

Ispitivanje svojstava reciklirane DE-OX aluminijske legure za dezoksidaciju čelika

Papeš, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:135823>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marija Papeš

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marija Papeš

ISPITIVANJE SVOJSTAVA RECIKLIRANE DE-OX ALUMINIJSKE LEGURE ZA
DEZOKSIDACIJU ČELIKA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

Stručni voditelj: dr.sc. Franjo Kozina, mag.ing.met.

Stručni voditelj: Siniša Lazić, dipl.ing.met.

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić – predsjednica
2. prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac – član
3. prof.dr.sc. Natalija Dolić – član
4. dr.sc. Sandra Brajčinović, mag.ing.met. – zamjenski član

Sisak, rujan 2024.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-03/24-05/04

URBROJ: 2176-78-24-01- 157

Sisak, 17. srpnja 2024.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 20. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 10. redovitoj sjednici u akad. god. 2023./2024. od 17. srpnja 2024. godine (t. 12), a na prijedlog Povjerenstva za nastavno područje djelovanja, donosi sljedeću

ODLUKU

o odobravanju teme, imenovanju mentora, stručnih voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

I.

Studentici sveučilišnog diplomskog studija *Sigurnost, zdravlje na radu i radni okoliš* u izvanrednom statusu **MARIJI PAPEŠ** (0253008732) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Ispitivanje svojstava reciklirane DE-OX aluminijske legure za dezoksidaciju čelika ("Testing the properties of recycled DE-OX aluminum alloy for steel deoxidation") imenuje se **prof. dr. sc. Zdenka Zovko Brodarac**, a za stručne voditelje **dr. sc. Franjo Kozina, mag. ing. met. i Siniša Lazić, dipl. ing.**

II.

Studentici iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednica,
2. prof. dr. sc. Zdenka Zovko Brodarac, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof. dr. sc. Natalija Dolić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica.

Za zamjensku članicu imenuje se dr. sc. Sandra Brajčinović, mag. ing. met., Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

III.

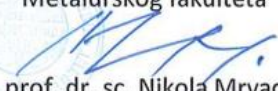
Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

Dostavljeno:

- 1 x Marija Papeš
- 6 x mentorica, stručni voditelji, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Vršitelj dužnosti dekana
Metalurškog fakulteta

prof. dr. sc. Nikola Mrvac

Lazić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: MARIJA
PREZIME: PAPEŠ
JMBAG: 0253008732

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

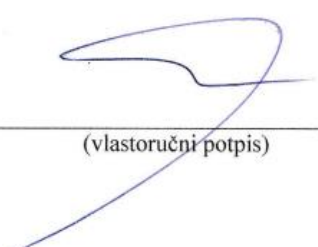
IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski rad pod naslovom:

Ispitivanje svojstava reciklirane DE-OX aluminijske legure za dezoksidaciju čelika

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 25.07.2024.



(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

ZAHVALA

Zahvaljujem se, prije svega, mojoj obitelji, suprugu Vladi, kćeri Lei Lari i sinu Teu Ivanu, kao i mojim roditeljima na podršci i razumijevanju tijekom mog studiranja.

Zahvalila bih se i mentorici prof.dr.sc. Zdenki Zovko Brodarac, stručnom voditelju Siniši Laziću, dipl.ing.met., a posebno stručnom voditelju dr.sc. Franji Kozini, mag.ing.met., na pomoći i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	6
2.1. Recikliranje.....	6
2.2. Recikliranje metalnih materijala.....	7
2.2.1. EU smjernice o sirovinama	8
2.2.2. Studija o kritičnim sirovinama za EU 2023	10
2.2.3. Urbanizacija kao izvor sekundarnih sirovina.....	11
2.2.4. Postupci recikliranja metalnih materijala.....	12
2.2.5. Sigurnosni problemi.....	14
2.2.6. Recikliranje i održivost	14
2.3. Recikliranje aluminija.....	15
2.3.1. Životni ciklus i održivost.....	16
2.3.2. Tehnološka opravdanost recikliranja aluminija	18
2.3.3. Sekundarni aluminij	19
2.4. Tehnologija recikliranja aluminija.....	20
2.4.1. Sastav uložnog materijala.....	21
2.4.2. Prikupljanje sekundarne sirovine aluminija	23
2.4.3. Predobrada sekundarne sirovine aluminija	23
2.4.4. Taljenje.....	25
2.4.5. Lijevanje.....	27
2.5. Primjena aluminija za dezoksidaciju čelika.....	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. Opis postupka pripreme i taljenja u CIAL-u d.o.o.	30
3.1.1. Postrojenje.....	30
3.1.2. Proizvodnja aluminija	32
3.1.3. Certifikati	35
3.2. Kemijski sastav.....	36
3.3. Termodinamički proračun fazne ravnoteže i slijeda skrućivanja primjenom THERMO-CALC programskog paketa.....	37
3.4. Standardna metalografska priprema i analiza uzoraka DE-OX legure.....	38
3.5. Ispitivanje stabilnosti DE-OX legure	40

3.6. Mikrotvrdoća	42
4. REZULTATI I RASPRAVA	43
4.1. Rezultati analize kemijskog sastava	43
4.2. Rezultati termodinamičkog proračuna slijeda skrućivanja.....	44
4.3. Mikrostruktura početnog uzorka DE-OX legure	47
4.4. Procjena stabilnosti DE-OX legure u EXCO otopini	52
4.5. Mikrotvrdoća	56
5. ZAKLJUČAK	57
6. LITERATURA.....	59
7. ŽIVOTOPIS	65

Ispitivanje svojstava reciklirane DE-OX aluminijske legure za dezoksidaciju čelika

SAŽETAK

U ovim diplomskom radu ispitan je reciklirajući potencijal aluminijske legure na primjeru tvrtke CIAL d.o.o. kao jedine ljevaonice aluminijske ambalaže – limenki. Istraživanje je provedeno u svrhu određivanja otpornosti na degradaciju uzorka DE-OX legure koja se u obliku ingota koristi za dezoksidaciju čelika. Uvjeti ubrzane degradacije simulirani su uranjanjem uzoraka u EXCO otopinu u vremenskim intervalima od 5, 24, 48, 72 i 96 sati. Stabilnost legure procijenjena je karakterizacijom kemijskog sastava, mikrostrukture i mikrotvrdoće uzoraka prije i nakon uranjanja. Kemijski sastav uzorka nalazi se unutar granica propisanih deklaracijom proizvođača. Kombinacijom rezultata proračuna ravnotežnog i neravnotežnog slijeda skrućivanja s rezultatima metalografske analize određen je slijed skrućivanja te identificirane intermetalne faze prisutne u metalnoj osnovi primarnog α_{Al} . Rezultati procjene stabilnosti DE-OX legure ukazuju na porast pH vrijednosti otopine te nastanak i porast pukotina s vremenom zadržavanja uz minimalni gubitak mase. Porast vrijednosti pH otopine posljedica je kemijskih reakcija i izmjene iona između ispitivane površine uzorka i EXCO otopine, dok su nastanak pukotina i njihovo interdendritno napredovanje posljedica razlike u potencijalu između metalne osnove i intermetalnih faza. Minimalni gubitak mase ukazuje na nastanak i zadržavanje sloja korozivskih produkata. Približno slične vrijednosti mikrotvrdoće izmjerene uz ispitivanu površinu uzoraka nakon izlaganja ukazuju na stabilnost i zaštitnu ulogu sloja korozivskih produkata.

KLJUČNE RIJEČI: sekundarna aluminijska legura, kemijski sastav, mikrostruktura, elektrokemijska korozija, degradacija

Testing the properties of recycled DE-OX aluminum alloy for steel deoxidation

ABSTRACT

In this work, the recycling potential of aluminum was examined using the example of the company CIAL d.o.o., which is the only aluminum foundry in the Republic of Croatia authorized to recover and remelt metallic aluminum packaging - cans. The study was performed to determine the degradation resistance of a DE-OX alloy used in the form of ingots for steel deoxidation. Accelerated degradation conditions were simulated by immersing the samples in EXCO solution at time intervals of 5, 24, 48, 72 and 96 hours. The stability of the alloy was evaluated by characterizing the chemical composition, microstructure and microhardness of the samples before and after immersion. The chemical composition of the sample is within the limits specified in the manufacturer's declaration. By combining the results of the thermodynamic equilibrium and non-equilibrium calculations with the results of the metallographic analysis, the solidification sequence and the intermetallic phase present in the primary α_{Al} matrix were determined. The results of degradation testing show an increase in the pH value of the EXCO solution as well as the nucleation and propagation of cracks with increasing exposure time. At the same time, a minimal loss of mass was observed during the experiment. The increase in the pH of the solution is the result of chemical reactions and ion exchange between the tested surface of the sample and the EXCO solution, while the formation of cracks and their interdendritic propagation is due to the difference in electrochemical potential between the matrix and the intermetallic phases. Minimal mass loss indicates the formation and retention of a layer of corrosion products. The approximately equal values of microhardness measured along the tested surface of the samples after exposure indicate the stability and protective role of the layer.

KEYWORDS: secondary aluminum alloy, chemical composition, microstructure, electrochemical corrosion, degradation

POPIS SLIKA

Slika 1. Projekcija smanjenja ugljičnog otiska primjenom strategija poboljšanja proizvodnje primarnog aluminijskog [3]	1
Slika 2. Smanjenje emisija ugljičnog dioksida primjenom strategije:	3
Slika 3. Smanjenje emisije ugljičnog dioksida primjenom strategije recikliranja i učinkovite uporabe sekundarnih sirovina [3]	4
Slika 4. Globalne procjene stope recikliranja na kraju životnog vijeka, 2008. [29, 30]	7
Slika 5. Inovativni načini uporabe i recikliranja metala [32]	8
Slika 6. Procjena Europske komisije za kritičnim sirovinama [35]	11
Slika 7. Postupci recikliranja [38]	13
Slika 8. Recikliranje aluminijskih legura: a) Primjena tehnoloških rješenja na održavanje kvalitete aluminijskih legura pri višestrukome recikliranju, b) Prikaz recikliranja u otvorenoj i zatvorenoj petlji [44]	17
Slika 9. Koncept recikliranja aluminijskih limenki u zatvorenoj petlji [52]	22
Slika 10. Sekundarni aluminij nakon predobrade i sabijanja u obliku: a) bale aluminijskog [60], b) briketa aluminijskog [62]	24
Slika 11. Shematski prikaz eksperimentalnog postava	29
Slika 12. Postrojenje za taljenje aluminijskog otpada u tvrtki CIAL d.o.o.:	31
Slika 13. Priprema sirovine:	32
Slika 14. Postupak uzorkovanja: a) uzimanje uzorka taline iz lijevačkog kanala, b) lijevanje u trajni kalup za ispitivanje kemijskog sastava, c) skrućivanje u trajnom kalupu, d) uzorak za ispitivanje kemijskog sastava	33
Slika 15. Taljenje sirovine: a) punjenje kolica za šaržiranje, b) ulaganje sirovine u peć za taljenje, c) peć za taljenje, d) prelijevanje u peć za legiranje	33
Slika 16. Dijagram toka procesa taljenja u tvrtki CIAL d.o.o.	34
Slika 17. Spektrometrijsko određivanje kemijskog sastava:	36
Slika 18. Četiri osnovna koraka CALPHAD metodologije [74]	37
Slika 19. Uređaji za standardnu metalografsku pripremu:	38
Slika 20. Mjerenje fizikalnih svojstava uzoraka i otopina nakon izlaganja:	40
Slika 21. Postupak ispitivanja elektrokemijske korozije:	41
Slika 22. Mjerenje mikrotvrdoće na uzorcima nakon izlaganja:	42
Slika 23. Ravnotežni fazni dijagram za DE-OX leguru	44
Slika 24. Scheilov dijagram skrućivanja DE-OX legure	45
Slika 25. Makrostruktura uzorka DE-OX legure u nagriženom stanju pri povećanju od 18 X: a) zona zamrznutih kristala, b) zona stubičastih kristala, c) zona istoosnih kristala	47

Slika 26. Mikrostruktura uzorka DE-OX legure u početnom stanju:.....	51
Slika 27. Ovisnost gubitka mase o pH vrijednosti	52
Slika 28. Makrostruktura površine uzoraka nakon izlaganja EXCO otopini.....	53
Slika 29. Poprečni presjek uzoraka nakon izlaganja EXCO otopini.....	54
Slika 30. Ovisnost dubine pukotina o vremenu zadržavanja	55

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav DE-OX aluminijskih legura za dezoksidaciju čelika.....	37
Tablica 2. Kemijski sastav DE-OX legure i drugih komercijalno dostupnih aluminijskih legura za dezoksidaciju čelika [76, 77]	45
Tablica 3. Prikaz reakcija ravnotežnog slijeda skrućivanja DE-OX legure s pripadajućim identificiranim intermetalnim fazama	46
Tablica 4. Reakcije neravnotežnog slijeda skrućivanja.....	48
Tablica 5. Rezultati procjene stabilnosti DE-OX legure u EXCO otopini.....	52
Tablica 6. Ovisnost dubine pukotina o vremenu zadržavanja	55
Tablica 7. Ovisnost mikrotvrdoće o vremenu zadržavanja uzoraka	56

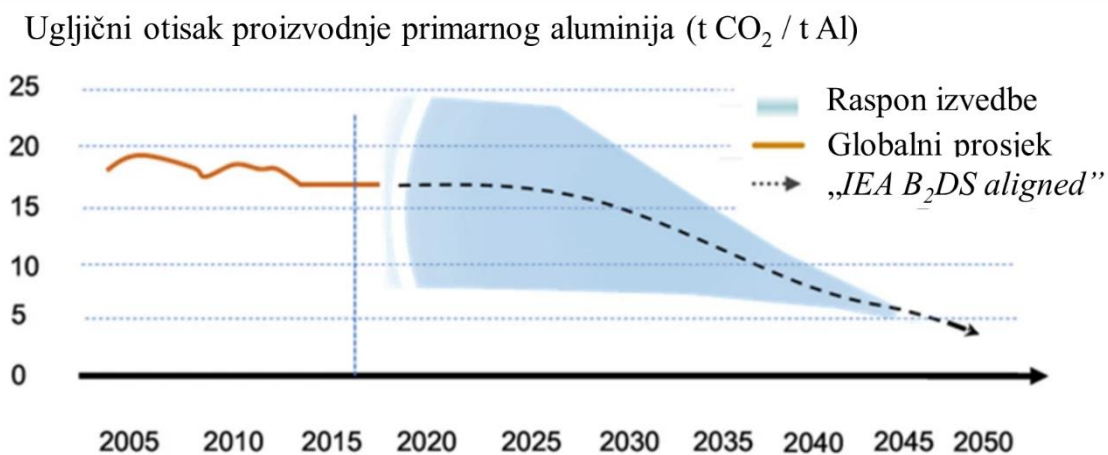
POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

GHG	Staklenički plinovi (<i>eng. greenhouse gases</i>)
IEA	Međunarodna agencija za energiju (<i>eng. International Energy Agency</i>)
BAU	Uobičajen način poslovanja (<i>eng. Buissiness as usual</i>)
IAI	Međunarodni institut za aluminij (<i>eng. International Aluminium Institute</i>)
B ₂ DS	Scenarij IEA smanjenja ukupnih antropogenih emisija CO ₂ iznad 2,0 °C (<i>eng. Decarbonisation dataset in line with the International Energy Agency's Beyond 2 Degrees findings</i>)
SDS	Scenarij IEA održivog razvoja ukupnih antropogenih emisija CO ₂ (<i>eng. Sustainable Development Scenario</i>)
UNFCCC	Konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime (<i>eng. United Nations Framework Convention on Climate Change</i>)
CO ₂ e	CO ₂ ekvivalent
ISRI	Institut za recikliranje otpada (<i>eng. Institute of Scrap Recycling Industries</i>)
BAT	Najbolje raspoložive tehnike (<i>eng. best available techniques</i>)
„Dow-cycling“	metoda kontrole kemijskog sastava sekundarnih sirovina
ISO	Međunarodna organizacija za standardizaciju (<i>eng. International Organization for Standardization</i>)
LECO GDS 900	Spektrometar s tinjajućim izbojem (<i>eng. Glow discharge spectrometry</i>)
CALPHAD	Metodologija koja omogućuje predviđanje svojstava višekomponentnih sustava materijala i legura koje odgovaraju stvarnim materijalima (<i>eng. CALculation of PHase Diagrams</i>)
EXCO	Metoda testiranja otpornosti utjecaja okoliša na koroziju aluminijskih legura
ASTM G34-01(2018)E1	Standard u skladu s kojim se provodi elektrokemijska korozija (<i>eng. Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminum alloys</i>)
EN 10204	Metalni proizvodi - Vrste dokumenata o ispitivanju, europski standard koji potvrđuje kvalitetu proizvoda
TCAL8	Termodinamička baza za aluminij u Thermo Calc programskom paketu
A186	Komercijalna legura aluminija koja se koristi za dezoksidaciju čelika
A191	A191 – komercijalna legura aluminija koja se koristi za dezoksidaciju čelika
A197	A197 – komercijalna legura aluminija koja se koristi za dezoksidaciju čelika ISO 14040 - „Upravljanje okolišem – procjena životnog ciklusa –

načela i okvir“ predstavlja standarde za navedeno područje koje je donijela Međunarodna organizacija za standardizaciju

1. UVOD

Recikliranje aluminija kritičan je proces u kružnom gospodarstvu kojim se značajno smanjuju potrebe za proizvodnjom primarnog aluminija Hall-Héroultov procesom [1]. Iako se zbog svoje niske gustoće aluminij smatra oglednim primjerom zelenih tehnologija, proizvodni proces primarnog aluminija daleko je od toga. Tehnologija elektrolitičkog dobivanja primarnog aluminija starija je od 100 godina. Bez obzira na izostanak značajnijih promjena u proizvodnom procesu, proizvodnja je porasla više od 100 puta u posljednjih 50 godina. Procesom proizvodnje glinice, kao ulazne sirovine za elektrolitičko dobivanje aluminija, nastaje i u okoliš se odlaže preko 150 milijuna tona ostataka od prerade boksita godišnje. Ako se u procesu elektrolize koristi električna energija proizvedena u hidroelektranama, potrošnja ugljičnih anoda i katoda glavni je izvor stakleničkih plinova (*eng. greenhouse gases, GHG*). Kada se za elektrolizu koristi električna energija dobivena izgaranjem fosilnih goriva, emisije stakleničkih plinova znatno su više. Proizvođači aluminija diljem svijeta emitiraju oko 1000 milijuna tona ugljikovog dioksida (CO_2) [2]. Stoga ne iznenađuje što su energetska učinkovitost i zaštita okoliša među najvećim prioritetima ove industrije. Slikom 1 prikazane su tendencije smanjenja emisije stakleničkih plinova za razdoblje do 2050. godine [3, 4].



Slika 1. Projekcija smanjenja ugljičnog otiska primjenom strategija poboljšanja proizvodnje primarnog aluminija [3]

Međunarodna agencija za energiju (*eng. International Energy Agency, IEA*) prepoznala je važnost primjene aluminija i aluminijских legura u postizanju dekarboniziranog svijeta. Zahvaljujući tome metalurgija aluminija dobila je dozvolu za emisije ugljika iznad nule do 2050. godine (*eng. Business as usual, BAU*). Usporedbe radi, postizanje neto nule emisija na svjetskoj razini očekuje se u drugoj polovici 21. stoljeća. U tu svrhu IEA objavila je dva scenarija za smanjenje globalnog zagrijavanja za manje od $2,0\text{ }^\circ\text{C}$:

1. Scenarij iznad $2,0\text{ }^\circ\text{C}$ (*eng. Beyond 2 Degrees findings, B2DS*) [5],
2. Scenarij održivog razvoja (*eng. Sustainable Development Scenario, SDS*) [6].

Prema B2DS scenariju, IEA predviđa smanjenje ukupnih antropogenih emisija CO_2 s $34,3\text{ Gt CO}_2$ (2014.) na $4,8\text{ Gt CO}_2$ do 2050. godine, dok SDS u istim vremenskim okvirima zahtijeva smanjenje s $35,7\text{ Gt}$ (2019.) na $9,4\text{ Gt CO}_2$ (2050.). Međunarodni institut za aluminij (*eng.*

International Aluminium Institute, IAI) potaknuo je tvrtke članice na poslovanje u okviru B2DS scenarija te u tu svrhu predstavio Inicijativu aluminijske industrije za smanjenje emisija stakleničkih plinova (eng. *Aluminium Industry Greenhouse Gas Initiative*). Prema navedenoj Inicijativi aluminijska industrija posvetit će se smanjenju emisija stakleničkih plinova u skladu s globalnim znanstvenim ciljevima i nacionalnim politikama. Buduća poslovanja, djelatnosti i ulaganja odvijat će se na razini tvrtke/proizvodnje u skladu s lokalno dostupnim opcijama, prirodnim bogatstvima i vladinim politikama, kao i načelu "zajedničkih, ali diferenciranih odgovornosti" navedenih u Konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (eng. *United Nations Framework Convention on Climate Change*, UNFCCC). Članice IAI-a pozvane su javno pokazati svoju predanost sljedećim aktivnostima [7]:

1. do 31. prosinca 2024. odrediti dugoročni cilj smanjenja emisija stakleničkih plinova – poželjno dostizanje neto nule do 2050. godine te izraditi plan za postizanje tog cilja,
2. identificirati privremenu prekretnicu u smanjenju emisija stakleničkih plinova – idealno do 2030. godine – kako bi se osiguralo praćenje ranog napretka,
3. godišnje objavljujati izvješća o napretku, uključujući sve pogone i apsolutne emisije Ciljevi 1 i 2 – te poželjno i Cilj 3 – koristeći IAI Metodologiju za izračun ugljičnog otiska [8].

Trenutno su prepoznata tri šira područja razvoja tvrtki uz smanjenje emisija stakleničkih plinova. Svako od tih područja zahtjeva primjenu inovacija u proizvodnim postupcima, izmjenu u politici tvrtke te dugoročnom financijskom planu:

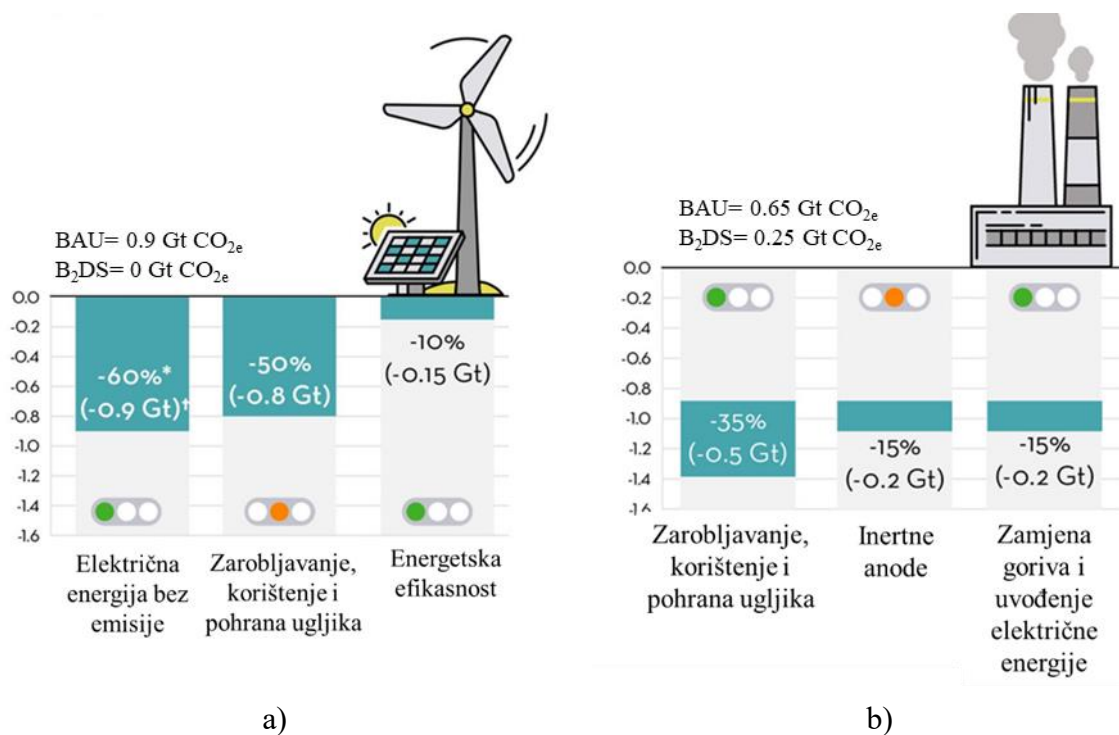
1. dekarbonizacija električne energije (slika 2 a),
2. izravno smanjenje emisija (slika 2 b),
3. recikliranje i učinkovita uporaba sekundarnih sirovina (slika 3).

Ovisno o svom položaju unutar proizvodnog lanca, procesima kojima se trenutno koriste i budućoj dostupnosti energetske i materijalne resursa, različiti korporativni akteri će različitom brzinom razvijati različite strategije prilagodbe.

Strategija dekarbonizacije indirektnim poboljšanjem temelji se na smanjenju neizravnih emisija povećanjem udjela obnovljivih izvora električne energije. Iako globalno opada broj hidroelektrana, broj solarnih i vjetroelektrana značajno se povećava [9, 10]. Pored obnovljivih izvora energije i nuklearna energija se može smatrati potencijalnim izvorom energije koji je poznat po svojoj pouzdanosti i niskim emisijama. Međutim, skladištenje nuklearnog otpada, kao i potencijalne katastrofe izazivaju predrasude i veliku zabrinutost [11, 12].

Druga strategija je smanjenje izravnih emisija iz procesa. U tom kontekstu, povećanje energetske učinkovitosti procesa taljenja od velike je važnosti. Zahvaljujući primjeni računalno potpomognutih metoda i numeričkih simulacija, tijekom posljednjih desetljeća postignuti su značajni napreci boljim i učinkovitijim dizajnom elektrolitičkih ćelija [13]. Osim poboljšanja procesnih parametara, pronalaze se i načini primjene ugljika na bazi biomase za izradu i oblikovanje anoda. Na taj način bi se izbjegla primjena petrokemijskog koksa i katrana.

Tehnologija inertne anode, koja je trenutno u fazi komercijalizacije, predstavlja još jedan veliki tehnološki napredak [14].



Slika 2. Smanjenje emisija ugljičnog dioksida primjenom strategije:
a) indirektnog poboljšanja, b) direktnog poboljšanja [3]

Napredne metode karakterizacije i praćenja proizvodnog procesa omogućile su bolje razumijevanje svojstava materijala i procesnih parametara. Kao rezultat, potrošnja energije smanjena je s 50,0 kWh na gotovo 11,0 kWh po toni aluminija. Ekvivalent emisije CO₂ također je značajno smanjen na oko 16,0 tona CO₂ po toni proizvedenog aluminija. Ekvivalent CO₂ (CO_{2e}) je mjerna jedinica koja se koristi za usporedbu emisija različitih proizvođača koji pridonose efektu globalnog zatopljenja a dobiva se preračunavanjem ukupne količine emitiranih plinova koji pridonose efektu staklenika u ekvivalentnu vrijednost CO₂ [3, 4].

