

Ankica RAĐENović, Jadranka MALINA, Gordana MATIJAŠIĆ*,
Ljerka SLOKAR, Ljerka KRATOFIL KREHULA*

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet

*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Površinska svojstva čađe obrađene anorganskim kiselinama

UDK 661.666:54-32

Prethodno priopćenje / Preliminary communication

Primljeno / Received: 2. 2. 2013.

Prihvaćeno / Accepted: 24. 4. 2013.

Sažetak

Cilj je ovog rada ispitati utjecaj kemijske obrade čađe anorganskim oksidirajućim kiselinama (H_2SO_4 i HNO_3) na njezina površinska svojstva. Specifična površina, prosječni promjer pora i raspodjela veličina pora analizirani su metodama *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) i *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH). Mikroskopska opažanja provedena su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Za identificiranje površinskih skupina prije i nakon obrade čađe upotrijebljena je Fourierova pretvorna infracrvena spektrometrija (FTIR). Rezultati su pokazali da je kemijska obrada s H_2SO_4 modificirala površinu čađe. Istodobno, nisu uočene znatnije promjene specifične površine, veličine pora i raspodjele veličina pora nakon obrade objema kiselinama. Dobiveni rezultati omogućuju procjenu upotrebe čađe kao adsorbenta, čime se proširuje područje njezine primjene.

KLJUČNE RIJEČI:

H_2SO_4

HNO_3

čađa

kemijska obrada

površinska svojstva

KEY WORDS:

H_2SO_4

HNO_3

carbon black

chemical treatment

surface properties

Surface properties of carbon black treated by inorganic acids

The aim of this work is to investigate the influence of chemical treatment by inorganic acids (H_2SO_4 and HNO_3) as oxidizing agents on the surface properties of carbon black. The specific surface area, average pore diameter, total pore volume were analyzed by *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) and *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) methods. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis was used to identify the changes in the sample surface groups before and after chemical treatment. Microscopic observation was conducted using scanning electron microscopy (SEM) method. The results have shown that chemical treatment by H_2SO_4 modified the carbon black surface. At the same time there were no significant changes in the specific surface area, average pore diameter, total pore volume after treatment with both acids. The obtained results allow assessment of the use of carbon black as an adsorbent thereby extending the scope of its application.

Uvod / Introduction

Čađa je praškasta tvar visokog sadržaja ugljika (> 90 %), a dobiva se nepotpunim izgaranjem ugljikovodika. Osnovna tvar za proizvodnju čađe su visokoaromatični ugljikovodici koji sadržavaju manje od 10 % asfaltene te manje od 2 % sumpora i metalnih sastojaka, produkti dobiveni tijekom sekundarnih procesa preradbe nafte. Kemijski sastav čađe ovisi o vrsti i kvaliteti ulaznih tvari i postupku proizvodnje. Poznato je više postupaka proizvodnje čađe od plinovitih i/ili kapljeviti ugljikovodika, a prvi patentirani postupak proizvodnje je tzv. kanalni postupak. Danas je najzastupljeniji uljno-pećni postupak.¹

Čađa se sastoji od vrlo finih primarnih čestica, čija veličina ovisi o proizvodnom postupku, a raspona je od 10 do 1 000 nm. Po svojoj veličini pretežni dio čestica čađe ubraja se u nanočestice (od 1 do 100 nm). Primarne čestice vežu se u sekundarne grupacije čija veličina i razgranatost daju mikrostrukturu čađe. Smatra se da je mikrostruktura čađe nakupina sfernih kuglica od kojih svaka ima nekoliko slojeva atoma ugljika (3 – 5) vezanih u šesterokutne prstenove kao u grafitu.^{2,3}

Najveći dio proizvedene čađe namijenjen je za proizvodnju gumenih proizvoda (> 90 %), boja, lakova i plastike, gdje se upotrebljava kao ojačavalo, punilo, pigment i stabilizator.

