



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



Anorganske tehnologije

izr. prof. dr. sc. Vilko Mandić
vmandic@fkit.unizg.hr

Diplomski studij Kemijsko inženjerstvo



UVOD

Satnica:

- ECTS: 5.0
- PREDAVANJA: 30 **obavezna**
- VJEŽBE: 15 **obavezne**
- Dva parcijalna kolokvija
- Komunikacija – Aktivnost na nastavi
- **Razvoj u smjeru projektnog zadatka**



UVOD

Cilj kolegija:

- Upoznavanje studenata s nužnim znanjima o procesima anorganske tehnologije (proizvodnja tehničkih plinova, procesi gorenja, dobivanje anorganskih soli, kiselina, lužina, metala, silikatnih materijala) i procesnim uređajima.
- Povezivanje temeljnih tehničkih znanja i znanja o kemijskom inženjerstvu s tehnički i ekonomski održivim procesima proizvodnje, uz osvrt na bilancu tvari i energije i ekološke aspekte proizvodnih procesa.

3



LITERATURA

OSNOVNA LITERATURA:

- Ruren Xu, Wenqin Pang and Qisheng Huo, Modern Inorganic Synthetic Chemistry, 2011 Elsevier B.V.
- K.H. Buchel, H.-H. Moretto, D. Werner, Industrial Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York, 2000.
- G. Bräutigam, H.-H. Emons, P. Hellmold, H. Holldorf, R. Kümmel und H. Martens, Technische anorganische chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983.
- P.J. Chenier, Survey of Industrial Chemistry, 3rd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.

DOPUNSKA LITERATURA:

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, 1999.

4



ISHODI

Ishodi učenja:

1. Upoznavanje s procesima proizvodnje temeljnih proizvoda bazne kemijske industrije.
2. Razumijevanje značaja pripreme i kvalitete ulaznih sirovina, te razumijevanje ponašanja elemenata primjesa, posebice s obzirom na kompleksno/potpuno iskorištavanje sirovine.
3. Razumijevanje odnosa između pojedinih procesa proizvodnje (produkt sirovina u drugom procesu).
4. Stjecanje svijesti o utjecaju procesa proizvodnje na okoliš, te o mogućnosti uporabe otpada.

5



SADRŽAJ

0. Uvodno

6



PREDAVANJA

1.
 - Povijesni razvoj kemijske industrije (Industrijska revolucija). Razvoj materijala i proizvodnih procesa kroz povijest. Temeljne sirovine, energenti i kemijski proizvodi bazne anorganske industrije. Utjecaj materijala i proizvodnih procesa na razvoj društva, tehnika prijevoza i nova otkrića u termodinamici, kemiji i fizici.
2.
 - Tehnički plinovi. Sastav zraka. Plinovi koji se dobivaju frakcijskom destilacijom zraka. Plemeniti plinovi, način dobivanja i primjene.
 - Bilanca procesa ukapljivanja zraka.



PREDAVANJA

3.
 - Procesi dobivanja klora, fluora, vodika i kisika.
4.
 - Dobivanje sinteznog plina. Primjene sinteznog plina (posebice u proizvodnji amonijaka). Utrošak energije za hlađenje (pri sve nižim temperaturama i termodinamička ograničenja). Načini transporta plinova i potrebne sigurnosne mjere.

8



PREDAVANJA

5.
 - Anorganske soli. Fazne ravnoteže u dvokomponentnim sustavima, posebice u sustavima sol-voda. Složeniji dvokomponentni sustavi hidratiziranih soli (načini dobivanja, sušenja, pročišćavanja, koncentriranja uparavanjem i smrzavanjem)
6.
 - Trokomponentni sustavi, fazna ravnoteža u trokomponentnim sustavima. Primjena modelnih trokomponentnih sustava važnih u proizvodnji veziva, stakla i keramike.
7. Provjera znanja: 1. KOLOKVIJ-parcijalni ispit.



PREDAVANJA

8.
 - Postupci dobivanja kalij klorida, magnezij klorida, broma, magnezij sulfata, natrij klorida, kalcij fluorida, barij sulfata, kalcij karbonata, kalcij sulfata, spojeva bora. Postupci dobivanja soli dvostrukom izmjenom, neutralizacijom i elektrokemijskom oksidacije. Bilanca procesa proizvodnje soli. Postupci pročišćavanja soli. zatori.

10



PREDAVANJA

9.
 - Anorganske jake kiseline. Proces dobivanja tehničkih kiselina: sulfatne, nitratne, fosfatne, kloridne i fluoridne. Katalitički procesi koji su temelj dobivanja sulfatne i nitratne kiselina. Fazni dijagram $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Entalpijske promjene pri koncentriranju i razrjeđivanju kiselina vodom. Bilanca procesa proizvodnje tehničkih kiselina (bilanca tvari sa pripadnom bilancom energije).

11



PREDAVANJA

10.
 - Anorganske jake baze. Proces dobivanja kalcij oksida i kalcij hidroksida. Proces dobivanja amonijaka, potrebne sirovine i utrošak energije za proizvodnju 1 t amonijaka. Skladištenje amonijaka i amonijevog nitrata. Proces dobivanja sode (natrij karbonat). Proces proizvodnje baze/lužina uz definirane ulazne i izlazne procesne tokove (bilanca tvari i energije). Ekološki aspekti proizvodnje lužina, te proces sa živim amalgamom

12



PREDAVANJA

11.

- o Metali. Kemijska načela postupka dobivanja metala redukcijom rude koksom, te prednosti i ograničenja. Pirometalurški procesi dobivanja metala i hidrometalurški procesi dobivanja metala. Napredni postupci redukcije plinovima i vodikom. Dobivanje i pročišćavanje metala elektrokemijskim postupcima. Fizikalno-kemijska načela koncentriranja, pročišćavanja, prerade i rafinacije metala. Proces dobivanja željeza, mangana, kroma, molibdena, volframa i nikla, bakra, cinka i kositra. Dobivanje i uporaba aluminija, magnezija i titana.

13



PREDAVANJA

12.

- o Silikatni materijali i alumosilikatni materijali. Kristalno i staklasto stanje tvari. Proces proizvodnje stakla, keramike, emajla, veziva. Proces proizvodnje anorganskih punila, zeolita, adsorbensa i pigmenta.

13.

- o Značajni sustavi zasnovani na anorganskim tehnologijama. Poluvodiči, senzori, solarne ćelije. Baterije, superkondenzatori, gorive ćelije. Životni ciklus. Sigurnost i zaštita na radu.

14. Provjera znanja: 2. KOLOKVIJ-parcijalni ispit.



VJEŽBE

VJEŽBE (vjerojatno samo 3 vježbe):

- o 1. **Cement**. Rijetki i plemeniti metali. Pigmenti, silikati, keramika. Otrovi. Recikliranje.
- o 2. Gnojiva i nitratna kiselina. Soli. NaOH, Lužine.
- o 3. Amonijak. **Vodik**. CO₂. Tehnički plinovi.
- o 4. Superkritični fluidi. **Plazma**. Nuklearna energija.
- o 5. Poluvodički materijali. **Solarne ćelije**. Senzori.
- o 6. **Baterije**. Pseudosuperkondenzatori. Elektrolizeri. Fotokatalizatori.

15



VJEŽBE

VJEŽBE (vjerojatno samo 3 vježbe):

- o 3 vježbe po 45-60 min, izlazni kolokvij
- o Fazni prijelaz perovskita za solarne ćelije
- o Baterije, cikliranje, starenje
- o Efikasnost solarnih ćelija

16



DINAMIKA

13 termina

1 uvodno (03.03.2025.)

4 predavanja (10.03., 17.03., 24.03., 31.03., 07.04. predavanja)

1. provjera znanja (kolokvij 1 – pitanja) *da li to paše?* 14.04.2025.

5 predavanja (21.04., 28.04., 05.05., 12.05., 19.05., 26.05.2025. predavanja u ovom razdoblju)

2. provjera znanja (kolokvij 2 – pitanja) *da li to paše?* 02.06.2025.

3(4) vježbe (nakon 1. kolokvija) -> IZLAZNI KOLOKVIJ ZA VJEŽBE u terminu vježbi održat će se 3/4 vježbe 07.05., 14.05., 21.05., 28.05.)

MATERIJALI – ISKLJUČIVO PREDAVANJA - NEMA SKRIPTE

ISPITI – ESEJSKI TIP Ili PITANJA

17



PLAN

1. **Cement/veziva** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
2. **Pigmenti/Silikati/keramika** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
1,2

3. **Plemeniti/rijetki metali** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
4. **Soli** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
1,2

5. **Gnojiva/Nitratna kiselina/Kiseline** 1) tehnologija proizvodnje, 2) ekološki aspekt)

6. **Natrijeva lužina/Lužine** 1) tehnologija proizvodnje, 2) ekološki aspekt)

3,4

7. **Recikliranje** 1) značaj, 2) ekološki aspekt)

8. **Otrovi** 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) primjena, 4) razvoj)

3,4

18



PLAN

9. Amonijak 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) ekološki aspekt, 4) katastrofe)
10. Ugljikov dioksid 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) selekstracija)
11. Tehnički plinovi Plemeniti plinovi 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) ekološki aspekt)
5,6,7,8
12. Vodik 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) skladištenje, 4) primjena za energiju)
13. Plasma 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) ekološki aspekt)
14. SCFD 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) ekološki aspekt)
5,6,7,8
15. Litijeve baterije 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) primjena, 4) razvoj, 5) recikliranje)
16. Pseudosuperkondenzatori 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) izabrane specifičnosti, 4) razvoj, 5) recikliranje)
9,10
17. Radioaktivni materijali/Nuklearna energija 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) izabrane specifičnosti, 4) razvoj, 5) recikliranje)
18. Solarne ćelije 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) primjena, 4) razvoj, 5) recikliranje)
9,10
19. Poluvodički materijali 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) izabrane specifičnosti, 4) razvoj, 5) recikliranje)
20. Senzori 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) izabrane specifičnosti, 4) razvoj, 5) recikliranje)
11,12,13
21. Fotokatalizatori 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) izabrane specifičnosti, 4) razvoj, 5) recikliranje)
22. Elektrolizari 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) izabrane specifičnosti, 4) razvoj, 5) recikliranje)
11,12,13



STUDENTI

1. Helen	Crnojević	hcrnojevi@fkit.hr
2. Laura	Čavec	lcavec@fkit.hr
3. Antonela	Čolo	acolo@fkit.hr
4. Petra	Kapac	pkapac@fkit.hr
5. Nikolina	Karačić	nkaracic@fkit.hr
6. Adrijana	Karniš	akarnis@fkit.hr
7. Iva	Kučiš	ikucis@fkit.hr
8. Adriana	Mrazović	amrazovic@fkit.hr
9. Ivan	Petrašević	ipetrasev@fkit.hr
10. Ivana	Prah	iprah@fkit.hr
11. Lorena	Prebanda	lprebanda@fkit.hr
12. Ida	Pribanić	ipribanic@fkit.hr
13. Nikola	Turčić	nturcic@fkit.hr



ANORGANSKA VEZIVA

ANORGANSKA (MINERALNA)

ZRAČNA

Gлина
 Cips
 Vapno

HIDRAULIČNA

Cement
 Hidraulično vapno



GLINA

Osnovne karakteristike

- Prirodni materijal sastavljen od sitnozrnatih mineralnih čestica
- **Glavni minerali:** kaolinit, montmorilonit, illit
- Visoka plastičnost u prisutnosti vode
- Nakon sušenja i pečenja postaje čvrsta i trajna

Fizičko-kemijska svojstva

- Visoka specifična površina
- Kapacitet izmjene iona
- Vodonepropusnost i adsorpcijska svojstva
- Termička stabilnost nakon pečenja



GLINA

Porculanska glina

- Najčišća glina
- Smjesa minerala kaolina s nešto kremenom, svijetloga tinja i ostacima neistrušenih glinenaca
- Predmeti od keramike



Lončarska glina

- Bijele, sive, žute ili crvenkaste boje
- Dodatak primjesa, manje čiste od porculanske gline



Opekarska glina

- Crvene boje
- Sadrži malo kaolina
- Služi za izradu opeka i crjepova

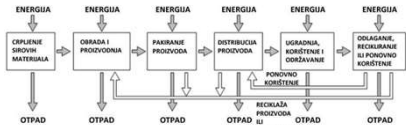




Životni ciklus materijala (općenito)

Vecina materijala ima linearni životni ciklus, što znači da se materijali kreću kroz ciklus samo jednom, od crpljenja do odlaganja

Neki su djelomično kružni u pogledu ponovnog korištenja proizvoda, ponovne proizvodnje pojedinih komponenti ili reciklaže materijala



**Životni ciklus gline**

- Ekstrakcija – iskopavanje iz prirodnih ležišta (rudnici, sedimentne naslage)
- Priprema i obrada – mljevenje, pročišćavanje, dodavanje aditiva
- Oblikovanje i sušenje – proizvodnja opeke, keramike, građevinskih materijala
- Pečenje ili kemijska obrada – termička obrada povećava čvrstoću i trajnost
- Upotreba – u građevinarstvu, industriji, ekologiji, medicini
- Kraj životnog ciklusa – reciklaža (ponovna upotreba drobljenih keramičkih materijala) ili prirodna razgradnja

Ekološki aspekt gline

- Prirodni i netoksičan materijal – minimalan utjecaj na okoliš
- Biokompatibilnost – sigurna za ljudsko zdravlje i ekosustave
- Obnovljivost – nastaje prirodnim procesima, ali eksploatacija može uzrokovati degradaciju tla
- Energija u proizvodnji – sušenje i pečenje troše značajnu količinu energije
- Alternativne metode – sirova (nepečena) glina smanjuje energetski otisak

25

**Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska**

- Tradicionalna proizvodnja – visoka emisija CO₂ zbog pečenja na visokim temperaturama
- Inovativne tehnologije – niže temperature pečenja, dodavanje recikliranih materijala
- Zamjena cementa – glinene kompozitne mješavine smanjuju CO₂ otisak u građevinarstvu
- Prirodne alternative – sirova glina (adobe, rammed earth) kao ekološki prihvatljivija opcija
- Cirkularna ekonomija – reciklaža otpadne keramike u nove materijale

26

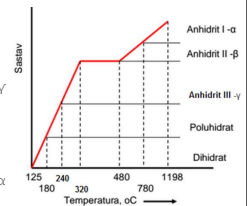


- Vezivo pripremljeno termičkom obradom prirodnog kamena sadrenca ili sadre do temperature dehidracije
- Kalcij-sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$)
- Bezvodni gips (CaSO_4)
- Poluhidrat ($\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$)
- Poluhidrat se još naziva i građevinski ili štukaturni gips
- Estrih gips je smjesa anhidrida i vapna

27



- Zagrijavanjem dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) do 60 °C dolazi do gubitka higroskopske vlage
- 107 – 190 °C, nastaje poluhidrat ($\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$)
- 190 – 200 °C, nastaje topljivi anhidrit III, odnosno γ - anhidrit (CaSO_4)
- 200 – 500 °C, topljivi anhidrit III prelazi u anhidrit II, odnosno β - anhidrit
- 650 – 1200 °C, nastaje smjesa anhidrida I odnosno α - anhidrida (CaSO_4) i CaO



28

**Životni ciklus gipsa**

- Ekstrakcija – dobiva se iz prirodnih nalazišta (gipsani minerali – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ili kao nusprodukt industrijskih procesa
- Prerada – mljevenje i zagrijavanje (kalcinacija) kako bi se dobio pečeni gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)
- Upotreba – miješanje s vodom za proizvodnju građevinskih materijala, medicinskih proizvoda, gipsanih odljevaka
- Kraj životnog ciklusa – reciklaža (mljevenje i ponovna upotreba) ili prirodna razgradnja bez štetnih posljedica za okoliš

Ekološki aspekt gipsa

- Prirodni materijal – netoksičan i biorazgradiv
- Industrijska proizvodnja – nusprodukt iz termoelektrana, smanjuje potrebu za rudarenjem
- Energija u preradi – umjerena potrošnja energije tijekom kalcinacije (niža od cementa)
- Reciklaža – mogućnost višekratne ponovne upotrebe bez gubitka svojstava
- Utjecaj na okoliš – rudarenje može dovesti do erozije tla, ali je ekološki prihvatljiviji od cementa

29

**Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska**

- Tradicionalna proizvodnja – emisija CO₂ iz rudarenja i kalcinacije, ali manja u usporedbi s cementom
- Održive alternative – povećanje upotrebe sintetskog gipsa (FGD gips) smanjuje rudarenje i emisije
- Gips kao zamjena za cement – u nekim građevinskim smjesama smanjuje potrebu za visokoemisionim materijalima
- Energetski učinkovitija prerada – istraživanja usmjerena na snižavanje temperatura kalcinacije i optimizaciju reciklaže
- Cirkularna ekonomija – recikliranje građevinskog gipsa smanjuje otpad i potrebu za novim resursima

30



HIDRAULIČNO VAPNO

Osnovne karakteristike vapna:

- Dobiva se kalcinacijom vapnenca ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)
- Dvije glavne vrste: živo vapno (CaO) i gašeno vapno (Ca(OH)_2)
- Alkalno, reaktivno i higroskopno
- Hidraulično vapno
 - Sadrži silicij (SiO_2), aluminij (Al_2O_3) i željezo (Fe_2O_3)
 - Reagira s vodom i stvrdnjava u prisutnosti vlage
 - Dvije vrste:
 - jako hidraulično vapno ($>10\%$ silikata)
 - slabo hidraulično vapno ($\leq 10\%$ silikata)



31



VAPNO

Fizičko kemijska svojstva

- Živo vapno – jaka egzotermna reakcija s vodom
- Gašeno vapno – stabilnije, koristi se u mortovima i premazima
- Hidraulično vapno – stvrdnjava u vodi i zraku, otpornije na vlagu



32

Primjena

- Građevinarstvo – mortovi, žbuke, restauracija povijesnih građevina
- Industrija – proizvodnja čelika, stakla, papira
- Ekologija – neutralizacija kiselih tala, pročišćavanje vode
- Poljoprivreda – poboljšanje pH tla

Proizvodnja

- Kalcinacija vapnenca ($900-1000^\circ\text{C}$) → živo vapno
- Dodavanje vode → gašeno vapno
- Miješanje s glinom → hidraulično vapno



VAPNO

Životni ciklus vapna

- Ekstrakcija – dobiva se iz prirodnih izvora vapnenca (CaCO_3)
- Prerada – kalcinacija vapnenca na $900-1000^\circ\text{C}$ → živo vapno (CaO)
- Hidracija – dodavanje vode daje gašeno vapno (Ca(OH)_2)
- Upotreba – u građevinarstvu, industriji, poljoprivredi, ekologiji
- Kraj životnog ciklusa – ponovno karbonatiziranje ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$), čime se CO_2 djelomično vraća u okoliš

Ekološki aspekt vapna

- Obnovljiv, ali ne beskonačan resurs – rudarenje vapnenca može uzrokovati degradaciju okoliša
- Energijski intenzivna proizvodnja – kalcinacija zahtijeva visoke temperature i fosilna goriva
- Upotreba u zaštiti okoliša – pročišćavanje otpadnih voda, neutralizacija kiselih tala, kontrola emisija sumpora
- Prirodni ciklus vapna – karbonatizacija tijekom upotrebe može smanjiti njegov neto CO_2 otisak

33



VAPNO

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Visoka emisija CO_2 – kalcinacija vapnenca oslobađa značajne količine CO_2
- Održive alternative – razvoj energetski učinkovitijih peći i upotreba biogoriva u proizvodnji
- Ciklus zatvorenog ugljika – karbonatizacija gašenog vapna omogućava djelomično ponovno vezanje CO_2 iz atmosfere
- Zamjena za cement – u nekim primjenama vapno može smanjiti potrebu za visokoemisijским cementom
- **Cirkularna ekonomija** – istraživanja usmjerena na reciklažu građevinskog vapna i smanjenje otpada

34



CEMENT

- Zajednički naziv za sva veziva s izrazito hidrauličkim svojstvima
- Hidraulično vezivo koje stvrdnjava u dodiru s vodom
- Glavni sastojak betona i mortova



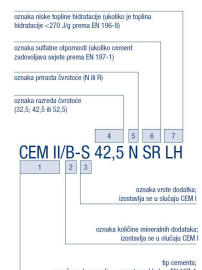
35



CEMENT

Vrste cementa:

- Portland cement (OPC) – najčešće korišten
- Mješani cementi – s dodacima (leteći pepeo, troska, pucolani)
- Brzovežujući cement – skraćeno vrijeme stvrdnjavanja
- Sulfatno otporni cement – otporan na agresivne uvjete
- Geopolimerni cementi,...



36



Proizvodnja cementa

Dvije osnovne sirovine su **glini i vapnenac**

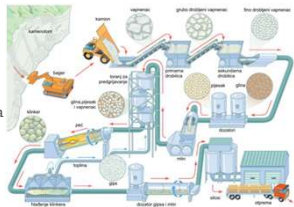
Cementni klinker sadrži CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3

Mljevenje sirovina

Pečenje u rotacijskim ili vertikalnim pećima na 1450°C

Mljevenje klinkera na dimenzije cementa

Dodavanje gipsa zbog regulacije vremena vezivanja



37



CEMENT - Sirovine

Primarne mineralne sirovine su vapnenac i glina

Lapori prirodno sadrže optimalan omjer kalcita i ostalih minerala

Gips, pucolani (industrijski – leteci pepeo i silicijska prašina, prirodni – tufovi), talionička troska (zgura) i vapnenac

Karbonatna komponenta osigurava CaO , a glinena komponenta osigurava Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3

Ovi oksidi u klinkeru ne postoje kao slobodni oksidi, već međusobnim spajanjem tvore minerale

38



Minerali u Portland cementu

Osnovne komponente klinkera formiraju **četiri glavna minerala**

Naziv minerala	Približna kemijska formula	Zapis u obliku oksida ¹	Zapis u kemiji cementa ²	Udio u portland klinkeru [%]
Alit	Ca_3SiO_5 trikalcijev silikat	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	45 - 75
Belit	Ca_2SiO_4 dikalcijev silikat	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	7 - 32
Aluminat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ trikalcijev aluminat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	0 - 13
Ferit	$2(\text{Ca}_3\text{AlFeO}_6)$ tetrakalcijev aluminoferit	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	0 - 18

39



Portland cement

- Najvažnija vrsta cementa, osnovni sastojak betona i žbuke
- Ima visoku čvrstoću, brzo stvrdnjava i omogućava brz razvoj početne čvrstoće
- Omjer kalcijeva karbonata i gline je 3:1
- Glavne komponente: CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3
- Ostale komponente: MgO , K_2O , SO_3 , P_2O_5
- 2-4% gipsa
- Čisti portland cement, portland cement s dodacima, metalurški cement, pucolanski cement, miješani cement i bijeli cement

40



Aluminatni cement

- Specijalni cement
- Proizvodi se mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera (60% vapnenca i 40% boksita)

Svojstva:

Brzo stvrdnjavanje, 2-4 h
Brzo postizanje čvrstoće, unutar 24 h
Dobra vatrostalna svojstva
Velika otpornost na sulfate
Otpornost na kiseline
Otpornost na abraziju
Niske temperature primjene do -10°C

Primjena:

Građevinarstvo - kada postoje zahtjevi za brzim postizanjem čvrstoće
Proizvodnja vatrostalnih betona i blokova
Samonivelirajući podovi
Aditivi u drugim materijalima i cementima
Oblage otporne na sulfate, kiseline, koroziju i abraziju

41

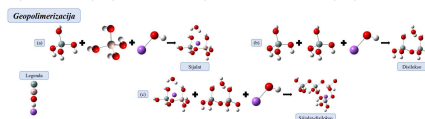


GEOPOLIMERI

Geopolimeri su amorfni ili polukristalni alkalno-alumino-silikatni materijali s polimernom strukturom dobiveni kemijskom reakcijom aluminosilikatne sirovine pomiješane s alkalnom otopinom pri blagim reakcijskim uvjetima:

atmosferski tlak,
temperatura njegovanja ispod 100°C - najčešće $40 - 80^\circ\text{C}$ i
mala količina vode.

Pojednostavljeni prikaz geopolimerizacije iz osnovnih tetraedarskih gradivnih jedinica $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]$ - u alkalnom mediju; (a) stvaranje sijalata, (b) stvaranje disiloksoa i (c) stvaranje sijalat-disilokso strukture.



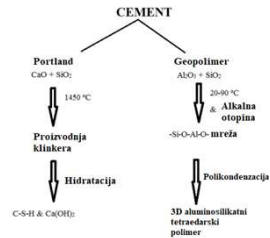
42

Geopolimerni cement

Geopolimerni cement načelno daje jednaka ili poboljšana svojstva u usporedbi s Portland cementom.

Razlog tome je različiti kemijski sastav ulaznih sirovina, kao i sama kemijska reakcija – polikondenzacija u odnosu na hidrataciju.

Spomenute razlike posljedično daju značajno različite produkte odnosno konačne kemijske strukture koje određuju funkciju tj. potencijalnu primjenu materijala.



43



- Mješavina cementa, agregata (šljunka i pijeska), vode i dodataka
- Svojstva: tlačna i vlačna čvrstoća, veoma mala propusnost vode, kemijska i volumenska stabilnost
- Umjetni kamen

44

Prednosti betona:

- Ekonomičnost - za proizvodnju se upotrebljavaju prirodne, jeftine i svugdje dostupne sastavnice
- Mali utrošak energije prilikom izrade
- Trajnost
- Mogućnost izrade raznih oblika - beton se lijeva u kalupe
- Monolitni karakter konstrukcija - nema montažnih nastavaka
- Dobro prigušenje prostorne buke i vibracija
- Visoka požarna otpornost
- Dobri higijenski uvjeti
- Pogodne za građenje u potresnom području

45

Zašto si dobro odgovaraju:

1. Dobra prionjivost dvaju materijala - beton ima veliku prionjivost za čelik i na taj način je omogućeno sprezanje.
2. Jednaki temperaturni koeficijenti oba materijala - pri promjeni temperature kao vanjskom okolišu oni se jednako istežu i skupljaju, tj. kompatibilni su.
3. Dobra zaštita čelika od strane betona - beton tvori alkalnu sredinu i na taj način štiti čeličnu armaturu od korozije. Osim toga štiti i čelik od direktne izloženosti visokim temperaturama te omogućuje visoku požarnu otpornost.

46

Cementna industrija je odgovorna za 7% ukupne svjetske emisije CO_2 .
Pri proizvodnji 1 tone klinkera portlandskog cementa emitira se oko 850 kg CO_2

Primarni mineral potreban za proizvodnju klinkera je kalcijev karbonat
Kalcinacija $CaCO_3$ se provodi u peći na temperaturi višoj od 900 °C



Proizvodnja betona koristi 10-11 milijardi tona agregata
Betonska industrija koristi 1 milijardu tona svježe vode godišnje
Za proizvodnju 1 tone cementa potrebna je 1.5 tona vapnenca

47

Korištenje miješanih cementa ili potpuna zamjena cementa s drugim materijalima u proizvodnji betona

Zamjene za cement: leteći pepeo, zguza, silikatna prašina, metakaolin, kaolinske gline

Zamjena prirodnih agregata recikliranima

Reciklirani agregati: opeka, beton, zguza, staklo, granulirana plastika itd.