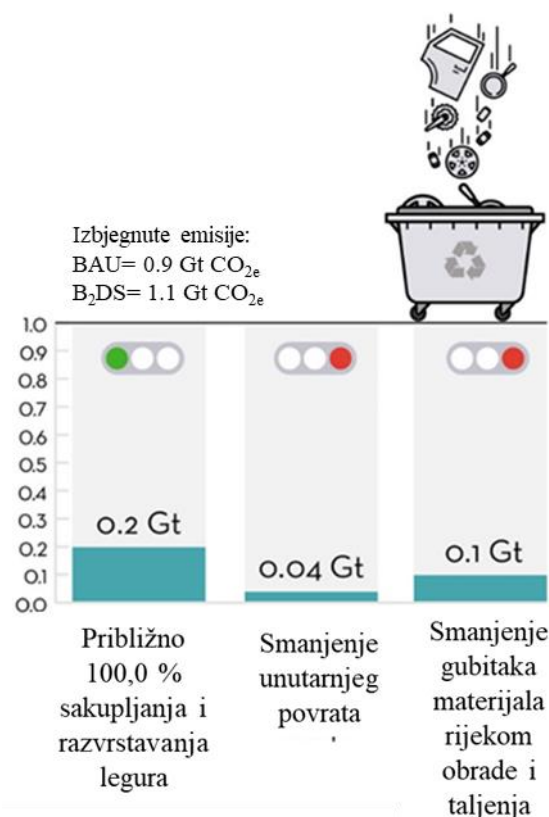
Osim niske gustoće, beskonačna mogućnost recikliranja uz zadržavanje povoljnih funkcionalnih svojstava, aluminij i aluminijske legure čini ključnim materijalom u održivom i kružnom gospodarstvu [15, 16]. Trenutne stope recikliranja aluminija na kraju životnog vijeka proizvoda (post-potrošačko recikliranje) u njegovim najvećim tržišnim segmentima (transport, graditeljstvo i konstrukcija) su iznad 90,0 %. Međutim, primjena aluminija u transportnoj i građevinskoj industriji ima dug vijek trajanja pa je dostupnost sekundarnih sirovina ograničena koliko životnim ciklusom proizvoda, toliko i stopama recikliranja.

S obzirom na navedeno, tri četvrtine od 1,4 milijarde tona proizvedenog aluminija još su uvijek u primjeni te dostupne za sakupljanje i reciklažu/ponovnu upotrebu u budućnosti. Aluminij u ambalažnim primjenama ima mnogo kraći životni vijek i različite stope sakupljanja i recikliranja, ovisno o primjeni, lokalnom tržištu, kulturi potrošača i političkoj klimi. Aluminijski „otpad“ koji se prikupi na kraju životnog vijeka proizvoda također je različite kvalitete, ovisno o učinkovitosti razvrstavanja sekundarnih sirovina. Slabije sortirane

sekundarne sirovine, iako kratkoročno pronalaze primjenu, imat će manji značaj pri proizvodnji legura s visokim sigurnosno-kritičnim zahtjevima i funkcionalnošću [17]. Kako bi se očuvao reciklirajući potencijal sekundarne sirovine aluminija, odgovornost je proizvođača i potrošača da osiguraju vraćanje materijala u sustav na kraju životnog vijeka. Odgovornost je također i na inženjerima da dizajniraju i konstruiraju konačni proizvod iz kojeg se aluminijski dijelovi mogu lako i učinkovito odvojiti, sakupiti i razvrstati u svrhu očuvanja vrijednosti metala i legura [18, 19, 20].

Današnjom reciklažom smanjena je potreba za gotovo 20 milijuna tona primarnog aluminija i smanjen ekvivalent CO₂ za oko 300 milijuna tona. Pritom su zabilježeni gubitci od oko 3,0 % materijala tijekom obrade i svega 6,0 % nakon taljenja (slika 3). Brojčano to znači da se oko 7,0 milijuna tona aluminija godišnje ne reciklira zbog gubitaka prilikom sakupljanja i obrade. Ako se zadrže trenutne stope recikliranja ta će brojka porasti na 17,0 milijuna tona po godini do 2050. godine. Svi navedeni gubitci moraju se nadomjestiti primarnim aluminijem.

Za razliku od građevinske i transportne industrije gdje su stope recikliranja oko 90,0 %, recikliranje aluminijskih limenki i ambalaža značajno ovisi o regiji. Godine 2018. 1,2 milijuna tona iskorištenih limenki za piće i druge krute ambalaže na kraju životnog vijeka nije prikupljeno. U odnosu na to, sekundarne sirovine koje nastaju u raznim proizvodnim procesima imaju vrlo visoku stopu prikupljanja. Povratni materijal obično je čist, dobro razvrstan te pod nadzorom proizvođača koji razumiju njegovu vrijednost i kod kojih gubitak materijala utječe na profitabilnost [3, 4].



Slika 3. Smanjenje emisije ugljičnog dioksida primjenom strategije recikliranja i učinkovite uporabe sekundarnih sirovina [3]

Pored ekoloških, energetskih i ekonomskih aspekata [21], recikliranje aluminijske legure pozitivno utječe i na društvo stvaranjem radnih mjesta, edukacijom i podizanjem svijesti o održivosti, smanjenjem otpada i unaprjeđenjem kvalitete života u zajednicama. Proces recikliranja zahtijeva radnu snagu za prikupljanje, sortiranje, preradu i transport materijala. Prema podacima Instituta za recikliranje otpada (*eng. Institute of Scrap Recycling Industries, ISRI*), industrija recikliranja u Sjedinjenim Američkim Državama podržava preko 100.000 radnih mjesta. Ova radna mjesta često se nalaze u lokalnim zajednicama, čime se doprinosi lokalnoj ekonomiji i smanjuje nezaposlenost [22]. Recikliranje aluminijske legure pomaže u povećanju svijesti o važnosti održivog razvoja i odgovornog upravljanja resursima. Kroz edukativne kampanje i programe recikliranja, zajednice postaju svjesnije ekoloških problema i važnosti recikliranja. Takav poduhvat ima dugoročne pozitivne učinke jer potiče odgovorno ponašanje prema okolišu i održive prakse u svakodnevnom životu [23]. Recikliranje aluminijske legure pomaže u smanjenju količine otpada koji završava na odlagalištima. Manje otpada na odlagalištima smanjuje potrebu za novim odlagališnim prostorima, što može biti posebno važno u urbanim područjima gdje je prostor ograničen. Smanjenje otpada također smanjuje rizik od zagađenja tla i vode, što doprinosi zdravijem okolišu. Također, zajednice koje aktivno sudjeluju u recikliranju često razvijaju snažniji osjećaj zajedništva i ponosa zbog doprinosa očuvanju okoliša. Uz stvaranje radnih mjesta, recikliranje aluminijske legure može donijeti i druge ekonomske koristi lokalnim zajednicama. Reciklažni centri i prateće industrije mogu generirati značajne prihode, koji se mogu reinvestirati u lokalnu infrastrukturu, obrazovanje i socijalne programe. Recikliranje aluminijske legure potiče inovacije i razvoj novih tehnologija za učinkovitije prikupljanje i obradu materijala. Ove inovacije mogu potaknuti razvoj novih industrija i poslovnih prilika, što dodatno doprinosi ekonomskom i društvenom razvoju [24]. Tehnološki napredak u reciklažnoj industriji također može poboljšati sigurnosne standarde i radne uvjete za radnike. Stoga nije teško zaključiti kako recikliranje aluminijske legure ne samo da doprinosi očuvanju okoliša, već ima i značajan utjecaj na društveno-ekonomski razvoj i dobrobit zajednica [25].

U ovom diplomskom radu razmotrit će se reciklirajući potencijal aluminijske legure na primjeru tvrtke CIAL d.o.o. kao jedine ljevaonice aluminijske legure na području Republike Hrvatske ovlaštene za oporabu metalne aluminijske ambalaže – limenki. Istraživanje je provedeno u svrhu određivanja otpornosti na degradaciju uzoraka DE-OX legure koja se u obliku ingota koristi za dezoksidaciju čelika. Uvjeti ubrzane degradacije simulirani su elektrokemijski uranjanjem uzoraka u EXCO otopinu [26] u trajanju od 5, 24, 48, 72 i 96 sati. Stupanj degradacije uzoraka procijenjen je određivanjem razlike u masi uzoraka prije i nakon izlaganja korozivnom okolišu. Primjenom metalografske analize, primarno svjetlosne i konfokalne laserske mikroskopije na izloženoj površini te na poprečnom presjeku utvrđen je mehanizam degradacije. Usporedbom vrijednosti mikrotvrdoće izmjerene uz izloženu površinu te bliže središtu poprečnog presjeka procijenjena je stabilnost površine uzoraka nakon izlaganja. Ovakvim tipom karakterizacije materijala predviđet će se ponašanje DE-OX legure izložene industrijskim uvjetima.

2. TEORIJSKI DIO

Recikliranje predstavlja ključnu komponentu održivog razvoja smanjenjem količine otpada, očuvanjem prirodnih resursa i smanjenjem emisije štetnih plinova. Posebno značajnu ulogu ima recikliranje metalnih materijala, među kojima se ističe aluminij. Aluminij, zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima poput male mase, otpornosti na koroziju i visokim reciklirajućim potencijalom zauzima važno mjesto u industriji i svakodnevnom životu. Opravdanost recikliranja aluminijske nije samo ekološka, već i ekonomska. Tehnologija recikliranja aluminijske kontinuirano se razvija, omogućavajući primjenu sve učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih metoda koje doprinose održivosti i smanjenju negativnog utjecaja na okoliš.

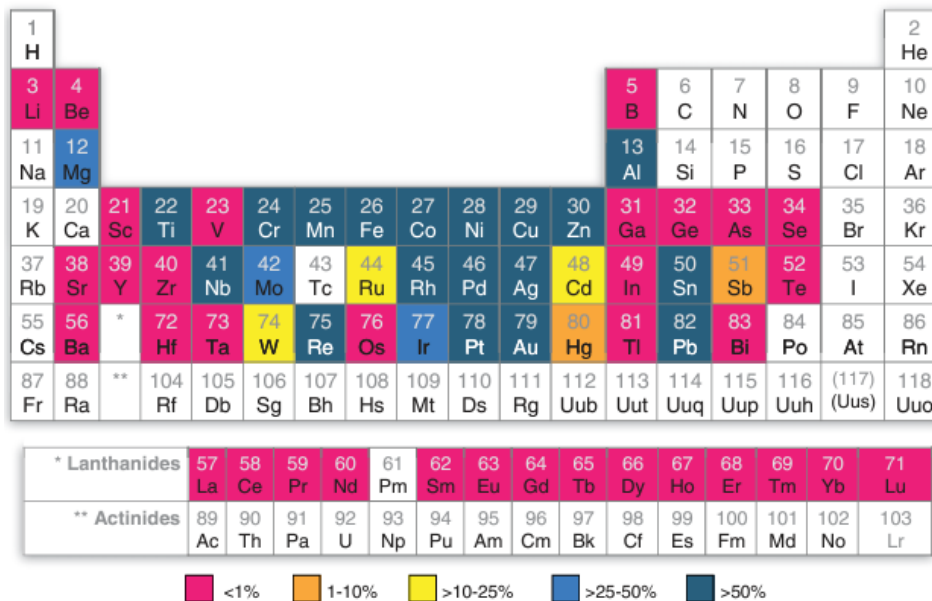
2.1. Recikliranje

Recikliranje predstavlja proces kojim se obrađuju otpadni i već korišteni materijali i proizvodi u svrhu dobivanja novih sirovina koje se mogu ponovno upotrebljavati i iskorištavati. Ovaj proces se koristi u cilju zaštite okoliša, smanjivanja količine otpada te očuvanja prirodnih izvora. Recikliranjem se na društveno prihvatljive načine količina otpada optimira, bilo da se radi o otpadu iz kućanstava ili industrije [27].

Bez recikliranja sekundarna sirovina odlagala bi se kao otpad, a na ovaj način se prikuplja, prerađuje i pretvara u ponovno iskoristive proizvode, korisne za zajednicu i okoliš. Recikliranje predstavlja kontinuirani proces odvajanja i uporabe pojedinih materijala od mješavine otpada poput metalnih materijala, plastike, stakla, keramike i papira. Cilj recikliranja je smanjiti ovisnost o potrošnji energije i sirovina te smanjiti emisije stakleničkih plinova u odnosu na primarnu proizvodnju, koja se bazira na potrošnji prirodnih sirovina. Uslijed globalizacije povećava se količina otpada, a samim time i potreba za razvijanjem ekološki prihvatljivijih i ekonomičnijih postupaka recikliranja [28].

Na slici 4 prikazane su globalne procjene stope recikliranja pojedinih metala iz sekundarnih sirovina. Vidljivo je kako mogućnost recikliranja nije maksimalno iskorištena pa je najveći broj elemenata čija je stopa recikliranja ispod 1,0 %. Isto tako, nije zanemariv broj elemenata čija je stopa recikliranja u rasponu od 25,0 - 50,0 %. Čimbenici koji utječu na učinkovitost recikliranja su obujam proizvodnje i potrošnje metalnog materijala i njegova ekonomska vrijednost. Metali koji se obično koriste u velikim količinama predstavljaju najveći udio trenutno recikliranih metala. Materijali koji se pojavljuju u relativno čistom obliku i jednostavni su za pretaljivanje, uključuju željezo, aluminij, bakar, cink, olovo i nikal. Njihove stope recikliranja na kraju životnog vijeka su iznad 50,0 %, a životni ciklus proizvoda je vrlo često preko nekoliko desetljeća. Infrastrukture za recikliranje su dobro uspostavljene. Na drugom kraju spektra nalaze se metali koji se koriste u malim količinama. "Specijalni" metali se koriste za poboljšanje performansi u modernim visokotehnološkim proizvodima, kao što su mlazni motori, solarne ćelije i potrošačka elektronika. U takvim primjenama, miješanje materijala je opsežno, tehnologija razdvajanja je izazovna, dok je ekonomičnost često nepovoljna zbog malih količina. Trend korištenja specijalnih metala je u porastu, a s obzirom na kratki vijek trajanja mnogih visokotehnoloških proizvoda, gubici na kraju životnog vijeka također će se naglo povećati, osim

ako se ne pronađu bolja rješenja uporabe. Većina materijala prikazanih rozom bojom na slici 4 spada u skupinu specijalnih metala. Napretkom tehnologije dolazi do saznanja o novim načinima iskoristivosti svakog stabilnog elementa iz periodnog sustava u skladu s njegovim fizičkim i kemijskim svojstvima. Važno je za napomenuti kako sirovina ne gubi na kvaliteti ako potiče iz sekundarnih izvora. Kod metalnih sirovina životni ciklus je dug i po nekoliko desetljeća, a sve je veća potražnja jer se zbog dugotrajnosti kontinuirano pronalaze nova područja primjene [29].



Slika 4. Globalne procjene stope recikliranja na kraju životnog vijeka, 2008. [29, 30]











2.2. Recikliranje metalnih materijala

Recikliranje općenito, a posebno recikliranje metala predstavlja budućnost održavanja povoljnog stanja u gospodarstvu. Iscrpljivanje resursa i briga za okoliš povećavaju primarne troškove proizvodnje, čime se naglašava važnost recikliranja u zadovoljavanju potreba društva za materijalima. Veliki dio sekundarne proizvodnje metala temelji se na recikliranju otpada, čija je dostupnost ograničena, što predstavlja veći problem od cijene metala ili troškova recikliranja. Primjena novih tehnologija utjecala je na smanjenje troškova nabave sekundarnih sirovina te smanjila potrošnju prirodnih resursa, ali je isto tako i uzrokovala pad stvarnih cijena metala. Kroz posljednja desetljeća vidljivo je kako se taj pad cijena nastavlja usprkos vladinim politikama za smanjenje utjecaja industrijskih postrojenja na okoliš. Ovaj povoljan trend možda se neće nastaviti zauvijek. Postoji naznaka kako će sekundarni proizvođači morati uvoditi i primjenjivati nove tehnologije u svrhu smanjenja troškova jednako brzo ili čak i brže od primarnih proizvođača u cilju proširenja svog budućeg udjela u ukupnoj proizvodnji metala [31].

Budućnost recikliranja metala je svijetla prema mišljenju ekologa i znanstvenika. Prisutna je konkurentnost u odnosu na primarnu proizvodnju. Obzirom na udaljenost rudarskih tvrtki te zahtjeve na eksploataciju mineralnih sirovina troškovi u tom području rastu. Na taj način recikliranje postaje konkurentnije, a protekom vremena sekundarna proizvodnja metala dobiva

na važnosti u skladu sa zadovoljavanjem potreba društva. Osim ulaganja u sekundarnu proizvodnju, isplativost ovisi i o vrsti materijala, odnosno je li isti proizveden iz vlastitog povrata ili je proizveden iz sekundarnih sirovina sastavljenih od proizvoda koji su došli do kraja životnog ciklusa [31].

Slika 5 prikazuje već postojeće načine efikasnije upotrebe resursa, inovativne načine recikliranja te ponovne upotrebe već postojećih proizvoda.

INDUSTRIJSKI OTPAD	TRANSPORTNA INDUSTRIJA	GRAĐEVINA	
			
			
Tvrtka Abbey Steel je u 30 godina kupila, preradila i prodala 10 000 tona otpada iz automobilske industrija	Catepillar skuplja oko 63 000 tona iskorištenih motora i komponenti vozila te čak 65,0 % vraća na tržište kao prerađeni materijal	Tvrtka ReRail obrađuje već postojeće tračnice dodatkom površinskog sloja tvrdog čelika čime se smanjuje trošenje	Pri konstrukciji krova olimpijskog stadiona u Londonu 2012. iskorišteno je 2500 tona čelika koji je prvotno bio namijenjen za cjevovode, ali neiskorišten
			
Obradom odvajanjem čestica generiraju se velike količine aluminija. Recikliranjem u čvrstom stanju trošilo bi se manje od 10,0 % energije u odnosu na pretaljivanje	18 milijuna kontejnera standardiziranih prema ISO standard bi se moglo kontinuirano ponovno upotrebljavati	Nakon ultrazvučnog ispitivanja pojedini dijelovi tračnica se režu te koriste kao sekundarne tračnice	BP's North West Hutton platforma je rastavljena u tvrtki Able UK. Od 20 000 tona čak 5 400 tona čelika je ponovno upotrijebljeno

Slika 5. Inovativni načini uporabe i recikliranja metala [32]

2.2.1. EU smjernice o sirovinama

Cilj smjernica Europske unije o sirovinama je ujednačavanje stajališta među zemljama članicama u odnosu na razumijevanje načela održivosti kod eksploatacije i prerade sirovina.

2.2.1.1. Socijalna načela

Socijalna načela odnose se na ljudska prava, suradnju s interesnim zajednicama, zapošljavanje te sigurnost i zdravlje. Prilikom održive ekstrakcije i prerade sirovina brine se o ljudskim pravima u odnosu na kulturu, običaje i vrijednosti. Na poslodavcima je teret poboljšanja sigurnosti i zdravlja radnika na ovakvoj vrsti posla, u cilju smanjenja broja nesreća na radu kroz

kontinuirano ulaganje u poboljšavanje vještine radnika čime bi se postiglo kvalitetno i stabilno radno mjesto [33].

2.2.1.2. Načela upravljanja i gospodarska načela

Načela upravljanja i gospodarska načela odnose se na integritet i transparentnost u poslovanju te širenje gospodarskog doprinosa. Nužno je da postupci ekstrakcije i prerade prirodnih sirovina budu u skladu s propisima i zakonima Europske unije. Navedeni postupci imaju stratešku važnost za gospodarski rast i održivost gospodarstva, ali i samog društva. Pored toga navedena načela [33]:

- doprinose gospodarskom rastu i socioekonomskom napretku uključene zajednice,
- osiguravaju dugoročnu održivost i zadovoljavaju potrebu za metalima i mineralima,
- olakšavaju inovacije i potiču primjenu digitalnih tehnologija,
- osiguravaju čišće, sigurnije i ekonomski učinkovitije postupke,
- primjenjuju kružno gospodarstvo i tehnologije koje se temelje na učinkovitosti resursa u cilju promicanja oporabe otpada i na taj način omogućuju energetska tranziciju i elektrifikaciju.

Kvalitetno financijsko upravljanje kod održivog vađenja i prerade sirovina postiže se [33]:

- primjenom odgovornog upravljanja na financijskom, okolišnom i socijalnom području,
- uvođenjem održivosti u strategiju korporativnog upravljanja i sustave upravljanja temeljene na društveno odgovornom poslovanju koje dodatno obuhvaća upravljanje rizicima i poštovanje vladavine prava,
- primjenom sustava transparentnosti u odnosu na ulagače i javnost,
- pridržavanjem etičkih korporativnih praksi koje odražavaju najviši integritet poslovanja u svim operacijama i pouzdanih sustava upravljanja u skladu sa zakonodavstvom Europske unije, nacionalnim zakonodavstvom te međunarodno prihvaćenim smjernicama.

2.2.1.3. Načela zaštite okoliša

Načela zaštite okoliša odnose se na upravljanje okolišem i ublažavanje utjecaja na okoliš kod održive eksploatacije i prerade sirovina. Zaštita okoliša postiže se i osigurava kroz [33]:

- primjenu upravljanja okolišem koje se temelji na znanosti te saznanjima o tehnološkoj i ekonomskoj izvedivosti u skladu s postojećim pravnim okvirom i europskim zelenim planom,
- praćenjem, procjenom i svođenjem na najmanju moguću mjeru glavnih negativnih učinaka postupaka eksploatacije i prerade sirovina te nastale štete na okoliš,
- primjenom mjera ublažavanja i zaštite okoliša za vrijeme trajanja postupaka u periodu od istraživanja do završetka,
- primjenom najboljih raspoloživih tehnika (*eng. Best Available Techniques, BAT*) gospodarenjem otpadom kod vađenja,

- primjenom očuvanja biološke raznolikosti svođenjem učinka na najmanju moguću mjeru.

Održivom eksploatacijom i preradom sirovina:

- poboljšava se i promiče učinkovita uporaba energije,
- podupiru se mjere za ublažavanje klimatskih promjena poboljšanjem učinkovitosti potrošnje energije i promicanjem uporabe obnovljivih izvora energije u cilju svođenja emisija stakleničkim plinova na najmanju moguću razinu,
- teži se usklađivanju s ciljevima globalnih sporazuma o klimi pomoću znanstveno utemeljenih ciljeva za smanjenje ili ublažavanje emisija ugljikovog dioksida (CO₂),
- promiče se upotreba dostupnih obnovljivih izvora energije,
- procjenjuje se osjetljivost i poboljšanje otpornosti postupaka proizvodnje na klimatske promjene odgovarajućim mjerama prilagodbe i doprinosi otpornosti uključene zajednice.

Primjenom postupaka održivog vađenja i prerade sirovina uključuje se upravljanje materijalima i doprinosi kružnom gospodarstvu Europske unije kad god je to moguće i u okviru njegovih odgovornosti putem [33]:

- olakšavanja i poticanja sigurne uporabe, recikliranja i zbrinjavanja proizvoda razumijevanjem njihove uporabe materijala ili upravljanja materijalima,
- promicanja upravljanja materijalima u rudarstvu i preradi, uključujući obradu nusproizvoda ekstrakcije i oporabu sirovina iz rudarstva i prerade otpada, kao i drugih sekundarnih resursa.

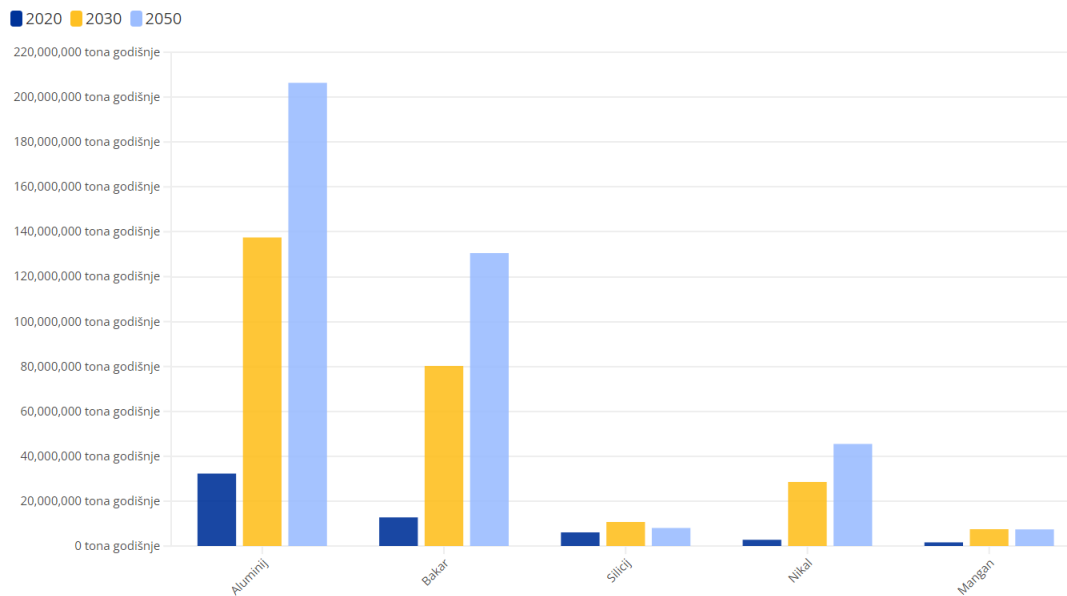
2.2.2. Studija o kritičnim sirovinama za EU 2023

Obzirom na zalihe sirovina na području Europske unije, Europska komisija prepoznala je potrebu za izradu studije. Studija se temelji se na strategiji diversifikacije kako bi se osigurale neenergetske sirovine potrebne industrijskim vrijednosnim lancima Europske unije i društvena dobrobit. Pojam diversifikacije opskrbe predstavlja potrebu za smanjenjem ovisnosti na području svih dimenzija u odnosu na nabavu primarnih sirovina iz Europske unije i trećih zemalja, povećanje opskrbe sekundarnim sirovinama uz pomoć učinkovitosti resursa i kružne ekonomije te pronalaženje alternativa za sirovine kojih nedostaje. Prioritetna mjera bila je uspostavljanje popisa s ključnim sirovinama na razini Europske unije, a cilj smanjenje ovisnosti u odnosu na treće zemlje [34].

Pojam kritične sirovine odnosi se na sirovine koje su najvažnije za gospodarstvo, a opskrba kojima nije sigurna. Na slici 6 prikazana je procjena Europske komisije za kritičnim sirovinama na području pet strateških sektora:

1. obnovljivi izvori energije,
2. električna mobilnost,
3. industrija,
4. informacijske i komunikacijske tehnologije,
5. zrakoplovno-svemirski sektor te obrana.

Iz podataka na grafikonu evidentna je ključna uloga aluminija kod prelaska Europe na održivu budućnost. Aluminij predstavlja ključnu komponentu za tehnologiju čiste energije poput solarnih fotonaponskih sustava, vjetroturbina, mrežnih tehnologija i baterija. Očekivana potražnja za aluminijem u razdoblju od 2020. do 2050. godine povećati će se za 543,0 %. Podaci se odnose na predviđanja potrebe za kritičnim sirovinama na području prethodno navedenih strateških ciljeva [35].



Slika 6. Procjena Europske komisije za kritičnim sirovinama [35]

2.2.3. Urbanizacija kao izvor sekundarnih sirovina

Recikliranje ima pozitivan utjecaj na okoliš, obzirom da se uslijed masovne izgradnje, odnosno urbanizacije i industrijalizacije, javljaju problemi na području ekologije. Primjenom selektivnog rušenja olakšava se recikliranje metalnih materijala, drveta, cigle, ali i gotovih komponenata, poput prozora i vrata. Osim navedenih materijala, zbrinuti je potrebno i toksične materijale koji zbog svoje otrovnosti, radioaktivnosti, eksplozivnosti, kancerogenosti ili mutagenosti mogu štetno djelovati na ljude, okoliš, biljke i životinje. Zbrinjavanje toksičnih materijala počinje smanjivanjem, recikliranjem, a potom odlaganjem ostataka [28].

Na svim životnim područjima evidentna je ekološka kriza, čija sanacija predstavlja najizazovniji posao u cilju postizanja dobrobiti za čovječanstvo. Neupitna je činjenica da ljudi i njihov užurbani način života imaju veliki utjecaj na okoliš, a posebno činjenica kako polovina ljudi na zemlji živi u urbanim područjima. Ogromna količina otpada proizvodi se svakodnevno iz domaćinstava, industrijskih izvora i različitih komercijalnih izvora. Identifikacija različitih vrsta otpada, tehnike kategorizacije i obrade važne su za uporabu i recikliranje. Različita industrija proizvodi različite vrste otpada koji se mogu koristiti u različite svrhe u korist čovječanstva, a također pomažu u čišćenju okoliša [36].