Površinska aktivnost čađe je svojstvo koje nije potpuno definirano. Osim fizikalne (orijentacija slojnih ravnina), na površinsku aktivnost utječe i kemijska priroda površine čađe. Uz ugljik (više od 90 %), u čađi se nalaze vodik, kisik i sumpor. Ti su elementi sastavni dijelovi različitih funkcionalnih skupina na površini čađe. Za površinsku aktivnost ugljičnih materijala, pa tako i čađe, najvažnije su funkcionalne skupine ugljik-kisik. Kisikove funkcionalne skupine mogu nastati kemisorpcijom kisika pri sobnoj ili povišenim temperaturama, a u oba slučaja radi se o organskim skupinama.⁴ Površinska svojstva čađe mijenjaju se pri zagrijavanju čađe na zraku ili kisiku te obradom kapljeviti oksidansima (vodene otopine NaOCl, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $AgNO_3$ i sl.). Čađa na čijoj površini prevladavaju kisele kisikove površinske skupine (primjerice karboksilna, karbonilna, kinonska, hidroksilna, laktonska) ima sposobnost kationske izmjene. Ugljični spojevi, uključujući i čađu, koji sadržavaju malo kisika pokazuju bazična svojstva i sposobni su za anionsku izmjenu.⁵

Uz kemijsku prirodu površine čađe, važni čimbenici za njezinu primjenu su specifična površina, poroznost i veličina čestica, posebice u postupcima koji se baziraju na adsorpciji.

Naime, adsorpcija ovisi o interakciji površine adsorbenta i adsorbirane tvari (adsorbata). Interakcije površine adsorbenta i adsorbiranih tvari mogu biti izazvane kemijskim silama ili slabim van der Waalsovima silama. Ovisno o prirodnoj površini adsorbenta, mogući su i mehanizmi prijenosa vodika, posebno kod hidrofilnih tvari. Aktivni ugljici najčešće su upotrebljavani adsorbenti zbog velike specifične površine, mikroporoznosti i kemijske prirode površine.⁶ Površinska svojstva tvari mogu se poboljšati različitim fizikalnim i/ili kemijskim postupcima aktivacije, čime se povećava broj *aktivnih* mjesta na površini koja se tako modificira. Tim se postupcima skupi aktivni ugljici zamjenjuju jeftinijim, a dovoljno učinkovitim adsorbentima.⁷ Fizikalna aktivacija uglavninom se provodi obradom u struji plinova (vodena para, N_2 , CO_2 , H_2 , O_2) kao aktivnih tvari. Prilikom najčešće upotrebljivanih postupaka kemijske aktivacije

materijal se najprije obrađuje (impregnira) tzv. aktivnim reagensom, a zatim se toplinski obrađuje. Kao aktivni reagensi u većini postupaka kemijske aktivacije sudjeluju anorganski spojevi (npr. KOH, NaOH, K₂CO₃, ZnCl₂, H₃PO₄, H₂O₂ i dr.).

Postupci fizikalne aktivacije su jeftiniji, s manje štetnih tvari koje opterećuju okoliš. Međutim, tek nakon kemijske obrade modificiraju se površinska svojstva tvari (veličina i raspodjela pora, specifična površina, vrste i udio funkcionalnih skupina) o kojima ovise njihove adsorpcijske sposobnosti.⁸⁻¹⁰

U ovom radu prikazani su rezultati utjecaja kemijske obrade komercijalne čađe dvjema anorganskim kiselinama, sulfatnom, H₂SO₄, i nitratnom, HNO₃, na njezina površinska svojstva.

Eksperimentalni dio / Experimental part

Uzorci / Samples

Ispitivanja su provedena na uzorcima čađe industrijski proizvedene uljno-pećnim postupkom u *Petrokemiji* d. d. u Kutini, gdje je kao početna tvar u procesu upotrijebljeno rezidualno ulje nafte. Dobiveni praškasti produkt preveden je u granule veličine do 2 mm mokrim postupkom. Ispitana čađa sadržavala je 98 % ugljika, 2,5 % vlage, 1 % sumpora i 0,27 % pepela, a vrijednost jodnog broja iznosila je 119 mgg⁻¹. Za obradu površine čađe upotrijebljene su koncentrirane otopine sulfatne, H₂SO₄, i nitratne, HNO₃, kiseline analitičke čistoće, proizvođača *Carlo Erba* (Italija).

Uzorci čađe sušeni su pri 105 °C tijekom 2 sata. Za ispitivanja su upotrijebljeni uzorci veličine čestica ≤ 0,063 mm dobiveni korištenjem laboratorijskog mlina *Retch-RMO* (Njemačka).

Metode ispitivanja / Testing methods

Kemijska obrada čađe s H₂SO₄ provedena je na sljedeći način: masi od 10 g čađe dodano je 30 ml koncentrirane kiseline i nakon ručnog miješanja ostavljeno u kontaktu 3 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon toga uzorak je ispran destiliranom vodom do konstantne vrijednosti pH (3,5) otopine te osušen pri 105 °C u vremenu od 24 sata. Kemijska obrada čađe s HNO₃ provedena je dodatkom 150 ml koncentrirane kiseline masi od 10 g čađe uz ručno miješanje, a nakon toga uzorak je 3 sata zagrijavan pri 110 °C. Nakon toga uzorak je ispran destiliranom vodom do konstantne vrijednosti pH (3,7) otopine te osušen na 105 °C u vremenu od 24 sata.

