

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR

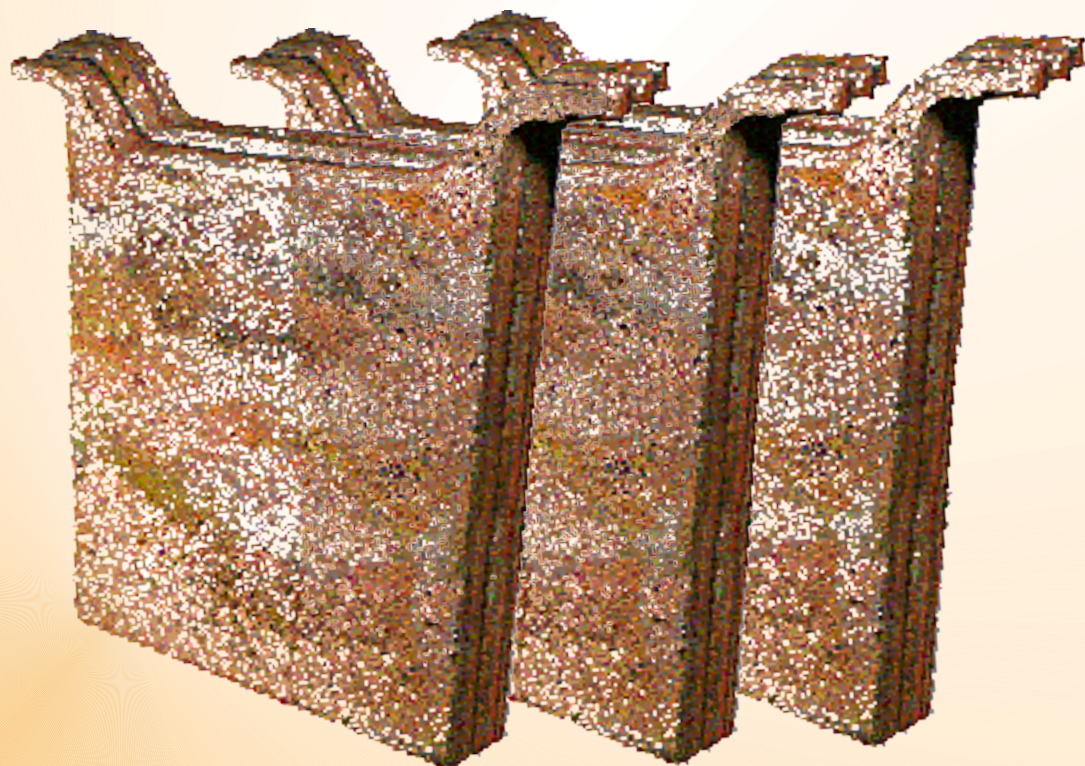


Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 2 Volumen 44 2019

BAKAR COPPER



BAKAR je časopis baziran na bogatoj tradiciji stručnog i naučnog rada ne samo iz oblasti dobijanja i prerade bakra, već i iz oblasti obojene i crne metalurgije, tehnologije, nanotehnologije, hemije, pripreme mineralnih sirovina, zaštite životne sredine, energetske efikasnosti, i primenjene informatike i povezanih srodnih oblasti.

Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milenko Ljubojev, *naučni savetnik,*
redovni član IAS
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-110

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Dr Ana Kostov, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: ana.kostov@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-108

Urednik

Vesna Marjanović, *dipl.inž.*

Prevodilac

Nevenka Vukašinović, *prof.*

Tehnički urednik

Suzana Cvetković, *teh.*

Priprema za štampu

Vesna Simić, *teh.*

Štampa

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Tiraž: 30 primeraka

Internet adresa

www.irmbor.co.rs

Izdavanje časopisa finansijski podržavaju

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog
razvoja Republike Srbije
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

ISSN 0351-0212

Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.

Nacionalni časopis kategorije M52

Izdavač

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: institut@irmbor.co.rs
Tel. 030/436-826

Sva prava zadržana.

Uređivački odbor

Dr Mile Bugarin, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Milan Antonijević, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Tatjana Volkov Husović, *vanr. prof.*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd
Doc. dr Bojan Jokić, *docent*
Fakultet primenjenih umetnosti u Beogradu
Dr Silvana Dimitrijević, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Dr Ana Kostov, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Dr Lidija Mančić, *viši naučni saradnik*
Institut tehničkih nauka SANU
Dr Aleksandra Milosavljević, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Duško Mimić, *red. prof.*
Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica
Dr Milanče Mitovski
Redovni član IAS
Dr Miroslav Sokić, *naučni savetnik*
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih
mineralnih sirovina Beograd
Dr Jasmina Stevanović, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju Beograd
Dr Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Nemačka
Dr Nadežda Talijan, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju Beograd
Dr Viša Tasić, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Vasyl Tomashyk, *red. prof.*
Ukrajinska nacionalna akademija nauka,
Institut za poluprovodničku fiziku Kijev
Dr Dejan Trifunović, *naučni saradnik*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

COPPER is a journal based on the rich tradition of expert and scientific work not only in the field of copper production and treatment, but also in the field of non-ferrous and ferrous metallurgy, technology, nanotechnology, chemistry, mineral processing, ecology, energy efficiency, applied informaticc, as well as related fields of science. Since 1968, published twice a year.

Editor-in-Chief

Ph.D. Milenko Ljubojev, *Principal Research Fellow, full member of ECS*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-110

Co-Editor

Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: ana.kostov@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-108

Editor

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

English Translation

Nevenka Vukašinić

Technical Editor

Suzana Cvetković

Preprinting

Vesna Simić

Printed in

Mining and Metallurgy Institute Bor

Circulation: 30 copies

Web site

www.irmbor.co.rs

COPPER is financially supported by

The Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic Serbia
Mining and Metallurgy Institute Bor

ISSN 0351-0212

Journal indexing in SCIndex and ISI.

National Scientific Journal categorization M52

Published by

Mining and Metallurgy Institute Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: institut@irmbor.co.rs
Phone: +38130/436-826

All rights reserved.

Editorial Board

Ph.D. Mile Bugarin, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Milan Antonijević,
Technical Faculty Bor
Prof.Ph.D. Tatjana Volkov Husović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Bojan Jokić
Faculty of Applied Arts in Belgrade
Ph.D. Silvana Dimitrijević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Ph.D. Lidija Mančić, *Senior Research Associate*
Institute of Technical Science of SASA
Ph.D. Aleksandra Milosavljević,
Senior Research Associate
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Duško Minić
Faculty of Technical Sciences Kosovska Mitrovica
Ph.D. Milanče Mitovski
Full member of ECS
Ph.D. Miroslav Sokić, *Principal Research Fellow*
Institute for Technology of Nuclear and Other
Raw Materials Beograd
Ph.D. Jasmina Stevanović, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and
Metallurgy Belgrade
Ph.D. Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Germany
Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and
Metallurgy Belgrade
Ph.D. Viša Tasić, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Vasyl Tomashyk,
Institute for Semiconductor Physics of
National of Sciences of Ukraine Kyiv
Ph.D. Dejan Trifunović, *Research Associate*
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade

UDK: 546.3:628.16:543.32/.34(045)=163.41

PREGLEDNI NAUČNI RAD

Oblast: Hemijska tehnologija

**TOKSIČNOST METALA, NJIHOVA AKTIVNOST I FAKTORI
KOJI UTIČU NA NJIHOVO UKLANJANJE IZ
VODENIH SREDINA**

**METAL TOXICITY, THEIR ACTIVITY AND FACTORS
AFFECTING THEIR REMOVAL FROM
AQUATIC ENVIRONMENT**

Vesna Krstić^{1,2}, Danijela Simonović¹, Tamara Urošević¹,
Branka Pešovski¹, Zorica Sovrlić¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, 19210 Bor

E-mail: vesna.krstic@irmbor.co.rs

Izvod

Brz razvoj rudarske industrije i metalurgije, industrije papira, kao i farmaceutske industrije, industrije veštačkih đubriva, elektronske industrije, itd., doveo je do toga da se otpadne vode, koje sadrže teške metale, direktno ili indirektno ispuštaju u životnu sredinu i kao takve prouzrokuju ozbiljan problem živom svetu i životnom okruženju. Teški metali se kroz vodu mogu transportovati na organskim supstratima. Takođe, mineralne gline i zeoliti, zbog svoje velike rasprostranjenosti u životnoj sredini, predstavljaju nezaobilazne karike u ciklusu teških metala, jer fino dispergovane čestice gline i zeolita predstavljaju važne supstrate teških metala zbog svojih izraženih adsorptivnih i jonoizmenjivačkih osobina. Karbonati i sulfidi, takođe mogu predstavljati adsorbense teških metala. U proceni ponašanja teških metala u vodenoj sredini, treba imati u vidu oblike u kojima se metali javljaju, moguće mehanizme imobilizacije i mehanizam mobilizacije, što je predmet sagledavanja u ovom radu.

