кои наоѓаат широка примена кај електролачните печки. Како отпаден материјал, имаат мала вредност и само евтиното рециклирање е економски оправдано. Една од можностите за искористување на овој материјал е негово користење како материјал за поправки, а друга можност е како пенест адитив за згура каде што не само што се врши рециклирање на отпадните огноотпори, туку со оваа апликација се овозможува заштеда на енергија, продолжување на работниот век на печката, подобрување на продуктивноста, намалување на бучавата и помало ниво на испуштање азот (Kwong et al., 2002). Овие придобивки од рециклирањето на огноотпорите врз база на магнезит се потврдени и при директно користење на отпадните огноотпори (претходно сведени до потребна гранулација) при топење железо при што се постигнуваат подобри услови за пенење на згурата, а е резултат на повисоката концентрација на MgO во згурата. Со оваа практика се успева да се искористат 100% од отпадните огноотпори и наместо одлагање на отпадот, направена е профитабилна бизнис активност. Но за да се постигне овој резултат потребна е контрола на големината на честичките, брзината на напојување, вкупното количество и

времето на додавање на отпадните огноотпори. Како интегрални придобивки од ваквото искористување на отпадните огноотпори се: поголемо растворање на MgO во згурата, помало користење топители, подобрување на условите за пенење, помала потрошувачка на електрична енергија, пониско време на топење и подолг работен век на огноотпорните материјали (Conejo et al., 2006).

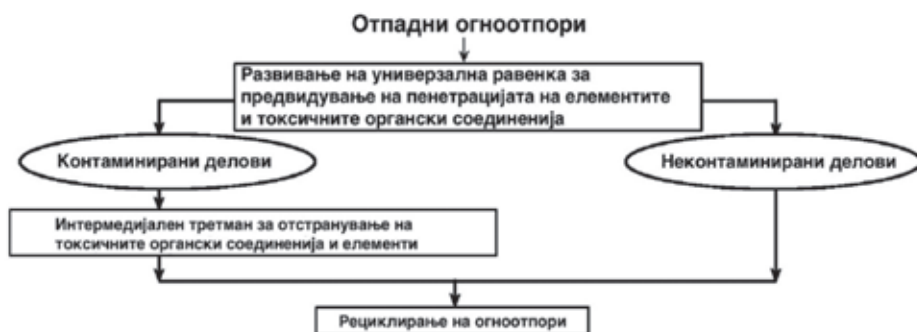
Резултатите од истражувањето за рециклирање отпадни огноотпорни материјали, а кое беше направено за произведувачите на метали во Мисури, Америка покажаа дека 50% од генерираните отпадни огноотпори имаат висок потенцијал за нивно повторно користење. Имено, алумосиликатните огноотпори ($\sim 45\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) претставуваат атрактивна алтернативна суровина која потенцијално може да се користи за производство на портланд цемент. Високо алуминатните огноотпори ($> \text{Al}_2\text{O}_3$), исто така, може да бидат искористени при производство на портланд цемент, но поради малото количество што се собира, а воедно и истата е распространета на многу места во државата, се смета дека рециклирањето е непожелно. Долomitните огноотпори имаат потенцијал да се користат како подобрувачи за почва (Smith et al., 1999). Силикатни огноотпори може да се рециклираат и притоа да се користат како замена за песок во цементната индустрија при производство на портланд цемент (Bennett et al., 1995).

Нов процес на керамичка енкапсулација е развиен неодамна од страна на Argonne National Laboratory од Америка, кој е наречен „Ceramicrete“. Процесот е многу сличен како при добивање бетон, каде што се користи хидраулички пластифицирач, а во овој случај пластифицирачот е на база на фосфатен раствор (калуим фосфат). Во ова истражување користен е песок како основа, а кон него се додавани неколку вида отпадни огноотпорни материјали како: високо алуминатни огноотпори со содржина на Al_2O_3 поголема од 80%, високо алуминатни огноотпори со содржина на Al_2O_3 меѓу 60 и 80%, високо алуминатни маси, магнезитни тули, конвенционални магнезит-хромитни тули, директно врзани магнезит хромитни тули, алумосиликатни тули, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ тули. Како адитиви се користени монобазен калиум фосфат (KH_2PO_4) кој има улога на пластифицирач, синтеруван MgO како активатор на киселата реакција и борна киселина која служи за контрола на егзотермната реакција што се јавува меѓу фосфатот и MgO, со што се овозможува третирање на големо количество материјал. Како резултат од ова истражување, добиени се керамички структури со компресивна јачина блиска до 40 MPa, висока механичка отпорност, ниска привидна порозност и ниска дистрибуција на пори, но материјалот е со ограничена примена само до температура од 1200°C поради формирањето течна фаза на ниска температура (Duarte et al., 2008). Нови базни производи може да се добијат со користење отпадни

огноотпорни материјали од стакларската индустрија и од ротациски печки кои служат за печење вар. Огноотпорните материјали што се користат интензивно во стакларската индустрија содржат корунд, мулит и циркониумдиоксид, а магнезитните огноотпори се користат кај ротациските печки за споменатата намена. Тулите со содржина на ZrO_2 од 31 до 42% се карактеризираат со високо корозивна отпорност во однос на повеќе видови на агресивни медиуми. Корозивната отпорност расте со порастот на содржината на ZrO_2 . Така, покажано е дека количеството од 5 мас.% од отпаден огноотпорен материјал од стакларската индустрија додаден кон магнезитниот огноотпорен материјал ја зголемува густината, огноотпорните и термичките особини, а е резултат на формирањето на високо огноотпорните фази како: шпинел на база на Al_2O_3 и MgO со игличеста структура и цврст раствор од $MgO-ZrO$ (Othman et al., 2005). Шпинелите имаат карактеристични особини, и претставуваат важна фаза во керамиката, а се карактеризираат со висока температура на топење, одлични механички, термички и хемиски особини на високи температури што ги прави да бидат основен огноотпорен материјал во многу апликации (Maschio et al., 1988). Економските аспекти на рециклирањето и минимизирањето на огноотпорниот отпад за заштита на животната средина биле основна цел при истражувањето спроведено во индустриите за челик. Отпадните $MgO-C$ огноотпори од електро лачните печки (ladle furnace) биле користени за добивање нови огноотпорни материјали (во форма на тули и маси). Најпрво, дел од тулата во длабочина од 3 до 5 cm била отстранета (делот кој бил директно изложен на работни услови), останатиот дел бил дробен и сепариран во различни гранулации, а присутниот графит бил отстранет со загревање на температура од $1400^{\circ}C/2h$. Само грубата гранулација (1-4 mm) од отпадните огноотпори во количество од 10-30% била користена како адитив при добивањето нови огноотпори. Причина за селекцијата на оваа фракција е фактот дека евентуално присутните нечистотиите повеќе се присутни во фините фракции отколку во грубите, а доколку нечистотиите се присутни во грубите фракции, тие дејствуваат помалку негативно на особините на огноотпорите. Користејќи стандардна постапка за добивање огноотпорни тули и маси покажано е дека содржината од 30% отпаден магнезитен материјал додаден кон основната маса не дејствува негативно во однос на физичките и механичките особини, а корозивната отпорност на вака добиените огноотпори е за мал степен подобра во однос на огноотпорите направени од природен синтеруван материјал (Arianpour et al., 2010).

За рециклирање на огноотпорите главна пречка е контаминацијата со опасни органски компоненти и непосакувани елементи, како тешки метали и елементи кои се присутни во висока концентрација. Поголеми проблеми предизвикува присуството на непосакуваните елементи отколку

органските соединенија кои се разложуваат во безопасни производи како CO_2 , HCl и вода, а тешките метали може единствено да бидат мобилизирани или имобилизирани. Доколку не се отстранат, тешките метали остануваат во огноотпорите. Во постапка е креирање универзална равенка која ќе овозможи одредување на длабочината до која е контаминиран огноотпорниот материјал со органски соединенија и несакани елементи. За процесот на рециклирање на огноотпорните материјали посебно е важно познавањето на длабочината до која е контаминиран огноотпорниот материјал. Контаминираниот дел најпрво се отстранува и оди на натамошна обработка, а неконтаминираниот дел оди на натамошен процес на рециклирање. Ваквиот концепт на рециклирање е прикажан на сликата 10.14.5.



Слика 10.14.5. Концепт за рециклирање огноотпорни материјали
Figure 10.14.5. Concept of recycling refractories (Masafumi et al., 2007)

Контаминираниите огноотпори може да се обноват со користење технологија за биоизлужување (bioleaching), која за прв пат е применета кај отпадните огноотпори од печките за топење алуминиум и бакар, каде што се следело излужувањето на несаканите елементи од огноотпорите со помош на микроби. Пенетрацијата на елементите во огноотпорите била испитувана со користење инструментална анализа на примероци кои постепено биле отстранувани од отпадниот огноотпорен материјал, при што се утврдило дека огноотпорот бил контаминиран до длабочина на примерокот од 7 cm. Овој дел од материјалот бил подложен на биоизлужување со користење два вида оксидациски бактерии и тоа: *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATCC23270), бактерија за оксидација на железо и *Acidithiobacillus thiooxidans* (TH-32) бактерија за оксидација на сулфур. Утврдено е дека излужувањето на елементите е различно и зависи од видот на огноотпорниот материјал и користената бактерија. Биоизлужувањето кај огноотпорите, коешто се користело во печките за топење

алуминиум, покажале подобро однесување отколку огноотпорите кои се користеле во печките за топење на бакар. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATCC23270) може да третира поголема количина на огноотпорен материјал отколку *Acidithiobacillus thiooxidans* (TH-32) (Masafumi et al., 2007).

Во литературата постојат сè повеќе примери коишто се однесуваат на изнаоѓање потенцијални решенија за искористување на отпадните огноотпорни материјали. Карактеристичен пример за тоа е компанијата Nippon Still, која со воведување на активностите за рециклирање огноотпорни материјали од 2001 год. успеала да добие високо квалитетни рециклирани материјали со подобрување на технологијата за рециклирање. Како резултат на тоа, брзината на рециклирање е зголемена, а како дел од активностите за постигнување „Нулата емисија“, значајно е намалено користењето на отпадните огноотпори за обложување на патишта, а одлагањето на отпадните огноотпори во депонии е сведено на нула (Hanagiri et al., 2008). Но понекогаш, иако технологијата е остварлива и постојат поволни решенија на општ интерес, сепак, постојат организациски пречки во реализирањето на рециклирањето на огноотпорите. Овие пречки се резултат на неможноста за наоѓање потенцијален партнер и вклучување соодветни индивидуи во рамки на фирмата кои ги разбираат техничките перформанси, ги ценат стратешките придобивки и се отворени за основање врска за индустриско рециклирање. Оваа дилема постои за многу можности за примена на индустриско рециклирање, но решенија постојат, а како едно од нив се посредниците или брокерите кои може да имаат неколку улоги кои се од клучно значење за воспоставување на практиката за рециклирање на огноотпорните материјали (Nystorm et al., 2001).

10.14.4 Наместо заклучок ***Instead conclusion***

Регулативите за заштита на животната средина и контролата на отпадот претставуваат движечка сила во насока на трансфер на „концептот за отпад“ во „бизнис концепт“. Најкарактеристичен пример во оваа насока се челничарниците кои традиционално се сметаа како едни од најголемите загадувачи во светот, но со подобрување на технологијата, не само што драстично ја подобрија контролата на емисиите, туку успеаја трошоците за одлагање на отпадот да ги претворат во профит. Ваква цел треба да имаат, глобално, сите модерни компании каде што концептот на „Нулта емисија“ е основа за нивното идно работење.

10.14.5 Прашања Questions

1. Дефинирај го ЗР концептот како средство за постигнување на нулта емисија во индустријата за огноотпорни материјали?
2. Опиши ја упростената програма за рециклирање на огноотпорни материјали.
3. Каде може да се користат рециклираните огноотпорни материјали?
4. Кои видови контаминации претставуваат пречка при рециклирање на огноотпорни материјали?
5. Колку видовите огноотпорни материјали познаваш?

10.14.6 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Дефинирај го ЗР концептот како средство за постигнување на нулта емисија во индустријата за огноотпорни материјали?
Концептот ЗР – Редуцирај, Реупотреби, Рециклирај (3R – Reduce, Reuse, Recycle), во основа значи:
„Редуцирај“ се однесува на мерките за редуцирање на потрошувачката на огноотпорни материјали, како што е намалување на оптоварувањето врз огноотпорните облоги при работа на печките и продолжување на работниот век на огноотпорните облоги.
„Реупотреби“ значи користење на огноотпорниот отпад како споредна сировина, модификатор на згурата и др.
„Рециклирај“ значи повторно користење на огноотпорниот отпад како материјал за обложување на печките (пример, конверзија на отпадните огноотпори во монолитни огноотпори и нивно користење како материјал за поправки).
2. Каде може да се користат рециклираните огноотпорни материјали?
Рециклираните огноотпорни материјали може да се користат во повеќе апликации како: суровинска компонента за формирање нови огноотпорни материјали, изолациски прашоци, извор на јаглерод и силициум, подобрувачи на почва, абразиви, суровини за стакло, агрегати за патишта, алтернативна суровина кај цементот и др.
3. Кои видови контаминации претставуваат пречка при рециклирање на огноотпорни материјали?
За рециклирање на огноотпорите главна пречка е контаминацијата со опасни органски компоненти и непосакувани елементи, како тешки метали и елементи кои се присутни во висока концентрација.

10.14.7 Литература

References

- Arianpour F, Kazemi F, Fard FG (2010) Characterization, microstructure and corrosion behaviour of magnesia refractories produced from recycle refractory aggregates. *Mater Eng* 23:273-276.
- Bennett JP, Kwong KS, Sikich SW (1995) Recycling and disposal of refractories. *Am Ceram Soc Bull* 74:71-77.
- Bennett JP, Kwong KS (2004) An overview of recycling refractory materials, *Ind Ceram* 24(3):1656-171.
- Benneett JP, Maginnis MA (1995) Recycling/disposal issues of refractories. *Eng Science Proc* 16(1):127-141.
- Conejo AN, Lule RG, Lopéz F, Rodriguez R (2006) Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces. *Resour Conserv Recucling* 49:14-31.
- Charles A.Schacht (2004) *Refractories Handbook*, Schacht Consulting Services Pittsburgh, Pensilvania U.S.A. 2004.
- Duarte AK, Brandao PRG (2008) Ceramic encapsulation of refractory and mineral residues based on potassium and magnesium phosphate. *Mater Eng* 21:302-309.
- Charles ES (2000) *Refractories Review: Recycling Refractories*. <http://www.ceramic-industry.com/articles/refractories-review-recycling-refractories>. Посетено на 23.01.2012
- Fang H, Smith JD, Peaslee KD (1999) Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. *Resour Conserv Recucling* 25:111-124.
- Hanagiri S, Shimpo A, Inuzika T, Sakaki S, Matsui T, Aso S, Matsuda T, Nakagawa H (2008) Recent improvement of recycling technology for refractories, Nippon steel technical report No.98 July 2008.
- Kwong KS, Nennett JP (2002) Recycling particles of spent MgO-C refractories, *J Mineral Mater Charact Eng* 1(2):69-78.
- Masufumi T, Masanori F (2007) Penetration analysis of elements and bioleaching treatment of spent refractory for recycling. *J Environ Sci* 19:1146-1152.
- Maschio RD, Fabbri B, Fiori C (1988) Industrial application of refractories containing magnesium aluminate spinel. *Ind Ceram* 8:121-126.
- Nystorm HE, Kehr WR, Pollock J (2001) Impediments to refractory recycling decision-making. *Resour Conserv Recucling* 31:317-326.
- Othman AGM, Nour WMN (2005) Recycling of spent magnesite and ZAS briks for the production of new basic refractories. *Ceram Int* 31:1053-1059.
- Smith JD, Fang H, Peaslee KD (1999) Characterization and recycling of spent refractory wastes from manufacturers in Missouri. *Resour Conserv Recucling* 25:151-169.

10.15 РЕЦИКЛИРАЊЕ НА СТАКЛО GLASS RECYCLING

Гордана Русеска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје,

Република Македонија

10.15.1 Вовед Introduction

Десетици години наназад создаван е отпад насекаде во околината без да се согледа штетата која ја предизвикува за сите живи суштества. Може да се смета дека индустрискиот отпад е главниот виновник за масовното загадување. Тој индустриски отпад потекнува од секојдневното производство и фрлање отпад (од амбалажа во која е пакувана храна, стаклена амбалажа, итн.). Според тоа, ако не се инвестира во соодветни механизми и процеси за да се минимизира штетата која е предизвикана во околината, многу идни генерации ќе бидат засегнати од долгогодишното невнимание. Заради тоа, рециклирањето е неопходно. Интересен факт за процесот на рециклирање на стаклото е тоа што стаклото може да се рециклира онолку пати колку што е потребно, без какво било влијание на неговиот квалитет. Уште поважно е дека стаклото никогаш не се распаѓа.

За успешно рециклирање, неопходно е постојано снабдување со материјал кој треба да се рециклира и негово систематско распоредување и сортирање на разни типови материјал за да се олесни обработката. Циклусот на рециклирање е комплетен кога новодобиениот производ ќе се стави во употреба.

Процесот на рециклирање стакло претставува процес на претворање на стаклениот крш во корисен производ. Во зависност од конечната употреба, рециклирањето често вклучува раздвојување на стаклото според бојата. Стаклото е и една од компонентите на цврстиот отпад која во многу земји има долга традиција на рециклирање. Чистата употребувана стаклена амбалажа, или со примеси (од метали, камен, керамика итн.) служи како суровина за производство на ново стакло со истиот квалитет, за производство на изолациски материјали и како надоместок за песок. Стаклото кое е раздробено и подготвено за повторно топење се нарекува кулет (cullet).

Стаклото е скоро идеален материјал за рециклирање, бидејќи може да се рециклира неограничено и повторно да се користи. Користењето рециклирано стакло за производство на нови стаклени садови придонесува за заштедување енергија, помага во процесот на производство на керамика, овозможува заштеда на суровини и го намалува количество-

то на отпад. Рециклираното стакло се користи и кај други производствени процеси – производство на керамичка санитарија, како течен агенс при производство на тули, како медиум за филтрирање вода, како средство за брусење итн.

