

Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija

Siuc, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:854092>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ



**Sveučilište
Sjever**

Diplomski rad br. 031/STR/2021

Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija

Valentina Siuc, 1413/336D

Varaždin, rujan 2021. godine



Sveučilište Sjever

Odjel za Strojastvo

Diplomski rad br. 031/STR/2021

Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija

Studentica

Valentina Siuc, 1413/336D

Mentorica

izv. prof. dr. sc. Lovorka Gotal Dmitrović, dipl. ing. kem. tehn.

Varaždin, rujan 2021. godine

Predgovor

Izjavljujem da sam diplomski rad izradila samostalno. Koristila sam znanja koja sam stekla tijekom studija, služeći se navedenom literaturom te uz stručno vodstvo mentorice izv. prof. dr. sc. Lovorka Gotal Dmitrović, dipl. ing. kem. tehn.

Osobito zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Lovorka Gotal Dmitrović, dipl. ing. kem. tehn., na vremenu, strpljenju, poticanju, vođenju i savjetima kroz koje je nastao ovaj rad.

Zahvaljujem i svim profesorima Sveučilišta Sjever jer je svaki odslušani i položeni kolegij bio novi izazov. Izazov koji mi je pružio nova znanja, ali i preispitivanje postojećih.

Od srca zahvaljujem svojoj obitelji – sinu i roditeljima te prijateljima, koji su mi pružali podršku i vjerovali u mene.

Sažetak

U ovom radu istražene su emisije štetnih tvari u zrak (aeropolutanata) u pogonu plastifikacije metala (aluminija). Opisan je tehnološki proces nanošenja bojila u prahu na površinu metalnog obratka elektrostatskim postupkom, te su provjerene emisije dušikovih oksida iz ispusta peći za polimerizaciju.

Također, provjereni su iznosi dimnih brojeva te emisija ugljikovog monoksida i dušikovih oksida na ispustu toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom, toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom te na ispustu toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju. Dobivene vrijednosti su uspoređene s propisanim vrijednostima u Uredbi o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora.

Ključne riječi: *plastifikacija metala, aluminij, elektrostatski nanos bojila, aeropolutanti*

Abstract

In this study emissions of air pollutants in metal (aluminium) plastification industry were investigated. The technological process of metal workpiece powder coating by electrostatic process was described, and the emissions of nitrogen oxides from the outlet of the polymerization furnace were checked.

Also, the amounts of smoke numbers and emissions of carbon monoxide and nitrogen oxides at the outlet of the hot air thermogene drying kiln with pressure burner, hot water boiler with pressure gas burner and at the outlet of hot air gas thermogene kiln for polymerization were researched.

The obtained values were compared with the prescribed values in the Regulation on limit values for emissions of pollutants into the air from stationary sources.

Key words: *metal plastification, aluminium, electrostatic powder coating, air pollutants*

Popis korištenih kratica

VOC – “*volatile organic compounds*”; hlapljivi organski spojevi

FS – “*fine structure*”; fina struktura

Prijava diplomskog rada

Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

ODJEL Odjel za strojarstvo

STUDIJ _

PRISTUPNIK Valentina Siuc | JMBAG 1413/336D

DATUM 23.06.2021. | KOLEGIJ Inženjerstvo zaštite okoliša

NASLOV RADA Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija

NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU Emissions of air pollutants in the aluminum plasticization plant

MENTOR izv.prof.dr.sc. Lovorka Gotal Dmitrović | ZVANJE izv.prof.

ČLANOVI POVJERENSTVA

1. izv.prof.dr.sc. Sanja Šolić - predsjednica
2. doc.dr.sc. Tomislav Veliki
3. izv.prof.dr.sc. Lovorka Gotal Dmitrović
4. prof.dr.sc. Vlado Tropša - rezervni član
5. _____

Zadatak diplomskog rada

BROJ 031/STR/2021

OPIS
Na početku diplomskog potrebno je dati glavne karakteristike aeropolutanata, svojstva aluminija, kao i osnove o bojilima za plastične prevlake.

Detaljno opisati i objasniti tehnološki postupak plastifikacije metala.



Ekperimentalan dio mora obuhvatiti sva mjerna mjesta u kojima dolazi do emisije aeropolutanata.

Svako mjerno mjesto:

- ispušni peći za polimerizaciju,
- ispušni toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom,
- ispušni toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom i
- ispušni toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju

opisati, odrediti cilj mjerenja, emisijske veličine, parametre stanja i navesti granične vrijednosti emisija otpadnih plinova. Također, opisati i definirati tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja, kao i mjerne metode.

Na temelju analize rezultata, donijeti zaključak.

ZADATAK URUČEN  | POTPIS MENTORA 

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Aeropolutanti.....	2
2.1.	Mjerenje razine aeropolutanata.....	3
3.	Aluminij	4
3.1.	Svojstva aluminija.....	4
4.	Bojila u prahu (praškaste prevlake)	5
5.	Tehnološki postupak plastifikacije metala	7
5.1.	Predobrada aluminija	7
5.1.1.	Čišćenje površine aluminija.....	7
5.1.2.	Odabir sredstva za čišćenje	7
5.1.3.	Kompatibilnost sredstva za čišćenje s površinom aluminija	8
5.2.	Pasivacija površine aluminija	9
5.2.1	Mehanizam nastajanja sloja oksida na površini aluminija.....	9
5.2.2.	Parametri – utjecaj na stvaranje sloja oksida.....	10
5.2.3.	Svojstva oksidnog filma	14
5.2.4.	Utjecaj pH na pasivaciju aluminija.....	15
5.3.	Postupak elektrostatskog nanošenja bojila u prahu	16
5.3.1.	Optimizacija elektrostatskog procesa nanošenja bojila.....	22
5.3.2.	Peć za polimerizaciju bojila u prahu.....	24
5.3.3.	Shematski prikaz tehnološkog procesa plastifikacije metala	25
6.	Praktični dio	26
6.1.	Svrha mjerenja	26
6.2.	Tehnološki ispust peći za polimerizaciju	26
6.2.1.	Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja te granične vrijednosti emisija otpadnih plinova.....	26
6.2.2.	Tehnološki opis i tehnološke karakteristike uređaja.....	27
6.2.3.	Opis mjernog mjesta te korištene mjerne metode i primijenjeni propisi.....	28
6.2.4.	Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja	29
6.2.5.	Opis izvora emisija i uređaja za odvođenje otpadnih plinova	30
6.3.	Tehnološki ispust toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom	30
6.3.1.	Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja te granične vrijednosti emisija otpadnih plinova.....	30
6.3.2.	Tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja	32
6.3.3.	Opis mjernog mjesta te korištene mjerne metode i primijenjeni propisi.....	32
6.3.4.	Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja	33
6.4.	Tehnološki ispust toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom	35
6.4.1.	Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja te granične vrijednosti emisija otpadnih plinova.....	35
6.4.2.	Tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja	36
6.4.3.	Opis mjernog mjesta te korištene mjerne metode i primijenjeni propisi.....	36
6.4.4.	Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja	37

6.5. Ispust toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju	38
6.5.1. Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja i granične vrijednosti emisija otpadnih plinova	38
6.5.2. Tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja	39
6.5.3. Opis mjernog mjesta te mjerne metode i primijenjena dokumentacija	40
6.5.4. Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja	41
7. Analiza rezultata	43
7.1. Tehnološki ispuš peći za polimerizaciju	43
7.1.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija	44
7.2. Ispust toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom	45
7.2.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija	46
7.3. Tehnološki ispuš toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom	47
7.3.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija	48
7.4. Tehnološki ispuš toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju	49
7.4.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija	50
8. Zaključak	51
9. Literatura	53
Popis slika	55
Popis tablica	57

1. Uvod

Početak Prve industrijske revolucije, 18. stoljeće, označava i početak jedne ere u kojoj čovjek postaje središte svega. Iako je homocentrični sustav oslobodio ruke čovjeku i naveo ga na pomisao kako mu služe sva živa i neživa dobra, 60-ih godina 20. stoljeća ovaj stil života počinje uzimati danak.

Od tada pa sve do danas, iako suočeni s pošasti, pod krinkom konzumerizma koja nas tjera na iscrpljivanje prirodnih dobara te uništavanje biljnog i životinjskog svijeta, u očuvanju prirode i okoliša poduzeti su koraci nedostadni da bi ga zaštitili. Podizanje svijesti o važnosti uloge svakog pojedinca u očuvanju prirode ključno je u obnavljanju uništene flore i faune. Važno je da homocentrični sustav u potpunosti postane ekocentričan sustav, sinergija svih živih i neživih organizama na Zemlji, bez osiromašivanja prirode.

Razvoj industrije ne mora nužno značiti i onečišćavanje okoliša, sve dok se kontroliraju onečišćivači koji iz nje proizlaze. Praćenje emisija štetnih tvari u okolinu te održavanje dopuštenih koncentracija istih od ključne je važnosti u ovom procesu. Jedan od primjera su onečišćivači zraka (aeropolutanti) koji dovode do efekta staklenika, uzrokuju nestajanje ozonskog omotača što pojačava ultraljubičasto zračenje, te se gubi sposobnost samopročišćavanja.

U ovom radu povezano je industrijsko postrojenje koje služi za plastifikaciju metala (aluminija) s kontrolom emisije štetnih tvari u zrak. Provjerena je emisija dušikovih oksida na ispustu peći za polimerizaciju te emisije ugljikovog monoksida, oksida dušika te dimni broj na ispustu toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom i toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom.

Također, provjeren je i ispust toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju (ugljkov monoksid, oksidi dušika te dimni broj). Dobivene vrijednosti uspoređene su s graničnim vrijednostima emisija propisanim u Uredbi o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora.

2. Aeropolutanti

Atmosfera je složena smjesa dušika i kisika te komponenti u tragovima u različitim omjerima. Zrak je cijenjeni prirodni resurs koji osigurava nezamjenjive plinove za održivi život ekosustava te štiti Zemlju od štetnog zračenja. Sastoji se od tvari prirodnog i umjetnog (antropogenog) podrijetla. Također, u zraku su prisutne i onečišćujuće tvari čiju razinu je potrebno pratiti odgovarajućim instrumentima jer njihova koncentracija, ukoliko prijeđe dopuštenu granicu, ima štetni utjecaj na život na Zemlji.

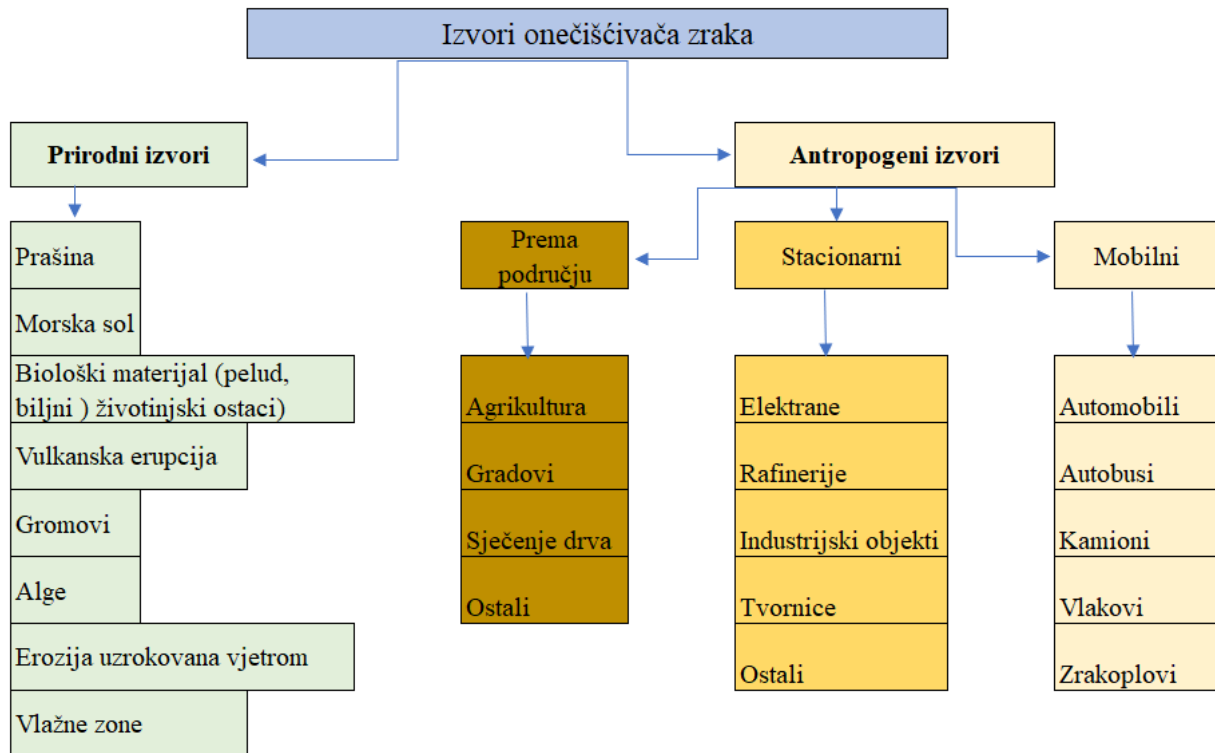
Onečišćivač zraka (aeropolutant) je bilo koja čestica ili plin koji, u dovoljno visokoj koncentraciji, predstavlja opasnost za imovinu ili živa bića. Generalno, aeropolutanti imaju štetan utjecaj na ljudsko i životinjsko zdravlje, vegetaciju, okoliš i gospodarstvo te je poznato da utječu na atmosferski prijenos zračenja s posljedicama na vidljivost i klimu.

„Poznavanje razine atmosferskih onečišćujućih tvari bitan je aspekt za procjenu i ublažavanje njihovih štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i šire ekosustave. Onečišćivači zraka, prema mjestu izvora, mogu biti prirodni i antropogeni.“ [1]

U prirodne izvore spadaju:

- a) krute čestice ili kapljice (zemljana prašina, morska sol, biološki materijali, čađa, dim)
- b) gromovi (dušikovi oksidi [NO_x])
- c) alge (sumporovodik [H_2S])
- d) močvare, tresetne močvare, plitka jezera (metan [CH_4])
- e) hlapljivi organski spojevi (VOC; „volatile organic compounds“)

U antropogene izvore se ubrajaju emisije koje je stvorio čovjek, a uvode se u ekosustav iz različitih industrija, elektrana, vozila, poljoprivrednih djelatnosti te obrade ruda i otpada. Slika 2.1. prikazuje izvore onečišćivača zraka. [1]



Slika 2.1. Izvori onečišćivača zraka (aeropolutanti) [1]

2.1. Mjerenje razine aeropolutanata

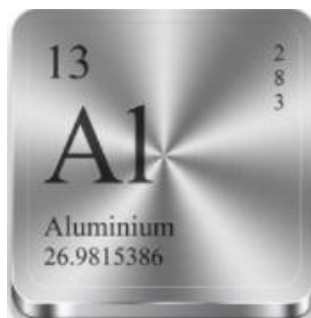
Izravna mjerenja atmosferskih onečišćujućih tvari pružaju temeljna sredstva za određivanje razine na određenoj lokaciji, ali njihova ekstrapolacija na lokacije udaljene od mjernog mjesta zahtijeva razumijevanje atmosferskog ponašanja onečišćujuće tvari koja se razmatra. Instrumenti koji se koriste za mjerenje razine aeropolutanata oslanjaju se na specifična kemijsko-fizikalna svojstva pojedine vrste što predstavlja izazov pri postizanju zadovoljavajuće selektivnosti i osjetljivosti opreme.