2.2.4. Postupci recikliranja metalnih materijala

Cilj, a ujedno i rezultat recikliranja su očuvanje resursa, smanjivanje onečišćenja okoliša, ekonomska isplativost te nove mogućnosti zapošljavanja. Inženjerski materijali poput legura, otpadnih metala, baterija, kompozita, teških metala, elektronike, kemikalija i građevinskih materijala mogu se reciklirati, iako neki od njih kod različitih faza recikliranja mogu predstavljati opasnost za zdravlje radnika i okoliš. Na zaštitu zdravlja radnika može se utjecati odabirom postupka recikliranja [28].

Kontinuirani postupak recikliranja zahtijeva konstantan unos sirovine homogenog sastava. Prilikom recikliranja krutih tvari, homogenizacija se bazira na smanjenju veličine. Usitnjavanje ulazne sirovine može se postići primjenom različitih postupaka kao što su [37]:

- prešanje,
- udar,
- trošenje,
- rezanje.

Odabir postupka usitnjavanja ovisit će o vrsti ulaznog materijala. Postupci recikliranja mogu biti suhi ili mokri.

U postupke suhog recikliranja ubrajaju se [37]:

- suhi probir,
- ručno sortiranje,
- elektrostatičko i magnetsko odvajanje,
- pneumatsko i vizualno usitnjavanje te odvajanje.

U mokre postupke recikliranja ubrajaju se [37]:

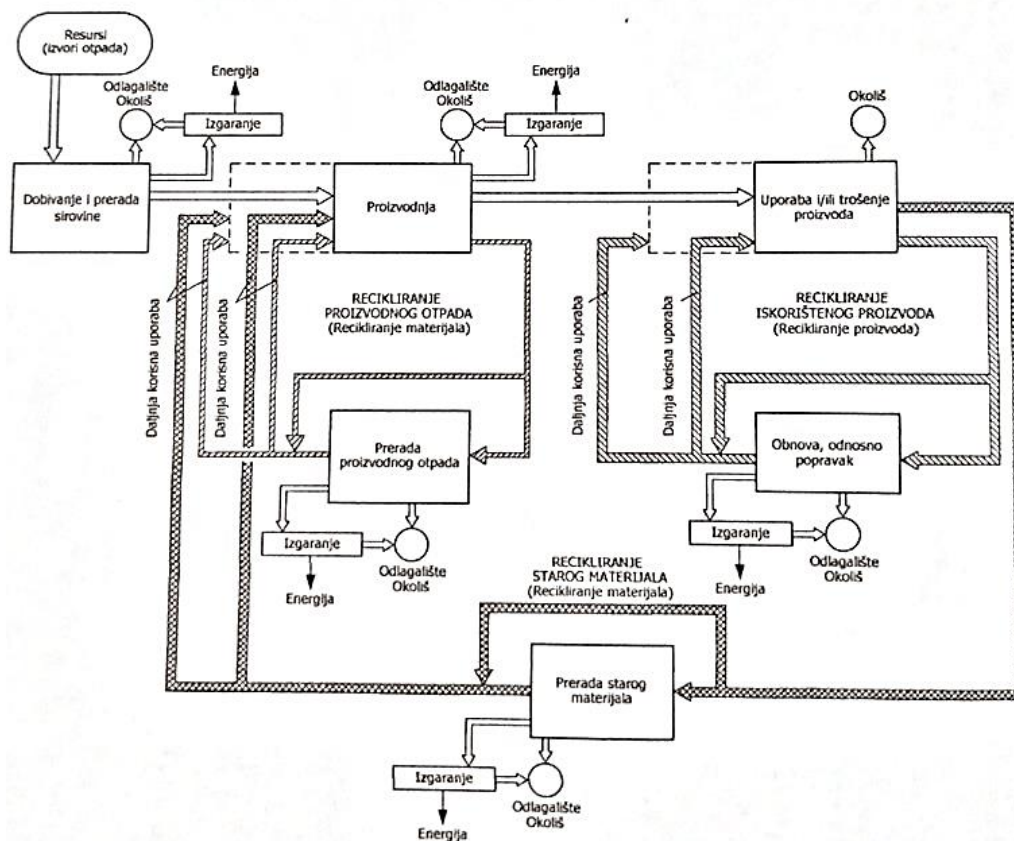
- gravitacijsko odvajanje,
- mokri probir,
- spiralni koncentrador,
- stol za trešnju,
- centrifugalno odvajanje,
- primjena hidrociklona,
- flotacija,
- ispiranje kiselinama,
- biološko odvajanje.

Postupak recikliranja može se odvijati prije uporabe, odnosno tijekom proizvodnje, tijekom uporabe i nakon uporabe nekog proizvoda. Kod recikliranja prije uporabe, odnosno tijekom proizvodnje pojednostavljeni su postupci prikupljanja, razvrstavanja, prijevoza i prerade otpada, koji se sastoji od škarta, loma i nusproizvoda. Ova vrsta otpada ponekad se reciklira na mjestu nastanka. Najbolji primjer su ljevaonice gdje ta vrsta otpada ulazi ponovno u proizvodni proces i klasificira se kao vlastiti povrat. Kod recikliranja tijekom uporabe otpad koji je nastao održavanjem i servisiranjem proizvoda, a odnosi se na zamjenu dotrajalih dijelova, ponovno se

upotrebljavaju u istom ili minimalno doradenom stanju. Kod recikliranja nakon uporabe dotrajali proizvodi se uklanjaju i recikliraju, odnosno potpuno se mijenjaju njihovi oblik i namjena [38, 39].

Postupak recikliranja može se odvijati na dva načina. Prvi je ponovna primjena kod koje se zadržava i ne mijenja izvorni oblik sirovine, ali se koristi za različitu funkciju. Drugi način je iskorištavanje kod kojeg se mijenja izvorni oblik sirovine koja se reciklira i ponovno koristi [38, 39].

Na slici 7 prikazani su postupci recikliranja. Životni ciklus proizvoda kreće projektiranjem, izradom te uporabom, a završava zbrinjavanjem dotrajalih proizvoda kroz procese recikliranja. Recikliranjem prije uporabe, odnosno tijekom proizvodnje nastali otpad koji se sastoji od strugotina, škarta i nusprodukata nerijetko se obrađuje na mjestu nastanka i ponovno vraća kao vlastiti povrat u proizvodni proces. Isto tako, prikuplja se i kao sekundarna sirovina te odvozi na za to predviđena mjesta. Recikliranje za vrijeme uporabe primjenjuje se kod otpada nastalog održavanjem i servisiranjem proizvoda, odnosno zamijenjenih dotrajalih dijelova. Najprikladnije rješenje je ponovna upotreba dotrajalih dijelova u različitu ili istu namjenu, bez ili s doradom. Nažalost, to se ne provodi često u praksi, već se isti dijelovi uglavnom prerađuju kao sekundarna sirovina. Recikliranje nakon uporabe odnosi se na sanaciju dotrajalih proizvoda. Takav pristup recikliranju je otežan zbog teritorijalne raspršenosti istovrsnih strojeva, ali i upotrebe različitih materijala svakog pojedinog proizvođača za istovrsne proizvode [38].



Slika 7. Postupci recikliranja [38]

2.2.5. Sigurnosni problemi

Primjenom recikliranja i ponovne uporabe dolazi do smanjenja zahtjeva na području rudarstva i rafinacije prirodnih sirovina koje znatno onečišćuju zrak, tlo i vodu. Recikliranjem i ponovnom uporabom štedi se energija, a ujedno i smanjuje onečišćenje zraka, tla i vode. Naglasak je na očuvanju resursa, obzirom da se rudarstvom pojačano degradira okoliš i iscrpljuju resursi, što dovodi do povećane važnosti recikliranja metala. Osim pozitivnog, postupak recikliranja ima i negativan učinak u obliku visoke stope ozljeda radnika koji su prilikom obavljanja poslova izloženi opasnostima koje utječu na njihovu sigurnost [25].

Korištenje odljevaka proizvedenih recikliranjem sekundarnih sirovina može nositi određene sigurnosne probleme koje je važno uzeti u obzir. Prije svega, nečistoće predstavljaju značajan izazov. Sekundarne sirovine mogu sadržavati neželjene legirajuće elemente poput željeza koje negativno utječu na mehanička svojstva odljevka, kao i toksične metale poput olova, kadmija ili žive, što može predstavljati zdravstveni rizik za radnike i korisnike krajnjeg proizvoda. Pored željeza, elementi kao što su kositar, skandij, stroncij, cirkonij, titan i antimon, koji se dodaju aluminijskim legurama radi poboljšanja specifičnih svojstava, tijekom recikliranja postaju nečistoće u tragovima (niskim udjelima). Negativan utjecaj tih elemenata je funkcija njihovog udjela [40]. Neujednačena svojstva materijala također su problematična. Svojstva recikliranog materijala poput čvrstoće i duktilnosti mogu varirati te ugroziti strukturni integritet proizvoda. Neželjena mikrostruktura može uzrokovati probleme poput krhkosti ili dovesti do pojave pukotina u odljevku.

Radnici koji rade s recikliranim materijalima mogu biti izloženi štetnim tvarima ili parama tijekom procesa taljenja i lijevanja, dok nečistoće u sekundarnim sirovinama mogu reagirati tijekom taljenja, povećavajući rizik od požara ili eksplozije. Regulatorni i standardni zahtjevi predstavljaju dodatni izazov. Reciklirani materijali možda neće ispunjavati sve industrijske standarde i norme za određene primjene, što može ograničiti njihovu upotrebu u kritičnim aplikacijama. Konačno, ekonomski faktori ne smiju se zanemariti. Potrebne su dodatne mjere i postupci kako bi se osigurala kvaliteta i sigurnost odljevaka proizvedenih od recikliranih materijala, što može povećati troškove proizvodnje. Upravljanje ovim sigurnosnim problemima zahtijeva pažljivo praćenje i kontrolu kvalitete tijekom cijelog procesa reciklaže i proizvodnje, kao i pridržavanje relevantnih industrijskih standarda i propisa [41, 42].

2.2.6. Recikliranje i održivost

Postupkom recikliranja smanjuje se količina otpada, a razvija se i održivost s naglaskom na kvalitetu materijala dobivenih recikliranjem. Održivost produžuje životni vijek svakog materijala i pridonosi njegovoj dugoročnoj iskoristivosti. Primjena postupka recikliranja važna je kod potrebe za materijalom čija isporuka nije moguća kako se ne bi narušilo gospodarstvo zemlje dobavljača primarnog materijala. Razvojem digitalizacije, povećanom potrebom za energijom te uslijed klimatskih promjena povećava se briga o zalihama pojedinih prirodnih resursa [43].

U skladu s globalizacijom sve više se stavlja fokus na održivost kako ne bi došlo do nestašice pojedinih materijala koja bi negativno utjecala na gospodarstvo. Podizanjem svijesti o mogućem problemu razmišlja se i o rješenju istog, odnosno javlja se potreba za stalnim napretkom u postupcima recikliranja i nalaženjem novih primjena recikliranih materijala [44].

2.3. Recikliranje aluminija

Recikliranje aluminija, je uslijed visoke vrijednosti i rastuće potražnje, postalo zasebna proizvodna djelatnost. U početku razvoja aluminijske industrije, primarni proizvođači su nastojali maksimizirati prodaju novih metala, smanjiti jedinične cijene i razviti legure i procese kako bi postali konkurentniji već postojećim materijalima. Nije postojao interes za obradom sekundarne sirovine. Ta aktivnost se prepuštala drugima koji su to iskoristili i protekom vremena razvili neovisnu sekundarnu industriju. Rastom obiju industrija došlo je do mijenjanja njihovih ciljeva. Proizvođači primarnog aluminija nabavljali su i koristili sekundarnu sirovinu u svom poslovanju, dok su sekundarni proizvođači započeli s proizvodnjom sofisticiranijih krajnjih proizvoda, što je rezultiralo smanjivanjem izvorno karakterističnih razlika između primarne i sekundarne industrije.

Kako bi se očuvala energija i okoliš, aluminijska industrija se prilagodila suvremenim zahtjevima zagovaranjem globalne održivosti i upotrebe recikliranog metala. Postupak recikliranja aluminija provodi se uz veliku uštedu energije i smanjenje emisija pri čemu se ne gube potencijalna svojstva samog materijala. Sekundarna sirovina može se reciklirati više puta uz minimalni gubitak oksidacijom te kontaminacijom nečistoćama. Recikliranje aluminija predstavlja ključni čimbenik kod održivosti industrije te pridonosi uštedi energije korištenjem relativno jeftinih postrojenja u usporedbi s izdacima koji su potrebni za primarnu proizvodnju. Aluminijska industrija promiče i iskorištava uporabu aluminijskog otpada svih oblika pa su tako aluminijske limenke i ostali aluminijski proizvodi najvrijednije komponente u ciklusu komunalnog otpada.

Značajna ograničenja na količinu aluminijske sekundarne sirovine koja se može koristiti predstavljaju vrlo strogi zahtjevi na kemijski sastav mnogih legura. Kada se sekundarna sirovina koristi za proizvodnju aluminijskih legura s visokim zahtjevima na svojstva potrebno je provesti obradu taline i modifikaciju kemijskog sastava u svrhu kontrole sadržaja nečistoća poput željeza, kositra, mangana, bakra, magnezija, silicija i cinka. Tehnološka rješenja za smanjenje negativnog utjecaja nakupljanja nepoželjnih elemenata na svojstva gotovog proizvoda prikazana su na slici 8 a. Svako od tih rješenja predstavlja kompromis između porasta troškova proizvodnje i poboljšanja reciklirajućeg potencijala. Najčešće primjenjivana metoda je dodatak primarnog aluminija (*eng. Diluting*). Nažalost, tom se metodom značajno smanjuju stope recikliranja. Još jednu uobičajenu metodu kontrole kemijskog sastava predstavlja „*Dow-cycling*“ gdje se sekundarne sirovine recikliraju u proizvode niže vrijednosti. Specifični primjer „*Dow-cycling*“ proizvodnje predstavlja korištenje gnječivih aluminijskih legura kao sekundarne sirovine za proizvodnju lijevanih proizvoda. To je moguće zbog višeg udjela Si u ljevačkim legurama. Iako se na taj način omogućuje veća uporaba sekundarnih sirovina, „*Dow-cycling*“ negativno utječe na ekonomiju recikliranja. Najnovija istraživanja ukazala su na nedovoljnu održivost trenutno korištenih strategija industrijskog recikliranja. Uvođenje

električnih vozila rezultirat će smanjenjem potražnje za lovačkim legurama i dovesti do nagomilavanja 6,1 Mt otpada do 2030. Nagomilani otpad se neće moći uspješno reciklirati zbog visoke koncentracije legirajućih elemenata. Koliko god su te operativne strategije važne za ublažavanje negativnog učinka nečistoća na svojstva konačnog proizvoda, i dalje kvalitetno sortiranje i priprema sekundarnih sirovina imaju najveći utjecaj na reciklirajući potencijal aluminijska [44].

2.3.1. Životni ciklus i održivost

Aluminij je sirovina koju je moguće reciklirati nebrojeno puta bez značajnijeg utjecaja na njegova svojstva. Iz navedenog proizlazi kako je aluminij dobar primjer održivosti, odnosno mogućnost njegove ponovne primjene je gotovo neograničena.

Zbog njegovih svojstava, primjenjuje se visoko razvijeni sustav kojim se prikupljaju i prerađuju aluminijski nusproizvodi i aluminijski otpad za oporabu kako bi se dobili novi proizvodi. Obzirom da aluminij lako oksidira pri povišenim temperaturama i reaktivan je u odnosu na druge elemente, njegova obrada je drugačija od obrade ostalih neželjeznih metala.

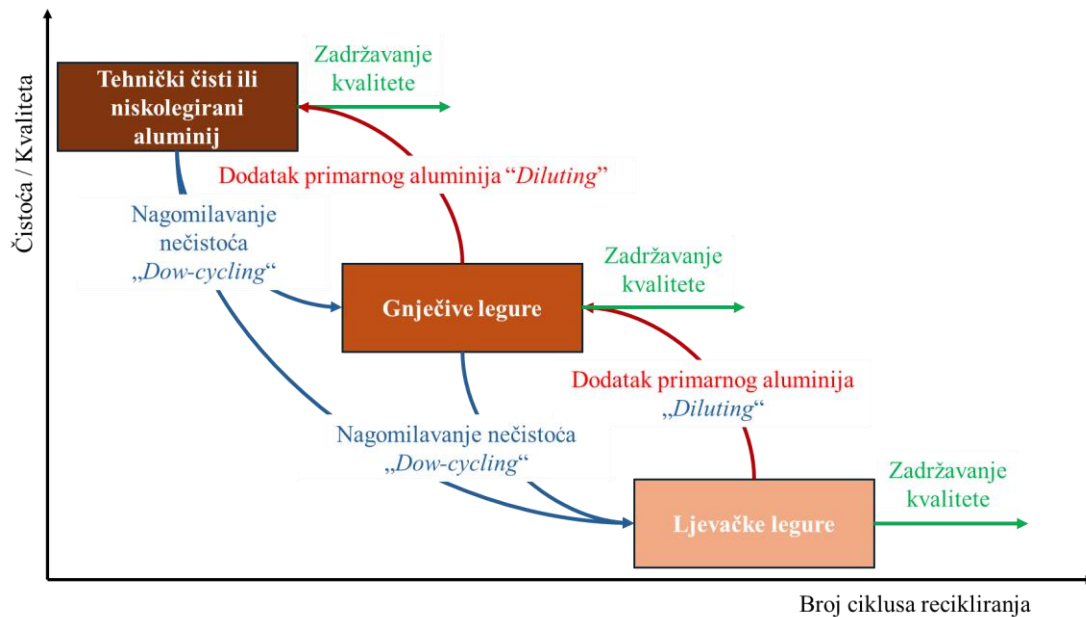
Recikliranje aluminijska odvija se uz smanjenu potrošnju energije. Kako bi se proizveo aluminij iz sekundarne sirovine koristi se samo 5,0 % energije u odnosu na energiju potrebnu za ekstrakciju iz gline. Sekundarnom proizvodnjom aluminijska značajno se smanjuju emisije stakleničkih plinova. U sekundarnoj proizvodnji aluminijska najčešće se koristi sekundarna sirovina u obliku aluminijskih limenki, ali i dijelova automobila, građevinskog materijala i elektroničkih uređaja. Višestrukim recikliranjem aluminijska ne gubi na kvaliteti [45].

Kroz seriju normi ISO 14040 definirana su skupna i metodološka pravila primjenjiva na ključne aspekte kod procjene životnog ciklusa aluminijska. Odnose se na područje energetske aspekata, visoke stope recikliranja te vrijednosti recikliranog aluminijska. Kod aluminijskih proizvoda aluminij se ne troši, već se koristi, što dovodi do zaključka kako životni ciklus aluminijskog proizvoda prestaje kada se on reciklira i pretvara u oblik koji se može ponovno koristiti, npr. ingot. Za ovu vrstu proizvoda karakterističan je gubitak materijala kod oporabe, što ovisi o debljini stijenke i načinu spajanja aluminijska s drugim materijalima kod dizajna. U odnosu na materijale poput drveta, papira, plastike ili betona, aluminij zadržava svoja svojstva i nakon recikliranja.

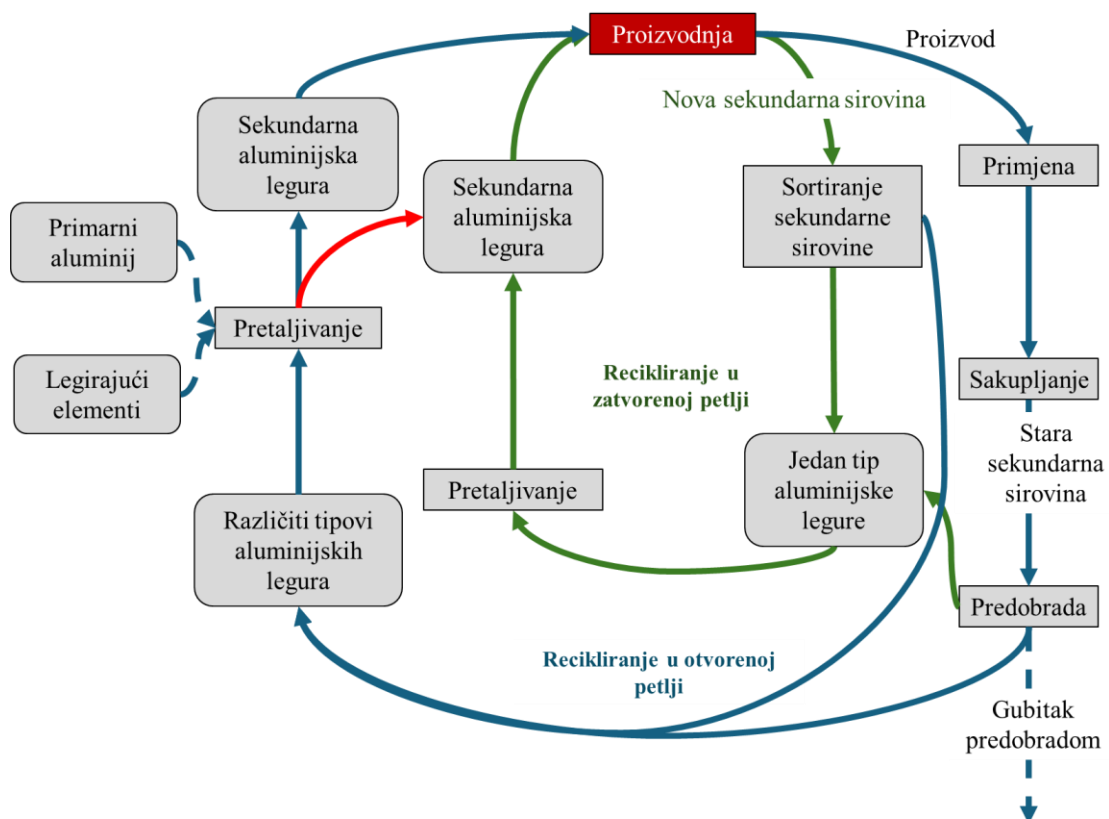
Postupak recikliranja aluminijska zahtijeva prikupljanje, sortiranje, taljenje i rafinaciju sekundarnih sirovina kako bi se proizveo reciklirani proizvod koji zadovoljava iste standarde kao i primarni aluminij te koji savršeno zamjenjuje primarni aluminij. Međutim, ponekad recikliranjem dolazi do promjene svojstava u odnosu na primarni aluminij zbog odstupanja u kemijskom sastavu i prisutnosti nečistoća uslijed obrade slabo sortiranog ili onečišćenog sekundarnog aluminijska [44].

Recikliranje u otvorenoj i zatvorenoj petlji prikazano je slikom 8 b. Najjednostavniji oblik recikliranja je recikliranje u zatvorenoj petlji, gdje se nusproizvod može koristiti u istu svrhu kao i onaj proizvod od kojeg je nastao. Primjer recikliranja zatvorene petlje je aluminijska bačva za pivo koja se nakon potrošnje sadržaja ponovno vraća proizvođaču i služi u istu svrhu.

Recikliranjem otvorene petlje, npr. aluminijske bačve od 5,0 l, nusproizvod koji nastaje može služiti u istu svrhu, ali mu oblik ne mora ostati isti kao izvorni proizvod [46].



a)



b)

Slika 8. Recikliranje aluminija: a) Primjena tehnoloških rješenja na održavanje kvalitete aluminijskih legura pri višestrukomecikliranju, b) Prikaz recikliranja u otvorenoj i zatvorenoj petlji [44]

2.3.1.1. Serija normi ISO 14040

Serija normi ISO 14040 „Upravljanje okolišem – procjena životnog ciklusa – načela i okvir“ predstavlja standarde za navedeno područje koje je donijela Međunarodna organizacija za standardizaciju (*eng. International Organization for Standardization, ISO*).

Povećanjem svjesnosti o važnosti zaštite okoliša i utjecaju proizvodnje i potrošnje na okoliš, razvijaju se metode za bolje razumijevanje i rješavanje utjecaja poput procjene životnog ciklusa (*eng. life cycle analysis*). Procjena životnog ciklusa pomaže kod utvrđivanja mogućnosti poboljšanja ekološke učinkovitosti samog proizvoda, informiranja donositelja odluka o proizvodu bilo da se radi o industriji ili vlasti te odabira pokazatelja ekološke učinkovitosti poput tehnika mjerenja i marketinga [47].

2.3.2. Tehnološka opravdanost recikliranja aluminija

Kako bi se proveo postupak recikliranja aluminija potrebno je prikupiti i pripremiti sekundarnu sirovinu, taliti, rafinirati i korigirati kemijski sastav dodatkom legirajućih elemenata. Kod proizvodnje novog proizvoda dolazi do veće potrošnje legura. Postupcima pretaljivanja i obrade taline smanjuje se udio legirajućih elemenata u skladu sa specifikacijama, uklanjaju se otopljeni plinovi, oksidi i nemetalni uključci te omogućava primjena često puta jako kontaminirane sekundarne sirovine. Visoki zahtjevi za zaštitom okoliša utjecala su na razvoj procesnih alternativa primjeni reaktivnog plina u procesu pretaljivanja. Različite metode, poput magnetskog odvajanja, upotrebljavaju se kako bi se smanjilo uvođenje vanjske kontaminacije u čvrstom stanju. Uz primjenu ugljena, prirodnog plina ili ulja, peć s otvorenim ognjištem, razvila se kao prevladavajuća metoda taljenja [44].

Dva su razloga dugoročnog uspjeha metode izravnog taljenja pri čemu se komora za izgaranje i sirovina za pretaljivanje nalaze u jednom otvorenom ognjištu. Prvo, oksidacija aluminija napreduje sporo zbog zaštitnog, elastičnog tankog oksidnog filma koji se trenutno formira kada je aluminijska površina izložena pećnoj atmosferi koja sadrži kisik. Drugo, omjer površine i volumena čestica sekundarne sirovine općenito je mali, stoga je posljedica izravnog izlaganja pećnoj atmosferi prihvatljiva [44].

Odgovarajući rast i diversifikacija industrije recikliranja sekundarnih sirovina potaknuti su s nekoliko čimbenika, uključujući povećane zahtjeve u pogledu proizvodnje, razvoja legura, oskudice energije i resursa te povećanju dostupnosti miješanog otpada [44].

2.3.2.1. Visoka potražnja

Aluminij je visoko tražen zbog širokog spektra primjena, zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima poput male mase, visoke specifične čvrstoće, niske gustoće, otpornosti na koroziju i visoke toplinske vodljivosti. S razvojem zrakoplovne industrije, precizne elektronike, fotonaponskih poluvodiča i drugih strateških sektora, potražnja za aluminijskim legurama kontinuirano raste zbog njihovih iznimnih performansi [48].

Na tržištu postoji stalna visoka potražnja za recikliranim aluminijem, djelomično zbog inherentno niskih energetskih troškova u odnosu na primarni aluminij. Unatoč tome, sve veća

upotreba aluminija u različitim potrošačkim proizvodima, suočena je s izazovima u recikliranju otpada, sortiranju legura i uklanjanju nečistoća. Unatoč trenutnim tehnologijama, ponuda otpada ograničava rast sekundarnog tržišta metala [44].

2.3.2.2. Energija i resursi

Energetska kriza koja se dogodila 1973. godine ukazala je na energetske prednosti korištenja sekundarnih sirovina. Primarni su proizvođači počeli prerađivati otpad koji se teže tali koristeći novorazvijene tehnologije, dok su proizvođači primarnih i/ili sekundarnih sirovina bili prisiljeni tražiti nove izvore sirovina, uključujući manje poželjne vrste otpada, koji su prerađivani u rotacijskim pećima. Uloženi su zajednički naponi kako bi se postupno poboljšala energetska učinkovitost peći s otvorenim ložištem prilagodbom rekuperacije topline, pregrijavanjem zraka za izgaranje i komponenata krutog punjenja, elektromagnetskim ili mehaničkim miješanjem taline, modificiranjem dizajna plamenika te uključivanjem senzora i automatiziranih kontrola za optimizaciju rada peći. Razvijeni su novi procesi taljenja u cilju postizanja energetske učinkovitosti i smanjen gubitaka taline koji uključuju flotaciju i izotermno taljenje.