Рециклирањето е процес на преработка на продуктите што се наоѓаат во отпадот, при што тие служат како сировини за производство на нови продукти. На тој начин се забавува исцрпувањето на сировините присутни во природата. При производство на предмети добиени од секундарни сировини, се трошат помали количества енергија отколку што би се потрошиле при добивање производи од примарни сировини, што го прави рециклирањето енергетски ефикасен процес (СЕЕ, 2011). Речиси половина од отпадот што го создаваме може да се рециклира. Многу производи направени од рециклирани материјали се прават по еднакви стандарди како и продуктите направени од примарни сировини. За да се добие стакло потребно е значително количество енергија од сировините. За да се произведе еден тон стакло, потребни се 16 милиони килоџули енергија. Тоа е еднакво на 17818,7 килоџули за 1 килограм стакло. Понатаму, при производството на еден тон стакло се создаваат 174,6 килограми отпад од ископување и 12,7 килограми загадувачи што се испуштаат во воздухот (Nacin zivota, 2011). Како што е случајот и со другите материјали, производството и употребата на стаклото имаат извесно негативно влијание врз животната средина. Ако се направи споредба на придобивките и недостатоците меѓу рециклирањето на стаклото и на другите материјали, би требало да се каже дека стаклото може да се рециклира континуирано во нова стаклена амбалажа. Стаклото и стаклените производи секојдневно се користат во домаќинствата, што значи дека, меѓу останатиот отпад, одреден процент отпаѓа на стаклениот отпад. Според статистички податоци, стаклото учествува со 7 % од вкупниот отпад во секое домаќинство (Parfitt, 2002) – како што е прикажано на сликата 10.15.1.

10.15.2 Рециклирање на стаклена амбалажа ***Glass packaging recycling***

Рециклирањето стаклена амбалажа (шишиња и тегли) се практикува насекаде низ светот. Првиот чекор во овој процес е селектирање на типовите стакло кои може да се рециклираат. Практично сите видови стакло се рециклираат откако прво ќе се сортираат според бојата. Стаклените шишиња мора да се исплакнат добро пред да се рециклираат. Треба да се внимава меѓу амбалажата да нема делови од керамика затоа што таа го контаминира стаклото за рециклирање. Потоа се отстрануваат етикетите од стаклената амбалажа, стаклото се топи и се ре-оформува во ново стакло. Некои предмети не се погодни за рециклирање, како на пример,



Слика 10.15.1. Процентуална застапеност на стаклениот отпад (Parfitt, 2002)
Figure 15.1. Percentage of waste glass

светилки, садови и прозорски стакла, бидејќи тие често содржат керамички компоненти кои ја намалуваат ефикасноста на процесот на рециклирање. Процесот на рециклирање стакло, односно добивање ново стакло од стаклен крш, штеди енергија и го намалува количеството создаден отпад и загадувачи при процесот на производство (British Glass Manufacturers Confederation–Public Affairs Committee, 2003).

Со додавање стаклен крш во суровините за производство на стакло, се намалува нивната точка на топење што резултира со штедење енергија. За секои десет проценти стаклен крш додаден во печката, потребната температура се намалува за десет степени. Добиеното стакло може да биде создадено од над 83% стаклен крш, што значи дека може да се заштеди големо количество енергија.

Со употреба на 50% рециклирано стакло во производствениот процес, употребата на вода се намалува за 50%, отпадот што се добива при ископување на суровините за производството на стакло се намалува за 79%, а емисиите на гасови се намалуваат за 14%. При употреба на 1 тон стаклен крш се заштедуваат 1,2 тони суровини, кои инаку би биле употребени во производниот процес, а истовремено се намалува и отпадот создаден при нивното ископување, како и другите штетни меѓупродукти кои се добиваат во процесот на производство на стакло. Рециклирањето на стаклото заштедува и простор за депонирање, кој секоја година е сè

поскап. Наместо да се претвори во отпад и да се деградира во депониите бескрајно долго време, стаклената амбалажа може да се рециклира неограничен број пати, бидејќи структурата на стаклото не се нарушува при повторната обработка (DEFRA Waste implementation programme, 2007). На тој начин, со рециклирање на стаклото се формира т.н. кружен тек на стаклото, како што може да се види од сликата 10.15.2. Тоа значи дека стаклото по производството, преку малопродажната мрежа или угостителството, стигнува до потрошувачите, кои веќе употребеното стакло го депонираат во контејнери, потоа стаклото се сортира, па стаклениот крш повторно се употребува во производството на стаклена амбалажа итн. Бојата на стаклениот крш треба да одговара со бојата на новото стакло што треба да се произведе. Поради тоа, пред да биде здробена во стаклен крш, стаклената амбалажа треба да се раздвои според бојата (просирна, кафеава и зелена).

При процесот на собирање и испорачување на стаклената амбалажа, одреден број стаклени шишиња се кршат на мали парчиња. Тие се премногу мали за да можат да бидат сортирани со рака и образуваат „мешан“ крш кој е составен од сите три бои, во кои се јавува стаклото. Производителите на стаклена амбалажа не можат да го употребат овој мешан стаклен крш и тие купуваат само крш со униформна боја. Поради тоа мешаниот крш сè повеќе наоѓа примена како конструкциски материјал.



Слика 10.15.2. Кружен тек на стаклото
 Figure 10.15.2. Roundabouts glass
 (DEFRA Waste implementation programme, 2007)

Една од нив е употребата на стаклениот крш како агрегат при изградбата на патишта. Тој, исто така, може да се употреби и при правењето асфалт, при што се добива „гласфалт“ (Glassphalt). Лесно може да се воочи дали во асфалтот или во бетонот бил употребен стаклен крш, бидејќи одбиената светлина од стакленцата ја прави површината светкава. Секундарното стакло, исто така, може да се употреби за правење изолациска стаклена волна.

10.15.3 Придобивки од рециклирање на стаклото ***Benefits from glass recycling***

Рециклирањето стакло е добро за околината и воопшто не ја загадува (Strategija zastite okolisa F BiH, 2010). На пример, на едно стаклено шише кое се фрла на депонија, потребни му се милион години за да се распадне. Наспроти тоа, потребни се помалку од 30 дена за да се врати едно стаклено шише кое е фрлено од некој дом за рециклирање како нов стаклен сад. Рециклирањето стакло е одржливо, што значи дека стаклените садови можат 100 процентно да се рециклираат, можат постојано да се рециклираат, без никаква загуба на чистотата и квалитетот на стаклото (British Glass Manufacturers Confederation–Public Affairs Committee, 2003). Рециклирањето е и ефикасно бидејќи обновеното стакло од рециклирањето, повторно се користи во сите нови стаклени садови. На пример, еден типичен стаклен сад е направен од околу 70% рециклирано стакло. Согласно со потребите на индустријата, 80% од целокупното рециклирано стакло завршува во изработка на нов стаклен сад.

Рециклирањето стакло ги одржува националните извори затоа што секој тон стакло кој се рециклира заштедува повеќе од еден тон сировини, потребни за добивање ново стакло, како што се песок, сода и варовник. Со рециклирањето се штеди енергија бидејќи добивањето ново рециклирано стакло подразбира третирање на песокот и другите компоненти на висока температура, за што е неопходно огромно количество енергија и при што се создава големо количество индустриско загадување. Рециклирањето стакло е, исто така, и корисно бидејќи стаклото е направено од природни материјали како што се песокот и варовникот, стаклените контејнери имаат понизок стапен на хемиска интеракција со нивните состојки. Како резултат на тоа, стаклото може безбедно да се рециклира. Освен како примарна состојка во новите стаклени садови, рециклираното стакло има многу други комерцијални примени (BSI, 2005).

Рециклирањето стакло е едноставно бидејќи стаклото е еден од најлесните материјали за рециклирање. Ова е една од компонентите на цврст отпад која во многу земји има долга традиција на рециклирање (Wisconsin Legislative Fiscal Bureau, 2009). Со рециклирањето на стаклото се придонесува кон поефективно управување со отпадот.

10.15.4 Прашања Questions

1. Дефинирајте го процесот на рециклирање стакло!
2. Дали рециклирањето на стакло претставува енергетски ефикасен процес?
3. Објаснете го кружниот тек на стаклото!
4. Што претставува cullet и што се постигнува со неговата употреба?
5. Колкаво количество отпадоци и токсичен отпад се добива при процесот на производство на рамното стакло?
6. Кои се основните продобивки од рециклирање на стаклото?
7. Наведете некои од поважните примени на рамното стакло!

10.15.5 Прашања/Одговори Questions/Answers

1. Дефинирајте го процесот на рециклирање стакло!
Рециклирањето претставува процес на преработка на продуктите што се наоѓаат во отпадот, при што стаклениот крш служи како суровина за производство на нови продукти.
2. Дали рециклирањето на стакло претставува енергетски ефикасен процес?
Бидејќи при производство на предмети добиени од секундарни суровини, се трошат помали количества енергија отколку што би се потрошиле при добивање на производи од примарни суровини, рециклирањето на стакло претставува енергетски ефикасен процес.
3. Објаснете го кружниот тек на стаклото!
По процесот на производството, стаклото преку малопродажната мрежа или угостителството стигнува до потрошувачите. Тие веќе употребеното стакло го депонираат во контејнери, а потоа стаклото се сортира. Стаклениот крш повторно се употребува во производството на стаклена амбалажа итн.

10.15.6 Литература References

BSI, British Standards Institute (2005) Specification for processed glass for selected secondary end markets.

http://en.wikipedia.org/wiki/Glass_recycling. Посетено на 31.01.2012.

http://en.wikipedia.org/wiki/British_Standards. Посетено на 31.01.2012.

British Glass Manufacturers Confederation—Public Affairs Committee (2003)

Glass Recycling – Life cycle carbon dioxide emissions.

http://www.wrap.org.uk/downloads/British_Glass_Glass_Recycling_Life_Cycle_Carbon_Dioxide_Emissions_2003_.bf30c20b.8340.PDF. Посетено на 22.12. 2011.

- CEE, Centar za ekologiju i energiju (2011) Recikliranje stakla. <http://ekologija.ba/index.php?w=c&id=106>. Посетено на 03.12.2011.
- DEFRA Waste implementation programme (2007) A Report by Cranfield University and Enviros Consulting Limited: Defra waste implementation programme Wycombe district council, Health impact Assessment of alternate week waste collections of biodegradable waste. [http://www.enviros.com/PDF/Defra HIA Alternate Week Collections](http://www.enviros.com/PDF/Defra_HIA_Alternate_Week_Collections). Посетено на 26.12.2011.
- Način života (2012) Prednosti Recikliranja stakla. <http://nacin.zivota.25.blogspot.com/2011/09/prednosti-recikliranja-stakla.html>. Посетено на 10.11.2012.
- Parfitt J (2002) Analysis of household waste composition and factors driving waste increases. <http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/+http://www.cabinetoffice.gov.uk/media/cabinetoffice/strategy/assets/composition.pdf>. Посетено на 20.10.2011.
- Strategija zaštite okoliša F BiH – Početni izvještaj (2010) [http://www.okolis.ba/download/Pocetni izvjestaj.pdf](http://www.okolis.ba/download/Pocetni_izvjestaj.pdf). Посетено на 31.01.2012.
- Wiskonsin Legislative Fiscal Bureau (2009) Solid Waste Recycling and Waste Reduction. [http://www.legis.state.wi.us/lfb/Informational papers /67solid waste recycling and waste reduction.pdf](http://www.legis.state.wi.us/lfb/Informational_papers/67solid_waste_recycling_and_waste_reduction.pdf). Посетено на 23.01.2012.

10.16 ТРЕТМАН НА КРАЈОТ ОД ЖИВОТОТ НА ПОЛИМЕРНИТЕ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ

END OF LIFE TREATMENT OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Винета Сребренкоска

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Димко Димески

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Силвана Крстева


Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

10.16.1 Вовед

Introduction

Поради зголемување на еколошките барања, особено од аспект на крајното отстранување на искористените производи, производителите и дизајнерите во иднина мора да го земат предвид справувањето и отстранувањето на нивните производи. За конвенционалните материјали, како челик и алуминиум, постојат функционални методи за нивно рециклирање. Меѓутоа, ова не е случај со структурните полимерни композити, кои имаат сè поголема примена во голем број индустрии: автомобилската, градежната, индустријата за мебел, електроиндустријата, авионската и др.

Полимерните композитни материјали покажуваат одлична јакост и цврстина во комбинација со ниска густина. Овие својства се особено атрактивни кај структурните композити наменети за транспорт на стока и луѓе кои користат необновливи горива. Намалената тежина и непроменетиот капацитет за транспорт придонесуваат за намалување на вкупните трошоци и потрошувачката на гориво. Веќе неколку години композитите зајакнати со стаклени влакна се користат во производи како што се контејнери, јаhti и за многу автомобилски делови. Додека пак, композитите зајакнати со јаглеродни и арамидни влакна се користат за покомплексни апликации, како на пример, во авионската и во воздухопловната индустрија. За такви производи, барањата за намалување на тежината се уште поголеми, што ја оправдува повисоката цена на применетите зајакнувачки влакна. Денес, сè повеќе се зголемува притисокот врз производителите на материјали и на крајните производи да го земат пред-



вид и влијанието што го имаат производите врз околината, почнувајќи од процесот на производство, циклусот на примена и крајното отстранување на производите. Зголемената употреба на композитните материјали во индустриското производство придонесува за создавање на уште поголеми количества отпад со кој ќе треба да се справиме во иднина. Исто така, за овој тип материјали постојат законски регулативи кои вршат притисок врз производителите да го земат предвид и третманот на отпадот. Примери за ова се забраните за депонирање, одговорноста на производителот за одредени групи производи, воведувањето даноци за спалување на отпадот и слично. Целта на сите овие регулативи е да се намали негативното влијание врз животната средина. За конвенционалните материјали, како челик и алуминиум, се применуваат добро познатите методи на рециклирање. Но тоа не е случај со полимерните композити. Рециклирањето на полимерните композити е комплициран процес, особено рециклирањето на терморективните композити што е многу тешко или дури и невозможно. Исто така, сè уште не постои пазар за рециклирани композитни материјали. За да се формира пазар, неопходно е претходно да бидат исполнети неколку предуслови кои вклучуваат прашања поврзани со инфраструктурата, количеството материјали, технологијата за рециклирање и можните апликации. Сепак, сите овие предуслови сè уште не се исполнети, иако е неопходно преземање акции заради исполнување на постојните и идните законски регулативи.

Полимерните композитни материјали се релативно нова група материјали и поради тоа обемот на нивната примена сè уште не е како на метални материјали. Бидејќи композитите се состојат од мешавина на неколку вида материјали, на макро ниво не може да се сметаат за хомогени како челичните материјали. Сите овие околности дополнително ги комплицираат можностите за формирање на добро организиран систем за постапување со отпадот.

Денес, за справување со отпадот од композити главно се користи депонирањето, но исто така, и спалувањето е можна алтернатива. За да можат компаниите да одговорат на еколошките барања на општеството и постојните регулативи, бараат нови методи за отстранување на отпадот при што ќе бидат земени предвид постојните техники за третман на отпад, постојните и очекуваните количества на отпад и законските регулативи. Во зависност од видот на отпадот, може да бидат вклучени различни процеси и затоа се неопходни информации за различните својства на отпадот. Притоа, неопходна е поврзаност меѓу различните чекори на управување со отпадот од искористените производи до нивното конечно справување. Целта е да се идентификуваат и да се поврзат потребните информации (својствата на отпадот) за секој чекор (процес) со цел да се спроведат релевантни процеси за третман на отпадот. Притоа, тро-

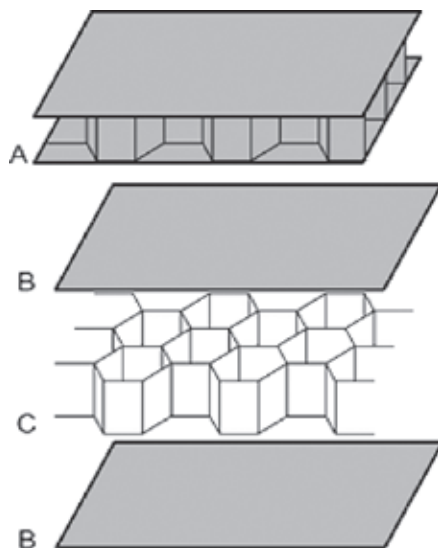
шоците се анализираат од страна на самите производители на отпад, а ефектите врз животната средина се анализираат врз основа на процената на животниот циклус, LCA (life cycle assessment).

10.16.2 Полимерни композитни материјали ***Polymer composite materials***

Полимерните композити припаѓаат на релативно нова група на индустриски композити кои се во употреба повеќе од половина век. Со комбинирање на два материјала, влакна и матрица, се добиваат специфични производи со уникатни својства. Јакоста и цврстината се добиваат од зајакнувачот, односно влакната кои можат да бидат поставени случајно или ориентирани во континуирани и дисконтинуирани форми. Постојат многу материјали кои можат да се користат како зајакнувачи. Во технологиите на современите композити доминираат: стаклените, јаглеродните и араמידните влакна. Матрицата која се наоѓа меѓу влакната е неопходна за нивното поврзување и го пренесува оптоварувањето меѓу влакната во сите насоки и меѓуслоеве. Исто така, матрицата ги заштитува влакната, кои се обично лесно кршливи, од абразија и корозија под дејство на надворешни влијанија. Атхезијата меѓу влакната и матрицата е многу важна за својствата на композитниот материјал. Со цел да се подобри атхезијата, влакната се третираат со примена на различни методи во зависност од видот на влакната. Двете најчесто користени методи се: примена на поврзувачки агенс (coupling agent) или оксидирање на површината на влакната.

Во зависност од применетиот материјал за матрица, полимерните композити се поделени во две групи: термопластични (thermoplastics) и терморективни (thermosetting). Разликите меѓу овие две групи се објаснуваат со разликите во нивната хемиска структура. Кај терморективните композити, во текот на процесот на добивање се формира тродимензионална мрежа од вмрежени полимерни синџири. Овој процес е неповратен, па поради тоа по вмрежувањето, кое најчесто се изведува на повисоки температури, тие стануваат крути, нетопливи и нерастворливи продукти. Термопластичните полимерни композити, пак, при загревање омекнуваат или се топат, а при ладење повторно се стврдуваат. Овој процес може да биде често повторуван, при што во полимерот не се случуваат никакви хемиски промени. Типични термопластични матрици кои се користат се: полиамидите, полипропиленот и поликетоните. Најчесто користени терморективни матрици се незаситените полиестери, винилестерот, епоксидните и фенолите смоли. Заедно со опишаните составни материјали, во полимерните композити се додаваат и други супстанции, адитиви. Целта на овие адитиви е подобрување на процесите на хемиска обработка и крајните својства на композитните

материјали. При хемиските процеси на вмрежување се применуваат неколку адитиви, на пример, мономер (вмрежувачки агенс), иницијатори и акцелератори (забрзувачи). За незаситените полиестери најчест вмрежувачки агенс е стиренот. Други видови адитиви кои не се вклучени во процесот на вмрежување се полнителите кои влијаат на механичките својства, адитивите за подобрување на отпорноста од пожар и пигментите за обојување. За структури каде што се бара голема цврстина во комбинација со мала тежина, како алтернатива на композитите зајакнати со високо модулни влакна е примената на добро дизајнирани композитни сендвич-структури. Во споредба со структурите зајакнати со високо модулни влакна, кои се како единечна структура, алтернативните сендвич структури резултираат со зголемена флексибилна крутост (flexural rigidity) и намалена тежина, што всушност се должи на сендвич-ефектот. Поврзувањето меѓу надворешните површини (горната и долната, односно лицето) и јадрото е многу важно за сендвич структурата да ги поседува побаруваните својства. Кај сендвич-конструкциите, надворешните површини претставуваат полимерни композити кои можат да бидат врз основа на термореактивни или термопластични матрици. Основни материјали кои се користат како јадро се експандирани пени од поливинилхлорид (PVC), полиуретан (PUR), полистирен (PS), саќе од метал, хартија, дрво (балса), полипропилен (PP) и др. (слика 10.16.1).