Razina aeropolutanata izražava se preko koncentracije ili mase (molova molekula) po jedinici volumena. Proizvođači instrumenata za mjerenje aeropolutanata koriste i omjer miješanja određene tvari kako bi se prikazala njena količina u zraku. Za većinu tvari koje onečišćuju zrak i plinova u tragovima, omjer miješanja se izražava u dijelovima po milijunu (ppm), bilijunu (ppb) ili trilijunu (ppt) po volumenu (10^6 , 10^9 i 10^{12}). [2]

3. Aluminij

3.1. Svojstva aluminija

Aluminij je mekan (2,5 – 3 na Mohsovoj ljestvici tvrdoće), lagan ($2,7 \text{ g cm}^{-3}$), duktilan i kovak metal, jedan od najrasprostranjenijih u prirodi (Slika 3.1.), a njegove fizikalne karakteristike prikazuje tablica 3.1. [3]



Slika 3.1. Simbol aluminija [4]

Tablica 3.1. Fizikalne karakteristike aluminija [5]

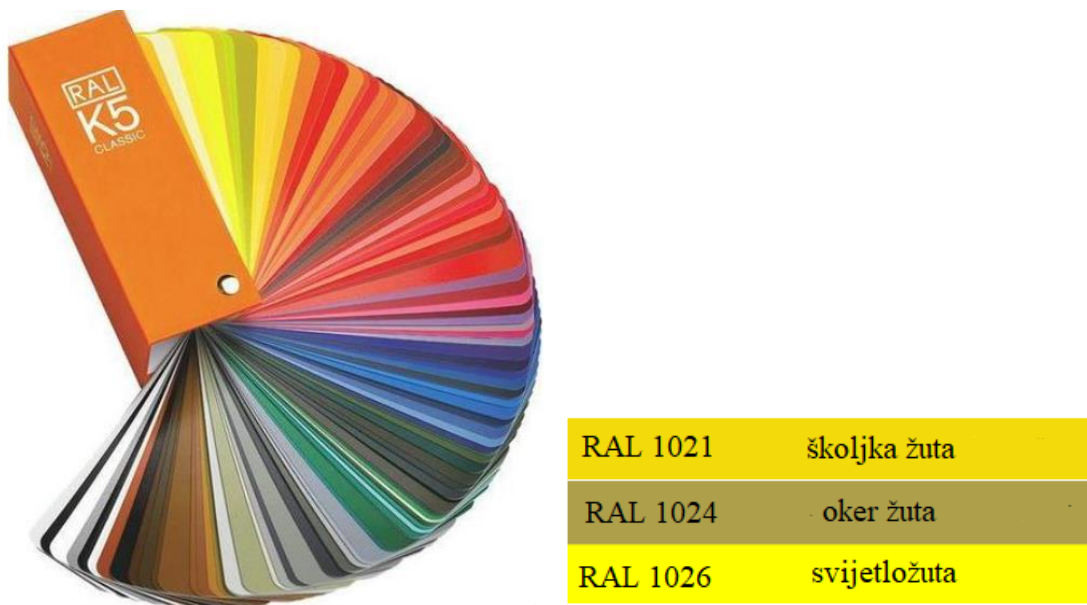
Svojstvo	Mjerna jedinica	Vrijednost	Bilješka
Atomski broj	n/p	13	n/p
Gustoća, ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,698	n/p
Točka taljenja	$^{\circ}\text{C}$	933,52	$< 1,013 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$
Točka vrenja	$^{\circ}\text{C}$	2,056	$< 1,013 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$
Tlak para	Pa	$3,7 \cdot 10^{-3}$	pri $927 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Specifična unutrašnja energija, u	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3,98 \cdot 10^5$	n/p
Toplinski kapacitet, C_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	897	pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Toplinska vodljivost, λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	237	pri $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Linearni koeficijent ekspanzije, α_1	10^{-6} K^{-1}	23,1	pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Električna otpornost, ρ	$10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$	26,548	pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Magnetska osjetljivost, K	n/p	$0,6 \cdot 10^{-3}$	pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Youngov modul elastičnosti, E	MPa	69,000	n/p
Poissonov omjer, ν	n/p	0,33	n/p

Aluminij se široko primjenjuje u području transporta, električnoj opremi, izradi spremnika, pakiranju, pročišćavanju vode, pivarstvu, rafiniranju šećera, gumi, staklu, keramici, proizvodnji papira, abrazivima, sredstva za zaštitu drveta, voodootporni tekstil i građevinarstvu. [3]

4. Bojila u prahu (praškaste prevlake)

Bojila u prahu koriste u postupku plastifikacije metala s ciljem zaštite metalne površine. Najčešće se koriste bojila na bazi epoksidnih smola, estera i etilena koja, pod utjecajem visoke temperature, polimeriziraju i na taj način stvaraju zaštitnu prevlaku koja je kontinuirana, kvalitetna i izdržljiva. Kako se prah, koji ne prione na površinu metalnog obratka, vraća u postupak elektrostatskog nanošenja bojila, iskoristivost je gotovo 100 %, a činjenica da se ne koriste otapala u procesu čini ove premaze prihvatljivim ekološkim i ekonomskim rješenjem. [6, 7, 8]

Bojila se izabiru prema karti RAL-ova, europskom standardu čija se oznaka sastoji od RAL XXXX YY(Y) pri čemu je XXXX četveroznamenkasti broj pojedine nijanse dok se YY(Y) sastoji od slova koja označavaju strukturu, tj. površinski izgled prevlake (sjaj, mat ili FS – fina struktura). Slike 4.1. i 4.2. prikazuju RAL karte s pripadajućim oznakama nijanse boje, odnosno strukture prevlake.



Slika 4.1. RAL karta s oznakom pojedine nijanse boje praha [9]

RAL 7016 PE MAT



Slika 4.2. a) Bojilo u prahu s oznakom strukture - MAT [10]

b) Bojilo u prahu s oznakom strukture – FS (*fine structure*) [11]

Kao što je moguće uočiti na slici 4.2 a) i b), razlika u ovim bojilima je, osim nijanse, i sama površina – mat nijanse imaju glatku površinu dok su FS bojila hrapave površine. Također, u primjeni se nalaze i bojila sjajne površine, metalik, te bojila sa specijalnim efektima.

Do polimerizacije bojila u prahu dolazi utjecajem visoke temperature (propisano od strane proizvođača praha, obično do 200 °C). Na molekulskoj razini dolazi do pucanja veza između molekula monomera koji se povezuju u dugačke lance polimera. Na ovaj način se stvara prevlaka na površini metala koja, osim zaštitne, ima i dekorativnu svrhu.

Osnovne prednosti praškastih premaza u odnosu na tekuće premaze su:

1. Praškasti premazi su krutine što znači da ne oslobađaju organske hlapive tvari (VOC). Ovo smanjuje potencijalnu emisiju stakleničkih plinova te nije potreban utrošak energije kako bi se otparila otapala.
2. Iskoristivost praškastih premaza je veća od 95 % - višak praha pri postupku nanošenja na metal se skuplja, miješa sa svježim prahom i ponovo upotrebljava.
3. Sirovine koje se koriste za proizvodnju praškastih premaza su bezopasne što daje prednost u postupku transporta prahova kao i u njihovom zbrinjavanju (nisu potrebne dodatne mjere opreza i zaštite).
4. Utrošak energije pri procesu nanošenja bojila u prahu je znatno niži no što je slučaj prilikom nanošenja tekućih premaza (nije potrebna visoka razina ventiliranosti prostora zbog niskih/nultih organskih hlapivih tvari) [12]

5. Tehnološki postupak plastifikacije metala

5.1. Predobrada aluminijska

5.1.1. Čišćenje površine aluminijska

Površinu aluminijskih obradaka je potrebno očistiti i predobraditi prije elektrostatskog postupka nanošenja bojila u prahu kako kako bi se uklonile anorganske i organske nečistoće s površine te se ista pripremila za prihvatanje praha. Predobrada je ključan korak prije procesa plastifikacije jer o njoj uvelike ovisi prihvatanje bojila i kvaliteta premaza.

Čišćenje površine aluminijskih izradaka traje svega nekoliko minuta i pritom je potrebno kontrolirati sljedeće utjecaje:

1. Kemijski utjecaj – jedna ili više komponenti sredstva za čišćenje otapaju nečistoće i anorganske soli bez oštećenja podloge. Često su bazirana na kiselinama i hidroksidima;
2. Fizikalni utjecaj – nečistoće se uklanjaju s površine izradka korištenjem surfaktanata koji utječu na površinsku napetost podloge;
3. Mehanički efekt – četkanje ili visokotlačni mlaz vode pridonose uklanjanju nečistoća koje su netopive u sredstvima za čišćenje i doprinose efektu surfaktanata;
4. Temperaturni utjecaj – poznato je da povećanjem temperature se povećava brzina kemijskih reakcija, a time i učinkovitost sredstva za čišćenje (nekim reakcijama se brzina udvostručava za svakih 10 °C povišenja temperature). No, potrebno je obratiti pozornost i na stabilnost pojedinih sredstva za čišćenje prilikom utjecaja temperature. [12]

5.1.2. Odabir sredstva za čišćenje

Ne postoji univerzalno sredstvo za čišćenje čiji bi učinak bio zadovoljavajući za sve metalne površine poput čelika, nehrđajućeg čelika, aluminijska ili bakra. Svaki metal ili legura drugačije reagira na kisele ili alkalne medije, od kojih se većinom sastoje sredstva za čišćenje. Na primjer, čelik nije otporan na nitratnu kiselinu, ali dobro podnosi otopine natrijevog hidroksida i natrijevog karbonata – pri čemu se aluminij ponaša vice versa.

Sredstva za čišćenje su kompleksne i dobro uravnotežene smjese od nekoliko komponenti; mogu sadržavati i do dvadeset različitih konstituenata u različitim koncentracijama, od 1 % do 1 ppm. Svaka komponenta ima svoju funkciju i može se ponašati kao sredstvo za zakiseljavanje,

deterdžent, sredstvo za odmašćivanje ili inhibitor. Poželjno je da sredstva za čišćenje metalnih površina zadovoljavaju sljedeće uvjete:

- kompatibilnost s aluminijem i aluminijevim legurama
- nisu otrovna za korisnika
- ne zagađuju okoliš (u suprotnom – potrebno ih je zbrinuti prema zakonskim propisima prije ispuštanja) [12]

5.1.3. Kompatibilnost sredstva za čišćenje s površinom aluminija

Sredstva za čišćenje imaju zadatak ukloniti nečistoće s površine aluminijskog obratka bez njegovog oštećivanja. Aluminij ima svojstvo amfoternosti što ga čini podložnim djelovanju kiselina, poput klorovodične i fluorovodične kiseline; ali i lužina (otopina natrijevog hidroksida (NaOH), otopina kalijevog hidroksida (KOH) i natrijevog karbonata (Na_2CO_3)). Prema navedenom, stupanj otapanja aluminija je viši u jako kiselom ili lužnatom području.

Sredstva za čišćenje koja sadrže alkalne komponente poput natrijevog hidroksida, kalijevog hidroksida, natrijevog karbonata, iako se sastoje i od inhibitora korozije poput natrijevog silikata, trebaju se koristiti s oprezom zbog:

- aluminij i aluminijske legure su vrlo osjetljive na alkalne medije, osobito otopine natrijevog i kalijevog hidroksida
- djelovanjem alkalne sredine na površinu aluminija nastaje oksidni sloj koji je visoko hidratiziran, siv i teško ga je modificirati (osim ispiranjem s 50 %-tnom otopinom nitratne kiseline)

Preporuča se čišćenje površine aluminijskih izradaka sredstvima koja sadrže fosforu kiselinu koja, u reakciji s aluminijem, formira stabilne, netopive i prozirne soli, aluminijeve fosfate.

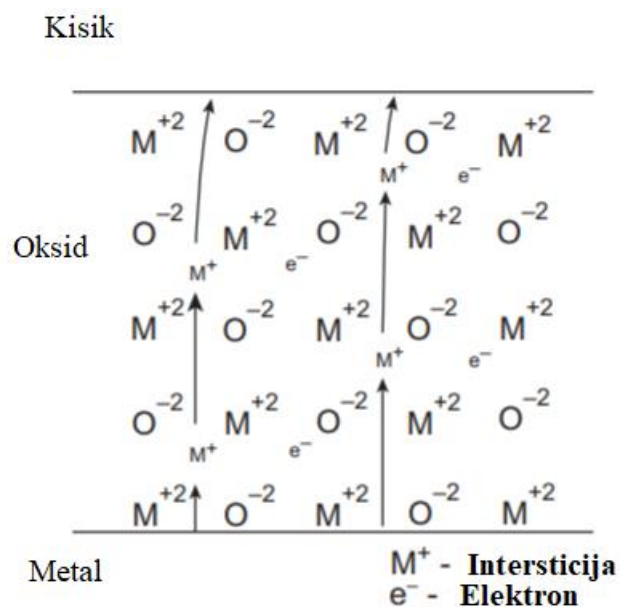
Ispiranje je vrlo važan korak u procesu čišćenja površine aluminija jer uklanja ostatke sredstva za čišćenje. Osobito je potrebno obratiti pozornost na teško dostupna mjesta kako se na njima ne bi zadržali ostaci kiseline koji mogu uzrokovati lokaliziranu koroziju.

Ispiranje se obično provodi u vodovodnoj vodi za koju je poželjno da sadržava što manju količinu klorida. Predost u korištenju deionizirane vode je što sprečava nastajanje naslaga nakon sušenja aluminijskog obratka. [13]

5.2. Pasivacija površine aluminija

5.2.1 Mehanizam nastajanja sloja oksida na površini aluminija

Aluminij pripada grupi metala (cink, kadmij, etc.) na čijoj površini nastaju oksidi kristalne strukture koja se može definirati kao „višak oksida metala“ jer je brzina nastajanja oksidnog sloja neovisna o tlaku kisika. Kationi se smještaju kao intersticije u kristalnoj rešetki, što prikazuje slika 5.1. [14] U ovakvim oksidima, metalni ioni difundiraju kroz kationske vakancije sloja oksida do granice metal/okolina kako bi reagirali s kisikom.



Slika 5.1. Višak oksida metala [14]

Postoji nekoliko modela koji objašnjavaju nastanak oksidnog sloja na aluminiju, a jedan od njih je Mott i Cabrera model iz 1948. godine. Prema ovom modelu, istiskivanje kationa kroz sloj oksida se događa zbog visokog električnog polja koje postoji u nastalom filmu, reda veličine $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, čija je snaga konstantna kroz sloj oksida. Brzina je kontrolirana difuzijom kationa kroz oksidni film.

Prema Fehlner i Mott modelu iz 1970. godine, oksidni sloj nastaje zahvaljujući difuziji aniona, a brzina je kontrolirana prodiranjem aniona u oksidni film. Chaov model iz 1981. godine se pak temelji na opasci kako oksidni sloj sadrži visoku koncentraciju defekata, osobito u obliku vakancija, te je prisutno visoko električno polje (neovisno o debljini), a brzina nastajanja oksidnog sloja je kontrolirana pomakom vakancija kroz oksidni film.

Neovisno je li brzina nastajanja oksidnog sloja kontrolirana pomakom kationa, kisika ili vakancija, dolazi do usporavanja s porastom debljine. Debljina oksidnog sloja je ograničena na 1,8 nm jer s njenim porastom opada energija adsorpcije kisika. [14]

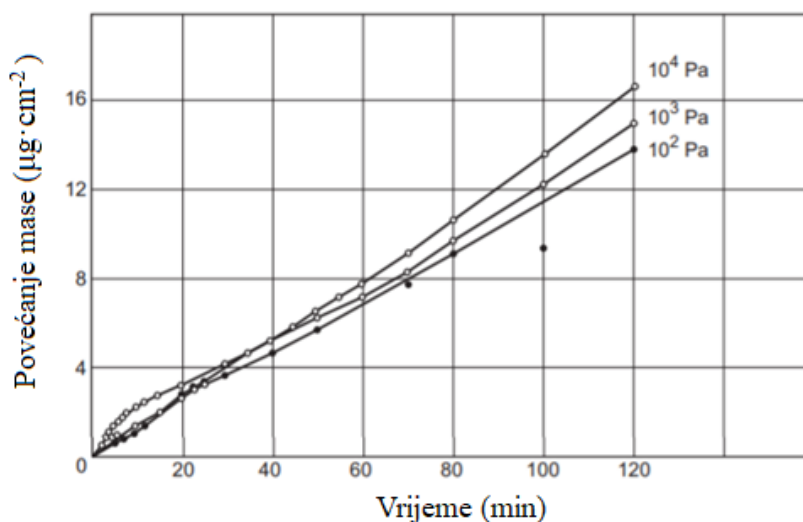
5.2.2. Parametri – utjecaj na stvaranje sloja oksida

Parametri koji utječu na stvaranje oksidnog sloja su:

- tlak kisika
- temperatura
- površina metala
- legirajući elementi

a) Utjecaj tlaka kisika

Gulbransen je pokazao da do stvaranja oksidnog sloja dolazi i pri niskim tlakovima kisika. Brzina nastajanja je jednaka, koliko god tlak kisika bio nizak, što prikazuje slika 5.2. [14]

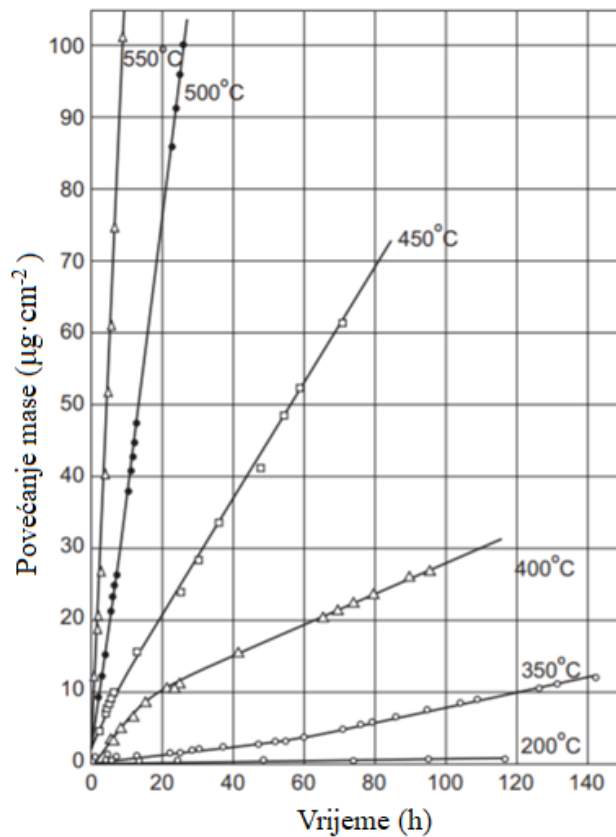


Slika 5.2. Utjecaj tlaka kisika na nastajanje oksidnog sloja pri temperaturi od 500 °C [14]

b) Utjecaj temperature

Pilling i Bedworth bili su prvi koji su izmjerili nastajanje oksidnog sloja pri visokim temperaturama (1923. godine). Pri temperaturama višim od 425 °C unutrašnji film oksida nastaje nukleacijom kristalita na granici metala i amorfno oksida, gustoće koja ovisi o temperaturi. Na temperaturi od 475 °C postoji $1,10^8 \text{ cm}^{-2}$ nukleacijskih područja i $6,10^8 \text{ cm}^{-2}$ pri temperaturi od 520 °C i tlaku $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$. Kristali su reda veličine 7,5 – 10 nm.