„Zarobljavanje” CO_2 u materijalima na bazi cementa poput betona

48

Životni ciklus cementa

- Ekstrakcija sirovina – vapnenac, glina, željezna ruda, pijesak
- Proizvodnja klinkera – kalcinacija na ~1450°C – visoka potrošnja energije
- Mljevenje i miješanje – dodavanje gipsa i mineralnih dodataka
- Transport i upotreba – beton, mortovi, građevinski proizvodi
- Kraj životnog ciklusa – reciklaža betona ili odlaganje građevinskog otpada

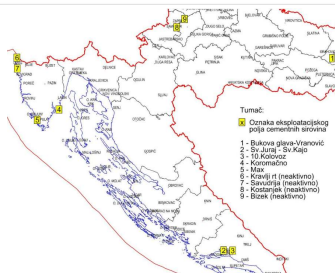
Ekološki aspekt cementa

- Velik ekološki otisak – odgovoran za ~8% globalnih emisija CO₂
- Visoka potrošnja energije – intenzivna toplinska obrada sirovina
- Eksploatacija resursa – rudarenje vapnenca može uzrokovati degradaciju okoliša
- Održivi materijali – alternativa s letećim pepelom, troskom, pucolanima za smanjenje utjecaja

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Smanjenje klinkera – korištenje LC3 cementa (vapnenac + glina) i pucolanskih dodataka
- Energetska optimizacija – poboljšanje učinkovitosti peći i upotreba alternativnih goriva
- Ugljično neutralni cementi – razvoj geopolimernog cementa i karbonatizacije betona za vezanje CO₂
- Cirkularna ekonomija – reciklaža betona i ponovna upotreba građevinskog otpada

Silikatni cement proizvode „Holcim“, „CEMEX“ i „NEXE“
Aluminatne cemente proizvodi „Calucem“



Lat. keramos – lončarenje, zemljani proizvodi dobiveni pečenjem

Dietzel: nemetalni anorganski materijali, kristalni sustavi ili sustavi s >30% vode, proizvodi

dobiveni žarenjem pri visokim temperaturama

Kingery: znanost i umijeće pripreme i upotrebe čvrstih proizvoda čija većinska izvorna

komponenta je anorganski nemetalni materijal glina, porculan, vatrostalni materijali, abrazivi, strukturni glineni proizvodi, glazure, cement, nemetalni magnetski materijali, feroelektrika, sintetski monokristali, staklokeramika.

Tradicionalna keramika – na temelju silikata, porozne nehomogene i višefazne mikrostrukture

Miješanjem gline i feldspata uz žarenje i glaziranje

Moderna tehnička keramika – na temelju oksida, karbida i perovskita, homogena i manje porozna mikrostruktura

Podjela keramičkih proizvoda



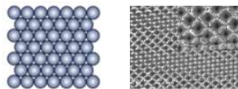
Osnovne keramičke sirovine



Struktura keramike

- Kristalne tvari mogu biti u obliku monokristala (savršen raspored atoma koji se proteže kroz cijeli materijal) ili polikristala (puno malih kristala (kristalnih zrna) odijeljenih granicama zrna, bez pravilnih strukturnih jedinki).

Kada govorimo o mikrostrukturi keramike obuhvaćamo: kristalna zrna, granice zrna, sekundarne faze, pore i mikropukotine koje utječu na fizikalna, električna, toplinska i mehanička svojstva, a koja su posljedica postupka pripreme.



Proizvodnja keramike



Proizvodnja keramike - PEČENJE

- Prije samog pečenja, sirovi proizvod se suši do 1000 °C (prilagođenom brzinom) te potom glazira procesom umakanja, nanošenja ili prskanja
- Glazirani sirovi oblik se sintirira pri temperaturama od 1100 – 1400 °C (ovisno o vrsti proizvoda u tunelskim ili prstenastim pecima
- Najzanimljivija faza proizvodnje keramike (!) tijekom termičke obrade dolazi do niza procesa (! ne taljenja):

- 1) Pojava na graničnim površinama i međupovršinama keramičkog sustava
- 2) Difuzija
- 3) Kemijske reakcije u čvrstom stanju
- 4) Polimorfne transformacije
- 5) Rekristalizacija
- 6) Rast zrna
- 7) Uzajamno otapanje faza i proces zgušnjavanja

Proizvodnja keramike - PEČENJE

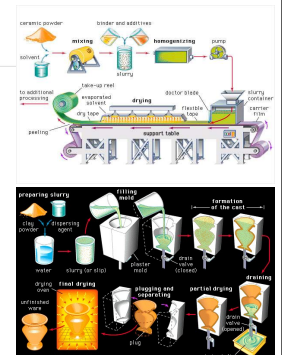
MOKRO SINTERIRANJE

- Očvrščivanje materijala sljepljivanjem ili zgušnjavanjem uz pomoć rastaljene faze

- rastaljena faza može nastati omekšavanjem staklene faze koja se dodaje ili koja nastaje tijekom pečenja

SUHO SINTERIRANJE

- Redukcija površinske energije okrupnjavanjem ili zgušnjavanjem
uz stvaranje granica zrna nakon kojeg slijedi njihov rast



Životni cikelus keramike

- Sirovine: glina, kaolin, feldspati, kvarc
- Proizvodnja: mljevenje, oblikovanje, sušenje, sinteriranje (900–1600 °C) Uпотреба: dugotrajnost, kemijska i mehanička otpornost
- Odlaganje: inertan otpad, mogućnost reciklaže

Ekološki aspekt keramike

- Visoka energetska potrošnja tijekom pečenja
- Emisije CO₂ iz fosilnih goriva
- Ekstrakcija sirovina – degradacija tla i krajolika
- Ograničena mogućnost reciklaže zbog kompleksnog sastava

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Korištenje obnovljivih izvora energije u proizvodnji
- Niže temperature sinteriranja – inovativni aditivi
- Reciklaža i ponovna uporaba otpadne keramike
- Razvoj ekološki prihvatljivih materijala (biokeramika, geopolimeri)




SILIKATI - UVOD

Silikati su jedna od najvažnijih i najraznolikijih skupina anorganskih spojeva.

Osnovna građevna jedinica: $[\text{SiO}_4]$ tetraedar – silicij okružen s četiri kisikova atoma.

Zastupljenost u prirodi:

- Glavni sastojci eruptivnih i sedimentnih stijena – čine 95% Zemljine litosfere.
- Prisutni u hidrosferi (topivi oblici SiO_2).

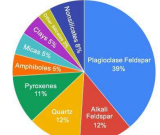
Važan dio tla – utječe na plodnost i ionsku izmjenu.

Široka primjena:

- Građevinarstvo: beton, cement, opeka.
- Industrija keramike i stakla.
- Elektronika: silicijevi poluvodiči.
- Farmaceutika i kemijska industrija: silikageli, katalizatori.



Most Abundant Minerals in Earth's Crust



Mineral	Percentage
Pyroxenes & feldspars	38%
Alkali feldspar	12%
Quartz	10%
Pyroxenes	11%
Amphiboles	5%
Calcium silicate	2%
Other silicates	22%



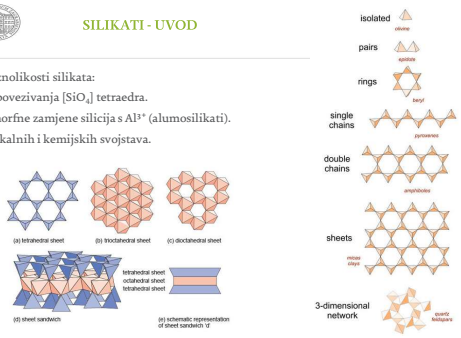

SILIKATI - UVOD

Razlog velike raznolikosti silikata:

Različiti načini povezivanja $[\text{SiO}_4]$ tetraedra.

Mogućnost izomorfne zamjene silicija s Al^{3+} (alumosilikati).

Širok raspon fizikalnih i kemijskih svojstava.



(a) tetrahedral sheet (b) octahedral sheet (c) disordered sheet

(d) tetrahedral sheet (e) octahedral sheet (f) disordered sheet

(g) schematic representation of sheet silicates (h) sheet silicates




SILIKATI - SILICIJ

Kemijski simbol: **Si**, atomski broj 14.

Četvrti najrasprostranjeniji element u svemiru nakon H, He i O.

Ne pojavljuje se u elementarnom stanju – najčešće u obliku SiO_2 (kvarc, opal, staklo).

Kristalna struktura:

Dijamantna rešetka (kao kod ugljika i germanija). Stabilna do atmosferskog tlaka, ali pri visokim tlakovima prelazi u guste kristalne strukture.

Fizikalna svojstva:

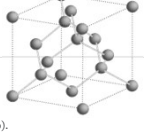
Boja: siva s metalnim sjajem. Talište: 1402°C , vrelište: 3219°C . Tvrdća: 7 (Mohsova ljestvica)

Poluvodičke karakteristike – ključan u mikroelektronici.

Dobivanje silicija

Industrijska proizvodnja: redukcija SiO_2 s ugljikom na 2000°C .

Koristi se za proizvodnju poluvodiča, solarnih ćelija, silicij-karbida (SiC).







SILIKATI - $[\text{SiO}_4]$ TETRAEDAR - OSNOVNA STRUKTURA

Osnovni građevni element svih silikata.

Građen od jednog atoma silicija i četiri kisikova atoma u tetraedarsko geometriji.

Ključna svojstva:

Vezni kut O-Si-O: $109,5^\circ$. Duljina veze Si-O: 0,160 nm. Velika energija veze Si-O (452 kJ/mol) – stabilnost silikata.

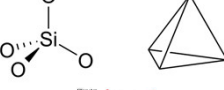
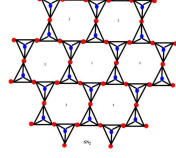
Povezivanje tetraedara

Izolirani tetraedri (otočni silikati). Povezani preko kutova (npr. lančani i slojeviti silikati). Potpuno umreženi tetraedri (prostorni silikati).

Utjecaj omjera radijusa iona

Omjer radijusa Si^{4+} (0,042 nm) i O^{2-} (0,140 nm) – tetraedarska koordinacija.

Ako je omjer drugačiji, dolazi do oktaedarske koordinacije (rjetko kod silikata).




SILIKATI - KLASIFIKACIJA

Kemijska podjela

- Silikati razvrstani po sastavu aniona
- Osnovni razlog neuspješnosti klasifikacije na temelju kemijskog sastava - nemogućnost definiranja strukture kemijskim metodama
- Pri kemijskoj analizi silikata razara se gradnja dobivenih rezultata ne može se suditi o strukturi

Prirodna podjela

- Na temelju fizikalnih svojstava, u prvom redu na kalavosti
- Podjela na dvije grupe: silikati koji se odlikuju osobito kalavostu, te silikati koji se kalavostu ne ističu
- Silikati koji imaju svojstvo kalavosti dijele se na silikate vlaknate i lisnate kalavosti
- Podjela prema svojstvu kalavosti uglavnom se podudara sa podjelom po tipu kristalne rešetke jer je sama kalavost ovisna o tipu rešetke




SILIKATI - KLASIFIKACIJA

Strukturna (kristalna) podjela

XRD – uvid u kristalnu strukturu silikata. Definiran je razmještaj atoma, objašnjena dvojna uloga Al, izomorfne zamjene itd. Podjela se temelji na razmještaju osnovne građevne jedinice silikata, $[\text{SiO}_4]$ -tetraedra, odnosno načinu povezivanja tetraedara.

Na temelju stupnja polimerizacije $[\text{SiO}_4]$ -tetraedra, odnosno dimenzijskog broja usvojena je klasifikacija kristalnih silikata na četiri grupe:

Tip silikatne strukture	Dimenzijski broj
1. Otočni	0
2. Lančani	1
3. Slojeviti	2
4. Prostorni	3



SILIKATI - KLASIFIKACIJA

W. Hinz - nešto šira podjela:

1. Otočni silikati, sa izoliranim $[\text{SiO}_4]$ -tetraedrima, nezosilikati (od grč. nesos=otok), ortosilikati
2. Grupni silikati, silikati s dva ili više tetraedara spojena preko mosnog kisikova atoma, sorosilikati (od grč. soros=skupina), piosilikati.
3. Prstenasti silikati, ciklosilikati (od grč. cyclos=krug), metasilikati.
4. Lančani silikati, inosilikati (od grč. inos=nit)
5. Slojeviti silikati, filosilikati (od grč. phyllon=blok)
6. Prostorni silikati, tektosilikati (od grč. tektoneia=rešetka)

67



SILIKATI - KLASIFIKACIJA - OTOČNI

Arrangement of silica tetrahedra	Formula of complex ion	Common minerals
	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	Olivine Garnet Kyanite Sillimanite Andalusite Staurolite

- Tetraedri ne dijele O atome
- O/Si = 4:1
- Tetraedri su izolirani
- Dimenzionalnost = 0 (nema polimerizacije)

68



SILIKATI - KLASIFIKACIJA - SOROSILIKATI

Arrangement of silica tetrahedra	Formula of complex ion	Common minerals
	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	Epidote

- 2 tetraedra dijele 1 O atom
- O/Si = 7:2
- Grupa je izolirana
- Dimenzionalnost je i dalje 0

69



SILIKATI - KLASIFIKACIJA - CIKLOSILIKATI

Arrangement of silica tetrahedra	Formula of complex ion	Common minerals
	$(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	Tourmaline Beryl

- tetraedri dijele 2 O atoma
- O/Si = 3:1
- Grupa je izolirana
- Dimenzionalnost je i dalje 0

70



SILIKATI - KLASIFIKACIJA - INOSILIKATI

Arrangement of silica tetrahedra	Formula of complex ion	Common minerals
	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{4-}$	Pyroxene

- tetraedri dijele 2 O atoma
- O/Si = 3:1
- Anion je beskonačan u jednoj prostornoj
- dimenziji
- Dimenzionalnost je 1

71



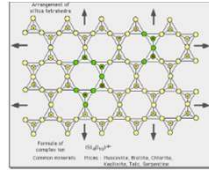
SILIKATI - KLASIFIKACIJA - INOSILIKATI

Arrangement of silica tetrahedra	Formula of complex ion	Common minerals
	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	Amphibole

- tetraedri dijele 2-3 O atoma
- O/Si = 11:4
- Anion je beskonačan u jednoj prostornoj
- dimenziji
- Dimenzionalnost je 1

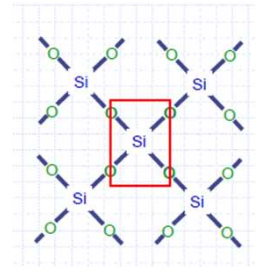
72

- Tetraedri dijele 3 O atoma
- O/Si = 5:2
- Anion je beskonačan u dvije prostorne dimenzije
- Dimenzionalnost je 2



73

- tetraedri dijele sva 4 O atoma
- O/Si = 2:1 (SiO_2)
- Anion je beskonačan u tri prostorne dimenzije
- Dimenzionalnost je 3



74

Životni ciklus silikata

- Ekstrakcija sirovina: glina, kvarc, feldspati, aluminijevi i željezni oksidi.
- Prerada i sinteza: drobljenje, mljevenje, oblikovanje, sušenje, sinteriranje.
- Upotreba: građevinarstvo (cement, beton, opeka), keramika, staklo, elektronika.
- Odlaganje: inertni otpad, mogućnost reciklaže u građevinske materijale.

Ekološki aspekt silikata

- Visoka potrošnja energije za sinteriranje i toplinsku obradu.
- Emisije CO_2 iz cementne i keramičke industrije.
- Eksploatacija sirovina – degradacija tla i krajolika.
- Ograničena reciklaža – neki silikati se teško ponovo koriste zbog složene strukture.

75

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Korištenje obnovljivih izvora energije (solarna, geotermalna, biomasa) u procesima pečenja i sinteriranja.
- Smanjenje temperature sinteriranja primjenom inovativnih aditiva i optimizacijom procesa.
- Razvoj energetski učinkovitih peći i poboljšanih toplinskih izolacija.
- Recikliranje otpadnih silikatnih materijala (keramika, staklo, silikatne opeke) u nove proizvode.
- Iskorištavanje industrijskih nusproizvoda (npr. leteći pepeo) u proizvodnji novih silikata.
- Ponovna upotreba otpadnih silikata u građevinarstvu – agregati za beton, izolacijski materijali.
- Sintetski silikati iz održivih sirovina s nižim ugljičnim otiskom.
- Zamjena konvencionalnih silikata inovativnim materijalima s manjim ekološkim utjecajem (zeoliti, geopolimeri).
- Primjena nanotehnologije za smanjenje potrošnje materijala uz zadržavanje svojstava.



76

Pigmenti su netopljive čestice koje daju boju materijalima reflektiranjem ili apsorpcijom svjetlosti.

Razlikuju se od bojila, koja su topljive tvari.

Koriste se u bojama, premazima, plastici, tekstilu, keramici, kozmetici i tiskarskim tintama.



77

Vrste pigmenta

- Prirodni – dobiveni iz minerala (oker, cinabarit, ultramarin), biljaka i životinja.
- Sintetski – proizvedeni kemijskim procesima radi bolje stabilnosti i intenziteta boje.
- Anorganski – metalni oksidi i soli (željezovi oksidi, titanov dioksid, kromati).
- Organski – složene ugljične strukture (ftalocijanini, azo-pigmenti).

Ključna svojstva pigmenta

- Boja i intenzitet – određeni strukturom molekula i interakcijom sa svjetlom.
- Postojanost – otpornost na svjetlost, toplinu, kemikalije i vremenske uvjete.
- Veličina čestica – utječe na sjaj, pokrivenost i disperziju.

78

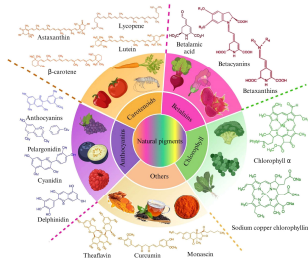


PIGMENTI

Tradicionalni pigmenti mogu sadržavati teške metale (olovo, kadmij, krom) → **toksičnost i ekološka štetnost**.

Razvoj ekološki prihvatljivih pigmenta (bez teških metala, na bazi biomase).

Nanopigmenti – poboljšana svojstva, ali izazovi u regulaciji i sigurnosti.



79



PIGMENTI

Životni ciklus pigmenta

- Ekstrakcija sirovina – mineralni (anorganski) pigmenti iz ruda, organski pigmenti iz naftnih derivata ili biomase.
- Prerada i sinteza – kemijska obrada, mljevenje, klasifikacija i stabilizacija pigmenta.
- Primjena – u bojama, premazima, plastici, tinti, tekstilu, kozmetici, keramici.
- Kraj životnog ciklusa – degradacija, ispiranje u okoliš ili spaljivanje plastike/boja s pigmentima.

Ekološki aspekt pigmenta

- Teški metali i toksičnost – tradicionalni pigmenti (olovni, kadmijevi, kromati) mogu biti štetni za okoliš i zdravlje.
- Mikroplastika i boje – pigmenti u sintetičkim materijalima mogu završiti u vodi i tlu.
- Održivi pigmenti – razvoj biopigmenta, pigmenta na bazi prirodnih spojeva i netoksičnih metala.
- Reciklaža i otpad – teško reciklirati pigmente iz miješanih materijala poput plastike i boja.

80



PIGMENTI

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Visoka energetska potrošnja – sinteza organskih pigmenta i proizvodnja titanovog dioksida su energetske intenzivni procesi.
- Alternativne sirovine – istraživanja usmjerena na biološki sintetizirane pigmente (iz algi, bakterija, biljaka).
- Nanopigmenti – omogućuju smanjenje količine pigmenta u premazima, poboljšavaju efikasnost, ali zahtijevaju dodatne studije o ekološkom utjecaju.
- **Cirkularna ekonomija** – reciklaža pigmenta iz otpadnih boja i plastike, razvoj ekoloških boja s niskim VOC emisijama.

81



DISKUSIJA

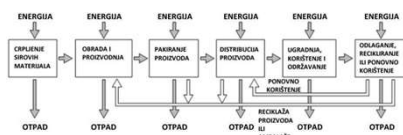
82



Životni ciklus materijala (općenito)

Većina materijala ima linearni životni ciklus, što znači da se materijali kreću kroz ciklus samo jednom, od crpljenja do odlaganja.

Neki su djelomično kružni u pogledu ponovnog korištenja proizvoda, ponovne proizvodnje pojedinih komponenti ili reciklaže materijala.



83



GLINA

Životni ciklus gline

- Ekstrakcija – iskopavanje iz prirodnih ležišta (rudnici, sedimentne naslage)
- Priprema i obrada – mljevenje, pročišćavanje, dodavanje aditiva
- Oblikovanje i sušenje – proizvodnja opeke, keramike, građevinskih materijala
- Pečenje ili kemijska obrada – termička obrada povećava čvrstoću i trajnost
- Upotreba – u građevinarstvu, industriji, ekologiji, medicini
- Kraj životnog ciklusa – reciklaža (ponovna upotreba drobljenih keramičkih materijala) ili prirodna razgradnja

Ekološki aspekt gline

- Prirodni i netoksičan materijal – minimalan utjecaj na okoliš
- Biokompatibilnost – sigurna za ljudsko zdravlje i ekosustave
- Obnovljivost – nastaje prirodnim procesima, ali eksploatacija može uzrokovati degradaciju tla
- Energija u proizvodnji – sušenje i pečenje troše značajnu količinu energije
- Alternativne metode – sirova (nepečena) glina smanjuje energetski otisak

84



GLINA

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Tradicionalna proizvodnja – visoka emisija CO₂ zbog pečenja na visokim temperaturama
- Inovativne tehnologije – niže temperature pečenja, dodavanje recikliranih materijala
- Zamjena cementa – glinene kompozitne mješavine smanjuju CO₂ otisak u građevinarstvu
- Prirodne alternative – sirova glina (adobe, rammed earth) kao ekološki prihvatljivija opcija
- Cirkularna ekonomija – reciklaža otpadne keramike u nove materijale

85



GIPS

Životni ciklus gipsa

- Ekstrakcija – dobiva se iz prirodnih nalazišta (gipsani minerali – CaSO₄·2H₂O) ili kao nusprodukt industrijskih procesa
- Prerada – mljevenje i zagrijavanje (kalcinacija) kako bi se dobio pečeni gips (CaSO₄·½H₂O)
- Upotreba – miješanje s vodom za proizvodnju građevinskih materijala, medicinskih proizvoda, gipsanih odljevaka
- Kraj životnog ciklusa – reciklaža (mljevenje i ponovna upotreba) ili prirodna razgradnja bez štetnih posljedica za okoliš

Ekološki aspekt gipsa

- Prirodni materijal – netoksičan i biorazgradiv
- Industrijska proizvodnja – nusprodukt iz termoelektrana, smanjuje potrebu za rudarenjem
- Energija u preradi – umjerena potrošnja energije tijekom kalcinacije (niža od cementa)
- Reciklaža – mogućnost višekratne ponovne upotrebe bez gubitka svojstava
- Utjecaj na okoliš – rudarenje može dovesti do erozije tla, ali je ekološki prihvatljiviji od cementa

86



GIPS

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Tradicionalna proizvodnja – emisija CO₂ iz rudarenja i kalcinacije, ali manja u usporedbi s cementom
- Održive alternative – povećanje upotrebe sintetskog gipsa (FGD gips) smanjuje rudarenje i emisije
- Gips kao zamjena za cement – u nekim građevinskim smjesama smanjuje potrebu za visokoemisionim materijalima
- Energetski učinkovitija prerada – istraživanja usmjerena na snižavanje temperatura kalcinacije i optimizaciju reciklaže
- Cirkularna ekonomija – recikliranje građevinskog gipsa smanjuje otpad i potrebu za novim resursima

87



VAPNO

Životni ciklus vapna

- Ekstrakcija – dobiva se iz prirodnih izvora vapnenca (CaCO₃)
- Prerada – kalcinacija vapnenca na 900–1000°C → živo vapno (CaO)
- Hidracija – dodavanje vode daje gašeno vapno (Ca(OH)₂)
- Upotreba – u građevinarstvu, industriji, poljoprivredi, ekologiji
- Kraj životnog ciklusa – ponovno karbonatiziranje (Ca(OH)₂ + CO₂ → CaCO₃), čime se CO₂ djelomično vraća u okoliš

Ekološki aspekt vapna

- Obnovljiv, ali ne beskonačan resurs – rudarenje vapnenca može uzrokovati degradaciju okoliša
- Energijski intenzivna proizvodnja – kalcinacija zahtijeva visoke temperature i fosilna goriva
- Upotreba u zaštiti okoliša – pročišćavanje otpadnih voda, neutralizacija kiselih tala, kontrola emisija sumpora
- Prirodni ciklus vapna – karbonatizacija tijekom upotrebe može smanjiti njegov neto CO₂ otisak

88



VAPNO

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Visoka emisija CO₂ – kalcinacija vapnenca oslobađa značajne količine CO₂
- Održive alternative – razvoj energetski učinkovitijih peći i upotreba biogoriva u proizvodnji
- Ciklus zatvorenog ugljika – karbonatizacija gašenog vapna omogućava djelomično ponovno vezanje CO₂ iz atmosfere
- Zamjena za cement – u nekim primjenama vapno može smanjiti potrebu za visokoemisionim cementom
- **Cirkularna ekonomija** – istraživanja usmjerena na reciklažu građevinskog vapna i smanjenje otpada

89



CEMENT

Životni ciklus cementa

- Ekstrakcija sirovina – vapnenac, glina, željezna ruda, pijesak
- Proizvodnja klinkera – kalcinacija na ~1450°C – visoka potrošnja energije
- Mljevenje i miješanje – dodavanje gipsa i mineralnih dodataka
- Transport i upotreba – beton, mortovi, građevinski proizvodi
- Kraj životnog ciklusa – reciklaža betona ili odlaganje građevinskog otpada

Ekološki aspekt cementa

- Velik ekološki otisak – odgovoran za ~8% globalnih emisija CO₂
- Visoka potrošnja energije – intenzivna toplinska obrada sirovina
- Eksploatacija resursa – rudarenje vapnenca može uzrokovati degradaciju okoliša
- Održivi materijali – alternativa s letećim pepelom, troskom, pucolanim za smanjenje utjecaja

90



CEMENT

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Smanjenje klinkera – korištenje LC3 cementa (vapnenac + glina) i pucolanskih dodataka
- Energetska optimizacija – poboljšanje učinkovitosti peći i upotreba alternativnih goriva
- Ugljično neutralni cementi – razvoj geopolimernog cementa i karbonatizacije betona za vezanje CO₂
- Cirkularna ekonomija – reciklaža betona i ponovna upotreba građevinskog otpada

91



KERAMIKA

Životni ciklus keramike

- Sirovine: glina, kaolin, feldspati, kvarc
- Proizvodnja: mljevenje, oblikovanje, sušenje, sinteriranje (900–1600 °C) Upotreba: dugotrajnost, kemijska i mehanička otpornost
- Odlaganje: inertan otpad, mogućnost reciklaže

Ekološki aspekt keramike

- Visoka energetska potrošnja tijekom pečenja
- Emisije CO₂ iz fosilnih goriva Ekstrakcija sirovina – degradacija tla i krajolika
- Ograničena mogućnost reciklaže zbog kompleksnog sastava

92



KERAMIKE

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Korištenje obnovljivih izvora energije u proizvodnji
- Niže temperature sinteriranja – inovativni aditivi
- Reciklaža i ponovna uporaba otpadne keramike
- Razvoj ekološki prihvatljivih materijala (biokeramika, geopolimeri)

93



SILIKATI – ŽIVOTNI CIKLUS

Životni ciklus silikata

- Ekstrakcija sirovina: glina, kvarc, feldspati, aluminijevi i željezni oksidi.
- Prerada i sinteza: drobljenje, mljevenje, oblikovanje, sušenje, sinteriranje.
- Upotreba: građevinarstvo (cement, beton, opeka), keramika, staklo, elektronika.
- Odlaganje: inertni otpad, mogućnost reciklaže u građevinske materijale.

Ekološki aspekt silikata

- Visoka potrošnja energije za sinteriranje i toplinsku obradu.
- Emisije CO₂ iz cementne i keramičke industrije.
- Eksploatacija sirovina – degradacija tla i krajolika.
- Ograničena reciklaža – neki silikati se teško ponovo koriste zbog složene strukture.

94



SILIKATI – ŽIVOTNI CIKLUS

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Korištenje obnovljivih izvora energije (solarna, geotermalna, biomasa) u procesima pečenja i sinteriranja.
- Smanjenje temperature sinteriranja primjenom inovativnih aditiva i optimizacijom procesa.
- Razvoj energetske učinkovitih peći i poboljšanih toplinskih izolacija.
- Recikliranje otpadnih silikatnih materijala (keramika, staklo, silikatne opeke) u nove proizvode.
- Iskorištavanje industrijskih nusproizvoda (npr. leteci pepeo) u proizvodnji novih silikata.
- Ponovna upotreba otpadnih silikata u građevinarstvu – agregati za beton, izolacijski materijali.
- Sintetski silikati iz održivih sirovina s nižim ugljičnim otiskom.
- Zamjena konvencionalnih silikata inovativnim materijalima s manjim ekološkim utjecajem (zeoliti, geopolimeri).
- Primjena nanotehnologije za smanjenje potrošnje materijala uz zadržavanje svojstava.