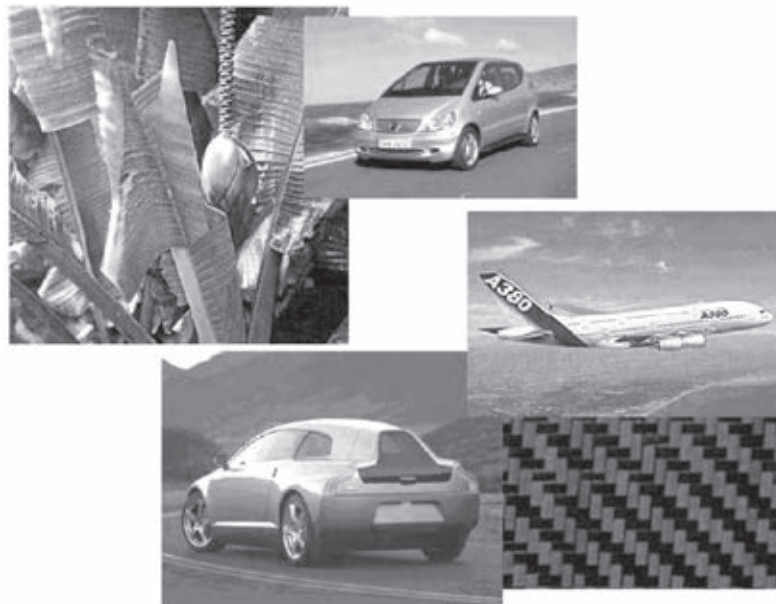


Слика 10.16.1. Композитен сендвич панел (A) со јадро од саќе (C) и композитни надворешни слоеви (B)
 Figure 10.16.1. Composite sandwich panel (A) with honeycomb core (C) and composite face sheets (B)

Главните предности на композитните материјали, во споредба со конкурентните и конвенционални инженерски материјали се следниве: мала тежина, висока специфична јакост и цврстина, добри својства на замор, отпорност на корозија, електрична изолација, звучна и топлинска изолација, лесни за дизајнирање комплексни форми, лесно одржување. Се разбира, постојат и одредени недостатоци, како што се, на пример, ниската температурна толеранција и високата цена. Меѓутоа, карактеристично е тоа што сите презентирани предности се во зависност од изборот на конститутивните материјали и од применетиот метод на производство и доколку не се направи правилен избор, крајниот резултат може да биде незадоволувачки.

Неколку методи за производство на полимерни композитни материјали се достапни и применливи, а изборот зависи од видот на материјалот (терморезактивен или термопластичен), обликот, перформансите и бројот на производни единици. За производство на големи количества производи, задолжителни се автоматизирани процеси со висока продуктивност. Една производна техника која се применува често е пресувањето во калап, а добиените композитни делови наоѓаат широка примена во автомобилската индустрија, како панели, спојлери, браници и внатрешни делови за автомобили, автобуси и камиони. Најчесто користени материјали за изработка на композитни панели за горенаведената намена се: стаклените влакна како зајакнувачка фаза, разни полнители и незаситен полиестер како матрица и тоа во форма на ленти за пресување (SMC-Sheet Moulding Compound) и прес маси (BMC – Bulk Moulding Compound). Користењето влакна со високи перформанси, како што се јаглородните влакна, резултира со добивање композити со помала тежина, а со примената на таквите композити во дизајнот на возилата доаѓа и до заштеда на горивото. Во рамките на проекти финансирани од ЕУ за развој на современи композитни материјали наменети за автомобилската индустрија, развиени се полимерни композити зајакнати со јаглородни влакна кои овозможуваат намалување на тежината за околу 50% и намалување на големината на деловите за 30% во споредба со еквивалентните челични конструкции (Reinforced Plastics, 2004). Друга производна техника која се користи за добивање композити е обликувањето со пренос на смола (RTM – Resin Transfer Molding), што всушност, претставува затворен метод кој обезбедува намалување на емисиите за време на процесирањето. Ова е многу често применувана техника која се користи за производство на полимерни композитни материјали кои најчесто се применуваат за подови во автомобилската индустрија. На сликата 10.16.2 е претставен пример за примената на композитите зајакнати со јаглородни влакна во автомобилската индустрија. Каросеријата на автомобилот „Volvo 3CC“ (Volvo Electric Concept Car) е произведена од композитен материјал

зајакнат со јаглеродни влакна добиен како целосен дел – оклоп. Внатрешните делови се главно произведени од термопластична матрица, најчесто полипропилен, зајакната со стаклен мат. Меѓутоа, последните години сè повеќе се користат природните влакна како лен, коноп, сисал и кокос како зајакнувачки материјал за изработка на внатрешните делови на возилата. Како пример може да се наведат композитите врз основа на влакна од банана кои биле применувани за надворешни делови, од страна на Daimler Chrysler (слика 10.16.2).



Слика 10.16.2. Примери на примена на композити зајакнати со влакна од банана во Mercedes A класа и композити зајакнати со јаглеродни влакна во Airbus 380 и Volvo 3CC

Figure 10.16.2. Examples of application of composites reinforced with banana fibers in Mercedes A class and carbon fiber composites in Airbus 380 and Volvo 3CC (Global composites, 2005)

Високо перформансните композити се изработуваат за примена во авионската индустрија, наменската индустрија и за спортски апликации. Најчесто, високо перформансните композити се врз основа на јаглеродни влакна и епоксидни матрици, при што зајакнувачкиот материјал прво се импрегнира и се добива препрег, а конечниот материјал, односно композитот, се добива со пресување на препрегот. Примери на производи од високо перформансни композити се крилата од авионите, каде што со примена на композитните материјали тежината е намалена за околу

30%. На пример, во Airbus 380, трупот на авионот е произведен од композити зајакнати со јаглеродни влакна (слика 10.16.2). Вкупно 25% од структура на овој авион е направена од композитни материјали од кои 22% се врз основа на јаглеродни влакна. Примената на високо перформансни композити за спортски апликации, вклучува палки за голф, скии за на снег, штици за сурфање, велосипеди и рекети за тенис и др. Композитите врз основа на полиестерски матрици зајакнати со стаклени влакна се применуваат широко, а една од нивните апликации е за изработка на чамци. Методите кои се користат за нивно производство се главно со рачно нанесување или со распрскување (hand lay-up и spray-up). За изработка на чамци, бродови и др. се користат и композитни структури во форма на сендвич-конструкции. Инјективното обликување под вакуум (Vacuum Injection Molding) претставува техника која, исто така, се применува за производство на композитни материјали. Овој метод е затворен и ги исполнува еколошките барања во врска со ослободувањето штетни материји. Производителите на чамци ја користат оваа техника, која овозможува подобрување на работните услови, а исто така, резултира со повисок квалитет на конечниот производ. Примери за други апликации на структурните полимерни композити се мостовите, контејнерите, панелите за градење, цевките и садовите под притисок и друго. Апликации, каде што структурните својства не се од примарен интерес, може да се најдат во електричната и во електронската индустрија. На пример, електричните изолациони својства на композитите се искористени во електричните кола, кутиите со електрична опрема и каблите.

10.16.2.1 Животниот циклус на производите од полимерни композити Product life cycle of polymer composite products

Полимерните композитни материјали поседуваат многу поволни својства ако е направен правилен избор на конститuentите и е користен соодветен метод на производство. Главно својство кое го поседуваат е ниската густина, а истовремено поседуваат висока специфична јакост и цврстина. Најголемата област на апликација на композитните материјали се транспортните средства, вклучувајќи ги возилата за копно, на море и во воздух. Бидејќи, најголемиот дел од трошоците и влијанието врз животната средина е предизвикано при употребата на транспортните средства, основна цел е да се намали нивната тежината. Ниската структурна тежина може да биде искористена во форма на зголемен транспортен капацитет, подолги транспортни растојанија или помала потрошувачка на гориво. Тоа ќе резултира со намалени трошоци и намалено влијание врз животната средина. Неколку студии за животниот циклус на производите ја покажуваат предноста на полимерните композити во споредба со другите структурни материјали. Во едно истражување (Astrom, 1997),

направена е споредба на три различни структурни материјали во текот на нивниот животен циклус, а тие материјали биле применувани во високо брзински фериботи. Испитуваните материјали биле челик, алуминиум и сендвич-конструкција од композити зајакнати со јаглородни влакна. Во анализата и споредбата биле вклучени и трошоците и потрошувачката на енергија во текот на животниот циклус на испитуваните материјали. Со примена на сендвич-конструкцијата, тежината на фериботот била намалена за 30% во споредба со примена на челикот за истата цел, а тоа резултирало со намалување на потрошувачката на енергија и трошоците во текот на животниот циклус за 20%. Извршената анализа покажала дека композитната структура е најдобриот избор од економски аспект во текот на животниот циклус. Сепак, потрошувачката на енергија е малку повисока за производство на композитна структура во споредба со таа од алуминиум. Тоа се должи на големата потрошувачка на енергија за производство на јаглородните влакна. Исто така, направени биле и други истражувања за компаративна проценка на животниот циклус (LCA) и тоа за труп изработен од алуминиум во однос на труп направен од сендвич-структура зајакната со стаклени влакна, а применети во конструкција на брод (Astrom et al., 1997). Анализите јасно покажале дека сендвич-структурата е подобрата алтернатива бидејќи има многу помал процент на влијание врз животната средина во текот на целокупниот животен циклус. Главно, ефектите врз животната средина се најголеми во употребата односно оперативната фаза на производите во однос на сите други ефекти кои се генерираат во другите фази од животниот циклус на производите, како што се производството и отстранувањето. Кога станува збор за автомобилите, околу 80% од вкупниот ефект врз животната средина потекнува од нивното возење, а останатите проценти отпаѓаат на процесите на производство на материјалите и производите и третманот на отпадот (Baumann et al., 2002). Од аспект на анализите на животниот циклус на производите, се преферира употреба на полимерни композитни материјали во однос на другите структурни материјали. Во следните неколку анализи на животниот циклус се презентирани неколку полимерни композитни материјали кои се користат во автомобилската индустрија. Едно истражување било направено преку споредување челични плочи со превлака од цинк со композити врз основа на термопластична матрица зајакната со стаклен мат (GMT), кога истите се применуваат како делови имплементирани во предниот дел на автомобилите (Derosa et al., 2005). Со примената на композитната алтернатива, тежината е намалена за 40%, што резултира со 50% намалување на влијанијата врз животната средина во споредба со истите делови изработени од челик. Друг пример е примената на челик, алуминиум и композитен материјал добиен од ленти за пресување (SMC) за изработка на капак (хауба) кај автомобилите.

Исто така, и тука малата тежина на композитниот материјал дава најмало влијание врз животната средина. Како трет пример биле споредувани различни видови полимерни композити, термопластични и терморективни, зајакнати со континуирани стаклени влакна, стаклен мат и композити добиени од ленти за пресување, а сите применети за изработка на автомобилски предници. Било заклучено дека делот изработен од композит врз основа на термопластична матрица, зајакната со стаклен мат, има најниска тежина, а со тоа и најмало влијание врз животната средина (Schmidt et al., 2004; Henshaw et al., 1996). Во последните години е зголемен интересот за користење природни влакна, како замена за стаклени влакна, бидејќи природните влакна имаат помала густина и потекнуваат од обновливи извори. Во однос на ефектите врз животната средина, композитите зајакнати со природни влакна нудат повеќе придобивки и можат да се користат за одредени апликации, како на пример, за изработка на автомобилски делови (Satish et al., 2004). Од сите претходно наведени анализи, кои се однесуваат на целокупниот животен циклус на производите, може да се заклучи дека полимерните композитни материјали се особено корисни поради нивната мала тежина.

Следниот чекор во врска со горенаведените анализи од аспект на целокупниот животен циклус на производите е да се интегрираат специфичните барања во однос на еколошките перформанси при дизајнот на производите (life cycle design – LCD). Кога станува збор за крајно отстранување на композитните делови имплементирани во автомобилската и друга индустрија, потребно е да се направи ефикасна анализа за примена на соодветната техника за третман при што ќе се земе предвид еколошкиот аспект. Таквиот метод за краен третман на искористените композитни делови треба да претставува комбинација на анализите за животниот циклус (LCA) со економските анализи. Најдобрите алтернативни решенија за повеќето композитни делови се рециклирањето на материјалите и можностите за обновување на енергијата. Механичкото рециклирање на материјалите е најдобриот избор за деловите, кои лесно се демонтираат.

10.16.2.2 Методи за третман на крајот од животот: моментална состојба за третманот на отпадот од композитните материјали *Methods of end of life treatment: state of the art of treatment of waste from composite materials*

Како резултат на зголемените барања за заштита на животната средина (врз основа на постојните законски регулативи) и зголемената општествена свест, во иднина неопходно е производителите да го земат предвид и крајното отстранување на нивните производи и третманот на отпадот. Ова е особено важно за производите кои содржат композитни

материјали бидејќи најчесто се смета дека овие материјали не можат да бидат рециклирани. Композитните материјали зајакнати со влакна претставуваат група материјали со хетерогена содржина. Покрај разните типови влакна и полимерни матрици, исто така се додаваат и разни додатоци, а кај композитните сендвич-структури станува збор за уште по-комплексна мешавина од материјали. Познавањето на точната содржина е особено важно за рециклирање на материјалите и за производство на високо квалитетни материјали. Направени се бројни истражувања за можните техники за отстранување на отпадот од композитни структури. Сепак, како што е веќе споменато во погоре наведениот текст, депонирањето е најчест метод за отстранување на отпадот. Денес, депонирање органски отпад на депониите е забрането во неколку европски земји, а наскоро тоа ќе биде случај и во другите земји од Европската унија, во согласност со директивите на ЕУ (Council directive, 1999). Во Јапонија е создадена комисија кој се фокусира само на рециклирање на отпадот од терморективни композити, бидејќи тој се смета за голем проблем. Биле направени голем број анализи за определување соодветни методи за рециклирање, а особено за рециклирање на терморективните композити, со цел да се определат можностите за соодветен третман и истовремено да се задоволат барањата на законодавството (Astrom, 1997; Henshaw et al., 1996; Simmons, 1999; Derosa et al., 2005). За да се добие рециклиран материјал со добар квалитет особено важен е процесот на дробење односно мелење, кој во зависност од видот на композитниот материјал, може да биде оптимизиран. Постојат следниве видови композитен отпад:

- Отпад од производните процеси, кој го сочинуваат:
 - отпад при производство на основните конститuentи,
 - отпад при производство на производот,
 - шкартни производи.
- Отпад од искористените производи – го сочинуваат производите или дел од производите кои не ја исполниле својата оригинално планирана функција.
- Отпад кој се произведува при одржување на производите.

За секој специфичен процес потребно е да се дефинираат својствата на отпадот кои со самиот процес на негов третман претставуваат едно единство (слика 10.16.3). Кога станува збор за третман на отпад од искористени производи, тогаш заедничките својствата на отпадот што е потребно да се познаваат се исти за секој процес, а тоа се:

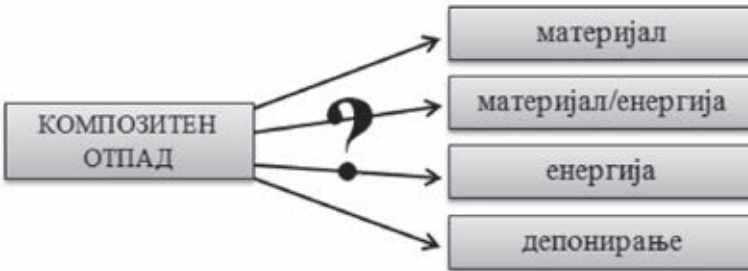
1. Потребни информации за видот на влакната (FIB);
2. Содржината на опасни материји (HAZ) – во текот на овие процеси на обработка на отпадот можно е отстранување опасни материји. Како резултат на ризиците за работната средина, неопходно е да се подготват различни типови на заштита;

3. Податоци за содржината, типот и локацијата на присутните метални компоненти (MET);
4. Големина на отпадот (SZE).



Слика 10.16.3. Дефинирање на процесот и на својствата како единство
 Figure 10.16.3. Defining the process and properties as a unity

Врз основа на резултатите од бројните спроведени истражувања, како и искуството од индустриските апликации, при справувањето со отпадот од композитни материјали зајакнати со влакна, е развиен генерички модел. Овој модел, во иднина ќе го олесни планирањето со справувањето со отпадот од композитни материјали. Моделот нуди корисни информации за производителите на производи и отпад, како и за купувачите на отпадот. Како што е прикажано на слика 10.16.4, основното прашање што се поставува тука е: кои фактори влијаат врз изборот на третманот на отпадот?



Слика 10.16.4. Опции за краен третман (третман на крајот од животот) на композитните материјали
 Figure 10.16.4. Options for end of life treatment of composite materials

Голем број од постојните алтернативи за третман на отпадот од композити зајакнати со влакна, резултираат со создавање материјали и/или обновување на енергијата. Методите коишто можат да се применуваат за третман на композитниот отпад се поделени во следниве групи:

- повторна употреба;
- механичко рециклирање на материјалите;
- обновување на енергијата;
- рециклирање на материјалите и енергијата или хемиско обновување.

10.16.2.3 Фактори кои влијаат врз третманот на композитниот отпад

Influencing factors on the treatment of composite waste

Постојат неколку фактори кои влијаат врз изборот на третманот на отпадот од композитни материјали. Овие фактори се поделени во две групи: внатрешни и надворешни фактори (Astrom et al., 2004), како што е прикажано на слика 10.16.5. Внатрешните фактори се директно поврзани со карактеристиките на отпадниот материјал и процесите за негово третирање. Тие се поделени во две групи и тоа, својства на отпадот и својства на процесот. Факторите, кои пак, индиректно влијаат на третманот на отпадот, се надворешни фактори, и се поделени во две групи: законодавство и пазар.