Specifična površina, raspodjela veličina pora i volumen pora određeni su snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika metodom *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) korištenjem uređaja *Micromeritics ASAP 2000* (SAD). Tom se metodom dobiva ukupna površina uzorka, koja uključuje i vanjsku površinu kolektiva čestica i površinu samih pora. Prije analize provedeno je *otplinjavanje uzorka*, kojim se iz pora uklanjaju vlaga i nečistoće. Otplinjavanje je provedeno pri 50 °C djelovanjem visokog vakuuma (0,67 Pa) u trajanju od 12 sati.

Nakon otplinjavanja slijedi određivanje površine uzorka na temelju adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika određenih pri temperaturi od –196,15 °C. Temeljem količine adsorbiranog dušika prema metodi BET određena je specifična površina čađe prije i nakon obrade kiselinama. Raspodjela veličina pora izračunata je iz desorpcijskih izoterma prema metodi *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH).¹¹

Prosječni volumen pora, d , izračunat je prema izrazu:

$$d = \frac{4 \cdot V_p}{S_p}$$

gdje je V_p – specifični volumen pora, cm³g⁻¹, S_p – specifična površina pora, m²g⁻¹.

FTIR spektroskopija prije i nakon obrade čađe kiselinama provedena je na spektrofotometru FTIR Spectrum One, *Perkin Elmer* (V. Britanija) u području valnih brojeva od 4 000 do 650 cm⁻¹ korištenjem komore Attenuated total reflectance (ATR). Uzorci su ispitani bez prethodne pripreme.

Morfologija površine uzoraka analizirana je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), upotrebom tehnike sekundarnih elektrona, uređajem *Tescan Vega TS 5136 MM* (Češka).

Rezultati i rasprava / Results and discussion

O površinskim svojstvima čađe kao ugljične tvari ovisi njezin kapacitet adsorpcije. Stoga su prosječni promjer pora, ukupni volumen pora i specifična površina karakteristike na temelju kojih se procjenjuje adsorpcijska sposobnost, adsorptivnost čađe.⁶

Rezultati ispitivanja površinskih svojstava komercijalne čađe prije i nakon obrade anorganskim kiselinama (H₂SO₄ i HNO₃) prikazani su u tablici 1.

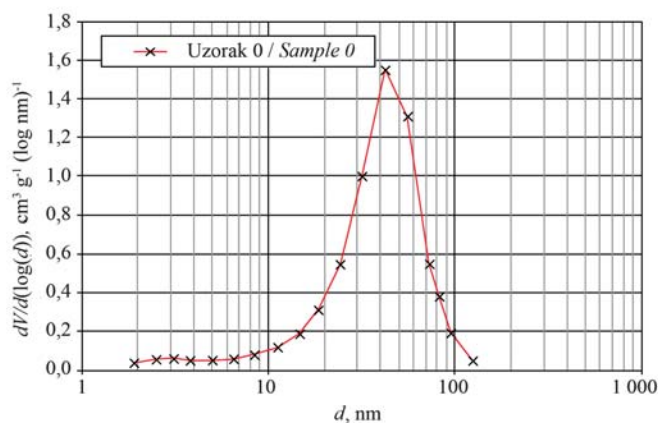
TABLICA 1 – Rezultati ispitivanja površinskih svojstava uzoraka čađe

TABLE 1 – Results of investigation of carbon black surface properties

Uzorak / Sample	Svojstva / Properties		
	Specifična površina Specific surface area, S_{BET} m ² g ⁻¹	Ukupni volumen pora Total pore volume (1,7 – 300 nm), $V \cdot 10^3$, cm ³ g ⁻¹	Prosječni promjer pora Average pore diameter d , nm
Č (uzorak „0“), 50 °C	107,29	743	16,99
Č + H ₂ SO ₄ (uzorak „1“), 50 °C	107,85	814	16,64
Č + H ₂ SO ₄ (uzorak „1“), 180 °C	111,20	713	16,62
Č + HNO ₃ (uzorak „2“), 50 °C	114,72	768	16,44
Č + HNO ₃ (uzorak „2“), 80 °C	112,27	794	16,44

