



**NAUČNO-STRUČNI SIMPOZIJUM
SCIENTIFIC-PROFESSIONAL SYMPOSIUM**

IX YUCORR

**SARADNJA ISTRAŽIVAČA RAZLIČITIH
STRUKA NA PODRUČJU KOROZIJE
I ZAŠTITE MATERIJALA**

KNJIGA RADOVA

**COOPERATION OF RESEARCHES
OF DIFFERENT BRANCHES IN THE FIELD
OF MATERIALS PROTECTION**

PROCEEDINGS

Pod pokroviteljstvom
**MINISTARSTVA NAUKE I ZAŠTITE
ŽIVOTNE SREDINE REPUBLIKE SRBIJE**

Under auspices of
**MINISTRY OF SCIENCE AND ENVIRONMENTAL
PROTECTION OF REPUBLIC OF SERBIA**

TARA, 21. 05. - 24. 05. 2007.

IZDAVAČ:

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA ZA ZAŠTITU
MATERIJALA SRBIJE (SITZAMS), 11000 BEOGRAD,
KNEZA MILOŠA 7a/II, tel/fax: +381 11 3230028
E-mail: sitzams@eunet.yu
www.sitzam.org.yu

ZA IZDAVAČA:

Prof. dr. MIOMIR PAVLOVIĆ, predsednik SITZAMS

ORGANIZACIONI ODBOR:

*Prof. dr Časlav Lačnjevac, Prof. dr Miomir Pavlović, dr Vladimir Panić, dr Nebojša
Nikolić, dr Miodrag Stojanović, Zagorka Bešić, dipl. inž., Miomirka Anđić, dipl. inž.
dr Aleksandar Dekanski*

UREDNICI:

*Prof dr Miomir Pavlović
Prof dr Časlav Lačnjevac*

OBLAST:

KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA

GODINA IZDANJA: 2007.

KOMPJUTERSKA OBRADA:

Dušan Karadžić

ŠTAMPA:

„FOTO FUTURA”

TIRAŽ:

300 primeraka

ISBN 978-86-82343-08-0

KOROZIJA KERAMIČKIH KANALIZACIONIH CEVI U KISELIM SREDINAMA

CORROSION OF SEWERAGE CERAMIC PIPES IN ACID SURROUNDINGS

R. Vasić, Z. Radojević i M. Vasić

Institut za ispitivanje materijala a.d., 11000 Beograd, Bulevar vojvode Mišića
br. 43, Srbija

IZVOD

Keramički materijali za sprovođenje i odvođenje otpadnih voda iz industrijskih i stambenih objekata su u eksploataciji izloženi dejstvu veoma agresivne okolne sredine zbog čega moraju da poseduju i odgovarajuću korozivnu postojanost prema agresivnom dejstvu okolne sredine. Za procenu otpornosti keramičkih kanalizacionih cevi prema dejstvu kiselih agenasa koriste se ispitne metode u kojima je keramički materijal u obliku prizmi ili u praškastom obliku tačno definisane granulacije izložen dejstvu 70% H₂SO₄ na povišenoj temperaturi. Na osnovu razlike u masi pre i nakon ispitivanja procenjuje se koroziona postojanost keramičkog materijala prema dejstvu kiselih agenasa iz okolne sredine. U radu je u kratkim crtama razmatrana korozija keramičkih kanalizacionih materijala u kiselim sredinama sa posebnim osvrtom na uočene nedostatke u ispitnim metodama JUS B.D.400, JUS. B.D.070 .

SUMMARY

Ceramic materials for sewerage pipes for collecting of waste water from industrial and residential structures are in their exploitation exposed to attack of very aggressive surroundings. That is a reason why those ceramic materials must possess adequate corrosion stability against the aggressive surrounding. For valuation of resistance of ceramic sewerage against the act of acid solutions the testing methods in which ceramic material in a form of prism or in grinding state with precisely defined granulation is exposed to action of 70% H₂SO₄ acid on enhanced temperature. On the basis of the difference in mass before and after testing the corrosion resistance of the ceramic material is valued. In this paper it is presented in short the corrosion of a ceramic sewerage pipes materials in acid surrounding with special aspect on the observed imperfection in the testing methods JUS B.D.400, JUS. B.D.8.070.