95



PIGMENTI

Životni ciklus pigmenta

- Ekstrakcija sirovina – mineralni (anorganski) pigmenti iz ruda, organski pigmenti iz naftnih derivata ili biomase.
- Prerada i sinteza – kemijska obrada, mljevenje, klasifikacija i stabilizacija pigmenta.
- Primjena – u bojama, premazima, plastici, tinti, tekstilu, kozmetici, keramici.
- Kraj životnog ciklusa – degradacija, ispiranje u okoliš ili spaljivanje plastike/boja s pigmentima.

Ekološki aspekt pigmenta

- Teški metali i toksičnost – tradicionalni pigmenti (olovni, kadmijevi, kromati) mogu biti štetni za okoliš i zdravlje.
- Mikroplastika i boje – pigmenti u sintetičkim materijalima mogu završiti u vodi i tlu.
- Održivi pigmenti – razvoj biopigmenata, pigmenta na bazi prirodnih spojeva i netoksičnih metala.
- Reciklaža i otpad – teško reciklirati pigmente iz miješanih materijala poput plastike i boja.

96



PIGMENTI

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Visoka energetska potrošnja – sinteza organskih pigmenta i proizvodnja titanovog dioksida su energetske intenzivni procesi.
- Alternativne sirovine – istraživanja usmjerena na biološki sintetizirane pigmente (iz algi, bakterija, biljaka).
- Nanopigmenti – omogućuju smanjenje količine pigmenta u premazima, poboljšavaju efikasnost, ali zahtijevaju dodatne studije o ekološkom utjecaju.
- Cirkularna ekonomija – reciklaža pigmenta iz otpadnih boja i plastike, razvoj ekoloških boja s niskim VOC emisijama.

97



PLEMENITI METALI

Definicija i podjela

Plemeniti metali:

Kemijski stabilni, otporni na oksidaciju i koroziju, rijetki u prirodi.

Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru

Rijetki metali:

Metalni elementi koji se nalaze u ograničenim količinama u Zemljinoj kori ili su teški za ekstrakciju. Hg, Co, Cd, La, Ac, Bi, In, Ga, Gd, Sc, Fr

Povijesna važnost: Plemeniti metali korišteni su od antičkih vremena za kovanice, nakit i ceremonijalne svrhe.

Danas ključni u modernoj tehnologiji: Elektronika, katalizatori, obnovljiva energija.



98



PLEMENITI METALI

Najvažniji su:

- Zlato (Au) – izuzetno kovno, vodljivo, ne korodira.
- Srebro (Ag) – najbolji vodič električne energije, antibakterijska svojstva.
- Platina (Pt) – kemijski inertna, otporna na visoke temperature.
- Paladij (Pd) – ključan u auto-katalizatorima, manje gustoće od platine.
- Iridij (Ir), osmij (Os), rodij (Rh), rutenij (Ru) – specijalizirane primjene u industriji i elektronici.



99



PLEMENITI METALI - Au

Proizvodnja

Rudarenje (površinski i podzemni rudnici)

Cijanidni proces za ekstrakciju iz ruda

Elektrolitičko pročišćavanje. Recikliranje iz elektroničkog otpada

Cijena: ~ 2.200-2.500 USD/unca (ovisno o tržištu)

Upotreba

Financije (zlato kao investicijsko sredstvo)

Elektronika (kontakti, poluvodiči)

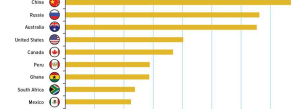
Medicina (zubne legure, dijagnostički alati)

Svemirska industrija (zaštita od zračenja).



Top 10 Gold Producing Countries in 2019

Annual Gold Output in Tonnes



Source: World Gold Council, U.S. Global Investors

100



PLEMENITI METALI - Ag

Proizvodnja

Nusprodukt rudarenja olova, cinka i bakra.

Elektrolitičko pročišćavanje.

Kemijska redukcija srebrnih spojeva.

Cijena: ~ 25-30 USD/unca.

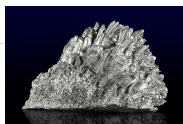
Upotreba

Elektronika (najosjetljiviji vodič)

Medicinski uređaji (antibakterijska svojstva)

Fotografija (srebrni halidi u filmu)

Solarni paneli.



101



PLEMENITI METALI - Pt

Proizvodnja

Najveći rudnici u Južnoj Africi (70% svjetske proizvodnje)

Proces flotacije rude i hidrometalurške metode

Pročišćavanje taljenjem i elektrolizom

Cijena: ~ 900-1.200 USD/unca

Upotreba

Katalizatori u industriji i automobilima

Medicinska oprema i lijekovi protiv raka

Elektrode za specijalizirane procese

Nakit visoke vrijednosti.



Mining Supply 2018

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

World Production

102



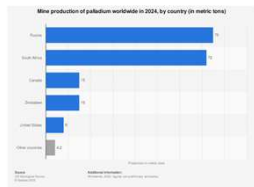
PLEMENITI METALI - Pd

Proizvodnja

Nusprodukt ekstrakcije nikla i platine
Glavni proizvođači: Rusija, Južna Afrika, Kanada
Pročišćavanje taljenjem i kemijskom separacijom
Cijena: ~1.200-1.500 USD/unca

Upotreba

Autoindustrija (katalizatori smanjenja emisija)
Elektronika (spojnice i kontakti)
Dentalni materijali.



103

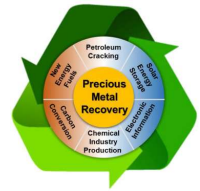


PLEMENITI METALI - ŽIVOTNI CIKLUS

- Rudarenje i ekstrakcija – velik utjecaj na okoliš
- Prerada i rafinacija – energetski intenzivni procesi
- Upotreba – u industriji, elektronici, zdravstvu
- Recikliranje – smanjuje potrebu za rudarenjem

Ekološki aspekt

Rudarenje: uništavanje ekosustava, trovanje voda teškim metalima
Upotreba cijanida i žive: visoko toksični procesi
Recikliranje: smanjuje otpad i emisije CO₂.



104



PLEMENITI METALI - UGLJIČNI OTISAK

Rudarenje i ekstrakcija – glavni izvor emisija CO₂

- Visoka potrošnja energije – rudnici koriste tešku mehanizaciju i eksplozive.
- Upotreba fosilnih goriva – kamioni, bageri i generatori rade na dizel.
- Duboki rudnici – zahtijevaju klimatizaciju i crpljenje vode, što troši dodatnu energiju.
- Kemijske metode obrade – cijanidni i živini procesi koriste puno kemikalija.
- Primjer: Za ekstrakciju 1 kg zlata iz niskokvalitetne rude treba obraditi tonama stijena i koristiti 1000-2000 kWh električne energije.

Prerada i rafinacija

- Taljenje – visoke temperature (preko 1000 °C) zahtijevaju električnu ili fosilnu energiju.
- Kemijska separacija – koristi agresivne kiseline i otapala (kraljevska voda za zlato).
- Elektrolitičko pročišćavanje – troši značajne količine električne energije.
- Primjer: Platina – proces rafinacije generira do 40 tona CO₂ po kg.
- Srebro – zbog niže cijene i boljih izvora, ima znatno niži otisak (~5 tona CO₂ po kg).

105



PLEMENITI METALI - UGLJIČNI OTISAK

Transport

- Neizbježne emisije
- Dugački transportni lanci – ruda se prevozi kamionima, vlakovima i brodovima.
- Lokalne i globalne emisije – rudnici su često u udaljenim regijama (Afrika, Rusija, Kanada).
- Procjena emisija: Zračni prijevoz plemenitih metala iz rudnika do rafinerije = 3-5 tona CO₂ po toni tereta.

Upotreba

- Relativno nizak otisak
- Nakit i investicijsko zlato – gotovo bez emisija nakon proizvodnje
- Elektronika – niska emisija pri korištenju, ali često završi kao otpad
- Industrijski katalizatori – emisije nastaju indirektno kroz industrijske procese.
- Primjer: Auto-katalizatori (Pt, Pd, Rh) – pomažu smanjiti emisije vozila, ali njihova proizvodnja emitira CO₂.

106



RECIKLIRANJE

Zašto je recikliranje važno?

Smanjenje potrošnje prirodnih resursa:

- Prirodni resursi su ograničeni
- Mnoge sirovine poput rijetkih metala, fosilnih goriva i svježih voda postaju sve rjeđe
- Rudarenje i eksploatacija tla uništavaju ekosustave, iscrpljuju resurse i povećavaju onečišćenje.
- Alternativa rudarenju: Recikliranjem metala smanjuje se potreba za rudarenjem koje troši ogromne količine energije i vode. Na primjer, recikliranjem 1 tona aluminija može se uštedjeti 4 tona boksitne rude.
- Očuvanje šuma i voda. Proizvodnja papira od recikliranog materijala smanjuje sječu stabala.
- Recikliranje plastike smanjuje potrebu za proizvodnjom novih polimera iz nafte. Primjer: Recikliranje jedne tona papira šteti 17 stabala i 26.000 litara vode.
- **Kružna ekonomija** - Umjesto modela "uzmi – iskoristi – baci", recikliranje omogućava ponovno korištenje materijala i produžuje njihov životni vijek. Ovo je ključno za resurse poput rijetkih zemnih metala koji se koriste u elektronici i baterijama.

107



RECIKLIRANJE

Smanjenje emisije CO₂ i ekološkog otiska

- Proizvodnja novih materijala troši ogromne količine energije
- Primarna proizvodnja metala, plastike, papira i stakla zahtijeva rudarenje, taljenje i kemijske procese koji ispuštaju CO₂.
- Recikliranjem se smanjuje potreba za ovim energetski intenzivnim procesima.

Usporedba emisija CO₂ pri recikliranju naspram primarne proizvodnje

- Aluminij: Recikliranjem se troši 95% manje energije i emitira 95% manje CO₂.
- Čelik: Recikliranjem se smanjuje emisija CO₂ za 75%.
- Plastika: Recikliranje PET plastike smanjuje emisije CO₂ za 30-50% u usporedbi s novom plastikom.

Smanjenje otpada na odlagalištima

- Manje otpada znači manje emisija metana, koji je 25 puta jači staklenički plin od CO₂.
- Deponije otpada su treći najveći izvor antropogenih emisija metana na globalnoj razini.
- Primjeri konkretnih ušteda CO₂: Recikliranjem 1 tona papira uštedi se oko 1,4 tona CO₂. Recikliranjem 1 tona plastike uštedi se 2,5 tona CO₂. Recikliranjem 1 automobilske baterije može se smanjiti emisija za do 1,5 tona CO₂.
- Manji ekološki otisak transporta i proizvodnje. Reciklirani materijali često zahtijevaju manje transporta i obrade. Manje transporta znači manje fosilnih goriva i niže emisije CO₂.



108



- RECIKLIRANJE - Ekološki aspekti recikliranja**
- Smanjenje otpada na odlagalištima
 - Smanjenje zagađenja vode i tla
 - Energjska ušteda u proizvodnji sekundarnih sirovina
 - Napredne metode separacije otpada. Optička i AI tehnologija za prepoznavanje i sortiranje otpada. Magneta i elektrostatična separacija za metale. Kemijsko recikliranje plastike (razgradnja na molekularnoj razini).
 - Biološke metode recikliranja. Bakterije i enzimi za razgradnju plastike (PET, PU). Biološka ekstrakcija metala iz elektroničkog otpada pomoću mikroorganizama ("bioleaching").
 - Zatvoreni ciklusi proizvodnje. Dizajn proizvoda s lako odvojivim i reciklabilnim materijalima. Modularni dizajn (elektronika, baterije) kako bi se komponente mogle lakše zamijeniti ili reciklirati.
 - Automatizacija i digitalizacija reciklažnih postrojenja. Internet stvari (IoT) za praćenje otpada u stvarnom vremenu. Roboti za ručno sortiranje otpada u reciklažnim centrima.
- 110

RECIKLIRANJE - Izazovi i budući trendovi

Unapređenje tehnologija recikliranja → **Kružna ekonomija i nove strategije upravljanja otpadom**

Proširena odgovornost proizvođača (EPR - Extended Producer Responsibility): Proizvođači su obvezni preuzeti odgovornost za otpad nastao njihovim proizvodima. Poticanje na dizajn proizvoda koji se lakše popravljaju i recikliraju.

Zero waste strategije: Gradovi s politikom nulte stope otpada (San Francisco, Kamikatsu, Ljubljana). Poticanje kompostiranja i ponovne uporabe.

Razvoj sekundarnih tržišta za reciklirane materijale: Poticanje industrija da koriste reciklirane sirovine umjesto primarnih. Porezne olakšice za proizvode izrađene od recikliranih materijala.

Recikliranje treba postati ključni dio gospodarstva umjesto trenutnog modela "uzmi – iskoristi – baci".

111

SOLI - Općenito

- Kemijski spojevi sastavljeni od pozitivno i negativno nabijenih iona
- Nastajanje soli **NEUTRALIZACIJA** – reakcija između kiseline i baze
- U prirodi su prisutne u različitim oblicima: kristali, mineralne naslage i otopine u vodi
- Koriste se u raznim područjima, uključujući prehrambenu industriju, poljoprivredu, medicinu, industriju, kemijske procese i mnogim drugim

Neutralisation Reaction

Acid + Base → H⁺OH⁻ + Salt

112

SOLI - Svojstva

- Okus
- Boja
- Miris
- Topljivost
- Provodnost
- Talište

113

- SOLI - Primjena**
- Primarno u prehrambenoj industriji
 - Sirovine za proizvodnju raznih kemijskih spojeva
 - Metalurgija za smanjenje točke tališta
 - Pročišćavanje i obrada voda
 - Gnojiva i dodaci tlu u poljoprivredi
 - Tehničke primjene (elektroliti u baterijama, toplinske soli za pohranu toplinske energije, tekući prijelazi za termalne pumpe)
- 114



SOLI - Dobivanje

Izbor reakcije ovisi o željenoj vrsti soli i dostupnim reagensima

Neutralizacija: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Reakcija metala i kiselina: $\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

Taloženje soli iz otopine

Taloženje kristala NaCl isparavanjem vode

Reakcija kiseline s metalnim karbonatom: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuCO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



115



SOLI - Natrijev klorid

- Kuhinjska sol (NaCl)
- Bijela, kristalna tvar topiva u vodi
- Dobiva se iz slanih voda (morska voda ili slane naslage u kopnenim stijenama)
- Široka primjena u prehrambenoj industriji, medicini, kemijskoj tehnologiji, tehnologiji prerade hrane
- U umjerenim količinama relativno siguran za okoliš



116



SOLI - Kalijev klorid

- KCl
- Bijeli bezbojni kubični kristali bez mirisa
- Krutina se lako otapa u vodi, a njezine otopine imaju okus poput kuhinjske soli
- Primjena u poljoprivredi (gnojivo), industriji (proizvodnja stakla, metalurški procesi, proizvodnja kalijevih sapuna), medicinska primjena (hipokalemija)
- Prekomjerna upotreba akumulacija kalija u tlu

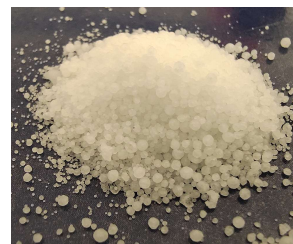


117



SOLI - Natrijev bisulfat

- NaHSO_4
- Bijeli ili svijetlo žuti kristalni prah
- Kisela sol nastala djelomičnom neutralizacijom
- Umjereno topljiv u vodi
- pH regulator, fungicid, herbicid ili mikrobiocid za čišćenje kućanstva i održavanje bazena
- Proizvodnja stakla, deterdženta i papira
- Relativno netoksičan za okoliš



118



SOLI - Bakrov sulfat pentahidrat

- Plavi vitriol ili modra galica ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Kristali oblikovani kao heksagonalne pločice ili prizme
- Topljiv u vodi, metanolu, i glicerolu
- Primjena u poljoprivredi (fungicid), laboratoriju (reagens za detekciju prisutnosti vode i katalizator) i industriji (pigment u bojama i premazima)



119



SOLI - Magnezijev sulfat

- Epsom sol (MgSO_4)
- Bezbojni ili bijeli kristali ili u obliku praška
- Izgledom sličan kuhinjskoj soli, ali gorkog i neukusnog okusa
- Topljiv u vodi sol za kupanje
- Pruža biljkama korisne hranjive tvari za zdrav rast



120



SOLI – Kalijev jodid

- KI
- Bijeli kristalni prah ili kristali bez boje
- Industrijski se proizvodi tretiranjem KOH jodom
- Visoka topljivost u vodi primjena u medicini
- Priprema farmaceutskih proizvoda, uključujući antiseptike i lijekovite otopine
- Relativno siguran u preporučenim količinama



121



SOLI – Kalijev permanganat

- KMnO_4
- Ljubičasta kristalna krutina
- Nezapaljiv, ali podržava gorenje
- Topljiv u vodi reagens u kemijskim laboratorijima i medicini
- Primjena u medicini: liječenje gljivičnih infekcija kože te antiseptik za dezinfekciju rana i opekotina
- Toksičan u velikim količinama



122



SOLI

Životni ciklus soli

- Proizvodnja i prikupljanje soli iz prirodnih solarnih isparavanja
- Najstariji način prikupljanja soli
- Izrazito energetski učinkovito
- Ograničena sposobnost kontrole kvalitete

Ekološki aspekt soli

- Zagađenje tla
- Utjecaj na slatkovodne i morske ekosustave
- Kiselost tla
- Otpadne vode
- Toksičnost za ljude i životinje

123



SOLI

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Razvoj soli u kontekstu ugljičnog otiska obuhvaća napore usmjerene na smanjenje emisija ugljičnog dioksida (CO_2) tijekom cijelog životnog ciklusa soli
- Smanjenje ugljičnog otiska:
- Održiva proizvodnja
- Efikasna prerada i distribucija
- Alternativne metode za kontrolu leda
- Recikliranje i ponovna upotreba
- Edukacija i svjesnost

124



SOLI – Tehnologija rastaljene soli

- Proizvodnja električne energije pomoću solarnih elektrana
- Tekuća sol se čuva u izoliranom spremniku
- Toplinska energija soli može se skladištiti i do tjedan dana te se pretvara u električnu energiju kada je potrebno
- Niski troškovi, netoksičnost, nezapaljivost i visoka toplinska stabilnost

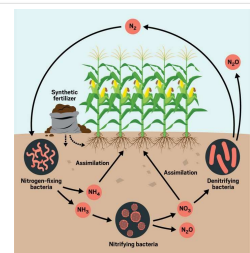


125

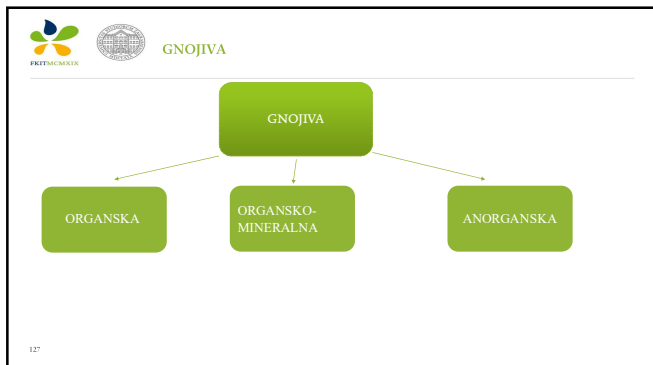


GNOJIVA

- Podjela gnojiva
- Priprava
- Utjecaj gnojiva na teške metale
- Utjecaj gnojiva na emisiju stakleničkih plinova
- Nitratna kiselina



126



GNOJIVA – Anorganska gnojiva

- **Dusična**- srednje faze životnog ciklusa biljke - amonijev nitrat
- **Fosforna**- jačanje korijena i stabljike - superfosfat
- **Kalijeva**- fotosinteza - KCl
- **NPK**- određeni tip tla

What do the numbers on fertilizer mean?

128

GNOJIVA – Anorganska gnojiva - Urea

- Diamid ugljične kiseline
- Visoko koncentrirano dušično gnojivo
- Prva industrijska proizvodnja – 1920. g.
- Sadrži 46% dušika
- Biurett
- Sporije razlaganje u tlu - biljke postepeno usvajaju dušik – ne ispire se iz tla

129

GNOJIVA – Organsko mineralna

- Organska tvar i mineralno gnojivo (sirovi fosfati ili neki drugi oblik fosfornog gnojiva)
- Bolja iskoristivost fosfora
- Visoka fiziološka važnost za biljke
- Dobra primjena- učinkovito i ekonomski isplativo

(1) Ammonia (Haber-Bosch process):

130

GNOJIVA

Životni ciklus gnojiva

- Ekstrakcija sirovina (fosfatne stijene, prirodni plin za NH₃ sintezu).
- Proizvodnja (kemijski procesi, biološka razgradnja za organska).
- Transport i skladištenje (utjecaj na CO₂ emisije).
- Primjena na tlo (emisije dušikovih oksida, ispiranje fosfata).
- Učinak na okoliš (povećanje prinosa, eutrofikacija).

Ekološki aspekt gnojiva

- Negativni utjecaji mineralnih gnojiva
- Eutrofikacija vodenih tijela zbog ispiranja nitrata i fosfata.
- Emisije N₂O (staklenički plin 300× jači od CO₂).
- Degradacija tla kod prekomjerne primjene.
- Prednosti organsko-mineralnih gnojiva: poboljšavaju zadržavanje vode i hranjiva u tlu, manje ispiranja nitrata i fosfata u podzemne vode.

131

GNOJIVA

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Mineralna gnojiva
- Haber-Bosch proces za amonijak – 1% globalnih CO₂ emisija
- Fosfatna gnojiva – visoka potrošnja energije kod ekstrakcije.
- Dusična gnojiva – glavni izvor N₂O emisija iz poljoprivrede.

Organsko-mineralna gnojiva

- Niži CO₂ otisak, jer koriste otpadne materijale (kompost, digestat iz bioplinskih postrojenja).
- Mogu skladištiti ugljik u tlu kroz organsku tvar.

Moguće strategije smanjenja CO₂ otiska

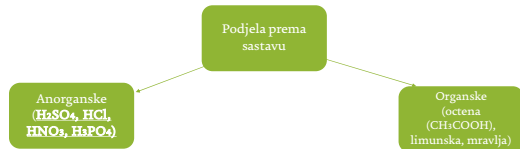
- Primjena precizne poljoprivrede za optimalno doziranje
- Korištenje inhibitora nitrifikacije za smanjenje N₂O emisija
- Razvoj bio-gnojiva s mikroorganizmima koji fiksiraju dušik.

132



KISELINE

Tvari koje doniraju proton (H^+) ili primaju elektronski par: **pH vrijednost manja od 7**. Reagiraju s bazama – neutralizacija. Mogu biti korozivne i opasne. Široka industrijska primjena.



133



KISELINE – Najvažnije kiseline

Ključne anorganske kiseline

- Sumporna kiselina (H_2SO_4) – industrijska proizvodnja, baterije.
- Dušična kiselina (HNO_3) – gnojiva, eksplozivi.
- Klorovodična kiselina (HCl) – kemijska industrija, digestija u želucu.
- Fosforna kiselina (H_3PO_4) – gnojiva, prehrambena industrija.

Ključne organske kiseline:

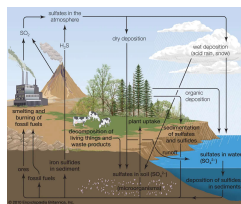
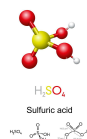
- Octena kiselina (CH_3COOH) – prehrana (ocat), kemijska industrija.
- Limunska kiselina ($C_6H_8O_7$) – prehrambeni aditiv, konzervansi.
- Mravlja kiselina ($HCOOH$) – industrijska upotreba, konzervacija hrane.

134



KISELINE – Sumporna kiselina H_2SO_4

- Najvažnija industrijska kemikalija
- Proizvodnja gnojiva (superfosfati), deterdženata, akumulatora.
- Koristi se u metalurgiji za uklanjanje oksida.
- Vrlo reaktivna i korozivna – mora se pažljivo skladištiti.

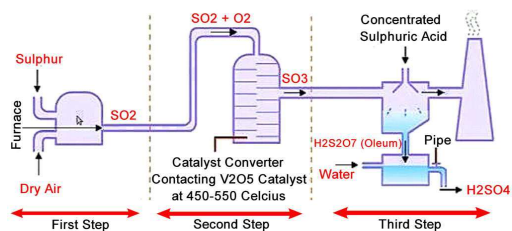


135



KISELINE – Sumporna kiselina industrijska proizvodnja

Sulphuric Acid Manufacturing Process

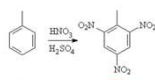
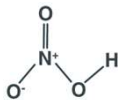


136



KISELINE – Dušična kiselina HNO_3

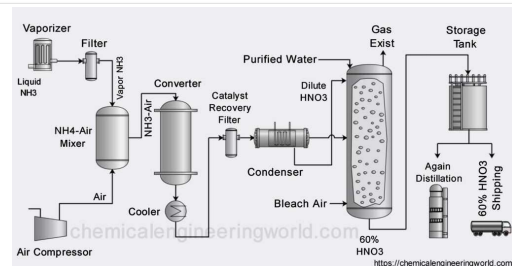
- Ključna za poljoprivredu i eksplozive
- Glavna komponenta u proizvodnji gnojiva (amonijev nitrat)
- Koristi se u izradi eksploziva (TNT, nitroglicerina)
- Vrlo reaktivna – uzrokuje žute mrlje na koži zbog nitriranja proteina.



137



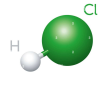
KISELINE – Dušična kiselina industrijska proizvodnja



138




KISELINE – Klorovodična kiselina HCl



HCl

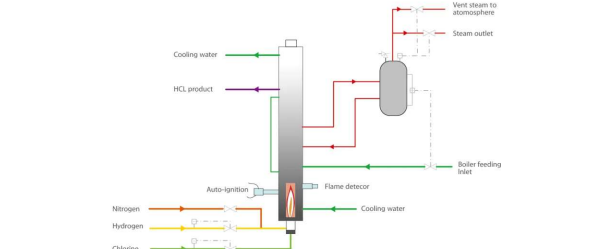



- Neizostavna u kemijskoj industriji
- Sastavni dio želučane kiseline u probavnom sustavu
- Koristi se za čišćenje metala i pH regulaciju
- Vrlo korozivna – može izazvati teške opekline.

139



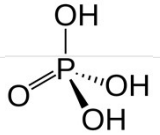

KISELINE – Klorovodična kiselina industrijska proizvodnja



140




KISELINE – Fosforna kiselina H_3PO_4



H_3PO_4

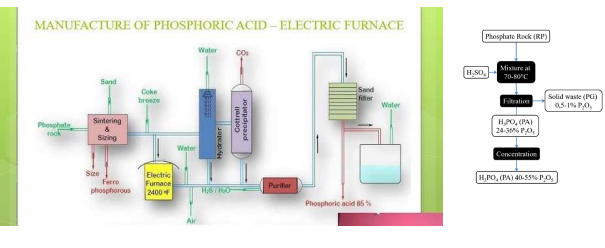


- Poljoprivreda i prehrambena industrija
- Koristi se u proizvodnji fosfatnih gnojiva
- Aditiv u gaziranim pićima i konzervansima
- Pomaže u zaštiti od korozije u metalnoj industriji.

141



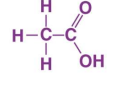

KISELINE – Fosforna kiselina H_3PO_4 industrijska proizvodnja



142




KISELINE – Octena kiselina CH_3COOH



CH_3COOH



- Od kuhinje do industrije
- Osnovna komponenta octa
- Koristi se u proizvodnji plastike (PET), otapala i lijekova
- Biorazgradiva i manje štetna od mineralnih kiselina.

143




KISELINE

Životni ciklus - faze životnog ciklusa:

Sirovine – ekstrakcija sumpora, fosfata, dušika.

Proizvodnja – energetski intenzivni kemijski procesi.

Transport – zahtijeva posebne spremnike zbog korozivnosti.