Početkom 1960-ih godina pojavila se velika količina miješanog otpada u obliku odbačenih proizvoda poput automobila, građevinskog materijala, prikolica i kućanskih aparata. Oporaba aluminija iz ovakve vrste sekundarnih sirovina provodi se selektivnim postupkom taljenja koji se temelji na razlici u temperaturama taljenja pojedinih metala, pri čemu se oni nakon taljenja, odvode i lijevaju [44].

2.3.2.3. Svojstva legura

Osim očuvanja i smanjenja gubitka taline, ključni čimbenik uspješnog recikliranja je održavanje cjelovitosti legura. Kako bi se osigurala cjelovitost legura koristi se recikliranje zatvorene petlje (slika 8 b), kod kojeg se otpad reciklira u slične ili identične proizvode. Primjeri su pretvaranje korištenih limenki pića u novi lim i prerada automobilske karoserijske lima u novu karoseriju za automobil.

Miješani otpad, koji zahtijeva detaljnu obradu kemijskog sastava radi uklanjanja magnezija i prilagodbe sadržaja legirajućih elemenata kako bi se postigao željeni proizvod, koristi se, iako je manje ekonomski isplativ. Najveći izazov predstavlja pronalaženje najekonomičnijeg načina odvajanja i pripreme otpada za taljenje, koji bi se potom mogao koristiti u najmanje degradiranom obliku te s najmanjim brojem tretmana nakon taljenja za prilagodbu sastava i kvalitete. Budući su korištene limenke pića, automobilski otpad i komunalni otpad važni i predstavljaju različite izazove, kontinuirano se radi na napretku tehnologije za pripremu i taljenje tih tokova [44].

2.3.3. Sekundarni aluminij

S obzirom na veliku potrošnju energije u proizvodnji aluminija i rastuću zabrinutost za ekologiju, sve više se preusmjerava prema iskorištavanju otpadnog aluminija i njegovih legura koji su već bili u uporabi, otpadaka nastalih tijekom primarne proizvodnje, kao i strugotina dobivenih obradom. Kroz proces recikliranja otpadnog materijala nastaje sekundarni aluminij,

koji se uglavnom koristi u ljevarstvu. Međutim, postoji situacija u kojoj se sekundarni aluminij može pokazati manje povoljnim u odnosu na primarni aluminij. To se događa kada se od materijala očekuju visoka električna vodljivost i otpornost na koroziju, jer se ta svojstva ne mogu postići uslijed prisutnosti nečistoća u sekundarnom materijalu. Naime, visoka čistoća materijala ključna je za postizanje ovih svojstava, jer čak i minimalne količine nečistoća mogu značajno narušiti kvalitetu [49].

2.4. Tehnologija recikliranja aluminija

Recikliranje aluminija donosi korist za gospodarstvo i okoliš u obliku uštede troškova i energije, što proizvođačima predstavlja cilj povećanja uporabe sekundarnih materijala. Međutim, prepreku ostvarenju tog cilja predstavlja nakupljanje nečistoća u tokovima recikliranih materijala u obliku elemenata poput silicija, magnezija, nikla, cinka, olova, kroma, željeza, bakra, vanadija i mangana. Uklanjanje navedenih elemenata iz tokova otpada uvjetovano je energetske razmatranjima procesa taljenja. Obzirom da ne postoji jednostavno termodinamičko rješenje na proizvođačima je teret primjene strategije tijekom cijelog proizvodnog procesa u cilju ublažavanja ovog nakupljanja elemenata. Postoje različiti načini za uklanjanje nakupljanja neželjenih elemenata, ali svaki od njih predstavlja kompromis između troškova i djelotvornosti [50].

U ranim danima razvoja aluminijske industrije, primarni proizvođači pokušali su maksimizirati prodaju novih metala, smanjiti jediničnu cijenu i razviti legure i procese koji su bili neophodni da postanu konkurentniji postojećim materijalima. Nisu bili zainteresirani za recikliranje otpada, prepuštajući tu aktivnost drugima, koji su s vremenom razvili neovisnu sekundarnu industriju. Kako su obje industrije rasle, njihovi ciljevi su se mijenjali. Primarni proizvođači počeli su nabavljati i konzumirati otpad u svom poslovanju, a sekundarni proizvođači počeli su proizvoditi sofisticiranije krajnje proizvode, smanjujući tako izvorno karakteristične razlike između dviju industrija. Sekundarni proizvođači izvorno su bili niskokapitalni subjekti za spašavanje. Neki još uvijek rade u tom načinu rada, dok su drugi postali sofisticirana poduzeća koja koriste naprednu tehnologiju kako bi se maksimizirao oporavak, smanjili troškovi i proizvodili ingoti konkurentne kvalitete. Potonja skupina oblikovala je svoj razvoj nakon razvoja primarne industrije, koja je zauzela kapitalno intenzivniji pristup izazovima recikliranja [44].

Uz suvremene zahtjeve očuvanja energije i okoliša, aluminijska industrija vodeći je zagovornik globalne održivosti i snažno se zalaže za upotrebu recikliranog metala. Aluminij se može reciklirati uz velike uštede energije i smanjenje emisija, u osnovi bez gubitka potencijalnih svojstava materijala. Nadalje, može se više puta reciklirati bez značajne razgradnje, iako postoje gubici oksidacije i određena kontaminacija elementima nečistoća. Ova prednost recikliranja toliko je dominantna za aluminij da je postala ključni čimbenik održivosti industrije. Osim znatnih ušteda energije, recikliranje zahtijeva relativno jeftina postrojenja u usporedbi s kapitalom potrebnim za primarnu proizvodnju. Prednosti recikliranja objašnjavaju proaktivnost aluminijske industrije u promicanju i iskorištavanju oporabe aluminijskog otpada u svim oblicima. Aluminijske limenke i drugi aluminijski proizvodi najvrjednije su komponente toka

komunalnog otpada, koje često pružaju jedino ekonomsko opravdanje za procese odvajanja. Zakonodavstvom kojim se propisuju minimalni standardi za recikliranje na kraju životnog vijeka promiče se povećana uporaba aluminijske [44].

Reciklirani aluminij je vitalna komponenta opskrbe. Međutim, dominantno pitanje u uporabi recikliranog metala u proizvodnji aluminijskih proizvoda je kontrola nečistoća, osobito željeza i silicija koje se povećavaju sa svakim ciklusom taljenja. Legure koje se koriste u proizvodnji odljevaka obično sadrže mnogo veće koncentracije silicija, tako da miješanje sekundarnih sirovina može značajno i negativno utjecati na kemijski sastav legure. Unatoč problemima s kontrolom nečistoća, nema apsolutno nikakve sumnje da su prednosti svojstvene recikliranju aluminijske ogromne. Koncept "energetske banke" i prilika za vraćanje gotovo sve utrošene energije u proizvodu iznova i iznova kada se metal reciklira potaknut će daljnji rast u sekundarnoj industriji [44].

Pojava aluminijske limenke za napitke 1965. godine i pokretanje programa "otkupa" od strane primarnih proizvođača, stvorili su prvu značajnu svijest javnosti o važnosti i vrijednosti recikliranja proizvoda [44].

Recikliranje aluminijske uključuje prikupljanje i pripremu otpada, taljenje, rafiniranje i nadogradnju rastaljenog metala u stanje spremno za lijevanje. U proizvodnji novog proizvoda troši se više legura i oblika proizvoda. Postupci obrade rastaljenih metala koji smanjuju koncentraciju reaktivnih elemenata, kao što su magnezij, natrij i kalcij, u skladu s granicama specifikacija, uklanjaju otopljeni vodik i filtriraju ugrađene okside i druge nemetale, imaju iznimno važnu ulogu u omogućavanju ponovne uporabe često jako kontaminiranog otpada [44].

2.4.1. Sastav uložnog materijala

Materijal koji se koristi za recikliranje nastaje iz tri glavna toka otpada, i to: korištenih limenki pića, automobilske otpada i komunalnog otpada. Recikliranje limenki najviše je rasprostranjeno, a slijede ga recikliranje aluminijske iz transportnog sektora te učinkovito odvajanje i uporaba aluminijske od komunalnog otpada [44].

2.4.1.1. Komunalni otpad

Odvajanje metala od komunalnog otpada nije učinkovito i ekonomski isplativo kako se prvotno očekivalo, obzirom da metali čine samo 9,0 % ukupnog otpada, od čega se oporavlja manje od 1,0 % [44]. Obzirom da se isplativost odvajanja svih komponenti komunalnog otpada mora temeljiti na vrijednosti materijala koji se višekratno upotrebljava i energetske sadržaju, logičan je zaključak da obrada komunalnog otpada još uvijek nije ekonomski održiva. Budućnost prerade komunalnog otpada ovisit će ili o državnim subvencijama, promjenama troškova energije ili o dostupnosti sirovina. Uslijed nedostatka krutog otpada pojavila se potreba za povećanjem svih oblika aktivnosti recikliranja. Može se očekivati kako će vrijednost aluminijske otpada kao sastavnica komunalnog otpada značajno utjecati na uspjeh planova za povećanje stope recikliranja. Evidentno je kako mogućnost recikliranja bilo kojeg materijala povećava njegovu privlačnost u komercijalnim primjenama u odnosu na materijale koji se ne

moгу reciklirati ili koji se mogu reciklirati samo uz prekomjerne troškove. Mogućnost recikliranja aluminija te njegova vrijednost nakon recikliranja u potpunosti su u skladu s nacionalnim ciljevima u pogledu okoliša i smanjenja otpada [40].

2.4.1.2. Automobilska industrija

Porast količine recikliranja automobila na kraju životnog ciklusa temelji se na novim tehnologijama proizvodnje čelika koje recikliranje otpada čine ekonomski prihvatljivim. Sve je veća upotreba aluminija u automobilskoj industriji, aluminij dobiven od automobila na kraju životnog ciklusa od posebne je važnosti za ljevačku industriju. Potencijal za upotrebu aluminija u automobilskoj industriji ograničen je samo proizvođačevim prihvaćanjem prednosti ovog materijala. U posljednjih pet godina primjena aluminija u automobilskoj industriji porasla je za 80,0 %, što je uvelike povezano s konstrukcijskim mogućnostima uporabe [51]. Godine 1990. 10 milijuna istrošenih automobila sekundarnom proizvodnjom pridonijelo je nastanku čak 550.000 tona aluminija, dok se 1995. godine količina dobivenog aluminija povećala na 900.000 tona [44].

2.4.1.3. Limenke i ambalaža

Recikliranje korištenih limenki pića ima važnu ulogu u rastu tržišta aluminijskih limenki pića i njihovom prodiranju na tržište na kojem su prethodno dominirali konkurentni materijali. Godine 1976. ambalaža za piće od aluminija činila je 21,0 % tržišta spremnika za piće, proizvedeno je 46,4 milijarde kontejnera, od čega je 4,9 milijardi reciklirano. Godine 1986. proizvedeno je 72,9 milijardi limenki, a reciklirano 33,3 milijarde [44]. Proizvođači aluminija, kao i proizvođači limenki te javnost ulagali su u sustav povrata te razvili koncept recikliranja zatvorene petlje (slika 9).



Slika 9. Koncept recikliranja aluminijskih limenki u zatvorenoj petlji [52]

Velike kampanje kojima su se proizvođači obraćali potrošačima naglašavale su uštedu energije i očuvanje resursa. Prema zakonodavstvu o depozitima, limenke su se općenito pokazale potrošačima, trgovcima, punionicama i veletrgovcima najprikladnijima za rukovanje. Aktivnosti prikupljanja uključivale su automate, mobilne centre za povrat te javne informativne i obrazovne kampanje. Reciklažni centri aktivirali su se u razvoju tematskih programa za

promicanje koncepta recikliranja na način da su poticali volonterske, uslužne i društvene skupine te pojedince da maksimiziraju povratak korištenih limenki pića. Recikliranje korištenih limenki pića temelji se na inherentno visokoj vrijednosti otpada aluminijskog i njegovoj ponovnoj upotrebi pri izradi novih limenki [44].

2.4.2. Prikupljanje sekundarne sirovine aluminijskog

Postoje dvije vrste aluminijskog otpada. Prvu vrstu predstavlja otpad nakon potrošnje, koji uključuje limenke, ambalažu i druge proizvode. Ovu vrstu aluminijskog otpada potrebno je prikupiti i sortirati prije recikliranja. Drugu vrstu aluminijskog otpada predstavlja otpad prije potrošnje koji je nastao kao rezultat procesa proizvodnje aluminijskog ili koji nastaje tijekom proizvodnog procesa. Ovaj otpad se izravno reciklira i tali.

Prikupljanje se općenito odnosi na prikupljanje otpada, kao i već korištenih proizvoda u svrhu ponovne upotrebe ili recikliranja na način da se iskoristi najveći mogući dio prikupljenih sirovina. Osim ponovne iskoristivosti, bitan faktor je i smanjenje količine otpada koja se odlaze u okoliš [53].

2.4.3. Predobrada sekundarne sirovine aluminijskog

Predobrada je pripremni postupak kojim se postiže razina kvalitete aluminijskog otpada potrebna za početak postupka recikliranja. U predobradu se svrstavaju sortiranje i aglomeracija.

Budući se razne aluminijske legure koriste u različitim primjenama, postoji mnogo kombinacija aluminijskog s drugim materijalima kao što su cink, bakar, čelik, guma, staklo ili čak plastika, a to stvara potrebu za pravilnim pregledom ovog otpada prije procesa taljenja kako bi se povećala učinkovitost i smanjile nečistoće. Iz tog je razloga fizičko sortiranje otpada dobar način da se izbjegne miješanje različitih materijala. Za različite vrste otpada potrebne su različite metode sortiranja s ciljem odvajanja aluminijskog otpada od raznih drugih materijala [53, 54].

Glavne metode sortiranja:

Magnetsko separiranje predstavlja metodu odvajanja materijala koja se koristi za odvajanje željeznih i neželjeznih materijala. U aluminijskoj industriji najčešće se koriste bubnjasti magneti (*eng. drum magnets*) i nadzemni magneti (*eng. overhead magnets*). Otpad prolazi pored magneta koji privlači željezni materijal, a aluminij prolazi dalje. Ova metoda se najčešće koristi kod sortiranja aluminijskih limenki pića [53, 55].

Separiranje uz pomoć vrtložnih struja predstavlja metodu kod koje se u metalima stvaraju vrtložne struje, a sastoji se od pojasa magnetskog polja koje proizvodi polarni kotač visoke frekvencije. Neželjezni metali, kada se nalaze u ovom magnetskom polju, uslijed induciranih elektromotornih sila, podižu se i ispuštaju u kanal za prikupljanje, dok inertni materijal pada u drugi spremnik. Ovaj je postupak koristan u oporabi visokovrijednih materijala s besprijekornom selektivnošću [53, 56].

Separator gustog medija predstavlja metodu kod koje je razlika u gustoći materijala bitna za odvajanje aluminijskog otpada od drugih materijala. U sklopu ove metode često se koristi

metoda *eng. sink float* kod koje se tekućine poznate specifične težine koriste za odvajanje nemetalne frakcije. Zbog razlika u gustoći, neki materijali tonu, a neki plutaju uslijed čega se odvajaju. Budući da većina tekućina sadrži vodu, dodatni korak sušenja odvojenog materijala čini ovaj proces duljim i skupim [53, 54].

Ručno sortiranje vrlo je čest proces i rezultira znatno višom čistoćom, ali se smatra skupim zbog vrlo visokih troškova rada. Zemlje s niskim troškovima rada, poput azijskih zemalja, koriste ovu metodu. Iako je odvajanje aluminija od drugih metala relativno jednostavno ovom metodom, izazov je odvajanje aluminijских legura [53, 54].

Laserski inducirana probojna spektroskopija predstavlja metodu kod koje se pojačavanjem laserskog pulsa uklanjaju male količine materijala s njegove površine. Stvara se vrlo vruća plazma, a analiza nastale svjetlosti uz pomoć spektrometra pomaže u određivanju kemijskog sastava. U ranijem periodu je bilo potrebno da površina materijala ne sadrži nikakve premaze koji bi sprječavali prodiranje pulsog lasera duboko u materijal, ali sada postoje procesi u kojima laser snima dva puta, jednom za uklanjanje premaza, a drugi put za analizu legure [53, 57].

Sortirani aluminij potrebno je uobličiti kako bi bilo što jednostavnije manipuliranje njime pa se stoga isti preša u bale i brikete.

Oporabljeni aluminijски otpad sastoji se od pojedinačnih komada koji se lako rasipaju, što otežava rukovanje i otpremu te povećava mogućnost skupljanja vlage tijekom otpreme. Kako bi se spriječilo smanjenje kvalitete dobivenog otpada, prije same otpreme poželjna je neka metoda sabijanja. To se postiže balirkom koja komprimira otpad pomoću hidrauličkih ovnova. Budući da baliranje deformira metal tijekom kompresije, metalne bale su kohezivnije od onih izrađenih od plastike ili papira i obično ne zahtijevaju vezanje žicom, slika 10. Iako je neka vrsta sabijanja ključna prije otpreme otpada, bale nisu uvijek popularne kod potrošača otpada. Bale su često prevelike za punjenje izravno u peć te često sadrže primjese poput vlage, zagađivača, masnoće i ulja. Zbog toga se bale često usitnjavaju i ponovno obrađuju po dolasku kod potrošača [58]. Sječa je slična baliranju, ali se proizvodom sječe lakše manipulira, što pogoduje potrošačima [58, 59].



a)



b)

Slika 10. Sekundarni aluminij nakon predobrade i sabijanja u obliku: a) bale aluminija [60], b) briketa aluminija [62]

Kod strojne obrade nastaje otpad u obliku strugotina i otpada nastalog uslijed bušenja - provrta, koji nije lako pripremiti za recikliranje. Ova vrsta otpada ima vrlo velik omjer površine i volumena, što ga čini sklonijim oksidaciji tijekom taljenja. Nadalje, strugotine i provrti često su prekriveni masnoćom ili uljem, što je vrlo nepoželjno u taljenju pa se stoga briketiraju. Briketiranje je proces zbijanja pod pritiskom, gdje se koristi visoki tlak i proizvode briketi manje veličine, slika 10. Briketiranjem se smanjuje omjer efektivne površine i volumena strugotine, što pomaže u smanjenju gubitka oksidacijom i degradacije kvalitete taline. Također se istiskuje veliki dio masti i ulja, što olakšava naknadnu obradu. Tradicionalni stroj za bušenje i utiskivanje proizvodi cilindrične briquete ili pakove, promjera od 12,0 do 15,0 cm i visine od otprilike 10,0 cm. Noviji pristup uključuje dovođenje materijala u prešu s valjcima, koja radi kontinuirano i proizvodi traku zbijenog materijala poželjne gustoće. Preše s valjcima su produktivnije od strojeva za briketiranje, posebno za rukovanje aluminijskim strugotinama. Usitnjavanje provrta i strugotina prije briketiranja pridonosi boljim rezultatima [58, 61].

2.4.4. Taljenje

Taljenje predstavlja završni proces kod recikliranja aluminijskog otpada. Taljenje se obavlja u različitim pećima, ovisno o uvjetima taljenja, od kojih su najvažniji sadržaj metala u otpadu i obujam proizvodnje. Vrste peći koje se najčešće koriste su električne peći ili peći na fosilna goriva. Najveća količina sekundarnog aluminijskog otpada proizvedena je u pećima na fosilna goriva poput rotacijske peći i reverberacijske peći.

Prethodno obrađeni otpad općenito se stavlja u peć za taljenje pomiješan s troskom. Otpad se može puniti kao bale visoke gustoće, labavo pakirane bale ili kao suhi isjeckani otpad s pokretne trake. Kako bi se oksidacija aluminijskog otpada svela na najmanju moguću mjeru, a time i gubitak taline, otpad se mehanički uranja u kupku s tekućinom što je brže moguće. Proces taljenja ima za cilj maksimizirati povrat metala, tj. omjer između aluminijskog prisutnog u otpadu i dobivenog sekundarnog aluminijskog otpada. Također se uzima u obzir potrošnja energije i emisija štetnih plinova [54].

Za taljenje aluminijskog otpada koriste se različite vrste peći, ovisno o početnom sadržaju metala u otpadu, vrsti i sadržaju nečistoća, geometriji otpada, učestalosti promjene sastava legure, radnim uvjetima, trošku energije i željenoj kvaliteti proizvoda.

Električne peći, koje se obično koriste u postupcima prerade malih količina aluminijskog otpada, imaju neke prednosti u odnosu na peći na fosilna goriva za taljenje. Prvo, količina ispušnih plinova je puno manja jer nema produkata izgaranja. Stoga je proizvodnja troske mnogo manja i poboljšava se čistoća metala. Za punjenje otpada predviđen je bočni otvor, čime se uklanja potreba za otvaranjem vrata peći. To sprječava veliki gubitak topline. Električne peći općenito su učinkovitije od plinskih peći, posebno za male količine i manje su bučne. S druge strane, postoje važni nedostaci poput ekonomske isplativosti obzirom da je električna energija često skuplja od fosilnih goriva. Nadalje, električne peći ne mogu konkurirati u smislu kapaciteta taljenja velikim pećima na fosilna goriva. Kao rezultat toga, električne peći uglavnom se nalaze u operativnim sustavima malog volumena gdje je aluminijski otpad nastao unutar poduzeća kao produkt proizvodnje, a nije kupljeni materijal [54].

Reverberacijske peći obložene su opekom i izrađene su sa zakrivljenim krovom. Geometrija peći je jednostavna pravokutna ili okrugla, ovisno o specifičnoj primjeni. Pravokutni dizajn s prednjim vratima preko cijele širine peći omogućuje maksimalan pristup tijekom punjenja i obrade. Rastaljeni metal se zadržava unutar peći na potrebnoj temperaturi prije lijevanja. Glavne prednosti koje pružaju reverberacijske peći su veliki volumen prerade te niski troškovi rada i održavanja. Nedostaci se odnose na visoku stopu oksidacije metala, nisku energetska učinkovitost i velike zahtjeve prostora. Najraniji i najjednostavniji tip reverberacijske peći je jednokomorna peć s mokrom komorom, gdje se otpad jednostavno ubaci u peć, vrata se zatvore i počinje taljenje. Obično se dio rastaljenog metala ostavi na dnu komore nakon lijevanja kako bi se olakšao, ubrzao i zaštitio proces taljenja tijekom novog šaržiranja. Peć suhe komore bila je evolucija peći mokre komore. Koso ognjište nalazi se ispred zone taljenja na koju se stavlja čvrsti otpad za početno zagrijavanje. Metal ostaje na suhom ognjištu dok temperatura kupke ne dosegne zadanu točku. Prethodno zagrijani i polurastaljeni uložni materijal se gura u komoru i hladni metal se ponovno stavlja na suho ognjište. Ovo rješenje omogućuje različite prednosti poput poboljšanja prosječne brzine taljenja, smanjenja potrošnje energije, a životni vijek peći se povećava [54, 63].

Kod modificiranih reverberacijskih peći učinkovitost je poboljšana boljim brtvljenjem peći i korištenjem dimnih plinova za predgrijavanje punjenja. Ovdje se otpad puni izravno u ispušni dimnjak, tjerajući ispušni plin da prođe kroz njega. Dok se zagrijani otpad spušta do kosog ložišta, dodatni plamenici ga tale, uzrokujući da teče u rastaljenu kupelj. Na taj način se više otpada spusti do ložišta, stvarajući polukontinuiranu operaciju taljenja. Upotreba vrućih ispušnih plinova za predgrijavanje ulaznog punjenja poboljšava energetska učinkovitost peći. Visina dimnjaka nije manja od šest metara zbog mehanizma za punjenje. Posljedično, vatrostalni materijal na dnu vrata koji služi za punjenje pod velikim je opterećenjem zbog ponavljanih udara i trošenja. Važnu evoluciju u dizajnu peći predstavljaju peći s više komora koje se općenito temelje na integriranom predgrijavanju otpada i procesu taljenja. Peći s više komora prvenstveno se primjenjuju za taljenje sekundarnih sirovina s visokim udjelom primjesa kao što su ulje, boja i plastika. U komori za predgrijavanje, odnosno rasplinjavanje, otpadni materijal je izložen intenzivnom protoku vrućeg plina pri čemu organski spojevi prelaze u zapaljive plinove. Taljenje se ne odvija izravnim udarom plamena, već toplinom koja dolazi iz potopljenog rastaljenog metala [54, 64].

Rotacijska peć se sastoji od cilindričnog čeličnog bubnja iznutra obloženog vatrostalnim materijalom. Otpad se puni u rotacijsku peć, koja se zagrijava plamenikom prirodnog plina. Rotacijske peći su brže i učinkovitije od običnih reverberacijskih peći. Ovom vrstom peći postižu se veće brzine taljenja, smanjene emisije, sastav metala ostaje konzistentan i manja je potrošnja goriva. To je djelomično zbog rotacije vrućeg unutarnjeg vatrostalnog materijala, koji izravnim kontaktom prenosi više topline na punjenje. Rotacijske peći su skuplje za ugradnju i teže za održavanje. Kao rezultat toga, one su općenito najprikladnije za topljenje troske i drugog oksidiranog otpada [65]. Dim iz peći skuplja se u komoru gdje se izvlači pomoću sustava za pročišćavanje plina. Proces taljenja unutar rotacijske peći vrlo je složen i teško ga je eksperimentalno proučavati. To je zbog nekoliko razloga: slučajna raspodjela otpada i praznina, heterogenost otpada (vrsta, veličina, oblik), turbulencija, izgaranje plina, prijenos mase i energije. Taljenje uključuje uglavnom termodinamičke procese, ali postoje i drugi mehanizmi

kao što su kemijske reakcije, prijenos mase, fazna promjena, površinske reakcije, strujanje slobodne površine, izgaranje, prijenos zračenjem i interakcija fluid-krutina [54, 66]. Na kraju faze taljenja, peć se zaustavlja, a rastaljeni metal se ispušta i ubacuje u peć za održavanje temperature, dalje rafinira i izravno transportira industrijskim partnerima ili lijeva u kalupe za ingote. Tekuća troska za taljenje koja se koristi u rotacijskim pećima pluta iznad rastaljene kupelji i uklanja se kao slana troska. Najvažnija inovacija za rotacijske peći je prijelaz sa stacionarnih bubnjeva na nagibne bubnjeve. Sposobnost peći da se naginje smanjuje količinu vremena utrošenog na operacije bez taljenja kao što su punjenje, ispiranje i čišćenje. Nagibne rotacijske peći mogu rastopiti visokokvalitetni otpad bez nastanka troske [54].

2.4.5. Lijevanje

Lijevanje predstavlja najfleksibilniju metodu za izradu složenih oblika te ima mnoge prednosti poput niske cijene, visoke produktivnosti i visoke kompatibilnosti s procesima recikliranja. Oko trećine svih proizvoda od aluminijske legure proizvedeno je postupkom lijevanja. Iako imaju prednosti, aluminijski odljevci po svojstvima nisu isti poput proizvoda izrađenih od primarnog aluminijskog. Međutim, razvoj tehnologije lijevanja omogućio je snažno poboljšanje svojstava konačnih proizvoda što ih čini konkurentnima s proizvodima izrađenim od primarnog aluminijskog, a dobivena su visoka mehanička svojstva, dobra otpornost na koroziju, visoka toplinska i električna vodljivost, zajedno s vrlo konkurentnim troškovima [67].