Ključne reči: teški metali, otpadne vode, adsorpcija

Abstract

Rapid development of the mining industry and metallurgy, paper production industry, as well as the pharmaceutical and fertilizer industries, electronics industry, etc., has led to the discharge of wastewater containing heavy metals directly or indirectly into the environment and causing a serious problem to the living world and the environment. Heavy metals can be transported through water on organic substrates. Also, due to their high environmental distribution, mineral clays and zeolites represent inevitable links in the heavy metal cycle since fine dispersed clay and zeolite particles are important substrates of heavy metals due to their pronounced adsorptive and ion-exchange properties. Carbonates and sulfides can also represent heavy metal adsorbents. In assessing the behavior of heavy metals in the aquatic environment, the forms in which the metals occur, the possible mechanisms of immobilization and the mechanism of mobilization, which are the subject of this paper, should be considered.

Keywords: heavy metals, wastewater, adsorption

1. UVOD

Poznavanje globalnih ciklusa kretanja teških metala u prirodi nema za cilj samo određivanje nivoa kontaminacije i konstatovanje posledica, već sticanje saznanja uz pomoć kojih možemo predvideti sve procese koji utiču na njihov transport i fiksaciju i tako razviti modele zaštite životne sredine. Distribucija teških metala u litosferi i hidrosferi odvija se u uslovima složenih fizičko hemijskih prirodnih procesa, uključujući i mehanizme degradacije minerala koji ih prirodno sadrže [1]. Rastvorljivost u zemljištu prvenstveno zavisi od pH sredine, redoks potencijala, a zatim od građe i mineralnog sastava, koncentracije neorganskih jedinjenja, količine i tipa organskih jedinjenja u zemljištima i zemljišnim rastvorima, temperature, pritiska, sadržaja vlage i mikrobiološke aktivnosti. Transport teških metala u sistemu zemljište – voda odvija se uglavnom u rastvornom ili suspendovanom obliku, difuzijom ili masenim prenosom, a procesi koji ih uklanjaju iz zemljišnih rastvora su precipitacija, koprecipitacija, adsorpcija i ugrađivanje u biološke sisteme [2-5].

Hemijska raznovrsnost teških metala uslovljava je najrazličitije oblike njihovog pojavljivanja u vodenoj sredini, kao i učešće u najrazličitijim interakcijama koje utiču na rastvorljivost, mobilnost, toksičnost, i dr. Objašnjenje ove pojave može se pronaći u činjenici da teški metali interaguju kako sa rastvorenim supstancama u vodi, tako i sa čvrstim (stenom, zemljištem, sedimentom). Najupečatljiviji primer je gvožđe, koje se može posmatrati i kao potencijalni supstrat teških metala. Upravo je gvožđe substrat koji često određuje dalju sudbinu teških metala u vodenoj sredini, kroz proces sorpcije i koprecipitacije u oksidacionoj sredini i ponovne remobilizacije mikroelementa pri reduktivnom rastvaranju gvožđe-hidroksida [6-8]. Takođe, i mangan u oksidovanom obliku (kao hidroksid) predstavlja značajan supstrat teških metala, ali i njihov potencijalni izvor pri sniženju redoks potencijala [9-10]. Stoga veliki broj teških metala u vodama se često nalazi i transportuje u obliku finih koloida adsorbovanih i koprecipitiranih na koloidnim hidroksidima gvožđa i mangana [10-12].

U radu će biti izložene korisne informacije koje se odnose na teške metale kao što su Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, As, Zn, Hg, njihove izvore i različite oblike pojavljivanja ovih elemenata u zavisnosti od konkretnih uslova koji vladaju u životnoj sredini, hemizma i toksičnost ovih oblika, a koji su od značaja za razumevanje njihovog uticaja na zdravlje ljudi i razvoj tehnika za njihovo tretiranje i mogućnosti prečišćavanja industrijskih otpadnih voda.

2. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA

Imajući u vidu sve strožiju zakonsku regulativu koja se odnosi na sadržaj pre svega teških metala u otpadnim vodama, pre njihovog ispuštanja u vodotokove, uklanjanje teških metala kao najvažnijih zagađujućih materija životne sredine je jedan od najozbiljnijih ekoloških problema današnjice [2,13]. Ukla-

njanje teških metala je posebno važno zbog njihove biološke nerazgradivosti. Teški metali u dodiru sa vodenim ekosistemima podležu biohemijskim transformacijama i prelaze u mnogo toksičnije oblike. Veći deo biljnog i životinjskog sveta u vodi akumulira teške metale, tako da koncentracija u njima može biti deset puta veća nego u vodi.

Teški metali su elementi koji imaju atomske mase između 63,5 i 200,6 g/mol i gustinu veću od 5,0 g/cm³. Veliki broj elemenata spada u ovu kategoriju, ali oni koji su navedeni u tabeli 1 su od posebnog značaja za zaštitu zdravlja i životne sredine [14]. Uspostavljeni su propisi za smanjenje koncentracije štetnih hemikalija u otpadnim vodama u cilju zaštite čoveka i životne sredine. Ovo uključuje ograničenja koja se odnose na vrste i koncentracije teških metala koje mogu biti prisutne u otpadnim vodama pri njihovom ispuštanju.

Tabela 1. Karakteristike najvažnijih teških metala [14]

Teški metal	Uticaj na ljudsko zdravlje	Izvori zagađenja	MDK	
			USEPA ^a mgL ⁻¹	WHO ^b mgL ⁻¹
Cu	Gastrointestinalni poremećaji Oštećenje jetre i bubrega	Javljuju se u prirodi Vodovodni sistem u domaćinstvima	1.3	2.0
Pb	Oštećenje bubrega Negativni uticaj na razvoj nervnog sistema	Proizvodi na bazi olova Vodovodni sistem u domaćinstvima	0.0	0.01
Cd	Oštećenje bubrega Karcinogen	Javljuju se u prirodi Hemijska industrija	0.005	0.003
Cr	Alergijski dermatitis Diareja, mučnina, povraćanje	Javlja se u prirodi Proizvodnja čelika	0.1	0.05
As	Oštećenja kože Negativan uticaj na vaskularni sistem	Javlja se u prirodi Elektronska industrija	0.010	0.010
Hg	Oštećenje bubrega Oštećenje nervnog sistema	Sagorevanje fosilnih goriva Elektronska industrija	0.002	0.006

^aVrednosti koje je utvrdila Agencija za zaštitu životne sredine SAD (USEPA, 2019) [15]

^bVrednosti koje je utvrdila Svetska zdravstvena organizacija (WHO, 2017a,b).[16,17]

Za razliku od organskih zagađivača, teški metali nisu biorazgradivi i imaju osobinu da mogu da se akumuliraju u živim organizmima, kao toksični ili kancerogeni. Istraživanja su pokazala da su metali jedan od najčešćih uzroka bolesti koje se javljaju u živim organizmima, te se sve više obraća pažnja na njihovo određivanje i uklanjanje iz kontaminiranih otpadnih voda. Dozvoljena

donja granica njihove koncentracije u vodama, hrani i drugim materijama koje imaju dodira sa živim svetom, prvenstveno ljudima, snižava se iz godine u godinu. Mehanizam toksičnosti metala može biti različit. Metali mogu da blokiraju različite biološke funkcije određenih grupa biomolekula (npr. proteina ili enzima), da zamenjuju esencijalne metalne jone kod biomolekula, ili da modifikuju aktivnu formu biomolekula. Elektron-donori koji su najčešće dostupni za vezivanje sa metalima su amino-, karboksilna i sulfidna grupa (aktivna mesta najbitnijih enzima uključena u transport kiseonika i ćelijske energije).

Procena ekološkog uticaja metala izvodi se u oblasti posmatranja vodenih sistema koji primaju vodu iz rudnika, industrijski otpad ili mulj sa visokim sadržajem metala kojima se pripisuje toksičnost. Sa ekotoksikološkog aspekta najinteresantniji su svakako Pb i Cd. Oni nisu esencijalni, nemaju nikakvu poznatu metaboličku ulogu, njihovo prisustvo u organizmu je posledica isključivo kontaminacije, imaju visok odnos antropogenog i prirodnog unosa u organizam i oni su endokrini disruptori i imuno supresori. Najtoksičnija klasa B ima najširi spektar mehanizama toksičnosti. Tako na primer, zajedno sa nekim od graničnih jona, metali iz klase B mogu formirati lipofilna organometalna jedinjenja uključujući Hg, As, Sn, Tl, Pb, sposobne da prodru kroz ćelijsku membranu i akumuliraju se u ćeliji ili organelama. Neki od njih su redoks aktivni u metaloproteinima ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), što može da dovede do njihovih strukturnih i funkcionalnih promena. Granični joni mogu da izmeste druge endogene granične jone ili jone iz klase A iz biomolekula.