UVOD

Uobičajeno korozija keramičkih materijala se odigrava usled jednog ali mnogo češće usled dejstva više mehanizama^{1/}. U literaturi se mogu naći različiti modeli razvijeni u cilju opisivanja ovih mehanizama^{2,3/}. U principu se može reći, da okolna sredina atakuje na keramički proizvod i kao rezultat tog delovanja stvara se reakcioni proizvod odnosno dolazi do korozije keramičkog materijala. Reakcioni produkt može biti čvrst, tečan ili gasovit ili kombinacija napred navedenih produkata. Ovi

produkti mogu kasnije nastaviti da dalje reaguju sa keramičkim proizvodom ili mogu stvarati zaštitni sloj koji štiti keramički proizvod od agresivnog dejstva okolne sredine. Kada se stvara čvrst reakcioni produkt on obično stvara zaštitni sloj protiv dalje korozije.

Keramičke kanalizacione cevi u toku eksploatacije su najčešće izložene dejstvu kisele sredine, odnosno putem njih se transportuju do sabirnih kolektora otpadne vode iz domaćinstava i industrije. U ovom radu biće razmatran slučaj korozije keramičkih kanalizacionih cevi u visoko korozivnoj tečnoj sredini .

U literaturi se srećemo uglavnom sa dve metode za praćenje otpornosti prema kiselinama. Po jednoj, monolitni komad keramičkog materijala, isečen u obliku prizme^{/4/} se tretira na povišenoj temperaturi, sa 70% H₂SO₄, a po drugoj metodi samleveni keramički materijala u obliku zrna, tačno određene granulacije^{/5/}, tretira se na povišenoj temperaturi sa 70% H₂SO₄.

2.0 EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Uzorci za ispitivanje otpornosti prema kiselinama bile su prizme dimenzija 15x15x58 mm koje su dobijene isecanjem iz zidova keramičkih cevi nakon određivanja temenog pritiska. Isečeni uzorci su nakon sečenja prani u destilovanoj vodi i sušeni do konstantne težine u laboratorijskoj sušnici na temperaturi od 110⁰C do konstantne mase. Kada posle dva uzastupna merenja u razmaku od 2 časa nije bilo konstatovano dalje smanjenje mase smatrano je da su uzorci suvi i beležena je njihova masa M_s sa tačnošću od 0,001 gram.

Seriya od tri prizme stavlja se u okrugli balon sa dva grla, zapremine oko 300 ml i zatim se u balon sipa 200 ml sumporne kiseline zadate koncentracije. Na centralno vertikalno grlo balona se postavlja povratni hladnjak a u drugo koso grlo termometar sa šlifom. Balon sa prizmama potopljenim u kiselini, se uranja u vodu u termostatu, pri čemu nivo kiseline u balonu treba da je za 10 do 20 ml niži od nivoa vode u termostatu. Balon sa sadržinom se zagreva do ključanja i zadržava na toj temperaturi u toku 6 časova. Po isteku vremena potrebnog za izvođenje eksperimenata posuda se hladi jedan sat a zatim se kiselina pažljivo izliva iz balona. Zatim se prizme ispiraju u destilovanoj vodi. Da bi se proces ispiranja ubrzao prizme se više puta kuvaju po jedan sat u 300 ml destilovane vode, sve do negativne reakcije na sulfate. Ovo ispiranje može neki put da potraje i više dana. Uzorci se zatim vade iz vode i suše u laboratorijskoj sušnici na temperaturi od 110⁰C do konstantne mase. Promena mase pojedinih prizmi M_k izražava se u % u odnosu na prvobitnu težinu M_s.