Слика 10.16.5. Поделбата на факторите кои влијаат врз крајниот третман на композитниот отпад

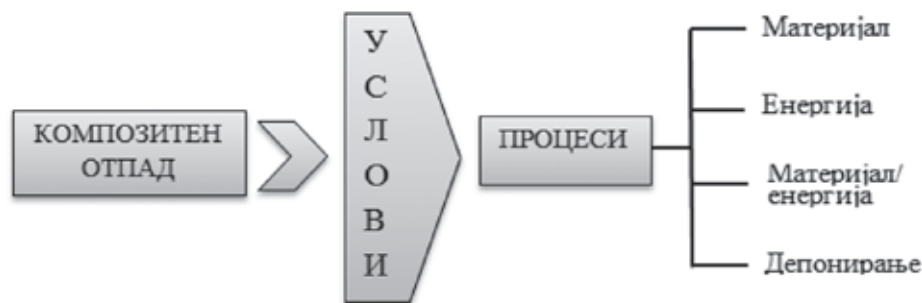
Figure 10.16.5. Division of the influencing factors on the final treatment of composite waste

Производителите на одредени производи многу често ги набавуваат основните конститутивни материјали од добавувачи. Поради оваа причина производителите имаат мало познавање на точните својства на материјалите кои го сочинуваат производот. Најмалку се познаваат својствата на материјалите при третман на искористените производи, затоа што, во тој случај производите се ситнат, се сечат и се дробат (демонтираат) по одредено време од нивната употреба најчесто на друго место (во друга компанија и сл.), а не таму каде што е произведен производот и примарно користен. Купувачите на отпад треба да ги познаваат процесите и со-

одветните својства со цел да се справат со отпадот. Во производството (претпријатија со заокружен циклус на производство) примачот/купувачот на отпад може да биде истата организација која го произведува отпадот. Тоа се производствени процеси од затворен цикличен тип. Во овој случај, производителот на материјали или на производи го рециклира отпадот и повторно го враќа назад во производниот циклус. Од друга страна, производителот може да го испорача произведениот отпад на друга фирма за третман, што зависи, пред сè, од ситуацијата на пазарот за рециклирани материјали.

Врз основа на внатрешните фактори може да се направен општа анализа (модел) за оценување на можните методи за рециклирање и за (материјално/енергетско) обновување на отпадот. Особено се важни својствата на отпадот, бидејќи тие го идентификуваат отпадот, а со тоа го контролираат и неговиот третман во иднина. Еден модел за третман на композитниот отпад е презентираан на сликата 10.16.6, каде што во зависност од расположивите опции за справување се избираат голем број процеси што се користат за добивање материјал, енергија, материјал/енергија или, како крајно решение, депонирање. Условите на третманот на композитниот отпад се поставени врз основа на потребните процеси и нивните карактеристики кои се во комбинација со информациите за својствата на отпадот. На пример, карактеристики на процесот кои треба да ги знаеме со цел да се постигне скратување на процесот на сечење се: капацитетот, големината на искористениот производ, тврдоста на сечилото итн. Овие особини треба да бидат во корелација со својствата на отпадот вклучувајќи информации за видот на материјалот, големината, металните додатоци итн.

Релевантните својства на композитниот отпад се наведени подолу, при што секое својство е претставено со негова соодветна кратенката и единица мерка:



Слика 10.16.6. Модел за третман на композитниот отпад
Figure 10.16.6. A model for treatment of composite waste

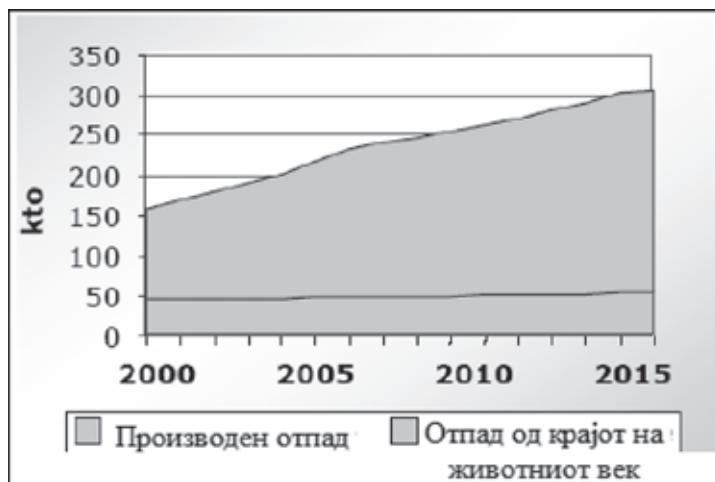
1. Конститутивни материјали, тип на влакна (FIB), матрица (MTX), полнител (FIL), јадро (CORE) во волумен [m^3] и / или маса [kg].
2. Опасни супстанции и перформанси, (HAZ), тип, и износ во [kg] и позиција.
3. Анализа на хемиска содржина, (CHEM), во [%] масени.
4. Метална опрема и инсертирани делови, (MET), тип на метал и позиција.
5. Големина, (SZE), дадена во волумен [m^3] и / или маса [kg].

Ознаките за својствата на композитниот отпад ќе бидат користени и во натамошниот текст кој се однесува на третман на композитен отпад. Производителот на отпад не може да влијае на надворешните фактори во иста мера како на внатрешните својства. Сепак, надворешните фактори може да влијаат на создавањето мислење во однос на регулативите преку создавање побарувачка за специфични методи на третирање, како и комуникацијата со државните органи. Во групата на надворешни фактори спаѓаат пазарот и регулативите. За да се воспостави адекватен пазар, неколку фактори се од особено значење, а тоа се: количеството отпад, инфраструктурата (транспорт, складирање и др.), трошоците и апликациите. За да се гарантира висок квалитет и пристап до материјалите, особено е важно обезбедувањето стабилен и доволен проток на материјали. Ова е исто така важно од економски аспект. На сликата 10.16.7 е претставен отпадот што се создава при производството, како и отпадот од искористени производи за различни видови полимерни композити (SMC, 2005).

Инфраструктурата, транспортот и справувањето со отпадот се важни фактори за намалување на трошоците. Исто така, се препорачува да се изврши намалување на големината, сечењето и ситнењето на отпадот пред неговото транспортирање. Ова ќе резултира во ефективен транспорт од економски и од еколошки аспект.

Важноста на системите за ефективно собирање на отпадот се посочува во една статија за истражување на животната средина и економските перформанси на мобилните телефони (Clift, 1998; Weaver, 1994). Во оваа студија, извршена е споредба на телефони произведени од обновени делови и рециклирани материјали во однос на телефони произведени од примарни (основни) материјали. Врз основа на двете анализи, резултатот бил дека влијанието врз животната средина е помало при производство на телефони произведувани со примена на рециклирани материјали, но цената е повисока во однос на телефоните произведени од примарен материјал. Ова се објаснува со високите трошоци за нивно собирање и демонтажа.

Рециклираниот материјал, за да биде ефикасен, потребно е да биде споредлив во однос на примарниот материјал, се разбира од економски аспект. Овој факт се споменува и во статијата за мобилни телефони (Clift,



Слика 10.16.7. Генерирање композитен отпад во Западна Европа
 Figure 10.16.7. Generating composite waste in Western Europe (SMC, 2005)

1998): „Потценувањето на основните ресурси од страна на индустриите го прави неекономично повторното користење и рециклирањето на материјалите и покрај еколошките бенефиции“. Сепак, добро е познато дека во рециклирањето се вклучени процесите на расклопување и демонтажа, за кои е потребно вложување поголем труд отколку при процесите на производство на основните материјали. Исто така, условите во работната средина при процесите на рециклирање се полоши. Овие околности силно придонесуваат за зголемување на трошоците за рециклирани материјали.

Освен регулативите за отпад кои се однесуваат на надворешната средина треба да се земат предвид и регулативите кои се однесуваат на работната средина. Проблеми во однос на работната средина може да настанат во голем број од презентираниите процеси за третман на отпадот. Ова се однесува особено на процесите каде што материјалот се обработува механички, како што се процесите на демонтажа, сечење, дробење и мелење. Во текот на овие процеси може да се случи изложеност на честички од матрица, влакна, основни јадра, остри влакна, чад, гас и букава. Исто така, постои ризик од несреќи кои може да се случат при работа со опремата. Постојат голем број законски регулативи за управување со отпадот кои влијаат на индустријата за композитни материјали. Главните три директиви на ЕУ се (Council directive, 1999):

- за депонирање на отпадот 99/31/ЕС;
- за спалување на отпадот 2000/76/ЕО;
- за искористени возила 2000/53/ЕС;

За да се задоволат овие регулативи, создаден е концепт за управување со отпадот од композитни материјали под името „Зелена етикета“ во рамките на Европската компанија која нуди услуги за рециклирање на композитите (European Composite Recycling Services Company (ECRC)). Ова е резултат од соработката на Европските производители на пластики зајакнати со влакна со Европската асоцијација за композити (European Composites Association (EuCIA)). Компаниите што произведуваат композити можат да влијаат на внатрешните фактори со што имаат значителен удел во контролата, но немаат големо влијание на надворешни фактори.

10.16.2.3.1 Повторна употреба Reuse

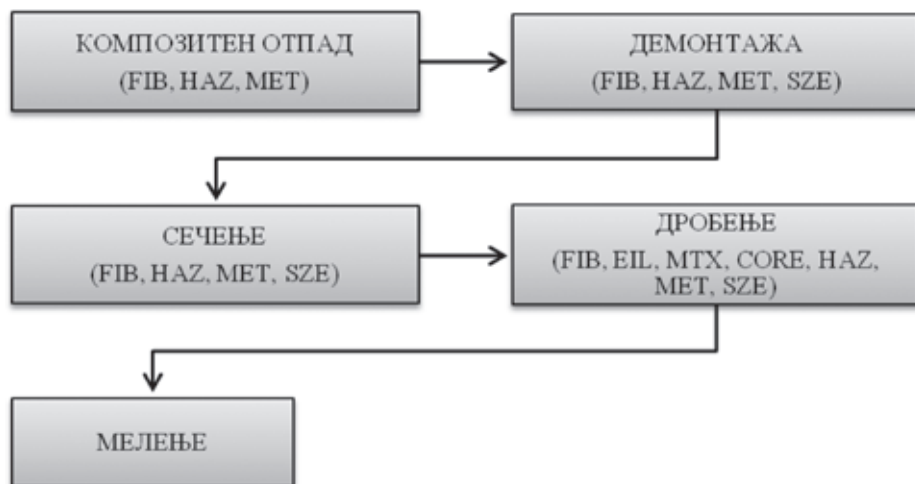
Повторната употреба е метод кој може да се примени за композитите врз основа на термопластична матрица бидејќи тие можат да се топат и да се преобликуваат. Меѓутоа, повторното топење предизвикува деградација на матрицата која мора да се земе предвид, иако голем број истражувања покажале дека со преобликувањето на термопластичните композитни материјали доаѓа до подобрување на нивните својства, како резултат на подобрената импрегнација (Henshaw et al., 1996; Astrom, 1997). Повторната употреба, исто така, е можна за голем број композитни сендвич-структури, вградени во автомобили, бродови, контејнери и др., бидејќи може да се отсечат големи делови од нив. Овој метод е применлив за композитни делови кои може повторно да се употребуваат за одредена апликација по нивната поправка. Шемата за повторна употреба е прикажана на сликата 10.16.8. Третманот почнува со демонтажа на металните инсерти, електричните кабли и другите уреди заедно со опасните материји, коишто се присутни во концентрирана форма и во боја. Потоа, материјалот се сече на делови со соодветна големина за повторна употреба во помали контејнери. Во зависност од типот на композитниот отпад, процесот на демонтажа може да се изостави, а во тој случај отстранувањето на металните инсерти може да се направи во текот на процесот на сечење.



Слика 10.16.8. Шематски приказ за повторна употреба на композитниот отпад
Figure 10.16.8. Schematic representation for reuse of the composite waste

10.16.2.3.2 Механичко рециклирање на материјалите Mechanical material recycling

Механичкото рециклирање на материјалите е еден од најпознатите методи, а исто така и единствениот комерцијално експлоатиран метод за рециклирање на полимерните композити. Генерално, овој метод вклучува серија механички процеси, како што се сечење, дробење, кинење, ситнење и мелење, кои резултираат со намалување на големината на материјалот, чекор по чекор. Со цел да се минимизира употребата на ножевите, потребно е да се отстранат металните компоненти од материјалот пред ситнењето или мелењето. По обработката, материјалот може да биде сортиран во неколку фракции, кои варираат од прав до влакна со различни должини, а кои може да се користат како полнители или зајакнувачи. Шематски механичкото рециклирање на материјалите е претставено на сликата 10.16.9 и почнува со демонтажа како подготовка пред натамошната обработка на отпадот. Ако отпадот содржи опасни елементи, кои не можат да се уништат, тогаш отпадот не треба да се обработува дополнително, со цел да се избегне ризикот од нивно ширење во природата.



Слика 10.16.9. Шематски приказ за механичко рециклирање на материјалите
Figure 10.16.9. Schematic representation of mechanical recycling of materials

Демонтажа (Демонтирање) – овој процес се користи за неколку третмани со цел да се подготват материјалите за натамошна обработка. При третман на искористените структури, особено различните типови на сендвич-структури, големите метални инсерти и електрични кабли мора да бидат отстранети пред процесот на сечење или дробење за да се

избегне оштетување на опремата. Неопходно е познавање на позициите на металните инсерти. Искористените производи често се третирани површински со боја. Содржината на бојата треба да биде позната бидејќи тоа може да содржи опасни елементи. Со цел да се продолжи со механичкото рециклирање на материјалите, бојата мора да се отстрани. Исто така, компонентите кои содржат опасни елементи може да се отстранат преку демонирање. Друго важно прашање е ризикот од формирање опасни гасови при загревање на материјалите во текот на механичката обработка, како сечење, дупчење или мелење.


Сечење – е процес кој главно се применува за големи структури со примена на адекватна опрема за сечење. Со оваа опрема структурата се сече на парчиња со помали димензии со цел да се добијат структури со соодветна големина за процесите што следуваат. Потребно е познавање на оригиналната и на конечната големина. Во текот на овој процес, исто така, може да се отстранат металните инсерти, опасните материји во концентрирана форма и други несакани предмети. При овој процес, исто така, неопходно е познавање на содржината на опасните супстанции од истите причини како и за демонирањето. За планирање на процесот на сечење на композитните материјали зајакнати со влакна, потребно е познавање на типот на влакната кои се користат како зајакнувачи.

Распарчување, раскинување, дробење – овој метод се применува по сечењето, со цел натамошно намалување на големината на отпадот. Барањата за влезната големина зависат од типот на опремата која се користи при процесот на распарчување и вообичаено е околу $(1 \times 1) \text{ m}^2$. Како и при процесот на сечење, важни се информациите за типот на влакната. Дробењето може да се направи со неколку типови на уреди. Не е дозволено присуство на големи метални делови. За да се процени ризикот од аспект на работната средина важно е познавањето на количеството опасни материји.

Мелење – материјалот дополнително се обработува за намалување на големината до честички со димензии од неколку милиметри. Конститутивните материјали мора да бидат познати во цел да се приспособи гранулаторот или мелницата. Не е дозволено присуство на метални делови, како и на опасни елементи, кои може да имаат негативно влијание врз животната средина. Во зависност од видот на гранулаторот, влезната големината варира.

Комплетен концепт за рециклирање на терморективните композитни материјали бил развиен од страна на германската фирма ERCOM во 1991 година, а рециклираниот материјал се користел за производство на автомобилски делови, телефонски говорници, киосци, кутии за кабли и слично (Weaver, 1994). Отпадните композитни делови биле собрани и транспортирани до централната фабрика за преработка, каде што истите

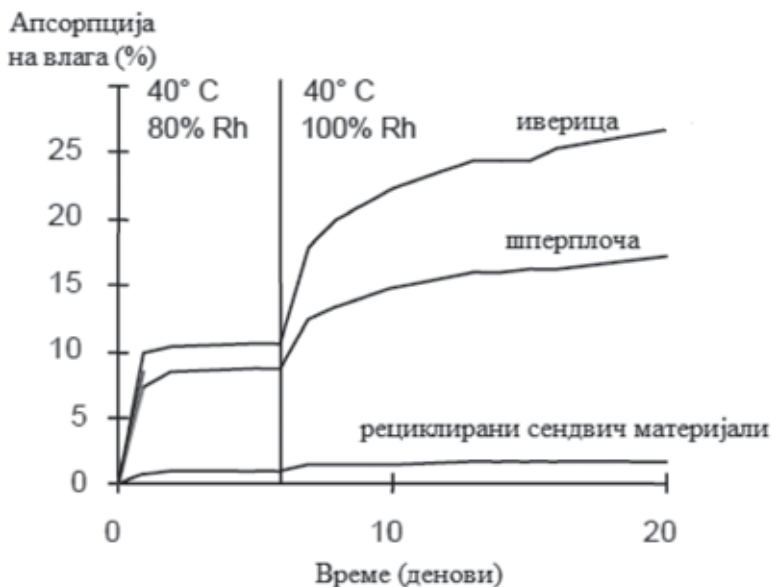
биле дробени и ситнети, а металните делови биле отстранети со примена на магнетни и гравитациски сили. Биле произведени осум различни фракции на материјали, од прав до влакна со должина од неколку милиметри, кои можеле да се користат при производството на нови композитни материјали како замена за примарните полнители и влакнести зајакнувачи. За жал, активностите биле прекинати бидејќи процесот не бил економски одржлив. Слични методи за рециклирање на отпадот од производството на композитни материјали биле користени и во Франција од страна на компанијата Mecerlec – компанија која се занимава со производство на композитни отпресоци кои се применуваат во автомобилската и електричната индустрија (Weaver, 1995). Исто така, постојат и други компании во други земји во Европа и во САД кои ги рециклираат композитните материјали и го користат рециклираниот материјал за нови производи. Притоа, рециклираниот материјал се меша со основниот материјал, при што се добива композитна маса што се користи за производство на нови композитни материјали. Во текот на последната деценија, квалитетот и техничките перформанси на механички рециклираниот материјал се доста истражувани и испитувани во рамките на разни проекти. Рециклираните терморективни композити се користат за производството на SMC, BMC и за композити врз основа на термопластична матрица зајакната со стаклен мат (GMT). Еден пример за нивна апликација е имплементирање на тој композитен материјал при производството на чамци (Simmons, 1999) каде што 40% мас. од вкупната композитна структура се состои од рециклиран материјал. Генерално, кога рециклиран материјал се користи како замена за основниот материјал, неговите механички својства, како што се цврстина и јакост, се намалени. Ова е потврдено преку бројни истражувања каде што двата основни конститутивни материјали, полнители и влакна, се заменети со рециклиран материјал, а содржината на рециклираниот материјал е до 30% мас. (Marsh, 2001; Derosa et al., 2005). Доколку основните материјали (полнителот и зајакнувачит) се заменат со 20% мас. рециклиран материјал, би се добил SMC композит со помала тежина и споредливи механички својства во однос на оригиналниот композит (Marsh, 2001). Една од причините за намалување на својствата на рециклираниот материјал е тоа што при самиот процес на рециклирање материјалот е изложен на механичко третирање: дробење, сечкање, мелење и сл., а тоа може да влијае на целокупната композитна конструкција, на матрицата, влакната како и на интерфејсот меѓу влакната и матрицата. Во една статија (Derosa et al., 2005a), направени се микрографски анализи на BMC композити кои содржат рециклиран материјал и врз основа на тие анализи, констатирано е дека намалувањето на својствата е резултат од намалената адхезија меѓу рециклираниот материјал и матрицата. Намалување



на механичките својства е, исто така, констатирано и при рециклирањето композити врз основа на термопластична полимерна матрица полиестер етер кетон (PEEK), зајакната со кратки јаглородни влакна (Sarasua et al., 1997). Притоа, биле испитувани фрактурните површини пред и по процесот на обработка (мелење), а анализите покажале деградација и на двете компоненти: влакната и матрицата. Исто така, извршени се испитувања за рециклирање на полимерни композитни сендвич-структури (Tornsten et al., 1993; Astrom et al., 1997). По механичката обработка, односно дробење и мелење на комплетната сендвич-структура, добиениот материјал се комбинира со нова матрица и потоа се формираат нови композитни плочи. Овие рециклирани сендвич-материјали се споредувани со иверица и со шперплоча со споредливи механички својства, во однос на апсорпцијата на влага (слика 10.16.10), при што е добиено дека рециклираната структура има многу мал процент апсорбирана влага во споредба со другите два материјала.