Zagađenje voda izazvano kadmijumom, hromom, bakrom, olovom, živom, niklom i arsenom naročito je opasno po živi svet. Neki od njih se mogu naći u više oksidacionih stanja kao što je prikazano u tabeli 2. Kadmijum i olovo se u vodi najčešće javljaju u vidu dvovalentnih jona i tako mogu ući u lanac ishrane i izazvati ozbiljne degenerativne promene i smrt živih organizama, jer blokiraju funkcionalne grupe esencijalnih jedinjenja i tako onemogućavaju vezivanje bitnih katjona (Mg, Ca, Zn, Fe, i dr.). Na taj način sprečavaju metabolitičke i druge životne procese i menjaju druge jone metala u jedinjenjima modifikujući tako aktivnost biološki važnih molekula [18,19]. Arsen se u pijaćoj vodi pojavljuje uglavnom u vidu arsenita, As(III), ili arsenata, As(V), gde je As(III) znatno toksičniji od As(V) i nekoliko stotina puta toksičniji od metilovanih jedinjenja arsena [20,21]. Teški metali su prisutni u podzemnim vodama usled rastvaranja minerala iz Zemljine kore ili zbog ljudskih aktivnosti (prerada ruda, i dr.). Širom sveta se, recimo, velike koncentracije arsena u podzemnim vodama javljaju u bunarima i izvorštima jugoistočne Azije, Severne i Južne Amerike i u nekim delovima Evrope [21,22]. Treba imati u vidu i činjenicu da teški metali u određenom hemijskom obliku i dozi predstavljaju nutrijente, neophodne za pravilno funkcionisanje organizma, u prvom redu se to odnosi na bakar.

Tabela 2. Hemijske osobine teških metala [14]

Teški metali	Molekulska masa (g mol ⁻¹)	Oksidaciono stanje (s) ^a	Van der Valsov radius (10 ⁻¹² m)	Elektronegativnost (Paulingova skala)	Log K _{OW}
1 Cu	63.5	1 ⁺ , 2 ⁺	140	1.90	NA
2 Pb	207.2	2 ⁺ , 4 ⁺	202	2.33	4.02 ± 0.28 ^b
3 Cd	112.4	2 ⁺	158	1.69	3.86 ± 0.36 ^b
4 Cr	52.0	0, 2 ⁺ , 3 ⁺ , 6 ⁺	200	1.66	NA
5 Ni	58.7	0, 2 ⁺ , 3 ⁺	163	1.91	NA
6 As	74.9	3, 3 ⁺ , 5 ⁺	119	2.18	NA
7 Zn	65.4	2 ⁺	139	1.65	NA
8 Gg	200.6	1 ⁺ , 2 ⁺	155	2.00	0.62 ^c

NA - nedostupno.

^aBoldirane vrednosti predstavljaju najčešće oksidaciono stanje teških metala

^bVrednosti određene eksperimentalno [23]

^cVrednosti pribavljene od Michigan Department of Environmental Quality.

3. OSOBINE METALA I FAKTORI KOJI UTIČU NA NJIHOVO UKLANJANJE IZ VODE

3.1. Bakar

Joni bakra se često mogu naći u prirodnim i otpadnim rudničkim vodama pri eksploataciji rudnika bakra. Zatim, mogu se naći u poljoprivredi, mašinskoj, poluprovodničkoj i elektroindustriji. Opsežne studije su pokazale da joni bakra u vodi izazivaju ozbiljne poremećaje kod biljaka i akvatičnih organizama. Prevelik unos bakra, prema epidemiološkim istraživanjima, ima štetne posledice po ljudsko zdravlje, dovodeći do ciroze jetre, oštećenja bubrega, hemolize, povraćanja i grčeva [24,25].

Bakar se u vodenom medijumu može naći u tri osnovna oblika: suspendovanom, koloidnom i rastvorenom, kao slobodni joni bakra i kompleksi sa organskim i neorganskim ligandima. Bakar obrazuje komplekse sa jakim bazama, kao što su karbonati, nitrati, sulfati, hloridi, amonijak i hidroksid, i neutralnim ligandima, kao što su etilendiamin i piridin. Bakar ima afinitet da se veže za huminske supstance u slatkim vodama. Intenzivna sorpcija bakra je razlog njegovog visokog sadržaja u sedimentima. Step sorpcije bakra, kao i drugih metala, zavisi od prisustva glinovitih čestica, liganada, huminskih i fulvinskih kiselina, oksida gvožđa i mangana, pH i prisustva drugih katjona. Pri višim koncentracijama hlorida u vodenom sistemu povećava se rastvorljivost bakra i smanjuje stepen njegove sorpcije usled formiranja hloridnih kompleksa bakra. Povećan sadržaj bakra, viši od 1000 mg/kg suve mase u sedimentima, često je u vezi sa emitovanjem otpadnih voda rudnika. Koncentracije bakra i

biodostupnost za akvatične organizme zavise od niza faktora kao što su tvrdoća vode, alkalitet, jonska snaga, pH i redoks potencijala, kompleksirajućih liganada, suspendovane materije i interakcije vode i sedimenta [18,26].

Bakar ne predstavlja veliki ekotoksikološki problem, ali usled njegove široke upotrebe, bakar utiče na ekosistem. U malim količinama bakar je esencijalan za većinu organizama, jer je neophodan za aktivnost različitih enzima i za iskorišćenje gvožđa. Bakar se adsorbuje u crevima, a zatim se transportuje do jetre i veže za albumin. Zbog svoje katalitičke uloge u olakšanom uzimanju gvožđa, nedostatak bakra može da dovede do simptoma sličnih anemiji, neutropeniji, abnormalnosti u koštanom sistemu, hipopigmentaciji, poremećaja u rastu, pada imuniteta, osteoporoze i abnormalnosti u metabolizmu glukoze i holesterola. Ipak, sa porastom koncentracije bakar može biti toksičan i za biljke i za životinje. Vodeni organizmi mogu akumulirati bakar u rastvorenom obliku direktnom apsorpcijom preko površine tela, a u čestičnom obliku ingestijom kontaminirane hrane.

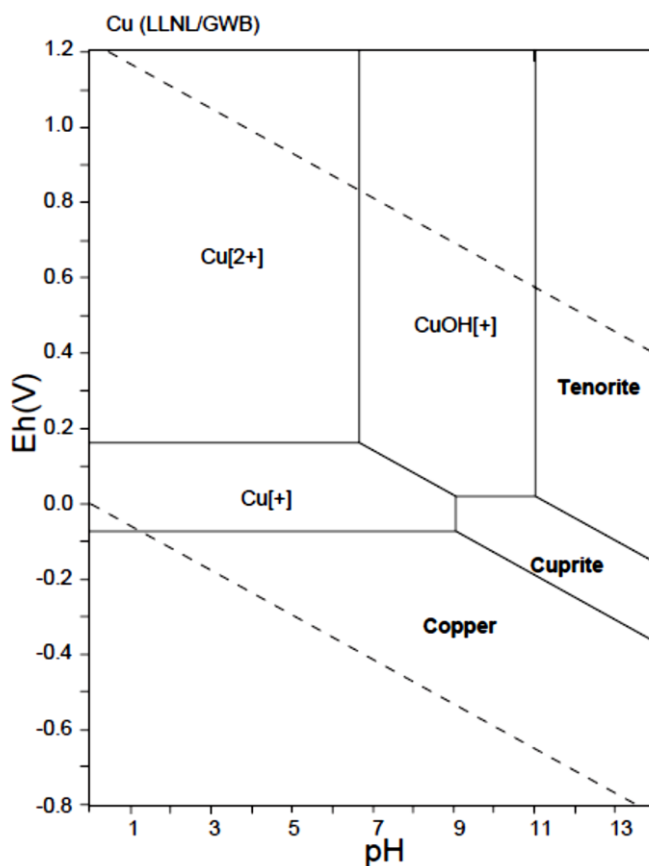
Primećene su abnormalnosti i kod riba i ptica kao posledica toksičnog dejstva bakra. Sisari su znatno manje osetljivi na toksično dejstvo bakra u odnosu na vodene organizme, jer je kod njih apsorpcija iz digestivnog trakta dobro kontrolisana.