$$\text{relativan gubitak mase} = (M_s - M_k) / M_s$$

Ova ispitna metoda se koristi u laboratoriji Instituta IMS više od 20 godina i pokazala se kao veoma dobra za procenu postojanosti keramičkog materijala u hemijskim agresivnim sredinama. U toku provere kiselootpornosti keramičkih cevi jednog renomiranog proizvođača došli smo do eksperimentalnih podataka koji su doveli u sumnju ispravnost postojećih metoda za ocenu otpornosti keramičkih kanalizacionih cevi prema dejstvu kiselina.

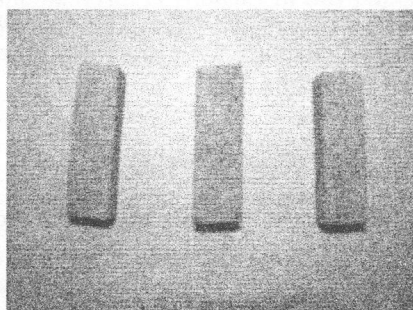
3.0 EKSPERIMENTALNI PODACI

U toku nekoliko uzastopnih ispitivanja po napred opisanoj metodi konstatovano je kod jednog broja ispitnih uzoraka u obliku prizmi povećanje težine uzoraka nakon 6 časovnog tretmana sa ključalim rastvorom 70% H₂SO₄. U tabeli br.1 dati su rezultati ispitivanja promene mase pojedinih prizmi pre i nakon tretmana sa ključalim rastvorom 70% H₂SO₄, kao i posle žarenja na temperaturi od 600°C.

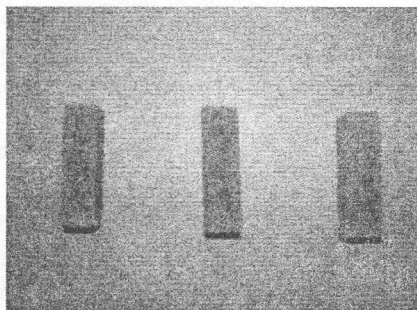
Tabela br.1 : Masa uzoraka pre, nakon 6^h tretmana u 70% H₂SO₄ i posle naknadnog žarenja

Broj uzorka	Masa uzorka pre tretmana sa 70 % H ₂ SO ₄ Ms / g/	Masa uzorka posle tretmana sa 70 % H ₂ SO ₄ Mk /g/	Zapažanja posle pretmana sa 70 % H ₂ SO ₄	Masa uzorka posle tretmana sa 70 % H ₂ SO ₄ i posle žarenja Mž/g/
1	19,68	19,82	žuto mrke mrlje	19,54
2	19,18	19,16	žuto mrke mrlje	19,08
3	19,76	19,75	žuto mrke mrlje	19,63
4	19,87	19,92	žuto mrke mrlje	19,80
5	19,13	19,20	žuto mrke mrlje	19,03
6	20,16	20,21	žuto mrke mrlje	20,05
7	19,68	19,68	žuto mrke mrlje	19,54
8	20,21	20,25	žuto mrke mrlje	20,08
9	19,95	20,05	žuto mrke mrlje	19,84

Ovi rezultati merenja bili su u suprotnosti sa vizuelnim zapažanjima. Naime, na kraju ispitivanja na dnu balona, konstatovana je manja količina erodiranog materijala – taloga, što je ukazivalo na gubitak mase ispitnog keramičkog materijala u toku ispitivanja. U cilju provere eksperimentalnih podataka izvršeno je ponovno ispiranje sa destilovanom vodom i ponovno sušenje i merenje uzoraka. Ni posle naknadnog ispiranja i sušenja nije konstatovana promena mase uzoraka. Zatim je čitav eksperiment ponovo ponovljen sa novim prizmama i sa novim rastvorom 70% H₂SO₄. Rezultati ispitivanja su bili slični napred iznetim . Jedina promena koja se zapažala na svim uzorcima posle tretmana sa 70% H₂SO₄ je pojava žutih fleka nalik na koroziju kao kod metala. Na slici broj 1 dat je snimak površine prizme pre tretmana a na slici broj 2 dat je snimak površine nakon šestočasovnog tretmana sa 70% H₂SO₄.