Upotreba – industrija, poljoprivreda, medicina.

Zbrinjavanje – neutralizacija prije ispuštanja u okoliš.

Ekološki aspekt

- Negativni utjecaji kiselina
- **Kisele kiše** (emisije SO_2 i $NO_2 \rightarrow H_2SO_4$ i HNO_3 u atmosferi)
- Zagađenje voda – ispuštanje industrijskih kiselina bez neutralizacije
- Korozija infrastrukture – oštećenje betona, metala i kulturne baštine.
- **Održivo upravljanje:** Neutralizacija prije ispuštanja. Korištenje manje agresivnih alternativa (npr. organskih kiselina). Bolji sustavi filtracije za smanjenje emisija u atmosferu.

144



KISELINE

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Izvori CO₂ emisija u proizvodnji
- Sumporna i dušična kiselina – visoka potrošnja energije pri proizvodnji.
- Haber-Bosch proces za HNO₃ – znatan izvor N₂O emisija.
- Transport i skladištenje – specijalizirana infrastruktura povećava emisije.

Moguće strategije smanjenja CO₂ otiska

- Korištenje zelene energije u proizvodnji kiselina
- Optimizacija procesa za smanjenje nusprodukata (npr. katalitička redukcija NO_x). Povećanje recikliranja kiselina u industriji.

145



LUŽINE

- Općenito o lužinama
- Natrijeva lužina**
- Proizvodnja NaOH
- Elektroliza solne otopine
- Ekološki aspekt
- Primjena lužina

146



LUŽINE

Kemijske tvari koje povećavaju pH vrijednost otopine

Baze, reagiraju s kiselinama i neutraliziraju ih
Arrhenius: baza - spoj koji povećava koncentraciju OH⁻ iona

Jake: NaOH, KOH, potpuna disocijacija u vodi
 $\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Slabe: NH₃ djelomična disocijacija u vodi
 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Dobivanje:

Otapanje hidroksida u vodi
Elektroliza vodene otopine soli



147



LUŽINE

Zašto NaOH a ne KOH?

- Natrijeva lužina je najčešća lužina koja se koristi u industriji i svakodnevnom životu
- Kemijski najsigurniji jer njihovi hidroksidi nastaju vezanjem alkalijskog metala za hidroksilnu skupinu
- Koriste se za iste primjene
- PROIZVODNI TROŠKOVI
- Za NaOH potreban NaCl (kuhinjska sol) jeftiniji
- Za KOH potreban kalijev klorid, puno skuplja smjesa

148



LUŽINE – Natrijeva lužina NaOH

Natrijev hidroksid

- Bijela kristalna kruta tvar
- Otapanjem u vodi daje lužinu – egzotermna reakcija
- pH vrijednost ~ 12-14**
- Kaustična soda
- Korozivno djelovanje
- Razgrađuje proteine pri sobnoj temperaturi
- Uzrokuje opekotine na koži, iritira oči i sluznicu

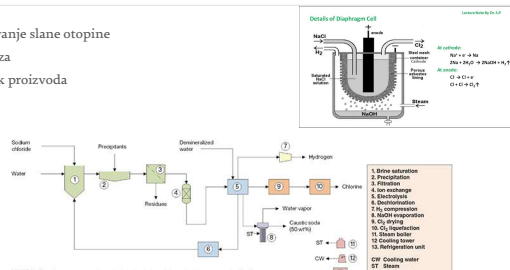


149



LUŽINE – Industrijska proizvodnja NaOH

- Pročišćavanje slane otopine
- Elektroliza
- Oporavak proizvoda

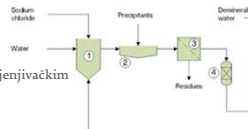


150



LUŽINE – NaOH; 1. Pročišćavanje slane otopine

- Slanu otopinu dobivamo iz morske vode ili iz prirodnih solnih naslaga
- Ekstrakcija soli iz morske vode ili solnih naslaga
- isparavanje vode, filtriranje, kristalizacije -> koncentrirana otopina NaCl (morska sol)
- Reciklirana iscrpljena slana otopina miješa se s vodom i ponovno zasićuje NaCl-om
- Teski metalni ioni štetni za membrane
- Metalni ioni se talože i uklanjanju
- Pročišćena otopina se filtrira te pročišćava ionskim izmjenjivačkim smolama

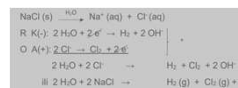
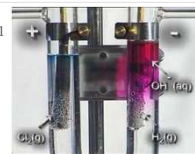


151



LUŽINE NaOH; 2. Elektroliza

- NaOH se industrijski proizvodi elektrolizom vodene otopine NaCl
- Elektroliza- rastavljanje tvari djelovanjem električne struje
- Produkti
- Plinoviti vodik (katoda) i klor (anoda) te natrijeva lužina
- Tehnologija dijafragmatske ćelije
- Tehnologija živine ćelije
- Tehnologija membranske ćelije



152



LUŽINE – NaOH; ćelije

- 1. Dijafragmatska:** dijafragma razdvaja anodnu i katodnu komoru. Natrijevi ioni migriraju kroz dijafragma u katodnu komoru gdje reagiraju s hidroksidnim ionima formirajući NaOH. Koristi se azbest. Otporan na kemikalije i visoke temperature. Zamjene za azbest: polimeri, keramika, staklena vlakna, membranske tehnologije.
- 2. Živina ćelija:** Veća čistoća NaOH. Katoda: Hg(l). Amalgam natrija i žive nastaje kada natrij reagira s tekućom živom. Amalgam se uklanja reakcijom s vodom i el. strujom – nastaje natrijeva lužina: $2\text{Na}(\text{inHg}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Hg} (\text{l})$. Hg(l) se reciklira.
- 3. Membranska ćelija:** Selektivna membrana koja omogućava migraciju iona natrija preko membrane dok zadržava plinoviti klor i otopinu soli s druge strane. Najmanje električne energije. Najkvalitetniji NaOH. Ekološki prihvatljiviji.

153



LUŽINE – Primjena NaOH

- Proizvodnja papira – izdvajanje lignina iz celuloze
- Proizvodnja tekstila – čišćenje i obrada tekstilnih vlakana
- Proizvodnja sapuna i deterdženta – proces saponifikacije: reagira s masnoćama i uljima kako bi proizvela sapun i glicerol
- Proizvodnja stakla – smanjuje temperaturu potrebnu za taljenje silikata
- Kućanstvo – NaOH kao sredstvo za čišćenje i uklanjanje masnih mrlja
- Pročišćavanje otpadnih voda – neutralizacija kiselih otpadnih voda i reguliranje pH
- Metalurgija
- Uklanjanje oksida i nečistoća s metalnih površina
- Proizvodnja aluminija
- Bayerov proces – ekstrakcija aluminija (aluminijev oksid) iz boksitne rude uz pomoć kaustične sode
- Proizvodnja biodizela
- NaOH katalizator

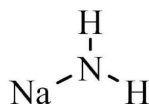


154



LUŽINE – Natrijev amid

- Snažna baza
- $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$
- Deprotonirajuće sredstvo
- U organskoj kemiji
- Deprotonacija slabih kiselina, alkohola, estera, ketona
- Dehidrohalogenaciju
- Formiranje C-H veza
- U čvrsto zatvorenom spremniku, suho okruženje



155



LUŽINE

Ekološki aspekt

- Potrošnja energije
- Elektroliza zahtijeva značajne količine energije
- Emisija stakleničkih plinova
- Integracija obnovljivih izvora energije radi smanjenja potrošnje energije
- Emisije klora
- Visoko reaktivan plin
- Štetan za okoliš i ljudsko zdravlje
- Intenzivna eksploatacija resursa (NaCl i vode) može imati negativne utjecaje na okoliš – iscrpljivanje vodnih resursa
- Minimiziranje potrošnje sirovina i maksimiziranje učinkovitosti procesa
- Transport i skladištenje
- Onečišćenje tla

156



LUŽINE

Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska

- Otpadne vode iz postrojenja za proizvodnju lužine koje sadrže različite kemijske spojeve trebaju se tretirati prije ispuštanja u okoliš
- Otpadne vode s visokom koncentracijom natrijeve lužine štetne za vodene ekosustave
- Neutralizacija otpadne kaustične sode kiselim tvarima
- Sigurnosno odlaganje – kontrolirano ispuštanje u kanalizacijski sustav ili označene objekte za opasni otpad
- Mehanizmi za recikliranje kaustične sode, smanjujući količinu otpada

157



OTROVI

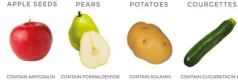
Definicija: Prirodna ili sintetička tvar koja uzrokuje oštećenje tkiva te ima štetan ili smrtonosan učinak na tijelo, bilo da se proguta, udiše, apsorbira ili ubrizga kroz kožu

DOZA - količina dovoljna da izazove nekakav učinak



"THE DOSE MAKES THE POISON"

APPLE SEEDS PEARs POTATOES COURGETTES



CONTAIN AMYGDALIN CONTAIN CYANIDE CONTAIN SOLANINE CONTAIN SOLANINE

TOXIC if eaten TOXIC if eaten TOXIC if eaten TOXIC if eaten

ALL OF THE FOOD ITEMS ABOVE CONTAIN NATURAL CHEMICALS THAT ARE TOXIC TO HUMANS. HOWEVER, THEY ARE USUALLY PRESENT IN VERY SMALL AMOUNTS, FAR BELOW THE HARMFUL DOSE.

JUST BECAUSE A CHEMICAL IS PRESENT, DOES NOT MEAN THAT IT IS HARMFUL, IN THE AMOUNT PRESENT.

158



OTROVI

1. Uzrok - otrov

↓

Subjekt-otrovan

↓

Efekt oštećenje stanice

↓

Posljedica-simptomi ili smrt

↓

Akumulacija unutar tkiva ili organa- poremećaj normalne funkcije ili strukture-simptomi-smrt?



159



OTROVI - Podjela prema porijeklu

• Bakterije

• Gljivice

• Toksini

• Pauci, mravi, zmije, raze, skorpiorci, meduze

• Lijekovi

• Pesticidi

• Kemijske tvari

• Sredstva za čišćenje

160



OTROVI - Podjela prema stanju

KRUTINA

Otapanje u tekućinama

Veličina granula

TEKUĆINA

Gutanjem

Kroz kožu

PLIN

Inhalacija

Kroz kožu

AEROSOL

Inhalacija

Kroz kožu

161



OTROVI - U organizmu

Topivost u lipidnom sloju

-stanična membrana

Krv- distribucija u različita tkiva

Kritična količina otrova

Intersticijski prostor

Prokrvljenost organa- utjecaj na akumulaciju otrova

Biotransformacija

Apsorpcija kroz krvne ili limfne kapilare

Krvno-moždana barijera

Izlučivanje- Urin, žuč, znoj..

162

OTROVI – Doza i izloženost

AKUTNA → SUBKRONIČNA → KRONIČNA

The diagram illustrates the progression of poisoning from acute to chronic. It shows the organs affected: liver, kidneys, lungs, and heart. The graph plots the percentage of people responding (0% to 100%) against the concentration of the medicine (in mg/liters of blood plasma). It features three curves: a steep 'Therapeutic window', a 'Toxicity curve', and a 'Lethality curve'.

163

OTROVI – Toksičnost

ONESPOSABLJAVAJUĆA DOZA (DD50) je količina otrova (mg/m³) koja u relativno kratkom vremenu (obično jednu minutu) izaziva onesposobljavanje 50 posto ukupno izložene populacije

SMRTNA DOZA (LD) je količina otrova (mg/kg) koja uzrokuje smrt, a izražava se kao srednja smrtna doza (LD50) koja kod pokusnih životinja iste vrste uzrokuje 50 postotnu smrtnost

SREDNJA LETALNA KONCENTRACIJA (LC50) je koncentracija otrova (mg/m³ zraka) koja izaziva smrt za 50% izložene populacije u trajanju od jedne minute. Srednja onesposobljavajuća doza pare ili aerosola (IC50, mg·min/m³) predstavlja količinu inhalirane pare, koja je dovoljna da onesposobi 50 posto eksponirane nezaštićene populacije

164

OTROVI – Bojni otrovi

- Toksične kemikalije stvorene s ciljem da usmrte, rane ili nanesu dugoročne posljedice pojedincu
- Perzija- 256 pr.n.e.-SO₂
- Francusko-Nizozemski rat-16.st-beladono alkaloidi- Prvi internacionalni sporazum protiv uporabe „perfidnog i mrskog“ oružja
- Klasifikacija- Oružje masovnog uništenja
- Prvi svjetski rat- prva uporaba modernih bojnih otrova

165

OTROVI – Bojni otrovi

- Živčani otrovi (neurotoksini). Primjeri: Sarin (GB), VX, Tabun (GA), Soman (GD). Djelovanje: Blokiraju enzime potrebne za živčanu funkciju → paraliza, smrt. Upotreba: Sarin u Siriji (2013), Tokio metro napad (1995)
- Plinovi (vezikanti). Primjeri: Iperit (sumporni iperit), Lewisit. Djelovanje: Uzrokuju mjehure na koži i sluznicama, oštećenje očiju i pluća. Prvi put korišten: I. svjetski rat
- Gusljivci (zagušljivi plinovi). Primjeri: Klor, Fosgen, Difenilklorarsin. Djelovanje: Nadražuju dišni sustav, izazivaju gušenje i edem pluća. Napomena: Fosgen – najsmrtonosniji plin I. svjetskog rata
- Suzeći plinovi (iritansi). Primjeri: CS, CN (Mace), CR. Djelovanje: Suzeenje očiju, kihanje, privremeno onesposobljavanje. Korištenje: Kontrola mase, ali se smatra kemijskim oružjem u ratnim okolnostima
- Ometajući agensi. Primjeri: BZ (3-kinuklidil benzilat). Djelovanje: Halucinacije, dezorijentacija, konfuzija. Karakteristika: Psihotropno djelovanje, dugotrajno onesposobljavanje

166

OTROVI – Fosgen u I. svjetskom ratu

Molekula difosgena

Molekula iperita

167

OTROVI – Proizvodnja

Rani razvoj (do I. svjetskog rata)
 Temelji u industrijskoj kemiji (npr. proizvodnja bojila i pesticida). Prvi bojni otrov: klor (1915, Ypres, Belgija)
 Brza prilagodba industrije za masovnu proizvodnju.
 Industrijalizacija tijekom **I. i II. svjetskog rata**
 I. svjetski rat: Fosgen, iperit – proizvodnja u tonama
 II. svjetski rat: Otkrivanje živčanih otrova u Njemačkoj (npr. Tabun, Sarin) ⚡
Hladni rat i napredne formule
 Masovno usavršavanje VX i novijih živčanih agensa
 Tajne vojne laboratorije (npr. Sovjetski program “Foliant” → Novičok agensi)

168

**Moderni izazovi**

Tehnički jednostavna sinteza uz dostupne prekursore
Dual-use tehnologija (kemikalije dostupne i civilnoj industriji) Teško detektirati u malim količinama, a vrlo toksični

Ograničenja i kontrola

Konvencija o kemijskom oružju (CWC, 1997): zabranjuje razvoj, proizvodnju i uporabu
OPCW: međunarodni nadzor, uništavanje zaliha, inspekcije

169



- 29. travnja 1997.
- Zabrana razvoja, proizvodnje, nabave, zadržavanja, prijenosa zaliha i uporabe kemijskog oružja
- Rokovi za uništenje zaliha
- 193 zemalja- Egipt, Sjeverna Koreja, Južni Sudan, (Izrael) nisu
- Više od 100 000 spojeva



170



1. **Cement/veziva** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
NAPRAVLJENO
2. **Pigmenti/Silikati/keramika** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
NAPRAVLJENO
3. **Plemeniti/rijetki metali** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
NAPRAVLJENO
4. **Soli** 1) životni ciklus, 3) ekološki aspekt, 3) razvoj u kontekstu ugljičnog otiska)
NIJE NAPRAVLJENO
5. **Gnojiva/Nitratna kiselina/Kiseline** 1) tehnologija proizvodnje, 2) ekološki aspekt)
NIJE NAPRAVLJENO
6. **Natrijeva lužina/Lužine** 1) tehnologija proizvodnje, 2) ekološki aspekt)
NIJE NAPRAVLJENO
7. **Recikliranje** 1) značaj, 2) ekološki aspekt)
NAPRAVLJENO
8. **Otrovi** 1) tehnologija proizvodnje, 2) značaj, 3) primjena, 4) razvoj)
NIJE NAPRAVLJENO

171

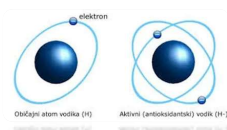


14. travnja 2025.

172



- Najlakši i najjednostavniji element u svemiru
- Neotrovan plin bez boje, mirisa i okusa
- Slabo je topljiv u polarnim, a dobro u nepolarnim otapalima
- Nije previše reaktivan, no pri višim temperaturama ulazi u niz reakcija
- Vodik stvara kemijske veze s najviše elemenata



173



- Čini 75% vidljive mase svemira
- Industrijski se najviše dobiva iz zemnog plina, a rjeđe elektrolizom vode
- Najviše se koristi u proizvodnji fosilnih goriva i za dobivanje amonijaka



174



VODIK - Povijesni razvoj

- Prvi proizveo Paracelsus u 16.st reakcijom metala i jake kiseline
- definirao ga je Britanac Henry Cavendish 1766. ("zapaljivim zrakom")
- Antonie Lavoisier ga 1783. g naziva hydrogene ("onaj koji stvara vodu"); hrvatski naziv uveo je Bogoslov Šulek
- Tekuci vodik je dobio prvi put 1898. James Dewar
- Deuterij je dobio 1931. Harold Urey
- 1934. Ernest Rutherford i njegov tim su proizveli tricij



175



VODIK - Rasprostranjenost

- Na Zemlji vrlo rasprostranjen, ali u malim količinama; prisutan je u atmosferi, zemnom plinu, vulkanskim plinovima, itd.
- U obliku spojeva prisutan je u velikim količinama (voda)
- Čini 75% mase svemira (ishodišna tvar iz koje su nuklearnom fuzijom nastali ostali elementi)
- Na Zemlji, vodik se uglavnom nalazi kao plinovita molekula H_2

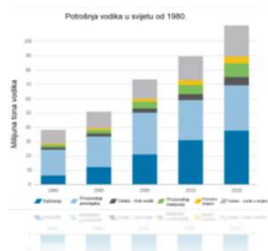


176



VODIK - Proizvodnja

- Danas se u svijetu proizvodi oko 120 milijuna tona vodika godišnje
- Dvije trećine čini čisti vodik, a ostalu trećinu čini mješavina s drugim plinovima
- Porast potražnje za vodikom kao rezultat strože zakonske regulative u zaštiti okoliša

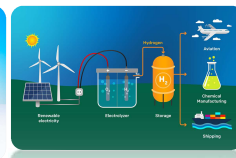


177



VODIK - Tehnologija proizvodnje

- Laboratorijsko dobivanje vodika
- Industrijsko dobivanje vodika
- Termokemijski procesi
- Anaerobna korozija
- Geološko stvaranje - serpenticija

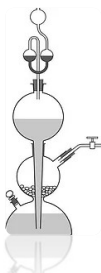


178



VODIK - Laboratorijsko dobivanje

- Reakcijom cinka i klorovodične kiseline:
 $Zn(s) + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2(g)$
- Reakcijom vode i čvrstog hidrida (najčešće CaH_2):
 $2 H_2O + CaH_2(s) \rightarrow 2 H_2(g) + Ca^{2+} + 2 OH^-$
- reakcijom metala s lužinama:
 $2 Al(s) + 6 H_2O + 2 OH^- \rightarrow 2 Al(OH)_4^- + 3 H_2(g)$

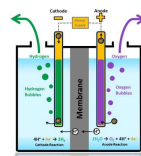


179



VODIK - Industrijsko dobivanje

- Pirolizom (kreiranjem) ugljikovodika (pr. etana): $C_2H_6(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$
- Redukcijom vodene pare ugljikom (ugljenom): $C(s) + H_2O \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
- Reakcijom metana s vodenom parom: $CH_4(g) + H_2O \rightleftharpoons CO(g) + 3 H_2(g)$
- Elektrolizom vode



180

VODIK – Industrijsko dobivanje

SIVI VODIK
 CO_2
 se ispušta u atmosferu

 PRIRODNI PLIN → VODIK

PLAVI VODIK
 CO_2
 se pohranjuje pod zemljom

 PRIRODNI PLIN → VODIK

ZELENI VODIK
 CO_2
 se ne ispušta u atmosferu
 ZELENA ENERGIJA (VODA) → VODIK

Proizvodnja vodika prema izvoru

Proizvodnja u različitim zemljama

- Čistodielni izvor energije
- Proizvodnja iz ugljika
- Proizvodnja iz nafte
- Proizvodnja iz otpada

VODIK – Sivi vodik

SIVI VODIK
 CO_2
 se ispušta u atmosferu

 PRIRODNI PLIN → VODIK

- Proizvodi se iz prirodnog plina (metan) kroz proces poznat kao parcijalna oksidacija ili parna reformacija
- Emitira značajnu količinu CO_2 , što ga čini manje ekološki prihvatljivim
- Ovaj proces je trenutno najčešći i ekonomski najisplativiji način proizvodnje vodika

VODIK – Parna reformacija

- Proces u kojem se koristi visokotemperaturna para za reakciju s metanom (lake sirovine) pod tlakom između 3 i 25 bara u prisutnosti katalizatora
- Nastaje sintetski plin koji predstavlja mješavinu vodika, ugljikovog monoksida i manje količine ugljikovog dioksida
- Zatim u reakciji dodatno reagiraju ugljikov monoksid i vodena para (uz prisutnost katalizatora) kako bi se proizveo ugljikov dioksid i dodatna količina vodika (WGSR)
- Uklanjanje preostalog ugljikovog dioksida i drugih nečistoća iz struje plina

Prikaz redjacijske sekcije primarnog i sekundarni reformer

1 - ulazni plin, 2 - ulazni plin, 3 - ulazni plin, 4 - ulazni plin, 5 - ulazni plin, 6 - ulazni plin, 7 - ulazni plin

VODIK – Plavi vodik

PLAVI VODIK
 CO_2
 se pohranjuje pod zemljom

 PRIRODNI PLIN → VODIK

- Također se proizvodi iz prirodnog plina, ali koristi se tehnologija za prikupljanje i skladištenje ugljikovog dioksida (CCS) kako bi se smanjile emisije CO_2
- Ideja je smanjiti ekološki otisak proizvodnje vodika, čineći je manje štetnom po okoliš

Point source capture and storage

Capture and storage at CO_2 terminal

VODIK – Zeleni vodik

ZELENI VODIK
 CO_2
 se ne ispušta u atmosferu
 ZELENA ENERGIJA (VODA) → VODIK

- Proizvodi se elektrolizom vode pomoću obnovljive energije (npr. solarna ili vjetropark energija)
- Smatra se najčišćim oblikom vodika
- Oslanja se na obnovljive izvore energije, što znači da može doprinijeti smanjenju ukupnih emisija stakleničkih plinova

VODIK – Potrošnja vodika

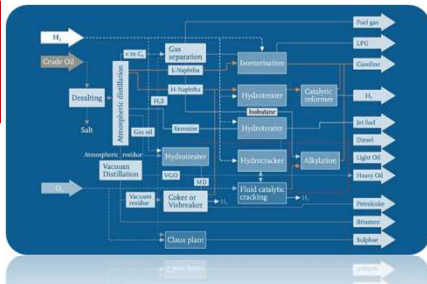
- Većina vodika se proizvodi i koristi u industriji na mjestu proizvodnje
- Dvije trećine potrošnje vodika čine proizvodnja amonijaka i primjena u naftnim rafinerijama
- intenzivna primjena u industriji željeza i čelika te za hidrogenaciju masti, proizvodnju stakla, pogonsko gorivo i hlađenje generatora
- Gorivi članci
- Transport i elektrogoriva

31



VODIK – Sirovina u rafinerijama

- Hidrodesulfurizacija
- Hidroizomerizacija
- Dearomatizacija
- Hidrokreiranje

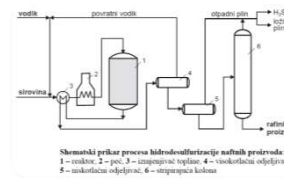


187



VODIK – Sirovina u rafinerijama

- Hidrodesulfurizacija:
 - Katalitički kemijski proces za uklanjanje sumpora iz prirodnog plina i naftnih produkata kao što su benzin, dizel, avionsko gorivo i loživa ulja
 - Stvaranje sumporovodika, koji se koristi u Clausovom procesu ili za dobivanje sumporne kiseline; smanjenje emisija sumporovog dioksida u atmosferu



188



VODIK – Sirovina u rafinerijama

Hidroizomerizacija:

– ravnolančani parafini prevode se u izo-parafine kako bi se poboljšala svojstva proizvoda (oktanski broj)

Dearomatizacija:

– aromati se hidrogenacijom prevode u cikloparafine ili alkenne

Hidrokreiranje:

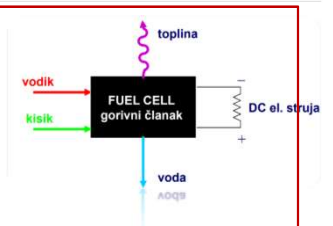
– dugolančani ugljikovodici se kreiraju (cijepaju) u kraće ugljikovodike koji se nalaze u području benzinske / dizelske frakcije

189



VODIK – Gorivni članci

- Elektrokemijski članak u kojemu se odvija elektrokemijsko izgaranje vodika (iz spremnika) i kisika (iz zraka ili iz spremnika) pri čemu je glavni produkt električna energija, a jedini nusprodukti su toplina i voda
- PEMFC, AFC, DMFC, PAFC
- Gorivni članak je poput baterije ali s konstantnim dotokom goriva i oksidanta



190



VODIK – Gorivni članci

- Električna vozila pogonjena gorivnim člankom
- dekarbonizacija ključnih segmenata transportnoga sektora, uglavnom teški cestovni prijevoz na velike udaljenosti, te sektora brodogradnje i zrakoplovstva
- Svemirski program i podmornice



191



VODIK – Gorivni članci

- Tekuća goriva proizvedena iz obnovljive energije imaju mogućnost zamijeniti fosilna goriva bez potrebe za promjenom tehnologije konačnih oblika trošila
- e-dizel ili e-kerozin
- određenoj mjeri mogu miješati s postojećim gorivima u motorima s unutarnjim izgaranjem



192

VODIK – Hidrogenska bomba

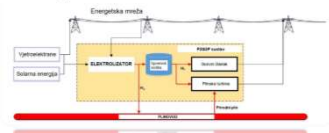
- Termonuklearna bomba
- Nastaje fuzija, spajanje lakih atomskih jezgara vodika i njegovih izotopa te litija
- Više od tisuću puta jača od atomske bombe (Car bomba, 50 Mt TNT-a)



193

VODIK – Skladištenje vodika

- Problem skladištenja
- Podzemne geološke formacije (skladišta):
 - čistog vodika (solne kaverne)
 - vodika u smjesi plinova
 - vodika za proces metanacije
- Mogućnost integracije vodika u energetske sustave:
 - P2G/P (engl. Power-to-Gas-to-Power)
 - Potencijalnim načinom skladištenja obnovljive energije
 - Električna energija se pretvara u plinovito gorivo, odnosno vodik, koji se zatim pohranjuje ili transportira za proizvodnju električne energije



194

VODIK – Kružni razvoj, ekološki aspekt

- **Ekološki aspekt**
 - Proizvodnja vodika iz obnovljivih izvora (zelena energija)
 - Iskorištavanje nusprodukata industrijskih procesa za proizvodnju vodika
 - Recikliranje vode u elektrolizi – zatvoreni ciklus
 - Integracija vodika u energetske sustave s niskim otpadom
- **Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska**
 - Zelena proizvodnja vodika značajno smanjuje ukupni CO₂ otisak
 - Zamjena fosilnih goriva vodikom u industriji, transportu i energetici
 - Podrška postizanju ciljeva ugljične neutralnosti (Net Zero)
 - Uloga vodika u hibridnim sustavima (vodik + obnovljivi izvori) za smanjenje emisija

195

TEHNIČKI PLINOVI – Što su i za što se koriste?