3.1.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Cu(II) jona

Uticaj pH je ispitivana u opsegu od 3 do 11 sa različitim nanomaterijalima pri čemu je u svim istraživanjima zapaženo da promena pH ima gotovo neznatan uticaj na stepen uklanjanja Cu^{2+} jona, što se objašnjava redukcionim mehanizmom njegovog uklanjanja [24,25]. Pri ispitivanju Xiao i saradnika [24] je zapaženo zamućenje rastvora sa bakarnim jonima pri $\text{pH} > 5,5$ što bi moglo ukazati na postojanje procesa hidrolize u vodenom rastvoru.

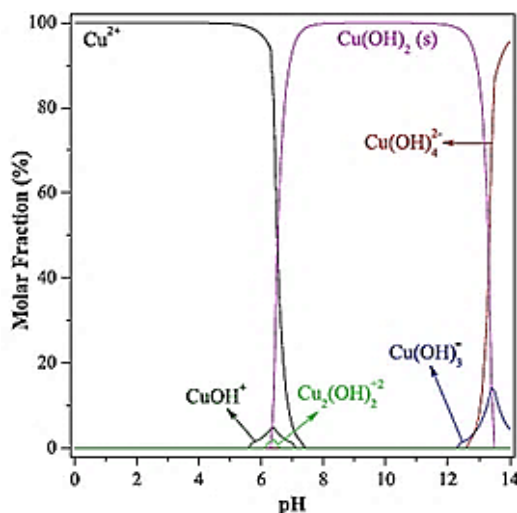
S druge strane teorijska analiza rastvora bakra primenom odgovarajućeg softvera je pokazala da su Cu^{2+} joni dominantan hemijski oblik bakra u rastvoru do pH 7. Na slici 1 je prikazan Eh-pH dijagram sistema Cu-O-H. Pri većim vrednostima pH dominiraju hidroksidni oblici kao što su $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$. Eksperimentalni rezultati ukazuju na porast stepena uklanjanja bakarnih jona sa porastom pH, pri čemu se ovakav rezultat može objasniti snažnim uticajem pH na naelektrisanje ljuske nanočestica. Pri pH nižoj od njegove izoelektrične tačke (IET) nanomaterijal je pozitivno naelektrisan, a kada je pH veća od IET on postaje negativno naelektrisan i privlači katjonske oblike bakra povećavajući šansu za interakciju adsorbata i površine. Sa povećanjem koncentracije Cu^{2+} jona zapaženo je smanjenje procenta uklanjanja bakra [25,27,28]. Postepeno smanjenje sorpcije postaje uočljivo tek pri velikim koncentracijama, većim od 100 mg/l [25,27]. Koncentracije veće od 200 mg/l dovode do opadanja kapaciteta sorpcije, što može biti uzrokovano formiranjem

bakarnog sloja na površini nanomaterijala čime se onemogućava pristup aktivnim mestima.



Sl. 1. Eh-pH dijagram sistema Cu-O-H, za uslove:
 $Cu = 10^{-10} \text{ mol/kg}$, 25°C , 10^5 Pa [29]

Na slici 2 je prikazana raspodela bakra u rastvoru čistog metala u otpadnoj vodi u zavisnosti od pH sredine pri $[\text{Cu}] = 9.5 \text{ mg/L}$ i $T = 25^\circ\text{C}$. Da bi se razjasnio uticaj drugih neorganskih zagađivača prisutnih u otpadnim vodama, Mazur i saradnici [12], su dobili dijagram hemijske ravnoteže modeliranjem razrađenog sistema MINEQL+, koristeći fizikohemijsku karakterizaciju industrijske vode iz postrojenja za završnu obradu metala iz različitih zemalja.



Sl. 2. Raspodela bakra u rastvoru čistog metala u zavisnosti od pH rastvora (jonska jačina izračunata pomoću MINEQL+) [12]

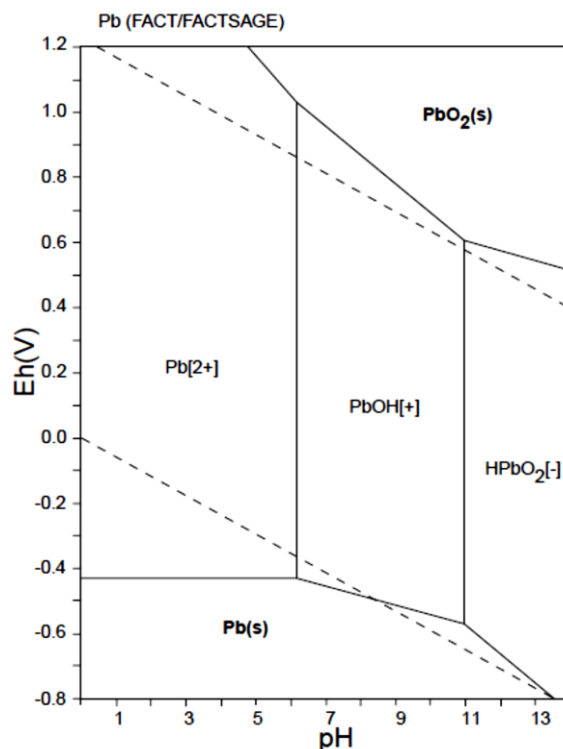
3.2. Olovo

Olovo može da deluje na sve organe i sisteme organa u ljudskom telu, kako kod odraslih, tako i kod dece. Izlaganje olovu može da izazove povećanje krvnog pritiska i anemiju. Trovanje olovom najčešće je posledica konzumiranja hrane ili vode kontaminirane olovom, ali se može javiti i nakon slučajnog uzimanja kontaminirane prašine ili iz boja [18,19]. Dugoročna izloženost jedinjenjima olova, naročito jakim oksidansima kao što je PbO₂ može da izazove nefropatiju. U nižim koncentracijama ponaša se kao kalcijum i ometa provodljivost jona u nervnim kanalima. Akutno trovanje olovom leči se dinatrijumkalcijum-EDTA. Ovaj helatni agens ima veći afinitet prema olovu nego prema kalcijumu, što dovodi do izmene, a nakon toga se izlučuje kroz urin ostavljajući bezopasni Ca u organizmu. Pri visokoj kontaminiranosti olovo se nakuplja u jetri, bubrezima i kostima.

3.2.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Pb(II) jona

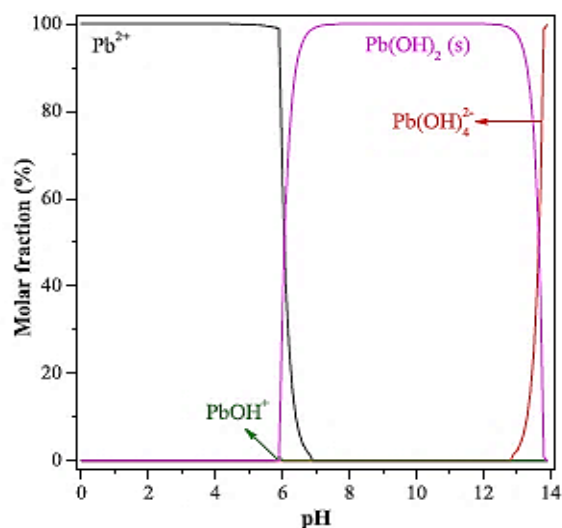
Zhang i saradnici [19] su ispitivali različite uticaje na efikasnost uklanjanja Pb²⁺ jona nano nula valentnim gvožđem stabilisanim kaolinitom. U ispitivanom intervalu pH od 1 do 6 uvideli su da je značajno povećanje stepena uklanjanja jona olova, od 0% pri pH 1 do oko 90% pri pH od 4 do 6. Osetno povećanje procenta uklanjanja se zapaža već pri pH 2, dok se isti pri pH 4-6 ne menja značajno. Stepenn uklanjanja koji nije veći od 94% pri navedenim uslovima može se objasniti formiranjem oksihidroksidne prevlake od Fe(II) i Pb(II). Kada

pH pređe 7.2 koncentracija hidroksidnih jona je dovoljno visoka da uzrokuje precipitaciju $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Prema tome, optimalna pH se nalazi u interval od 4 do 6. Na slici 3 je prikazan Eh-pH dijagram sistema Pb-O-H.