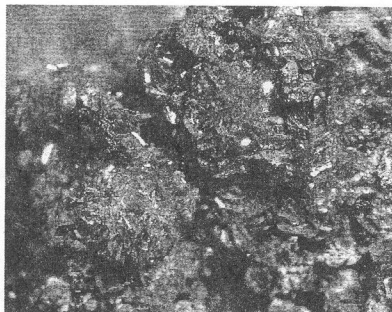


Sl.br.1: Izgled prizme pre tretmana sa 70% H₂SO₄



Sl.br.2: Izgled posle tretmana sa 70% H₂SO₄

Ovaj izgled površina keramičkih prizmi nakon hemijskog tretmana sa rastvorom 70% H₂SO₄ na povišenoj temperaturi nas je naveo na pomisao da je usled korozije keramičkog materijala nastao neki korozioni produkt veće mase od osnovnog materijala i da on maskira gubitak osnovnog materijala. Obzirom da se radi o veoma malim količinama materijala, mase ispod 0,1 g jedina pomoć nam je bio mikroskop. Vizuelnim pregledom izgleda materijala koji se nalazi u porama keramičkog materijala, posumnjano je da se u procesu hemijskog tretmana keramičkog materijala u porama materijala kao produkt hemijske korozije obrazovao jedan kalijum hidrosilikat gvožđa poznat u literaturi pod imenom Jarozit. Ovaj mineral čija je formula KFe³⁺₃[(OH)/SO₄]₂ se vrlo retko nalazi u prirodi. Njegova boja je amber žuto braon i u prirodi se može naći kao sekundarna tvorevina u oksidacionim zonama sulfidnih deposita, gde se formira kao produkt reakcije suporne kiseline sa okolnim stenama. Na slici br.3 dat je prikaz ovog minerala.



Sl.br.3: Izgled minerala Jarozita

Ovaj mineral je nestabilan na povišenim temperaturama, iznad 600°C i tada on gubi OH grupe što je i praćeno i smanjenjem mase. Ista pojava smanjenja mase konstatovana je kod svih ispitnih uzoraka nakon žarenja na temperaturi od 600° C.

4.0 ZAKLJUČAK

Na osnovu sprovedenih ispitivanja može se zaključiti:

- da koroziona stabilnost nekog keramičkog proizvoda zavisi od njegovih strukturnih osobina
- da se rastvorljivost keramičkih materijala u agresivnim tečnostima povećava sa povećanjem temperature i
- da proveru gubitka mase u slučaju vizuelnih promena na površini uzorka treba vršiti nakon žarenja na temperaturi od 600°C.
-

Napomena:Rad je urađen u okviru Projekta TP-6722B: „Istraživanje, razvoj i primena metoda i postupaka ispitivanja, kontrolisanja i sertifikacije građevinskih proizvoda u skladu sa zahtevima međunarodnih standarda i propisa” i finasiran je sredstvima Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije

5.0 LITERATURA

- 1 Ronald A. Mc Cauley : „Corrosion of ceramic and Composit Materials” Book, ISBN 0824753666. Published by Marcel Dekker, 2004, pp. 1-408.
- 2 P.Budnikov,F Hartonov: " keramičeskie materiali dlj agresivnih sred", Izdateljsvo literatui po stroiteljstvu., Moskva, 1971
- 3 S.Lorec: "Etude des composants hydrosolubles des ceramiques d'argiles", D433/D312, Bull, Soc. Francaise de Ceramique, 1968
- 4 JUS B.D8.070 -1981
- 5 DIN 51102 Teil 1 i 2 -1976