Механичкото рециклирање на материјалите генерално е испитувано во однос на композитниот отпад добиен од производството, бидејќи за овој материјал генерално не е потребна површинска обработка и е ослободен од нечистотии, а исто така, овој материјал не е под влијание на процесот на стареење, како производите кои се користат во текот на неколку години. Искористените производи може да содржат опасни материји, како што се тешките метали, кои не треба да се користат понатаму за производство на нови производи. Справувањето со отпадот од искористените композитни производи е потешко во споредба со композитниот отпад кој се создава при самиот процес на производство. Првите процеси кои се применуваат за справување со искористените производи се демонтиража, сечење и /или дробење. За производниот отпад овие процеси не се секогаш потребни со исклучок на некои производи и компоненти кои вклучуваат големи метални инсерти и други уреди. Направените испитувања покажале дека рециклираните материјали од производниот отпад и од искористените производи се материјали кои можат да се користат за натамошна употреба. Но рециклираниот отпаден материјал од искористените производи се препорачува да се употребува во апликации со пониски барања во однос на јакоста на оригиналниот материјал.

Механичкото рециклирање на материјалите генерално е испитувано во однос на композитниот отпад добиен од производството, бидејќи за овој материјал генерално не е потребна површинска обработка и е ослободен од нечистотии, а исто така, овој материјал не е под влијание на процесот на стареење, како производите кои се користат во текот на неколку години. Искористените производи може да содржат опасни материји, како што се тешките метали, кои не треба да се користат понатаму



Слика 10.16.10. Рециклирани сендвич-производи во споредба со шперплоча и иверица
 Figure 10.16.10. Recycled sandwich products compared with plywood and chipboard (Astrom et al., 1997)

за производство на нови производи. Справувањето со отпадот од искористените композитни производи е потешко во споредба со композитниот отпад кој се создава при самиот процес на производство. Првите процеси кои се применуваат за справување со искористените производи се демонтиража, сечење и /или дробење. За производниот отпад овие процеси не се секогаш потребни со исклучок на некои производи и компонентите кои вклучуваат големи метални инсерти и други уреди. Направените испитувања покажале дека рециклираните материјали од производниот отпад и од искористените производи се материјали кои можат да се користат за натамошна употреба. Но рециклираниот отпаден материјал од искористените производи се препорачува да се употребува во апликации со пониски барања во однос на јакоста на оригиналниот материјал.

За композитниот отпад добиен при самото производство, намалувањето на механичките својства може да биде поврзано со процесите кои доведуваат до оштетувања на влакната. За отпадот од искористените производи, најчесто се испитува деградацијата на матрицата и присуството на нечистотиите. Најчесто нечистотиите може да бидат прифатени без да предизвикаат значително намалување на механичките својства. Додека,

при повеќекратно рециклирање на композитните структури (на пример, термопластична матрица зајакната со стаклени влакна може да биде инјективно обликувана четири пати) доаѓа до постепено намалување на јакоста и на модулот по секоја постапка на рециклирање (Krishan et al., 1998; Marsh, 2001).

10.16.2.3.3 Обновување на енергијата Energy recovery

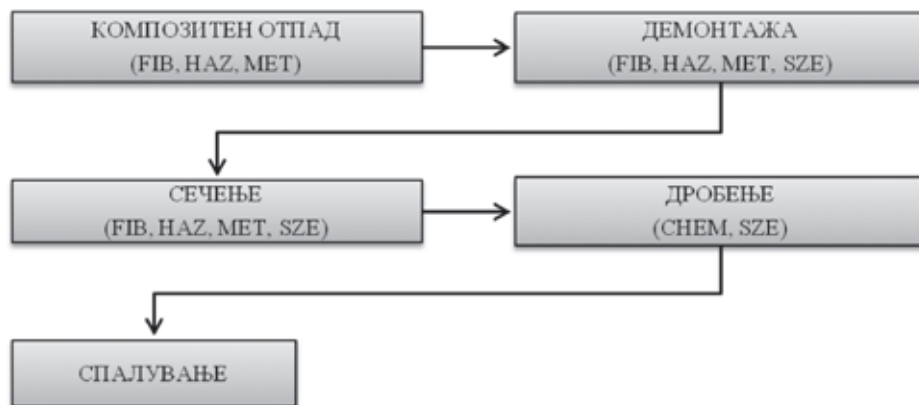
Многу применувана техника за третман на отпадот е спалување и искористување на создадената топлина или само намалување на обемот на отпад. Полимерните композити претставуваат значителен извор на енергија. Но содржината на енергија зависи од видот на композитниот материјал. Кај полимерните композити, кои содржат неоргански материјали (стаклени влакна и полнители), содржината на енергија е пониска, а со тоа содржината на pepел е повисока. Спалувањето претставува процес во кој отпадот се изложува на горење, а енергијата од процесот на спалување на композитите се трансформира во топлина или електрична енергија. При испорака на отпадот, купувачот на отпад е должен да има информации за количеството на отпад. За работата на секоја фабрика за спалување постојат прописи, кои се во зависност од типот на дозволените отпад и специфичните барања од аспект на ослободените гасови. Фабриката е должна да го контролира добиениот отпад со цел да ги исполни законските регулативи. Шематски процесот на спалување е прикажан на сликата 10.16.11. Пред спалување на големи структури, потребно е да се изврши нивна демонтажа, сечење и дробење. За спалување на полимерните композитни материјали потребно е да се знае следното:

- Отпадот кој има висока содржина на стаклени влакна може да предизвика проблеми;
- За отпадот кој содржи јаглеродни влакна особено е важно да се намали големината, горењето да биде на висока температура и да се контролира снабдувањето со кислород за да се обезбеди ефикасно спалување;
- При спалувањето отпад кој содржи PVC, мора да се земе предвид формирањето диоксин и хлороводородна киселина;
- Тешките метали, особено бакарот, дејствуваат како акцелератори за диоксин реакцијата.

Извршени се бројни истражувања од страна на Волво за да се утврди обновувањето на енергијата при спалувањето на различните композити кои се користат во автомобилската индустрија. Во истражувањата на Волво направена е класификација на додатоците во композитите заедно со проценка на животниот циклус LCA на емисиите од процесот на спалување. Врз основа на добиените резултати се препорачува мешање на

композитниот материјал (10% мас.) со обичниот отпад, како градежниот или комуналниот отпад, за да се запазат дефинираните ограничувања во однос на емисијата и да се подобри техниката на расклопување на електричните кабли, гумата и содржината на хлор во пластиката.

Постојат бројни дискусии за тоа дали е оправдана инсертирањето на SMC композитните материјали поради високата содржина на pepел (70-80%) и ниската вредност на топлината, која е пониска од топлинската вредност на комуналниот отпад (Schmidt et al., 2004; Henshaw et al., 1996).



Слика 10.16.11. Шематски приказ за обновување на енергијата преку спалување на композитниот отпад

Figure 10.16.11. Schematic representation of energy recovery by incineration of composite waste

10.16.2.3.4 Комбинација на рециклирање на материјалите и обновување на енергијата или хемиско обновување Combination of material recycling and energy recovery or chemical recovery

Целта на овие методи е да се отстрани матрицата, со цел да се ослободат влакната и да се изврши нивно рециклирање. Во процесот на хемиско обновување, полимерните молекули се деполимеризираат до супстанции со пониска молекуларна тежина кои може да се искористат за производство на нови полимери или како гориво за топлина или производство на електрична енергија. Предноста на овие методи во споредба со механичкото рециклирање на материјалите е во тоа што влакната може да се сочуваат непрекинати во поголем степен. Постојат голем број различни техники (Henshaw et al., 1996). Пиролизата и хидрогенизацијата се термички методи кои резултираат со создавање јаглеводороди и/или нафтени фракции, додека хидролизата, алкохолизата и гликолизата се

хемиски методи при кои полимерните синџири се разградуваат до мономери.

Главно пиролизата и флуидизираната подлога се најчесто применуваните методи за рециклирање/обновување на полимерните композити. Пиролизата претставува термички процес на обработка, кој се изведува во отсуство на кислород, каде што матрицата се трансформира во хемиски компоненти, а влакната се ослободуваат. Важни карактеристики за процесот пиролиза се: температурата од 450-550°C, влезната големина на композитниот отпад и излезните гасови. Постојат повеќе индустриски постројки во целиот свет за третман на искористените гуми. Термичкото разградување на органската материја се одвива во отсуство на кислород што резултира со создавање течни (нафта) и гасни (јаглеводородни) компоненти кои може да се користат како гориво. Гасните компоненти, исто така, може да се користат за производство на нови хемикалии. Флуидизирана подлога е процес на термичка обработка при кој се користи матрица за добивање енергија додека влакната се отстрануваат и се транспортираат со флуидизираниот воздух. Температурата на третманот најчесто е 450 – 550°C, а зависи од видот на влакната и од нивниот хемиски состав, кој треба да е познат за да се процени содржината на димните гасови. Барањата за големината на отпадот зависат од големината на опремата.

Шемата за рециклирање на материјалите со примена на пиролиза и флуидизирана подлога е претставена на сликата 10.16.12, а почнува со сечење на материјалите во парчиња со соодветна големина. За да се избегнат проблемите при процесот на сечење потребно е да се познава локацијата на големите метални инсерти и другите делови, иако тие нема да предизвикаат проблеми при термичкиот процес. Пред процесот на термичка обработка мора да биде оценет составот на материјалите кој е од особено значење за овој процес. Температурата на процесот зависи од типот на полимерниот композит. По термичката обработка, се врши одделување на металните делови за рециклирање и останатите влакна кои може дополнително да бидат обработени. Во зависност од капацитетот на погонот за процесирање, можеби ќе биде потребно натамошно намалување на големината на отпадот, што се постигнува со негово дробење.



Слика 10.16.12. Шематски приказ за рециклирање на материјалите со примена на пиролиза и флуидизирана подлога

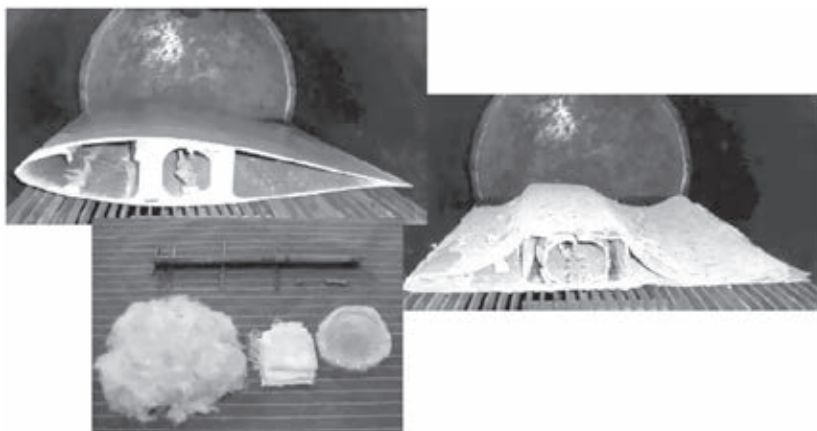
Figure 10.16.12. Schematic representation for recycling materials using pyrolysis and fluidized bed

Истражувањата за пиролизата на SMC композитните материјали на неколку температури (De Marco et al., 1997; Torres, 2000; Cunliffe et al., 2003) покажале дека:

- погодни температури се од 400°C до 500°C;
- рециклираните влакна може да се користат повторно за BMC композити, што резултира со споредливи својства во однос на тие од оригиналните BMC композити;
- гасните фракции се доволни за производство на енергија во процесните погони;
- 40% од течните компоненти може да се користат како гориво, а останатите 60% може да се користат заедно со маслата за гориво.

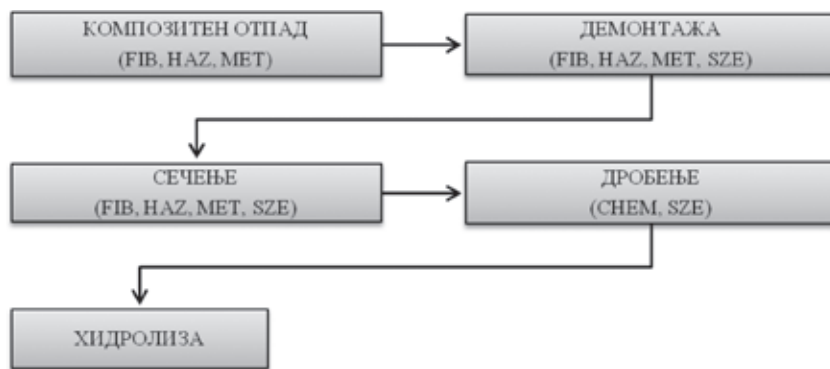
Соодветни резултати се добиени од испитувањето на пиролизата на полиестер зајакнат со стаклени влакна (GRP) (Cunliffe et al., 2003). При тоа, 20 % мас. од оригиналните стаклени влакна биле заменети во BMC композитната маса со рециклирани влакна.

Добар пример за овој процес на третирање на отпадот од полимерни композити, кој претставува комбинација од рециклирање на материјалите и обновување на енергијата, претставува третманот на композитниот отпад од елиси на ветерници. По намалувањето на големината на таквите композити, истите се ставаат во комора, каде што матрицата се разложува на 500°C, а потоа се става во комората за дополнително согревање до 1000°C при што се произведува енергија. Материјали кои остануваат во комората се: влакната, полнителите и металите (слика 10.16.13), кои понатаму се рециклираат. Влакната може да се користат како изолационен материјал или како кратки влакна за производство на нови композитни производи.



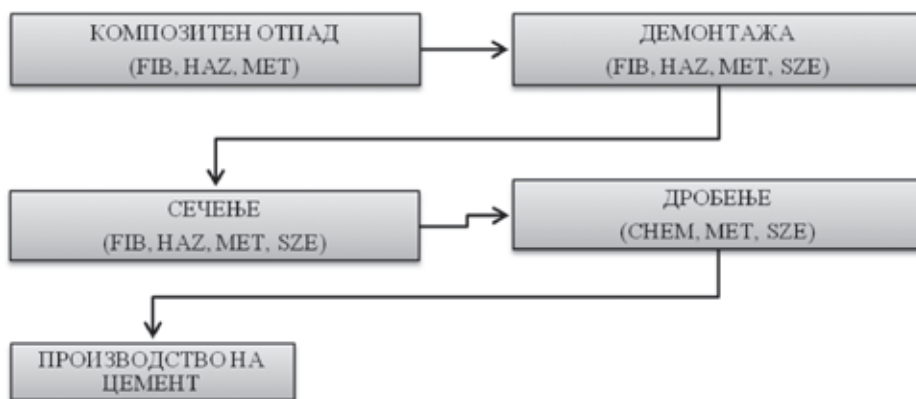
Слика 10.16.13. Од елиса на ветерница до влакна, полнителите и метали
Figure 10.16.13. From rotor blade to fibre, filler and metal (Henshaw et al., 1996)

Компанијата Adherent Technologies Inc. (ATI) има развиено комерцијално достапна техника (пиролиза при ниска температура) за рециклирање на јаглеродните влакна. Процесот се одвива во реактор на температура под 200°C, а во присуство на катализатор. Испитувањата на влакната покажале дека не постои никакво оштетување по рециклирањето, додека механичките тестови покажале 9% намалување на јакоста во споредба со основните влакна (Torres A, 2000). Предностите на овие методи во споредба со механичкото рециклирање на материјалите се во тоа што должината на влакната може да се сочува непрекината во поголем степен и влакната не се механички оштетени, така што поголем дел од нивната оригинална јакост може да се искористи. Исто така, не е потребно отстранување на металните делови пред третманот во споредба со механичкото рециклирање. Во структурните композити, како што се сендвич-конструкциите, се користат експандирани пени од полиуретан (PUR) и поливинилхлорид (PVC) како материјал во средината на сендвич-структурата. Хидролизата за обновување на PUR пените била истражувана од страна на Ford и General Motors во 1970-тите (Henshaw et al., 1996). Овој процес доста се применува и за обновување на пенести материјали, особено од PVC. Преку процесот на хидролиза, хлорот од PVC се трансформира во чиста сол (NaCl). Шематски тоа е прикажано на сликата 10.14 и почнува со демонтажа, сечење и дробење. За процесот на хидролиза, хомогеноста на големините е важна за ефективна реакција. Влакната остануваат како цврст остаток, кој дополнително се процесира за производство на енергија и други материјали во зависност од нивниот состав. Исто така, и за овој процес е потребно познавање на хемискиот состав на отпадот, бидејќи самиот процес се одвива при повисоки температури. Важни карактеристики за процесот на хидролиза се: температура до 260°C, големина околу 0,02 x 0,02 m и излезните гасови.