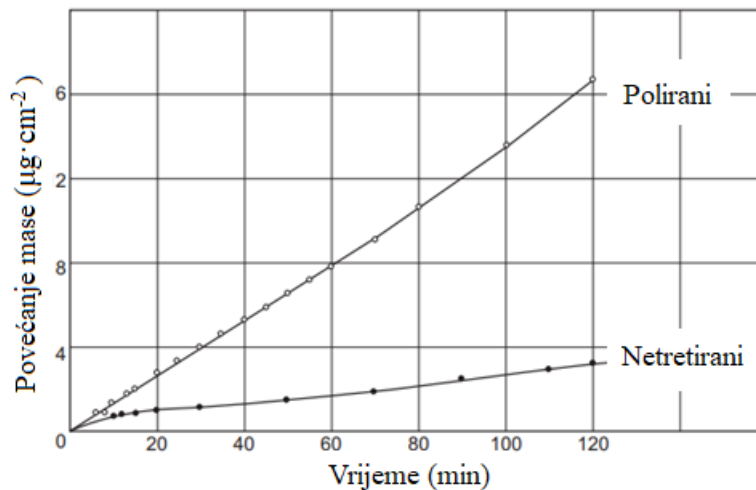
Pri višim temperaturama veća je brzina nastajanja oksidnog sloja, a ovisno o temperaturnom rasponu, brzina se povećava linearno ili parabolički (Slika 5.3.). [14]



Slika 5.3. Oksidacija Al - 3 % Mg legure u temperaturnom rasponu od 200 – 550 °C i tlaku kisika 10^{-2} MPa [14]

c) Utjecaj površine metala

Utjecaj površine metala na stvaranje oksidnog sloja proučavali su Pilling i Bedworth oko 1923. godine. Pokazali su da glatke, polirane površine pokazuju veću osjetljivost na djelovanje kisika. Polirani uzorak zagrijan na 500 °C uz održavanje temperature 100 minuta dobiva dvostuko veću masu od uzorka odmašćenog eterom ili alkoholom pri istim uvjetima (Slika 5.4.) [14]



Slika 5.4. Utjecaj stanja površine metala na oksidaciju pri 500 °C i tlaku kisika od 10⁴ Pa [14]

d) Utjecaj legirajućih elemenata

Generalno, stvaranje oksidnog sloja na površini aluminijskih legura je kompliciraniji proces no što je to slučaj kod čistog aluminija. Kao što je pokazao Gulbransen, legirajući elementi mogu stvoriti vlastite okside na granici metal/oksid (npr. kombinacija oksida aluminija i magnezija na površini legure). Određeni elementi mogu modificirati svojstva oksidnog filma, npr:

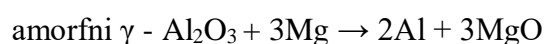
- atomi bakra, popunjavanjem vakancija u strukturi oksidnog sloja, smanjuju dielektričnu konstantu
- oksidni sloj nelegiranog aluminija (99,2 - 99,5 wt. % Al) može se obogatiti magnezijem ili litijem što ima za posljedicu smanjenje adhezije premaza i smanjenje otpora na koroziju u prisustvu vlage [14]

1. Magnezij

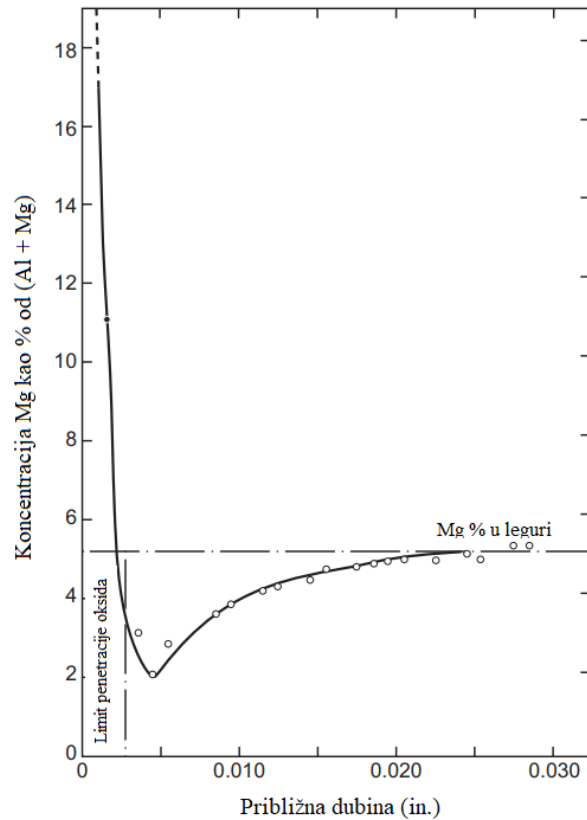
Zahvaljujući širokom spektru upotrebe aluminij-magnezij legura, magnezij je postao tema mnogih istraživanja. Dva su oksida prisutna u oksidnom sloju Al - Mg legura: aluminijev oksid, Al₂O₃ i magnezijev oksid: MgO. Kako magnezij ima viši koeficijent difuzije od aluminija dolazi do većeg stvaranja oksida MgO na površini Al - Mg legura. [15]

De Brouckere [16] je pokazao da oksidni film Al - Mg legura ima dvostruku strukturu:

- a) tanki unutarnji film koji se sastoji od MgO·Al₂O₃ ili Al₂MgO₄
- b) porozni vanjski sloj bogat magnezijevim oksidom, MgO. Ovo je rezultat redukcije amornog aluminijevog oksida, Al₂O₃, magnezijem – reakcija se odvija na temperaturama višim od 300 °C [16]:



Oksidacija Al – Mg legura prati zakon parabole sve do 400 °C nakon čega se ponaša po linearnom zakonu. U ovom linearnom području stupanj oksidacije je kontroliran difuzijom kationa, većinom Mg^{2+} , kroz strukturu $MgO \cdot Al_2O_3$ filma. Ovo je razlog iscrpljivanja magnezija na granici metal/oksid površine (Slika 5.5.)



Slika 5.5. Koncentracija magnezija u površinskom sloju Al – 5 % Mg legure nakon 72 sata i 500 °C [14]

2. Bakar

Brock i Prior [17] pokazali su da dodatak bakra smanjuje kristalnu nukleaciju $\gamma - Al_2O_3$, neovisno o temperaturi. Bakar ima nepovoljan utjecaj na kvalitetu oksidnog sloja što objašnjava relativno lošu korozivsku otpornost legura koje sadrže bakar (tipovi 4XXX, 2XXX i 7XXX). [14]

3. Cink

Dodatak cinka odgađa inkubaciju nukleacije oksidnog filma pri 475 °C te gustoću nukleusa, s 10^7 na 10^8 cm^{-2} , koja je niža no što je slučaj kod nelegiranih aluminijskih legura (tip 1XXX). Prema Scamansu [18], cink smanjuje vakancije kisika u amorfnom oksidnom filmu čime inhibira njegovu difuziju prema površini metal/oksid. Ovo objašnjava produljenje perioda inkubacije i smanjenje kristalinične gustoće. Cink, kao i bakar, može pridonijeti defektima $\gamma - Al_2O_3$ strukture pri čemu nastaje $ZnAl_2O_4$ oksid.

Prema Scamans-u [18], razlika između Al – Mg legura, tipa 5XXX i Al – Zn – Mg legura, tipa 7XXX je u tome što cink inhibira oksidaciju potonjeg tipa. Za razliku od drugih legura, nukleacija kristala Al – Zn – Mg legura i Al – Mg legura odvija se na granicama zrna/sjecišta površina. Postoji mogućnost da oksidni film, bogat MgO kristalima usklađenim s granicama zrna, čini tipove 7XXX aluminijskih legura osjetljivim na prodiranje vodika pri izlaganju vodenoj pari pri čemu može doći do krhkog loma.

5.2.3. Svojstva oksidnog filma

Ukupna debljina prirodnog oksidnog filma na površini varira od 4 do 10 nm. Svojstva različitih polimorfa aluminijevog oksida, koji mogu biti dio oksidnog sloja, prikazana su u tablici 5.1. dok su svojstva $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ prikazana u tablici 5.2.

Tablica 5.1. Polimorfi aluminijevog oksida

Faza	Kristalni sustav	Kemijski naziv	Formula	Temp. raspon (°C)	Gustoća	Volumen ćelija oksida/volumen metalnih oksida
Amorfna glinica	-	Aluminijev oksid	Al_2O_3	< 50 – 60	3,40	-
Bajerit	Monoklinski	Aluminijev trihidroksid	$\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$	60 - 90	2,53	3,48
Boemit	Ortorompski	Aluminijev oksihidroksid	$\gamma - \text{AlOOH}$	> 90	3,01	2,30
Korund	Heksagonalni	Aluminijev oksid	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	> 350	3,98	1,28

Tablica 5.2. Svojstva $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

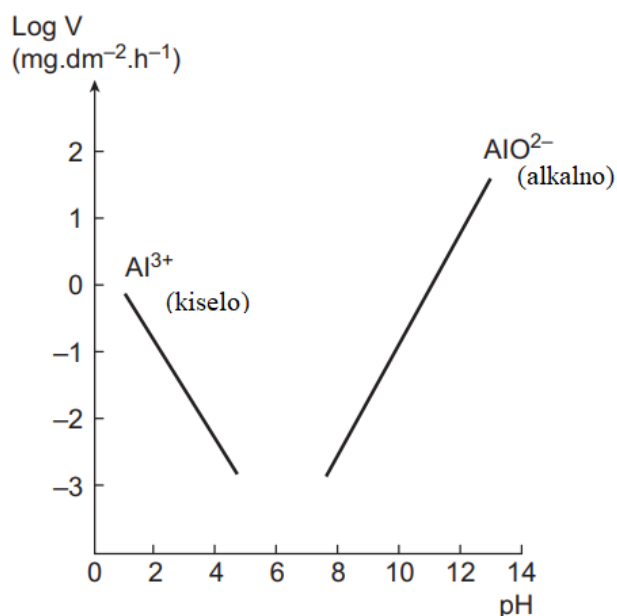
Svojstvo	Vrijednost
Točka taljenja	$2054 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$
Točka vrenja	$3530 \text{ }^\circ\text{C}$
Koeficijent ekspanzije	$7,1 \times 10^{-6} \text{ K}$
Toplinska vodljivost	$0,46 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Specifična toplina pri 25 °C	$0,753 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Električna otpornost pri 14 °C	$1019 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$

Istraživanja su pokazala da valjanje legura uzrokuje nastanak umjetnog sloja, oko 1 μm debljine, čija je struktura poremećena smičnim naprezanjima uzrokovanim valjanjem. S obzirom da je površina legura, a i samog oksidnog sloja povezana s procesom proizvodnje, obično je nužno skinuti taj sloj prije daljnje upotrebe kako bi se uklonio svaki utjecaj termomehaničkih postupaka kojima je legura bila podvrgnuta. [14]

5.2.4. Utjecaj pH na pasivaciju aluminija

Prema McCafferty-ju [20], pojam pasivacije je definiran kao „smanjenje kemijske ili elektrokemijske aktivnosti metala radi njegove reakcije s okolišem kako bi se stvorio zaštitni film na njegovoj površini“.

Teorija o oksidnom sloju koja se pridružuje Evans-u [21], prema kojoj oksidni sloj izolira metal od utjecaja okoliša, jedna je od najprihvaćenijih u domeni znanstvenika koji se bave korozijom. Pasivacija aluminija ovisi o stabilnosti oksidnog filma. Iskustva su pokazala da ovisi i o pH medija te prirode kationa i aniona koji su u njemu prisutni. Područja stabilnog pH prikazana su na slici 5.6.



Slika 5.6. Stupanj otapanja aluminijevog oksida, Al_2O_3 , u vodenom mediju, kao funkcija pH

Pravac s lijeve strane na slici 5.6. prikazuje stupanj otapanja oksidnog filma kao funkciju pH dok je desni pravac pridružen gubitku mase aluminija izmjerenom u otopini natrijevog klorida s podešenim pH na željenu vrijednost. Osjetljivost aluminija je veća u alkalnoj otopini no što je to slučaj za kiselu otopinu. [22]

Stabilnost oksidnog filma aluminija i njegovih legura u organskim medijima također ima veliki značaj za pojavu korozije. Ukoliko je taj sloj oštećen može doći do vrlo brzih reakcija pri kojima nastupa oštećenje površine.

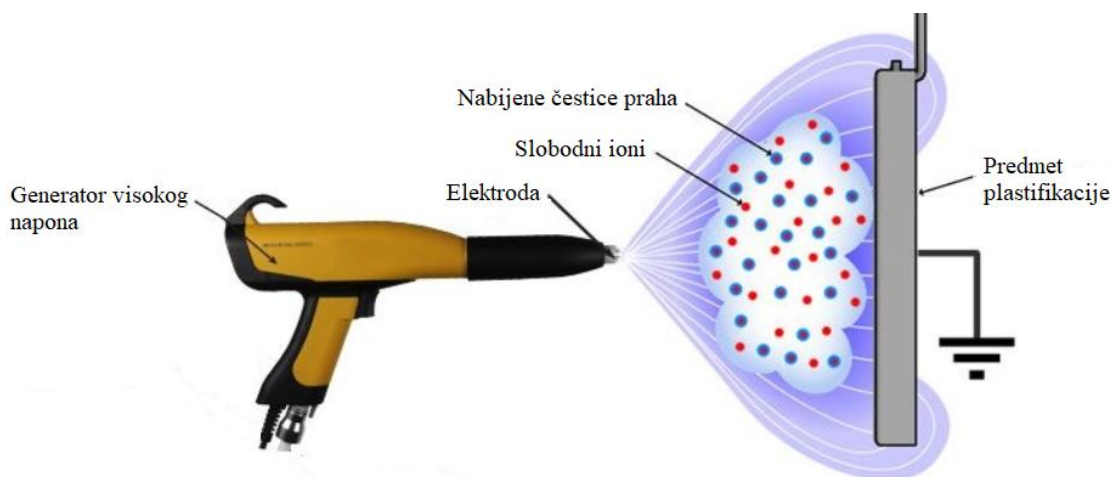
5.3. Postupak elektrostatskog nanošenja bojila u prahu

Plastifikacija metala je postupak pri kojem se na predobrađeni metal elektrostatskim postupkom nanosi sloj bojila u prahu (u određenoj nijansi, RAL-u) s ciljem zaštite metala od korozije. Mehanizam taloženja čestica praha na površinu metala se temelji na elektrostatičkoj privlačnosti između nabijenih čestica i podloge.

Stoga, cilj je dati električni naboj pojedinim česticama boje što se odvija u elektrostatskim komorama za bojanje ili se koriste elektrostatski pištolji. Slike 5.7. i 5.8. prikazuju elektrostatsku komoru za bojanje s mlaznicama, odnosno elektrostatski pištolj. [23]



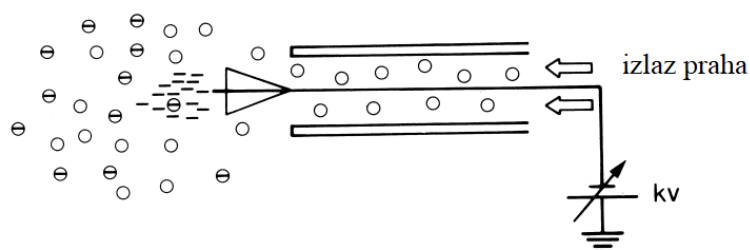
Slika 5.7. Komora za elektrostatski nanos bojila u prahu [24]



Slika 5.8. Pištolj za elektrostatski nanos bojila u prahu [25]

Većina komercijalnih prahova pruža znatan električni otpor ($> 10^{15} \Omega \cdot m$) što rezultira dijelom čestica odbijenih od metalne površine i njihovo ponovo vraćanje u postupak nanošenja. Električno pražnjenje uzrokovano je ionizacijom tekućine (u ovom slučaju zraka) koja okružuje vodič (elektrodu na vrhu pištolja), nositelja viskog napona (tzv. *corona charging*).