Sl. 3. Eh-pH dijagram za sistem Pb-O-H (1), za uslove:
 $Pb = 10^{-10} \text{ mol/kg}$, 25°C , 10^5 Pa [29]

Stepen sorpcije olova na slatkovodnim sedimentima zavisi od karakteristika njihovog granulometrijskog sastava i sadržaja organske materije. Tako se u odsustvu rastvornih kompleksirajućih agenasa, olovo skoro u potpunosti sorbuje i taloži kada je pH iznad 6.0. U redukcionim uslovima olovo se uspešno imobilizuje precipitacijom sa sulfidnim mineralima, kompleksiranjem sa nerastvornim organskim materijama. Pri oksidacionim uslovima uspešno se uklanja iz vode precipitacijom sa oksidnim mineralima gvožđa. U kiseljoj sredini huminske kiseline efikasnije sorbuju olovo nego glinovite čestice, dok u baznoj sredini, pri $\text{pH} \geq 6.5$, huminske kiseline formiraju rastvorne komplekse sa olovom [18,19]. Na slici 4 je prikazana raspodela olova u rastvoru čistog metala otpadne vode u funkciji od pH rastvora pri sledećim uslovima $\text{pH} [\text{Pb}] = 104 \text{ mg/L}$ na $T = 25^\circ\text{C}$, i jonskoj jaćini od 0.1 M.



Sl. 4. Raspodela različitih oblika olova u vodi u funkciji od pH rastvora [12]

3.3. Kadmijum

Kadmijum je poznat kao jedan od najvećih zagađivača životne sredine. U prirodi se javlja u vidu 8 izotopa, a najčešće oksidaciono stanje mu je 2^+ (tabela 2). U prirodi se nalazi zajedno sa bakrom, olovom i cinkom. Glavni uzroci prisustva kadmijuma u životnoj sredini su rudnici bakra, proizvodnja obojenih metala (prerada rude bakra, olova i cinka), proizvodnja gvožđa i čelika, sagorevanje fosilnih goriva, proizvodnja cementa, kao i spaljivanje komunalnog otpada. Fosforna đubriva takođe imaju visok sadžaj kadmijuma i njihovo korišćenje doprinosi povećanom unosu ovog toksičnog metala u zemljište, odakle brzo dospeva u podzemne vode.

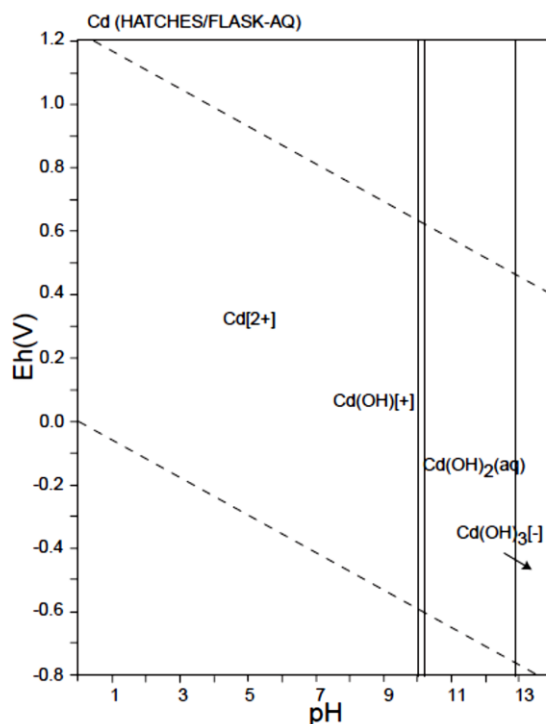
Spada u grupu toksičnih industrijskim polutanata. Svake godine se proizvede oko 13.000 tona ovog teškog metala [30]. Pod uslovom da se u vodenoj sredini ne nalaze fosfati i sulfati koji ga mogu istaložiti, kadmijum je do pH 8 uvek prisutan kao dvovalentno pozitivan jon.

Kadmijum i njegova jedinjenja su otrovni čak i pri niskim koncentracijama i akumuliraju se u organizmu. Gutanje i najmanje količine kadmijuma uzrokuje trenutno trovanje i trajno oštećenje jetre i bubrega [31]. Kadmijum se deponuje u jetri, bubrezima i kostima, a u manjoj meri u pljuvačnim žlezdama, reproduktivnim organima i pankreasu. Njegova povećana koncentracija može da uzrokuje kancer pluća. Kada dospe u krv vezuje se za eritocite, albumin i za proteine male molekulske mase. Hronična izloženost kadmijumu dovodi do disfunkcije bubrega, dok visok stepen izloženosti može dovesti i do smrti [18,31].

3.3.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Cd(II) jona iz otpadnih voda

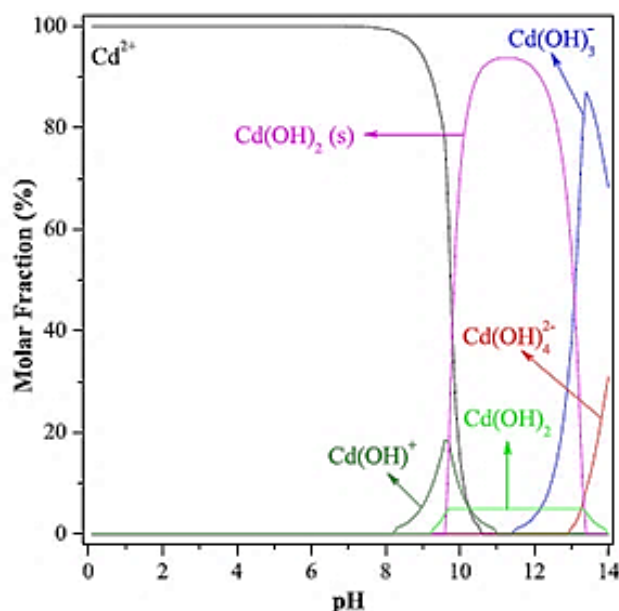
Chowdhury i Yanful [32] su ispitivali različite uticaje na uklanjanje Cd(II) mešanim magnetit-magnetnim nanočesticama i došli do zaključka da se adsorpcioni kapacitet materijala povećava sa povećanjem pH vrednosti i da se maksimum adsorpcije postiže na pH 9.3. Adsorpcija kadmijuma je veća u alkalnim sredinama u pH opsegu od 8 do 10, nego u kiselim sredinama. U jako kiselim sredinama postoji šansa da se adsorbent rastvori i samim tim smanji broj adsorpcionih mesta. Površina adsorbenta je visoko protonovana u kiselom medijumu koji nije pogodan za uklanjanje kadmijuma zato što je u takvom medijumu Cd(II) dominantan jon [33].

Kako se pH povećava, stepen protonacije površine se postepeno smanjuje i postiže nulu na pH 7 rezultujući postepenim povećanjem adsorpcije. Oko pH 8 – 9, gde su Cd^{2+} i CdOH^+ prisutni u rastvoru, površina adsorbensa postaje negativno naelektrisana pri čemu nastaje elektrostatički pogodna sredina za veće uklanjanje kadmijuma, slika 5 [33,29]. Na slici 5 prikazan je Eh-pH dijagram za sistem Cd-O-H.



Sl. 5. Eh-pH diagram za sistem Cd-O-H, za uslove: $\text{Cd} = 10^{-10} \text{ mol/kg}$, 25°C , 10^5 Pa [29]

Termodinamički proračuni su pokazala da su različiti hidroksilni oblici Cd jona zastupljeni u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Funkcionalne grupe gvožđe oksida koje postoje na površini hidroksilnih grupa obično se pojave iz vode, prilikom adsorpcije ili iz strukturalne OH. Površina metalnih oksida u vodenom rastvoru su obično opkoljene hidroksilnim grupama koje mogu menjati oblik na različitim pH vrednostima. Te grupe sadrže duple parove elektrona zajedno sa rastvorenim atomom vodonika i mogu da reaguju i sa kiselinama i sa bazama. Naelektrisanje površina oksida gvožđa dominira adsorpcijom ili desorpcijom protona i nastaje disocijacijom (jonizacijom) površinskih hidroksilnih grupa u zavisnosti od pH rastvora. Tako će magnetit dati Fe^{2+} i njegove produkte hidrolize (FeOH^+ , Fe(OH)_2 i Fe(OH)_3) u zavisnosti od pH rastvora. Precipitacija Cd^{2+} se neće odigrati na pH vrednostima nižim od 9.5, slika 5, kada rastvor sadži male koncentracije Cd [33].



Sl. 6. Raspodela Cd: rastvor čistog metala, kao funkcija pH rastvora pri $[\text{Cd}] = 0.5\text{mg/L}$, 25°C , jonska jačina određena pomoću MINEQL+ [12]

Na slici 6. prikazana je raspodela kadmijuma u rastvoru čistog metala u funkciji od pH rastvora pri $[\text{Cd}] = 0.5\text{mg/L}$ i 25°C , jonska jačina izračunata pomoću MINEQL+.