Слика 10.16.14. Шематски приказ за хидролиза на сендвич со PVC јадро
 Figure 10.16.14. Schematic representation of hydrolysis of sandwich structure with PVC core

Производство на цемент – претставува уште еден процес на термичка обработка и претставува комбинација од рециклирањето на материјалите и обновување на енергијата (слика 10.16.15). Матрицата се користи за обновување на енергијата, додека влакната се користат како суровина при производството на цемент. Овој метод почнува со процесот на демонтиража, со отстранување на металните инсерти и другите делови проследен со примена на процеси на сечење и дробење. Карактеристично за овој метод е тоа што не е дозволено присуство на метални елементи во процесот и не се користи отпад кој содржи PVC. Постојат, исто така, и специфични барања за намалување на големината на материјалот до некаква униформност, (потребна големина: $90\% > 0.01\text{ m}$, $100\% < 0.05 \times 0.05 \times 0.02\text{ m}$) со цел да се зголеми реактивната површина на материјалите, а со тоа и ефикасноста на самиот процес. Во производство на цемент стаклените влакна и полнителите се користат како замена за основните суровини глина и варовник. Полимерната матрица го заменува горивото во енергетскиот процес каде што треба да се постигне температура до 2000°C .



Слика 10.16.15. Шематски приказ за користење на полимерниот композитен отпад при производството на цемент
 Figure 10.16.15. Schematic representation of using polymer composite waste in cement production

10.16.3 Прашања Questions

1. Колку видови композитен отпад постојат?
2. Набројте и објаснете ги факторите кои влијаат врз изборот на третманот на отпадот од композитни материјали?
3. Кои својства се важни за композитниот отпад?
4. Објаснете ги методите кои се користат за третман на композитниот отпад?

10.16.4 Прашања/Одговори Questions/Answers


1. Колку видови композитен отпад постојат?
Постојат следниве видови композитен отпад:
 - Отпад од производните процеси, кој го сочинуваат:
 - отпад при производство на основните конститuentи,
 - отпад при производство на производот,
 - шкартни производи.
 - Отпад од искористените производи – го сочинуваат производите или дел од производите кои не ја исполниле нивната оригинално планирана функција.
 - Отпад кој се произведува при одржување на производите.
2. Кои својства се важни за композитниот отпад?
За секој специфичен процес е потребно да се дефинираат својствата на отпадот кои претставуваат единство со самиот процес на негов третман. Кога станува збор за третман на отпад од искористени производи, тогаш заедничките својства на отпадот коишто е потребно да се познаваат се исти за секој процес, а тоа се:
 1. Потребни информации за видот на влакната (FIB);
 2. Содржината на опасни материји (HAZ) – во текот на овие процеси на обработка на отпадот можно е отстранување на опасните материји. Како резултат на ризиците за работната средина неопходно е да се подготват различни типови на заштита;
 3. Податоци за содржината, типот и локацијата на присутните метални компоненти (MET);
 4. Големина на отпадот (SZE).
3. Објаснете ги методите коишто се користат за третман на композитниот отпад?
Методите коишто можат да се применуваат за третман на композитниот отпад се поделени во следниве групи:
 - повторна употреба;
 - механичко рециклирање на материјалите;

- обновување на енергијата;
- рециклирање на материјалите и енергијата или хемиско обновување.

10.16.5 Литература

References

- Astrom B T (1997) *Manufacturing of Polymer Composites*. Chapman & Hall, London, UK.
- Baumann H, Boons F, Bragd A (2002) Mapping the green product development field: engineering, policy and business perspective. *J Clean Prod* 10: 409-425.
- Council directive (1999) Council directive 99/31/EC on the landfill of waste.
- Clift R (1998) Relationships Between Environmental Impacts and Added Value Along the Supply Chain. 2nd International Conference on Technology Problem and Innovation, Lisboa 1998.
- Cunliffe A M, Jones N, Williams P T (2003) Pyrolysis of Composite Plastic Waste. *Environmental Technology* 24: 653-663.
- Cuncliffe A M, Williams P T (2003) Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis. *Fuel* Vol. 82: 2223-2230.
- Derosa R, Telfeyan E, Mayes J S (2005) Current State of the Recycling SMC and related Materials. *J Thermoplas Compos*, 18: 219-241.
- Derosa R, Telfeyan E, Mayes J S (2005a) Strength and Microscopic Investigation of Unsaturated Polyester BMC Reinforced with SMC – Recyclate. *J Thermoplas Compos* 18: 333-349.
- De Marco I et al. (1997) Recycling of the Products Obtained in the Pyrolysis of Fibre-Glass Polyester SMC. *J Chem Tech Biotechnol* 69: 187-192.
- European Communities EU (2001) "Environment 2010: Our Future, Our Choice", 6th EU Environment Action Programme 2001-2010, ISBN 92-894-0261-X.
- Ever J. Barbero (1999) *Introduction of Composite Materials Design*. Taylor & Francis Group.
- Global composites (2005) <http://www.globalcomposites.com/>. Посетено на 14.11.2010.
- Hedlund-Astrom A, Olsson K A (1998) A comparative LCA Study on a Boat Structure. Proceedings of the Fourth International Conference on Sandwich Constructionm K-A Olsson, EMAS Publishing, 1998.
- Hedlund-Astrom A., Olsson K.A (1997) Recycling and LCA Studies of FRP-Sandwich structures. Proceedings of the Second North European Engineering and Science Conference – Composites and Sandwich Structures. EMAS Ltd, Stockholm, 1997.
- Henshaw J M, Han W, Owens A D (1996) An Overview of Recycling Issues for Composite Materials. *J Thermoplas Compos* 9: 5-20.
- Hedlund-Astrom A, Reinholdsson P, Luttrupp C (2004) Outline of guidelines for recycling and recovery of FRP-composites. Proceedings from the TMCE 2004, Lausanne, Switzerland.
- Krishan K. Chawla (1998) *Composite Materials-Science and Engineering*, Second Edition. Springer-Verlag New York Inc.
- Lingg B, Villiger S (2002) Energy and Cost Assessment of a High Speed Ferry in a Life Cycle Perspective. Master Thesis report. Department of Aeronautics, KTH.

- 
- Marsh G (2001) Facing up to the recycling challenge. *Reinforced plastics* 45: 22-26.
- Sarasua J R, Pouyet J (1997) Recycling effects on microstructure and mechanical behaviour of PEEK short carbon-fibre composites. *J Mater Sci* 32: 533-536.
- Schmidt S, Handels B (2004) Eco efficiency of SMC parts. 4th Automotive Seminar – New Challenges in Automotive, 10-11 February, 2004, Bremen.
- Satish V Joshi, Drzal L T, Mohanty A K (2004) Are Natural Fiber Composites Environmentally Superior to Glass Fiber Reinforced Composites?. *Compos Part A-Appl S* 35: 371-376.
- Simmons J (1999) Recycling thermoset composites. *Reinforced plastics* 43: 64-65.
- SMC (2005) <http://www.smc-alliance.com/>. Посетено на 21.09.2010.
- Tornsten A, Olsson K A (1993) Recycling of FRP-sandwich structures. International Workshop on Environmentally Compatible Materials and Recycling Technology, 15-16 November, AIST, Tsukuba Research Center, Japan, 1993.
- Torres A (2000) Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained. *Fuel* 79: 897-902.
- Weaver A (1994) Telekom Approves Green SMC. *Reinforced Plastic* 38: 28-29.
- Weaver A (1995) Mecelc adds recycling to complete loop. *Reinforced Plastic* 39: 36-38.

10.17 СТУДИЈА НА СЛУЧАЈ 1: РЕЦИКЛИРАЊЕ И ОБНОВУВАЊЕ НА ЕНЕРГИЈАТА ОД ОТПАДНИ ПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТИ CASE STUDY 1: RECYCLING AND RECOVERY OF ENERGY FROM WASTE POLIMER COMPOSITES

Винета Сребренкоска

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Димко Димески

Универзитет „Гоце Делчев“,
Технолошко-технички факултет, Штип,
Република Македонија

Дијана Цапеска Богатиноска

11 Октомври „Еурокомполит“, Прилеп,
Република Македонија

10.17.1 Вовед

Introduction

Во овој дел се презентирани можностите за рециклирање и за обновување на енергијата од отпадни полимерни композитни материјали. Истражувањата што се презентирани во овој материјал се направени од одреден број компании кои главно се занимаваат со производство на производи од зајакнати полимерни композитни материјали и компании кои се занимаваат со третирање на овие материјали на крајот од нивниот животен век. Производителите на полимерни композитни материјали имаат притисок од нивните купувачи да го земат предвид влијанието на нивните крајни производи врз околината, а исто така, од нив бараат соодветни решенија за третирање на овој вид отпад. Во рамките на оваа студија ќе бидат прикажани можностите за рециклирање на ваков тип материјал и за обновување на енергијата, врз основа на економска анализа и анализа на животната средина, а истовремено ќе биде прикажана и споредбата меѓу различните постапки.

Редоследот на работните задачи во рамките на оваа студија на случај (case study) е даден на сликата 10.17.1. Истражувањето почнува со попис на најважните фактори (барања) кои влијаат на начинот на справување со отпадот на крајот од животниот век на производитите и третирање на отпадот кој содржи композитни материјали. Всушност, тоа се еколошки барања во форма на прописи, текови на отпад, техники за рециклирање на материјалот, обновување на енергијата од отпадниот материјал и методи за анализа на трошоците и ефектот врз животната средина. Техниките за третман на отпадот се ограничени на рециклирање на материјалот и обновување на енергијата, а депонијата не се препорачува како опција

од моментот кога овој метод е забранет како запалив и органски отпад. Во следната фаза се направени истражувањата и експериментите во рамките на неколку студии на случаи (case studies). Студиите на случаи се поделени во пет групи во зависност од вклучените материјали, а анализата на трошоците и ефектот врз животната средина треба да бидат земени предвид паралелно со нив. Влијанието на ефектите врз животната средина е направено врз основа на проценувањето на животниот циклус (Life Cycle Assessment – LCA), според стандардот ISO14040 (2006).

Во оваа студија на случајот се вклучени следниве пет типа на полимерни композитни материјали:

1) Зајакната пластика со јаглеродни влакна (CFRP)

Јаглеродните влакна се користат во структури со високи барања за цврстина и крутост и најчесто се комбинираат со полимерна матрица и тоа епоксидна или винилестерска смола. Композитите со јаглеродни влакна се користат во авионската, воената индустрија, за спортски реквизити и др.

2) Зајакнати полимери (FRP) – сендвич структури со јадро од PVC материјал

Овој материјал претставува сендвич конструкција која се состои од две надворешни површини кои во средината имаат јадро од друг материјал. Како резултат на ваквата комбинација на материјали се добива структура со висока јакост при свиткување. Во рамките на оваа студија е користен вмрежен поливинил хлорид (PVC) како јадро. Надворешниот материјал е направен од полимерен композитен материјал врз основа на полиестерска или винилестерска матрица зајакната со јаглеродни или со стаклени влакна. Ваквата сендвич структура се користи за производство на јаhti, големи бродови, контејнери и друго.

3) Термореактивни композити со стаклени влакна – ленти за пресување (SMC препрег)

Лентите за пресување претставуваат термореактивен полимерен композитен материјал. Името на овој композитен материјал потекнува од применетата термореактивна матрица и од начинот на производство. Имено, зајакнувачките стаклени влакна се импрегнираат со термореактивна полиестерска смола и додатоци. На тој начин се формира предформа т.н. препрег, кој всушност, претставува лента за пресување, а под влијание на притисок и температура истата се обликува во апликативен композитен материјал. Од овој вид материјал се изработуваат каросери за возила, електрични компоненти за електроиндустрија и др.

4) Термопластични композити зајакнати со стаклен мат (GMT)

Кај овој композитен материјал кратките стаклени влакна, кои се во форма на стаклен мат со континуирана должина, претставуваат зајакнувачка фаза, а термопластичен полимер, како на пример, полипропиле-

нот претставува полимерна матрица. Најчесто се користи за изработка на внатрешни делови за возила и др.

5) Термопластичен композит со природни влакна како полипропилен/лен (PP/Flax)

Овој композит е врз основа на полипропилен зајакнат со природни ленени влакна. Овој материјал се користи за производство на внатрешни делови за возила или за друга апликација каде што не се бара висока издржливост на структурата.



Слика 10.17.1. Краток опис на студијата на случај
Figure 10.17.1. Short description of case study

10.17.2 Резултати од пописот и студиите на случаи Results of the inventory and case studies

Направен е преглед на важните фактори кои се однесуваат на можноста за отстранување на отпадот.

а) Законодавство

Законите и регулативите, кои влијаат на сите активности при третирањето на отпадот, претставуваат една од најважните содржини. Во врска со тоа, направено е истражување и собирање на еколошките барања во националната законска регулатива и законската регулатива на Европската унија, што го вклучува постојното законодавство и очекуваното идно законодавство (EU, 2003). Тоа, исто така, ја вклучува и законската регулатива која се однесува на работната средина. Според правилата што се однесуваат на законските регулативи и надворешната околина, добиени се следниве заклучоци кои се однесуваат на полимерните композитни материјали:

- Од јануари 2002 па наваму, отпадот од полимерни композити се смета за пластичен отпад бидејќи најголем дел од композитот се состои од пластика.
- Моќностите за обновување на енергијата зависат од прописите на секоја постројка за согорување и нејзините капацитети.
- За транспорт на композитниот отпад низ државите од Европската унија е неопходна дозвола бидејќи полимерните композити не се на зелената листа.

Што се однесува до прописите за работната средина, главните промени што се очекуваат во врска со композитните материјали се следните:

- Се очекуваат строги правила за изоцијанидите, кои се однесуваат на високите температури во работната средина и на создавањето прашина и влакна.
- Ревизија на прописите за терморективните материјали.

Бидејќи не постои регулатива за ракување со ленени влакна, се препорачува употреба на правилата кои важат за ракување со памук. На пазарот е зголемен асортиманот на нови видови влакна, како што се нановлакната и респирабилните јаглородни влакна. Многу е важно да се контактира релевантна експертиза бидејќи ризикот поврзан со работата со овие видови влакна е малку познат.

б) Текови на отпад

Истражувањата за тековите на отпадот вклучуваат процена на два вида количества композитни отпадни текови, еден е текот од крајот на животниот циклус на производите, а другиот е текот на отпад кој се создава во процесот на производство.

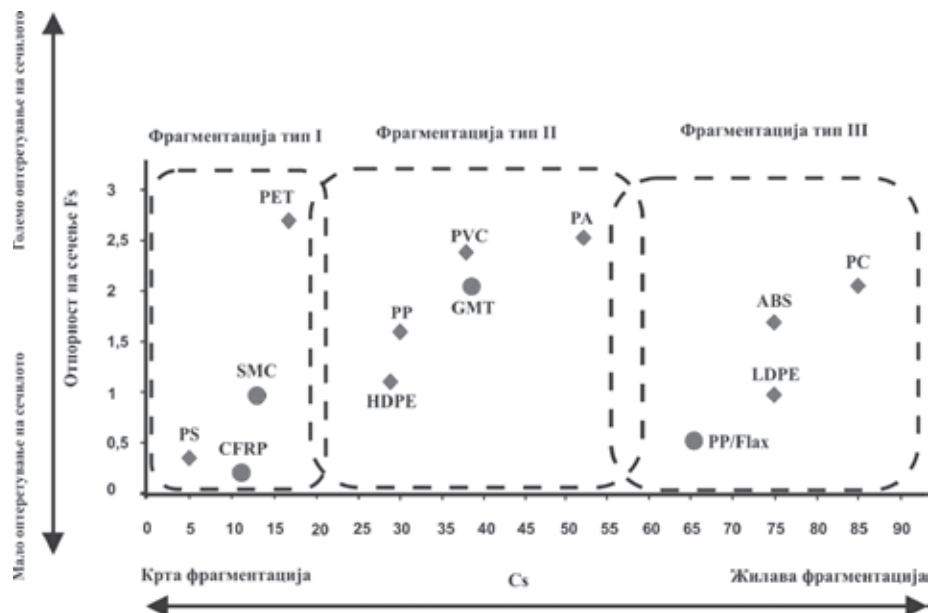
в) Истражувања за рециклирање на материјалот

Направен е преглед на постојните методи за рециклирање на материјалите и резултатите сè дека постојат голем број методи. Механичкото рециклирање на материјалот е одбрано како најсоодветен метод во однос на параметрите како што се текот на отпадот, економичноста, можноста за обработка и примената.

Процесот на дробење во гранулатор со ножеви за сечење претходно е истражуван и добро документиран за полимерните материјали и FRP – композитите (Simmons, 1999; Schmidt, Handels, 2004). Развиена е шема за оптимизација на процесот на дробење, видете ја сликата 10.17.2. Материјалите кои се предмет на истражување, SMC, CFRP, GMT, PP/Flax се групирани според три типа фрагментација. На x-оската од лево на десно се прикажани: тип I – крт, тип II – меѓу крт и жилав, тип III – жилав. Типот на фрагментација се одредува преку „бројот на кртоста“ (C_s), определен со жилавоста на материјалот. Y-оската го претставува оптоварувањето на сечилото, кое се движи од мало до големо, а е претставено преку отпорноста на сечење (F_s). Процесот на сечење дава влезна информација

за анализата на трошоците и животната средина. Оваа информација е потрошувачката на енергија (табела 10.17.1).

По операцијата на дробење, материјалот се одвојува од прашината со циклон. Материјалот понатаму може да се класифицира со сеење низ сито. Ова резултира во повисок квалитет на материјалот, но ги зголемува трошоците. За да бидат трошоците пониски, потребно е процесите на идно вклучување во производство да бидат без класифицирање на материјалот со просејување по дробењето.



Слика 10.17.2. Дијаграм за карактеризирање полимерни материјали и полимерни композити за гранулација со дробење

Figure 10.17.2. Diagram for characterising polymer materials and polymer composites for granulation through grinding (Simmons, 1999)

Табела 10.17.1. Потрошувачка на енергија при дробење на композитните материјали

Table 10.17.1. Energy consumption for grinding of composite materials

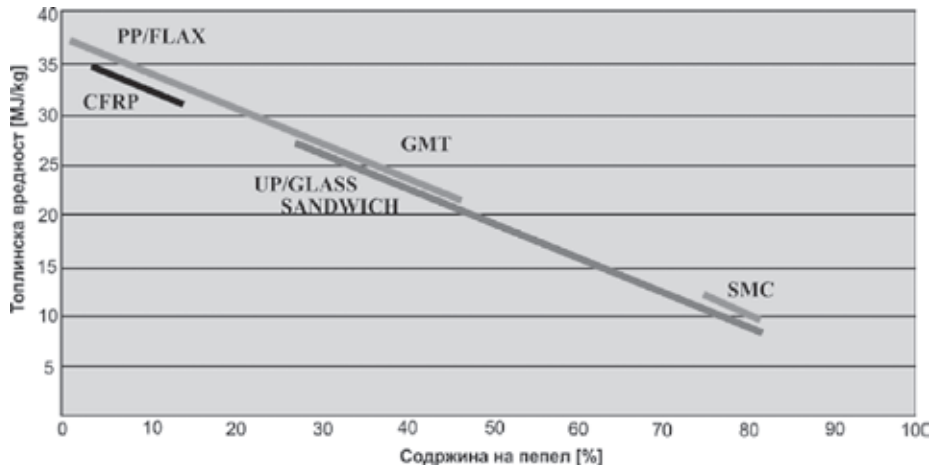
Материјал	Потрошувачка на енергија [kWh/kg]
CFRP	0.074
FRP – сендвич	0.087
SMC	0.044
GMT	0.039
PP/Flax	0.048

г) Истражувања за обновување на енергијата

За да се овозможи идно добивање енергија преку спалување на отпадот од полимерните композити, неопходно е да се направат тестирања за овој вид отпад. За таа цел, на секој од материјалите кои се разгледувани во оваа студија на случај, се направени соодветни испитувања, со цел да се добие точна информација за можностите за спалување:

- анализа на елементарниот состав, топлинската вредност, содржината на pepел, итн.
- анализа на диоксин, тетрахлордобензодиоксин (TCDD),
- карактеристични својства на согорување,
- тестови од голем размер во постројките за спалување на отпадот.