Analizom čađe prije obrade (Č, uzorak „0“, 50 °C) ustanovljena je njezina specifična površina, $S_{BET} = 107,29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, prosječni promjer pora, $d = 16,99 \text{ nm}$, i ukupni volumen pora (promjera 1,7 – 300 nm), $V_p = 0,743 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Prema klasifikaciji Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC),⁶ porozni su materijali, ovisno o promjeru pora, podijeljeni u tri skupine. Razlikuju se: mikropore (promjer do 2 nm), mezopore (promjer od 2 do 50 nm) i makropore (promjer veći od 50 nm). Pore većeg promjera od 50 nm teško se razlikuju od vanjske površine. Mikropore su važne za adsorpciju malih molekula. Mezopore imaju veći utjecaj na proces adsorpcije većih molekula kao što su molekule organskih tvari.¹²

Prema dobivenim rezultatima ispitana čađa je mezoporozni materijal.

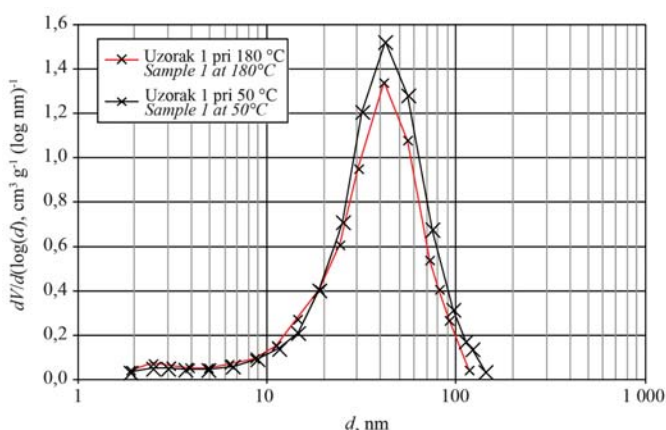


SLIKA 1 – Raspodjela veličina pora čađe, uzorka otplinjavanog pri 50 °C, prije kemijske obrade

FIGURE 1 – Pore size distribution of carbon black previously degassed at 50°C, before chemical treatment

Iz raspodjele veličina pora uzorka čađe prije obrade kiselinama, otplinjavanoga pri 50 °C, vidljiva je najveća prisutnost pora od 10 do 100 nm (slika 1).

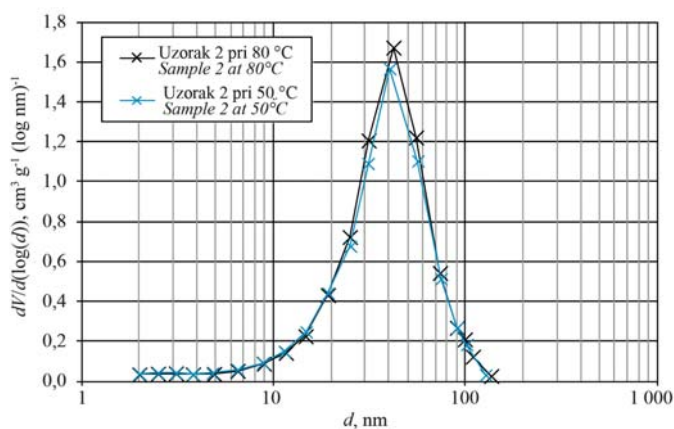
Oznaka „1“ pripada uzorku čađe koja je obrađena s H_2SO_4 . Prije analize provedeno je otplinjavanje pri 50 °C te nije uočeno nikakvo otpuštanje iz uzorka. Nakon toga uzorak je otplinjavan pri 180 °C kako bi se ustanovilo uzrokuje li povišenje temperature promjenu njegovih svojstava. Prema rezultatima prikazanim u tablici 1, a dobivenima za čađu prije i nakon obrade s H_2SO_4 uz otplinjavanje pri 50 °C, zaključuje se kako je specifična površina ostala gotovo ista (prosječno $107,56 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), prosječni promjer pora se smanjio (16,64 nm), a ukupni volumen pora povećao ($0,814 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).