- Medicinske svrhe
- Zavarivanje
- Plinovi za rashladne uređaje
- Zračni baloni
- Pročišćavanje vode
- Zaštitni plinovi
- ...

196

TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI

Komponenta zraka (kemijska formula)	Volumni udio u zraku / %	Vrelište / K (°C)	Molekulska masa / g mol ⁻¹
dušik (N ₂)	78,08	77,4 (–195,8)	28,02
kisik (O ₂)	20,95	90,2 (–183)	32,00
argon (Ar)	0,93	84,2 (–186)	39,94
ugjikov dioksid (CO ₂)	0,040	194,7 (–78,5)	44,01
neon (Ne)	0,0018	27,2 (–246)	20,18
helij (He)	0,0005	4,2 (–269)	4,00
kripton (Kr)	0,0001	119,8 (–153,4)	83,8
vodik (H ₂)	0,00005	20,3 (–252,9)	20,02
kсенon (Xe)	8,7 · 10 ⁻⁶	165,1 (–108,1)	131,29

1. Separacija zraka

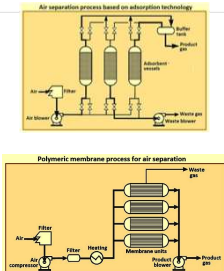
Kriogena separacija zraka Nekriogeni procesi

2. Reformiranje fosilnih goriva

197

TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI- Nekriogena separacija zraka

- 1. Adsorpcija
 - zeoliti- razlike u strukturi električnog polja unutar praznog prostora- adsorpcija N₂
 - regeneracija- zagrijavanje ili smanjenje tlaka u sloju
- 2. Membranski sustavi
 - temelji se na razlici kojima O₂ i N₂ difundiraju kroz polimeru ili keramičku membranu
 - protok i selektivnost određuju ekonomičnost procesa



198



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Kriogena separacija

- najdjelotvornija i najučinkovitija tehnologija za proizvodnju velikih količina O_2 , N_2 , Ar
- destilacijske kolone i vrlo niska temperatura (razlika u vrelištim)
- ključni koraci su kompresija zraka, hlađenje i pročišćavanje zraka, izmjena topline, hlađenje i kompresija internih produkata te kriogena protustrujna rektifikacija zraka i Ar
- sustav s dvije kolone i susjednom jedinicom za izdavanje Ar

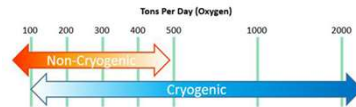


199



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI

- **Nekriogena vs kriogena separacija**
- Razlike su u molekularnoj strukturi, veličini i masi komponenata zraka
- Argon se može proizvesti samo kriogenim razdvajanjem
- Kisik i dušik proizvedeni kriogenim razdvajanjem su čišći (kisik do 99,5%, a dušik do 99,99%)
- Nekriogeni procesi se izvode na temperaturi bliskoj temperaturi okoline i provode se kada se ne zahtijevaju visoke čistoće plinovitih i kapljevih proizvoda te kada su potrebne količine proizvoda relativno male



200



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI

- **Sintezni plin**
- Smjesa ugljikova monoksida i vodika u raznim omjerima; izravno najviše služi za dobivanje metanola
- Procesi dobivanja:
 - 1) Parno reformiranje
 - 2) Djelomična oksidacija ("teške" sirovine, bez katalizatora)
 - 3) Uplinjavanje ugljena (vodeni plin)



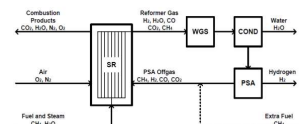
201



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI

▪ Parno reformiranje

- Industrijski, katalitički proces kojim se lako ugljikovodično gorivo (najčešće metan) prevodi u sintezni plin (H_2 i CO)
- sintezni plin se koristi za proizvodnju amonijaka, metanola, sintetičkih goriva kao i za čisti H_2
- proces se sastoji od dvije cjeline:
 - uklanjanje sumporovih spojeva iz sirovine
 - pretvorba u sintezni plin

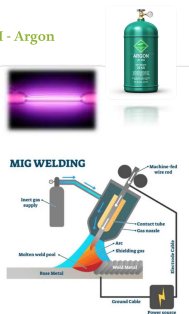


202



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Argon

- Treći najzastupljeniji element u zraku
- Najvažnije kemijsko svojstvo - inertnost
- Zaštitni plin
- Dobivanje: frakcijska destilacija tekućeg zraka
- Primjena: Inert kod zavarivanja, proizvodnje čelika, toplinske obrade, proizvodnja elektronike, u žaruljama se dodaje u smjesu s dušikom

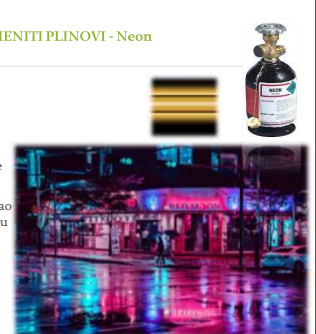


203



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Neon

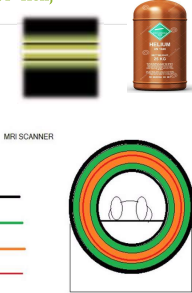
- inertan plin bez boje i mirisa, može se umjetno proizvesti
- otkrili su ga W. Ramsay i M. W. Travers 1898. kao hlapljivu komponentu u tekućem zraku
- dobivanje: kao nusproizvod frakcijske destilacije tekućeg zraka pri dobivanju kisika i dušika
- primjena: punjenje svijetlećih reklama, lasera, kao rashladno sredstvo, stvaranje inertne atmosfere u proizvodnji poluvodiča



204

TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Helij

- Prvi u skupini plemenitih plinova
- Praktički ne postoji u Zemljinoj atmosferi (potražnja se zadovoljava iz izvora zemnog plina i minerala urana)
- Primjena: plinska kromatografija, punjenje zračnih balona, zavarivanje metala, za razrjeđivanje zapaljivih anestetika u medicini, punjenje boca za ronjenje
- Dobivanje: najviše iz zemnog plina, nešto manje ukapljivanjem i frakcijskom destilacijom tekućeg zraka te iz minerala
- Novija upotreba: magnetska rezonanca



MRI SCANNER

vacuum
liquid nitrogen
liquid helium
superconducting coils

205

TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Kisik

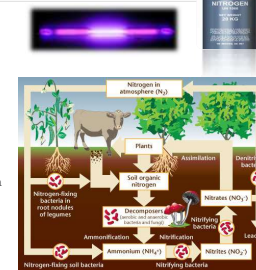
- Najrasprostranjeniji element na Zemlji
- Izuzetno reaktivan (osim s plemenitim plinovima)
- Industrijsko dobivanje kisika: elektroliza vode (1% ukupne proizvodnje kisika) i frakcijska destilacija tekućeg zraka (99% ukupne proizvodnje)
- Primjena: oksidans raketnih goriva, zavarivanje i rezanje metala, aparati za disanje, pročišćavanje otpadnih voda,...



206

TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Dušik

- U prirodi se pojavljuje u elementarnom stanju (99%), kao dio zraka, u mineralnim vodama, u organskim spojevima
- Jaka trostruka veza = stabilan = inerten
- Teško se spaja s ostalim spojevima (pri visokim temperaturama postaje reaktivniji); ne gori i ne podržava gorenje
- Dobivanje: frakcijska destilacija tekućeg zraka
- Primjena: za dobivanje umjetnih gnojiva, zaštitni plin u procesima sa zapaljivim plinovima, kao razrjeđivač,...



207

TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Vodik

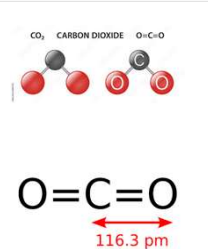
- Slobodan je vrlo raširen u prirodi
- Lako zapaljiv i reaktivan (plin praskavac, klorni praskavac, sa fluorom eksplozivna u mraku)
- Industrijsko dobivanje: elektroliza vode, parno reformiranje (iz prirodnog plina), iz fosilnih goriva
- Primjena: punjenje balona i plinom punjenih lebdjelica, rezanje i zavarivanje metala, proizvodnja metanola i amonijaka
- Zeleni vodik



208

UGLJIKOV DIOKSID

- Ugljični dioksid – prirodni plin prisutan u atmosferi
- Kemijska formula: CO_2
- Grada: linearna molekula ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), kovalentne veze
- Bezbojan i bez mirisa plin pri standardnim uvjetima
- Topljiv u vodi, pri čemu može stvarati ugljičnu kiselinu (H_2CO_3)
- Teži od zraka – može se akumulirati u niskim područjima
- Nije zapaljiv
- Nastaje izgaranjem fosilnih goriva, biološkim procesima i industrijskom proizvodnjom
- Ključni staklenički plin koji doprinosi globalnom zagrijavanju



CO_2 CARBON DIOXIDE $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
116.3 pm

209

UGLJIKOV DIOKSID – Proizvodnja

- Prirodni procesi: disanje živih organizama, vulkanske erupcije, raspadanje biomase
- Ljudske aktivnosti: izgaranje fosilnih goriva, industrijski procesi, poljoprivreda
- Industrijska proizvodnja: kemijske reakcije (npr. cementna industrija - kalcifikacija vapnenca)
- Promjene u korištenju zemljišta: krčenje šuma smanjuje prirodnu apsorpciju CO_2



CO_2

210



UGLJIKOV DIOKSID

- Uloga CO₂ u atmosferi:
- Prirodni dio ugljičnog ciklusa (biosfera-atmosfera-hidrosfera-geosfera)
- Staklenički plin – upija i zrači infracrveno zračenje
- Kritično važan za održavanje temperature ravnoteže na Zemlji, ali višak dovodi do globalnog zatopljenja



211



UGLJIKOV DIOKSID

- Izvori emisija CO₂
- Energetski sektor (elektrane na ugljen, naftu, plin)
- Promet (automobili, avioni, brodovi)
- Industrija (cement, čelik, kemijska industrija)
- Poljoprivreda i krčenje šuma

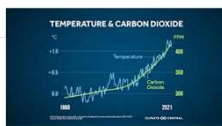


212



UGLJIKOV DIOKSID

- Smanjenje emisije CO₂
- Prijelaz na obnovljive izvore energije (solarna, vjetar, hidroenergija)
- Energetska učinkovitost i smanjenje potrošnje
- Razvoj tehnologija za hvatanje i skladištenje ugljika (CCS)
- Promicanje održive mobilnosti i cirkularne ekonomije



213



UGLJIKOV DIOKSID

- Ekološki aspekt**
 - Višak CO₂ glavni uzrok globalnog zatopljenja i klimatskih promjena
 - Zakiseljavanje oceana – smanjenje biodiverziteta morskog ekosustava
 - Potreba za prirodnim rješenjima: pošumljavanje, očuvanje močvarnih područja
 - Utjecaj na ekosustave, poljoprivredu i vodoopskrbu zbog promjene klime
- Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska**
 - CO₂ čini više od 70% ukupnih emisija stakleničkih plinova uzrokovanih ljudskim djelovanjem
 - Smanjenje emisija CO₂ ključno za postizanje klimatskih ciljeva (Pariski sporazum, Net Zero)
 - Aktivne mjere: prelazak na obnovljive izvore energije, energetska učinkovitost, razvoj novih tehnologija
 - Ugljični otisak proizvoda/organizacije: sveobuhvatno mjerenje izravnih i neizravnih emisija CO₂

214



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Ostali tehnički plinovi

- od plemenitih plinova u zraku: kripton i ksenon - otkriveni isto kad i neon iz gotovo isparene frakcije pri destilaciji; kripton - visoka cijena, punjenje žarulja;
- ukapljeni naftni plin (LPG ili UNP, propan-butan) - mješavina ukapljenih ugljikovodika - proizvode se iz prirodnog plina; primjena: kao goriva za vozila i grijanje za peći
- acetilen - jedini tehnički plin koji već na blago povišenim tlakovima izaziva lančanu reakciju (eksplozija); primjena: lemljenje, rezanje,...
- ugljičkov dioksid (CO₂) - nusprodukt brojnih industrijskih procesa; primjena: rashladno sredstvo, proizvodnja gaziranih pića,...
- klor, fluor, metan,...



215



TEHNIČKI PLINOVI/PLEMENITI PLINOVI - Transport plinova

- prijevoz komprimiranih plinova u posudama vrši se pod tlakom većim od atmosferskog (do 200 bar)
- posude moraju imati ispravan ventil za zatvaranje
- brodovi za prijevoz ukapljenih plinova imaju ugrađeno postrojenje za ukapljivanje; plovila izazivaju visoke opasnosti
- plinovod - osim cjevovoda, sadrži sabirne, centralne, kompresorske i druge stanice
- izbor materijala ovisi o razini tlaka, vrsti plina i sadržaju primjesa u plinu (čelik do 100 bara, polietilen do 10 bara ili bakar - kućne instalacije)



216



TEHNIČKI PLINOV/PLEMENITI PLINOV – Ekološki aspekti

- onečišćenje okoliša: povećane emisije CO₂ u okoliš, prisutnost fluoriranih plinova, SO₂, NO_x
- industrijski plinovi utječu na kvalitetu zraka, oštećenje ozonskog sloja i pojavu kiselih kiša
- kao potencijalna rješenja nude se:
- korištenje obnovljivih izvora energije
- ulaganje u energetske učinkovite tehnologije
- provedba strogih standarda emisije industrijskih plinova u okoliš
- usvajanje tehnika za akumulaciju i skladištenje ugljika
- zelena kemija

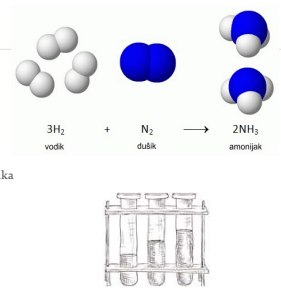


217



AMONIJAK

- Karakteristike: - bezbojan
- - oštar miris
- - lakši od zraka
- - lako topljiv u vodi
- - otrovan
- - korozivan prema legurama bakra i cinka
- Bezvodni amonijak
- Atmosfera
- *Gori/ ne gori*
- Haber- Boschov postupak

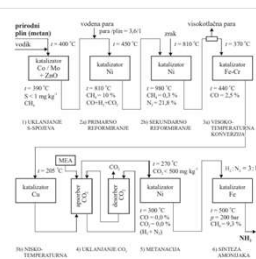
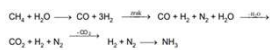


218



AMONIJAK - Proizvodnja

- Proces proizvodnje amonijaka sastoji se od šest međusobno povezanih stupnjeva
- Niskotlačno, srednjetačno i visokotlačno
- Parnim reformiranjem i parcijalnom oksidacijom
- Amonijak se najviše upotrebljava za proizvodnju uree, dušičnih mineralnih gnojiva (80 %), a zatim dušične kiseline i akrilonitrila

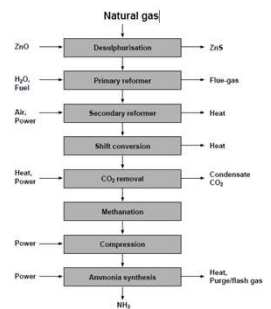


219



AMONIJAK - Proizvodnja

- Dvije glavne vrste procesa:
- Parno reformiranje prirodnog plina
- 2. Djelomična oksidacija loživog ulja
- 85% svjetske proizvodnje amonijaka temelji se na konceptima parnog reformiranja



220



AMONIJAK

- Jedinu tvornicu u Hrvatskoj - Petrokemija d.d. - jedna od najvećih tvornica gnojiva u jugoistočnoj Europi - 450000 t/ god



221



AMONIJAK - Toksičnost

- Hiperamonemija- genetske mutacije u genima za enzime koji sudjeluju u ciklusu ureje
- - oštećenje tkiva (stanica) bitnih za metabolizam, npr. jetre
- - jetrena encefalopatija
- Iritacija dišnih puteva, kašalj, iritacija kože, opekline, oštećenje očiju, trovanje (mučnina, povraćanje, proljev, bolovi u trbuhu)
- Smrtonosna količina vodene otopine: - 25-50 mL 10%-tne otopine
- - 15 mL 25%-tne otopine
- Max. dopuštena koncentracija plinova NH₃ u sobi ne smije biti veća od 0,02 mg/L



222



AMONIJAK - Toksičnost

- Učinak izloženosti amonijaku na zdravlje ljudi u ovisnosti o koncentraciji amonijaka u zraku

Učinak	Koncentracija amonijaka u zraku (ppm)
Osjetljiv njuhom	20-50
Nije štetan pri duljem izlaganju	50-100
Izaziva jaku iritaciju oči, uši, nosa i grla, ali bez dugotrajnih posljedica pri kratkom izlaganju	400-700
Pri izlaganju duljem od pola sata može biti smrtonosan	2000-3000
Uzrokuje gušenje te dovodi do brze smrti	5000-10000

223



AMONIJAK - Primjena

- Gnojiva
- Mikrobi i bakterije u tlu- pretvorba atmosferskog dušika u amonijske i nitratne ione
- Mineralna gnojiva- prirodne mineralne sirovine
- 3 glavna biogena elementa: N, P, K (+Ca, S, Mg, B, Mn, Fe, Zn, Cu)
- Amonijak, urea, dušična kiselina, sumporna kiselina
- Dušična mineralna gnojiva: KAN- mješavina amonijeva nitrata i vapnenca ili dolomita
- Postrojenje za izdvajanje amonijaka i vodika iz ispušnih plinova



224



AMONIJAK - Primjena

- Sirovina za razne vrste dušičnih gnojiva- UREA, KAN, UAN, AN, NPK
- UREA 46 N:- 46% dušika
 - tla bogata glinom
 - kukuruz, korjenasto povrće
- AN 34,4 N:- brzo djelovanje, pogodno za sve usjeve
 - neutralna ili vapnenačka tla
 - povećanje kiselosti tla
- KAN 27 N:- na svim površinama, svi biljni usjevi
 - najmanja razina kiselosti tla



225



AMONIJAK - Primjena

- Rashladno sredstvo
- Izvršna termodinamička svojstva
- "otrovan" i "eksplozivan", miris- prednost
- Učinkovito i isplativo
- 500 000 t/ god koristi se kao rashladno sredstvo
- Prva korištenja- proces kompresije, David Boyle, 1872., SAD
- Carl von Linde, 1876., Trst
- Toplina isparavanja visoka, nizak protok tekućine

Refrigerant	Composition Formula	Boiling point °C	Vaporisation heat kJ/kg	Liquid flow dm ³ /s	Compr. gas flow dm ³ /s	COP	ODP	GWP
Ammonia	R 717, NH ₃	-33,3	1369	0.0015	0.463	4.84	0	0
Propane	R 290, C ₃ H ₈	-42,1	426	0.0074	0.551	4.74	0	3
Carbon dioxide	R 744, C ₂ O ₂	-56,6	350	0.0123	0.065	2.96	1	1

226



AMONIJAK - Primjena

- Eksplodivni:
- Amonijev nitrat, (NH)₄NO₃
- U kombinaciji s loživim uljima
- Detonacijska brzina 5000 m/s (crni barut 400 m/s, TNT 6700 m/s)
- Potrebna vrlo velika toplina
- U smjesi s amonijevim sulfatom ne eksplodira
- Sredstvo za gašenje zapaljenog (NH)₄NO₃ - voda



227



AMONIJAK - U okolišu

- EUTROFIKACIJA
- Izvori voda
- Masovni rast algi i drugih organizama- zagađenje vodotoka
- Smrtnost životinja koje očitavaju u tim vodama



228



AMONIJAK – U okolišu- otpadne vode

- Dušik iz izlučevina, deterdžentata i gnojiva
- 60-70% dušika iz amonijaka, 30-40% organski dušik
- Povećana koncentracija NH_3 može uzrokovati akutnu i kroničnu toksičnost
- Nitrifikacija i denitrifikacija



229



AMONIJAK – Kružni razvoj, ekološki aspekt

- **Ekološki aspekt**
 - Proizvodnja "zelenog amonijaka" korištenjem obnovljivih izvora i zelenog vodika
 - Zeleni amonijak smanjuje emisije stakleničkih plinova u usporedbi s konvencionalnim (fosilnim) amonijakom
 - Korištenje otpada iz poljoprivrede i industrije za sintezu amonijaka
 - Amonijak kao energetski spremnik za vodik – mogućnost recikliranja i ponovne upotrebe
 - Primjena amonijaka u zatvorenim sustavima (npr. sustavi za pohranu energije)
- **Razvoj u kontekstu ugljičnog otiska**
 - Tradicionalna proizvodnja amonijaka (Haber-Bosch proces) odgovorna za značajne CO_2 emisije
 - Zelena proizvodnja amonijaka može gotovo eliminirati emisije CO_2
 - Amonijak kao sredstvo za smanjenje ugljičnog otiska u teškoj industriji i transportu
 - Ključna uloga amonijaka u tranziciji prema ugljičnoj neutralnosti (Net Zero)

230



PLAZMA

- **Što je plazma?**
 - Djelomično ili potpuno ionizirana tvar koja nastaje pri visokim temperaturama
 - Smatra se posebnim agregatnim stanjem tvari
 - Električki neutralno stanje materijala s jednakim brojem negativnih i pozitivnih električki nabijenih čestica- kvazi neutralan plin
 - Čestice nevezane, ali ne i slobodne
 - Dobar vodič električne struje i snažno reagira na električno i magnetsko polje



231



PLAZMA

Tri mjerila plazme



Usklađenost plazme
Električki nabijene čestice trebaju biti dovoljno blizu da bi mogle međusobno djelovati- Debyeova duljina



Kolektivna svojstva
Debyeova duljina je puno manja od fizičke veličine plazme



Titranje plazme
Langmuirovi valovi trebaju biti puno veći od učestalosti sudaranja čestica

232



PLAZMA

Parametri plazme

01

Stupanj ionizacije

Broj atoma koji su izgubili elektrone, a obično ovisi o temperaturi

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_a}$$

02

Temperatura

Temperatura plazme se mjeri u Kelvinima ili elektronvoltima
Obično je mjera kinetičke energije čestica
Veoma visoke temperature su neophodne da se održi ionizacija, što je glavni uvjet za postanak plazme

03

Električni potencijal

Veličina električnog potencijala može se odrediti u ovisnosti od gustoće električnog naboja, s Boltzmannovim odnosom

04

Magnetizacija

Plazma u kojoj je magnetsko polje dovoljno jako, da utječe na kretanje električno nabijenih čestica, se naziva magnetizirana plazma

233



PLAZMA – Usporedba plazme i plina

- Iako je plazma slična plinu, ima i dosta razlika, kao što su:

Svojstva	Plin/Plazma
Električna provodljivost	Jako mala Obično vrlo visoka
Vrsta čestica	Jedna Dvije ili tri
Raspored brzina	Maxwell-Boltzmannova raspodjela Često ne Maxwell-Boltzmannova raspodjela
Međudjelovanja	Dvojno Kolektivno



234



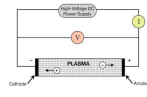
PLAZMA – Stvaranje plazme

▪ Prirodno stvorena plazma

- Pražnjenje atmosferskog električnog naboja koncentriranog u olujnim, grmljavinskim oblacima
- električni potencijal naraste i do 3 milijuna volti, pa zrak više nije dostatan izolator i nastaje izbijanje električnog naboja
- Grom nastaje zbog eksplozivnog širenja zraka zagrijanog munjom na visoku temperaturu

▪ Umjetno stvorena plazma

- Plazma se stvara primjenom električne struje duž dielektričnog plina ili fluida
- Ako je jačina struje i ionizacija dovoljna, stvara se žareći električni luk između elektroda
- Električni otpor uzduž električnog luka stvara toplinu, koja ionizira preostale plinske molekule, pa plin postaje plazma



235



PLAZMA – Oko nas

- Plazma je najrasprostranjeniji oblik vidljive materije u svemiru
- Na Zemlji ima vrlo malo plazme, ali je zato 99% tvari u svemiru plazma



Umjetno dobivena plazma

- Plazma TV
- Neonska cijev
- Plazma kugla
- Električni luk
- Magnetski inducirana plazma



Plazma na Zemlji

- Munja
- Kuglasta munja
- Vatra svetog ilije
- Crveni vilenjak, plavi mraz i patuljak



Plazma u Svemiru

- Sunce i ostale zvijezde
- Sunčev vjetar
- Međuplanetarni materijal
- Međuzvezdani materijal
- Međugalaktički materijal
- Međuzvezdane maglice

236



PLAZMA – Značaj plazme



Energetika

Ključna za istraživanje i razvoj fuzijskih reaktora koji imitiraju procese koji se odvijaju u Sunčevom jezgri



Medicina

Za sterilizaciju medicinskih instrumenata, kao i za tretman rana i ozljeda



Industrija

Koristi se u raznim industrijskim procesima, uključujući plazma rezanje, plazma oblaganje, plazma pročišćavanje plina



Astronomija

Prisutna u mnogim astronomskim objektima, uključujući zvijezde, galaksije, maglice i druge kozmičke strukture



Informacijske tehnologije

Koristi se u proizvodnji tehnoloških uređaja poput plazma televizora



Komunikacija i satelitska tehnologija

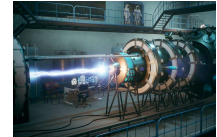
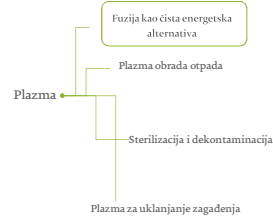
Ključna za razvoj satelitskih komunikacijskih sustava



237



PLAZMA – Ekološki aspekt

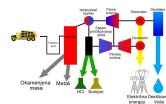
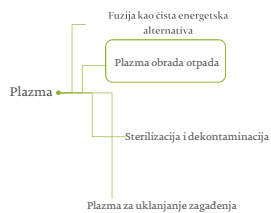


- Fuzija je proces koji proizvodi energiju spajanjem lakih jezgara atoma
- Mala količina radioaktivnog otpada i minimalna emisijama plinova koji doprinose efektu staklenika
- Alternativa fosilnim gorivima, te smanjenje emisije štetnih plinova i utjecaj na životnu sredinu

238



PLAZMA – Ekološki aspekt

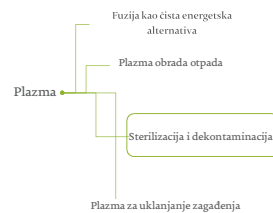


- Smanjuje se količina i opasnost otpada
- Plazma termalna konverzija može pretvoriti otpad u korisne materijale
- Smanjuje se potreba za odlaganjem na deponije i smanjuju se potencijalni negativni ekološki efekti

239



PLAZMA – Ekološki aspekt



- Sterilizacija medicinskih instrumenata, pakiranje hrane i drugih predmeta
- Ekološki prihvatljivije od tradicionalnih metoda sterilizacije koje koriste kemikalije ili visoke temperature
- zahtjeva manje energije i proizvodi manje otpada

240

PLAZMA – Ekološki aspekt

Fuzija kao čista energetska alternativa

Plazma obrada otpada

Sterilizacija i dekontaminacija

Plazma za uklanjanje zagađenja

- Uklanjanje zagađenja iz zraka, vode i zemlje
- Plazma reaktori mogu razgraditi štetne organske supstance ili neutralizirati opasne kemikalije

241

PLAZMA – Fuzijski nuklearni reaktor

- Uređaj u kojem se kontinuirano zbiva kontrolirana nuklearna reakcija fuzije
- Spajanje dviju lakih jezgara - potrebno je savladati njihovu odbojnu električnu silu - dolazi do oslobađanja energije
- Medij u kojem lake jezgre mogu postići veliku brzinu odnosno energiju je plazma
- Da bi se fuzijska reakcija mogla koristiti kao energetski izvor potrebno je stvoriti uvjete u kojima će se ta reakcija događati kontinuirano - jezgre deuterija i tricija
- Ograničenje plazme kod fuzijske reakcije u zemaljskim uvjetima može se ostvariti magnetskim ograničenjem plazme ili inercijskim ograničenjem plazme

242

PLAZMA – Plazma rezanje

- Tehnološki proces koji se koristi za rezanje čelika i ostalih metala koristeći plazma plamenik
- Inertni plin potiskuje se velikom brzinom kroz mlaznicu, dok u isto vrijeme se uspostavlja električni luk kroz plin do radnog komada, pretvarajući jedan dio plina u plazmu
- Plazma je dovoljno topla da se metal poreže i da se otopljeni metal otpuše s reza
- Gotovo nezamjenjivo u rezanju nehrđajućih čelika, aluminija i aluminijskih legura, bakra i bakrenih legura odnosno svih električki vodljivih materijala

243

PLAZMA – Polarna svjetlost

- **Kako nastaje**
 - Polarnu svjetlost uzrokuje Sunčev vjetar
 - Struja vnaše plazme koju Sunce izbacuje u svim smjerovima
 - Dio Sunčevog vjetra nailazi na Zemljinu magnetosferu - područje svemira kojim dominira Zemljino magnetsko polje
 - Silnice Zemljine magnetosfere zakreću dio Sunčevog vjetra prema Zemljinim magnetskim polovima
 - Polarna svjetlost nastaje kad se elektroni Sunčevog vjetra na visini od 80 do 150 km sudaraju s atomima gornjih slojeva atmosfere
 - Prevladavaju emisije atoma kisika zatim molekularnog dušika

244

SUPERKRITIČNI FLUIDI

Što su superkritični fluidi?