Производителите на отпадот мора да му дадат информација за точната содржина на испорачаниот материјал на купувачот, односно спалувачот на отпад, заради барањата за дозволени емисии. Според тоа, истражувани се елементарниот состав, топлинската вредност и содржината на pepел. Резултатите покажале дека е можно користењето на композитите како гориво. Топлинската вредност варираше од 9 до 35 MJ/kg, а на сликата 10.17.3 е дадена топлинската вредност во функција од содржината на pepел. Топлинската вредност зависи од типот на композитот и количеството на влакна и додатоци (Henshaw et al., 1996). Ниската вредност на SMC материјалот е објаснета со високата содржина на стаклени влакна.



Слика 10.17.3. Топлинската вредност во функција од содржината на pepел за композитните материјали кои се предмет на истражување

Figure 10.17.3. Heat value as function of ash content for the investigated composite materials (Henshaw et al., 1996)

Анализите покажале дека јадрото во сендвич материјалот има високи вредности за диоксин. Овој материјал содржи високи вредности на хлор (Cl), што се гледа од основната анализа. За овој вид материјал е важно да се прикаже содржината на хлор, со цел во постројката за спалување да се направи проценка дали опремата за прочистување на штетните гасови може да се справи со зголемената количина хлор и да се одржи дозволения праг (максимално дозволената вредност) на диоксин. Секоја постројка за согорување има дозволен емисии во зависност од типот на отпадот што ѝ е дозволено да го третира. Овде мора да се спомене дека тешките метали дејствуваат како катализатори во создавањето на диоксинот, при што бакарот (Cu) има најлошо влијание.

Карактеризацијата на композитите како гориво вклучува и тест на реактивност и споредба со познатите горива, како што се јагленот и био горивото. Добиени се интересни резултати од тестирањата кои покажале дека термопластичните композити, PP/лен, имаат сличности со био горивата, а композитите со карбонски влакна, CFRP, покажале сличности со јагленот во однос на својствата како што се: густината, количеството на пепел и брзината на согорување (Cuncliffe et al., 2003; De Marco et al., 1997; Simmons, 1999). Со проучување на параметрите била истакната важноста на температурата, нивото на кислород и маса во однос на брзината на согорување. Нивото на кислород и температурата биле назначени како важни параметри особено за CFRP, што треба да биде анализирано внимателно со цел да се избегнат неизгорените влакна и пепелта. Како особено значаен проблем се покажало согорувањето на композитите со стаклени влакна во постројките за согорување кои содржат флуидизирана подлога. При температура на спалување поголема од точката на топење на стаклото (840-850 °C), стаклото се топи и се слепува, што предизвикува дефлуидизирање на подлогата и влошување на постапката на согорување. Флуидизираниата подлога потоа мора да се обнови заради намалената функција.

Со цел да се направи тест во поголеми големи размери, 13 тони од мешан композитен отпад бил собран и спален во период од два дена. Пред спалувањето била направена смеса за горење со мешање на 10% од композитниот отпад со комунален отпад. Анализите на гасот биле прекинати поради дефект на филтерот и затоа тестот дал неверодостојни резултати. Меѓутоа, значењето на намалувањето на големината на отпадот пред согорување било идентификувано преку проучувањето на пепелта. Биле пронајдени парчиња несогорени композитни материјали. Според раководителот во постројката не биле забележани никакви проблеми, иако подготовката пред спалувањето и самото дробење барале повеќе напор отколку подготовката на комуналниот отпад (Cuncliffe et al., 2003).

При обновување на енергијата, комплетното спалување би резултирало со ниски емисии. За да се постигне ова за композитните материјали, активностите кои подразбираат сечење/кинење и раслојување, се од особено значење. За композитите со јаглородни влакна ова е од уште поголемо значење во комбинација со високата температура на горење и со доброто снабдување со кислород.

г) Комбинација од рециклирање на материјал и обновување на енергијата

Во рамките на оваа студија вклучен е и метод на флуидизирана подлога во кој е комбинирано рециклирањето на материјалите со обновување на енергијата. Во термичкиот процес основниот материјал е трансформиран на хемиски компоненти кои се употребени за производство на енергија, а јаглородните влакна се рециклираат. Овој метод е истражуван и за материјали со стаклени влакна и за материјали со јаглородни влакна (Pickering et al., 2000).

Во оваа студија, отпадот (препрег со јаглородни влакна) добиен при производството на авиони, бил тестиран во флуидизирана подлога. Јаглородните влакна се скап материјал и со помош на овој метод се овозможува да се зачува поголема должината на влакната во споредба со механичкото рециклирање. Според тоа, добиени се повисоки вредности и во поглед на цврстината во новата апликација и од економски аспект. Резултатите од тестирањето на јаглородните влакна покажале опаѓање на механичките својства во споредба со основниот материјал, но со оптимизација на флуидизираната подлога во однос на температурата и процесот, механичките својства можат да се подобрат.

д) Работна околина

Во рамките на студијата на случај за различните типови материјали било испитувано влијанието на применетите процеси врз работната околина, при што било следено создавањето честици и бучава (Astrom et al., 2004). Овие ставки се многу важни особено за механичките третмани како што се сечењето, кинењето и дробењето. Резултатите од мерењето на бучавата за време на дробењето генерално даваат високи вредности за сите материјали, што е над дозволениот праг. Измерената вкупна вредност за честици била обично под 0.1 mg/m^3 , што е многу ниска вредност со оглед на тоа дека прагот за терморективните композити е 3 mg/m^3 . Сепак, се препорачува користење лична заштита и од честиците и од бучавата при работа со машините. Други предложени мерки се подесување на гранулаторот да генерира помала бучава. При сечењето на големи сендвич структури со специјална машина, било мерено генерирањето честици. Како резултат од ова мерење, добиена е вредност која била половина од дозволениот праг за терморективните материјали.

10.17.3 Формирање препораки за рециклирање на материјалите и за обновување на енергијата ***Forming recommendations for material recycling and energy recovery***

Врз основа на анализите и истражувањата направени се соодветни препораки (сценарија) за третман на анализираниите материјали кои ги вклучуваат сите активности неопходни за рециклирање на материјалите и за обновување на енергијата.

А. Препораки за зајакната пластика со јаглеродни влакна (CFRP)

- Механичко рециклирање на отпадот – недовмрежен препрег кој би можел да се користи за производство на мат од кратки јаглеродни влакна и/или за процесите на екструзија и пултрузија.
- Механичко рециклирање на отпадот – вмрежен препрег кој би можел да се користи при процесите на екструзија и пултрузија.
- Спалување на отпадот (вмрежен и недовмрежен препрег) за обновување на енергијата.
- Рециклирање на материјалот и обновување на енергијата преку методот со флуидизирана подлога на крајот на животниот циклус на производите.

В. Препораки за зајакнати полимери (FRP) – сендвич структури со јадро од PVC материјал

- Механичко рециклирање на отпадот – создаден при производство на јадрото, кој би можел да се користи во процесите на компресија.
- Механичко рециклирање на отпадот – создаден при производство на јадрото, кој би можел да се користи за екструдирање.
- Спалување на отпадот – создаден при производство на јадрото за обновување на енергијата.
- Спалување на отпадот создаден на крајот на животниот циклус на производите за обновување на енергијата.

С. Препораки за термореактивни композити со стаклени влакна – ленти за пресување (препрег) (SMC)

- Механичко рециклирање на отпадот добиен при производниот процес кој би можел да се користи во процесите на екструзија, компресивно обликување, каде што би ги заменил полнителот или кратките влакна.
- Спалување на производниот отпад за обновување на енергијата, кој може да го замени јагленот.

D. Препораки за термопластични композити зајакнати со стаклен мат (GMT)

- Механичко рециклирање на отпадот добиен при производниот процес, кој би можел да се користи за екструдирање или компресивно обликување и може да биде замена за полипропилен (PP) или за оригиналниот композит (GMT).
- Спалување на производниот отпад за обновување на енергијата, и може да биде замена за јагленот.
- Производство на пелети од отпад добиен при производниот процес кои можат да се користат за согорување и можат да го заменат јагленот.

E. Препораки за термопластичен композит со природни влакна како полипропилен/лен (PP/Flax)

- Механичко рециклирање на отпадот добиен при производниот процес, кој би можел да се користи за екструдирање или компресивно обликување и може да биде замена за полипропилен (PP).
- Спалување на производниот отпад за обновување на енергијата, кој може да биде замена за јагленот.
- Производство на пелети од отпад добиен при производниот процес кои можат да се користат за согорување и можат да го заменат јагленот.

10.17.4 Оценување на влијанието врз животната средина *Assessment of the environmental impact*

Оценката за влијанието врз животната средина е направена преку собирање на сите податоци за емисиите и трошоците, а тоа се:

- Емисиите од производството на јаглеродните влакна;
- Трошоците за механичка обработка – мелење;
- Количеството на гориво кое може да биде заменето со согорување на полимерните композитни материјали;
- Емисиите од согорување на композитните материјали;
- Депонирање на пепелот од согорувањето.

Влијанието врз животната средина при производството на јаглеродни влакна се базира на информациите за потрошувачката на енергија за време на производниот процес. Вкупно 400 MJ се трошат за производство на 1 kg јаглеродни влакна (Callister, 2001).

Во табелата 10.17.2 се презентирани изворите и количеството енергија и емисијата на гасови при производство на јаглеродни влакна. Податоците за емисиите и влијанието врз животната средина се добиваат од EPS (Environmental Priority Strategies, 2000) базата на податоци. Постојат повеќе ефективни методи што се користат за анализа на животниот циклус, од

кои една е EPS која ги исполнува барањата на ISO 14040. Методот се базира на пресметки на влијанија од различните фази: производство, употреба, рециклирање, и секоја фаза е поделена на голем број одделни активности на кои им се доделува вредност на влијание врз животната средина во согласност со следната релација за пресметка:

$$\text{Оптоварување на животната средина} = \text{индекс на оптоварување на животната средина} \times \text{количество}$$

Оптоварувањето на животната средина е изразено во ELU (Environmental Load Unit) единица за влијание врз животната средина. Таа претставува нумеричка вредност која одговара на степенот на оптоварување на животната средина, односно поединечните активности се сметаат за причина, на пример, употребата на одредена суровина или конзумирање специфични извори на енергија.

Табела 10.17.2. Емисии и влијание врз животната средина при производство на јаглородни влакна

Table 10.17.2. Emissions and environmental impact during production of carbon fibers

Извор на енергија	Количина [MJ]	CO ₂ [kg]	NO _x [kg]	SO _x [kg]	Влијание врз животната средина [ELU]
Електрична енергија	200	26,8	0,06	0,1398	7,8
Нафта	200	39,8	0,0363	0,0302	12,0
Вкупно	400	66,6	0,0963	0,17	19,8

За вреднување на обновената енергија добиена со согорување на различни композитни материјали, направена е нејзина споредба со замена на две алтернативни горива. Првата алтернатива е јаглен, кој најчесто се користи како дополнително гориво во текот на зимскиот период во постројките за согорување, а втората алтернатива е собран отпад за горење. Топлотната вредноста на собраниот отпад се претпоставува дека е иста како и за огревно дрво, бидејќи содржи големо количество дрво. Во табелата 10.17.3 се дадени топлотните вредности за композитни материјали во корелација со количеството на заменетите алтернативни горива.

Емисиите на CO₂, NO_x и SO_x при согорување на композитниот материјал се проценуваат со метод врз основа на елементарниот состав на секој композитни материјали (Steen, 1999). Од EPS 2000 базата на податоци се добиени следниве податоци за влијанието на емисиите врз животната средина:

- 1 kg CO₂ резултира во 0,108 ELU,
- 1 kg NO_x резултира во 2.13 ELU,
- 1 kg SO_x резултира во 3,27 ELU.

Табела 10.17.3. Топлотна вредност и количество на заменето гориво
Table 10.17.3. Heating value and amount of fuel replaced

Материјал	Топлотна вредност [MJ/kg]	Количество на заменет јаглен [kg]	Количество на заменет собран отпад за горење [kg]
Јаглен (заменет)	27,2		
Отпад за горење (заменет)	16,8		1,89
CFRP	31,7	1,16	1,25
GRP-сендвич структура	21,0	0,77	1,49
PVC-јадро	25,0	0,92	0,45
SMC	7,5	0,27	1,50
GMT	25,2	0,93	2,02
PP/Flax	34,0	1,25	
Дрвени пелети	20,0		

Формируваниот пепел при согорувањето на полимерниот композитен материјал се депонира, а тоа исто така, влијае врз животната средина. Влијанието на депонијата врз животната средина се оценува врз основа на пресметките на стагнација на животот на одредена површина, шума. Влијанието врз животната средина за користење на шумите е $0,0455 \text{ ELU/m}^2 \times \text{година}$ (Steen, 2002). Во табелата 10.17.4 е дадена содржината на пепел што се создава при согорувањето на различни композитни отпадни материјали и влијанието врз животната средина.

Табела 10.17.4. Влијане на депониите со пепел врз животната средина
Table 10.17.4. Effect of the ash landfill on the environment

Материјал	Количество на пепел [%]	Влијание на депонијата врз животната средина [ELU]
CFRP	9,65	2,19E-5
GRP – сендвич структура	31,6	1,00E-4
PVC – јадро	0,5	1,14E-6
SMC	72,6	2,00E-4
GMT	38,9	1,00E-4
PP/Flax	1,3	2,95E-6

10.17.5 Литература **References**

- Baumann H, Boons F, Bragd A (2002) Mapping the green product development field: engineering, policy and business perspective. *J Clean Prod* 10: 409-425.
- Cunliffe A M, Jones N, Williams P T (2003) Pyrolysis of Composite Plastic Waste. *Environ Technol* 24: 653-663.
- Cunliffe A M, Williams P T (2003) Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis. *Fuel* 82: 2223-2230.
- De Marco I et al. (1997) Recycling of the Products Obtained in the Pyrolysis of Fibre-Glass Polyester SMC. *J Chem Tech Biotechnol* 69: 187-192.
- EPS, Environmental Priority Strategies (2000) A systematic approach to environmental priority strategies in product development . Version 2000 – General system characteristics. http://msl1.mit.edu/esd123_2001/pdfs/EPS2000.PDF, Посетено на 31.12.2011.
- European Environment Agency EEA (1999) “Environment in the European Union at the turn of the century”, Summary, ISBN 92-828-6775-7.
- European Communities EU (2001) “Environment 2010: Our Future, Our Choice”, 6th EU Environment Action Programme 2001-2010, ISBN 92-894-0261-X.
- European Communities EU (2003) “Handbook for Implementation of EU Environmental Legislation”, Section 4, Waste Management Legislation, <http://europa.eu.int/comm/environment/enlarg/handbook/handbook.htm>. Accessed 15 Dec 2010.
- Henshaw J M, Han W, Owens A D (1996) An Overview of Recycling Issues for Composite Materials. *J Thermoplas Compos* 9: 5-20.
- Hedlund Astrom A, Luttrupp C (2004) Conditions for recycling and recovery of composite materials. Proceedings from the 11th International CIRP Life Cycle Engineering Seminar, 2004, Belgrade, Serbia.
- International standard ISO 14040, Second edition 2006-07-01. http://www.pqm-online.com/assets/files/standards/iso_14040-2006.pdf, Посетено на 10.12.2010.
- Pickering S J et al. (2000) A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Compos Sci Technol* 60: 509-523.
- Simmons J (1999) Recycling thermoset composites. *Reinforced plastics* 43: 64-65.
- Schmidt S, Handels B (2004) Eco efficiency of SMC parts. 4th Automotive Seminar – New Challenges in Automotive, 10-11 February, 2004, Bremen, Germany.
- William D Callister (2001) *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York.

10.18 СТУДИЈА НА СЛУЧАЈ 2: ПРИМЕНА НА КОНЦЕПТОТ НА НУЛТА ЕМИСИЈА ПРИ ПРОЦЕСОТ НА ПРОИЗВОДСТВО НА МАГНЕЗИТНИ ОГНООТПОРНИ МАТЕРИЈАЛИ

CASE STUDY 2: APPLICATION OF THE CONCEPT OF ZERO EMISSIONS DURING THE PRODUCTION PROCESS OF MAGNESITE REFRACTORIES

Драган Миловски,

АД BOMEX Refractory – Пехчево,
Република Македонија

Кирил Лисичков

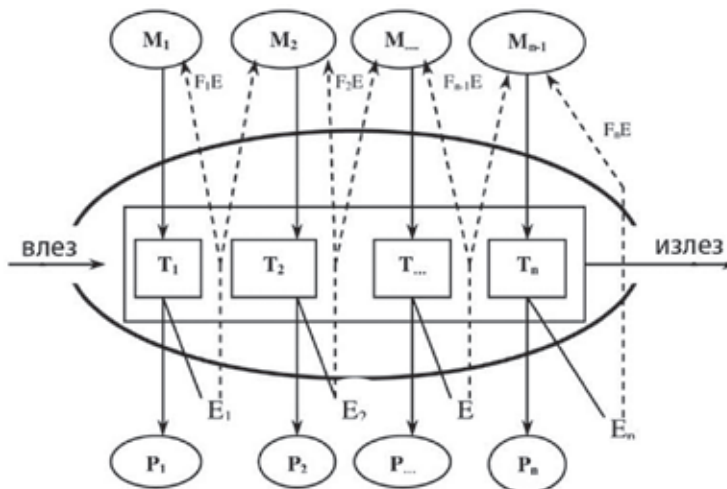
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје,
Република Македонија

10.18.1 Концепт на нулта емисија

Concept of zero emission

Концептот на нулта емисија нуди позитивни алтернативни решенија во однос на влезните сировини (материјали) за развојот на современи и еколошки прифатливи процеси и производи. Овој концепт обезбедува иновативни системи за одржлив развој на процесната индустрија, со што се овозможува намалување, минимизирање и искористување на генерираниот отпад. Во технолошките процеси, имплементацијата на концептот на нулта емисија нуди мост меѓу специфичните иновации кои се карактеристични за почисто производство од една страна и за валидација на индустриски систем што ги задоволува човековите потреби во рамките на ограничувањата својствени на локалните и на глобалните индустриски капацитети.