Raspršeni, električno nabijeni prah prenosi se zrakom i sudara sa slobodnim ionima što rezultira prijanjanjem na površinu uzemljenog metalnog obratka. Slika 5.9. shematski prikazuje osnovni mehanizam elektrostatskog nanošenja bojila u prahu. [26]



Slika 5.9. Shematski prikaz mehanizma elektrostatskog nanošenja praha (*corona charging*);

O – čestice praha; \ominus - nabijene čestice praha; $-$ - negativni ioni [26]

Samo 0,5 % iona aterira s česticama praha, a preostalih 99,5 % se kreće od pištolja za nanos bojila do površine metalnog obratka gdje ostaju kao slobodni ioni. Gustoća oblaka slobodnih iona ima velik utjecaj na kvalitetu konačnog premaza.

Ioni koji ateriraju s prahom bivaju nanešeni zajedno s njim na površinu metalnog obratka gdje i ostaju radi visokog električnog otpora praha. Iako se ova veza čini pogodna za očuvanje naboja, ima značajne nedostatke ukoliko se zahtijevaju visoke razine električnog naboja. Naime, nenabijene čestice praha i negativni ioni kreću se u istom smjeru: od pištolja do površine metalnog obratka.

Vođeni pretpostavkom da čestice ne rotiraju, vjerojatno je da će ioni ostvariti više kontakta s jednom stranom hemisfere hipotetski sferične čestice. Jednom kada ion dotakne česticu, ostaje na mjestu dodira.

Dakle, redistribucija nakupljenog naboja po cijeloj površini čestice nije moguća što znači da se ne postiže njegov optimum. Naboj čestica praha u ionskom oblaku može se prikazati Pauthenierovom jednačinom koja predviđa maksimalni naboj čestice u ionskom oblaku:

$$Q = 4\pi\epsilon_0 a^2 B E \quad (1)$$

$$B = 1 + 2(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1) \quad (1.1.)$$

od čega je:

ϵ_0 – propusnost slobodnog prostora (propusnost vakuum, električna konstanta), iznosi: $8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$

ϵ_r – relativna propusnost čestice praha

a – radijus čestice praha

E – električno polje kojem je čestica podvrgnuta

Za svaku mirujuću česticu u ionizirajućem oblaku, spajanje s ionima se odvija sve dok se potencijal čestica ne izjednači s potencijalom okoline. Ovaj prirodni fenomen, u određenoj mjeri, suprotstavlja se nedostaku pokretljivosti iona na površini čestica, nakon što je došlo do pričvršćivanja. Mjera u kojoj se izražava naboj čestica praha jest omjer naboja i mase (q/m) i za postizanje dobrih svojstava premaza, omjer bi trebao iznositi oko $10^{-3} \text{ C}\cdot\text{kg}^{-1}$.

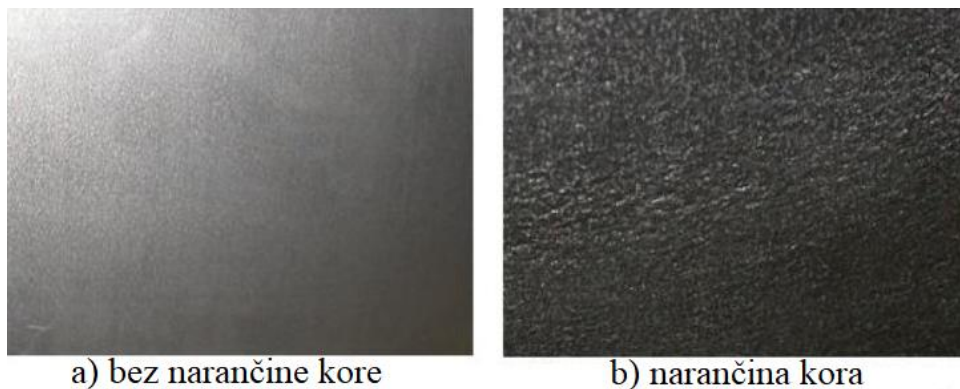
Alternativa, do sada opisanom mehanizmu elektrostatskog nanošenja praha (*corona charging*), su tribo-pištolji koji eliminiraju problem slobodnih iona. Ovdje nije potreban izvor visokog napona već se naboj na česticama stvara trenjem, odnosno dodirom dva različita materijala koji su u kontaktu.

Čestice praha dolaze u kontakt s cijevi tribo-pištolja, obično izrađene od teflona, pri čemu predaju svoje elektrone i postaju nabijene. Zrakom putuju od cijevi tribo-pištolja do površine uzemljenog metalnog obratka na koji prijanjaju. Elektroni iz čestica praha se „prazne“ u tlo kroz teflonski materijal. To pražnjenje se mora odvijati kontinuirano i brzo kako bi tribo-pištolj radio efektivno. Slika 5.10. shematski prikazuje princip rada tribo-pištolja. [26]

Naglim porastom gustoća naboja, napon kroz debljinu sloja se također povećava. Čestice unutar praškastog sloja se slažu na određenim udaljenostima jedna od druge (postoje zračni kanali između njih) pa dielektrična snaga sloja prvenstveno ovisi o zračnim kanalima između čestica.

Razgradnja sloja, prikazana na slici 5.11. je direktno povezana s električnim raspadom zraka (naponom raspada), i iznosi $3 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ pri standardnim uvjetima temperature i tlaka. Stanje raspada je postignuto vrlo brzo, unutar jedne sekunde, i pridonosi raspadu prvog sloja praškaste prevlake.

Najčešće dolazi do nastajanja malih kratera na površini te, u nekim slučajevima, do napuklina cijelom debljinom sloja. Toplinskim stvrdnjavanjem praha mogu se ublažiti ova oštećenja, no poneka zaostaju i tada je na površini prevlake vidljiva pojava tzv. narančine kore (Slika 5.12.)

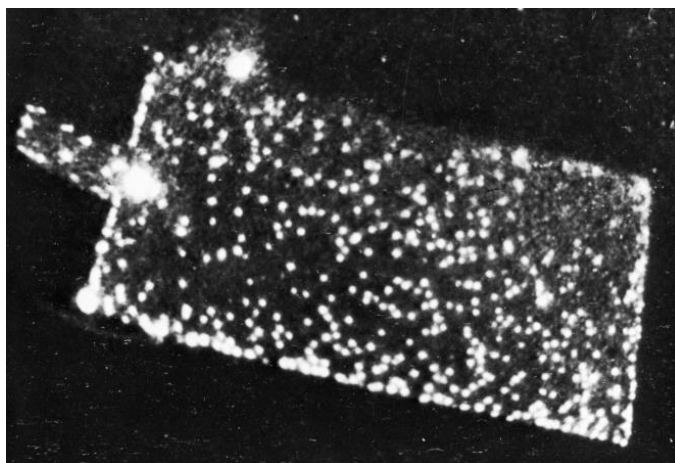


Slika 5.12. Površina metalnog obratka s i bez pojave narančine kore [27]

Osim estetskog problema, kada se postavljaju zahtjevi za visokokvalitetnu plastifikaciju metala, nastajanje oštećenja na površini prevlake može uzrokovati i rani početak korozije. Opisani mehanizmi oštećenja uzrokovani povratnom ionizacijom nisu jedini. Moguća je pojava još ozbiljnijeg problema – stvaranje iona suprotnog naboja od zahtijevanog polariteta.

Kao što prikazuje slika 5.11. polaritet naboja pištolja je negativan. Povratna ionizacija generira ione pozitivnog i negativnog naboja. Novonastali negativni ioni ateriraju s površinom metalnog obratka dok pozitivni ioni se kreću u suprotnom smjeru, prema nadolazećim nabijenim česticama.

U praksi se pokazalo da ovaj povrat uzrokuje uništavanje naboja čestica što vodi uništavanju procesa elektrostatskog taloženja praha na površini metala. Slika 5.13. prikazuje utjecaj povratne ionizacije na testni uzorak koji je prekriven negativno nabijenim česticama praha korištenjem visokonaponskog *corona* pištolja.



Slika 5.13. Uvećani prikaz procesa povratne ionizacije na uzorku prekrivenom česticama praha [26]

Svaka točka emisije svjetlosti na slici 5.13. prikazuje pražnjenje sloja koje je slično prikazanom na slici 5.11. Iako je slika 5.13. uvećani prikaz procesa povratne ionizacije na uzorku, vjerojatno je da bi ovaj proces bio vidljiv i golim okom, promatran u potpunoj tami. [26]. Povratna ionizacija (pražnjenje), promatrana u realnom vremenu, prvo se manifestira na uglovima i rubovima jer tu dolazi do intenziviranja električnog polja što pak uzrokuje ubrzano taloženje čestica praha upravo na tim područjima.

Jedna od karakteristika povratne ionizacije jest očita razlika u propadanju sloja praha, ovisno o pozitivno ili negativno nabijenim česticama što, u praktičnom smislu, može pomoći u rješavanju ovog problema. Ukoliko su čestice negativno nabijene, oštećenje sloja je slično shematskom prikazu na slici 5.11. Dakle, nastaju rupice cijelom debljinom sloja, uz nastajanje kratera u vanjskim slojevima. Ova oštećenja pogoduju prodiranju vlage što može dovesti do pojave korozije.

Pri pozitivno nabijenim česticama praha još uvijek dolazi do procesa povratne ionizacije, ali je utjecaj pražnjenja sada površinski fenomen - ne dolazi do prodiranja cijelom debljinom sloja već je veći naglasak na površinskim oštećenjima. Na ovaj način, polaritet naboja čestica praha određuje i samu primjenu.

Ukoliko je prioritet zaštita metalnog obratka, pri čemu kvaliteta premaza nije od primarne važnosti, poželjno je prilagoditi proces u kojem su čestice praha pozitivno nabijene. Ovakav zahtjev se obično odnosi na podnožja automobila, unutrašnjost cijevi i spremnika i slično.

Zahtijeva li se pak visoka kvaliteta premaza dok je zaštita sekundarni parametar, proces je potrebno prilagoditi tako da su čestice praha koje prijanjaju na metalnu površinu negativno nabijene. Visokokvalitetni premazi od velike su važnosti kod namještaja, kućanskih aparata te predmeta dekorativne prirode, općenito. [26]

5.3.1. Optimizacija elektrostatskog procesa nanošenja bojila

Zajedničko svim industrijskim procesima je njihova optimizacija što također dolazi do izražaja i pri elektrostatskom nanošenju boje na metalni obradak. Postizanje optimizacije procesa uvelike ovisi o pravilnom odabiru opreme koja se koristi pri postupku. Komercijalni sustavi su često nedovoljno učinkoviti, s efikasnošću nanosa od oko 60 %. Ovo je sasvim razumljivo jer dolazi do čestih promjena varijabli u nekoliko sati samog procesa.

Na jednoj liniji plastifikacije (nanosa bojila) često su predmeti različitih veličina i oblika što onemogućava promjenu postavki pištolja (pri ručnom nanosu) ili mlaznica (komore za bojanje). Također, dolazi do promjena proizvođača premaza ili pak same nijanse što dodaje nove varijable i njih je potrebno uzeti u obzir pri optimizaciji.

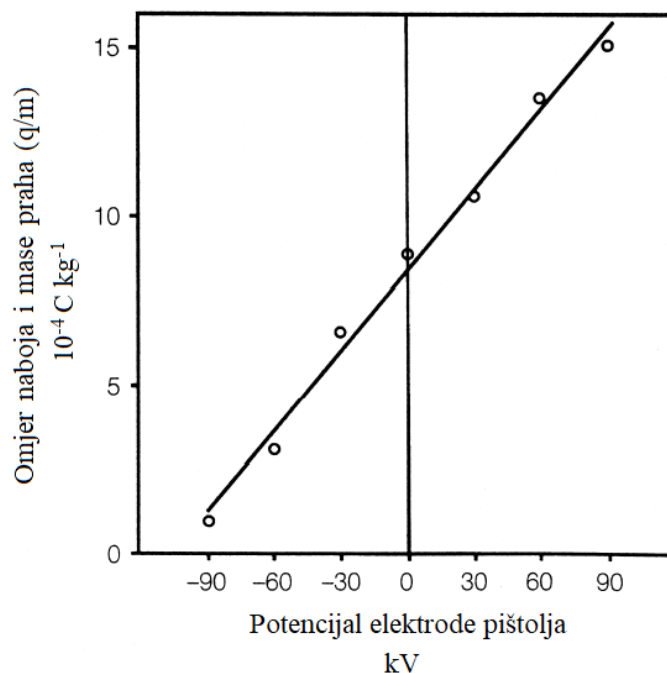
Lošije taloženje praha na površinu metala može se kompenzirati dodavanjem svježeg praha u spremnik s ulogom prihvata viška čestica iz procesa, no ova tehnika nije uvijek poželjna niti je najbolje rješenje u okvirima reproducibilnosti izvedbe nanosa. Često se događa da su elektrostatska svojstva čestica, koje su prošle sustav oporavka i mlaznica, promijenjena i upravo ova nepredvidljivost promijenjenih svojstava ima najviše utjecaja na efikasnost postupka od bilo kojeg drugog parametra.

Bez obzira na izazove, postoji određena doza napretka u procesu nanošenja bojila u prahu za koju su prvenstveno zaslužni proizvođači opreme. Danas su dostupni pištolji i mlaznice koji stvaraju pozitivno ili negativno nabijene čestice što daje mogućnost kontrole površine prevlake.

Često se događa da čestice praha postaju nabijene već pri prolasku iz spremnika kroz crijevo do pištolja ili mlaznica – sudaranjem čestica sa stijenkama dolazi do izmjene naboja na mjestu dodira te pri izlasku iz pištolja se već nalaze u promijenjenom stanju. Naravno, ovu promjenu stanja nije moguće predvidjeti, ali je poznato da ovisi o materijalima s kojima čestice dolaze u kontakt.

Ovaj fenomen se često primjenjuje u korištenoj opremi gdje naboj čestica isključivo ovisi o tribološkim mehanizmima. Ovako se izbjegava stvaranje slobodnih iona i dobiva se niža gustoća naboja na sloju nanesenog praha.

Efekt povratne ionizacije je gotovo u potpunosti uklonjen što ovu tehniku čini superiornom naspram nanošenja premaza temeljenom na *corona charging* postupku. Nedostatak tribo postupka je pak nepredvidljivost naboja čestica praha te osjetljivost na materijale opreme s kojima čestice dolaze u kontakt. Primjer ovog utjecaja prikazuje slika 5.14.



Slika 5.14. Utjecaj polariteta pištolja na naboj čestica [26]

Graf prikazan na slici 5.14. pokazuje ponašanje naboja čestica praha na bazi epoksi-poliestera koji prolazi pištoljem čija je cijev od teflona, a radi na *corona discharge* principu. Kada je napon isključen, česticama raste naboj do otprilike $8 \times 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ukoliko se pištolj koristi pri svojem normalnom naponu, s negativnim potencijalom, jasno je da će se ukupni naboj predan česticama svesti gotovo na nulu. Koristi li se pak pištolj s pozitivnim potencijalom, naboj koji proizlazi iz prirodne tribo komponente će se povećati.

Ovo ukazuje na važnost pravilnog odabira opreme, tj. napona koji će se koristiti pri nanosu boje korištenjem *corona charge* principa. Kao što prikazuje slika 5.14., za konkretan slučaj, kontinuirano korištenje negativnog polariteta pištolja jednostavno uništava elektrostatsko ponašanje čestica. [26]

5.3.2. Peć za polimerizaciju bojila u prahu

Postoji veliki broj različitih peći koje se koriste u industriji – peći za sušenje, za pečenje, stvrdnjavanje, sterilizaciju, kontinuirane peći i slično. [28] U plastifikaciji metala obično se koriste peći za stvrdnjavanje kroz koje prolazi linija s obješenim metalnim dijelovima na kojima je elektrostatski nanoseno bojilo u prahu (Slika 5.15).