3.4. Hrom

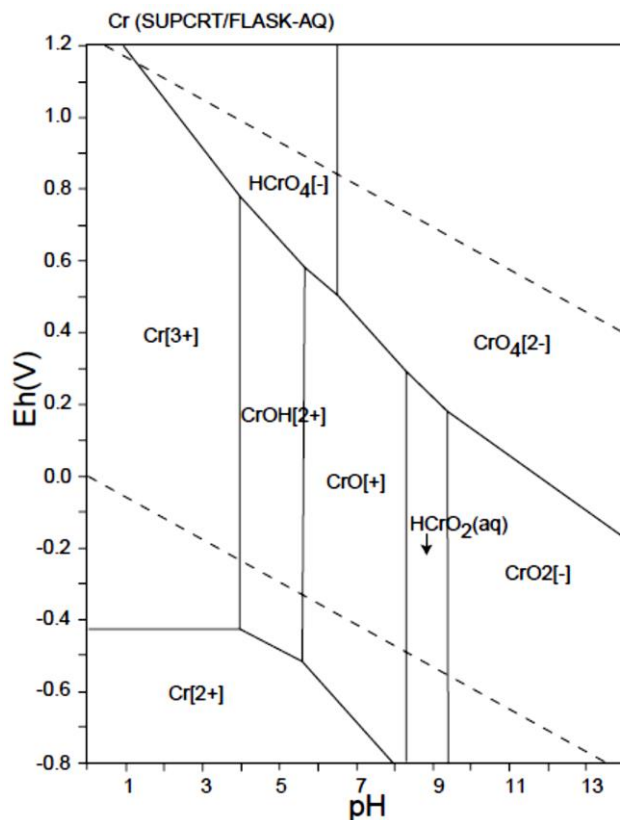
Hrom je čest rudnički i industrijski kontaminant vode i zemljišta [34]. U otpadnim vodama iz rudnika bakra, mogu se naći i trovalentni i šesterovalentni hrom [35,36,37]. Glavna oksidaciona stanja hroma u prirodnim vodama su Cr(III) i Cr(VI) pri čemu u dobro aerisanim vodama dominira znatno toksičniji, termodinamički stabilan Cr(VI), dok se Cr(III) može naći vezan za čvrste čestice [38]. Cr(VI) je veoma rastvorljiv u vodi i iskazuje svoje toksično delovanje na razne vodene organizme čak i pri veoma niskim koncentracijama [34]. Uslovi uzajamnog prelaza Cr(III) i Cr(VI) bliski su uslovima koji vladaju u prirodnim vodama. Cr(VI) se lako redukuje u prisustvu Fe(II), rastvorenih sulfida i pojedinih organskih jedinjenja.

Hrom je kancerogen, mutagen i teratogen. Cr(VI) je 1000 puta toksičniji od Cr(III), pa se toksičnost hroma prevashodno povezuje sa koncentracijom Cr(VI) u medijumu, upravo zbog ekstremne toksičnosti ovog oblika hroma. Šesterovalentni hrom je toksičniji, jer lakše prolazi kroz ćelijske membrane čime dospeva u ćelije gde se redukuje do trovalentnog hroma koji zatim stupa u interakcije sa makromolekulima i tako ispoljava svoje toksično i mutageno dejstvo. Sigurno je da izlaganje određenim koncentracijama ovog elementa predstavlja značajan rizik i po zdravlje ljudi i po životnu sredinu.

3.4.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Cr(VI)

Sa povećanjem pH, postepeno opadaju brzina i efikasnost uklanjanja hroma (VI) koji se, u zavisnosti od pH, nalazi u obliku soli H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$ i CrO_4^{2-} [6,34,36,37]. H_2CrO_4 dominira pri $pH < 6$ [34,38]. Smanjenje pH ubrzava oksidaciju gvožđa. Niža pH takođe može sprečiti formiranje Fe(III)-Cr(III) precipitata. Time se objašnjava povećanje brzine uklanjanja hroma sa smanjenjem pH [34].

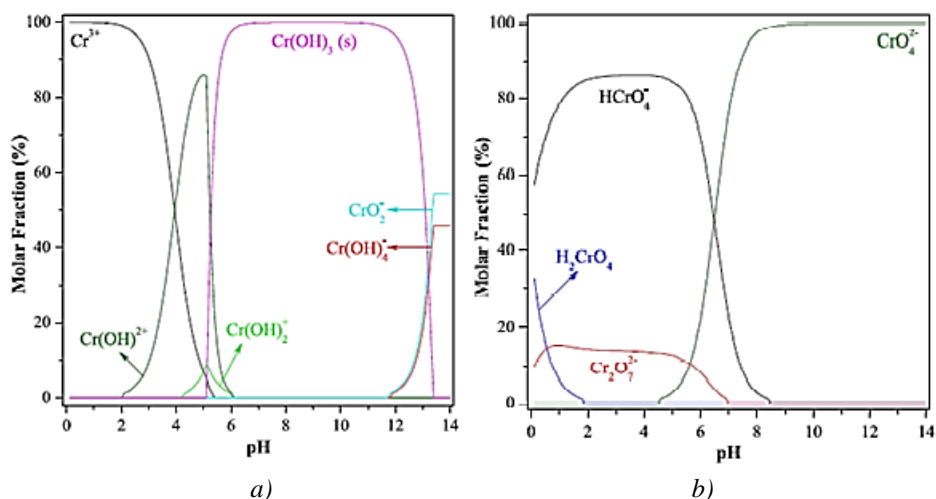
Kisela sredina pogoduje procesu redukcije šesterovalentnog hroma [36]. Moguć je uticaj i elektrostatičkih interakcija na uklanjanje jona hroma, ukoliko se koriste stabilizatori. Kada su funkcionalne grupe molekula stabilizatora takve da dolazi do njihovog protonovanja pri nižoj pH, tada su prisutne privlačne elektrostatičke sile u rastvoru dominantnih anjona hroma, tako da površina nanomaterijala olakšava adsorpciju Cr(VI) i pospešuju njegovu redukciju do Cr(III) [38,39]. Na slici 7 je prikazan Eh-pH dijagram sistema Cr-O-H.



Sl. 7. Eh-pH dijagram za sistem Cr-O-H, za uslove: $Cr = 10^{-10}$ mol/kg, 25°C , 10^5 Pa [29]

Stepen i brzina uklanjanja opadaju sa povećanjem početne koncentracije Cr(VI) [36,6]. Za proces uklanjanja Cr(VI) možemo reći da se vrši posredstvom površine [34].

Na slici 8 je prikazana raspodela trovalentnog hroma i šestovalentnog hroma u rastvoru čistog metala (a i b) u funkciji od pH rastvora pri $[\text{Cr(III)}] = 114.0$ mg/l i $[\text{Cr(VI)}] = 114.0$ mg/l na $T = 25^{\circ}\text{C}$, jonska jačina izračunata pomoću MINEQL+.



Sl. 8. Raspodela (a) trovalentnog hroma i (b) šestovalentnog hroma, levo vrste prisutne u rastvoru čistog metala i desno, otpadna voda završne obrade metala iz pogona u Indiji, kao funkcija pH rastvora [12]

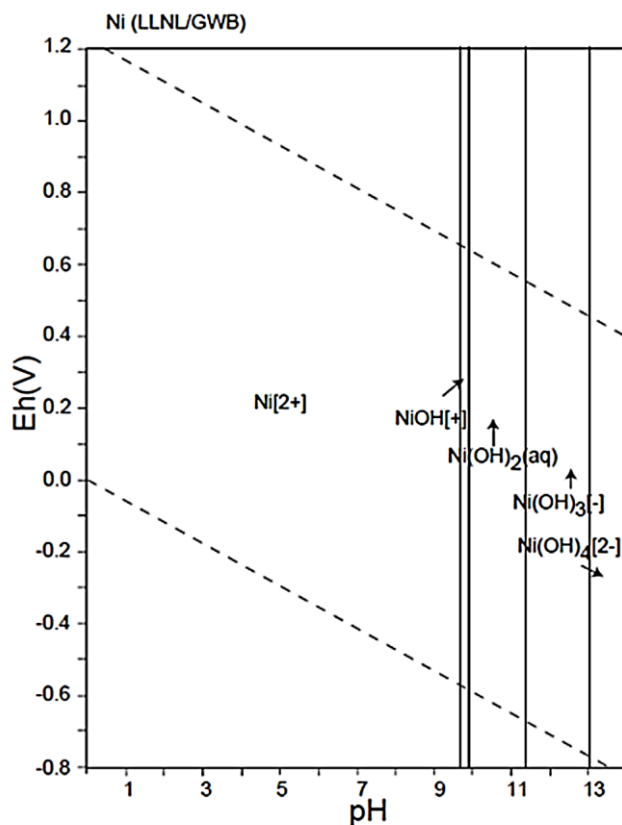
3.5. Nikal

Nikal dospeva u vodu i sediment kao rezultat ispuštanja industrijskih otpadnih voda. On nije široko rasprostranjen kao kontaminant. U životnoj sredini se nalazi najčešće kao dvovalentni nikal. Nikal gradi stabilne komplekse i anjonskog i katjonskog tipa sa neorganskim ligandima gradeći sulfate, fosfate, karbonate, a za organske materije se vezuje preko kiseonika, azota i sumpora. Može biti vezan za okside Fe, Al i Mn, organsku materiju i glinu kada se nalazi u sistemu voda-sediment. Mobilnost nikla u sedimentu je u najvećoj meri zavisna od sadržaja sulfida i organske materije. Nikal gradi bisulfidne komplekse rastvorne u vodi, a prisutno Fe²⁺ u vodi kompetituje sa Ni²⁺ za vezivanje sa organskim materijama [30].