- Tvari podvrgnute temperaturi i tlaku koji su iznad njihove kritične točke
- Samo jedna faza
- Svojstva između svojstava plina i tekućine

State of the fluid	Density (g/cm ³)	Diffusivity (cm ² /s)	Viscosity (g/cm/s)
Gas $p = 1 \text{ atm}, T = 15-30^\circ\text{C}$	$(0.6-2.0) \times 10^{-3}$	0.1-0.4	$(0.6-2.0) \times 10^{-4}$
Liquid $p = 1 \text{ atm}, T = 15-30^\circ\text{C}$	0.6-1.6	$(0.2-2.0) \times 10^{-5}$	$(0.2-3.0) \times 10^{-2}$
Supercritical fluid $p = p_c, T \approx T_c$	0.2-0.5	0.7×10^{-3}	$(1-3) \times 10^{-4}$
	0.4-0.9	0.2×10^{-3}	$(3-9) \times 10^{-4}$

245

SUPERKRITIČNI FLUIDI – Primjena

Superkritična fluidna ekstrakcija (SFE)

- Ekstrakcija u kojoj je otapalo superkritični fluid
- PREDNOSTI:
 - Selektivnost – čisti ekstrakti
 - Blagi uvjeti – pogodno za temperaturno osjetljive spojeve, očuvanje aromatskih spojeva u ekstraktu
 - Ekološki prihvatljivija otapala – nema organskog otpada, manje količine otapala
 - Energetska učinkovitost – recikliranje otapala
 - Brzina

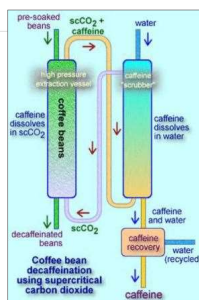
246



SUPERKRITIČNI FLUIDI

Dekofeniacija kave

- Precizna kontrola tlaka – selektivno otapanje kofeina
- Recikliranje superkritičnog CO_2
- Uklanjanje 97 – 99 % kofeina



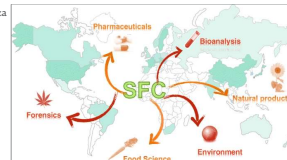
247



SUPERKRITIČNI FLUIDI

Superkritična fluidna kromatografija (SFC)

- Hibridna tehnika plinske i tekućinske kromatografije
- Određivanje spojeva osjetljivih na povišenu temperaturu za koje nije pogodna plinska kromatografija
- Određivanje spojeva koji nemaju funkcionalne grupe koje se mogu odrediti tekućinskom kromatografijom
- Određivanje droge, hrane, pesticida, herbicida, goriva, eksploziva



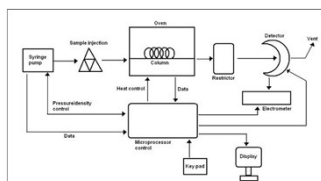
248



SUPERKRITIČNI FLUIDI

Superkritična fluidna kromatografija (SFC)

- SFC sa HPLC opremom uz spremnik i regulator CO_2 te regulator tlaka
- Mobilna faza je superkritični fluid (+modifikatori)
- Čist produkt, nije potrebna naknadna obrada

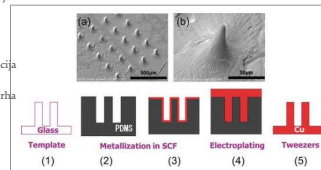


249



SUPERKRITIČNI FLUIDI - Supercritical fluid deposition

- nanošenje/taloženje materijala na podlogu
- Kemijska taložna depozicija (CVD), fizikalna taložna depozicija (PVD), elektrokemijska depozicija (ECD), dip-coating, ...
- Proizvodnja tankih filmova ili nanostrukturnih materijala
- Superkritični fluidi služe kao nosači za otopljene prekursore materijala
- Mikroelektromehanički sustavi (MEMS)
- Proizvodnja iglica za električne bio-pincete (manipulacija mikroskopskim česticama ili biološkim uzorcima)
- Problem: metalizacija bakrom, uz zadržavanje oštrog vrha iglice

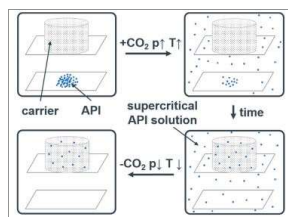


250



SUPERKRITIČNI FLUIDI - Proizvodnja lijekova

- 3D ispis + SCFD – kontrolirano oslobađanje lijeka
- Otapanje lijeka u superkritičnom fluidu pri visokoj temperaturi i tlaku
- Ubrižgavanje u porozni nosač lijeka
- Taloženje naglim smanjenjem tlaka
- Brzina otapanja lijeka smanjuje se smanjenjem veličine pora nosača



251



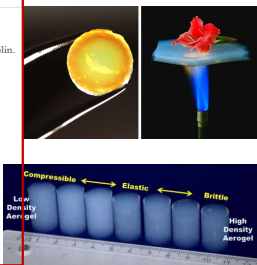
SUPERKRITIČNI FLUIDI - SCFD, SC sušenje

- Ključna faza u sintezi aerogela – uklanjanje otapala bez kolapsa porozne mreže.
- Postupak: Gel se natopi otapalom kompatibilnim s scCO_2 , zatim se otapalo ukloni difuzijom u scCO_2 .
- Prednosti:
- Očuvanje mikrostrukture
- Minimalna skupljanja
- Pogodno za silikatne i organske gelove
- Alternative
- Atmosfersko sušenje – jednostavnije, ali često uz gubitak poroznosti

252

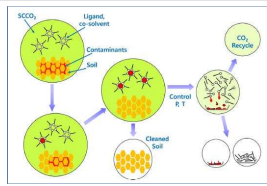
SUPERKRITIČNI FLUIDI - Aerogelovi

- Definicija:**
 - Čvrsti materijali s ultravisokom poroznošću (90%) i vrlo niskom gustoćom.
 - Struktura: Mreža čvrstih čestica ispunjena zrakom – do 99% volumena može biti plin.
 - Vrste: Silikatni, organski, ugljični, metalni, hibridni aerogelovi.
- Svojstva:**
 - Izuzetna toplinska izolacija
 - Velika specifična površina (>500 m²/g) Niska toplinska i električna vodljivost
 - Vrlo mala masa, ali mehanički osjetljivi
- Primjena:**
 - Izolacija (građevinarstvo, svemirska tehnologija)
 - Kataliza i senzori
 - Pročišćavanje vode i zraka
 - Energetski sustavi (baterije, superkondenzatori)



253

SUPERKRITIČNI FLUIDI - Primjena

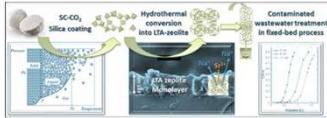


- Uklanjanje nuklearnog otpada iz tla
- Cs, Sr, U – tlo u blizini nuklearnih elektrana
- Supercritični CO₂ + kootapalo i ligand
- Preliminarno ispitivanje – morski pijesak
- Učinkovitost dekontaminacije veća od 90 %
- Stvarne čestice tla – učinkovitost otpada sa smanjenjem čestica tla
- 80-90 % za Cs i Sr, 90-98 % za U

254

SUPERKRITIČNI FLUIDI

- Uklanjanje nuklearnog otpada iz tla
- Supercritični CO₂ je otapalo za silikatni prekursor
- Homogeno raspoređivanje unutar pora
- Hidrotermalna obrada – kristalna struktura LTA zeolita



255

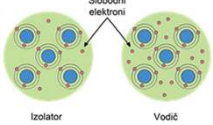
SUPERKRITIČNI FLUIDI – Ekološki aspekti, kružni ciklus

- Korištenje scCO₂: Zamjena za toksična organska otapala CO₂ se reciklira unutar sustava (nema emisije)
- Niskoenergetski procesi: Mogućnosti niskotemperaturne sinteze
- Manji ugljični otisak u usporedbi s klasičnim materijalima
- Izvori sirovina: Biomasa, otpadne sirovine (industrijski nusproizvodi, agro-otpad)
- Ponovna upotreba gelova i komponenti
- Reciklaža otapala i CO₂

256

Poluvodički materijali

- Tri skupine tvari i elemenata sa vodljivim svojstvima:
- vodiči (tvari koje provode električnu struju uz pružanje neznatnog otpora)
- poluvodiči (tvari koje ovisno o uvjetima mogu, ali ne moraju provoditi struju)
- izolatori (tvari koje pokazuju izuzetan otpor prolasku električne struje)



257

Poluvodički materijali

- Poluvodiči mogu biti čisti ili onečišćeni kristali, a mogu se podijeliti na:
 - prirodne elemente
 - prirodne kemijske spojeve (i legure) – oksidi, sulfidi, selenidi, teluridi, karbidi, fosfidi, legure
 - umjetno načinjene spojeve (keramika) – karbidi Si, B i C pomiješani sa keramičkom izolacijskom masom
- Dug vijek trajanja, malen volumen i težina, velika mehanička čvrstoća, ekonomična izrada, snaga napajanja neznatna
- Najpoznatiji poluvodiči su silicij (Si) i germanij (Ge) koji su četverovalentni, a njihovi su atomi u kristalu vezani kovalentnim vezama

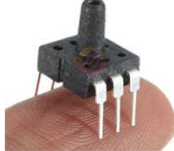
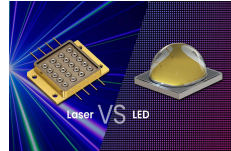


258



Poluvodički materijali

- Poluvodički materijali su omogućili vrtoglav razvoj elektronike pa možemo reći da su ti materijali oblikovali suvremeni svijet kakav znamo
- To je velika i vrlo raznolika skupina materijala čija se svojstva mogu precizno ugađati prema potrebama
- Osim u elektronici, poluvodički materijali također se primjenjuju u drugim područjima kao što su solarna energija, optoelektronika, medicinska dijagnostika itd.



259



Poluvodički materijali

Električna provodnost:

$$\sigma = G/L/P; \text{ električna provodnost poluvodiča: } \sigma = ne\mu_e + pe\mu_p$$

- n i p - koncentracije e^- i šupljina, μ_e i μ_p - njihove pokretnosti, e^- - naboj elektrona

Mjerna jedinica električne provodnosti je S/m

Najvažniji čimbenici električne provodnosti su vrsta tvari, struktura tvari, moguće primjese i temperatura

Električna provodnost raste ovim redoslijedom:

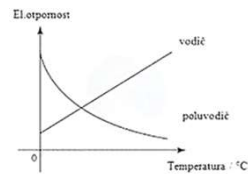


260



Poluvodički materijali

- Elektroni i šupljine su nositelji naboja u anorganskim poluvodičkim materijalima
- Tipičan interval njihove provodnosti je između 10^{-6} S/cm i 10^5 S/cm
- Visok stupanj osjetljivosti na vanjske uvjete
- Pri vrlo niskim T postaju izolatori, a pri sobnoj T postaju vodiči, ali ipak ne provode električnu struju toliko dobro kao oni
- Posjeduju negativni temperaturni koeficijent otpora

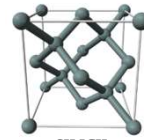


261

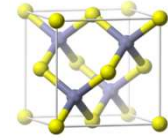


Poluvodički materijali

- Dodavanje nečistoća većinom smanjuje provodnost vodiča, ali povećava provodnost poluvodiča
- Poluvodič može biti **intrinzičan/unutarnji** odnosno čist (bez primjesa) i **ekstrinzičan/vanjski** (sa primjesama)



SILICIJ



GALIJEV ARSENID

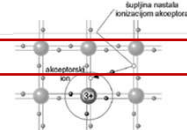
262



Poluvodički materijali - p i n tip

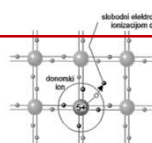
- P-tip:** Nastaje kad se poluvodič onečisti ili dopira trovalentnim nečistoćama kao što su B, Al, Ga i In

- Nečistoće popunjavaju valentne veze primajući elektrone iz valentnog pojasa, pa se zato nazivaju akceptorske nečistoće
- Pozitivne šupljine su većinski nosioci naboja



- N-tip:** Nastaje kad se poluvodič onečisti ili dopira s petrovalentnim nečistoćama kao što su N, P, As i Sb

- Nečistoće daju elektrone u vodljivi pojas, pa se zbog toga nazivaju donorske nečistoće
- Većinski nosioci naboja su elektroni, a šupljine su manjinski nosioci jer ih je manje
- Poluvodič s ekstremno visokom koncentracijom donorskih nečistoća ponaša se slično metalu i naziva degenerirani poluvodič

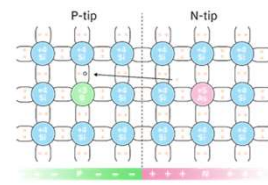


263



Poluvodički materijali -

- Spojimo li ta dva poluvodiča, elektroni će prelaziti iz N-tipa u P-tip
- Glavno svojstvo poluvodičke PN-diode je da pod utjecajem vanjskog napona u jednom smjeru vodi struju, a u drugom ne

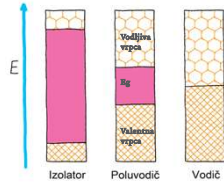


264



Poluvodički materijali

- Teoriji elektronskih vrpce prethodi teorija molekularskih orbitala koje nastaju preklapanjem sličnih atomskih orbitala
- Elektronske vrpce dijele se zabranjenom zonom, a energija te zone sprječava slobodan prijelaz elektrona iz energijski niže u višu vrpcu
- Ta minimalna energija koja odgovara razlici energije valentne i vodljive vrpce naziva se zabranjenom zonom, E_g
- Valentna vrpca je u potpunosti ili djelomično popunjena valentnim elektronima
- Prazna vrpca naziva se vodljivom vrpcom

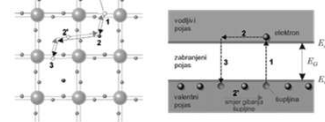


265



Poluvodički materijali

- Toplinsko pobuđivanje i rekombinacija para elektron-šupljina
- Dolazi do pražnjenja energetskih nivoa u valentnoj vrpci jer e⁻ prelaze u vodljivu vrpcu
- Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i preostale šupljine u valentnoj vrpci daju konačnu vodljivost tako da elektron "šeta" od jedne do druge vodljive šupljine
- Smjer elektrona (N-vodljivost) i smjer šupljina (P-vodljivost) je suprotan
- Prijelaz je moguće postići i pomoću fotona, a u tom slučaju se električna vodljivost naziva fotovodljivost

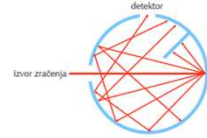


266



Poluvodički materijali – mjerenje zabranjene zone

- Može se mjeriti optički ili termički
- Optička metoda mjerenja zabranjene zone poluvodiča primjenom difuzne refleksijske spektroskopije
- Mjerenje se provodi uz pomoć integrirajuće sfere koja se može nabaviti kao dodatak nekim modelima standardnih UV-Vis spektrometara

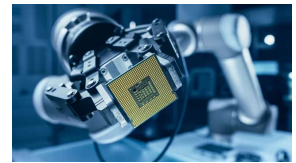


267



Poluvodički materijali – Tehnologija proizvodnje

- Postoje brojne metode za proizvodnju poluvodičkih materijala, ali najčešće korištene tehnike uključuju ove:
- Rast kristala
- Epitaksijska depozicija iz pare (EPD)
- Difuzija
- Ionska implantacija



268



Poluvodički materijali

- Poluvodički materijali ključni su za proizvodnju čipova
- Proces proizvodnje čipova, poznat kao proces litografije, omogućava da se na veoma malom prostoru postavi na milijarde tranzistora
- Razni dijelovi svijeta sudjeluju u proizvodnji čipova koja se sastoji od softverskog dizajna čipa i proizvodnog procesa te od dijela za isporuku ključnih komponenti i za drugi dio proizvodnje
- Danas su u svijetu za visokosofisticiranu proizvodnju sposobne samo tri tvrtke: TSMC (Tajvan), Intel (SAD) i Samsung (Južna Koreja)

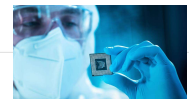


269



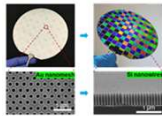
Poluvodički materijali

- Proizvodnja pločica i njihova obrada
- Silicij - čipovi malih dimenzija
- Germanij - optički elementi, svjetlosnih kablova, termodinamičkih generatora, uređaji za noćno gledanje (vojaska), senzori za satelitske snimke
- Galijski - za izradu radara, satelita, radija
- Germanij, silicij i galijski arsenid - tranzistori



270

- **Nano transfer** - Popularan zbog jednostavnosti i velike propusnosti
- Podloge se proizvode se na silikonskim pločicama i izrezuju na male čipove
- Tehnologija koristi kemijski ljepljiv sloj koji uzrokuje negativne učinke, a i opasan je za ljudsko zdravlje
- **Pristup bez kemikalija** Znanstvenici su razvili tehniku izrade čipova kemijskim jetkanjem bez kemikalija za dobivanje poluvodičkih pločica s nanočicama
- Slojevi se nanose na silicijsku podlogu na niskoj temperaturi od 160° C
- Ovi su poluvodiči ujedno pokazali bolje performanse u usporedbi s trenutnim čipovima na tržištu



271

- Poluvodički materijali ključni su za modernu (poluvodičku) elektroniku. Koriste se u širokom rasponu uređaja, uključujući:
- Računala
- Komunikacijski uređaji
- Potrošačka elektronika
- Automobilska industrija
- Medicinska oprema



272

- Od naručivanja određene serije visokosofisticiranih čipova najnovije generacije do proizvodnje i isporuke put je dug
- Cjelokupna autoindustrija zajedno troši samo oko 3 % ukupne svjetske proizvodnje čipova
- U jedan prosječan automobil danas su tako ugrađeni čipovi vrijednosti od oko 500 eura
- Aktualna proizvodnja bazirana je na 5 nm tehnologiji i kreće se prema 2 nm
- Europska znanstvena, industrijska i tehnološka zajednica osvještava se i razmatra mogućnosti ponovnog pokretanja razvoja i proizvodnje vlastitih čipova

Semiconductor Applications by Market (2019)	Market Size
Smartphone	25.3%
Personal Computing	20.5%
Servers, Data Centers, Storage	14.6%
Industrial Electronics	11.7%
Consumer Electronics	10.0%
Automotive	9.9%
Wireless infrastructure	8.1%

273

- Diode od kristalnih poluvodiča su ključne komponente u mnogim elektronskim uređajima i sistemima, omogućavajući preciznu kontrolu električne struje i napona
- Postoje ispravljačke, svijetleće, foto diode, Zenerove diode, Schottkyjeve diode, tunel diode i mnoge druge
- Kristalne (poluvodičke) diode služe da izmjeničnu struju pretvaraju u istosmjernu, a upotrebljavaju se i za zaštitu od prenapona itd.
- Koriste se i u optoelektronici



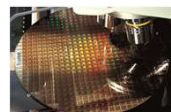
274

- Recikliranje poluvodičkih materijala je važno zbog njihove široke upotrebe i sve većeg obujma proizvodnje
- Veoma je izazovan proces
- Otpadni materijali trebaju biti obrađeni na odgovarajući način kako bi se iz njih izdvojili korisni elementi i smanjio ekološki otisak
- Recikliranje također može pomoći u smanjenju potrebe za ekstrakcijom novih sirovina, čime se štede resursi i energija



275

- U TSMC-u počinje masovna proizvodnja 3-nanometarskih poluvodičkih čipova
- Tako će nuditi 1,6 puta višu gustoću logičkih sklopova te smanjenje potrošnje energije za 30-35%, za istu računalnu snagu
- Tranzistor - prijenosni otpornik je aktivni poluvodički element s trima elektrodama
- Razlikuju se bipolarni i unipolarni tranzistori
- Kopija prvog tranzistora otkrivenog u tvrtki Bell Labs 23. prosinca 1947.



276

- Silicijska dolina: Poznata kao epicentar tehnološke inovacije, Silicijska dolina u Kaliforniji dobila je ime upravo zbog dominacije silicija kao osnovnog materijala za proizvodnju čipova



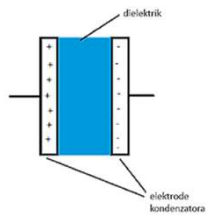
277

- Proizvodnja poluvodiča zahtijeva ogromne količine vode kako bi se oprema hladila
- TSMC tvrtka na Tajvanu 2021. godine doživljava veliku sušu
- Tajvanski poljoprivrednici nisu prioritet
- Klimatske promjene i nestašica vode stvaraju rizike za daljnju proizvodnju poluvodiča, pa zato mogu poskupiti u budućnosti
- Zbog proizvodnje poluvodiča dolazi do međudržavnih rivalstava, a najčešće između Kine i SAD-a



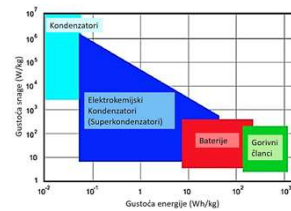
278

- Električni kondenzatori su pasivne komponente koje pohranjuju energiju između dvije elektrode odvojene dielektrikom
- Kada se kondenzator poveže na izvor napona, pozitivni naboji se akumuliraju na jednoj elektrodi, a negativni na drugoj, stvarajući električno polje u dielektriku gdje se pohranjuje energija



279

- Usporedba različitih elektrokemijskih izvora električne energije prema specifičnoj gustoći snage i specifičnoj gustoći energije



280

- Kapacitet kondenzatora se računa prema formuli:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{d} \quad \text{gdje je: } C - \text{el. kapacitet kondenzatora [F]}$$

- ϵ_0 - dielektričnost vakuma [F/m]
- ϵ_r - relativna dielektričnost materijala
- S - površina elektroda [m²]
- d - razmak između elektroda [m]
- Q - naboj na kondenzatoru [C]
- U - napon na kondenzatoru [V]



- Kondenzatori se prema načinu izrade i primjene dijele na:

- - elektrostatske
- - elektrolitske
- - elektrokemijske (superkondenzatori)

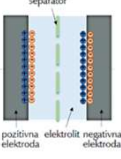
281

- Posljednjih nekoliko desetljeća - rapidan razvoj tehnologije skladištenja energije
- Ključan za poticanje napretka u područjima poput električnih vozila, obnovljivih izvora energije i pametnih mreža
- Pojava pseudo-superkondenzatora predstavlja značajan korak naprijed u evoluciji energetskih skladišnih sustava
- Pseudo-superkondenzatori, kao napredna vrsta elektrokemijskih kondenzatora, kombiniraju najbolje karakteristike elektrokemijskih superkondenzatora i baterija
- Pogodni za širok spektar primjena

282

Superkondenzatori

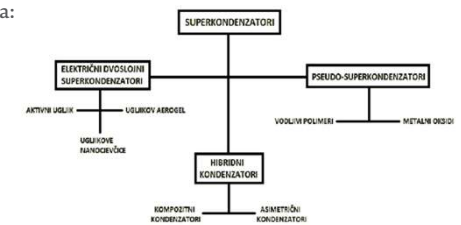
- Sastoje se od dvije elektrode, elektrolita i separatora
- Za razliku od klasičnih kondenzatora imaju jako veliki kapacitet i veliku specifičnu snagu
- Rade na principu običnih kondenzatora, ali imaju veću efektivnu površinu i tanji dielektrik što dovodi do velikog povećanja kapaciteta i energije
- Ne dolazi do kemijskih niti do faznih promjena aktivnog materijala, a elektrode ne sadrže teške metale poput nikla
- Na svakoj od elektroda se formira elektrokemijski dvosloj unutar kojeg dolazi do razdvajanja naboja
- Visoka efikasnost i dugi životni vijek - široka primjena



283

Superkondenzatori

Podjela:



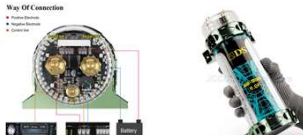
284

Superkondenzatori

- Idealni elektrokemijski dvoslojni kondenzator
- Elektricitet se prenosi u dvosloju i nema reakcije između čvrstog materijala i elektrolita na efektivnoj površini elektrode
- Kapacitet ovisi o površini elektrode i o poroznosti elektrolita (ne skladište ga elektrostatski)
- Skladište energiju putem elektrokemijskih reakcija na elektrodama

Way Of Connection

- Active/Passive
- Series/Parallel
- Series



285

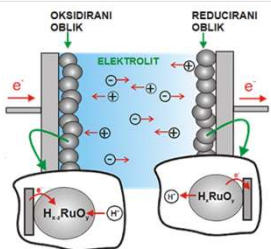
Superkondenzatori

- Pseudokapacitet je povezan sa prijenosom naboja između elektrolita i elektrode
- Za razvoj superkondenzatora pomoću pseudokapacitivnosti korištene su tri vrste elektrokemijskih procesa:
 - površinska adsorpcija iona iz elektrolita na površinu elektroda
 - redoks reakcije koje uključuju ione iz elektrolita
 - dopiranje i odvajanje aktivnog provodnog materijala u elektrodi
- Adsorbirani ioni kemijski ne reagiraju sa atomima elektrode jer se odvija jedino prijenos naboja
- Ne dolazi do promjene faze elektrodnog materijala
- Kao elektrodni materijali koriste se:
 - vodljivi polimeri (polianilin)
 - mnogi oksidi prijelaznih metala poput RuO_2 , IrO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 ili sulfidi kao TiS_2



286

Superkondenzatori - shema



287

Superkondenzatori - tehnologija proizvodnje

Metode proizvodnje pseudo-superkondenzatora uključuju:

- Kemijsku sintezu:
 - Elektrodepozicija
 - Sol-gel proces
- Mehaničke metode:
 - Brušenje i miješanje
 - Nanošenje slojeva
- Elektrokemijske metode:
 - Anodna oksidacija
 - Elektrokemijska sinteza
- Termičke metode:
 - Termička piroliza
 - Kalcinacija
- Fizičke metode:
 - Pulsno lasersko taloženje (PLD)
 - Magnetron sputtering



288



Superkondenzatori - značaj

- Koriste se za:
 - energetska pohrana
 - elektroniku
 - medicinske uređaje
 - električna vozila
- u aplikacijama gdje su potrebne velike količine električne energije u kratkom vremenskom periodu



289



Superkondenzatori - prednosti

- Pseudosuperkondenzatori nude niz prednosti u odnosu na tradicionalne kondenzatore i baterije:
- visoka gustoća snage
- dug životni vijek
- brzo punjenje
- sigurnost
- širok raspon radnih temperatura



290



Superkondenzatori - prednosti

- Pseudo-superkondenzatori se koriste u svemirskim tehnologijama i misijama
- Najveći pseudo-superkondenzator na svijetu se nalazi u Kini i ima kapacitet od 100 MF
- Boeing 787 Dreamliner koristi pseudo-superkondenzatore za pohranu energije iz kočenja
- Superkondenzatori se kreću u smjeru zamjene baterija jer u usporedbi s litij-ionskim i drugim tehnologijama baterija mogu pružiti sigurnost, brzo punjenje i prednosti im je u veličini
- Superkondenzatori proizvedeni od grafena se pune i do 1000 puta brže od baterija.