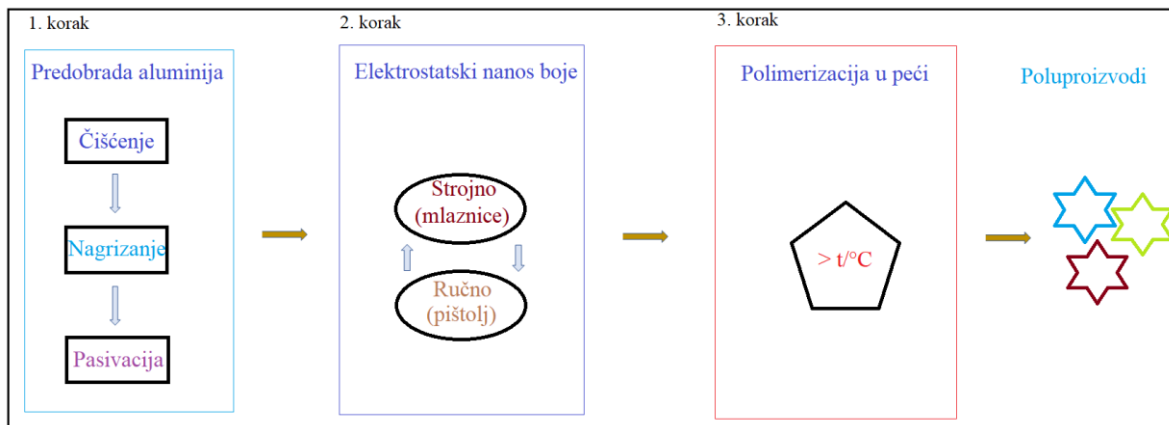


Slika 5.15. Peć za polimerizaciju bojila u prahu u industriji plastifikacije metala [29]

Industrijske peći za stvrdnjavanje mogu postići temperature i do 426 °C. Izrađuju se od čeličnih panela i pogoni ih električna energija, vruće ulje, para ili prirodni plin. [30] Temperatura na kojoj dolazi do polimerizacije praha propisana je proizvođačem bojila, a obično su to temperature do 200 °C.

5.3.3. Shematski prikaz tehnološkog procesa plastifikacije metala

Tehnološki proces plastifikacije metala započinje predobradom aluminija koja se sastoji od čišćenja, nagrizanja i pasivacije površine. Nakon pripreme površine, elektrostatski se nanosi bojilo u prahu (bilo strojno ili ručno) i slijedi polimerizacija praha u peći na visokoj temperaturi. Slika 5.16. shematski prikazuje tehnološki proces plastifikacije metala u tri koraka nakon čega se dobiva poluproizvod s prevlakom u željenoj nijansi boje i stupnja zaštite.



Slika 5.16. Shematski prikaz tehnološkog procesa plastifikacije metala

6. Praktični dio

6.1. Svrha mjerenja

„Mjerenja su provedena radi utvrđivanja masenih koncentracija i masenih protoka određenih onečišćujućih tvari iz nepokretnog izvora te njihovo uspoređivanje s propisanim graničnim vrijednostima emisija prema propisu Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari iz nepokretnog izvora (Narodne novine broj 87/2017).“ [32]

Analizu provodi laboratorij MEĐIMURJE ZAING d. o. o., Odjel za zaštitu okoliša i zaštitu na radu. Akreditiran je od strane Hrvatske akreditacijske agencije pod HAA brojem 1186, prema normi HRN EN ISO/IEC 17025:2017, čija akreditacija istječe 29. 03. 2024. godine.

Nepokretni izvori emisija na kojima su provedena mjerenja su:

- a) tehnološki ispušni peći za polimerizaciju metalnih obradaka
- b) ispušni toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom
- c) ispušni toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom
- d) ispušni toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju

6.2. Tehnološki ispušni peći za polimerizaciju

6.2.1. Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja te granične vrijednosti emisija otpadnih plinova

„Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari iz nepokretnog izvora propisane su pojedine onečišćujuće tvari koje se ispuštaju u zrak iz određenih tehnoloških postrojenja i drugih izvora te njihove najviše dopuštene vrijednosti – granične vrijednosti emisija (GVE).

Cilj mjerenja je utvrđivanje određenih onečišćujućih tvari u ispuštenim otpadnim plinovima, mjerenje masenih koncentracija te mjerenje parametara stanja otpadnih plinova. Izmjerene masene koncentracije svode se na normalno stanje (273,25 K i 101,3 kPa) te uspoređuju s odgovarajućim GVE vrijednostima.“ [32]

Na ispušni peći za polimerizaciju provedeno je mjerenje emisija oksida dušika pri čemu su emisijske veličine:

1. oksidi dušika (izraženi kao dušikov dioksid (NO_2)) – masena koncentracija ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$)

„Parametri stanja otpadnih plinova su:

1. temperatura – temperatura otpadnih plinova u mjernoj ravnini ($^{\circ}\text{C}$)
2. vlažnost otpadnog plina, udio vodene pare u otpadnim plinovima (%)

3. apsolutni tlak – apsolutni tlak pod kojim se nalazi otpadni plin u ispusnom kanalu (kPa)
4. brzina strujanja – brzina strujanja otpadnih plinova u mjernoj ravnini ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
5. volumni protok – volumni protok otpadnih plinova u mjernoj ravnini ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)“ [32]

„Granične vrijednosti emisija (GVE) onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, tj. iz pojedinih tehnoloških procesa, definirane su u Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 87/2017) – kasnije u tekstu Uredba. Primijenjene su opće granične vrijednosti emisija jer tehnološki proces polimerizacije poliesterskog praha u pećima bez izmjenjivača topline s plinskim gorionicima nije posebno definiran u Uredbi kao postrojenje u kojem dolazi do emisija onečišćujućih tvari u zrak.

Prema članku 21. Uredbe definirane su granične vrijednosti emisija za anorganske tvari u obliku pare ili plina – IV. razred štetnosti: oksidi dušika (NO i NO₂, izraženi kao dušikov dioksid (NO₂) koje nastaju kao produkti izgaranja prirodnog plina, u iznosu od $350 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Tablica 6.1.) za maseni protok od $1800 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ili više (GVE za maseni protok do $1800 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ nije definirana).

Za predmetni tehnološki proces nije zadan volumni udio kisika na koji se svodi masena koncentracija onečišćujućih tvari pa se prema članku 7. Uredbe, stavak 2, uzima volumni udio kisika koji je uobičajen pri odvijanju samog procesa.“ [32]

Tablica 6.1. Granične vrijednosti emisija (prema članku 21. Uredbe) [31]

Oksidi dušika izraženi kao NO ₂	$350 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{N}}$ (pri masenom protoku iznad $1800 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)
--	---

6.2.2. Tehnološki opis i tehnološke karakteristike uređaja

Predmetna peć nema tipske oznake, plinski plamenici su proizvođača „PESIFIT“ d. o. o. Šimanovci, Srbija, tipske oznake ICDG-3, pojedinačne toplinske snage 38 kW (ukupno 76 kW). Vanjski gabariti peći iznose 7 x 3,2 x 1,4 m, a za odvođenje opadnih plinova instaliran je centrifugalni odsisni ventilator.

Na vanjskom zidu hale izveden je dimovodni ispust promjera 0,15 m, na visini 3,5 m od razine okolnog tla. Predmetno postrojenje namijenjeno je za polimerizaciju metalnih izradaka nakon elektrostatskog nanošenja polimernog praha. Za postupak plastifikacije metalnih izradaka koristi se poliesterski prah, a kao energent prirodni plin iz distributivne mreže.

6.2.3. Opis mjernog mjesta te korištene mjerne metode i primijenjeni propisi

Provodi se mjerenje koncentracije onečišćujućih tvari i parametara stanja otpadnih plinova na ravnom vertikalnom dijelu odvodnog ventilacijskog kanala nakon odsisnog ventilatora. Dimenzije odvodnog kanala su:

- duljina vertikalnog ravnog dijela: 2,4 m
- promjer: 0,15 m
- površina poprečnog presjeka: 0,018 m²
- hidraulički promjer: $D_h = D$

Prema zahtjevu norme HRN EN 15259 (uzimajući u obzir dimenzije i površinu poprečnog presjeka odvodnih kanala) mjerenje se provodi u jednoj mjernoj liniji u sredini kanala (jedna mjerna točka). Također, mjerna ravnina kanala nalazi se na ravnom djelu kanala, bez ometajućih elemenata na udaljenosti od najmanje pet hidrauličkih promjera (D_h) prije mjerne ravnine i dva hidraulička promjera nakon mjerne ravnine, tj. pet hidrauličkih promjera do vrha ispusta.

U mjernoj ravnini izvodi se jedna mjerna linija za provođenje mjerenja u jednoj mjernoj točki u sredini kanala. Mjerna ravnina određuje se na sredini vertikalnog dijela odvodnog kanala duljine 2,4 m na način da prije i nakon mjerne ravnine udaljenost ometajućih elemenata iznosi 1,2 m, tj. $8D_h$. Otpadni plin se u mjernoj ravnini može smatrati homogenim.

„Postupak mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak iz ispusta predmetnog nepokretnog izvora proveden je u skladu sa zahtjevima normi HRS CEN/TS 15675 i HRN EN 15259. Mjerenje masene koncentracije onečišćujućih tvari (oksidi dušika izraženi kao NO_2) provedeno je u području akreditacije prema normi HRN ISO 10849. Mjerenje brzine strujanja i masenog protoka otpadnih plinova kroz odvodni kanal provedeno je u području akreditacije prema normi HRN ISO 10780.“ [32]

„Korištene norme su:

1. HRS CEN/TS 15675:2008 – Kakvoća zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Primjena norme EN ISO/EC 17025:2005 na povremena mjerenja (CEN/TS 15675:2007)
2. HRN EN 15259:2008 – Kvaliteta zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Zahtjevi za mjerne presjeke mjesta te za mjerni cilj
3. HRN ISO 10849:2008 (ISO 10849:1996) – Emisije iz stacionarnih izvora – Određivanje masene koncentracije dušikovih oksida – značajke rada automatskih mjernih metoda
4. HRN ISO 10780:1997 (ISO 10780:1994) – Emisije iz stacionarnih izvora – Mjerenje brzine strujanja i volumnog protoka plinova u odvodnom kanalu“ [32]

„Primijenjeni propisi su sljedeći:

1. Zakon o zaštiti okoliša (Narodne novine broj 80/2013, 78/2015, 12/2018 i 118/2018)
2. Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine broj 127/2019)
3. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 87/2017)
4. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 129/2012 i 97/2013)“ [32]

6.2.4. Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja

„Mjerenje koncentracije onečišćujućih tvari u plinovitom i parnom stanju u otpadnim dimnim plinovima (oksidi dušika) provodi se uređajem za automatsko uzorkovanje i analizu koji radi prema NDIR metodi. Za uzorkovanje otpadnih dimnih plinova koristi se sustav za uzorkovanje sa sondom, grijanom linijom i filterom. Za pripremu otpadnih plinova koristi se hladnjak.

Brzina strujanja otpadnih plinova mjeri se uređajem s adaptacijom za mjerenje diferencijalnih tlakova pomoću Pitot cijevi tip „L“. Mjerenje temperature otpadnih plinova i atmosferskog tlaka provodi se instrumentom sa sondom za mjerenje temperature i sondom za mjerenje barometarskog tlaka.“ [32]

Korišteni instrumenti:

1. Analizator dimnih plinova – radi na principu nedisperzivne infracrvene spektrometrije (NDIR) proizvođača „Madur electronica“, Austrija, tip Photon II, s uređajem za pripremu dimnih plinova (hladnjak) proizvođača „Madur electronics“, Austrija, tip PGD – 100 i opremom za mjerenje temperature otpadnih plinova.
2. Instrument proizvođača „KIMO“ Montpon, tip AMI 300, s adapterom za mjerenje diferencijalnih tlakova pomoću Pitot-ove cijevi, tip „L“; proizvođač adaptera: „KIMO“ Montpon, tip MDP500 i sondom za mjerenje temperature tip MHTP.

Nakon postizanja stacionarnih uvjeta rada (oko trideset minuta nakon pokretanja plamenika peći i postizanja zadane temperature unutar peći) započinje mjerenje emisija. Tijekom intervala mjerenja (trideset minuta) u peći se provodila plastifikacija, tj. polimerizacija aluminijskih profila.

6.2.5. Opis izvora emisija i uređaja za odvođenje otpadnih plinova

Točkasti nepokretni izvor emisija je odvodni ventilacijski kanal peći (dimovodni ispust). Mjerenje se provodi na ravnom vertikalnom dijelu odvodnog kanala nakon odsisnog ventilatora.

Podaci o dimovodnom ispustu su sljedeći:

- visina iznad tla: 3,5 m
- dimenzije kanala (mjerna ravnina): promjer 0,15 m
- površina poprečnog presjeka: 0,018 m²
- oblik kanala: kružni
- hidraulički promjer kanala: $4A/O = 0,15$ m

Vrijeme emitiranja onečišćujućih tvari u zrak predstavlja vrijeme rada plinskih gorionika peći za polimerizaciju. Otpadni plinovi nastali izgaranjem prirodnog plina na plinskim gorionicima odvođe se centrifugalnim odsisnim ventilatorom. Ventilator ima jednu brzinu vrtnje (nema frekventne regulacije).

Prema zahtjevu norme HRN EN 15259 (uzimajući u obzir dimenzije i površinu poprečnog presjeka odvodnih kanala) mjerenje se provodi u jednoj mjernoj liniji u sredini kanala (jedna mjerna točka). Također, mjerna ravnina kanala nalazi se na ravnom djelu kanala, bez ometajućih elemenata na udaljenosti od najmanje pet hidrauličkih promjera (D_h) prije mjerne ravnine i dva hidraulička promjera nakon mjerne ravnine, tj. pet hidrauličkih promjera do vrha ispusta.

6.3. Tehnološki ispust toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom

6.3.1. Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja te granične vrijednosti emisija otpadnih plinova

„Cilj mjerenja je utvrđivanje određenih onečišćujućih tvari u ispuštenim otpadnim plinovima, mjerenje masenih koncentracija te mjerenje parametara stanja otpadnih plinova. Izmjerene masene koncentracije svode se na normalno stanje (273,25 K i 101,3 kPa) te uspoređuju s odgovarajućim GVE vrijednostima. U plinskom gorioniku termogena dolazi do izgaranja prirodnog plina pri čemu nastaju otpadni dimni plinovi.“ [32]

Emisijske veličine su sljedeće:

1. ugljikov monoksid (CO) – masena koncentracija - ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)
2. oksidi dušika (izraženi kao NO_2) – masena koncentracija ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)
3. dimni broj – stupanj crnine površine filtera papira izazvane otpadnim tvarima

Parametri stanja otpadnih plinova su:

1. ugljikov dioksid (CO_2) – volumni udio ugljikovog dioksida u otpadnim plinovima (vol%)
2. udio kisika (O_2) – volumni udio kisika u otpadnim plinovima (vol%)
3. temperatura – temperatura otpadnih plinova u mjernoj ravnini ($^{\circ}\text{C}$)
4. apsolutni tlak – apsolutni tlak pod kojim se nalazi otpadni plin u ispusnom kanalu (kPa)

Prema članku 74. Uredbe o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, predmetni nepokretni izvor, u odnosu na ukupnu ulaznu toplinsku snagu pripada kategoriji malih uređaja za loženje na plinsko gorivo (ukupna ulazna toplinska snaga 0,1 – 1 MW).

Za predmetni nepokretni izvor GVE vrijednosti definirane su u članku 90., tj. u prilogu 7. Uredbe – GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva uz volumni udio kisika 3 %. Granične vrijednosti emisija prikazane su u tablici 6.2.

Tablica 6.2. Granične vrijednosti emisija ugljikovog monoksida, oksida izraženih kao NO_2 , te dimnog broja [31]

Dimni broj	0
Ugljikov monoksid CO	100 $\text{mg m}^{-3}\text{N}$
Oksidi dušika izraženi kao NO_2	200 $\text{mg m}^{-3}\text{N}$

6.3.2. Tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja

Priprema toplog zraka za potrebe termičke obrade aluminijskih profila u pogonu za plastifikaciju odvija se u toplozračnom termogenu peći za sušenje s tlačnim gorionikom na prirodni plin. Tablica 6.3. prikazuje tehničke karakteristike termogena peći i gorionika. Dimnjak koji je priključen na termogen peći visine je 10 m i promjera 30 cm.

Tablica 6. 3. Tehničke karakteristike termogena peći i tlačnog gorionika [32]

	Tehničke karakteristike	Termogen peći	Tlačni gorionik
1.	Proizvođač	„B. I. V.“ Orciano	„Max Weishaupt“ GmbH Schwendi
2.	Tip	-	WG30N/1-A
3.	Godina proizvodnje	1998.	1998.
4.	Toplinska snaga ložišta	0,26 MW	0,06 – 0,33 MW
5.	Vrsta goriva	-	prirodni plin
6.	Vrsta uređaja prema Uredbi	mali uređaj za loženje koji koristi plinovito gorivo (prirodni plin)	

6.3.3. Opis mjernog mjesta te korištene mjerne metode i primijenjeni propisi

Izveden je dimnjak kružnog poprečnog presjeka, promjera 30 cm, na uređaju koji emitira onečišćujuće tvari u atmosferu. Mjerna ravnina određena je na ravnom dijelu dimnjaka – površina poprečnog presjeka dimnjaka u mjernoj ravnini iznosi 0,0707 m².