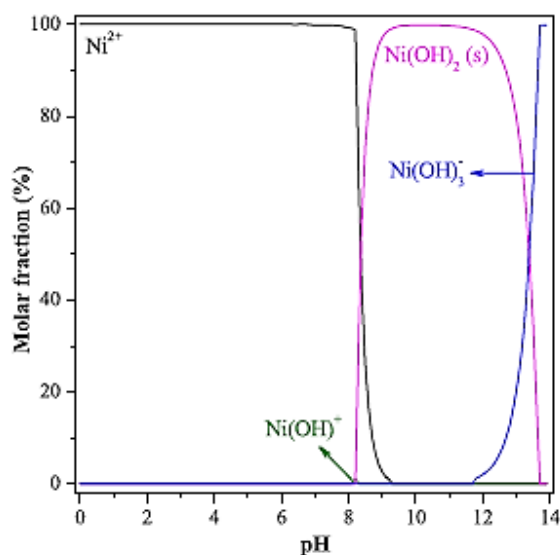
Nikal je kancerogen i mutagen. Toksičnost nikla raste sa porastom njegove specifične površine. Čestice sa visoko razvijenom površinom, većom od 170 m²/g su veoma toksične. Neki od uočenih efekata nikla na živi svet vodenih ekosistema su oštećenja tkiva, genotoksičnost i smanjenje rasta. Naročito su školjke i rakovi osetljivi na povećan sadržaj nikla, pri čemu značajan uticaj na toksičnost imaju pH vrednost, alkalitet i tvrdoća vode. Ekspozicija niklu ima uticaja i na biljke u akvatičnim sistemima, dok se mikroorganizmi dosta brzo adaptiraju na njegovo prisustvo. Nikal je u malim koncentracijama esencijalan za životinje, ali u većim koncentracijama ispoljava svoje kancerogeno dejstvo [30,40].

3.5.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Ni(II) jona

U vodenom rastvoru prelazni metali mogu imati različite hemijske forme u zavisnosti od pH vrednosti medijuma. Joni nikla su u vodenom rastvoru prisutni u obliku Ni^{2+} jona do pH oko 8.5. Pri daljem povećanju pH vrednosti mogu se uočiti različiti hidroksidni oblici kao što su $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, slika 9. Pri povećanju pH vrednosti u rasponu od 4 do 10 dolazi do povećanja procenta uklanjanja, ali ne u značajnoj meri. Treba napomenuti da pri visokoj pH vrednosti, naročito pri pH 10 i sama precipitacija ima značajnu ulogu u povećanju procenta uklanjanja nikla [40]. Na slici 9 je prikazan Eh-pH dijagram sistema Ni-O-H.



Sl. 9. Eh-pH dijagram za sistem Ni-O-H, za uslove:
 $\text{Ni} = 10^{-10} \text{ mol/kg}$, 25°C , 10^5 Pa [29]



Sl. 10. Raspodela nikla u vodenom medijumu u funkciji od pH rastvora [12]

Na slici 10. je prikazana raspodela nikla u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH pri sledecim uslovima: $[\text{Ni}] = 29 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, i jonskoj jačini 0.1 M.

3.6. Arsen

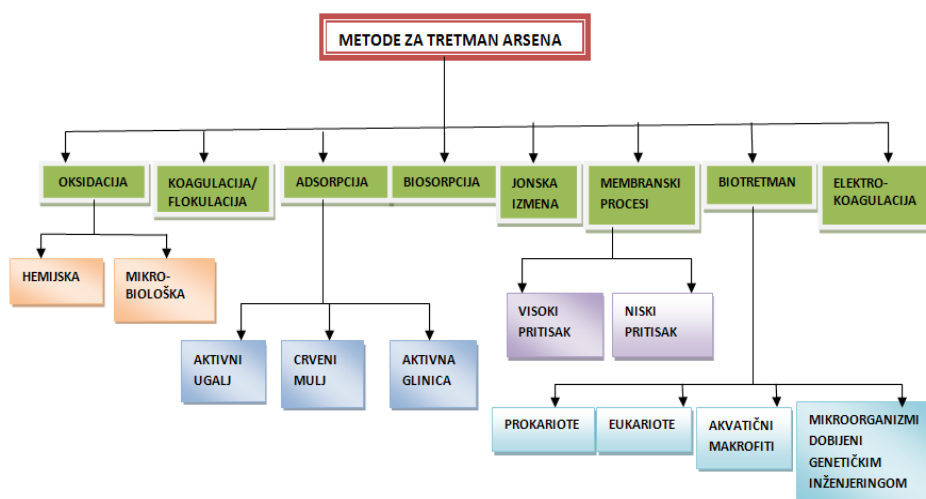
Problem određivanja arsena u vodi za piće uslovio je sniženja MDK As u vodi za piće sa 50 na $10 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Identifikovano je oko 250 minerala koji u svom sastavu sadrže arsen, a najčešće se javlja u rudama kompleksnog sastava zajedno sa Fe, Cu, Co i Ni. Najzastupljeniji minerali arsena su: arsenopirit (FeAsS), konikalцит $\text{CaCu(AsO}_4\text{)(OH)}$, enargit (Cu_3AsS_4), lolingit (FeAs_2), olivent $\text{Cu}_2\text{(AsO}_4\text{)(OH)}$ i arsentrisulfid As_2S_3 . Arsen može da se ponaša kao metal (na pr. u sulfidima) i kao nemetal (u arsenidima). Prosečan sadržaj arsena u rekama je $2 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, jezerima je oko $1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, u morima oko $1,5 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$.

Prisustvo arsena u vodi za piće, čak i u niskim koncentracijama, može da ugrožava zdravlje ljudi i životinja. Rasprostranjen je svuda u prirodi, nalazi se u atmosferi, zemljištu, stenama, prirodnim vodama i organizmima. U jedinjenjima arsen može imati više oksidacionih brojeva, kao što je prikazano u tabeli 2, od kojih su najstabilnija ona sa oksidacionim brojem 3^+ i 5^+ .

Niske koncentracije arsena u vodenoj sredini su posledica relativno brzog taloženja njegovih jedinjenja u vodenim sistemima i akumulacije u sedimentima [41]. Čist arsen je relativno inertan, dok se neka jedinjenja arsena koriste u medicini kao lekovi.

Veoma je važno, tamo gde to nije slučaj, obezbediti da se koncentracija arsena u podzemnim vodama, kao najznačajnijim resursima vode za piće, smanji na dozvoljeni nivo i da se time negativan uticaj na zdravlje ljudi svede na najmanju meru [42,43]. Iz tih razloga strožiji kriterijumi kvaliteta vode za piće, koji je implementiran u zakonske regulative mnogih zemalja, nametnuli su potrebu za razvojem novih tehnologija kako bi se ispunili postavljeni zahtevi [22].

Pored jonskih oblika arsena, poseban problem predstavljaju koloidni oblici arsena, koji sa prisutnim suprotno naelektrisanim jonima grade veoma složene i stabilne koloidne micidele, relativno male pokretljivosti. Upravo u tim koloidnim micelama su zastupljeni najtoksičniji jonski oblici arsena [44]. Postoji veliki broj metoda koje se danas koriste za uklanjanje arsena iz vode, a Ghosh i saradnici [21] su ove metode predstavili šematski kao što je prikazano na slici 11.