Стратегиите на нултата емисија се стремат кон промена од традиционалниот линеарен индустриски модел кон интегриран циркуларен системи во кој сите излезни материјални и енергетски струи би можеле да се користат, да се рециклираат или да се обновуваат. Системите со нулта емисија ги анализираат сите резултати од индустрискиот процес, што можат да се користат како влезни рециркулациски струи во постојниот процес или како влезни материјални струи во други процеси. Ваквиот пристап ќе обезбедува максимално искористување на постојните ресурси (максимална профитабилност) и минимално еколошки прифатливо влијание врз животната средина. Со овој концепт процесот се реорганизира во циклус кластер што потсетува на индустриски метаболизам на одржлив циклус што е присутен во природата. Доколку се обезбеди совршено комплексно управување на интегрираните процеси, би имале минимална продукција на отпад, а некои системи воопшто не би го генерирале истиот. Најмоќна алатка за оваа техника претставува анализата на влезно – излезните материјални и енергетски струи (Ngoc, Schnitzer, 2008).



Слика 10.18.1. Материјален проток во систем со нулта емисија (M_i – Влезни материјални струи, P_i – излезни материјални струи, T_i – фази на процесот, $F_i E_i / E_i$ – влезни/излезни енергетски струи)
 Figure 10.18.1. Material flow of the system with zero emission (M_i – input material flows, P_i – output material flows, T_i – phases of the process, $F_i E_i / E_i$ – input/output energy flows) (Ngoc, Schnitzer, 2008)

Како пример ќе бидат разработени магнезитните огноотпорни материјали со сите влезно – излезни материјални и енергетски струи манифестирани преку ефикасноста на концептот на нулта емисија. Магнезитни огноотпорни материјали се нарекуваат огноотпорните материјали кои содржат повеќе од 80 % MgO. Најголема примена класичните магнезитни огноотпорни тули наоѓаат во металургијата каде што се вградуваат како озиди во конвертори, казани, ротациски печки и други слични агрегати (Schacht, 2004).

10.18.2 Примена на концептот на нулта емисија при производство на магнезитни огноотпорни материјали **Application of the concept of zero emission for the production of magnesite refractories**

10.18.2.1 Материјални биланси *Material balances*

Билансот на материјалите е од фундаментално значење за контролата на производниот процес, особено во контролата на производни приноси. Дескриптивниот опис на материјалниот биланс ја следи релацијата (Geankoplis, 2003):

Влез – Излез = Акумулација

$$M_{\text{влез}} = M_{\text{излез}} + M_{\text{остаток}} + M_{\text{загуби}}$$

Суровини = Продукти + Отпад + Помошни материјали + Загуби

$$\sum m_R = \sum m_P + \sum m_W + \sum m_S + \sum m_L$$

Каде што:

$$\sum m_R = m_{R1} + m_{R2} + m_{R3} \dots + m_{Rn} : \text{ Вкупно суровини}$$

$$\sum m_P = m_{P1} + m_{P2} + m_{P3} \dots + m_{Pn} : \text{ Вкупно производи}$$

$$\sum m_W = m_{W1} + m_{W2} + m_{W3} \dots + m_{Wn} : \text{ Вкупен отпад}$$

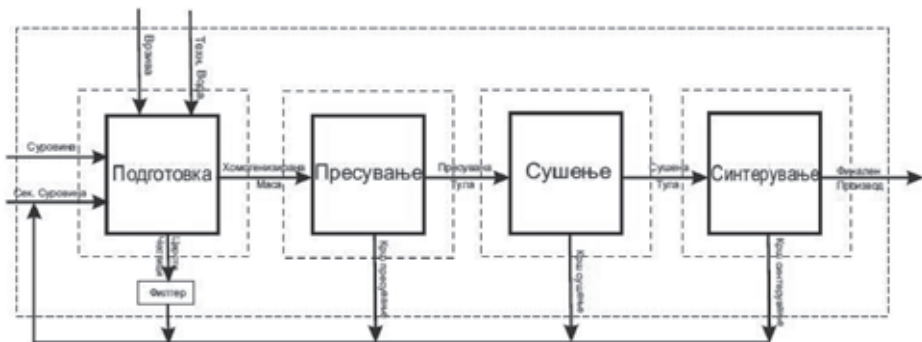
$$\sum m_S = m_{S1} + m_{S2} + m_{S3} \dots + m_{Sn} : \text{ Вкупно помошни материјали}$$

$$\sum m_L = m_{L1} + m_{L2} + m_{L3} \dots + m_{Ln} : \text{ Вкупно загуби на неидентификувани материји}$$

Вкупниот материјален биланс на добивање магнетитни огноотпорни тули е прикажан преку проточен блок дијаграм прикажан на сликата 10.18.2.

Од прикажаниот проточен дијаграм евидентно е дека се работи за систем со повеќе влезови и повеќе излези, односно MIMO систем кој се одвива во четири основни фази:

- Фаза 1 – Подготовка
- Фаза 2 – Пресување
- Фаза 3 – Сушење
- Фаза 4 – Синтерување



Слика 10.18.2. Материјален биланс за производство на магнетитни огноотпорни тули

Figure 10.18.2. Material balance for the process of magnesite refractories production

- **Фаза 1 – Подготовка**

Во фазата 1 – Подготовка: влегуваат следните материјални струи: суровина (електротопен или синтер магнезит), секундарна суровина (цврсти честички, крш пресување, крш сушење, крш синтерување или крш од друг технолошки процес независен од постојниот – излезна струја од друга индустрија), технолошка вода (подготовка на врзувачките раствори) и врзива (магнезиум сулфат и натриум полифосфат).

Во фазата 1 – Подготовка се врши фрагментација на влезните материјални струи (суровина и секундарна суровина) каде што со помош на дробење и мелење се преведуваат во гранулација потребна за производство на одреден квалитет. Од процесите на дробење и мелење се продуцира емисија на цврсти честички коишто се филтрираат т.е. се издвојуваат со помош на вреќести филтри. Оваа излезна струја повторно се враќа во истата фаза од постојниот процес при што се добива целосна материјална искористеност т.е. комплетен материјален биланс заснован на концептот на нулта емисија.

Во фазата 1 – Подготовка е содржан и процесот на хомогенизација. Гранулираната суровина, врзивата и технолошката вода по зададен рецептурен состав се дозираат во мешалка во која се изведува процесот на хомогенизација.

Главен продукт од фазата 1 – Подготовка е излезната струја – хомогенизирана маса која претставува материјален влез за фазата 2 – Пресување.

- **Фаза 2 – Пресување**

Во фазата 2 – Пресување влегува материјалната струја Хомогенизирана маса. Оваа хомогенизирана маса се оформува на високо продуктивни преси чишто работни притисоци се движат од 100-170 МРа. Доколку при процесот на пресување се појави неусогласеност (напукување, димензионални отстапувања и др.) на оформената тула, имаме излезна материјална струја означена како Крш пресување која се враќа во фазата 1 – Подготовка на постојниот процес како секундарна суровина.

Главен продукт од фазата 2 – Пресување е излезната струја Пресувана тула, која претставува материјален влез за фазата 3 – Сушење.

- **Фаза 3 – Сушење**

Во фазата 3 – Сушење влегува материјалната струја Пресувана тула. Сушењето се изведува во континуирани – тунелски или дисконтинуирани – коморни сушници по зададен температурен дијаграм. Доколку во процесот на сушење се појави неусогласеност (напукување, деформации, искривувања и др.) на сушената тула, имаме излезна струја означена како Крш сушење која се враќа во фазата 1 – Подготовка на постојниот процес како секундарна суровина. Во оваа фаза имаме загуби на маса кои

се резултат на присутната влага (влага додадена во фазата 1 – Подготовка т.е. од хомогенизација на масата) во тулата.

Главен продукт од фазата 3 – Сушење е излезната струја Сушена тула која претставува материјален влез за фазата 4 – Синтерување.

- **Фаза 4 – Синтерување**

Во фазата 4 – Синтерување влегува материјалната струја Сушена тула. Синтерувањето се изведува во континуирани – тунелски или дисконтинуирани – коморни печки по зададен температурен дијаграм. Доколку во процесот на синтерување се појави неусогласеност (напукување, деформации, искривувања, истопини и др.) на синтеруваната тула, имаме излезна струја означена како Крш синтерување која се враќа во фазата 1 – Подготовка на постојниот процес како секундарна суровина. Во оваа фаза имаме загуби на маса кои се резултат на процесите настанати во тек на високо температурно синтерување.

Главен продукт од фаза 4 – Синтерување е излезната струја Финален производ.

Излезните продукти од секоја фаза одделно се од исклучителна важност бидејќи претставуваат материјален влез за друга фаза од постојниот процес, или потенцијален материјален влез за друг технолошки процес независен од постојниот. На овие фундаменти се заснова и концептот на нулта емисија.

Влезно – излезната анализа на материјалните струи за процесот на добивање магнезитни огноотпорни тули е даден во табелата 10.18.1.

Забелешка: Вредностите во табелата служат само како пример.

10.18.2.2 Енергетските биланси Energy Balances

Енергетските биланси се покомлексни бидејќи можат да бидат интер-конвертирани (Пример: механичка енергија во топлинска енергија). Во анализираниот технолошки процес, којшто е цел на оваа студија, најголем дел од енергијата којашто се користи во системот е генериран од примена на конвенционални (нафта/мазут) извори на енергија (Geankoplis, 2003).

$$E_{\text{влез}} = E_{\text{оспиритиок}} + E_{\text{излез}}, \text{ каде што}$$

$$E_{\text{оспиритиок}} = \sum E_E + \sum E_S$$

$$E_{\text{излез}} = \sum E_L + \sum E_P$$

$\sum E_E$: Вкупната енергија која влегува во процесот

$\sum E_S$: Вкупната складирана енергија

$\sum E_L$: Вкупните енергетски загуби во околината.

$\sum E_P$: Вкупната енергија која заминува со производите

Тогаш

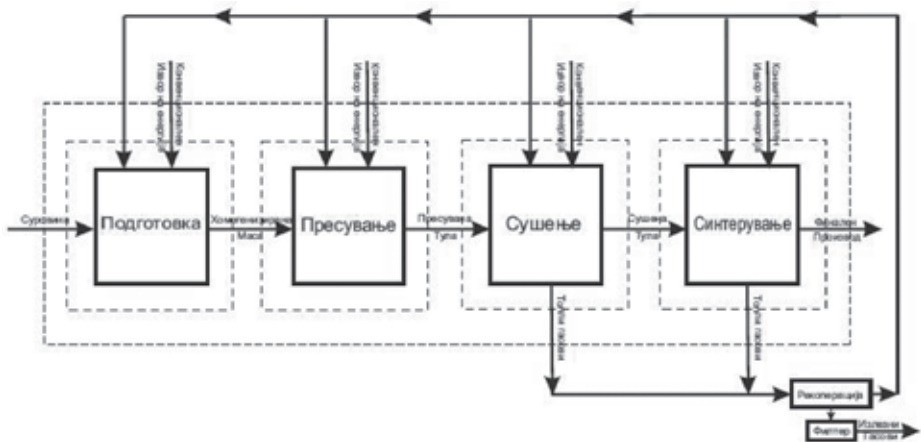
$$\sum E_m = \sum E_E + \sum E_S + \sum E_L + \sum E_P$$

Вкупниот енергетски биланс на добивање магнезитни огноотпорни тули е прикажан преку проточен блок дијаграм даден на сликата 10.18.3.

Табела 10.18.1. Влезно-излезна анализа на материјалните струи во сите фази при добивањето магнезитни огноотпорни тули

Table 10.18.1. Input-output analyse of the material flows for the all phases in production of magnesite refractory

Фаза	Влез		Излез	
	Материјал	Количество (kg/ден)	Материјал	Количество (kg/ден)
Фаза 1 Подготовка	Суровина	95-99	Хомогенизирана маса	99,5-100
	Секундарна суровина	0-2		
	Технолошка вода	0-1	Цврсти честички	0-0,5
	Врзива	1-3		
	Вкупно	100	Вкупно	100
Фаза 2 Пресување	Хомогенизи- рана маса	100	Пресувана тула	98-99,5
			Крш пресување	0,5-2
	Вкупно	100	Вкупно	100
Фаза 3 Сушење	Пресувана тула	100	Сушена тула	96-98,5
			Крш сушење	1-2
			Загуби	0,5-2
	Вкупно	100	Вкупно	100
Фаза 4 Синтерување	Сушена тула	100	Финален производ	95-98,5
			Крш синтерување	1-3
			Загуби	0,5-2
	Вкупно	100	Вкупно	100



Слика 10.18.3. Енергетски биланс за производство на магнетитни огноотпорни тули
 Figure 10.18.3. Energy balance for the production of magnesite refractories

Од прикажаниот проточен дијаграм евидентно е дека се работи за систем со повеќе влезови и повеќе излези, односно МИМО систем којшто се одвива во пет основни фази:

- Фаза 1 – Подготовка
- Фаза 2 – Пресување
- Фаза 3 – Сушење
- Фаза 4 – Синтерување

• **Фаза 1 – Подготовка**

Во фазата 1 – Подготовка како влезни енергетски струи влегуваат конвенционалните извори на енергија (мазут, нафта, гас и др.) и топлиите гасови. Конвенционалните извори на енергија во оваа фаза се употребуваат за процесите на дробење, мелење (суровината и секундарната суровина), дозирање, хомогенизација и внатрешен транспорт, додека топлиите гасови (продукт од фазата 3 – Сушење и од фазата 4 – Синтерување) се користат најчесто за затоплување на погонските простории. Од фазата 1 – Подготовка немаме излезни енергетски струи.

• **Фаза 2 – Пресување**

Во фазата 2 – Пресување како влезни енергетски струи се застапени конвенционалните извори на енергија (мазут, нафта, гас, масло и др.) и топлиите гасови. Конвенционалните извори на енергија во оваа фаза се употребуваат за процесите на пресување (оформување на тулата) и внатрешен транспорт, додека топлиите гасови најчесто се користат за за-

топлување на погонските простории. Од фазата 2 – Пресување немаме излезни енергетски струи.

- **Фаза 3 – Сушење**

Во фазата 3 – Сушење како влезни енергетски струи се застапени конвенционалните извори на енергија (мазут и нафта, гас и др.) и топлиите гасови. Конвенционалните извори на енергија во оваа фаза се употребуваат за сушниците каде што се изведува процесот на сушење на тулите, додека топлиите гасови се користат како предгреани гасови во истата фаза. Излезна енергетска струја од оваа фаза се Топлите гасови. Со процес на рекулперирација (кружење на Топлите гасови каде што се врши индиректно загревање на влезниот воздух потребен за процесот на сушење) овие гасови се искористуваат во постојната фаза, но претставуваат потенцијална енергетска струја и за останатите фази од истиот технолошки процес. Во енергетската струја Топли гасови најчесто се присутни оксидите CO, SO₂, NO₂ кои влијаат неповолно на животната средина. Со процесот на филтрација овие нус оксиди т.е. Излезни гасови се прочистуваат и како такви се испуштаат во атмосферата.

- **Фаза 4 – Синтерување**

Во фазата 4 – Синтерување како влезни енергетски струи се застапени конвенционалните извори на енергија (мазут и нафта, гас и др.) и топлиите гасови. Конвенционалните извори на енергија во оваа фаза се употребуваат за печките каде што се изведува процесот на високо температурно синтерување на тулите, додека топлиите гасови може да се користат како предгреани гасови во истата фаза. Излезна енергетска струја од оваа фаза се Топлите гасови. Со процесот на рекулперирација (кружење на Топлите гасови каде што се врши индиректно загревање на влезниот воздух потребен за процесот на согорување при високо температурното синтерување) овие гасови се искористуваат во постојната фаза за процесот на согорување, но претставуваат и потенцијална влезна енергетска струја за останатите фази од постојниот процес. Во енергетската излезна струја Топли гасови од фазата 4 – Синтерување присутни се оксидите CO, SO₂, NO₂ кои неповолно влијаат на животната средина. Со процесот на филтрација овие нус оксиди т.е. Излезни гасови се прочистуваат и како такви се испуштаат во атмосферата

Пример за влезно-излезни енергетски струи во процесот на добивање магнезитни огноотпорни тули е даден во табелата 10.18.2.

Забелешка: Вредностите во табелата служат само како пример.

Табела 10.18.2. Влезно-излезна анализа на енергетските струи во сите фази при добивањето магнетитни огноотпорни тули
 Table 10.18.2. Input-output analyse of the material flows for the all phases in production of magnesite refractory


Фаза	Влез		Излез	
	Материјал	Количество (kg/ден)	Материјал	Количество (kg/ден)
Фаза 1 Подготовка	Конвенционални извори на енергија	99,5-100	Нема	/
	Топли гасови	0-0,5		
	Вкупно	100		
Фаза 2 Пресување	Конвенционални извори на енергија	99-100	Нема	/
	Топли гасови	0-1		
	Вкупно	100		
Фаза 3 Сушење	Конвенционални извори на енергија	80-90	Топли гасови	100
	Топли гасови	10-20		
	Вкупно	100	Вкупно	100
Фаза 4 Синтерување	Конвенционални извори на енергија	90-95	Топли гасови	100
	Топли гасови	5-10		
	Вкупно	100	Вкупно	100

10.18.3 Заклучок Conclusion

Врз база на претходно елаборираната студија, може да бидат донесени следниве заклучни согледувања:

- Анализирана е можноста за примена на концептот на нулта емисија во процесот на производство на огноотпорни материјали;
- Врз база на извршената влезно – излезна анализа во однос на парцијалните и вкупните материјални и енергетски биланси на разгледуваниот процес, утврдени се производните фази каде што е изводлива рецикулација, како во поглед на материјалните, така и во поглед на енергетските струи;
- Посебен акцент треба да се стави на фазите сушење и синтерување, каде што постои најголема енергетска потрошувачка и излезите од истите треба да се изврши енергетска рекулпација;

Генерално, може да се заклучи дека примената на масената и топлотната интеграција е од особено значење при имплементацијата на концептот на нулта емисија за ваков индустриски процес, што е од непроценливо



значење за одржлив енергетски и економски развој на истиот. Воедно, би се обезбедило и минимално еколошки прифатливо влијание врз животната средина.

10.18.4 Литература **References**

- Geankoplis CJ (2003), Transport Processes and Separation Process Principles, Prentice Hall, Fourth edition.
- Ngoc NU, Schnitzer H (2008) Zero emissions systems in food processing industry, WSEAS transactions on environment and development, 4(4), April 2008.
- Schacht CA (2004), Refractories handbook, Schacht Consulting Services Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A.