Na dimnjaku je izveden jedan mjerni otvor (prema normi HRN EN 15259 za površinu poprečnog presjeka kanala do 0,1 m² mjerenje se provodi u jednoj mjernoj točki u sredini kanala).

Postupak mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak iz ispusta predmetnog nepokretnog izvora proveden je u skladu sa zahtjevima normi HRS CEN/TS 15675 i HRN EN 15259 te prema smjernicama Hrvatske akreditacijske agencije, HAA-Pr-2/9 Pravila za akreditaciju laboratorija za mjerenje emisija iz malih uređaja za loženje.

Norme za mjerenje masene koncentracije onečišćujućih tvari:

1. HRS CEN/TS 15675:2008 – Kakvoća zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Primjena norme EN ISO/EC 17025:2005 na povremena mjerenja (CEN/TS 15675:2007)
2. HRN EN 15259:2008 – Kvaliteta zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Zahtjevi za mjerne presjeke mjesta te za mjerni cilj
3. HRN ISO 12039:2012 (ISO 12039:2001) – određivanje koncentracije ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida
4. HRN ISO 10849:2008 (ISO10849:1996) – Određivanje masene koncentracije dušikovih oksida – značajke rada automatskih mjernih metoda
5. HRN DIN 51402-1:2010 (DIN 51402-1:1986) – Vizualno i fotometrijsko određivanje dimnog broja

Primijenjeni propisi su sljedeći:

1. Zakon o zaštiti okoliša (Narodne novine broj 80/2013, 78/2015, 12/2018 i 118/2018)
2. Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine broj 127/2019)
3. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 87/2017)
4. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 129/2012 i 97/2013)
5. Pravila za akreditaciju laboratorija za mjerenje emisija iz malih uređaja za loženje HAA-Pr-2/9

6.3.4. Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja

„Mjerenje koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnim plinovima provodi se uređajem za automatsko uzorkovanje i analizu s elektrokemijskim senzorima (za mjerenje koncentracije ugljikovog monoksida, oksida dušika i kisika) i senzorom, na principu infracrvene apsorpcije (IR metoda) za mjerenje koncentracije ugljikovog dioksida.“ [32]

Mjerenje atmosferskog tlaka i temperature otpadnih plinova provodi se instrumentom sa sondom za mjerenje temperature i sondom za mjerenje barometarskog tlaka.

1. Elektronički analizator dimnih plinova proizvođača „Testo“ Lenzkirch, tip 350XL s jedinicom za analizu dimnih plinova i kontrolnom jedinicom za obradu, pohranu i prikaz rezultata (350XL-454). U tablici 6.4 prikazane su tehničke karakteristike analizatora.

Tablica 6.4. Tehničke karakteristike analizatora dimnih plinova [32]

Parametar	Mjerno područje	Točnost	Rezolucija	Vrijeme odaziva
Koncentracija O₂	0 – 25 vol. %	± 0,8 %	0,1 vol. %	20 s
Koncentracija CO	0 – 10000 ppm	± 10 ppm (0 – 99 ppm) ± 5 % (100 – 200 ppm) ± 10 % (2001 – 10000 ppm)	1 ppm	40 s
Koncentracija CO₂ (IR senzor)	0 – 50 vol. %	± 0,3 vol. % + 1 % mp (0 – 25 vol. %)) ± 0,5 vol. % + 1,5 % mp (25 – 50 vol %)	0,01 vol. % (0 – 25) 0,1 vol. % (> 25)	< 10 s
Koncentracija NO	0 – 3000 ppm	± 2 ppm (0 – 39,9 ppm) ± 5 % (40 – 300 ppm)	1 ppm	30 s
Koncentracija NO₂	0 -500 ppm	± 5 ppm (0 – 99,9 ppm) ± 5 % (100 – 500 ppm)	0,1 ppm	40 s

2. Uređaj za određivanje dimnog broja i stupnja zacrnljenja dimnih plinova prema Bacharach metodi

Nakon postizanja stacionarnih uvjeta na uređaju za loženje, oko pet minuta nakon pokretanja gorionika, započinje mjerenje emisija. Mjerenje se provodi tijekom neprekidnog rada u trajanju od petnaest minuta. Ukupno se provode tri pojedinačna mjerenja u trajanju od pet minuta. Potrošnja prirodnog plina na nazivnog snagi kotla iznosi oko 24 m³h⁻¹.

6.4. Tehnološki ispušt toplovođnog kotla s tlaćnim plinskim gorionikom

6.4.1. Ođređivanje cilja mjerenja, emisijske velićine, parametri stanja te granićne vrijednosti emisija otpadnih plinova

Nepokretni izvor je ispušt toplovođnog kotla s tlaćnim plinskim gorionikom koji se koristi za pripremu tople vode za grijanje prostora.

Cilj mjerenja je utvrđivanje ođređenih onećišćujućih tvari u ispuštenim otpadnim plinovima, mjerenje masenih koncentracija te mjerenje parametara stanja otpadnih plinova. Izmjerene masene koncentracije svode se na normalno stanje (273,25 K i 101,3 kPa) te uspoređuju s ođgovarajućim GVE vrijednostima. U plinskom gorioniku kotla dolazi do izgaranja prirodnog plina pri ćemu nastaju otpadni dimni plinovi.

Emisijske velićine su sljedeće:

1. ugljikov (II) oksid (CO) – masena koncentracija ($\text{mg m}^{-3}_{\text{N}}$)
2. oksidi dušika (izraženi kao NO_2) – masena koncentracija ($\text{mg m}^{-3}_{\text{N}}$)
3. dimni broj – stupanj crnine površine filter papira izazvane otpadnim tvarima

Parametri stanja otpadnih plinova:

1. ugljikov (IV) oksid (CO_2) - volumni udio ugljikovog dioksida u otpadnim plinovima (vol. %)
2. udio kisika (O_2) – volumni udio kisika u otpadnim plinovima (vol. %)
3. temperatura – temperatura otpadnih plinova u mjernoj ravnini ($^{\circ}\text{C}$)
4. apsolutni tlak – apsolutni tlak pod kojim se nalazi otpadni plin u ispusnom kanalu (kPa)

Za predmetni nepokretni izvor granićne vrijednosti emisija definirane su u ćlanku 90., odnosno u prilogu 7. Uredbe – GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva uz volumni udio kisika 3 %. Tablica 6.5. prikazuje vrijednosti granićnih emisija prema spomenutoj Uredbi.

Tablica 6.5. Granićne vrijednosti emisija [31]

Dimni broj	0
Ugljikov monoksid CO	100 $\text{mg m}^{-3}_{\text{N}}$
Oksidi dušika izraženi kao NO_2	200 $\text{mg m}^{-3}_{\text{N}}$

6.4.2. Tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja

Za pripremu tople vode za grijanje prostorija instaliran je toplovodni kotao s tlačnim gorionikom na prirodni plin. Tehničke karakteristike kotla i gorionika prikazane su u Tablici 6.6. Kotao je priključen na dimnjak visine 10 m i promjera 45 cm. Priključak kotla na dimnjak izveden je pomoću dimnjače promjera 33 cm.

Tablica 6.6. Tehničke karakteristike uređaja za loženje [32]

	Tehničke karakteristike	Toplovodni kotao	Tlačni gorionik
1.	Proizvođač	„STABRA-TERM“ d. o. o Zagreb	„Max Weishaupt“ GmbH Schwendi
2.	Tip	ST-800-TV	G7/1-D
3.	Godina proizvodnje	1998.	1998.
4.	Toplinska snaga ložišta	0,9 MW	0,3 – 1,75 MW
5.	Vrsta goriva	-	prirodni plin
6.	Vrsta uređaja prema Uredbi	mali uređaj za loženje koji koristi plinovito gorivo (prirodni plin)	

6.4.3. Opis mjernog mjesta te korištene mjerne metode i primijenjeni propisi

Na uređaju koji emitira onečišćujuće tvari u atmosferu izvedena je dimnjača (dimovodni kanal koji povezuje uređaj za loženje i dimnjak) kružnog poprečnog presjeka promjera 33 cm. Mjerna ravnina određena je na ravnom dijelu dimnjače – površina poprečnog dijela dimnjače u mjernoj ravnini iznosi 0,0855 m².

Na dimnjači je izveden mjerni otvor (prema normi HRN EN 15259 za površinu poprečnog presjeka kanala do 0,1 m² mjerenje se provodi u jednoj mjernoj točki u sredini kanala). Mjerenje masene koncentracije onečišćujućih tvari (ugljikov monoksi i oksidi dušika izraženi kao NO₂) te mjerenje koncentracije kisika u otpadnim plinovima i određivanje dimnog broja provodi se prema akreditiranim normama HRN ISO 12039, HRN ISO 10849 i HRN DIN 51402-1.

Prema pravilima za akreditaciju laboratorija za mjerenje emisije iz malih uređaja za loženje HAA-Pr-2/9, mjerenje brzine strujanja otpadnih plinova i određivanje volumnog protoka otpadnih plinova iz malih uređaja za loženje se ne provodi. [33]

Norme za mjerenje masene koncentracije onečišćujućih tvari:

1. HRS CEN/TS 15675:2008 – Kakvoća zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Primjena norme EN ISO/EC 17025:2005 na povremena mjerenja
2. HRN EN 15259:2008 (EN 15259:2007)– Kvaliteta zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Zahtjevi za mjerne presjeke mjesta te za mjerni cilj
3. HRN ISO 12039:2012 (ISO 12039:2001) – Određivanje koncentracije ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i kisika (zahtjevi i kalibracija automatskih mjernih sustava)
4. HRN ISO 10849:2008 (ISO 10849:1996) – Određivanje masene koncentracije dušikovih oksida
5. HRN DIN 51402-1:2010 (DIN 51402-1:1986) – Vizualno i fotometrijsko određivanje dimnog broja

Primijenjeni propisi su sljedeći:

1. Zakon o zaštiti okoliša (Narodne novine broj 80/2013, 78/2015, 12/2018 i 118/2018)
2. Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine broj 127/2019)
3. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 87/2017)
4. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 129/2012 i 97/2013)
5. Pravila za akreditaciju laboratorija za mjerenje emisija iz malih uređaja za loženje HAA-Pr-2/9

6.4.4. Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja

„Mjerenje koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnim dimnim plinovima (ugljikov (II) oksid, ugljikov (IV) oksid i oksidi dušika) provodi se uređajem za automatsko uzorkovanje i analizu koji radi prema NDIR metodi. Mjerenje koncentracije kisika provodi se pomoću sonde na principu paramagnetizma. Za uzorkovanje otpadnih dimnih plinova koristi se sustav za uzorkovanje sa sondom, filterom i grijanom linijom, a za pripremu otpadnih plinova koristi se hladnjak.“ [32]

1. Analizator dimnih plinova – radi na principu nedisperzivne infracrvene spektrometrije (NDIR) proizvođača „Madur electronics“, Austrija, tip Photon II, s uređajem za pripremu

dimnih plinova (hladnjak) proizvođača „Madur electronics“, Austrija, tip PGD – 100 i opremom za mjerenje temperature otpadnih plinova.

2. Uređaj za određivanje dimnog broja i stupnja zacrnjenja dimnih plinova prema Bacharah metodi

Mjerenje emisija na predmetnom uređaju za loženje započinje nakon postizanja stacionarnih uvjeta rada – približno pet minuta nakon pokretanja gorionika. Mjerenje se provodi tijekom neprekidnog rada u trajanju od 30 minuta. Ukupno se provode tri pojedinačna mjernja u trajanju od deset minuta. Potrošnja prirodnog plina na nazivnoj snazi kotla iznosi približno $93 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

6.5. Ispust toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju

6.5.1. Određivanje cilja mjerenja, emisijske veličine, parametri stanja i granične vrijednosti emisija otpadnih plinova

Nepokretni izvor je ispuštanje toplozračnog termogena peći za polimerizaciju s tlačnim gorionikom na prirodni plin koji se koristi za pripremu toplog zraka za potrebe termičke obrade profila pogona za plastifikaciju. Cilj mjerenja je utvrđivanje određenih onečišćujućih tvari u ispuštenim otpadnim plinovima, mjerenje masenih koncentracija te mjerenje parametara stanja otpadnih plinova.

Izmjerene masene koncentracije svode se na normalno stanje ($273,25 \text{ K}$ i $101,3 \text{ kPa}$) te uspoređuju s odgovarajućim GVE vrijednostima. U plinskom gorioniku termogena dolazi do izgaranja prirodnog plina pri čemu nastaju otpadni dimni plinovi.

Emisijske veličine su sljedeće:

1. ugljikov monoksid (CO) – masena koncentracija ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$)
2. oksidi dušika (izraženi kao NO_2) – masena koncentracija ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$)
3. dimni broj – stupanj crnine površine filtera papira izazvane otpadnim tvarima

Parametri stanja otpadnih plinova:

1. ugljikov dioksid (CO_2) – volumni udio ugljikovog dioksida u otpadnim plinovima (vol%)
2. udio kisika (O_2) – volumni udio kisika u otpadnim plinovima (vol%)
3. temperatura – temperatura otpadnih plinova u mjernoj ravnini ($^{\circ}\text{C}$)

Prema članku 74. Uredbe o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, predmetni nepokretni izvor, u odnosu na ukupnu ulaznu toplinsku snagu

pripada kategoriji malih uređaja za loženje na plinsko gorivo (ukupna ulazna toplinska snaga 0,1 – 1 MW).

Za predmetni nepokretni izvor GVE vrijednosti definirane su u članku 90., tj. u prilogu 7. Uredbe – GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva uz volumni udio kisika 3 %. Granične vrijednosti emisija prikazane su u tablici 6.7.

Tablica 6.7. Granične vrijednosti emisija ugljikovog monoksida, oksida izraženih kao NO₂, te dimnog broja

Dimni broj	0
Ugljikov monoksid CO	100 mg m ³ _N
Oksidi dušika izraženi kao NO₂	200 mg m ³ _N

6.5.2. Tehnološki opis i tehničke karakteristike uređaja

Za pripremu tople vode za grijanje prostorija instaliran je toplovodni kotao s tlačnim gorionikom na prirodni plin. Tehničke karakteristike kotla i gorionika prikazane su u tablici 6.8. Kotao je priključen na dimnjak visine 10 m i promjera 45 cm. Priključak kotla na dimnjak izveden je pomoću dimnjače promjera 33 cm.

Tablica 6.8. Tehničke karakteristike uređaja za loženje [32]

	Tehničke karakteristike	Toplovodni kotao	Tlačni gorionik
1.	Proizvođač	„B. I. V.“ Orciano	„Max Weishaupt“ GmbH Schwendi
2.	Tip	-	G3/1-E
3.	Godina proizvodnje	1998.	1998.
4.	Toplinska snaga ložišta	0,45 MW	0,3 – 1,75 MW
5.	Vrsta goriva	-	prirodni plin
6.	Vrsta uređaja prema Uredbi	mali uređaj za loženje koji koristi plinovito gorivo (prirodni plin)	

6.5.3. Opis mjernog mjesta te mjerne metode i primijenjena dokumentacija

Na uređaju koji emitira onečišćujuće tvari u atmosferu izvedena je dimnjača (dimovodni kanal koji povezuje uređaj za loženje i dimnjak) kružnog poprečnog presjeka promjera 33 cm. Mjerna ravnina određena je na ravnom dijelu dimnjače – površina poprečnog dijela dimnjače u mjernoj ravnini iznosi 0,0752 m².

Na dimnjači je izveden mjerni otvor (prema normi HRN EN 15259 za površinu poprečnog presjeka kanala do 0,1 m² mjerenje se provodi u jednoj mjernoj točki u sredini kanala). Mjerenje masene koncentracije onečišćujućih tvari (ugljikov monoksi i oksidi dušika izraženi kao NO₂) te mjerenje koncentracije kisika u otpadnim plinovima i određivanje dimnog broja provodi se prema akreditiranim normama HRN ISO 12039, HRN ISO 10849 i HRN DIN 51402-1.

Prema pravilima za akreditaciju laboratorija za mjerenje emisije iz malih uređaja za loženje HAA-Pr-2/9, mjerenje brzine strujanja otpadnih plinova i određivanje volumnog protoka otpadnih plinova iz malih uređaja za loženje se ne provodi.