SLIKA 2 – Raspodjela veličina pora čađe obrađene s H_2SO_4

FIGURE 2 – Pore size distribution of the carbon black treated by H_2SO_4

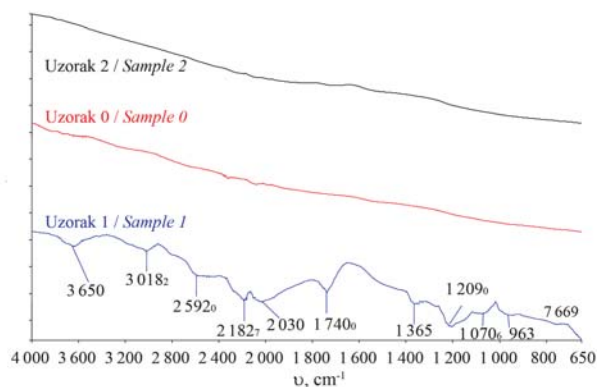
Usporedbom rezultata dobivenih za čađu obrađenu s H_2SO_4 , a otplinjavanu pri 50 °C i 180 °C, zaključuje se da se toplinskom obradom uzorka neznatno povećava specifična površina ($111,20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ u odnosu na $107,85 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) kao posljedica porasta udjela pora većih od 30 nm (slika 2). Budući da nema bitnih promjena ni specifične površine ni volumena i srednjeg promjera pora, zaključuje se da je povišenjem temperature došlo do otpuštanja nečistoća iz pora te da u rasponu temperatura koji neće dovesti do otpuštanja H_2SO_4 nema znatnog utjecaja temperature na specifičnu površinu uzorka.



SLIKA 3 – Raspodjela veličina pora čađe obrađene s HNO_3

FIGURE 3 – Pore size distribution of the carbon black treated by HNO_3

Nakon obrade čađe s HNO_3 (uzorak „2“) neovisno o temperaturi otplinjavanja specifična površina je malo veća ($S_{BET} = 114,72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i $S_{BET} = 112,27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) u odnosu na onu za uzorke čađe „0“ i „1“, dok je prosječni promjer pora najmanji (16,44 nm). Bez obzira na to, usporedbom rezultata za čađu obrađenu s HNO_3 , a otplinjavanu pri 50 °C i 80 °C, zaključuje se da toplinska obrada pri tim temperaturama ne dovodi do otpuštanja HNO_3 te nema znatnijeg utjecaja na površinska svojstva čađe. Takvom zaključku pridonosi i dobivena raspodjela veličina pora za uzorak „2“ pri 50 i 80 °C prikazana na slici 3.



SLIKA 4 – FTIR spektar čađe prije i nakon obrade kiselinama

FIGURE 4 – FTIR carbon black spectrum before and after the treatment by acids

Na slici 4 prikazan je FTIR spektar čađe prije i nakon obrade kiselinama. Uzorak čađe prije obrade kiselinama (uzorak „0“) pokazuje vibracijske vrpce, doduše vrlo slabe, samo na 2357 i 2324 cm^{-1} , što odgovara ketonskim skupinama ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}'$) koje su vrsta karbonilnih skupina. Vibracijska vrpca na 2100 cm^{-1} odgovara $\text{C}=\text{C}$ istezanjima.

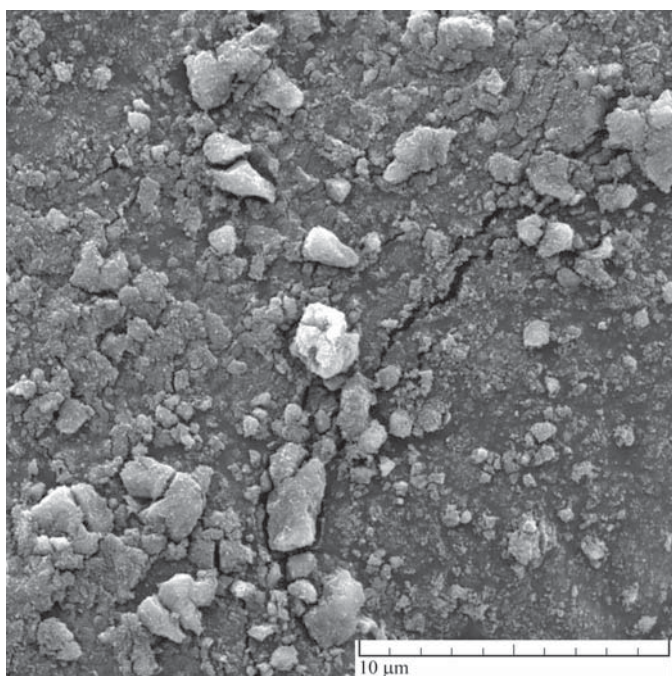
Rezultati pokazuju da čađa obrađena s HNO_3 (uzorak „2“) u odnosu na uzorak „0“ (netretirani uzorak čađe) ne pokazuje promjene nakon obrade

tom kiselinom. Očekivalo se da će se pojaviti vibracije CN skupina pri $2\,240 - 2\,260\text{ cm}^{-1}$. Nema ni vibracija slobodnih NH skupina pri $3\,300 - 3\,500\text{ cm}^{-1}$, ni vibracija NH skupina pri $3\,070 - 3\,350\text{ cm}^{-1}$. Dakle, njihova odsutnost upućuje na to da obrada tom kiselinom nije uzrokovala promjene površine čađe. Jedino je uočena pojava karbonilnih skupina (C=O) pri $1\,711\text{ cm}^{-1}$, što je također posljedica oksidacije površine čađe nitratnom kiselinom kao oksidirajućim reagensom.