Lijevanje ingota je skrućivanje rastaljenih legura u oblike koji su prikladni za kasniju termomehaničku obradu ili pretaljivanje. Ingoti se dobivaju skrućivanjem taline u trajnom metalnom kalupu željene geometrije. Lijevanje ingota samo po sebi ne zahtijeva puno energije, međutim, lijevanje je tipično šaržni proces, a velike količine rastaljenog metala drže se u pećima u kojima se provodi legiranje, izdvajanje troske i otplinjavanje. Sukladno tome, zbog ovih postupaka dolazi do gubitaka topline provodljivošću i zračenjem. Ingoti za primjenu kovanih proizvoda gotovo se univerzalno lijevaju polukontinuiranim postupkom izravnog hlađenja. Postupak uključuje različita sredstva za uvođenje i kontrolu protoka rastaljenog metala u kalup, metode podmazivanja, upotrebu izolacije u konstrukciji kalupa i ubrizgavanje zraka ili nametanje elektromagnetskog polja za smanjenje ili uklanjanje kontakta između rastaljenog metala i kalupa. Postupkom se proizvode ingoti pravokutnog poprečnog presjeka za valjanje, okrugli trupci za ekstruziju, kvadrati za proizvode od žice te šipke [44].

2.4.5.1. Kontrola sadržaja nečistoća

Problem u recikliranju aluminijskih proizvoda je kontrola nečistoća, posebno željeza. Nečistoće mogu nepovoljno utjecati na fizikalna, kemijska i mehanička svojstva te kao rezultat toga, određena su ograničenja sastava legure za aluminijske legure. To je posebno istaknuto na tržištu zrakoplovstva, gdje postoje kritični zahtjevi na zamor, žilavost, pužanje i koroziju na naprezanje, a razine nečistoća moraju se održavati na relativno niskim razinama. Valjane automobilske legure visokih performansi općenito ograničavaju maksimalne granice željeza, ali na razinama znatno iznad onih za zrakoplovne legure. Bolja kontrola nečistoća ili poboljšano

razvrstavanje recikliranih materijala nužni su za široku primjenu recikliranih legura. Što se nečistoće mogu bolje kontrolirati, to će cijeli proces recikliranja postati ekonomičniji [44].

2.4.5.2. Troska

Sav aluminijski otpad koji se dovodi u peć ima vrlo tanak sloj aluminijskog oksida na površini, uzrokovan visokim afinitetom aluminijskog prema kisiku i spontanom oksidacijom aluminijskog na zraku. Sloj raste vrlo sporo na temperaturama okoliša i stoga se obično ne vidi na površini. Kada se otpad zagrijava u peći, više temperature uzrokuju brži rast sloja aluminijskog oksida na površini, osobito ako se sekundarna sirovina zagrijava na zraku ili u oksidirajućem okruženju. Kada se aluminij tali, troska ispliva na površinu. Zbog površinske napetosti sloja, metalni aluminij je također zarobljen u trosku. Sadržaj metala u troski može biti od 15,0 % do 80,0 % ovisno o uvjetima taljenja [44]. Kao rezultat toga, smanjenje stope gubitka metala u troski cilj je pri pretaljanju otpada [44].

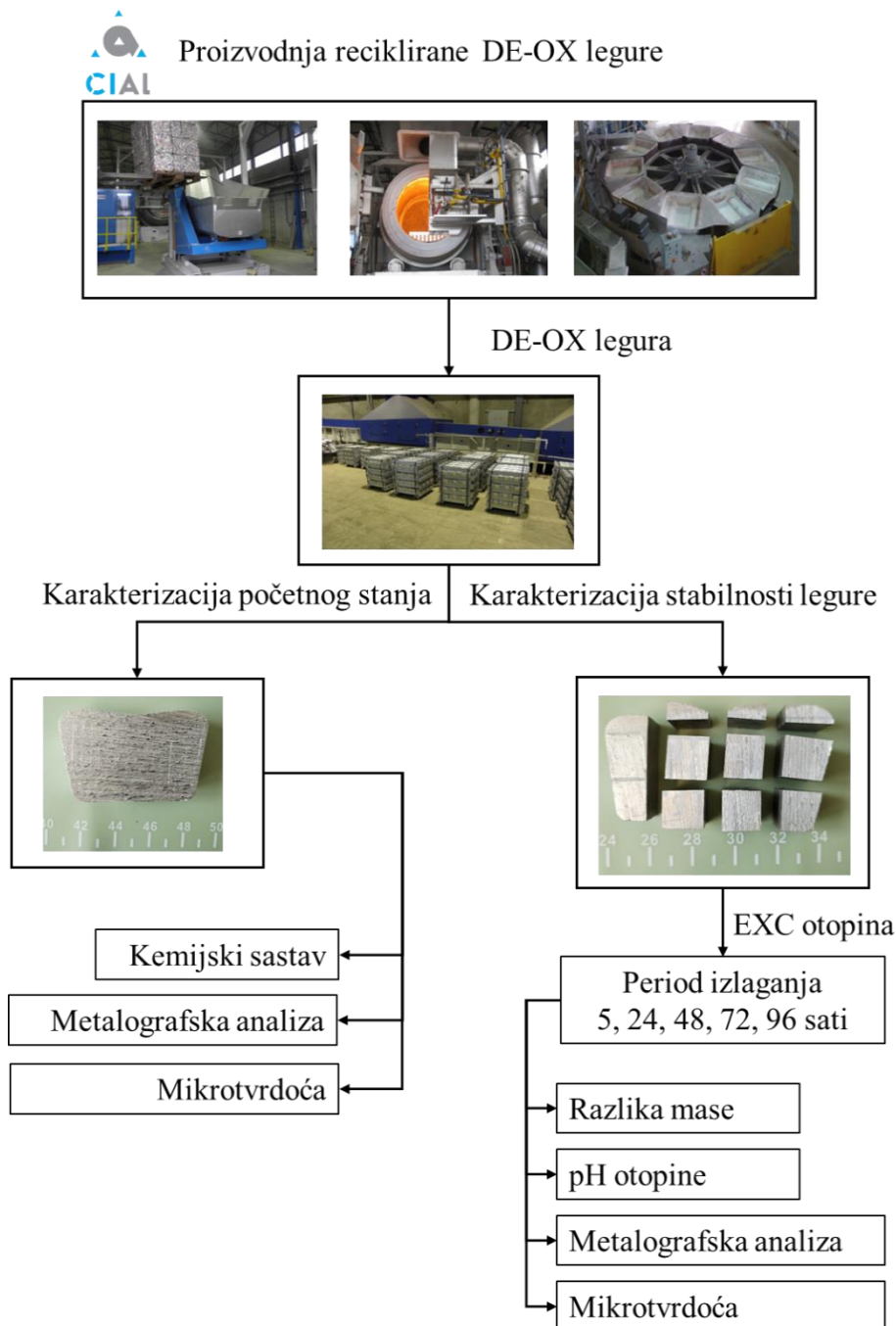
Najčešća tehnologija usmjerena na uklanjanje nečistoća iz taline je jednostavno izdvajanje troske. Ovaj proces obuhvaća dodavanje različitih spojeva, obično anorganskih soli, kemikalija i plinova. Izdvajanjem troske postiže se nekoliko ciljeva: smanjenje oksidacije, poticanje prelaska određenih elemenata u trosku ili gornji sloj taline, povećanje fluidnosti taline radi lakšeg izdvajanja nemetalnih uključaka, uklanjanje plinovitog vodika te elemenata poput kalcija, stroncija, natrija, magnezija i litija [50].

2.5. Primjena aluminijskog za dezoksidaciju čelika

Dezoksidacija čelika predstavlja važan korak u proizvodnom procesu čelika. Postupkom dezoksidacije smanjuje se koncentracija kisika u materijalu te poboljšavaju njegova kvaliteta i mehanička svojstva. Klasični postupci smanjenja sadržaja kisika uključuju dodavanje legirajućih elemenata poput silicija, aluminijskog ili mangana u talinu čelika. Ovi legirajući elementi reagiraju s kisikom prisutnim u talini, tvoreći nemetalne oksidne uključke koji se zatim uklanjaju iz taline [68]. Iako je obrada čelika dodatkom silicija često korišten postupak u industriji, njegova primjena može rezultirati zarobljavanjem silikatnih nemetalnih uključaka u čeliku te negativno utjecati na njegova mehanička svojstva. Pored toga, proces dezoksidacije silicijem zahtijeva visoke temperature taline čime se povećavaju potrošnja energije i troškovi proizvodnje. Visoke temperature također mogu povećati rizik od oksidacije čelika i nastanka drugih tipova nemetalnih uključaka [69]. Primjena aluminijskog za dezoksidaciju čelika ima nekoliko prednosti. Prije svega, aluminij je relativno jeftin i široko dostupan element, što ga čini ekonomski prihvatljivim za upotrebu u industriji čelika. Također, aluminij ima visoki afinitet prema kisiku, što rezultira brzim i učinkovitim procesom dezoksidacije. Osim toga, reakcija aluminijskog s kisikom stvara stabilne oksidne uključke koji se lako uklanjaju iz taline, čime se osigurava visoka čistoća čelika. Međutim, postoje i određeni izazovi povezani s primjenom aluminijskog za dezoksidaciju čelika. Jedan od njih je potreba za preciznom kontrolom količine dodanog aluminijskog kako bi se osigurala optimalna razina dezoksidacije i izbjegle neželjene nuspojave poput prekomjernog stvaranja uključaka ili nečistoća.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Plan pokusa osmišljen je u svrhu karakterizacije otpornosti DE-OX legure na industrijske uvjete (slika 11).



Slika 11. Shematski prikaz eksperimentalnog postava

Legura DE-OX, proizvedena pretaljivanjem 100,0 % povratnog materijala (limenki) i lijevana u trajni kalup, podvrgnuta je elektrokemijskoj koroziji u skladu sa standardom ASTM G34-01(2018)e1 *Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminum alloys* (EXCO test). Metodologija elektrokemijske korozije podrazumijeva uranjanje uzorka DE-OX legure u otopinu definiranog sastava i početne pH vrijednosti u

trajanju od 5, 24, 48, 72, 96 h. Mjerenjem razlike u masi uzoraka, pH vrijednosti otopine, mikrotvrdoće i provedbom metalografske analize nakon odgovarajućih vremenskih intervala izlaganja procijenjeno je korozijsko ponašanje DE-OX legure u okolišnim uvjetima, posebice u morskim i industrijskim okruženjima. Usporedbom početnog stanja legure s pojedinim stanjima uzoraka nakon izlaganja definiran je mehanizam propadanja.

3.1. Opis postupka pripreme i taljenja u CIAL-u d.o.o.

Tvrtka CIAL d.o.o. jedina je talionica i lijevaonica aluminijske ambalaže na području Republike Hrvatske ovlaštena za uporabu metalne aluminijske ambalaže [70]. Posluje u sastavu C.I.O.S. grupacije, koja posluje u sektoru gospodarenja otpadom. Kapacitet tvrtke je 6000 tona na godišnjoj razini, koji predstavlja dostatnu količinu za obradu metalne aluminijske ambalaže sakupljene koncesijski, ali i dijela sekundarnog aluminijskog otpada s područja Republike Hrvatske. Tvrtka CIAL d.o.o. pri radu, odnosno taljenju i lijevanju, koristi najbolju tehnologiju koja je trenutno dostupna za područje aluminijskih sekundarnih sirovina, a koja je sukladna sa zahtjevima normi Europske unije. Tehnologija koja se koristi za taljenje aluminijskih sirovina te lijevanje ingota od legura koji imaju standardni kemijski sastav uvjetovana je normama Europske unije. Iz navedenog proizlazi da se sirovina i energija maksimalno iskorištavaju, a primijenjenim postupcima nastaju minimalne količine emisija u okoliš i otpada. Rezultat je najveća razina ekološke i energetske učinkovitosti. Aluminijski ingoti plasiraju se na području Europske unije i zemalja u regiji [71].

3.1.1. Postrojenje

Postrojenje koje služi za taljenje aluminijskog otpada sastoji se od:

1. uređaja za ulaganje (šaržirnih kolica), odnosno punjenje sirovine - pripremljenog aluminijskog otpada u peć, kojim se upravlja iz kontrolne kabine (slika 12 a).
2. rotacijske nagibne peći, kapaciteta 10,0 t tekućeg aluminijskog otpada, na kojoj se nalazi oxy-fuel nagibni gorionik (slika 12 b).
3. filtarskog postrojenja, unutar kojeg se automatski dozira vapno i aktivni koks (slika 12 c)
4. karusela za proizvodnju blokova, koji je opremljen s deset kokila, svaka dimenzije 1200,0x1200,0x300,0 mm koje služe za oblikovanje blokova, svaki težine do 1000,0 kg, u sklopu koje se nalazi automatski uređaj za izbacivanje (slika 12 d).
5. nagibne peći za održavanje temperature ili lijevanje, čiji je kapacitet 27,0 t, u sklopu koje su regenerativni gorionici s visokim učinkom, ali i minimalnim emisijama ugljikovog dioksida (CO₂) (slika 12 e).
6. lijevačke trake, koja služi za proizvodnju ingota, a na kojoj se nalazi 250,0 kokila za ingote (slika 12 f).
7. automatske linije za slaganje buntova, u sklopu koje se nalazi poluautomatski uređaj za vezanje (slika 12 g).



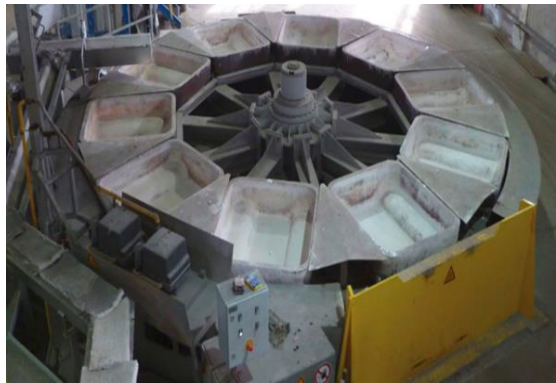
a)



b)



c)



d)



e)



f)



g)

Slika 12. Postrojenje za taljenje aluminijskog otpada u tvrtki CIAL d.o.o.:
a) uređaj za ulaganje, b) rotacijska nagibna peć, c) filtarsko postrojenje, d) karusel, e) nagibna peć, f) ljevačka traka i gotovi buntovi, g) uređaj za slaganje buntova

3.1.2. Proizvodnja aluminija

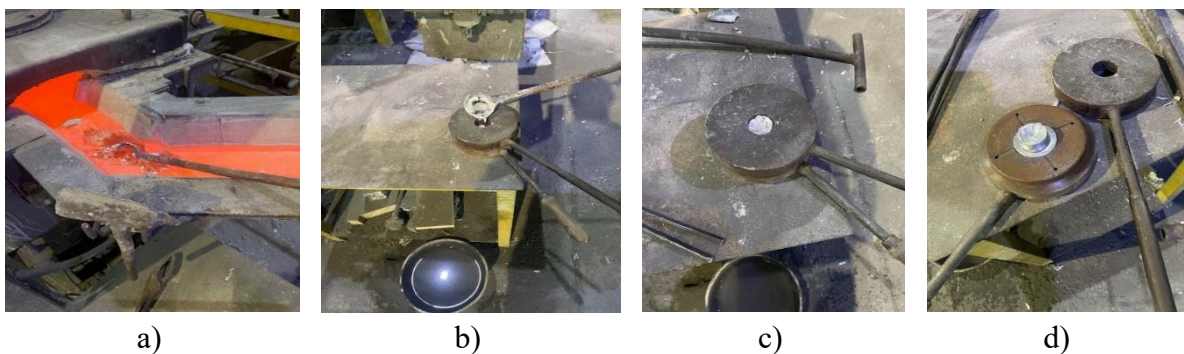
Tehnološki proces sastoji se od pripreme, razvrstavanja, sortiranja, ispitivanja aluminijskog otpada te uporabe materijala. Priprema aluminijskog otpada (slika 13) koji potječe od sakupljača aluminijskog ili metalnog ambalažnog otpada, kreće sa sortiranjem i razvrstavanjem kako bi otpad bio spreman za materijalnu uporabu sukladnu tehničkim uvjetima koje zahtijeva proizvodnja. U pripremu ulazi i postupak usitnjavanja dostavljenog aluminijskog otpada, njegovo propuštanje kroz pokretnu traku s magnetima, kako bi se izdvojio željezni, a ostao čisti aluminijski otpad.



Slika 13. Priprema sirovine:

- a) ulaganje sirovine u drobilicu, b) drobilica i separator u radu, c) aluminijska frakcija prije baliranja, d) balirana aluminijska frakcija

Prije samog taljenja materijal se uzorkuje, slika 14, kako bi se utvrdila razina nečistoća koja utječe na iskoristivost dobivene taline.



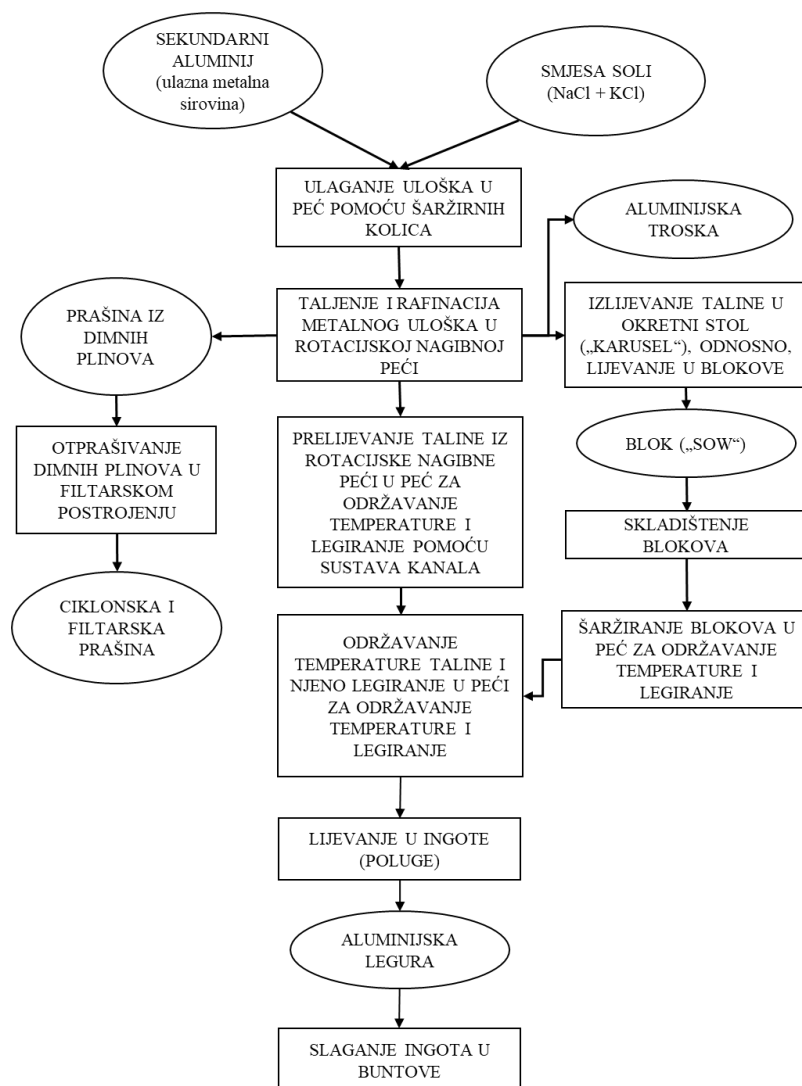
Slika 14. Postupak uzorkovanja: a) uzimanje uzorka taline iz ljevačkog kanala, b) lijevanje u trajni kalup za ispitivanje kemijskog sastava, c) skrućivanje u trajnom kalupu, d) uzorak za ispitivanje kemijskog sastava

Poslije pripreme, kreće taljenje svih vrsta aluminijskog otpada (slika 15). Pri procesu taljenja u rotacijskoj nagibnoj peći dodaju se talioničke soli. Tijekom procesa nastaju otpadni dimni plinovi koji se obrađuju u filtarskom postrojenju (slika 12 c) kako bi njihova emisija odgovarala regulativama Republike Hrvatske [72] i Europske unije [73].



Slika 15. Taljenje sirovine: a) punjenje kolica za šaržiranje, b) ulaganje sirovine u peć za taljenje, c) peć za taljenje, d) prelijevanje u peć za legiranje

Na slici 16 prikazan je dijagram toka procesa taljenja. Sekundarni aluminij, odnosno pripremljena aluminijska sirovina, zajedno sa smjesom soli u propisanom omjeru uz pomoć šaržirnih kolica (slika 12 a) puni se, a potom tali u rotacijskoj nagibnoj peći (slika 12 b). Kako bi se talina rafinirala upotrebljavaju se talioničke soli, smjesa natrijevog i kalijevog klorida, čija je svrha vezivanje nečistoća na način da na površini same taline formiraju sloj troske ili šljake koja talinu štiti od daljnje oksidacije u peći. Prilikom rada rotacijske nagibne peći stvaraju se dimni plinovi koji se uz pomoć filtarskog postrojenja otprašuju i nastaje filtarska prašina (slika 12 c). U filtarskom postrojenju automatski se doziraju aktivni koks i vapno u omjeru 1:10, pri čemu koks na sebe veže sve dimne plinove i njegova potrošnja je 3,0 kg/h, dok vapno služi za neutralizaciju i troši se u količini od 30,0 kg/h. Po završetku procesa taljenja u rotacijskoj nagibnoj peći nastali tekući metal, odnosno talina, ovisno o kemijskom sastavu, putem ljevačkih kanala ispušta se u karusel (slika 12 d) u kojem dolazi do skrućivanja aluminijske legure, čija masa može biti u rasponu od 300,0 do 1000,0 kg. Osim ispuštanja u karusel, talina se može i ljevačkim kanalima dovesti do peći za zadržavanje topline čiji je kapacitet 27,0 tona (slika 12 e), gdje se uz dodavanje legirnih elemenata proizvode aluminijske legure u skladu sa specifičnim zahtjevima svakog pojedinog kupca. Pripremljena talina se lijeva u ingote, koji se potom slažu u buntove (slika 12 f i g).



Slika 16. Dijagram toka procesa taljenja u tvrtki CIAL d.o.o.

3.1.2.1. Ingoti aluminijske legure

Ingoti aluminijske legure koji se proizvedu dužine su 600,0 mm, širine 80,0 mm, visine u rasponu od 50,0 do 80,0 mm, a težine u rasponu od 6,0 do 10,0 kg. Proizvedeni ingoti povezuju se pomoću dvije čelične ili PVC trake u buntove, čija težina može biti u rasponu od 500,0 do 1000,0 kg kako bi se moglo njima manipulirati uz pomoć viličara (slika 12 f). Ingoti mogu biti legirani u skladu sa zahtjevima potražnje, a oni koji nisu legirani služe za dezoksidaciju čelika.

3.1.2.2. DE-OX legure

Tvrtka CIAL d.o.o. u obliku ingota proizvodi DE-OX aluminijske legure u skladu s posebnim zahtjevima čeličana i željezara. Svaka promjena u kemijskom sastavu legure, dimenzijama ingota i masi buntova može se prilagoditi zahtjevu kupca. Prema zahtjevima većine svjetskih proizvođača čelika tvrtka CIAL d.o.o. pruža sljedeće opće specifikacije DE-OX-a:

- kemijski sastav (tablica 1)
- dimenzije ingota 600,0x80,0x70,0 mm, gdje je visina ingota optimalna, a masa oko 8,0 kg
- masa ingota prema zahtjevu kupca, 8,0 kg + 10 %, što kod rastaljenog čelika znači u rasponu od 7,0 do 9,0 kg, odnosno kod čelika od 6,0 do 10,0 kg
- slaganje buntova, najčešća težina bunta je 450,0 kg, vezani su metalnim trakama, na zahtjev kupca zaštićeni najlonskom folijom.

Tablica 1. Kemijski sastav DE-OX aluminijskih legura za dezoksidaciju čelika

Granične vrijednosti, %	Kemijski sastav								
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Pb
Minimalna	95,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Maksimalna	-	0,7	1,7	0,5	1,0	1,0	1,0	0,5	0,1

3.1.3. Certifikati

Upravljanje tvrtkom CIAL d.o.o. u srpnju 2011. godine certificirano je u skladu s normom ISO 9001:2008, koja je zamijenjena normom ISO 9001:2015 koja predstavlja standard upravljanja kvalitetom, a odnosi se na usredotočenost na kupca, odnosno na njegovo zadovoljstvo, kao i kontinuirani rad na poboljšanju kvalitete.

Za svaku isporuku buntova izdaje se Potvrda o kemijskoj analizi u skladu s EN 10204 tipa 3.1. koja ima ulogu certifikata za kvalitetu proizvoda, a izdaje ju proizvođač. Proizvođač izdavanjem navedene Potvrde ukazuje na činjenicu kako je proizvod u skladu s određenim standardima, a ujedno daje informacije o proizvodu poput težine i dimenzija. Ukratko, Potvrdom o kemijskoj analizi u skladu s EN 10204 tipa 3.1. dokazuje se kvaliteta proizvoda kupcima.

3.2. Kemijski sastav

Kemijski sastav DE-OX legure izmjeren je spektrometrijskom metodom na LECO GDS 900 spektrometru s tinjajućim izbojem (*eng. Glow discharge spectrometry*) (slika 17 a) opremljenom *Cornerstone* programskim paketom (slika 17 b). Nakon pokretanja, provedeno je kondicioniranje uređaja primjenom standardnog uzorka. Tijekom kondicioniranja pet puta se mjeri kemijski sastav standardiziranog uzorka te uspoređuje s bazom podataka. Ako je postignuta odgovarajuća podudarnost rezultata, odabire se metoda ispitivanja. Uzorak DE-OX legure ispitan je metodom za bazni aluminij (*eng. Aluminum basic*). Prije mjerenja kemijskog sastava, *Aluminum basic* metoda zahtijeva kalibraciju uređaja s tri različita etalona (SUS/RA19-188, SUS/RA18-246 i SUS/CAL3-3). Kemijski sastav svakog etalona mjeri se tri do pet puta te uspoređuje s rezultatima prethodne kalibracije. Ako je ostvarena dovoljno dobra podudarnost, pristupa se mjerenju kemijskog sastava uzorka. Kemijski sastav DE-OX legure izmjeren je na poprečnom presjeku ingota (slika 17 c). Mjerenje je ponovljeno pet puta uz provedbu statističke obrade podataka.



a)



b)



c)

Slika 17. Spektrometrijsko određivanje kemijskog sastava:

a) LECO GDS 900, b) Cornerstone programski paket, c) uzorak za određivanje kemijskog sastava

3.3. Termodinamički proračun fazne ravnoteže i slijeda skrućivanja primjenom THERMO-CALC programskog paketa

Thermo-Calc je programski paket zasnovan na CALPHAD (*eng. CALculation of PHase Diagrams*) metodologiji, a omogućuje predviđanje svojstava višekomponentnih sustava materijala i legura koje odgovaraju stvarnim materijalima. CALPHAD je fenomenološki pristup izračunavanju i predviđanju termodinamičkih, kinetičkih i drugih svojstava sustava višekomponentnih materijala i legura. Temelji se na opisivanju svojstava temeljnih faza, počevši od čistih elemenata te binarnih i ternarnih sustava. Uz ekstrapolaciju iz binarnog i ternarnog sustava, CALPHAD predviđa svojstva višekomponentnih legura. Na slici 18 prikazana su četiri osnovna koraka CALPHAD metodologije.



Slika 18. Četiri osnovna koraka CALPHAD metodologije [74]

Thermo-Calc programski paket korišten je u svrhu proračuna ravnotežnog i neravnotežnog slijeda skrućivanja primjenom TCAL8: Al Alloys v8.1. baze podataka. Ravnotežni slijed skrućivanja izračunat je za 1,0 g taline pri tlaku od $1,0 \times 10^5$ MPa i udjelima bakra, mangana, magnezija, željeza, silicija i cinka, elemenata u kemijskom sastavu. Proračun je proveden u temperaturnom rasponu od 720,0 do 25,0 °C. Obzirom na to da ravnotežni slijed skrućivanja podrazumijeva sporo hlađenje, za proračun Scheilovog dijagrama neravnotežnog skrućivanja pored navedenih parametara dodatno je definirana brzina hlađenja od 0,7071 m/s. Pored brzine hlađenja, Scheilov proračun neravnotežnog skrućivanja podrazumijeva [75] da je:

- difuzija elemenata u talini beskonačno brza,
- difuzija elemenata u krutoj fazi jednaka nuli i
- granična površina talina/krutina u termodinamičkoj ravnoteži.