Norme za mjerenje masene koncentracije onečišćujućih tvari:

1. HRS CEN/TS 15675:2008 – Kakvoća zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Primjena norme EN ISO/EC 17025:2005 na povremena mjerenja
2. HRN EN 15259:2008 (EN 15259:2007)– Kvaliteta zraka – Mjerenje emisija iz stacionarnih izvora – Zahtjevi za mjerne presjeke mjesta te za mjerni cilj
3. HRN ISO 12039:2012 (ISO 12039:2001) – Određivanje koncentracije ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i kisika (zahtjevi i kalibracija automatskih mjernih sustava)
4. HRN ISO 10849:2008 (ISO 10849:1996) – Određivanje masene koncentracije dušikovih oksida
5. HRN DIN 51402-1:2010 (DIN 51402-1:1986) – Vizualno i fotometrijsko određivanje dimnog broja

Primijenjeni propisi su sljedeći:

1. Zakon o zaštiti okoliša (Narodne novine broj 80/2013, 78/2015, 12/2018 i 118/2018)
2. Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine broj 127/2019)
3. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 87/2017)
4. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 129/2012 i 97/2013)
5. Pravila za akreditaciju laboratorija za mjerenje emisija iz malih uređaja za loženje HAA-Pr-2/9

6.5.4. Mjerni instrumenti i radni uvjeti prilikom mjerenja

„Mjerenje koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnim plinovima provodi se uređajem za automatsko uzorkovanje i analizu s elektrokemijskim senzorima (za mjerenje koncentracije ugljikovog monoksida, oksida dušika i kisika) i senzorom, na principu infracrvene apsorpcije (IR metoda) za mjerenje koncentracije ugljikovog dioksida.“ [32]

Mjerenje atmosferskog tlaka i temperature otpadnih plinova provodi se instrumentom sa sondom za mjerenje temperature i sondom za mjerenje barometarskog tlaka.

1. Elektronički analizator dimnih plinova proizvođača „Testo“ Lenzkirch, tip 350XL s jedinicom za analizu dimnih plinova i kontrolnom jedinicom za obradu, pohranu i prikaz rezultata (350XL-454). U tablici 6.9. prikazane su tehničke karakteristike analizatora dimnih plinova.

Tablica 6.9. Tehničke karakteristike analizatora dimnih plinova [32]

Parametar	Mjerno područje	Točnost	Rezolucija	Vrijeme odaziva
Koncentracija O₂	0 – 25 vol. %	± 0,8 %	0,1 vol. %	20 s
Koncentracija CO	0 – 10000 ppm	± 10 ppm (0 – 99 ppm) ± 5 % (100 – 200 ppm) ± 10 % (2001 – 10000 ppm)	1 ppm	40 s
Koncentracija CO₂ (IR senzor)	0 – 50 vol. %	± 0,3 vol. % + 1 % mp (0 – 25 vol. %)) ± 0,5 vol. % + 1,5 % mp (25 – 50 vol %)	0,01 vol. % (0 – 25) 0,1 vol. % (> 25)	< 10 s
Koncentracija NO	0 – 3000 ppm	± 2 ppm (0 – 39,9 ppm) ± 5 % (40 – 300 ppm)	1 ppm	30 s
Koncentracija NO₂	0 -500 ppm	± 5 ppm (0 – 99,9 ppm) ± 5 % (100 – 500 ppm)	0,1 ppm	40 s

2. Uređaj za određivanje dimnog broja i stupnja zacrnjenja dimnih plinova prema Bacharach metodi

Nakon postizanja stacionarnih uvjeta na uređaju za loženje, oko pet minuta nakon pokretanja gorionika, započinje mjerenje emisija. Mjerenje se provodi tijekom neprekidnog rada u trajanju od petnaest minuta.

Ukupno se provode tri pojedinačna mjerenja u trajanju od pet minuta. Potrošnja prirodnog plina na nazivnog snagi kotla iznosi oko $47 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

7. Analiza rezultata

7.1. Tehnološki ispušni peći za polimerizaciju

Rezultati mjerenja emisija prikazani su u tablici 7.1. Ukupno su provedena tri mjerenja pojedinačnog trajanja deset minuta (ukupno vrijeme mjerenja trideset minuta). Rezultati pojedinačnih mjerenja prikazani su kao prosječne vrijednosti tijekom intervala mjerenja od deset minuta. Masene koncentracije onečišćujućih tvari iskazane su kao normirane (273,15 K i 101,3 kPa) preračunate na otpadni plin za izmjereni volumni udio kisika.

Tablica 7.1. Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina – ispušni peći za polimerizaciju [32]

Emisijske veličine i mjerni parametri	Jedinica	Iznos pojedinačnog mjerenja			Srednja vrijednost
		1.mj.	2.mj.	3.mj.	
Temperatura okolišnog zraka (pogon)	°C	18,1	18,4	18,3	18,3
Temperatura otpadnih plinova (mjerna ravnina)	°C	152,8	168,4	169,2	163,5
Vol. udio vodene pare u otpadnom plinu	vol/%	0,8	0,8	0,8	0,8
Atmosferski tlak	kPa	102,9	102,9	102,9	102,9
Površina presjeka ispusta u mjernoj ravnini	m ²	0,0177	0,0177	0,0177	0,0177
Normirana masena koncentracija za NO ₂	mg·m ⁻³ _N	75,1	72,8	78,7	74,7
Srednja brzina strujanja otpadnog plina	m·s ⁻¹	8,12	8,43	8,28	8,28
Volumni protok otpadnog plina-radni uvjeti	m ³ ·h ⁻¹	517,4	537,2	527,6	527,4
Normirani volumni protok suhog otpadnog plina	m ³ _N	334,3	334,8	320,0	329,7
Maseni protok za NO ₂	kg·h ⁻¹	0,025	0,024	0,025	0,025

7.1.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija

Rezultati mjerenja u odnosu na granične vrijednosti prikazani su u tablicama 7.2. i 7.3. Granične vrijednosti emisije za okside dušika definirane su u članku 21. Uredbe (anorganske tvari u obliku pare ili plina IV. razreda štetnosti – oksidi dušika izraženi su kao NO₂) od 350 mg·m⁻³ (za maseni protok preko 1800 g·h⁻¹). GVE za maseni protok do 1800 g·h⁻¹ nije definirana (srednji izmjereni maseni protok iznosi 25 g·h⁻¹).

U tablici 7.2. prikazani su rezultati mjerenja oksida dušika na ispustu peći za polimerizaciju s obzirom na granične vrijednosti dok tablica 7.3. prikazuje omjer emitiranog i graničnog masenog protoka onečišćujućih tvari u skladu s člancima 8. i 9. Uredbe.

Tablica 7.2. Prikaz rezultata mjerenja oksida dušika na ispustu peći za polimerizaciju u odnosu na granične vrijednosti [32]

Oksidi dušika izraženi kao NO ₂ (mg·m ⁻³ _N)	Izmjerene vrijednosti		Srednja vrijednost	GVE ¹	Napomena
	minimum	maksimum			
Ispust peći za polimerizaciju	70,3	78,7	74,7	350	< GVE

¹GVE vrijednost za maseni protok > 1800 gh⁻¹

Tablica 7.3. „Omjer emitiranog i graničnog masenog protoka onečišćujućih tvari ispusta peći za polimerizaciju“ [32]

Onečišćujuća tvar NO ₂	Emitirani maseni protok - Q _{emitirani} [gh ⁻¹]	Granični maseni protok - Q _{granični} [gh ⁻¹] ¹	Omjer emitiranog i graničnog masenog protoka
Ispust peći za polimerizaciju	24,6	5000	0,005

¹ Vrijednosti graničnih masenih protoka definirane su u članku 9. Uredbe [31]

„Na temelju rezultata mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnog izvora i Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (Narodne novine broj 87/2017) može se zaključiti da tehnološki ispust peći za polimerizaciju, ukupne toplinske snage 76 kWh ne prelazi granične vrijednosti emisija za okside dušika (izražene kao NO₂ prema članku 21. Uredbe. Omjer emitiranog i graničnog masenog protoka onečišćujućih tvari iznosi 0,005 (< 0,1) te je u skladu s člankom 8. Uredbe.“ [32]

7.2. Ispust toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom

Provedena su tri pojedinačna mjerenja u skladu sa zadanim radnim uvjetima čiji su rezultati prikazani u tablici 7.4.

Tablica 7.4. „Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina i mjernih parametara ispusta toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom“ [32]

Emisijske veličine i mjerni parametri *	Jedinica	Iznos pojedinačnog mjerenja			Srednja vrijednost
		1.mj.	2.mj.	3.mj.	
Dimni broj	-	0	0	0	0
Normirana masena koncentracija CO	mg·m ⁻³ _N	2,5	7,0	1,6	3,7
Normirana masena koncentracija NO ₂	mg·m ⁻³ _N	101,1	94,5	99,6	98,4
Volumni udio CO ₂	vol. %	5,34	5,24	5,14	5,24
Volumni udio O ₂	vol. %	12,02	11,88	11,83	11,91
Temperatura okolišnog zraka	°C	18,2	18,4	18,6	18,4
Temperatura dimnih plinova	°C	259,1	260,4	260,7	260,1
Atmosferski tlak	kPa	102,9	102,9	102,9	102,9

*Rezultati mjerenja odnose se na akreditiranu metodu

7.2.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija

Prikaz rezultata mjerenja u odnosu na granične vrijednosti prikazan je u tablici 7.5. GVE vrijednosti definirane su u članku 90., tj. prilogu 7. Uredbe – GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva uz volumni udio kisika 3 %.

Tablica 7.5. Prikaz rezultata mjerenja ispusta toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom u odnosu na granične vrijednosti emisija (GVE) [32]

Emisijske veličine	Izmjerene vrijednosti			GVE	Napomena
	minimum	maksimum	srednja vrijednost		
Dimni broj	0	0	0	0	≤ GVE
Ugljikov monoksid CO (mg·m⁻³_N)	1,6	7,0	3,7	100	< GVE
Oksidi dušika izraženi kao NO₂ (mg m⁻³_N)	94,5	101,1	98,4	200	< GVE

Dimovodni ispušt toplozračnog termogena proizvođača „B. I. V“ Orciano, toplinske snage 0,26 MW, s tlačnim gorionikom proizvođača „Max Weishaupt“ GmbH Schwendi, tip WG30N/1-A na prirodni plin ne prelazi granične vrijednosti emisija za ugljikov (II) oksid (CO), okside dušika izražene kao NO₂ i dimni broj prema članku 90., odnosno prilogu 7. Uredbe.

7.3. Tehnološki ispušni toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom

Rezultati mjerenja emisija prikazani su u tablici 7.6. Ukupno su provedena tri mjerenja pojedinačnog trajanja deset minuta (ukupno vrijeme mjerenja trideset minuta). Rezultati pojedinačnih mjerenja prikazani su u tablici 7.6. kao prosječne vrijednosti tijekom intervala mjerenja od deset minuta. Masene koncentracije onečišćujućih tvari iskazane su kao normirane (273,15 K i 101,3 kPa) preračunate na otpadni plin za izmjereni volumni udio kisika.

Tablica 7.6. „Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina i mjernih parametara – ispušni toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom” [32]

Emisijske veličine i mjerni parametri *	Jedinica	Iznos pojedinačnog mjerenja			Srednja vrijednost
		1.mj.	2.mj.	3.mj.	
Dimni broj	-	0	0	0	0
Normirana masena koncentracija CO	mg·m ⁻³ _N	9,5	13,7	14,4	12,5
Normirana masena koncentracija NO ₂	mg·m ⁻³ _N	170,5	177,5	186,9	178,3
Volumni udio CO ₂	vol. %	6,72	6,72	6,76	6,73
Volumni udio O ₂	vol. %	8,01	7,83	7,77	7,87
Temperatura okolišnog zraka	°C	20,3	19,8	19,9	20,0
Temperatura dimnih plinova	°C	173,8	171,0	170,6	171,8
Atmosferski tlak	kPa	102,9	102,9	102,9	102,9

*Rezultati mjerenja odnose se na akreditiranu metodu

7.3.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija

Prikaz rezultata mjerenja u odnosu na granične vrijednosti prikazan je u tablici 7.7. GVE vrijednosti definirane su u članku 90., tj. prilogu 7. Uredbe – GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva uz volumni udio kisika 3 %.

Tablica 7.7. Prikaz rezultata mjerenja ispusta toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom u odnosu na granične vrijednosti emisija (GVE) [32]

Emisijske veličine	Izmjerene vrijednosti			GVE	Napomena
	minimum	maksimum	srednja vrijednost		
Dimni broj	0	0	0	0	≤ GVE
Ugljikov monoksid CO (mg m⁻³_N)	9,5	14,4	12,5	100	< GVE
Oksidi dušika izraženi kao NO₂ (mg·m⁻³_N)	170,5	186,9	178,3	200	< GVE

Dimovodni ispust toplovodnog kotla proizvođača „STABRA-TERM“ d. o. o. Zagreb, tip ST-800-TV, toplinske snage 0,9 MW, s tlačnim gorionikom proizvođača „Max Weishaupt“ GmbH Schwendi, tip G7/1-D na prirodni plin ne prelazi granične vrijednosti emisija za ugljikov (II) oksid (CO), okside dušika izražene kao NO₂ i dimni broj prema članku 90., odnosno prilogu 7. Uredbe.

7.4. Tehnološki ispušni plinovi termogenih peći za polimerizaciju

Rezultati mjerenja emisija prikazani su u tablici 7.8. Ukupno su provedena tri mjerenja pojedinačnog trajanja deset minuta (ukupno vrijeme mjerenja trideset minuta). Rezultati pojedinačnih mjerenja prikazani su kao prosječne vrijednosti tijekom intervala mjerenja od deset minuta. Masene koncentracije onečišćujućih tvari iskazane su kao normirane (273,15 K i 101,3 kPa) preračunate na otpadni plin za izmjereni volumni udio kisika.

Tablica 7.8. Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina i mjernih parametara – ispušni plinovi termogenih peći za polimerizaciju [32]

Emisijske veličine i mjerni parametri	Jedinica	Iznos pojedinačnog mjerenja			Srednja vrijednost
		1.mj.	2.mj.	3.mj.	
Dimni broj	-	0	0	0	0
Normirana masena koncentracija CO	mg·m ⁻³ _N	31,5	19,8	15,8	22,4
Normirana masena koncentracija NO ₂	mg·m ⁻³ _N	134,8	137,0	142,0	137,9
Volumni udio CO ₂	vol. %	7,93	7,85	7,79	7,86
Volumni udio O ₂	vol. %	7,01	7,14	7,25	7,13
Temperatura okolišnog zraka	°C	20,3	20,7	21,1	20,7
Temperatura dimnih plinova	°C	347,1	345,8	352,1	348,3
Atmosferski tlak	kPa	102,9	102,9	102,9	102,9

7.4.1. Usporedba rezultata s graničnim vrijednostima emisija

Prikaz rezultata mjerenja u odnosu na granične vrijednosti prikazan je u tablici 7.9. GVE vrijednosti definirane su u članku 90., tj. prilogu 7. Uredbe – GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva uz volumni udio kisika 3 %.

Tablica 7.9. Prikaz rezultata mjerenja ispusta toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju u odnosu na granične vrijednosti emisija (GVE) [32]

Emisijske veličine	Izmjerene vrijednosti			GVE	Napomena
	minimum	maksimum	srednja vrijednost		
Dimni broj	0	0	0	0	≤ GVE
Ugljikov monoksid CO (mg·m⁻³_N)	15,8	31,5	22,4	100	< GVE
Oksidi dušika izraženi kao NO₂ (mg·m⁻³_N)	134,8	142,0	137,9	200	< GVE

Dimovodni ispus toplozračnog termogena proizvođača „B. I. V“ Orciano, toplinske snage 0,45 MW, s tlačnim gorionikom proizvođača „Max Weishaupt“ GmbH Schwendi, tip G3/1-E na prirodni plin ne prelazi granične vrijednosti emisija za ugljikov (II) oksid (CO), okside dušika izražene kao NO₂ i dimni broj prema članku 90., odnosno prilogu 7. Uredbe.

8. Zaključak

Zrak, kao osiguravatelj nezamjenjivih plinova za održivi život ekosustava, sastoji se od tvari prirodnog i antropogenog podrijetla. Prisustvo onečišćujućih tvari u zraku čini ga podložnim kontroli koncentracija onečišćivača jer u slučaju prelaska dopuštenih granica dolazi do štetnog utjecaja na život na Zemlji.

Aeropolutanti utječu na ljudsko i životinjsko zdravlje, okoliš, vegetaciju i gospodarstvo, te na atmosferski prijenos zračenja s posljedicama na vidljivost i klimu. Poznavanje koncentracije onečišćujućih tvari u zraku omogućava procjenu i ublažavanje štetnih učinaka na šire ekosustave. Instrumenti za mjerenje razine aeropolutanata temelje se na specifičnim kemijsko-fizikalnim svojstvima pojedine skupine što zahtijeva određeni stupanj osjetljivosti i selektivnosti opreme.

Plastifikacija aluminijske površine sastoji se od nekoliko koraka koji se moraju slijediti kako bi se dobila prevlaka odgovarajuće kvalitete i estetskog izgleda. Postupak započinje u kadama za predobradu metala koje sadrže kemikalije za čišćenje i pasivaciju površine.

Čišćenje se provodi kako bi se uklonile anorganske i organske nečistoće, bez oštećivanja površinskih slojeva. Potrebno je obratiti pažnju na odabir kemikalije, koja mora biti kompatibilna s aluminijem, a preporuča se i čišćenje sa sredstvima koja sadrže fosforu kiselinu (dolazi do nastajanja aluminijskih fosfata, stabilnih soli).