291



Superkondenzatori - životni ciklus, ekološki aspekt

- Recikliranje pseudo-superkondenzatora može uštedjeti resurse i smanjiti zagađenje okoliša
- Može biti izazovno zbog:
 - različitih materijala (Cu, Al, Co)
 - opasnih tvari (Pb, Cd)
 - nedostatka infrastrukture
- Metode recikliranja:
 - mehaničko recikliranje
 - hidrometalurško recikliranje
 - pirometalurško recikliranje



292



Superkondenzatori - životni ciklus, ekološki aspekt

- Načini za smanjenje utjecaja pseudo-superkondenzatora na okoliš:
 - korištenje pseudo-superkondenzatora s dugim životnim vijekom
 - razvoj održivih materijala
 - podizanje svijesti javnosti

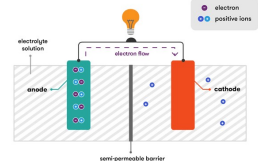


293



Baterije

- Što su baterije?
- Izvori kemijske energije pretvorene u električnu energiju
- Sastoje se od jedne ili više elektro-kemijskih ćelija
- Glavne komponente:
- Anoda (negativna elektroda)
 - Katoda (pozitivna elektroda)
 - Elektrolit - omogućuje prijenos iona između elektroda
- Princip rada**
- Redoks reakcije:
- Anoda oksidira → ispušta elektrone
 - Katoda reducira → prima elektrone
- Elektroni putuju vanjskim krugom → električni tok
- Ioni migriraju kroz elektrolit → održavanje naboja



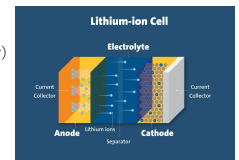
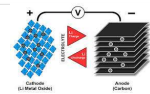
294

- Prema mogućnosti punjenja:
 - Primarne (nepunjive) npr. alkalne, litij-metal
 - Sekundarne (punjive) npr. litij-ionske, NiMH, olovno-kiselinske
- Prema elektro-kemijskom sustavu:
 - Litij-ionske (Li-ion)
 - Nikl-kadmij (NiCd) Olovno-kiselinske
 - Natrij-ionske (razvojne)
 - Čvrsto-elektrolitske (solid-state)
- Prema primjeni:
 - Potrošačka elektronika
 - Električna vozila (EV)
 - Industrijske aplikacije
 - Stacionarno skladištenje energije



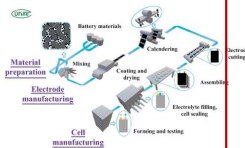
295

- Litij baterije – skupina baterija koje koriste litij (Li) kao aktivni materijal
- Visoka energijska gustoća, dug životni vijek, niska samoispraznost
- Ključna tehnologija u modernoj prijenosnoj elektronici i električnim vozilima
- Uporaba od 1991. (komercijalizacija od strane Sony)



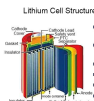
296

- Katodni materijali**
- LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP), LiNiMnCoO_2 (NMC), LiNiCoAlO_2 (NCA), itd.
- Anodni materijali**
- Grafit (najčešći), silicij-grafit, litij-metal (u razvoju)
- Elektrolit**
 - Organski rekući (klasični), polimerni, čvrsti (solid-state)
 - Separatori
 - Polimerni materijali (npr. polietilen, polipropilen)
- Procesi:** Premazivanje → sušenje → valjanje → presavljanje → pakiranje → formiranje



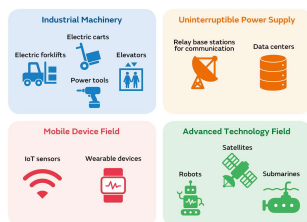
297

- Osnovna komponenta za energetske tranziciju i dekarbonizaciju
- Omogućuju mobilnost bez emisija
- Potporna za obnovljive izvore – pohrana energije
- Globalna strateška sirovina: litij, kobalt, nikal – geopolitički značaj



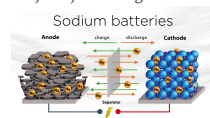
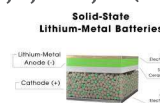
298

- Elektronički uređaji: pametni telefoni, prijenosna računala, tableti
- Električna vozila (EV): automobili, autobusi, skuteri
- Skladištenje energije: kućne baterije (npr. Tesla Powerwall), mrežni sustavi
- Zrakoplovstvo i vojna primjena
- Medicinski uređaji: defibrilatori, prijenosni aparati



299

- Litij-metal baterije** – veća gustoća, niža težina
- Solid-state baterije** – veća sigurnost, bolja stabilnost
- Natrij-ionske baterije** – alternativa zbog ograničenja u dostupnosti litija
- Reciklirani materijali u novim ćelijama**
- Upravljanje baterijama (BMS)** – optimizacija trajnosti i sigurnosti



300

Li baterije - recikliranje i održivost

- Cilj: smanjenje sirovinskog pritiska, emisija i otpada
- Mehaničke metode: drobljenje, separacija
- Hidrometalurške metode: otapanje metala kiselinama
- Pirometalurške metode: toplinska obrada
- **EU regulativa** – obavezna stopa recikliranja, strategije kružnog gospodarstva
- Razvoj „design-for-recycling“ pristupa

Radioaktivni materijali/Nuklearna energija

- Radioaktivni materijali su tvari koje spontano emitiraju zračenje zbog nestabilnosti u atomskoj jezgri.
- Postoje prirodno prisutni radioaktivni elementi (poput urana i torija) i oni proizvedeni ljudskim djelovanjem.
- Radioaktivnost se dijeli na **alfa, beta i gama zračenje**, ovisno o vrsti emitiranih čestica ili zraka.
- Nuklearna energija proizlazi iz procesa koji uključuju atomske jezgre, najčešće **fisiju (cijepanje jezgre)** te potencijalno **fuziju (spajanje jezgri)**.
- Nuklearna energija koristi se primarno za proizvodnju električne energije, ali i u medicini, industriji i znanosti.

Radioaktivni materijali/Nuklearna energija

- Nuklearni reaktori su sustavi koji kontrolirano provode nuklearnu fisiju kako bi proizveli toplinu, koja se potom koristi za proizvodnju električne energije.
- Glavne vrste reaktora su:
 - PWR (tlakovodni reaktor)
 - BWR (reaktor s kipućom vodom)
 - CANDU (kanadski reaktor s teškom vodom)
- Gorivo se obogaćuje uranom-235 i pakira u gorivne šipke. Reaktor koristi sustav hlađenja (najčešće voda) i zaštitne barijere za sprječavanje curenja zračenja. Reakcija se regulira kontrolnim šipkama koje apsorbiraju neutrone.

Radioaktivni materijali/Nuklearna energija

CANDU reactor

Radioaktivni materijali/Nuklearna energija

Pressurized Water Reactor (PWR)

Radioaktivni materijali/Nuklearna energija

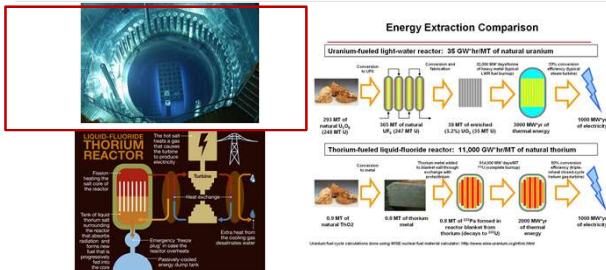
- Nuklearna energija ima značajnu ulogu u globalnoj proizvodnji električne energije
- Osigurava stabilan i kontinuiran izvor energije
- **Nema emisije stakleničkih plinova tijekom rada**
- Povećava energetske neovisnosti zemalja
- Ključna je u borbi protiv klimatskih promjena
- Osim toga, nuklearna tehnologija koristi se u medicini (radioterapija, dijagnostika), industriji (npr. nestruktivna ispitivanja) i istraživanjima.

- Nuklearno gorivo: najčešće se koristi **uran-235 i plutonij-239**
- Poluvrijeme raspada: ključno za planiranje skladištenja otpada
- Poznati incidenti: Černobilska nesreća (1986.), Fukushima (2011.)
- Nadzor: Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) prati civilnu upotrebu
- Razlika civilne i vojne upotrebe: razorni potencijal nuklearnog oružja

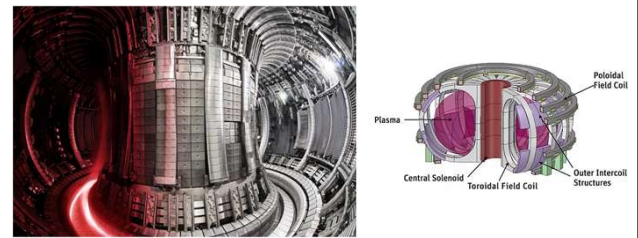
307

- Od prve nuklearne elektrane u Obninsku (1954.), nuklearna tehnologija se stalno razvijala
- Različite generacije reaktora (I do IV)
- Novi koncepti: brzi reaktori, torijski reaktori
- Fuzijska energija (ITER projekt) kao dugoročna nada
- Mali modularni reaktori (SMR) za decentraliziranu proizvodnju

308



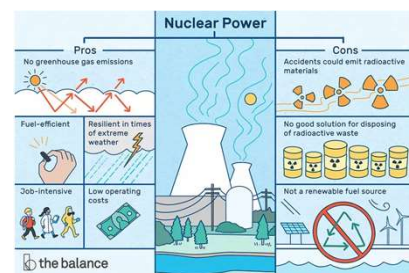
309



310

- **Nuklearni otpad dijeli se prema razini radioaktivnosti**
- Niskoaktivni: rukavice, alati
- Srednjeaktivni: komponente reaktora
- Visokoaktivni: istrošeno gorivo
- **Načini gospodarenja**
- Privremeno i dugoročno skladištenje (suho ili mokro)
- Geološki depoziti za trajno zbrinjavanje
- Recikliranje istrošenog goriva (npr. MOX gorivo)
- Važno je osigurati sigurnost, javnu prihvaćenost i međunarodnu suradnju u gospodarenju nuklearnim materijalima.

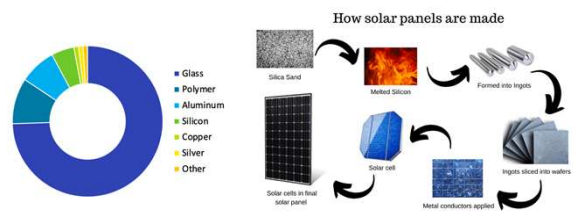
311



312

- **1839. - A. E. Becquerel: fotoelektrični efekt**
- 1883. - Charles Fritts: prva solarna ćelija, poluvodič selen
- pokriven izrazito tankim slojem zlata da stvori spojnice. Efikasnost uređaja - oko 1%.
- 1888. - Aleksandr Stoletov: prva fotoelektrična ćelija
- 1905. - Albert Einstein je objasnio fotoelektrični efekt zbog čega je dobio i Nobelovu nagradu iz fizike 1921.
- 1941. - Russell Ohl je patentirao modernu poluvodičku solarnu ćeliju koja je otkrivena tijekom rada na unapređenjima u izradi tranzistora
- 1954. - Bellov laboratorij: prva moderna fotonaponska ćelija,
- p-n spoj difundiranog silicija. Efikasnost uređaja – oko 6%.
- 1960. - Elliot Berman: nova metoda za proizvodnju silicijske sirovine u vrpčanom procesu (eng. ribbon process)

313



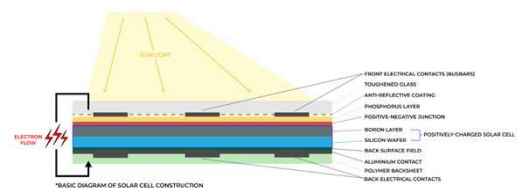
314

- Kristalinična tehnologija predstavlja najveći dio tržišta panela danas, a dijeli se na mono i polikristalne panele.
- Mono ćelije: odrezani rubove (zbog specifičnosti procesa proizvodnje), crne boje
- Poli ćelije: pravilan četvrtasti oblik, plave
- Razlika u mono-poli panelu svodi se na snagu, učinkovitost te primjenjivost u pojedinim slučajevima. Mono je skuplji pa ga upotrebljavamo kada želimo maksimizirati količinu energije zbog ograničene površine krova. U teoriji, monopanel bolje proizvodi u uvjetima difuznog svjetla dok poli panel ima bolji temperaturni koeficijent, što znači da bi u uvjetima toplijeg podneblja proizvodio bolje.

MONOCRYSTALLINE	POLYCRYSTALLINE	THIN FILM
17% - 18%	15% - 16%	4% - 12%
80°C - 100°C	80°C - 100°C	80°C - 100°C
17% - 18%	15% - 16%	60% - 72%
1000 W - 1000 W	1000 W - 1000 W	1000 W - 1000 W

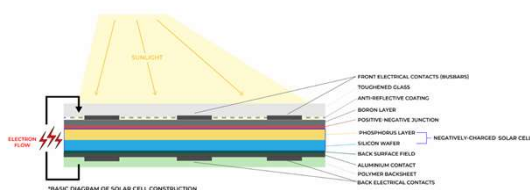
315

P-TYPE SOLAR CELLS



316

N-TYPE SOLAR CELLS



317

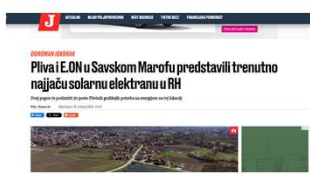
- Obzirom na izvedbu: Integrirana



318

Solarne ćelije – podjela solarnih panela

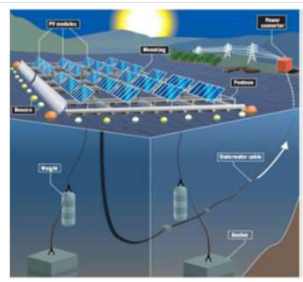
Neintegrirane: na zemlji




319

Solarne ćelije – podjela solarnih panela

Neintegrirane: na vodi



320

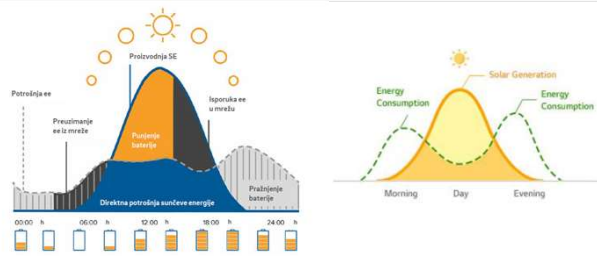
Solarne ćelije – podjela solarnih panela

Prema načinu rada:

- MREŽNI FOTONAPONSKI SUSTAV**
 - izravno se energija isporučuje u postojeću elektrodistributivnu mrežu
- OTOČNI FOTONAPONSKI SUSTAV**
 - sadrži bateriju koja se puni te koristi po potrebi

321

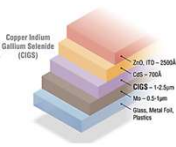
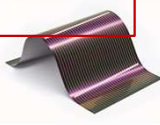
Solarne ćelije – podjela solarnih panela



322

Solarne ćelije – nove generacije

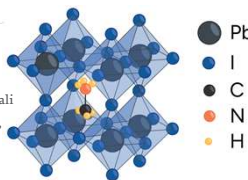
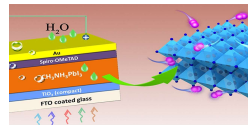
- Tradicionalne solarne ćelije dominantno koriste kristalni silicij
- Iako su učinkovite i dostupne, postoje ograničenja (cijena, krutost, zahtjevna proizvodnja)
- Potreba za fleksibilnijim, jeftinijim i održivijim alternativama
- Tanko filmne ćelije (Thin-film)**
 - Materijali: CdTe (kadmij telurid), CIGS (bakar indij galij selenid)
 - Prednosti: fleksibilne, lagane, jeftina proizvodnja
 - Nedostaci: niža efikasnost u usporedbi sa Si, toksičnost (Cd), rijetki elementi
 - Primjena: fasade, prijenosni uređaji, integracija u arhitekturu

323

Solarne ćelije – nove generacije

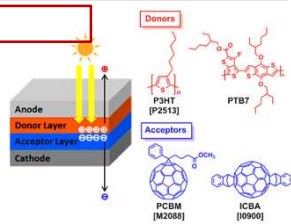
- Perovskitne solarne ćelije**
 - Novi tip s izuzetnim napretkom u kratkom vremenu
 - Učinkovitost u laboratorijima > 25%
 - Prednosti: jeftina proizvodnja, lagani i fleksibilni materijali
 - Izazovi: stabilnost, degradacija pod UV svjetlom i vlagom, upotreba olova
 - Aktivna istraživanja u smjeru stabilnosti i zamjene olova


324

Organske solarne ćelije (OPV)

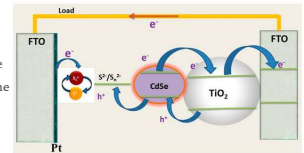
- Bazirane na organskim polimerima ili molekulama
- Vrlo tanke, fleksibilne, poluprozirne – estetski privlačne
- Prednosti: jeftina masovna proizvodnja (rolna po rolna), mogućnost ispisa
- Nedostaci: niska učinkovitost (~10%), kratak vijek trajanja
- Potencijal: pametna odjeća, prozori, senzori



325

Kvantne točke (Quantum Dots)

- Nanomaterijali koji apsorbiraju i emitiraju svjetlost
- Moguće fino podešavanje spektra apsorpcije
- Veliki potencijal za tandem ćelije i fleksibilne aplikacije
- Izazovi: toksičnost nekih materijala (npr. kadmij), niža efikasnost



326

Tandem ćelije i hibridne tehnologije

- Kombinacija više materijala/ćelija za viši učinak (npr. Perovskit + Si)
- Omogućuju bolje iskorištenje solarnog spektra
- Rekordne učinkovitosti >30% u laboratorijima
- Budućnost industrije: sinergija tehnologija za maksimalnu učinkovitost

327

Tehnologija	Učinkovitost	Cijena	Fleksibilnost	Stabilnost
Si ćelije	18–22%	Srednja	Niska	Visoka
Perovskiti	20–25%	Niska	Visoka	Niska
OPV	5–13%	Vrlo niska	Vrlo visoka	Niska
CIGS	13–20%	Srednja	Visoka	Srednja
Tandem	25–32%	Visoka	Varira	Visoka

328

- Nove generacije solarnih ćelija donose raznolikost u primjeni
- Fokus na fleksibilnost, održivost i visoku učinkovitost
- Izazovi u stabilnosti, dostupnosti materijala i skaliranju
- Očekuje se integracija više tehnologija za rješavanja budućnosti



329



330



SENZORI

- pretvornik ili mjerno osjetilo
- „sensus“- „osjet“ ili „osjećanje“
- predstavlja dio mjernog sustava, a dovodi se u vezu sa mjerenom veličinom i pruža izlazni signal
- mjerena veličina je fizikalna veličina iz prirode npr. temperatura, vlažnost zraka ili tlak
- izlazni signal-električni signal



331



SENZORI

- ključna ulogu u modernoj tehnologiji i imaju značajan utjecaj na različite aspekte života i industrije
- ZDRAVSTVO – praćenje pacijenata, nosivi uređaji, implantanti
- INDUSTRIJA – automatizacija, prediktivno održavanje, kontrola kvalitete
- SIGURNOST – sigurnosni sustavi, sustavi za prevenciju nesreća
- OKOLIŠ – praćenje kvalitete zraka i vode, meteorološki senzori
- TRANSPORT – pametni transportni sustavi
- DNEVNI ŽIVOT – pametni domovi, potrošačka elektronika
- INTERNET OF THINGS TEHNOLOGIJA (IoT) – povezanost uređaja

332



SENZORI - SPECIFIKACIJE

1. OSJETLJIVOST
2. RASPON MJERENJA
3. PRECIZNOST
4. TOČNOST
5. REZOLUCIJA
6. BRZINA ODZIVA
7. LINEARNOST
8. HISTEREZA
9. TEMPERATURNJA STABILNOST
10. ROBUSTNOST
11. POTROŠNJA BATERIJE
12. VELIČINA I TEŽINA

333



SENZORI

KLASIFIKACIJA SENZORA

- AKTIVNI I PASIVNI SENZORI
 - AKTIVNI – potreban vanjski uzbudni signal ili signal napajanja
 - PASIVNI – direktno generiraju izlazni odziv

- SREDSTVA ZA OTKRIVANJE SENZORA
 - identifikacija i analiziranje senzora u različitim sustavima
 - fotoelektrični, termoelektrični, elektrokemijski, elektromagnetski, termooptički

- ANALOGNI I DIGITALNI SENZORI
 - ANALOGNI - proizvode analogni izlaz (kontinuirani izlazni signal)
 - DIGITALNI- rade s digitalnim podacima

334



SENZORI - Razvoj

- dubok utjecaj na različite znanstvene i industrijske discipline
- ključni trenuci u razvoju su otkrića u fizici, kemiji te tehnološki napredak

POVJESNI TRENUTCI U RAZVOJU SENZORA:

1. Termometar (17. st.)
2. Barometar (17. st.)
3. Galvanometar (19. st.)
4. Fotometar (19. st.)
5. Seizmograf (19. st.)
6. Kvarcni kristalni oscilator (20. st.)
7. Mjerilo deformacija (20. st.)
8. Poluvodički senzori (20. st.)
9. Senzori za plin (20. st.)

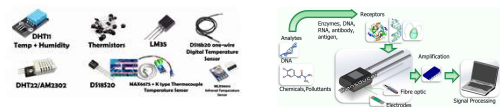
- izumom ovih senzora postavljeni su temelji za razvoj suvremene tehnologije senzora

335



SENZORI - Podjela

- VRSTA MJERNE VELIČINE
- FIZIČKI SENZORI – temperaturni senzori, senzori za tlak, senzori za vlagu, senzori za brzinu, senzori za svjetlost
- KEMIJSKI SENZORI – pH senzori, senzori za plinove
- BIOLOŠKI SENZORI – biosenzori, senzori za vitalne znakove



336



SENZORI - Podjela

- OPTIČKI SENZORI
- ELEKTRIČNI SENZORI
- PIEZOELEKTRIČNI SENZORI
- KAPACITIVNI SENZORI
- INDUKTIVNI SENZORI
- TERMoeLEKTRIČNI SENZORI

337



SENZORI - Tehnologija proizvodnje

- niz naprednih tehnika i pristupa koje omogućavaju stvaranje naprednih i pouzdanih senzora
1. Odabir materijala
 2. Fotolitografija
 3. Kemijsko graviranje
 4. Depozicija tankog filma
 5. 3D tiskanje
 6. Nanofabrikacija
 7. MEMS tehnologija
 8. Pakiranje i enkapsulacija
 9. Kalibracija i testiranje
 10. Bežična komunikacija
- kombinacijom ovih tehnologija razvijaju se napredni senzori koji su minijaturni, energetski učinkoviti

338



SENZORI - Suvremeni senzori

- dinamičko i interdisciplinirano područje koje kombinira napredne tehnologije i materijale za stvaranje visoko učinkovitih senzora
- napredak u mnogim industrijama i u svakodnevnom životu
- SENZORI ZA Internet of Things tehnologiju (IoT) - INDUSTRIJA 4.0
- AUTOMOBILSKI SENZORI
- PAMETNI SENZORI
- MEDICINSKI SENZORI
- OPTIČKI SENZORI
- KEMIJSKI SENZORI
- SENZORI ZA OKOLIŠ
- FLEKSIBILNI SENZORI

339



SENZORI - Suvremeni senzori

- prvi suvremeni senzor - senzor koji se koristio kao protuprovalni alarm sredinom 20. st. (Samuel Bagno)
- senzor za pokret - koristio se za vrijeme Drugog svjetskog rata, a kasnije u svrhu zabave (Nintendo Wii - kombinacija daljinskog i joystick upravljača - senzori ubrzanja i senzor za infracrveno orijentiranje)



340



SENZORI - Automobilska industrija

- **lamda sonda** - senzor čiji je zadatak prosljeđivanje informacija o tome koliki se postotak kisika nalazi u ispušnim plinovima automobila
- **prve lamda sonde** - Robert Bosch, 1970. za primjenu na Volvu - pri zagrijavanju lamda sonde na radnu temperaturu računalo automobila ne bi imalo povratne informacije - to je bio problem
- rješenje problema - ugrađivanje keramičkog grijača u centar lamda sonde
- **danas** - preko 20 senzora kao što su senzori brzine vožnje, senzori detekcije tlaka u gumama, senzor parkiranja, senzor za zračne jastuke

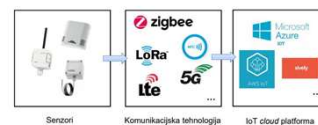


341



SENZORI - Internet of Things tehnologija (IoT)

- omogućuje stvaranje pametnih sustava i infrastrukture koja poboljšava učinkovitost, produktivnost i udobnost u različitim područjima
- senzori detektiraju događaj od interesa te se podatak o detektiranom događaju šalje u mrežni poslužitelj
- važno je odabrati komunikacijsku tehnologiju (Zigbee, LoRa, NFC, LTE)



342

SENZORI – Internet of Things tehnologija (IoT)

- ovaj koncept omogućuje upravljanje na daljinu s ciljem povezivanja svakodnevnih fizičkih uređaja na Internet čime se omogućuje razmjena podataka u bilo kojem trenutku
- rad osnovan na konceptu umreženosti
- IoT se koristi u industriji, kućnoj automatizaciji, medicini, trgovini, transportu

Korisnička elektronika	Prijevoz	Prodaja i bankarstvo	Općina	Infrastruktura
-povezani uređaji -nosivi uređaji -roboatika	-"pametni prijevoz" -automatizirani -autonomna vozila	-mikro plaćanja -prodaja	-trak, voda -vrijeme, klima -buka -zagorje	-opređe kuće -ceste -sigurnost
Komunalne usluge	Zdravstvo	"Pametni grad"	Industrija	Agrikultura
-"pametna mreža" -opravljanje vodom -garita -obnovljivi izvori	-gradište na daljinu -teletor -sport, films -operacije	-jedna sigurnost -komunikacija	-roboatika -proizvodnja -automatizacija	-zemljoradnja -sijanje

SENZORI – Internet of Things tehnologija (IoT)

- sastoji se od 3 glavna tehnološka sloja

- sloj percepcije (hardverski sloj) – čipovi, senzori
- komunikacijski sloj – bežične mreže, žičane mreže, Internet
- aplikacijski sloj (softverski sloj)

SENZORI – Internet of Things tehnologija (IoT)

- PREDNOSTI IoT**

- učinkovito raspolaganje resursima
- smanjen ljudski napor
- štednja vremena
- automatsko prikupljanje podataka
- poboljšanje međusobne komunikacije fizičkih uređaja

- NEDOSTACI IoT**

- smanjena sigurnost
- velik broj izloženih osobnih podataka
- složenost i trošak izgradnje

SENZORI – Internet of Things tehnologija (IoT)

- Industrijski IoT / Industrija 4.0

- industrijska revolucija u kojoj se koriste umreženi uređaji u razne svrhe
- inteligentno umrežavanje uređaja naprednim informacijsko-komunikacijskim tehnologijama i naprednim senzorima
- poboljšanje proizvodnje, smanjenje trajanja proizvodnje, poboljšanje kvalitete proizvoda

SENZORI – Internet of Things tehnologija (IoT)

- Primjeri 4.0:

- Amazon koristi robote u skladištu čime se smanjuju troškovi, a omogućuje se bolje korištenje prostora
- Kuka, europski proizvođač opreme nudi autonomne robote koji mogu međusobno komunicirati
- ABB koristi robote koji su posebno dizajnirani da sklapaju proizvode
- Phillips u svojoj tvornici ima 128 robota za proizvodnju električnih brijača i samo 9 ljudi za osiguravanje kvalitete
- zrakoplovne tvrtke koriste aditivnu proizvodnju za primjenu novog dizajna koji smanjuje težinu aviona i time smanjuje troškove skupih sirovina (titan)
- medicinski implantati po mjeri – pomoću aditivne tehnologije se izrađuju individualne proteze
- američki nogomet – nakon 3D skana radi se kacija koja odgovara individualnim mjerama

SENZORI – Internet of Things tehnologija (IoT)