Termodinamički proračun u uvjetima ravnoteže rezultirao je ravnotežnim faznim dijagramom i popisom svih termodinamički stabilnih faza pri definiranim uvjetima u odnosu na temperaturu. Primjenom Scheilovog kalkulatora procijenjen je raspon skrućivanja DE-OX legure, utjecaj segregacija elemenata na solidus temperaturu te sastav taline koja posljednja skrućuje u interdendritnom području.

U kombinaciji s rezultatima metalografske analize, Thermo-Calc proračun omogućit će prepoznavanje intermetalnih faza te razvoj mikrostrukture DE-OX legure koja skrućuje u trajnom kalupu.

3.4. Standardna metalografska priprema i analiza uzoraka DE-OX legure

Metalografija je dio znanosti koja se bavi metalima i legurama, odnosno njihovom strukturom. O strukturi ovise mehanička i funkcionalna svojstva pojedinog materijala, kao i njihova daljnja primjena. Metalografija obuhvaća pripremu uzoraka, ali i ispitivanja njihove strukture.

Standardna metalografska priprema obuhvatila je postupke abrazivnog rezanja uzoraka, ulaganja uzoraka u vodljivu masu, brušenja te grubog i finog poliranja. Uzorci su izrezani pomoću Struers Secotom-60 rezalice (slika 19 a) uz konstantno zalijevanje emulzijom kako bi se spriječilo zagrijavanje uzoraka. Uzorak za karakterizaciju početnog stanja DE-OX legure dobiven je rezanjem poprečnog presjeka ingota (slika 11, karakterizacija početnog stanja), dok su uzorci za EXCO korozivno ispitivanje dobiveni rezanjem poprečnog presjeka ingota na manje uzorke približno jednakih dimenzija (slika 11, karakterizacija stabilnosti legure).



a)



b)



c)



d)

Slika 19. Uređaji za standardnu metalografsku pripremu:

- a) rezalica Struers Secotom-60, b) uređaj za ulaganje u vodljivu masu CitoPress-30, c) uređaj za brušenje i poliranje Struers Tegramin-30, d) uzorci nakon pripreme

Nakon rezanja, uzorci su toplo prešani u bakelitnu masu uz pomoć uređaja Struers CitoPress-30 (slika 19 b). Toplo prešanje se provodi pomoću dva cilindra za ulaganje uzoraka, manji i veći. Obzirom na dimenziju uzoraka korišten je manji cilindar promjera ϕ 25,0 mm. Promatrana površina postavlja se na postolje cilindra, centrira i spušta na dno cilindra. Potom se stavlja ljevčić pomoću kojega se usipava bakelitna masa. Cilindar se zatvara te pokreće program ulaganja u masu. Ulaganje se odvija pri temperaturi od 180,0 °C i tlaku od 250,0 bar u trajanju od 2,0 min. Nakon toga, uzorci se automatski hlade vodom te zadržavaju 5,0 min u cilindru. U vodljivu masu uloženi su uzorci za karakterizaciju stabilnosti legure, dok uzorak za karakterizaciju početnog stanja nije uloženi. Osim lakše i efikasnije pripreme, ulaganjem uzoraka za karakterizaciju stabilnosti osigurava se izlaganje samo jedne (ispitivane) površine djelovanju EXCO otopine.

Brušenje i poliranje uzoraka provedeno je na uređaju za automatsko brušenje i poliranje Struers Tegramin-30 (slika 19 c). Zbog veličine, uzorak za karakterizaciju početnog stanja pripremljen je poluautomatski, dok su uzorci za karakterizaciju stabilnosti legure pripremljeni automatski *Individual sample* metodom i postupkom za pripremu aluminijskih legura:

1. brušenje na SiC brusnom papiru gradacije 320 uz hlađenje vodom,
2. grubo poliranje na podlozi MD-Largo uz doziranje suspenzije DiaPro 9,0 μm ,
3. fino poliranje na podlozi MD-Mol uz doziranje suspenzije DiaPro 3,0 μm i
4. završno poliranje na podlozi MD-Chem uz doziranje suspenzije DiaDuo 1,0 μm .

Uzorak za karakterizaciju početnog stanja u potpunosti je pripremljen, dok je ispitivana površina uzoraka za karakterizaciju stabilnosti legure pripremana grubim poliranjem. Nakon izlaganja uzoraka EXCO otopini u odgovarajućem vremenskom intervalu te analize izložene površine, uzorci su prerezani te je pripremljen i analiziran poprečni presjek uzoraka.

Uzorak za karakterizaciju početnog stanja legure nagrižen je u 0,5 % otopini fluorovodične kiseline (HF) u alkoholu u svrhu identifikacije prisutnih intermetalnih faza te u Poultonovoj otopini (60,0 ml HCl, 30,0 ml HNO₃, 5,0 ml HF i 5,0 ml H₂O) u svrhu prepoznavanja ljevačke teksture. Izložena površina uzoraka za karakterizaciju stabilnosti legura promatrana je bez nagrivanja, dok je poprečni presjek nagrižen u 0,5 % otopini HF-a. Uzorci su nagriveni uranjanjem u otopinu u trajanju od 3,0 do 5,0 s.

Metalografska analiza provedena je na stereo mikroskopu Olympus SZ11 opremljenom digitalnom kamerom Promicra i programskim paketom QuickPhoto, invertnom metalografskom mikroskopu Olympus GX 51 opremljenom digitalnom kamerom DP70, motoriziranim stolićem i Stream Motion programskim paketom te konfokalnom laserskom mikroskopu Olympus Lext OLS5100. Stereo mikroskop je korišten za snimanje ljevačke teksture uzorka u početnom stanju te stanja površine uzoraka nakon izlaganja EXCO otopini pri nižim povećanjima. Invertni metalografski mikroskop korišten je za snimanje i identifikaciju intermetalnih faza uzorka u početnom stanju te snimanje poprečnog presjeka uzoraka nakon izlaganja. Konfokalni laserski mikroskop je korišten za analizu ispitivane površine i poprečnog presjeka uzoraka nakon izlaganja EXCO otopini pri većim povećanjima.

3.5. Ispitivanje stabilnosti DE-OX legure

Ispitivanje stabilnosti DE-OX legure u industrijskim uvjetima provedeno je postupkom elektrokemijske korozije uranjanjem prethodno pripremljenih uzoraka u EXCO otopinu. Otopina je dobivena otapanjem 234,0 g natrijevog klorida (NaCl) i 50,0 g kalijevog nitrata (KNO₃) u vodi. Nakon toga, dodano je 6,3 ml HNO₃ i otopina je razrijeđena do 1,0 l dodatkom destilirane vode. Dobivena otopina imala je početnu pH vrijednost od 0,4.

Prije uranjanja u EXCO otopinu uzorci su isprani u deterdžentu i vodi, odmašćeni u alkoholu te osušeni u struji vrućeg zraka. Nakon toga, određena je početna masa uzoraka (m_p , g) vaganjem na MonoBloch vagi (slika 20 a).



a)



b)

Slika 20. Mjerenje fizikalnih svojstava uzoraka i otopina nakon izlaganja:

a) vaga MonoBloch vagi, b) pH-metar WTW Inolab

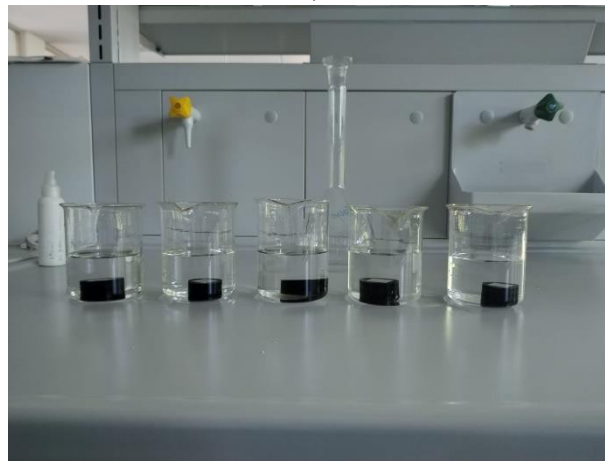
Postupak ispitivanja elektrokemijske korozije prikazan je na slici 21. Uzorci su postavljeni u laboratorijsku čašu s ispitivanom površinom okrenutom prema gore (slika 21 a) te zaliveni EXCO otopinom. Kako bi se izbjegao utjecaj korozivskih produkata na kemijski sastav otopine, korištena je dovoljna količina otopine po uzorku (slika 21 b). Na taj način osigurano je neometano odvijanje kemijske reakcije u cjelokupnom vremenskom intervalu izlaganja. Vidljiva reakcija na svim uzorcima zabilježena je nakon 50,0 minuta izlaganja, koliko je bilo dovoljno da se otopi površinski sloj (slika 21 c).

Nakon izlaganja u odgovarajućem vremenskom intervalu od 5, 24, 48, 72 i 96 h uzorci su isprani u vodi, neutralizirani uranjanjem u koncentriranoj HCl u trajanju od par sekundi te ponovno isprani u vodi i alkoholu te osušeni u struji vrućeg zraka. Nakon toga određena je konačna masa uzoraka (m_k , g) te izmjerena pH vrijednost pojedinih otopina (slika 20 b). Obzirom na to da se radi o relativno maloj izloženoj površini, vizualna kontrola nije dovoljna kako bi se procijenila stabilnost legure u promatranim uvjetima. U tu svrhu provedena je metalografska analiza izložene površine i poprečnog presjeka uzoraka. Metalografskom analizom površine uzoraka pri različitim povećanjima utvrđen je tip korozije, dok je promatranjem poprečnog presjeka

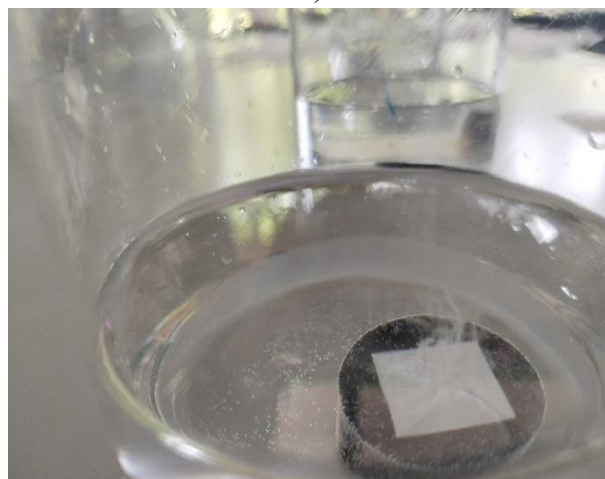
ustanovljen točan mehanizam napredovanja korozije te utjecaj mikrostrukture, prvenstveno intermetalnih spojeva, na napredak korozije.



a)



b)

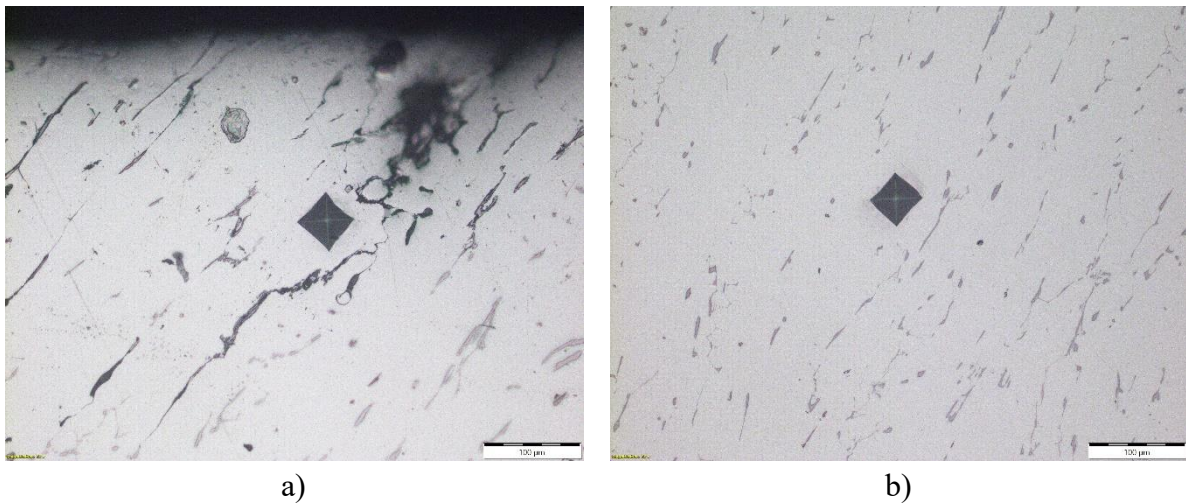


c)

Slika 21. Postupak ispitivanja elektrokemijske korozije:
a) postavljanje uzoraka u laboratorijske čaše, b) uranjanje uzoraka u EXCO otopinu, c)
zabilježen početak reakcije

3.6. Mikrotvrdoća

Utjecaj vremena izlaganja na mehanička svojstva i stabilnost površine utvrđen je mjerenjem mikrotvrdoće. Mikrotvrdoća uzoraka nakon izlaganja izmjerena je uz izloženu površinu i u središnjem dijelu poprečnog presjeka (slika 22). Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je na LEICA UMHT mikrotvrdomeru Vickersovom metodom utiskivanjem pri opterećenju od 0,98 N u trajanju od 15,0 s. Mjerenje je ponovljeno od 3 do 5 puta.



a)
b)
Slika 22. Mjerenje mikrotvrdoće na uzorcima nakon izlaganja:
a) uz površinu, b) u središnjem dijelu poprečnog presjeka

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati analize kemijskog sastava

Rezultati analize kemijskog sastava DE-OX legure prikazani su u tablici 2. U tablici su također prikazani kemijski sastavi drugih proizvođača aluminijskih legura za dezoksidaciju čelika.

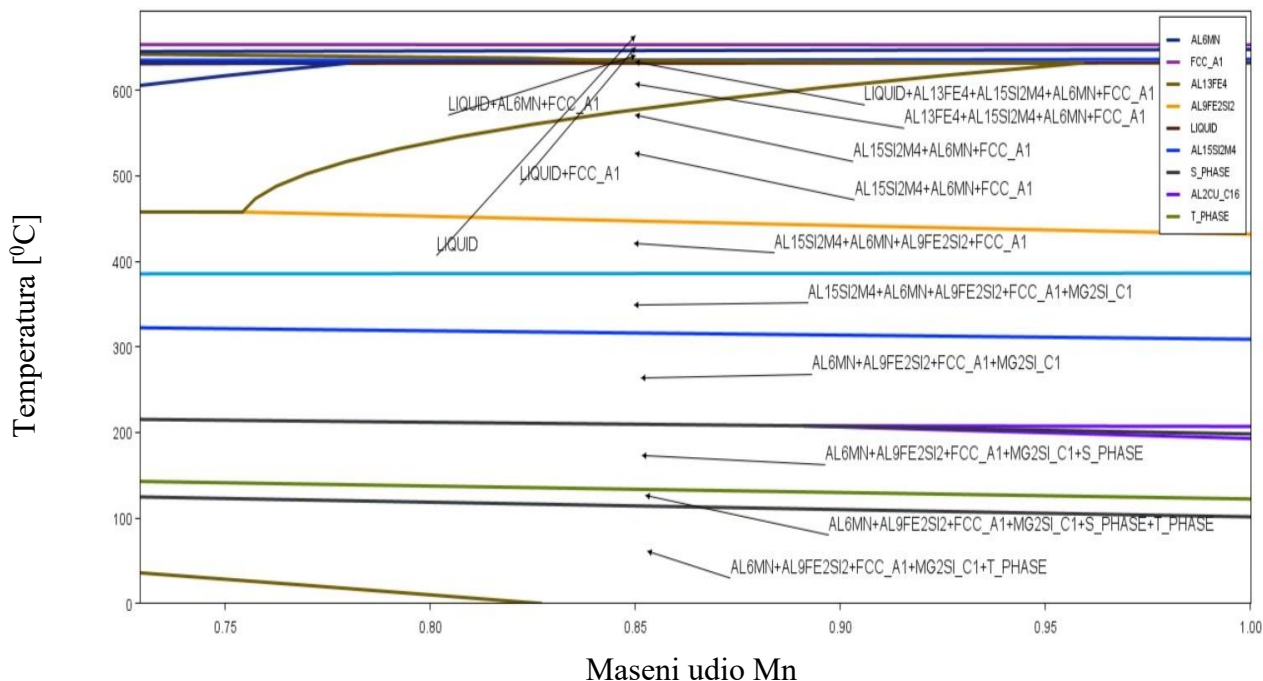
Tablica 2. Kemijski sastav DE-OX legure i drugih komercijalno dostupnih aluminijskih legura za dezoksidaciju čelika [76, 77]

Aluminijska legura	Kemijski sastav, mas%								
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Pb
DE-OX	97,6	0,25	0,50	0,16	0,83	0,44	0,05	0,03	0,001
Komercijalna legura 1 [76]	ostatak	0,05	0,14	/	/	0,002	/	/	/
Komercijalna Al86 legura [77]	ostatak	5,0	/	4,0	/	/	0,20	/	0,10
Komercijalna Al91 legura [77]	ostatak	3,0	/	3,0	/	/	0,8	/	0,2
Komercijalna Al97 legura [77]	ostatak	1,0	/	0,20	/	/	0,20	/	0,10

Obzirom na specifičnu primjenu aluminijske legure za dezoksidaciju čelika, različiti proizvođači imaju različite zahtjeve na kemijski sastav (tablica 2). Rezultati kemijskog sastava DE-OX legure nalaze se unutar granica propisanih deklaracijom proizvođača Cial d.o.o. prikazanim u tablici 1. Usporedbom s legurama drugih dobavljača može se zaključiti kako DE-OX legura sadrži niže udjele legirajućih elemenata. Iako se kemijski sastav aluminijskih legura najčešće promatra sa stajališta razvoja mikrostrukture te mehaničkih i funkcionalnih svojstava, u ovom slučaju niži udio legirajućih elemenata je važan zbog postizanja homogene mikrostrukture metalnog materijala i sprječavanja pojave segregacija. Reciklirana DE-OX legura niže je čistoće u odnosu na aluminij komercijalne čistoće (99,50-99,79) [78] i primarni aluminij (99,85 %) [79] te sadrži viši udio legirajućih elemenata u odnosu na aluminij koji se koristi kao bazna legura (99,5 %) [79]. Obzirom na to da je DE-OX legura podeutektnog sastava očekuje se skrućivanje dendritne mreže primarnog α_{Al} , dok omjer Mn/Fe od 1,66 ukazuje na izlučivanje intermetalnih faza na bazi Fe različite morfologije.

4.2. Rezultati termodinamičkog proračuna slijeda skrućivanja

Ravnotežni fazni dijagram prikazan je na slici 23 s pripadajućim reakcijama navedenim u tablici 3. Intermetalne faze dobivene na temelju termodinamičkog proračuna identificirane su pomoću tehničkih podataka za bazu aluminija (TCS Al-based Alloy Database (TCAL9)) [80].



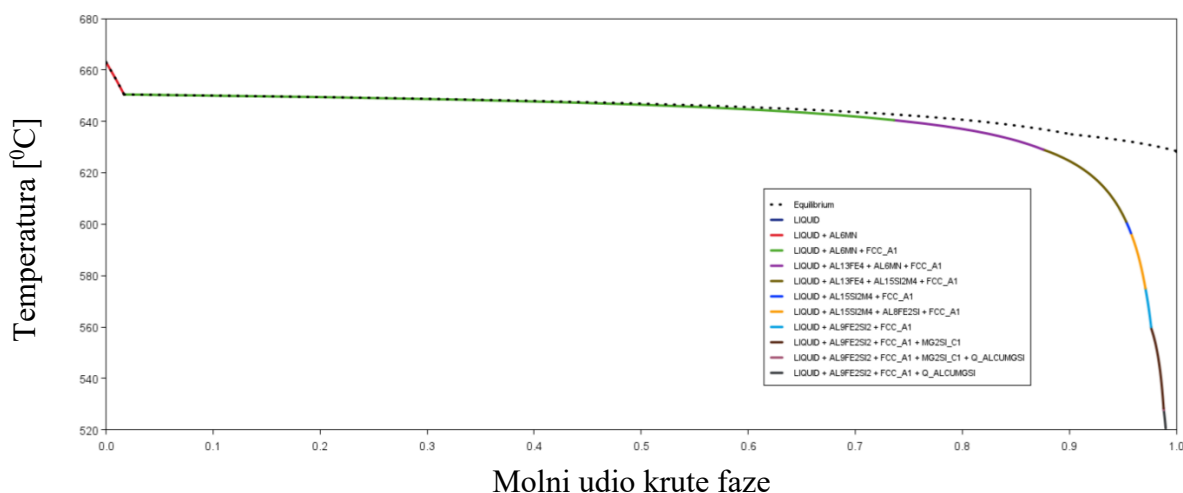
Slika 23. Ravnotežni fazni dijagram za DE-OX leguru

Tablica 3. Prikaz reakcija ravnotežnog slijeda skrućivanja DE-OX legure s pripadajućim identificiranim intermetalnim fazama

Redni broj	Reakcija
1.	L
2.	L+ α_{Al}
3.	L+Al ₆ (Fe, Mn)+ α_{Al}
4.	L+Al ₃ Fe+ α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ + Al ₆ (Fe, Mn)+ α_{Al}
5.	Al ₃ Fe+ α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ + Al ₆ (Fe, Mn)+ α_{Al}
6.	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ + Al ₆ (Fe, Mn)+ α_{Al}
7.	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ + Al ₆ (Fe, Mn)+(β-AlFeSi)+ α_{Al}
8.	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ + Al ₆ Mn+(β-AlFeSi)+ α_{Al} +Mg ₂ Si
9.	Al ₆ Mn+(β-AlFeSi)+ α_{Al} +Mg ₂ Si
10.	Al ₆ Mn+(β-AlFeSi)+ α_{Al} +Mg ₂ Si+Al ₂ CuMg
11.	Al ₆ Mn+(β-AlFeSi)+ α_{Al} +Mg ₂ Si+Al ₂ CuMg+Al ₂ Mg ₃ Zn ₃
12.	Al ₆ Mn+(β-AlFeSi)+ α_{Al} +Mg ₂ Si+Al ₂ Mg ₃ Zn ₃

Prema rezultatima termodinamičkog proračuna ravnotežni slijed skrućivanja DE-OX legure započinje razvojem dendritne mreže primarnog α_{Al} kojega prati skrućivanje primarne $Al_6(Fe, Mn)$ intermetalne faze u obliku „šuplje“ igle [81]. Posljednja skrućujuća faza ravnotežnog slijeda skrućivanja je $\alpha-Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ oblika kineskog pisma. Nakon toga, razvoj mikrostrukture podrazumijeva reakcije u krutom stanju počevši s precipitacijom vlaknaste Al_3Fe i igličaste $\beta-AlFeSi$ intermetalne faze na bazi željeza [82]. Precipitacija intermetalnih faza na bazi Mg, Cu i Zn odvija se pri nižim temperaturama. U podeutektičkim legurama primarna Mg_2Si faza najčešće se izlučuje u dendritnom obliku te ima negativan utjecaj na mehanička svojstva legure [83]. Osim smanjenja topljivosti u čvrstoj otopini α_{Al} sa smanjenjem temperature, precipitacija T - $Al_2Mg_3Zn_3$ i S- Al_2CuMg faze ovisit će o Zn:Mg omjeru. U ovom slučaju kada se skrućivanje odvija uz Zn:Mg omjer manji od 2 (Zn:Mg = 0,11) te uz prisutnost Cu, očekuje se preferirano izdvajanje T - $Al_2Mg_3Zn_3$ faze [84].

Rezultati Scheilovog neravnotežnog skrućivanja prikazani su na slici 24 s pripadajućim reakcijama navedenim u tablici 4.



Slika 24. Scheilov dijagram skrućivanja DE-OX legure

Tablica 4. Reakcije neravnotežnog slijeda skrućivanja

Redni broj	Reakcija	Temperatura, °C
1.	L	
2.	$L + \alpha_{Al}$	653,2
3.	$L + Al_6(Fe, Mn) + \alpha_{Al}$	646,3
4.	$L + Al_3Fe + Al_6(Fe, Mn) + \alpha_{Al}$	640,3
5.	$L + Al_3Fe + \alpha-Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2 + \alpha_{Al}$	632,2
6.	$L + \alpha-Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2 + (\alpha-AlFeSi) + \alpha_{Al}$	600,7
7.	$L + (\beta-AlFeSi) + \alpha_{Al}$	578,8
8.	$L + (\beta-AlFeSi) + \alpha_{Al} + Mg_2Si$	572,8

Razvoj mikrostrukture tijekom neravnotežnog skrućivanja vrlo je sličan ravnotežnom te započinje razvojem dendritne mreže primarnog α_{Al} pri temperaturi od 653,2 °C kojega prati

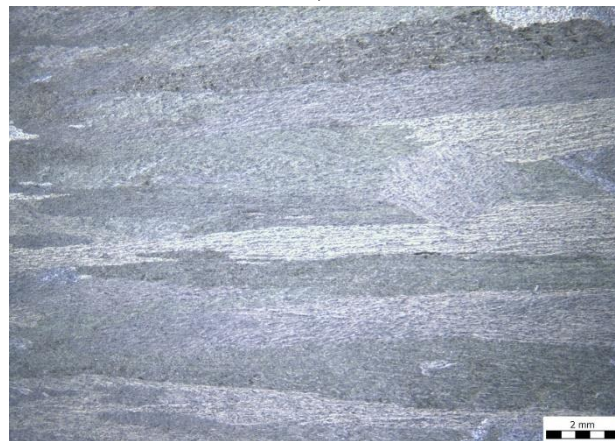
skrućivanje primarne $Al_6(Fe,Mn)$ intermetalne faze u obliku „šuplje“ igle pri $646,3\text{ }^{\circ}C$. Nakon toga slijedi skrućivanje intermetalnih faza na bazi Fe u temperaturnom rasponu od $646,3 - 578,8\text{ }^{\circ}C$. Pri višim temperaturama najprije dolazi do skrućivanja Al_3Fe intermetalne faze vlaknaste morfologije te $\alpha-Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ oblika kineskog pisma. Neravnotežni slijed skrućivanja završava izdvajanjem igličaste $\beta-AlFeSi$ intermetalne te primarne Mg_2Si faze u obliku dendrita. Slijed skrućivanja završava pri temperaturi od $572,8\text{ }^{\circ}C$. Skrućivanje kompleksnih intermetalnih faza koje sadrže Mg, Cu i Zn nije predviđeno Scheilovim proračunom. Usporedba ravnotežnog i neravnotežnog slijeda skrućivanja prikazana na slici 24 ukazuje na širok interval skrućivanja i mogućnost pojave ljevačkih grešaka.