Pri pasivaciji površine aluminijske važno je kontrolirati tlak kisika, pH, temperaturu, površinu metala te od kojih se legirajućih elemenata sastoji. Ukupna debljina oksidnog sloja ovisit će upravo o ovim parametrima.

Nakon predobrade, površina metala je spremna za elektrostatsko nanošenje bojila, tj. praha. Bojila su najčešće na bazi epoksidnih smola, estera i etilena koje, pod utjecajem visoke temperature, polimeriziraju i na taj način stvaraju zaštitnu prevlaku koja je kontinuirana, kvalitetna i izdržljiva. Prahovi se izabiru prema karti RAL-ova pri čemu se odabire željena nijansa, ali i sama površina prevlake koja može biti mat, sjajna, metalik, fina struktura ili pak sa specijalnim efektima.

Elektrostatski nanos bojila se odvija u elektrostatskim komorama za bojanje (strojni postupak) ili se koriste elektrostatski pištolji (ručni postupak). Iako postoje izazovi u oba postupka, postoji određena doza napretka u procesu nanošenja praha za koju su prvenstveno zaslužni proizvođači opreme.

Danas su dostupni pištolji i mlaznice koji stvaraju pozitivno ili negativno nabijene čestice što daje mogućnost kontrole površine prevlake. Ovako pripremljeni obratci transportiraju se u peć gdje će, na temperaturi propisanoj od strane proizvođača bojila, prah polimerizirati i nastat će kontinuirana prevlaka.

Plastifikacija metala je postupak u kojem sudjeluju nepokretni izvori emisija onečišćujućih tvari u zrak. Analizu koncentracije aeropolutanata provodi akreditirani laboratorij.

U ovom radu provjereni su: tehnološki ispušni peći za polimerizaciju na emisiju dušikovih oksida, ispušni toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom, ispušni toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom, te ispušni toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju. Za sve parametre ukupno provedena su tri mjerenja, od čega je svako mjerenje trajalo deset minuta te je izračunata srednja vrijednost.

Provjeren je tehnološki ispušni peći za polimerizaciju na emisiju dušikovih oksida (iznos: 74,7 mg·m⁻³). Prema Uredbi, granične vrijednosti emisija za okside dušika definirane su u članku 21., te za maseni protok reko 1800 g·h⁻¹ (izmjereni maseni protok: 25 g·h⁻¹) iznose 350 mg·m⁻³. Granične vrijednosti emisija (GVE) za maseni protok do 1800 g·h⁻¹ nije definirana. Izračunat je i omjer emitiranog i graničnog masenog protoka koji iznosi 0,005 (prema Uredbi: < 0,1). Svi parametri su ispod graničnih vrijednosti emisija.

Na ispušni toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom provjeren je dimni broj (iznos: 0), ugljikov monoksid (iznos: 3,7 mg·m⁻³_N) te oksidi dušika izraženi kao NO₂ (iznos: 98,4 mg·m⁻³_N). Prema Uredbi, granične vrijednosti emisija iznose, kako slijedi: dimni broj: 0; ugljikov monoksid: 100 mg·m⁻³_N; oksidi dušika izraženi kao NO₂: 200 mg·m⁻³_N. Usporedbom izmjerenih i propisanih graničnih vrijednosti emisija, ispušni toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom zadovoljava zahtjeve Uredbe.

Ispušni toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom provjeren je na emisiju ugljikovog monoksida, dušikovih oksida te je izmjeren dimni broj. Dobiveni su sljedeći rezultati: dimni broj: 0; ugljikov monoksid: 12,5 mg·m⁻³_N; oksidi dušika izraženi kao NO₂: 178,3 mg·m⁻³_N. Prema Uredbi, granične vrijednosti emisija iznose, kako slijedi: dimni broj: 0; ugljikov monoksid: 100 mg·m⁻³_N; oksidi dušika izraženi kao NO₂: 200 mg·m⁻³_N. Usporedbom izmjerenih i propisanih graničnih vrijednosti emisija, ispušni toplovodnog kotla s tlačnim gorionikom zadovoljava zahtjeve Uredbe.

Na ispušni toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju provjeren je dimni broj (iznos: 0), ugljikov monoksid (iznos: 22,4 mg·m⁻³_N) te oksidi dušika izraženi kao NO₂ (iznos: 137,9 mg·m⁻³_N). Prema Uredbi, granične vrijednosti emisija iznose, kako slijedi: dimni broj: 0; ugljikov monoksid: 100 mg·m⁻³_N; oksidi dušika izraženi kao NO₂: 200 mg·m⁻³_N. Usporedbom izmjerenih i propisanih graničnih vrijednosti emisija, ispušni toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju zadovoljava zahtjeve Uredbe.

9. Literatura

1. Mohamed, A.-M. O., Maraqa, M. A., Howari, F. M., & Paleologos, E. K. (2021). Outdoor air pollutants. *Pollution Assessment for Sustainable Practices in Applied Sciences and Engineering*, 491–554. doi:10.1016/b978-0-12-809582-9.00009-8
2. Bloss, William (2019). Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences || Measurement of Air Pollutants. , (2019), doi:10.1016/B978-0-12-40954
3. KING, R.G. (1988). *Surface Treatment and Finishing of Aluminium // Powder Coating of Aluminium.* , (), 92–101. doi:10.1016/B978-0-08-031138-8.50016-1
4. https://www.aluminiumleader.com/about_aluminium/what_is_aluminum/
dostupno: 24.05.2021.
5. Vargel, C. (2020). „*Corrosion of Aluminium (Second Edition)*“, chapter A.2-Physical properties of aluminium, 7-8, doi: [10.1016/B978-0-08-099925-8.00002-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00002-8)
6. D. Jones: „Principles and prevention of corrosion“, Prentice Hall, 1996.
7. P. R. Roberge: „Handbook of corrosion engineering“, McGraw-Hill, New York, 1999.
8. Hughes, John F. (2003). *Encyclopedia of Physical Science and Technology // Electrostatic Powder Coating.*, 379–391. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00219-2
9. <https://www.ralcolor.com/> dostupno: 24.05.2021.
10. <http://www.optimexboje.com/proizvod/ral-7016-pe-mat/> dostupno: 24.05.2021.
11. <https://motec-pulverlacke.de/shop/weitere-sonderlacke/db-703-eisenglimmer-feinstruktur-matt-pulverlack/> dostupno: 24.05.2021.
12. Crapper, G. (2012). *Polymer Science: A Comprehensive Reference // Powder Coatings.* , (), 541–566. doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00279-X
13. Vargel, C. (2020). *Corrosion of Aluminium (Second Edition)*, chapter L.6-Cleaning of aluminium, 783-786, doi: [10.1016/B978-0-08-099925-8.00066-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00066-1)
14. Vargel, C. (2020). „*The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium*“, 91–111. doi:10.1016/b978-0-08-099925-8.00010-7
15. Sun TS, Chen JM, Viswanadham RK, Green AS. Surfaces activities of Mg in Al alloys. *Journal of Vacuum Science and Technology* 1979;16(2):668e71
16. Brouckere De. *Journal of the Institute of Metals* 1945;71:131
17. Brock AJ, Pryor MJ. The kinetics of the oxidation of aluminium and copper alloys in oxygen at high temperature. *Corrosion Science* 1973;13:199e227
18. Smeltzer WW. Oxidation of an aluminium 3% magnesium alloy in the temperature range 200/550, C. „*Journal of the Electrochemical Society*“ 1958;105(2):67e71.

19. Scamans GM, Butler EP. In situ observations of crystalline oxide formation during aluminium and aluminium alloys oxidation. *Metallurgical Transactions A* 1975;6A:2055e63
20. McCafferty E. Introduction to corrosion science. Springer; 2010. p. 210.
21. Evans UR. The passivity of metals. Part I. The isolation of the protective film. *Journal of the Chemical Society* 1927:1020e40.
22. Kaesche H. Pitting corrosion of aluminium and intergranular corrosion of aluminium alloys. In: NACE 3 International Conference Localized Corrosion; 1971. p. 516e25.
23. Hughes, John F. (2003). *Encyclopedia of Physical Science and Technology // Electrostatic Powder Coating.* , (), 379–391. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00219-2
24. [2016-04-23-10.06.021.jpg \(5312×2988\) \(dynamiki.com\)](#) dostupno: 24.05.2021.
25. [electrostatic-powder-coating.jpg \(756×367\) \(ldycdn.com\)](#) dostupno: 24.05.2021.
26. Hughes, J. F. (2003). *Electrostatic Powder Coating. Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 379–391. doi:10.1016/b0-12-227410-5/00219-2
27. [Orange-Peel.jpg \(582×234\) \(imetllc.com\)](#) dostupno: 24.05.2021.
28. [6 Types of Industrial Ovens \(iqsdirectory.com\)](#) dostupno: 24.05.2021.
29. [oven-pic-with-no-tool-bag.jpg \(3600×2700\) \(reliantfinishingsystems.com\)](#) dostupno: 24.05.2021.
30. [Industrial Oven: What is it? Uses, Types & Use, How It Works \(iqsdirectory.com\)](#) dostupno: 24.05.2021.
31. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_08_87_2073.html dostupno: 27.05.2021.
32. Janžek, S., Novak, E., Izvještaj o izvršenom povremenom mjerenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnog izvora, 2021.
33. https://akreditacija.hr/wp-content/uploads/agencija/pravila/HAA_Pr-2-9_Pravila_za_mjerenje_emisija_iz_malih_lo_i_ta_rev_1.pdf dostupno: 29.05.2021.

Popis slika

Slika 2.1. Izvori onečišćivača zraka (aeropolutanti); izvor: Mohamed, A.-M. O., Maraqa, M. A., Howari, F. M., & Paleologos, E. K. (2021). Outdoor air pollutants. *Pollution Assessment for Sustainable Practices in Applied Sciences and Engineering*, 491–554.

Slika 3.1. Simbol aluminija;

izvor: https://www.aluminiumleader.com/about_aluminium/what_is_aluminum/

Slika 4.1. RAL karta s oznakom pojedine nijanse bojila; izvor: <https://www.ralcolor.com/>

Slika 4.2. a) Bojilo u prahu s oznakom strukture – MAT;

izvor: <http://www.optimexboje.com/proizvod/ral-7016-pe-mat/>

Slika 4.2. b) Bojilo u prahu s oznakom strukture – FS (fine structure);

izvor: <https://motec-pulverlacke.de/shop/weitere-sonderlacke/db-703-eisenglimmer-feinstruktur-matt-pulverlack/>

Slika 5.1. Višak oksida metala; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium*, 91–111.

Slika 5.2. Utjecaj tlaka kisika na nastajanje oksidnog sloja pri temperaturi od 500 °C; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium*, 91–111.

Slika 5.3. Oksidacija Al- 3 % Mg legure u temperaturnom rasponu od 200 – 550 °C i tlaku kisika 10⁻² MPa; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium*, 91–111.

Slika 5.4. Utjecaj stanja površine metala na oksidaciju pri 500 °C i tlaku kisika od 10⁴ Pa; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium*, 91–111.

Slika 5.5. Koncentracija magnezija u površinskom sloju Al – 5 % Mg legure nakon 72 sata i 500 °C; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium*, 91–111.

Slika 5.6. Stupanj otapanja aluminijevog oksida, Al₂O₃, u vodenom mediju, kao funkcija pH; izvor: Kaesche H. Pitting corrosion of aluminium and intergranular corrosion of aluminium alloys. In: NACE 3 International Conference Localized Corrosion; 1971. p. 516e25

Slika 5.7. Komora za elektrostatski nanos boje u prahu;

izvor: <2016-04-23-10.06.021.jpg> (5312×2988) (dynamiki.com)

Slika 5.8. Pištolj za elektrostatski nanos bojila u prahu;

izvor: <electrostatic-powder-coating.jpg> (756×367) (ldycdn.com)

Slika 5.9. Shematski prikaz mehanizma elektrostatskog nanošenja praha (*corona charging*); O – čestice praha; \ominus - nabijene čestice praha; \ominus - negativni ioni;

izvor: Hughes, J. F. (2003). *Electrostatic Powder Coating. Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 379–391.

Slika 5.10. Shematski prikaz mehanizma elektrostatskog nanošenja praha (tribo-pištolj); O – čestice praha; \ominus - nabijene čestice praha; izvor: Hughes, J. F. (2003). *Electrostatic Powder Coating. Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 379–391.

Slika 5.11. Shematski prikaz procesa povratne ionizacije u nanešenom sloju čestica praha; izvor: Hughes, J. F. (2003). *Electrostatic Powder Coating. Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 379–391. doi:10.1016/b0-12-227410-5/00219-2

Slika 5.12. Površina metalnog obratka s i bez pojave narančine kore; izvor: [Orange-Peel.jpg \(582×234\) \(imetllc.com\)](#)

Slika 5.13. Uvećani prikaz procesa povratne ionizacije na uzorku prekrivenom česticama praha; izvor: Hughes, J. F. (2003). *Electrostatic Powder Coating. Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 379–391.

Slika 5.14. Utjecaj polariteta pištolja na naboj čestica; izvor: Hughes, J. F. (2003). *Electrostatic Powder Coating. Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 379–391.

Slika 5.15. Peć za polimerizaciju bojila u prahu u industriji plastifikacije metala; izvor: [Industrial Oven: What is it? Uses, Types & Use, How It Works \(iqsdirectory.com\)](#)

Slika 5.16. Shematski prikaz tehnološkog procesa plastifikacije metala

Popis tablica

Tablica 3.1. Fizikalne karakteristike aluminijsa; izvor: Vargel, C. (2020). *Corrosion of Aluminium (Second Edition)*, chapter A.2-Physical properties of aluminium, 7-8

Tablica 5.1. Polimorfi aluminijskog oksida; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium, 91–111*

Tablica 5.2. Svojstva γ – Al_2O_3 ; izvor: Vargel, C. (2020). *The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium, 91–111*

Tablica 6.1. Granične vrijednosti emisija (prema članku 21. Uredbe) [31]

Tablica 6.2. Granične vrijednosti emisija ugljikovog monoksida, oksida izraženih kao NO_2 , te dimnog broja [31]

Tablica 6.3. Tehničke karakteristike termogena peći i tlačnog gorionika [32]

Tablica 6.4 Tehničke karakteristike analizatora dimnih plinova [32]

Tablica 6.5. Granične vrijednosti emisija ugljikovog monoksida, oksida izraženih kao NO_2 , te dimnog broja [31]

Tablica 6.6. Tehničke karakteristike uređaja za loženje [32]

Tablica 6.7. Granične vrijednosti emisija ugljikovog monoksida, oksida izraženih kao NO_2 , te dimnog broja [31]

Tablica 6.8. Tehničke karakteristike uređaja za loženje [32]

Tablica 6.9. Tehničke karakteristike analizatora dimnih plinova [32]

Tablica 7.1. Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina – ispust peći za polimerizaciju [32]

Tablica 7.2. Prikaz rezultata mjerenja oksida dušika na ispustu peći za polimerizaciju u odnosu na granične vrijednosti [32]

Tablica 7.3. Omjer emitiranog i graničnog masenog protoka onečišćujućih tvari ispusta peći za polimerizaciju [32]

Tablica 7.4. Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina i mjernih parametara ispusta toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom [32]

Tablica 7.5. Prikaz rezultata mjerenja ispusta toplozračnog termogena peći za sušenje s tlačnim gorionikom u odnosu na granične vrijednosti emisija (GVE) [32]

Tablica 7.6. Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina i mjernih parametara – ispust toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom [32]

Tablica 7.7. Prikaz rezultata mjerenja ispusta toplovodnog kotla s tlačnim plinskim gorionikom u odnosu na granične vrijednosti emisija (GVE) [32]

Tablica 7.8. Prikaz rezultata mjerenja emisijskih veličina i mjernih parametara – ispust toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju [32]

Tablica 7.9. Prikaz rezultata mjerenja ispusta toplozračnog plinskog termogena peći za polimerizaciju u odnosu na granične vrijednosti emisija (GVE) [32]



Diplomski rad_last ver.docx

1/67 Diplomski rad br. XX/MM/2021 Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija Valentina Siuc, 1413/336D Varaždin, rujan 20
14393 words

29. 08. 2021. 13:58

[Content](#)

6.6% | [Report](#)

Sveučilište
SjeverIZJAVA O AUTORSTVU
I
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, Valentina Siuc (*ime i prezime*) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (*obrisati nepotrebno*) rada pod naslovom Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija (*upisati naslov*) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:

Valentina Siuc (*upisati ime i prezime*)

(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, Valentina Siuc (*ime i prezime*) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (*obrisati nepotrebno*) rada pod naslovom Emisije aeropolutanata u pogonu plastifikacije aluminija (*upisati naslov*) čiji sam autor/ica.

Student/ica:

Valentina Siuc (*upisati ime i prezime*)

(vlastoručni potpis)