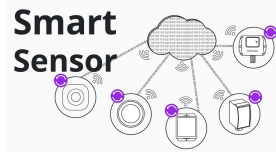
- PREDNOSTI INDUSTRIJE 4.0**

- moćna obrada individualnih zahtjeva kupaca – kako bi se povećalo zadovoljstvo korisnika
- smanjen pritisak na radnike – poboljšana kvaliteta rada
- umreženost uređaja povećava konkurentnost, produktivnost i efikasnost industrijskih grana
- smanjeni troškovi proizvodnje
- virtualizacija – odskakanje 4.0 od ostalih industrija

- MANE INDUSTRIJE 4.0**

- manjak zaštite podataka
- povezanost na Internet
- nabavka po potrebi- zastoj u vremenu nabavke
- izazov zaposlenicima
- skupo održavanje procesa, dok implementacija infrastrukture nije toliko skupa

- pametna kuća
- nosive stvari
- pametni gradovi
- pametne mreže
- pametni automobili
- pametno zdravstvo



149

- glavnu ulogu imaju pametni senzori i komunikacijske tehnologije
- oslonac su senzori koji mogu osjetiti parametre iz okoliša, pratiti javnu infrastrukturu, zgrade, ceste, mostove
- napredni grad mora imati milijune senzora i senzorskih čvorova koji moraju biti raspoređeni po teritoriju kako bi mogli prikupljene podatke poslati u središnji informacijski sustav
- milijuni senzora i čvorova međusobno su povezani WSN mrežama
- svaki uređaj mora imati IP kako bi se povezao na WSN mrežu



150

- ključna komponenta održivog upravljanja otpadom
 - smanjenje ekološkog otiska, očuvanje resursa, zaštita okoliša
1. **PRIKUPLJANJE I RAZVRSTAVANJE** – prema vrsti i materijalu jer različite vrste senzora zahtijevaju različite postupke recikliranja
 2. **DEKONTAMINACIJA** – uklanjanje bioloških, kemijskih i radioaktivnih kontaminanata
 3. **DEMONTAŽA** – razdvajanje senzora na metalne dijelove, plastična kućišta, staklene elemente i elektroničke komponente
 4. **OBRADA MATERIJALA** – metalni dijelovi (bakar, aluminij, čelik) se mogu ponovno upotrijebiti; plastični dijelovi se usitnjavaju i obrađuju kako bi se mogli koristiti kao sirovina za proizvodnju novih plastičnih proizvoda; stakleni dijelovi se koriste ponovno u proizvodnji staklenih proizvoda
 5. **OBRADA ELEKTRONIČKIH KOMPONENTI** – ekstrakcija dragocijenih metala; obrada silicija;

151

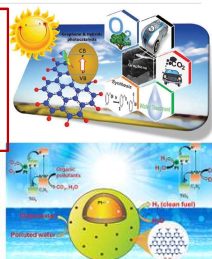
1. **MEHANIČKA RECIKLAŽA** – fizičko odvajanje komponenti (mljevenje, drobljenje i sortiranje)
2. **KEMIJSKA RECIKLAŽA** – korištenje kiselina i lužina za otapanje metala
3. **TERMALNA RECIKLAŽA** – upotreba visoke temperature za spaljivanje organskih spojeva i topljenje metala

PROBLEMI: mali dijelovi, opasni materijali, složeni materijali



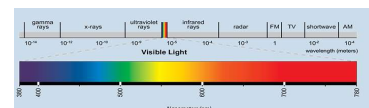
152

- Fotokataliza-> foto (grč. phos: svijetlo) i kataliza (grč. katalyo: rastaviti)
- = proces u kojim se koristi svjetlost kako bi se aktivirao fotokatalizator koji mijenja brzinu kemijske reakcije bez da sudjeluje u njoj
- = kombinacija kemijskih i katalitičkih reakcija u prisustvu svjetla
- 1960. znanstvenik Fujishima



153

- korištenje UV ili VIS (vidljive) svjetlosti



UV SVJETLOST

- dio elektromagnetskog spektra
- 100-400 nm
- Visoka energija
- 10% prirodnog sunčevog svjetla

VIS SVJETLOST

- 400-700 nm
- veći dio sunčevog spektra
- iskorištavanje solarne energije za fotokatalitičke procese

154

PODJELA FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA

- Homogena fotokataliza** → fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi
- primjer: reakcije hidrolize u prisutnosti kiselina ili baza koje su katalizatori

- Heterogena fotokataliza** → fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi
- primjer: plinovite reakcije na čvrstim metalnim i drugim površinama

FOTOKATALIZATOR

- Kemijski spoj koji ubrzava kemijsku reakciju kad je izložen svjetlu
- Razgradnja organskih tvari koji se nalaze na njegovoj površini jer uzrokuje oksidativnu razgradnju
- Inhibicija rasta mikroba
- Djelovanje proporcionalno količini svjetlosti i površini koja je izložena svjetlosti

TEMELJNA RAZLIKA	
OBIČAN KATALIZATOR	FOTOKATALIZATOR
o Aktivacija toplinom	o Apsorpcija fotona odgovarajuće energije

FOTOKATALIZATOR

- Primjena ovisi o: veličini čestica fotokatalizatora, energiji zabranjene zone, aktivnoj površini te njegovim fizikalnim i kemijskim značajkama
- Poželjna svojstva:
 - Fotoaktivnost
 - Biološka i kemijska inertnost
 - Stabilnost
 - Senzitivitet na vidljivi i UV dio spektra
 - Netoksičnost
 - Prihvatljivost za okoliš
 - Niska cijena

FOTOKATALIZATOR

- Po prirodi su poluvodiči
- Njihovu elektronsku strukturu čine:
 - a) najviše popunjena valentna vrpca (VB)
 - b) najniža prazna vodljiva vrpca (CB)

odvojene energetskim nivoima
- njihova razlika u energiji: energija zabranjene zone (E_g)

Energija fotona ($h\nu$) $\geq$ energija zabranjene zone = pobuđivanje elektrona (e_{CB^-}) iz valentne u vodljivu vrpcu ➔ Nastaje par elektron-šupljina ($e_{CB^-} - h + VB$)

TiO₂ KAO FOTOKATALIZATOR

- Najčešće korišteni fotokatalizator
- U mraku stabilan
- Aktivan postaje pri izloženosti UV zračenju $\lambda > 390$ nm
- Ne adsorbira u vidljivom dijelu spektra
- Kemijski i biološki stabilan
- Niska toksičnost i cijena

$$(TiO_2) \xrightarrow{h\nu} e_{CB}^-(TiO_2) + h^+_{VB}(TiO_2)$$

TiO₂ KAO FOTOKATALIZATOR

- Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO₂:
 - nastajanje para elektron-šupljina
 - oksidacija adsorbirane molekule D
 - redukcija adsorbirane molekule A
 - rekombinacija na površini čestice
 - rekombinacija u unutrašnjosti čestice

OSTALI FOTOKATALIZATORI	
FOTOKATALIZATOR	NEDOSTATAK
ZnO	Nestabilan u mnogim otopinama, fotokorozija
WO ₃	Niska fotokatalitička aktivnost
CdS	Nestabilan, otrovan
PbS	Nestabilan, otrovan
Plemeniti metali	Podložni deaktivaciji
Fe ₂ O ₃	Nepouzdana učinkovitost

IZVEDBA FOTOKATALIZATORA

- U suspenziji, imobiliziran na čvrstim nosačima ili kao fluidiziran sloj
- U SUSPENZIJI
 - napredni oksidacijski procesi
 - velika površina
 - nedostatak: potreba za filtracijom
- NA NOSAČIMA
 - imobilizira se u tankim slojevima
 - nosači: SiO₂, staklo, polimeri, keramika, vlakna, aktivni ugljen itd.



SINTEZA FOTOKATALIZATORA

- SOL-GEL METODA
- Hidroliza prekursora -> koloidna suspenzija
- Formiranje gela (kondenzacija)
- Sušenje gela
- Kalcinacija gela (visoke temp.)
- > dobivanje kristalnog fotokatalizatora

PREDNOSTI	NEDOSTACI
Mogućnost kontrole veličine čestica i morfologije	Dugotrajan proces
Visoka homogenost proizvoda	Potreba za visokim temperaturama

SINTEZA FOTOKATALIZATORA

- HIDROTHERMALNA SINTEZA
- uključuje kemijske reakcije u vodenoj otopini pod visokim tlakom i temperaturom u zatvorenim posudama (autoklavima).
- Priprema otopine: Prekursori se otapaju u vodi
- Reakcija pod visokim tlakom: Otopina se prenosi u autoklav i zagrijava na visoke temperature pod visokim tlakom
- Hlađenje i skupljanje: autoklav se hladi, a nastali fotokatalizator se prikuplja, pere i suši

PREDNOSTI	NEDOSTACI
sinteza nanokristala s kontroliranom veličinom i morfologijom	Potreba za specijaliziranom opremom (autoklavi)
Relativno jednostavna metoda	Ograničena veličina proizvodne serije

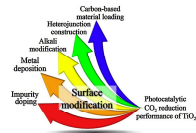
SINTEZA FOTOKATALIZATORA

- SOLVOTERMALNA SINTEZA
- Slična hidrotermalnoj osim što se umjesto vode koriste organska otapala
- MEHANOHEMIJSKA SINTEZA
- Uključuje mljevenje i miješanje čvrstih reaktanata u kugličnim mlinovima ili drugim uređajima za mehaničku aktivaciju

PREDNOSTI	NEDOSTACI
Brz i jednostavan postupak	Ograničena kontrola nad veličinom i oblikom čestica
Niska energetska potrošnja	Potreba za daljnjom obradom za poboljšanje svojstava materijala

- S ciljem poboljšanja: fotokatalitičke aktivnosti, selektivnosti, stabilnosti i reaktivnosti

1. Dopiranje
2. Impregnacija
3. Kombiniranje s drugim materijalima
4. Nanostrukturiranje



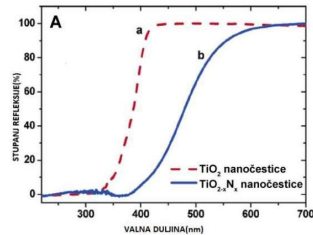
367

DOPIRANJE

- uvođenje stranih atoma u kristalnu rešetku fotokatalizatora radi poboljšanja njegovih fotokatalitičkih svojstava
- Primjeri:
 - N-dopiranje TiO_2 : uvođenje dušika u kristalnu rešetku TiO_2 -> povećanje apsorpcije svjetlosti u vidljivom području te poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti
 - M-dopiranje ZnO : dodavanje metalnih iona (npr. Fe, Mn) u kristalnu rešetku ZnO -> utjecaj na energijski nivo valentne trake te poboljšanje apsorpcije svjetlosti i fotokatalitičke aktivnosti

368

- Početak apsorpcije pomaknut je sa 380 nm (čisti TiO_2) na 600 nm (dopirani TiO_2), odnosno iz UV-dijela spektra na vidljivi dio



369

IMPREGNACIJA

- Premazivanje površinskih funkcionalnih skupina na površini fotokatalizatora
- Poboljšanje: selektivnosti, adheziju zagađivača i reakcijske brzine
- Primjeri:
 - s metalnim katalizatorima: npr. platina ili paladij -> bolja učinkovitost fotokatalitičkih reakcija
 - s organskim molekulama: npr. cijanovodična kiselina ili oksalne kiseline -> promjena kemijske i elektronske karakteristike fotokatalizatora= bolja adsorpcija i reaktivnost.

370

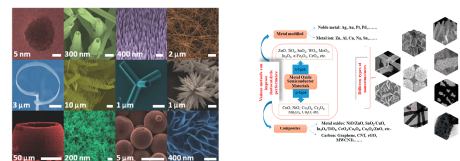
KOMBINIRANJE S DRUGIM MATERIJALIMA

- stvaranje kompozitnih fotokatalizatora s poboljšanim svojstvima
- Primjeri:
 - -Kombiniranje TiO_2 s drugim metalnim oksidima poput SnO_2 -> bolja apsorpcija svjetlosti u vidljivom spektru, smanjenje rekombinacije nositelja naboja= bolja fotokatalitička aktivnost
 - -Kombiniranje ZnO s poluvodljivim materijalima poput CdS može proširiti raspon apsorpcije svjetlosti i povećati efikasnost fotokatalitičkih reakcija.

371

NANOSTRUKTURIRANJE

- povećanje površine reakcije i smanjenje udaljenosti prijenosa nositelja naboja
- poboljšana fotokatalitička aktivnost
- sinteza fotokatalizatora u obliku nanokristala ili nanocijevi



372



KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

- Određivanje strukture, morfologije, veličine čestica i fotokatalitičke aktivnosti
- rendgenska difrakcija: određivanje kristalne strukture
- skenirajuća i transmisijska elektronska mikroskopija: analiza morfologije i veličine čestica
- UV-Vis spektroskopija: određivanje apsorpcijskih svojstava i energetske širine zabranjenog zone
- FTIR : identifikacija kemijskih funkcionalnih skupina na površini fotokatalizatora.

373



PRIMJENA FOTOKATALIZATORA

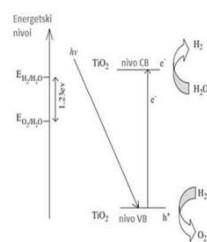
NAKUNA FOTOKATALIZATORA	KATEGORIJA	PRIMJENA
OBRADA ONEČIŠĆENOG ZRAKA	ZATVORENI PROSTOR	pročišćava zrak u sobi, pročišćava zrak u toczima, klimatizaciji, ugradnji u uglednim fotokatalitičkim sustavima
	OTVORENI PROSTOR	vanjski pročišćava zrak, ceste, tunele, zračne gradske
OBRADA VODE	VODA ZA PIĆE	priprema vode za piće iz rijeka, potokova, voda, mora i spremnika vode
	OSTALO	obrada otpadnih voda, industrijske vode i dnevne vode
SAMO-ČISTUJE	MATERIJALI ZA UREDE	plastike, površine, papirne, staklene, keramičke, kuhinjske i kupatalske namještaje
	URUČAKUJE I VANDRE (LAMPE)	prilagođeno za lampe, osim za vanjske lampe, predstave na fluorescencijom lampama
	PROJEKT	tuševni, odlozi, zvučnici, prometni znakovi i reflektori
	OSTALO	uniforme i bojničke odore, sprengi za auto
	BOJANICA	podizni i zidovi operacijskih sala, bolničkih odnosa, prebora na operacije, jani, tuale, kupatila i sobe za ugađanje hrane
STERILIZACIJA	OSTALO	plavi, tuale, kupatila i sobe za ugađanje hrane
ANTIFUNGICNA AKTIVNOST	TERAPIJA ZA RAK	endokapsularni instrumenti

374



PRIMJENA FOTOKATALIZATORA

- ZA PROIZVODNJU ENERGIJE- vodika
- fotokatalitičkim razdvajanjem vode u foto-elektrolizi
- =proces umjetne fotosinteze za disocijaciju vode na vodik i kisik korištenjem prirodnog ili umjetnog svjetla
- prednost ove tehnologije je jednostavnost njene izvedbe
- TiO_2 je najčešće korišteni poluvodič



375



RECIKLIRANJE FOTOKATALIZATORA

- REGENERACIJA
- Kemijska regeneracija- tretiranje kemijskim tretmanima
- Npr. ispiranje s otapalima, tretiranje s kiselinama ili bazama
- Termalna regeneracija- zagrijavanje na visoke temperature
- -> uklanjanje adsorbiranih tvari i obnova površinske aktivnosti

376



RECIKLIRANJE FOTOKATALIZATORA

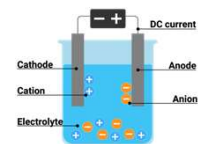
- REKRISTALIZACIJA
- Obnavljanje kristalne strukture i poboljšanje učinkovitosti
- MEHANIČKA OBRADA
- Brušenje i mljevenje
- Uklanjanje površinske nečistoće i stvaranje nove aktivne površine
- ZAMJENA I RECIKLAŽA KOMONENTI
- Fotokatalizatori koji sadrže rijetke ili skupe metale
- Izdvajanje i recikliranje metala za ponovnu upotrebu
-

377



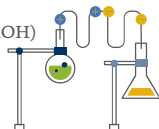
ELEKTROLIZA

- Elektrokemijska reakcija primjene istosmjernje električne struje za pokretanje nespontanih kemijskih reakcija—pretvaranje električne u kemijsku energiju
- Potencijal raspadanja—minimalan potencijal potreban za odvijanje elektrolize.
- **Za odvijanje elektrolize potrebne su tri ključne komponente:**
- **-elektrolit,**
- **-elektrode i**
- **-vanjski izvor struje,**
- + razne pregrade.
- Ionske vrste kreću se prema obrnuto nabijenoj elektrodi:
- -kationi prema negativnoj katodi (redukcija) i
- -anioni prema pozitivnoj anodi (oksidacija).



378

- Izdvajanje metala iz ruda (boksit Al, Hall-Heraultov proces)
- Elektrolitiranje—proces oblaganja površine metala s tankim slojem drugog metala (Au, Ag, Pt)
- Proizvodnja H_2 i O_2 —najčešća primjena
- Pročišćavanje metalom (Cu)
- Industrijska proizvodnja kemikalija (Cl_2 , NaOH, KOH)



179

ELEKTROLIZERI

- o Elektrokemijski članak u kojem se odvija elektroliza, razlikuju se prema načinu izvedbe i primjeni
- **Tehnologije elektrolize H_2O :**

1. Alkalni elektrolizeri
2. Polimerni-membranski elektrolizeri (PEM)
3. Elektrolizeri s čvrstim oksidima (SOEC)
4. Anionski izmjenjivački membranski elektrolizer (AEM)

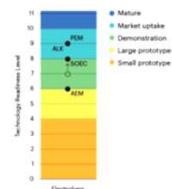
- ## 5. Mikrofluidički elektrolizer

- Hall-Héroultov proces—proizvodnja Al

- Tehnologije klor-alkalnog postupka—proizvodnja Cl_2 i NaOH :

- ### 1. Membranska elektroliza

- ## 2. Dijafragmatska elektroliza

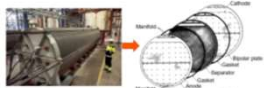
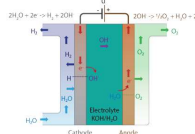


380

ALKALNI ELEKTROLIZERI

- Nosioc naboja: OH⁻
- Elektrolit je otopina KOH ili NaOH (w = 20%-30%)
- Membrana je propusna za OH⁻-ione, ali nepropusna za H₂ i O₂
- Današnje membrane tipa Zifron TUP 500 (hidrofilan polifenilen sulfidni materijal obložen slojem polimera i cirkonovog oksida) i membrane na temelju kompozita (polisulfoni s mineralnim punilima).
- Katalitičko djelovanje elektroda (Ni, Ni-Fe, Ru na nosaču od Ce-Ni)

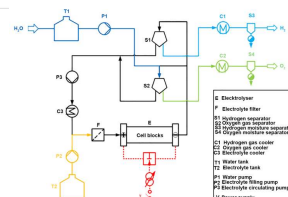
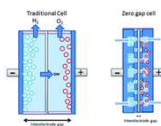
Operating Temperature [°C] [5]	Operating Pressure [bar] [5]	Cathode Gas	Membrane and Electrolyte	Anode Gas
65 - 220	<30	H ₂ , H ₂ O	KOH Electrolyte CET	O ₂ , H ₂ O



181

ALKALNI ELEKTROLIZERI

- Najbitnija modifikacija je razvoj "Zero gap cell"
- -nema razmaka između membrane i elektroda

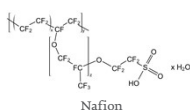


- Uz samu elektrolitičku ćeliju na shemi su vidljive i ostale komponente potrebne pri proizvodnji vodik i kisika.
- Pretvornici izmjenične struje, separacijske sustave za odvajanje i odvođenje dobivenih produkata od elektrolit, sustave za hlađenje elektrolizera, sustave za sušenje dobivenog plina na izlazu iz postrojenja.

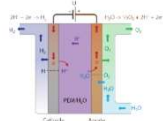
182

Polimerni membranski elektrolizeri (PEM)

- | | Operating Pressure
(PSI) | Operating Pressure
(bar) | Cathode Gas | Anode Electrolyte | Anode Gas |
|---|-----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> 1/5 globalnog kapaciteta proizvodnje H₂ Nosioč naboja: H⁺ Membrana/elektrolit je čvrsti polimerni materijal—najčešće se koristi nafton odnosno perfluorsulfonska kiselina (PSFA) Elektrode moraju biti otporne na koroziju i dobri katalizatori (platiranje sa Au, Ti i elektrode od Pt, Ir, Ru)—skuplja izvedba | 40-80 | <50 | H ₂ | Perfluorosulfonic Membrane (PFSA) | O ₂ , H ₂ O |



Operating Temperature [°C] [5]	Operating Pressure [Bar] [5]	Cathode Gas	Membrane and Electrolyte	Anode Gas
40 - 80	<30	H ₂	Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	O ₂ , H ₂ O

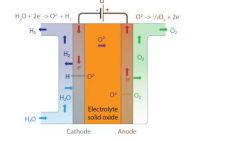


363

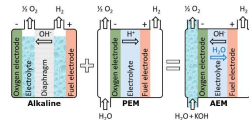
Elektrolizeri s čvrstim oksidima (SOEC)

- Nosioč naboja: O^{2-}
- Membrana je čvrsti oksid (npr. ZrO_2 , stabiliziran Y)
- Moguć je rad pri vrlo visokim temperaturama i tlakovima te ima izrazito dobru efikasnost
- Nije komercijalno razvijen

Operating Temperature [°C] [35]	Operating Pressure [Bar] [35]	Cathode Gas	Membrane and Electrolyte	Anode Gas
600–1000	<10 ¹	H ₂ , H ₂ O	ZrO ₂ , La ₂ Sr _{0.2} O ₃ , MgO, O ₂ , O ²⁻	O ₂



- Tehnologija kombinira prednosti tradicionalnih alkalnih elektrolizera i polimernih membranskih (PEM) elektrolizera.
- Nosioc naboja: OH⁻**
- Elektrolit je otopina NaOH (w = 1%).
- Elektrode su od Ni—manji trošak
- Korišteni polimer je često polietilenoksim (PEO)
- Visoka efikasnost

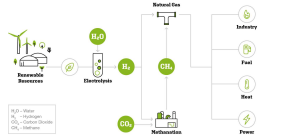


185

- "zeleni"** naziv vodik dobiva zbog toga što se proizvodi pomoću obnovljivih izvora energije ili procesa koji ne emitiraju CO₂.
- Zeleni vodik se koristi kao čista i održiva alternativa u različitim sektorima industrije kao zamjena za vodik dobiven iz fosilnih goriva.
- Primjena:**
 - Gorivne ćelije:** može se koristiti kao gorivo za proizvodnju električne energije—proces je čist i učinkovit, a nusprodukt je H₂O.
 - Transport:** može se koristiti kao gorivo u vodikovim vozilima kao alternativa fosilnim gorivima.
 - Industrija:** može biti sirovina u kemijskoj industriji za proizvodnju amonijaka, metanola i drugih kemijskih spojeva.
 - Skladištenje energije:** može se koristiti za pohranu viška električne energije iz obnovljivih izvora poput solarnih i vjetroelektrana.
- Elektroliza za proizvodnju vodika može se koristiti kada postoji višak električne energije.

186

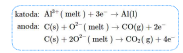
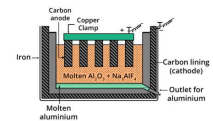
- Pojam podrazumijeva niz koraka koji povezuju obnovljive izvore energije te proizvodnju i iskorištavanje plinskog goriva, koja se inače dobivaju iz neobnovljivih izvora energije.
- 1. korak:** iskorištenje obnovljivih izvora energije za proizvodnju električne energije—električna energija se koristi za elektrolizu H₂O—proizvodi se H₂.
- 2. korak:** dobiveni H₂ miješa se sa CO₂, te se procesom metanacije prevodi u CH₄.



187

Hall-Héroultov proces

- Omogućava masovnu proizvodnju elementarnog Al—prije se Al smatrao rijetkim metalom (pronalazak u obliku rude).
- Danas i dalje glavni način proizvodnje
- Katoda: izrađena od grafitu/ugljika.
- Anoda: izrađena od debelih šipki ugljika—kako bi se spriječilo izgaranje obložene su slojem ugljena što također sprečava gubitak topline iz elektrolita.
- Sirovina: glinica (Al₂O₃) dobivena iz boksita Bayerovim postupkom.
- Elektrolit: kriolit (Na₃AlF₆)—smanjuje talište Al₂O₃ (>2000 960° - 990°C).
- Na katodi dolazi do redukcije Al₂O₃ u elementarni Al, koji se skuplja na dnu ćelije. Ugljične anode stvaraju nascentni kisik tijekom procesa i nastaje CO, koji daljnjom oksidacijom prelazi u CO₂ kao nusprodukt.



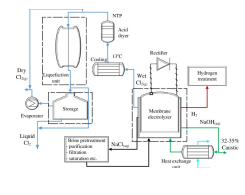
188

- Pošto je proces i dalje primaran u proizvodnji elementarnog Al nastoji se unaprijediti proces.
- Primjeri:
- Korištenje inertnih elektroda čime bi se smanjilo trošenje anoda i proizvodnja CO₂,
- modifikacije elektrolita dodatkom aditiva za poboljšanje vodljivosti i razvijanje novih elektrolita za smanjenje radne temperature,
- korištenje obnovljivih izvora energija,
- recikliranje CO₂ i Al.



189

- Klor-alkalni postupak
- Proces proizvodnje Cl₂ (primarni produkt), NaOH i H₂ visoke čistoće elektrolizom otopine NaCl.
- Dvije su osnovne tehnologije proizvodnje:
- Membranske (62 %) i
- Dijafragmatske (28%).
- Živin/amalgamski proces kao alternativni (<8 %)-koristi živinu katodu
- tijekom procesa se stvara Na-amalgam, koji se reakcijom s H₂O
- raspada na NaOH i H₂ dok na anodi nastaje Cl₂



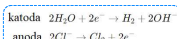
Shematski prikaz membranskog postupka

190



Dijafrazmatske i membranske tehnologije

- Koristi poroznu dijafragmu koja djelomično razdvaja anodne i katodne komore, omogućavajući prolaz iona, ali sprječava potpuno miješanje elektrolita.
- Proizvedeni NaOH niže je čistoće.
- Ekološki manje prihvatljiv, jednostavnija izvedba, manji operativni troškovi.
- Ion-selektivna membrana, koja razdvaja anodni i katodni prostor, propušta samo katione (Na^+ ione) dok sprječava prolaz aniona i miješanje proizvoda elektrolize.
- Proizvedeni NaOH visoke je čistoće.
- Složen je sustav, ali je ekološki prihvatljiviji.



191



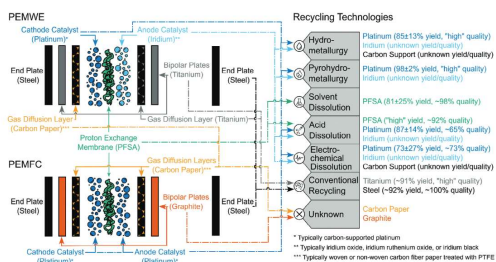
RECIKLIRANJE

- Cirkularna ekonomija implementira se u nekim od obnovljivih izvora energije kao što su fotonaponske ćelije, vjetrenjače, litij-ionske baterije—recikliranje elektrolizerskih članaka je izrazito složeno zbog kompleksne strukture.
- Pr. Polimerni membranski elektrolizeri—sadrže tanke slojeve plemenitih i rijetkih metala na površini elektrode pa se stoga najviše fokusira na njihovo recikliranje.
- Strategije recikliranja, koje su razvijene uključuju:
- **-hidrometalurgiju—izdvajanje vrijednih metala korištenjem otapala,**
- **-pirometalurgiju—izdvajanje vrijednih metala korištenjem visokih temperatura.**
- Ostale strategije uključuju elektrokemijske i kiselinske postupke te korištenje otapala, ali nisu toliko razvijene.

192



RECIKLIRANJE



193



2. KOLOKVIJ

2. lipnja 2025.

194