4.3. Mikrostruktura početnog uzorka DE-OX legure

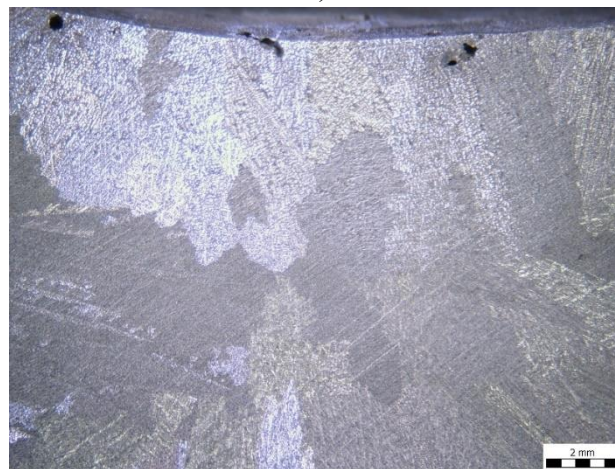
Makrostruktura uzorka DE-OX legure u nagriženom stanju prikazana je na slici 25. Uzorak pokazuje makrostrukturu tipičnu za skrućivanje legura u trajnom kalupu s jasno vidljivim zonama zamrznutih, stubičastih i istoosnih kristala.



a)



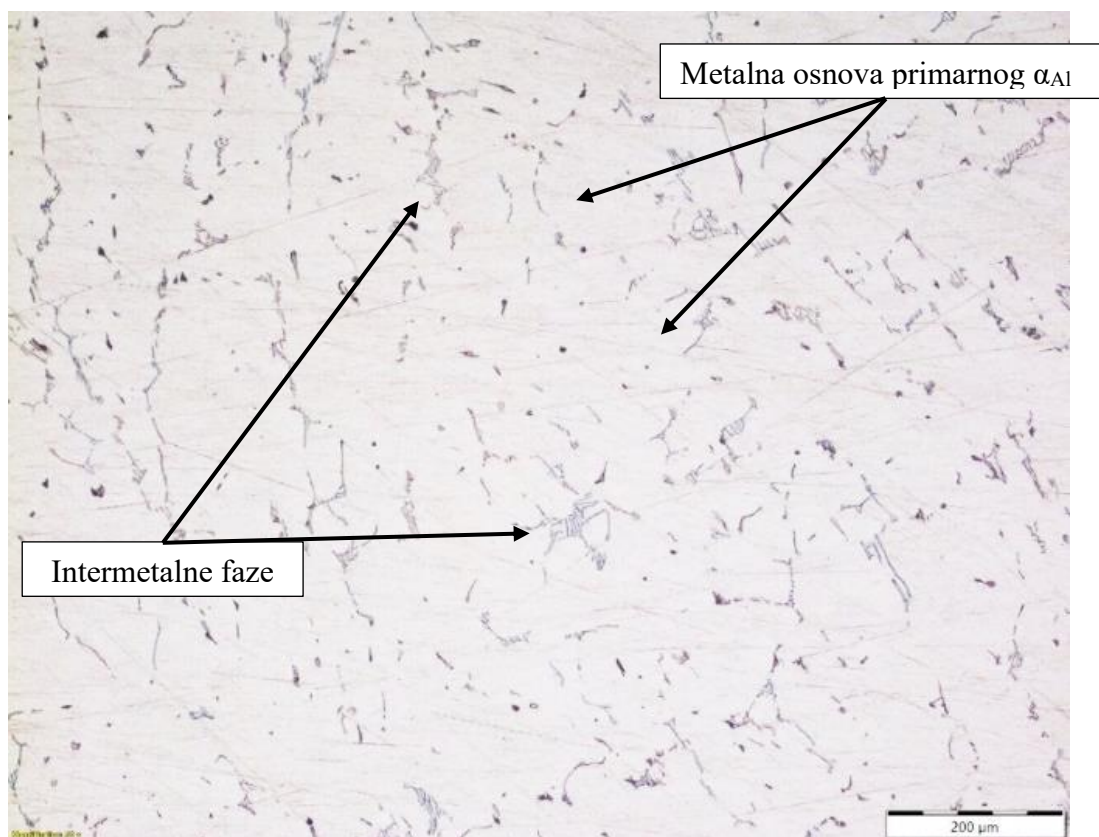
b)



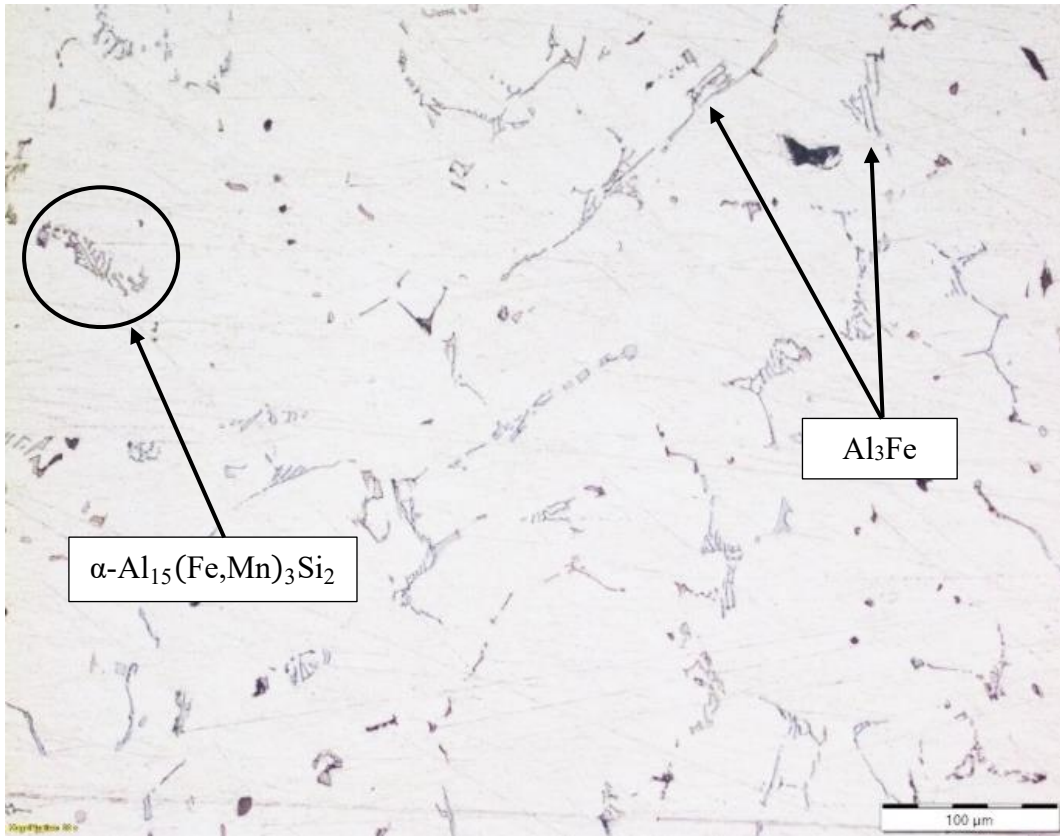
c)

Slika 25. Makrostruktura uzorka DE-OX legure u nagriženom stanju pri povećanju od 18 X:
a) zona zamrznutih kristala, b) zona stubičastih kristala, c) zona istoosnih kristala

Na slici 26 prikazana je mikrostruktura uzorka DE-OX legure u početnom stanju. U mikrostrukturi uzorka DE-OX legure uočava se metalna osnova primarnog α_{Al} s izlučenim intermetalnim fazama (slika 26 a). Intermetalne faze identificirane su na temelju podataka dostupnih u literaturi [82, 85, 86, 87]. Od prisutnih intermetalnih faza u metalnoj osnovi primarnog α_{Al} identificirane su $Al_6(Fe,Mn)$ oblika šuplje igle, $\alpha-Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ morfologije kineskog pisma, Al_3Fe vlaknaste morfologije i $\beta-AlFeSi$ igličaste morfologije. Intermetalna Mg_2Si faza pločastog oblika uočena je u kombinaciji s igličastom $\beta-AlFeSi$ fazom (slika 26 f). Prema rezultatima termodinamičkog proračuna neravnotežnog slijeda skrućivanja to je posljedica njihovog paralelnog izlučivanja pri kraju skrućivanja (tablica 4). Također se uočava prijelazni oblik Al_3Fe u $\alpha-Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ intermetalnu fazu (slika 26 b).



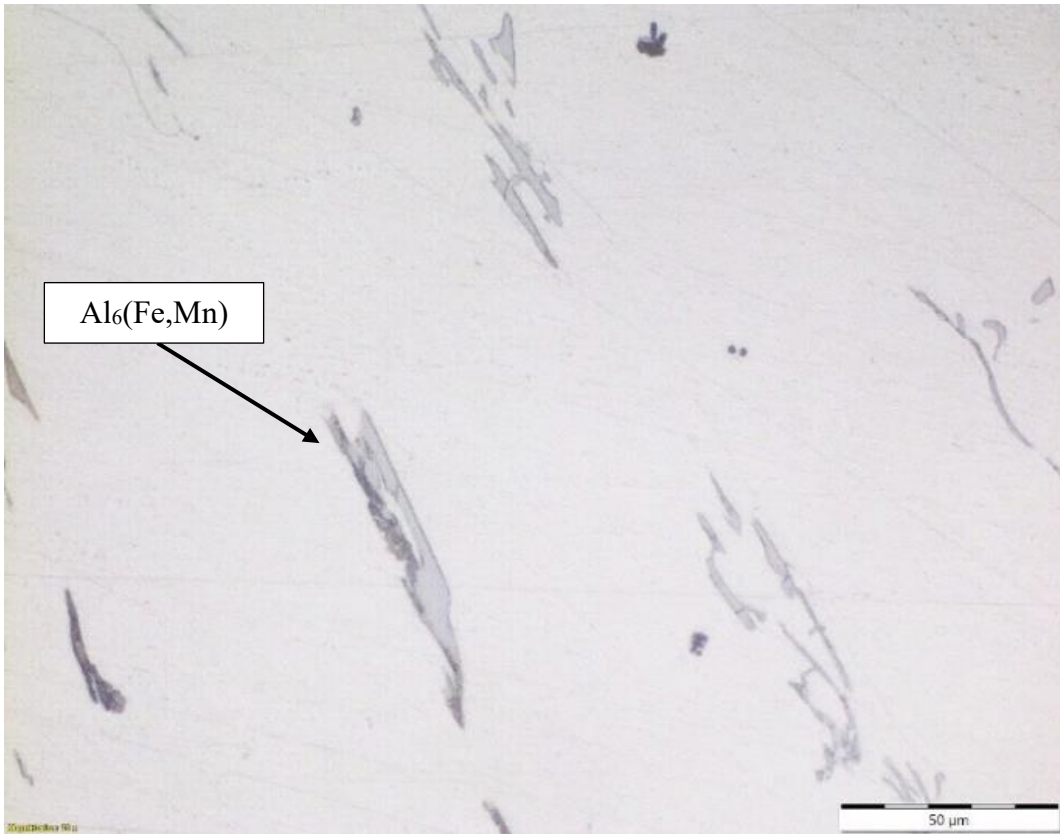
a)



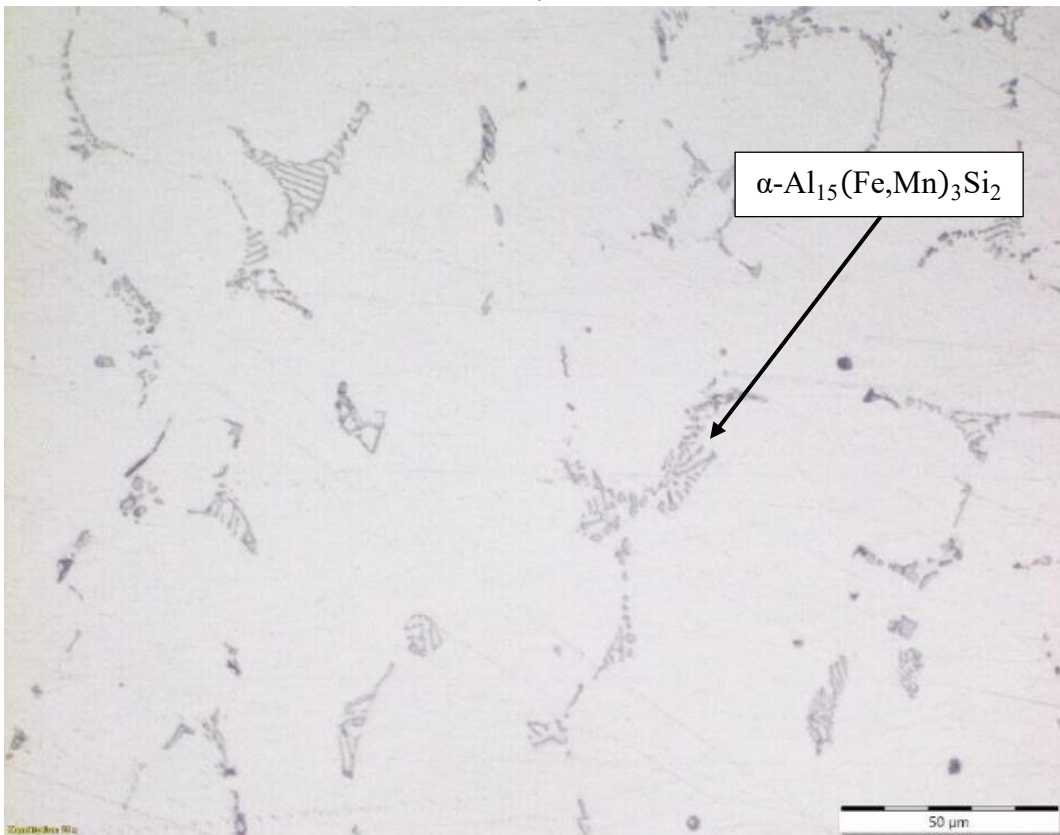
b)



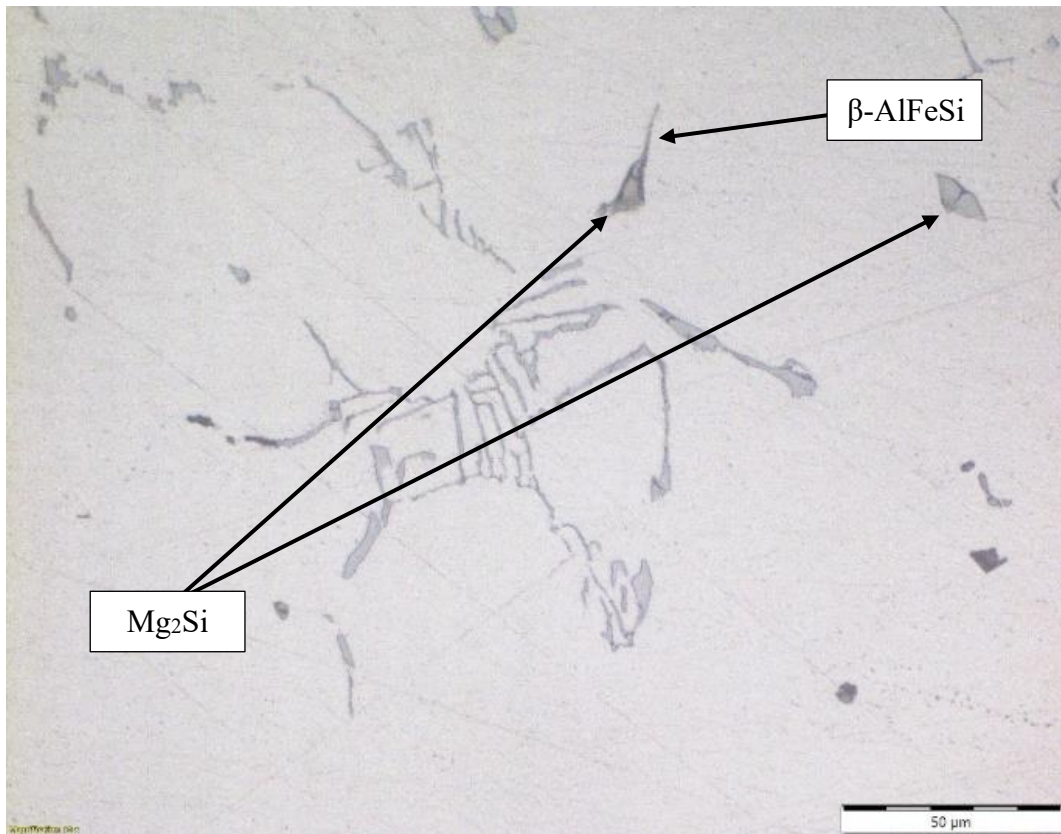
c)



d)



e)



f)

Slika 26. Mikrostruktura uzorka DE-OX legure u početnom stanju:

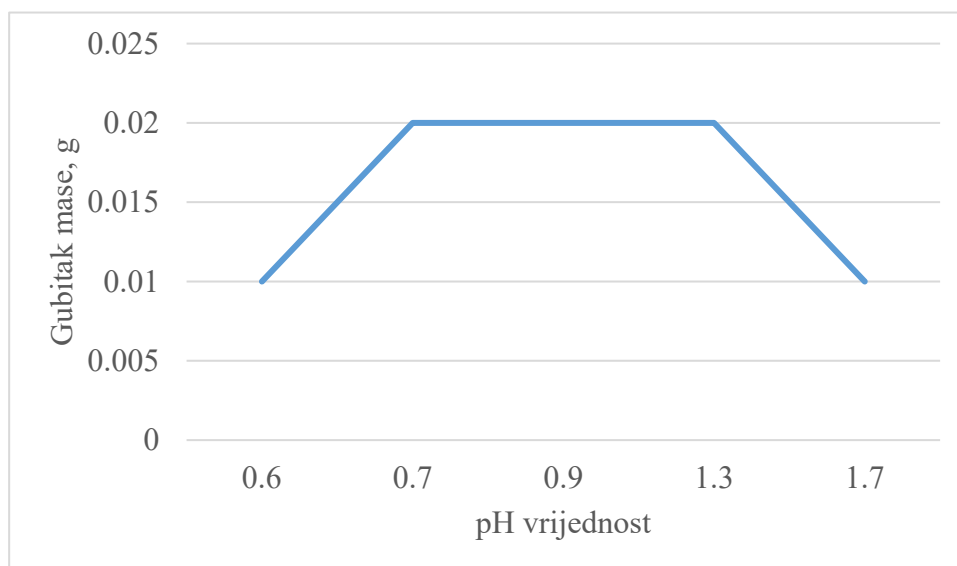
- a) metalna osnova α_{Al} i intermetalne faze, b) prijelazni oblik intermetalnih faza na bazi željeza, c) intermetalne faze izdvojene na početku i na kraju slijeda skrućivanja, d) intermetalna faza u obliku „šuplje igle“, e) intermetalna faza izlučena u obliku kineskog pisma, f) igličasta intermetalna faza

4.4. Procjena stabilnosti DE-OX legure u EXCO otopini

U tablici 5 prikazani su rezultati procjene stabilnosti DE-OX legure u EXCO otopini. Na slici 27 prikazana je ovisnost gubitka mase o pH vrijednosti.

Tablica 5. Rezultati procjene stabilnosti DE-OX legure u EXCO otopini

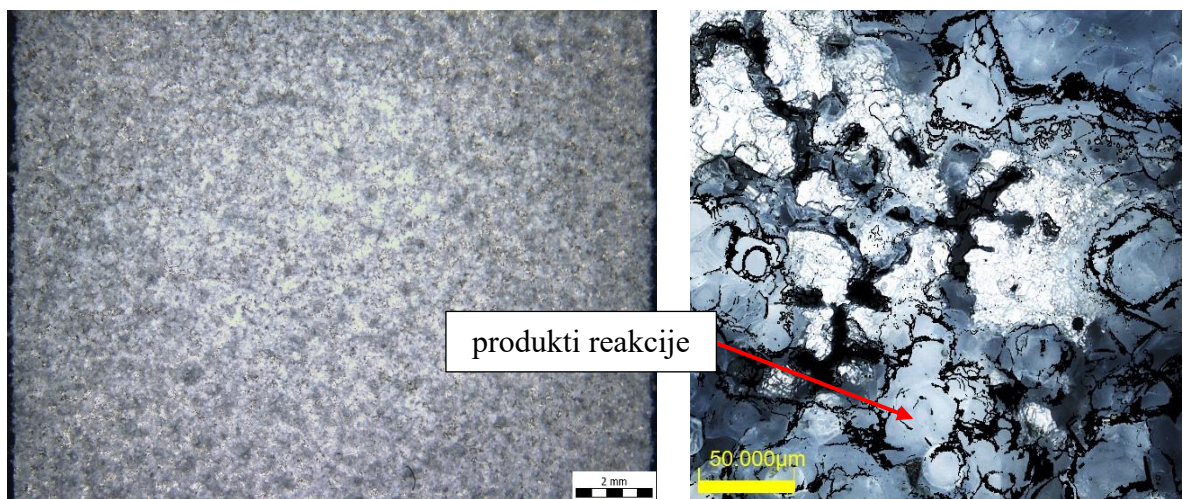
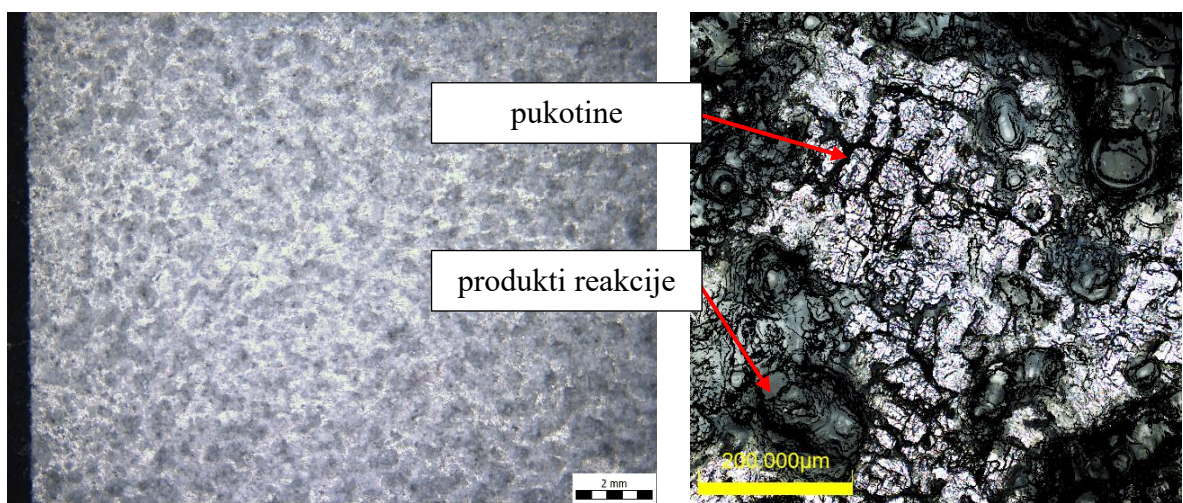
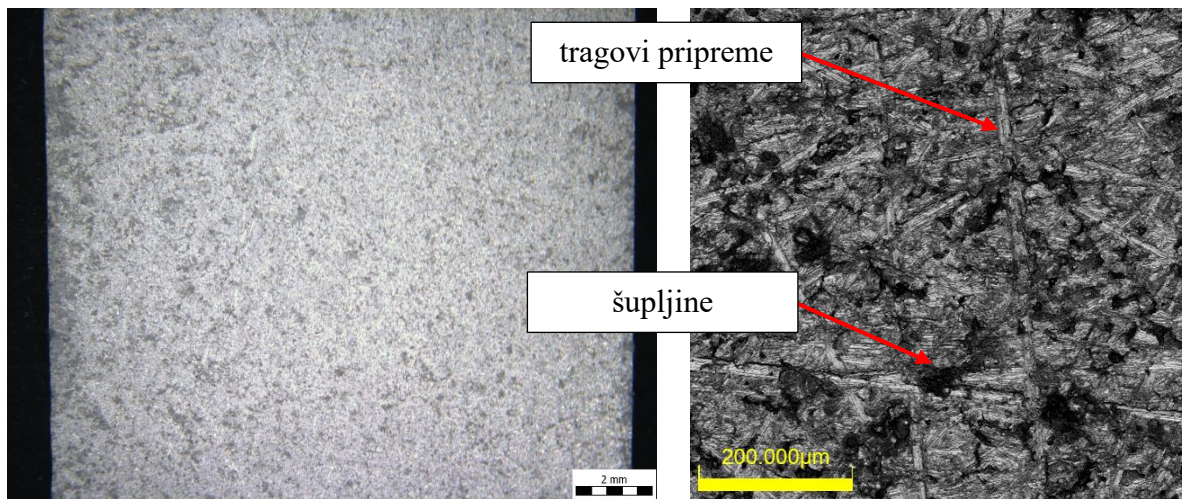
Uzorak	vrijeme zadržavanja, h	početna masa, g	konačna masa, g	gubitak, g	pH
1	5	19,96	19,95	0,01	0,6
2	24	21,42	21,40	0,02	0,7
3	48	20,53	20,51	0,02	0,9
4	72	22,97	22,95	0,02	1,3
5	96	22,31	22,30	0,01	1,7



Slika 27. Ovisnost gubitka mase o pH vrijednosti

Iz dobivenih rezultata evidentan je mali gubitak mase, koji u vremenu zadržavanja 5, odnosno 96 h iznosi 0,01 g, dok u vremenu zadržavanja 24, 48 i 72 h iznosi 0,02 g. S vremenom zadržavanja dolazi do porasta u pH vrijednosti EXCO otopine. U vremenu zadržavanja od 5 h pH otopine raste od 0,4 do 0,6 dok u vremenu izlaganja od 96 h vrijednost pH otopine iznosi 1,7. Nije evidentan značajan gubitak mase u odnosu na porast vrijednosti pH otopine. Promjena pH vrijednosti otopine posljedica je kemijske reakcije između uzorka i otopine, odnosno izmjene iona.

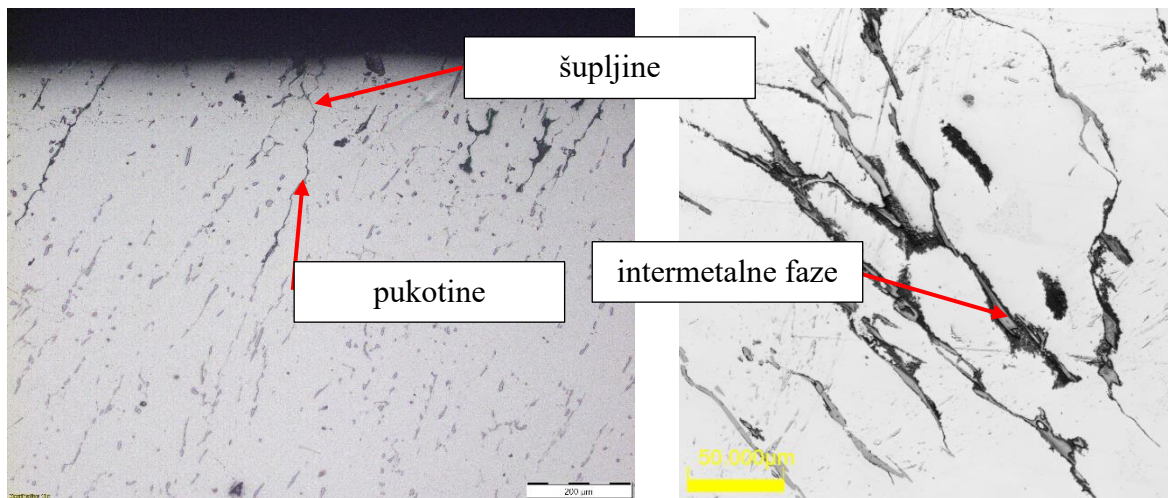
Na temelju dobivenih rezultata vidljivih na slici 28 može se reći da je niski gubitak mase posljedica zadržavanja korozivskih produkata na površini uzorka.