Za razliku od navedenih rezultata, nakon obrade čađe sulfatnom kiselinom (uzorak „1“) dolazi do promjene površine čađe zbog obrade tom vrstom anorganske oksidirajuće kiseline. Primjećuju se vibracijske vrpce za OH skupine pri $3\,650\text{ cm}^{-1}$, široka vibracijska vrpca SH skupina pri $2\,550 - 2\,600\text{ cm}^{-1}$. Također se primjećuju promjene uzrokovane oksidacijom površine čađe: karbonilne skupine pokazuje vibracijska vrpca pri $1\,740\text{ cm}^{-1}$, dok se za esterske skupine (COO) primjećuje odziv u području od $1\,300$ do $1\,000\text{ cm}^{-1}$. CH_3 vibracije nalaze se u području od $1\,395$ do $1\,355\text{ cm}^{-1}$. Vibracija u području od 970 do 960 cm^{-1} karakteristična je za $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans. U spektru se vrlo dobro ističu karakteristične apsorpcijske frekvencije C=O skupine upućujući na prisutnost spojeva s karbonilnom skupinom (ketoni, aldehidi, karboksilna kiselina i sl.).¹³

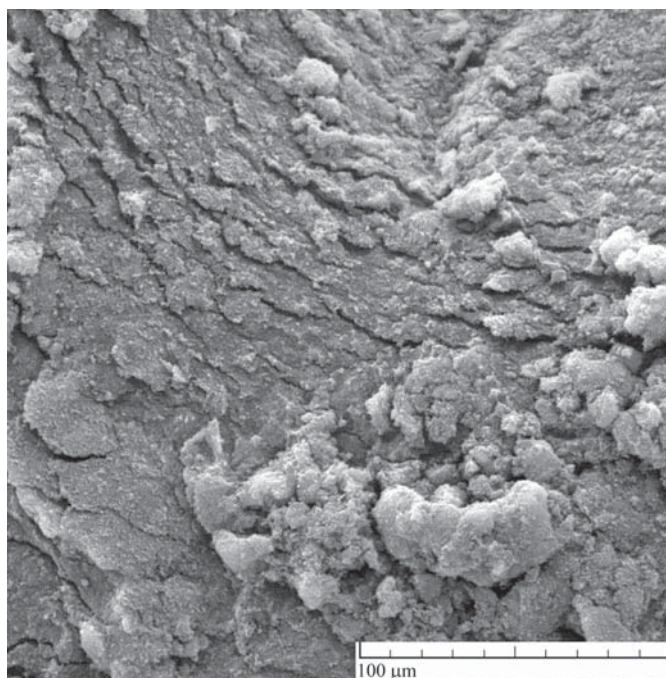
Prema literaturnim podacima, oksidacija u plinskoj ili kapljevitoj fazi može se upotrijebiti za povećanje broja kisikovih površinskih skupina (primjerice hidroksilnih i karbonilnih), dok se zagrijavanjem u inertnoj atmosferi postiže selektivno uklanjanje nekih funkcionalnih skupina. Oksidacijom u kapljevitoj fazi uglavnom se povećava broj karboksilnih skupina.¹⁴ Slični rezultati dobiveni ranijim istraživanjima čađe, ali modificirane organskom, octenom kiselinom (CH_3COOH), pokazali su da ona postaje učinkovitija za adsorpciju iona nikla iz vodenih otopina.^{9,15}

Kao nadopuna prethodnim rezultatima, na slikama 5 – 7 su mikrografije površine čađe prije i nakon obrade kiselinama. Vidljiva je morfologija s česticama čađe različite veličine, okruglog ili sličnog oblika, kao i agregati nastali njihovom koalescencijom. Međusobnim povezivanjem agregata van der Waalsovima silama nastaju nove tvorevine – aglomerati, što je u skladu s ranijim opisom mikrostrukture čađe.² Nakon obrade s H_2SO_4 čestice čađe međusobno su povezanije, a površina je postala homogenija (slika 6). U izgledu površine čađe obrađene s HNO_3 (slika 7) gotovo da nema razlike u odnosu na izgled površine čađe prije kemijske obrade.