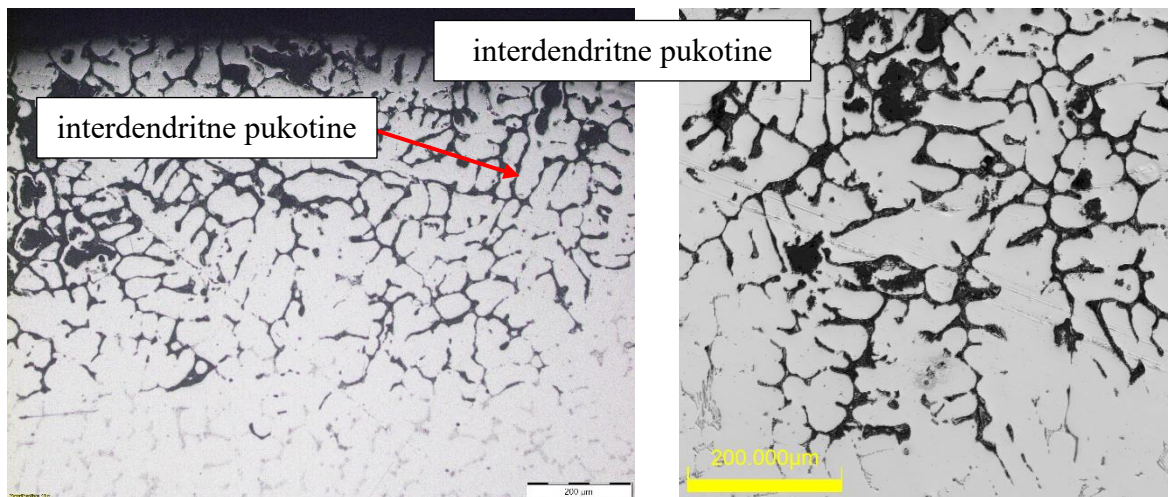
Slika 28. Makrostruktura površine uzorka nakon izlaganja EXCO otopini

Kod uzorka 1, odnosno nakon 5 sati zadržavanja vidljivi su tragovi pripreme i formiranje šupljina. S porastom vremena zadržavanja dolazi do nastanka pukotina i produkata reakcije vidljivih na površini (slika 28).

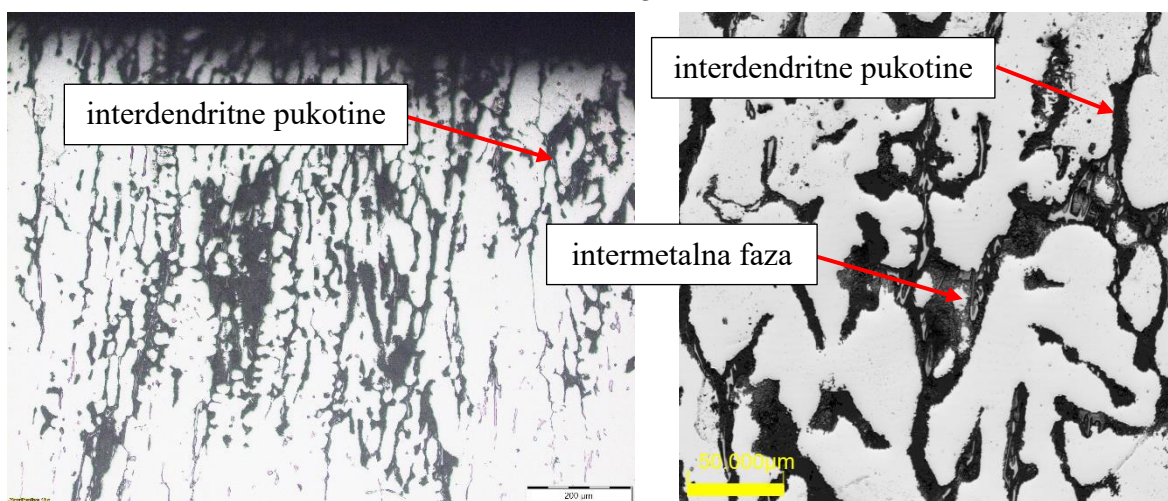
Na slici 29 vidljivo je kako zbog razlike u potencijalu između faza i metalne osnove dolazi do napredovanja pukotina u interdendritnom području.



Uzorak 1



Uzorak 3



Uzorak 5

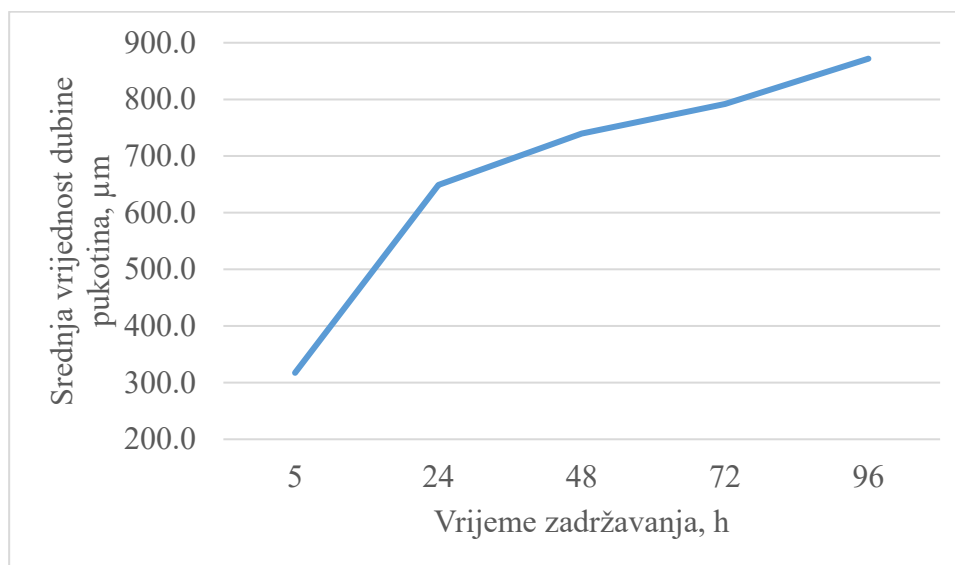
Slika 29. Poprečni presjek uzoraka nakon izlaganja EXCO otopini

Analizom poprečnog presjeka uzorka 1, nakon proteka vremena od 5 h, vidljivo je kako uz površinu postoje šupljine te pukotine koje ulaze u unutrašnjost uzorka. Protekom vremena od 48 i 96 h, odnosno na uzorcima 3 i 5, vidljivo je kako se pukotine šire interdendritno. Posljedica napredovanja pukotina je razlika u potencijalu između metalne osnove α_{Al} i intermetalnih faza (slika 29).

U tablici 6 prikazana je ovisnost dubine pukotina o vremenu zadržavanja uzoraka DE-OX legure u EXCO otopini. Dubina pukotina izmjerena je na više detalja te je izračunata standardna devijacija. Na slici 30 prikazana je ovisnost dubine pukotina o vremenu zadržavanja.

Tablica 6. Ovisnost dubine pukotina o vremenu zadržavanja

Uzorak	Vrijeme zadržavanja, h	Srednja vrijednost dubine pukotina, μm	Standardna devijacija
1	5	317,3	148,9
2	24	649,0	341,9
3	48	739,8	149,6
4	72	792,0	57,5
5	96	871,9	143,3



Slika 30. Ovisnost dubine pukotina o vremenu zadržavanja

Dubina pukotina očekivano je najmanja u najkraćem vremenu zadržavanja, odnosno 5 h, a zatim raste s porastom vremena zadržavanja (slika 30).

Kod uzorka 2, u vremenu zadržavanja od 24 h najviša je standardna devijacija iz čega proizlazi da se površina uzorka neravnomjerno troši. Kod uzoraka 1, 3, 4 i 5, odnosno u vremenu zadržavanja od 5, 48, 72 i 96 h odstupanje u dubini pukotina je niže što ukazuje na ravnomjerno trošenje površina uzoraka. Obzirom na mali gubitak mase može se zaključiti da produkti reakcije ostaju u pukotinama.

Dobiveni rezultati elektrokemijske korozije DE-OX legure u EXCO otopini u skladu su s literaturnim podacima [88, 89] koji ukazuju na razliku potencijala i formiranje galvanskog članka između intermetalnih faza i metalne osnove.

4.5. Mikrotvrdoća

U tablici 7 prikazani su rezultati mjerenja mikrotvrdoće kroz vrijeme izlaganja u unutrašnjosti i na površini uzoraka.

Tablica 7. Ovisnost mikrotvrdoće o vremenu zadržavanja uzoraka

Vrijeme, h	Mikrotvrdoća - Unutrašnjost					Mikrotvrdoća - Površina				
	1	2	3	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1	2	3	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
5	60,9	62,8	61,7	61,8	1,0	51,2	51,8	52,4	51,8	0,6
24	58,7	57,4	57,1	57,7	0,9	52,9	51,2	53,5	52,5	1,2
48	56,4	55,9	54,5	55,6	1,0	52,7	52,3	52,4	52,5	0,2
72	56,9	57,3	57,5	57,2	0,3	53,9	53,8	52,3	53,3	0,9
96	57,7	59,1	58	58,3	0,7	52,3	53,4	50,8	52,2	1,3

Analizom rezultata vidljivo je kako je mikrotvrdoća veća u unutrašnjosti uzoraka u odnosu na površinu uzoraka, što ukazuje na smanjenje stabilnosti površine uslijed korozijskih produkata reakcija. S porastom vremena zadržavanja nema značajnijeg smanjenja u vrijednostima mikrotvrdoće, odnosno stabilnost površine se ne smanjuje s porastom vremena zadržavanja.

5. ZAKLJUČAK

Eksperiment je osmišljen u svrhu karakterizacije otpornosti DE-OX legure na industrijske uvjete. Legura DE-OX, proizvedena pretaljivanjem 100 % povratnog materijala (alumijskih limenki) i lijevana u trajni kalup, podvrgnuta je elektrokemijskoj koroziji u skladu sa standardom ASTM G34-01(2018)e1 *Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminum alloys (EXCO test)*.

- Rezultati kemijskog sastava DE-OX legure nalaze se unutar granica propisanih deklaracijom proizvođača Cial d.o.o. Usporedbom s legurama drugih dobavljača može se zaključiti kako DE-OX legura sadrži niže udjele legirajućih elemenata što ukazuje na veću homogenost mikrostrukture i izostanak segregacija.
- Rezultati proračuna ravnotežnog i neravnotežnog skrućivanja su vrlo slični. Skrućivanje započinje razvojem dendritne mreže primarnog α_{Al} kojega prati skrućivanje primarne $Al_6(Fe,Mn)$ intermetalne faze u obliku „šuplje“ igle. Nakon toga slijedi skrućivanje intermetalnih faza na bazi Fe. Neravnotežni slijed skrućivanja završava izdvajanjem igličaste $\beta-AlFeSi$ intermetalne te primarne Mg_2Si faze u obliku dendrita. Skrućivanje kompleksnih intermetalnih faza koje sadrže magnezij, bakar i cink nije predviđeno Scheilovim proračunom. Usporedba ravnotežnog i neravnotežnog slijeda skrućivanja ukazuje na širok interval skrućivanja i mogućnost pojave ljevačkih grešaka.
- Uzorak pokazuje makrostrukturu tipičnu za gravitacijsko lijevanje u otvorene trajne kalupe karakterizirane sporim skrućivanjem, uslijed debele stijenke. Na makrostrukтури su jasno vidljive zone zamrznutih, stubičastih i istoosnih kristala.
- U mikrostrukтури uzorka DE-OX legure uočava se metalna osnova primarnog α_{Al} s izlučenim intermetalnim fazama. Intermetalne faze identificirane su na temelju podataka dostupnih u literaturi. Od prisutnih intermetalnih faza u metalnoj osnovi primarnog α_{Al} identificirane su $Al_6(Fe,Mn)$ oblika šuplje igle, $\alpha-Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ morfologije kineskog pisma, Al_3Fe vlaknaste morfologije i $\beta-AlFeSi$ igličaste morfologije. Intermetalna Mg_2Si faza pločastog oblika uočena je u kombinaciji s igličastom $\beta-AlFeSi$ fazom.
- Rezultati procjene stabilnosti uzorka DE-OX legure u EXCO otopini ukazuju na nastanak i porast pukotina s porastom vremena zadržavanja u interdendritnim područjima što ukazuje na nižu stabilnost intermetalnih faza u odnosu na primarni α_{Al} u zadanim uvjetima ispitivanja. Također je zabilježen porast u vrijednosti pH otopine. Značajnija razlika u masi uzorka nakon izlaganja nije zabilježena. Na temelju rezultata metalografske analize površine uzorka nakon izlaganja može se reći da je niski gubitak mase posljedica zadržavanja korozijskih produkata na površini uzorka.
- Razlika mikrotvrdoće unutrašnjosti i površine uzorka ukazuje na smanjenje stabilnosti površine. Stabilnost površine se ne smanjuje s porastom vremena zadržavanja.

Legura dobivena pretaljivanjem uložnog materijala sastavljenog od 100 % aluminijskih limenki pokazuje odgovarajući kemijski sastav u simuliranim industrijskim uvjetima. Dobivena legura svojim svojstvima ispunjava zahtjeve kupca i može se koristiti kao materijal za obradu taline čelika.

6. LITERATURA

- [1] A. Houshang, Aluminium production process: Challenges and opportunities, Metals Volumen 7 (2017) 4, 133.
- [2] M.J. Wang, A life cycle assessment report: The environmental footprint of semi-fabricated aluminum products in North America, The aluminum association, Arlington, SAD, 2022.
- [3] Aluminium sector greenhouse gas pathways to 2050, World aluminium, London, Engleska, 2021.
- [4] A. Chang, Analysis and translation of global scenarios to inform Paris-aligned pathways for the energy system, Environmental science, Engineering, Working draft V2.2, 2020.
- [5] Energy technology perspectives 2017, Catalysing energy technology transformations, International Energy Agency, 2017., <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2017> (01.06.2024.)
- [6] Energy technology perspectives 2020, International energy agency, 2021., <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2020> (01.06.2024.)
- [7] Aluminium, shaping a better tomorrow, International aluminium, 2023., <https://international-aluminium.org/resource/aluminium-industrys-new-greenhouse-gas-initiative/> (01.06.2024.)
- [8] E.G. Hertwich, R. Wood, The growing importance of scope 3 greenhouse gas emissions from industry, Enviromental research letters Volumen 13 (2018) 10, 104013.
- [9] J.P. Harvey, Greener reactants, renewable energies and environmental impact mitigation strategies in pyrometallurgical processes: A review., MRS Energy & Sustainability Volumen 9 (2022) 2, 212-247.
- [10] J. Rybak, A. Adigamov, C. Kongar-Syuryun, M. Khayrutdinov, Y. Tyulyaeva, Renewable-resource technologies in mining and metallurgical enterprises providing environmental safety, Minerals Volumen 11 (2021) 10, 1145.
- [11] K.S. Raja, B. Pesic, M. Misra, Nuclear energy and environmental impact, In handbook of climate change mitigation and adaptation, Cham: Springer international publishing (2022) 837-897.
- [12] L. Zhan, Y. Bo, T. Lin, Z. Fan, Development and outlook of advanced nuclear energy technology. Energy Strategy Reviews Volumen 34 (2021), 100630.
- [13] B. Yu, Z. Zhao, S. Zhang, R. An, J. Chen, R. Li, G. Zhao, Technological development pathway for a low-carbon primary aluminum industry in China, Technological forecasting and social change Volumen 173 (2021), 121052.
- [14] H. Kvande, G. Saevarsdottir, B. Welch, Decarbonizing the primary aluminum industry: Opportunities and challenges, Light Metal Age, 2023.,

<https://www.lightmetalage.com/news/industry-news/smelting/decarbonizing-the-primary-aluminum-industry/> (01.06.2024.)

[15] Z. Zovko Brodarac, F. Kozina, J. Medved, J. Burja, Investigation of recycled AlSi9Cu3(Fe) alloy, Conference proceedings of 63rd IFC Portoroz 2023, (Eds. A. Križman, P. Mrvar, J. Medved), Slovenian Foundrymen Society, 13.-15.09.2023., 2023., Portorož, Slovenija, 10.

[16] Z. Zovko Brodarac, F. Kozina, D. Stanić, M. Folta, Quality assessment of the AlSi9Cu3(Fe) alloy with regard to recycling ratio, CONGRESS PROCEEDINGS - MME SEE 2023 5th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, (Eds. M. Sokić, B. Marković, V. Manojlović), Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES), 07.-10.06.2023., 2023., Beograd, Srbija, 251-256.

[17] Z. Zovko Brodarac, D. Stanić, M. Folta, F. Kozina, Recycling potential of AlSi9Cu3(Fe) alloy, Conference proceedings 61st IFC Portoroz 2021, (Eds. A. Križman, P. Mrvar, J. Medved), Slovenian foundrymen society, 15.-17.09.2021., 2021., Portorož, Slovenija, 24.

[18] A. Kriwet, E. Zussman, G. Seliger, Systematic integration of design-for-recycling into product design, International journal of production economics Volumen 38 (1995) 1, 15-22.

[19] A. Shahhoseini, S. Heydari, S. Pedrammehr, Manufacturing and Assembly for the Ease of Product Recycling, A Review. Designs Volumen 7 (2023) 2, 42.

[20] L.F. Dumée, Circular materials and circular design - review on challenges towards sustainable manufacturing and recycling, Circular Economy and Sustainability Volumen 2 (2022) 1, 9-23.

[21] Aluminium recycling: sustainable and economical, Aluminium Association, 2019., <https://aluminum.org/sites/default/files/2021-10/2019AnnualReport.pdf> (01.06.2024.)

[22] Economic impact study, U.S. - based scrap recycling industry, Institute of scrap recycling industries (ISRI), Washington, SAD, 2018.

[23] Environmental profile reports, European Aluminium, 2020., https://european-aluminium.eu/policy_areas/environment/ (01.06.2024.)

[24] Shaping the future of Construction: A Breakthrough in Mindset and Technology, World Economic Forum, Boston, SAD, 2016.

[25] Towards a circular Economy: Business rationale for an accelerated transition, Ellen MacArthur Foundation, 2015., https://archive.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/TCE_Ellen-MacArthur-Foundation_26-Nov-2015.pdf (01.06.2024.)

[26] ASTM G34-01 Standard Test Method for Exfoliation Corrosion Susceptibility in 2XXX and 7XXX Series Aluminum Alloys (EXCO Test), <https://www.astm.org/g0034-01r18e01.html> (01.06.2024.)

- [27] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013.-2024., <https://www.enciklopedija.hr/clanak/recikliranje> (06.04.2024.)
- [28] W.S. Khan, E. Asmatulu, N. Uddin, R. Asmatulu, Recycling and reusing of engineering materials, Recycling for Sustainable Developments Elsevier Science, Amsterdam, Nizozemska, 2022.
- [29] B.K. Reck, T.E. Graedel, Challenges in metal recycling, Science Volumen 337 (2012), 690-695.
- [30] T. E. Graedel, J. Allwood, J.P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B.K. Reck, S.F. Sibley, G. Sonnemann, What do we know about metal recycling rates?, Journal of industrial ecology Volumen 15 (2011) 3, 355-366.
- [31] J.E. Tilton, The future of recycling, Resources Policy Volumen 25 (1999) 3, 197–204.
- [32] J. Krolo, Kvalifikacijski rad, Postupci recikliranja metalnog otpada u čvrstom agregatnom stanju, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 2018.
- [33] Načela EU za održive sirovine, Europska komisija, Ured za publikacije Europske unije, Luxembourg, 2021.
- [34] Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023, Final report, European Commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023.
- [35] <https://www.consilium.europa.eu/hr/infographics/critical-raw-materials/#0> (07.04.2024.)
- [36] Handbook of Environmental crisis and its management, Ideal International E – Publication Pvt. Ltd., Indore, Indija, 2021.
- [37] M.W. Biddulph, Principles of recycling processes, Conservation & recycling Volumen 1 (1976) 1, 31-54.
- [38] M. Kljajin, M. Opalić, A. Pintarić, Recikliranje električnih i elektroničkih proizvoda, Sveučilište u Zagrebu, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Slavonski Brod - Zagreb - Osijek, 2006.
- [39] C. Schmitz, Handbook of aluminium recycling fundamentals mechanical preparation metallurgical processing plant design, Vulkan Verlag, Essen, Njemačka, 2006.
- [40] M. Mahfoud, A. Prasada Rao, D. Emadi, The role of thermal analysis in detecting impurity levels during aluminum recycling, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Volumen 100 (2010) 3, 847-851.
- [41] K.J. Martchek, Recycling of metals and engineered materials: The importance of recycling to the environmental profile of metal products, Pittsburgh, SAD, 2000.
- [42] E. Worrell, M.A. Reuter, Handbook of Recycling: State-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists, Utrecht, Nizozemska, 2024.

- [43] T. Kreschel, O. Volkova, Steel, Handbook of recycling (second edition), Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2024.
- [44] J.A.S. Green, Editor, Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability, ASM International, The Materials Information Society, SAD, 2007.
- [45] A.T. Tabereaux, R.D. Peterson, Aluminum production, Treatise on process metallurgy, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2024.
- [46] General guide for Life Cycle Assessment - detailed guidance, JRC European Commission, European Union, Luxembourg, 2010.
- [47] ISO 14040 „Upravljanje okolišem – procjena životnog ciklusa – načela i okvir“, https://pqm-online.com/assets/files/lib/std/iso_14040-2006.pdf (07.04.2024.)
- [48] G. Liu, Y. Ren, W. Ma, K. Morita, Y. Lei, S. Zhan, G. Lv, S. Li, Z. Wang, R. Li, Recent advances and future trend of aluminium alloy melt purification: A review, JMR&T Volumen 28 (2024) 93, 4647-4662.
- [49] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [50] G. Gaustad, E. Olivetti, R. Kirchain, Improving aluminium recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies, Resources, Conservation and Recycling Volumen 58 (2012), 79-87.
- [51] W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A.J.M.S. Vieregge, Recent development in aluminium alloys for the automotive industry, Materials Science and Engineering A Volumen 280 (2000) 1, 37-49.
- [52] <https://everycancounts.eu/rs/reciklaza-limenki/> (11.05.2024.)
- [53] S. Singhvi, The incentives for and the problems faced in aluminium recycling: A case study of the process of singulation for the aluminium scrap of 50-180 mm size rang, To obtain the degree of Master of Science in Civil Engineering at the Delft university of Technology, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A18da7a7d-1b43-44b9-9ad3-f51526bf6670> (11.05.2024.)
- [54] S. Capuzzi, G. Timelli, Preparation and melting of scrap in aluminum recycling: A review, Metals Volumen 8 (2018) 4, 249.
- [55] S. Bell, B. Davis, A. Javaid, E. Essadiqi, Final report on scrap management, sorting and classification of aluminum; Report No. 2003–22(CF)”, Ottawa, Kanada, 2003.
- [56] G. H. Nijhof, Aluminium separation out of household waste using the Eddy Current technique and re-use of the metal fraction, Resources, Conservation Recycling Volumen 10 (1994) 1-2, 161–169.
- [57] P. Werheit, R. Noll, C. Fricke-Begemann, T. Erdmann, M. Gesing, A. Pichat, J. Makowe, Fully automated LIBS sorting system for single particle analysis in metal recycling, In Proceedings of the Sensor Based Sorting, Aachen, Njemačka, 2012.

- [58] M.E. Schlesinger, Aluminium recycling, University of Missouri - Rolla, Rolla, MO, U.S.A., Taylor & Francis Group, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, Boca Raton, SAD, 2007.
- [59] B. Taylor, UBC recycling report: can it be raised?, Recycling Today Volumen 41 (2003) 3, 110.
- [60] <https://rmcrecycle.com/wp-content/uploads/2021/01/ubcstack.jpg> (12.05.2024.)
- [61] W. Pietsch, Briquetting of aluminum swarf for recycling, in Light Metals 1993, Das, S.K., Ed., TMS–AIME, Warrendale, SAD, 1993.
- [62] <http://element29.si/surovine.html> (12.05.2024.)
- [63] Aluminium Cast House Technology 2009, Selected, Eleventh Australasian Conference and exhibition, Zurich, Švicarska, 2010.
- [64] J. De Groot, J. Migchielsen, Multi chamber melting furnaces for recycling of aluminium scrap, Aluminium Cast House Technology VIII, Wiley – Online library, 2010.
- [65] E. Velasco, J.Nino, Recycling of aluminium scrap for secondary Al - Si alloys, ISWA Volumen 29 (2010) 7, 911-916.
- [66] A.R. Khoei, I. Masters, D.T. Gethin, Numerical modelling of the rotary furnace in aluminium recycling processes, Journal of materials processing technology Volumen 139 (2003) 1-3, 567–572.
- [67] J. Rams, B. Torres, Casting Aluminium alloys, Encyclopedia of materials, Metals and Alloys Volumen 1 (2022), 123-131.
- [68] G. Krauss, Steels: Processing, Structure, and Performance, ASM International, Almere, Nizozemska, 2015.
- [69] Z. Wang, Y. Bao, Development and prospects of molten steel deoxidation in steelmaking process, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Volumen 31 (2024) 1, 18-32.
- [70] <https://cios-grupa.com/ovlastenja-i-koncesije/> (10.05.2024.)
- [71] <https://cios-grupa.com/cial/> (01.05.2024.)
- [72] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_5_163.html (10.05.2024.)
- [73] <https://www.zakon.hr/cms.htm?id=59755> (10.05.2024.)
- [74] <https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/> (01.06.2024.)
- [75] <https://thermocalc.com/products/thermo-calc/scheil-solidification-simulations/> (01.06.2024.)
- [76] <https://elkamehr.com/en/aluminum-rod-12-for-steel-deoxidation/> (01.06.2024.)
- [77] <https://alumetal.pl/en/norms/pn-71-h-82164-1> (01.06.2024.)

- [78] S.J. Lindsay, Very high purity aluminium: an historical perspective, JOM Volumen 66 (2014) 2, 217-222.
- [79] <https://www.belmontmetals.com/a-guide-to-using-high-purity-aluminum/> (01.06.2024.)
- [80] <https://thermocalc.com/products/databases/aluminum-based-alloys/> (01.06.2024.)
- [81] Z. Que, Y. Zhou, Y. Wang, C.L. Mendis, Z. Fan, Effects of Mg addition on the Al₆(Fe,Mn) intermetallic compounds and the grain refinement of α -Al in Al-Fe-Mn alloys, Materials characterization Volumen 171 (2021) 1, 110758.
- [82] X. Wang, R.G. Guan, Y. Wang, Formation Mechanism of Nanoscale Al₃Fe phase in Al-Fe alloy during semisolid forming process, Metallurgical and materials transactions Volumen 49 (2018) 5, 2225-2231.
- [83] Q. Li, B. Li, J. Li, T. Xia, Y. Lan, T. Guo, Effects of the addition of Mg on the microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-7%Si alloy, Journal Metalcasting Volumen 11 (2017) 4, 823-830.
- [84] C. Mandal, A.K. Mukhopadhyay, On the nature of T(Al₂Mg₃Zn₃) and S(Al₂CuMg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminium alloy, Materials science & engineering Volumen 391 (2005) 1-2, 367-376.
- [85] M. Shakiba, Effect of homogenization treatment and silicon content on the microstructure and hot workability of dilute Al-Fe-Si alloys, Materials science and engineering Volumen 619 (2014), 180-189.
- [86] P. Reviewed, Comparative study of microstructure and properties of hypoeutectic Al-Si alloys being cast with and without melt thermal treatment, Metallography, microstructure, and analysis Volumen 11 (2022), 415-424.
- [87] X. Zhu, H. Yang, X. Dong, S. Ji, The effects of varying Mg and Si levels on the microstructural inhomogeneity and eutectic Mg₂Si morphology in die-cast Al-Mg-Si alloys, Journal of materials science Volumen 54 (2019), 5773-5787.
- [88] Y. Zhu, K. Sun, G.S. Frankel, Intermetallic phases in aluminum alloys and their roles in localized corrosion, Journal of The Electrochemical Society Volumen 165 (2018) 11, C807.
- [89] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion, Journal of the Electrochemical Society Volumen 152 (2005) 4, B140.

7. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Marija Papeš

Datum i mjesto rođenja: 23.01.1978., Sisak

Adresa: Mošćenica, Ante Starčevića 154

Telefon: 099-354-3876

e-mail: marijapapes@gmail.com

OBRAZOVANJE

1984.-1992. Osnovna škola Galdovo

1992.-1996. Gimnazija Sisak

2019.-2022. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Sigurnost, zdravlje na radu i radni okoliš

2022.-2024. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Sigurnost, zdravlje na radu i radni okoliš

ZAPOSLENJE

- 03.01.1997. – 31.05.2023. godine zaposlenik Ministarstva unutarnjih poslova, PU sisačko-moslavačke na raznim uredskim poslovima

- od 01.06.2023. godine zaposlenik Ministarstva financija, Područnog carinskog ureda Zagreb na radnom mjestu carinskog službenika