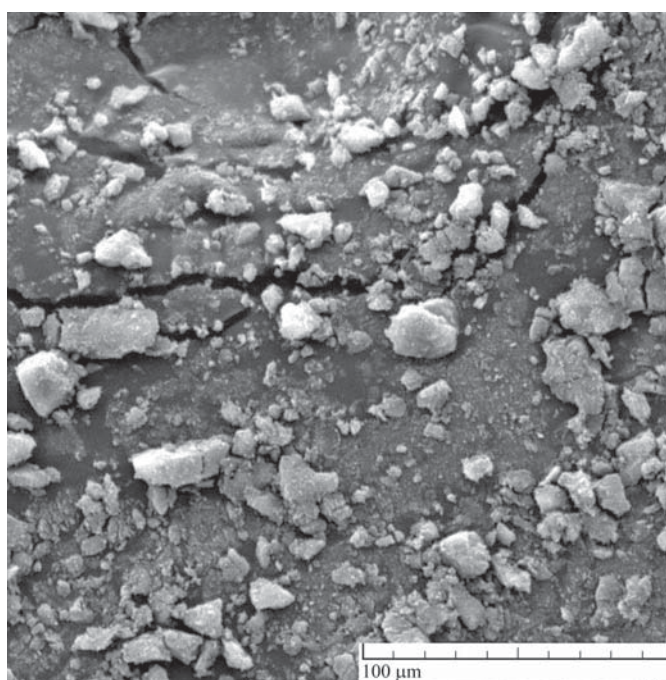
SLIKA 5 – Mikrografija površine čađe prije obrade

FIGURE 5 – Micrograph of the carbon black surface before treatment



SLIKA 6 – Mikrografija površine čađe nakon obrade s H_2SO_4

FIGURE 6 – Micrograph of the carbon black surface after treatment by H_2SO_4



SLIKA 7 – Mikrografija površine čađe nakon obrade s HNO_3

FIGURE 7 – Micrograph of the carbon black surface after treatment by HNO_3

Zaključak / Conclusion

Kemijska obrada komercijalne čađe oksidirajućim anorganskim kiselinama H_2SO_4 i HNO_3 nije bitno utjecala na promjenu specifične površine, promjera pora i ukupnog volumena pora. Specifična površina, $S_{\text{BET}} = 107,29\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, prosječni promjer pora, $d = 16,99\text{ nm}$, i ukupni volumen pora (promjera od $1,7 - 300\text{ nm}$), $V_p = 0,743\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ površinske su karakteristike čađe prije obrade. Nakon obrade s HNO_3 postignuta je najveća vrijednost za specifičnu površinu ($S_{\text{BET}} = 114,72\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) i najmanji prosječni promjer pora ($16,44\text{ nm}$), iako neznatno u odnosu na

vrijednosti prije obrade. Međutim, prema rezultatima dobivenima FTIR spektroskopijom vidljivo je da su se broj i vrsta funkcionalnih skupina znatnije promijenili samo nakon obrade čađe s H_2SO_4 . Zbog kemijske obrade sulfatnom kiselinom povećao se broj i vrsta kiselih kisikovih skupina, čime je modificirana površina čađe, koja time postaje aktivnija za vezanje adsorbata ionskom izmjenom. Tom zaključku pridonose i mikroskopska opažanja iz kojih su vidljive promjene u morfologiji čađe nakon kemijske obrade s H_2SO_4 , za razliku od uzorka čađe obrađenoga s HNO_3 .

Dobiveni rezultati doprinose proširenju upotrebe čađe kao potencijalno učinkovitijeg adsorbenta za vezanje adsorbata, kao što su ioni teških kovina, iz vodenih otopina.

Zahvala / Acknowledgement

Ovaj rad, izrađen u sklopu projekta 124-1241565-1524, financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

LITERATURA / REFERENCES

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley and Sons, New York, 1978.
2. Lahaye, J., Ehrburger – Dolle, F.: *Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates*, Carbon, 32(1994), 1319-1324.
3. Lahaye, J.: *Particulate carbon from the gas phase*, Carbon, 30(1992), 309-314.
4. Strelko, V. Jr., Malik, D. J., Streat, M.: *Characterization of the surface of oxidised carbon adsorbents*, Carbon, 40(2002), 95-104.
5. Boehm, H. P.: *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon, 40(2002), 145-149.
6. Bansal, R. C., Goyal, M.: *Activated carbon adsorption*, Francis and Taylor, London, 2005.
7. Dias, J. M. et al.: *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review*, Journal of Environmental Management, 85(2007), 833-846.
8. Huang, J. et al.: *Chemical modification of carbon black by a simple non-liquid-phase approach*, Journal of Colloid and Interface Science, 328(2008), 92-97.
9. Rađenović, A., Malina, J.: *Djelotvornost uklanjanja iona nikla iz vodenih otopina kemijski obrađenom čađom*, Polimeri, 29(2008), 157-160.
10. Rađenović, A., Štrkalj, A., Malina, J.: *Properties of the chemically activated carbon anode dust*, Engineering review, 29(2009), 13-20.
11. HRN ISO 9277:2004: *Određivanje specifične površine krutina adsorpcijom plina pomoću BET metode*
12. D' Silva, A. P.: *Adsorption of antioxidants by carbon blacks*, Carbon, 36(1998), 1317-1325.
13. Pine, S. H.: *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
14. Figueiredo, J. L. et al.: *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon, 37(1999), 1379-1389.
15. Rađenović, A., Malina, J.: *Adsorption ability of carbon black for nickel ions uptake from aqueous solution*, Hemijska industrija / Chemical Industry, 67(2013), 51-58.

DOPIŠIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Ankica Rađenović
Sveučilište u Zagrebu
Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3
HR-44103 Sisak
E-pošta / E-mail: radenova@simet.hr

175 godina tvrtke KraussMaffei

Privredila: Đurđica ŠPANIČEK

Konzorcij KraussMaffei obilježio je 20. ožujka 2013. 175 godina: od prvog pogona iz 1838. u Münchenu do današnjeg konzorcija s oko 4 000 zaposlenih na proizvodnji strojeva i uređaja za proizvodnju i preradu plastike i gume, koje su na tržištu s oznakama KraussMaffei, KraussMaffei Berstorff i Netstal.

A počelo je ovako: 20. ožujka 1838. trgovac Joseph Anton von Maffei naslijedio je u München-Schwabingu zemljište i na njemu izgradio željezaru i prvu radionicu lokomotiva. Time je postavio temelj za današnju skupinu poduzeća. Tvrtka Maffei bila je aktivna u gradnji željeznica, brodova i mostova, a njezin je vlasnik imao smisla i za poslove vezane uz banke, osiguranje i hotelijerstvo. Dr.ing e.h. Georg von Krauss iz Marsfelda osnovao je 1866. u Münchenu društvo Krauss&Comp., koje je proizvodilo lokomotive. Konkurentske tvrtke Maffei i Krauss povezale su se 1931. u zajedničku Krauss&Comp. – J. A. Maffei AG i preselile u novu središnjicu u München-Allachu, gdje je i danas glavno sjedište te tvrtke. Jezgru poslovanja činila je, kao i prije, gradnja lokomotiva. Od 1945. do 1999. proizvodili su mješovit program civilnih i vojnih vozila, centrifuga, strojeva za mesnice, lokomotive te preteče strojeva za preradu plastike. Dakle, koncentrirali su se na poslovanje na području prometa, oružja te preradu plastike i kaučukovih smjesa.

U svojim su pogonima pedesetih godina prošlog stoljeća razvili i proizvodili strojeve za injekcijsko prešanje plastike i preuzeli pogon Eckert&Ziegler GmbH iz Weißenburga, koji je još 1926. počeo proizvoditi strojeve za preradu plastike. Već 1971. počeo je s radom pogon za izradu ekstrudera, a godine 1989. koncern Mannesmann kupio je neke udjele KraussMaffei AG.

KraussMaffei preuzeo je 1992. udjele švicarskog proizvođača Netstal-Maschinen AG, a 1998. većinski udio Berstorff GmbH iz Hannovera. Isključiva koncentracija poslovne djelatnosti u području plastike i gume slijedila je 1999. i 2000. odvajanjem Mannesmann. Proizvodnju lokomotiva preuzeo je Siemens, a područje naoružanja Wegmann, sada KraussMaffei Wegmann (KMW). Godine 2002. grupaciji se priključila tvrtka Neureder AG iz Schweiga.

Te godine američki investitor KKR i Siemens osnovali su Demag Holding i time ujedinili proizvodnju strojeva za preradu polimera nekadašnjega koncerna Mannesmann – KraussMaffei, Berstorff i Netstal. Od 2006. grupacija je u vlasništvu Madison Capital Partners (SAD), a 2012. grupu KraussMaffei preuzelo je također američko javno dioničko društvo Onex Corporation.

GAK, 4/2013.