Sl. 11. Metode za tretman arsena [21]

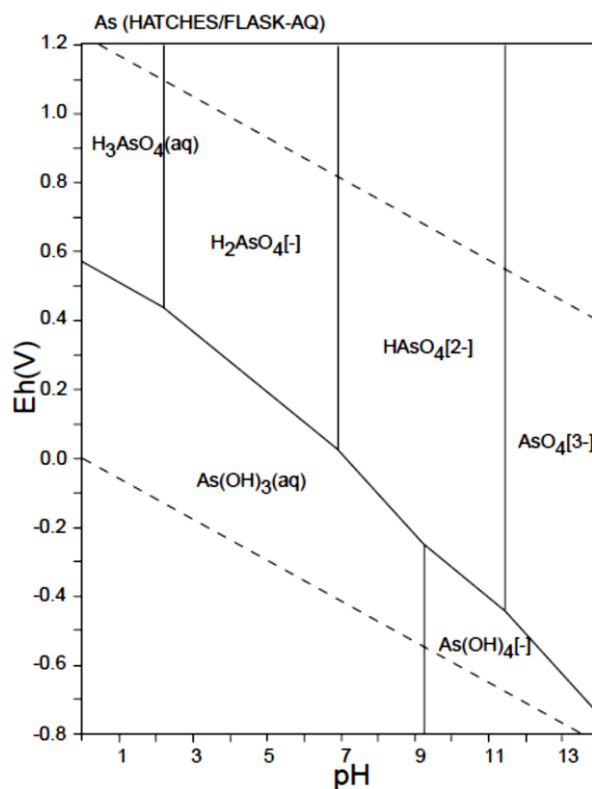
Najčešće se primenjuju taložne (precipitacione) metode. One su zasnovane na uklanjanju neželjenih sastojaka u obliku nerastvornih taloga. Suština ovih procesa je u pretvaranju rastvornih jedinjenja arsena u vodi u nerastvorna, a zatim njihovo ukloňanje iz vode taloženjem i/ili filtracijom. Selektivna adsorpcija, uz korišćenje bioloških materijala, oksida, minerala, aktivnog uglja ili polimernih smola, dovela je do ekspanzije broja istraživanja u cilju što efikasnijeg smanjenja koncentracije As u vodama [43,45].

3.6.1. Faktori koji utiču na uklanjanje As(III) jona

Uklanjanje arsena iz vode u velikoj meri zavisi od oblika arsena prisutnog u životnoj sredini, mobilnosti i od pH vrednosti vodene sredine, koja se kreće u

opsegu od 3 do 12. Kada je reč o rastvoru arsenata, njegov stepen uklanjanja konstantno opada sa porastom pH vrednosti, dok stepen uklanjanja arsenita prvo raste do $\text{pH}=6.5$, a zatim kreće da opada. Da bi došlo do adsorpcije potrebno je da dođe do prvog koraka koji je kontrolisan elektrostatičkim odbijanjem ili privlačenjem između arsenita/arsenata i površine sorbenta, pa je zato dominantan faktor pH tačka nultog naelektrisanja sorbenta i oblik u kom se nalaze As(V) i As(III) u rastvoru. Stepenn protonovanja arsenata i arsenita funkcija je pH.

Iz Eh-pH dijagrama prikazanog na slici 12, uočava se veliki broj stabilnih anjonskih oblika arsena. Neki oblici As su slabo rastvorni u vodi i veoma rastvorni u digestivnom traktu ljudskog organizma. Koloidni oblici As, koji sa prisutnim suprotno naelektrisanim jonima grade veoma složene i stabilne malo pokretljive koloidne micide su najtoksičniji.



Sl. 12. Eh-pH dijagram za sistem As-O-H, za uslove:
 $As = 10^{-10} \text{ mol/kg}$, 25°C , 10^5 Pa [29]

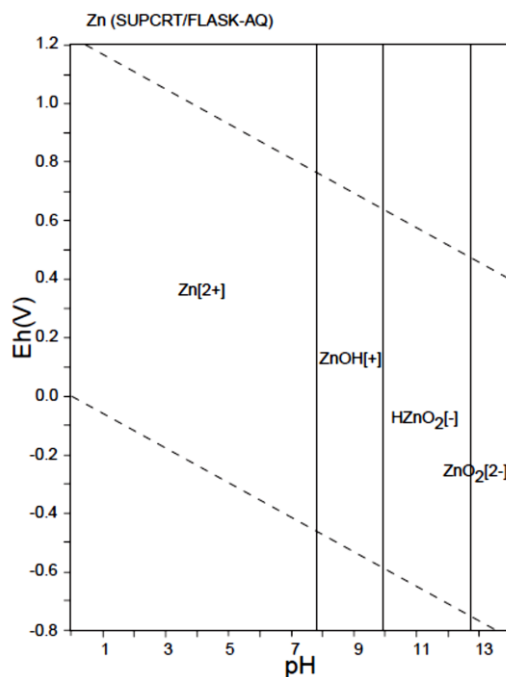
Pozitivno naelektrisanje adsorbenta se smanjuje sa porastom pH usled čega se smanjuju i privlačne interakcije između njega i anjonskih oblika arsenata, pa se time objašnjava smanjenje njegove adsorpcije sa povećanjem pH [43,46].

Pri nižim pH arsenit se prevashodno nalazi u obliku H_3AsO_3 pa je proces njegove adsorpcije kontrolisan deprotonovanjem, dok elektrostatičke interakcije nemaju značajniju ulogu zbog toga što je arsenit prisutan dominantno kao neutralan molekul. Sa povećanjem pH favorizuje se deprotonacija H_3AsO_3 pa se usled toga pospešuje proces adsorpcije do pH=9, kad negativno naelektrisana površina sorbenta odbija anjonske vrste arsenita što rezultuje daljim smanjenjem sorpcije sa porastom pH.

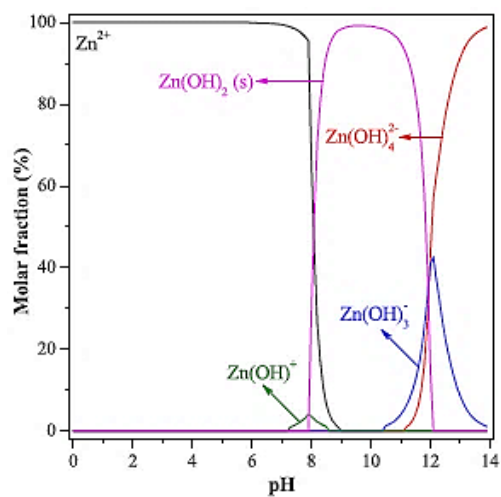
3.7. Cink

Pored spomenutih elemenata, naglašeno je i prisustvo cinka u rudničkim otpadnim vodama, kao i njegova moguća toksičnost za ekosisteme i čoveka. Cink kao i bakar spada u neophodne mikroelemente koji ulaze u sastav mnogih enzima. Primarna uloga jona cinka ogleda se u procesu ćelijske replikacije i u metabolizmu nukleinskih kiselina. Kod ljudi je čak učestaliji slučaj deficita jona cinka, koji se naročito negativno odražava na ćelije i tkiva koja imaju brz rast. Cink je mikroelement koji učestvuje u regulaciji, odnosno katalizi mnogih biohemijskih procesa i kao takav je neophodan za ljudsko zdravlje. Međutim, koncentracija cinka preko dozvoljene granice, može u ljudskom organizmu izazvati zdravstvene probleme, kao što su grčevi u stomaku, kožne iritacije, povraćanje, mučnina i anemija. Toksične količine cinka je teško odrediti, jer ne zavise samo od unete količine u organizam, već i od interakcije sa drugim mikroelementima kao što su gvožđe, bakar i kalcijum. Simptomi trovanja su neprijatan ukus, stomachne smetnje, ukočenost i bolovi u mišićima vrata i leđa i vrtoglavica.

Povećane koncentracije cinka u vodi, poreklom od otpadnih rudničkih i industrijskih voda, dovode do povećanja kiselosti voda. Ribe akumuliraju cink u svom telu i tako cink može da uđe u lanac ishrane. U rečnim sedimentima veći deo cinka se nalazi u rastvorenom obliku, vezan za okside gvožđa i mangana, karbonata i organskih supstanci, dok je svega 30% u nerastvornom obliku. Udeo cinka u sedimentu zavisi najviše od pH vrednosti i redoks potencijala. Na slici 13 je prikazan Eh-pH dijagram za sistem Zn-O-H i zavisnost jedinjenja Zn od pH vrednosti. Ukoliko se cink nalazi u nerastvornom obliku, koji je nedostupan, on ne predstavlja opasnost po živi svet. U kiseloj sredini i u oksidacionim uslovima povećava se sadržaj rastvornih oblika cinka [18].



Sl. 13. Eh-pH dijagram za sistem Zn-O-H, za uslove: $Zn = 10^{-10}$ mol/kg, 25°C, 10^5 Pa [29]

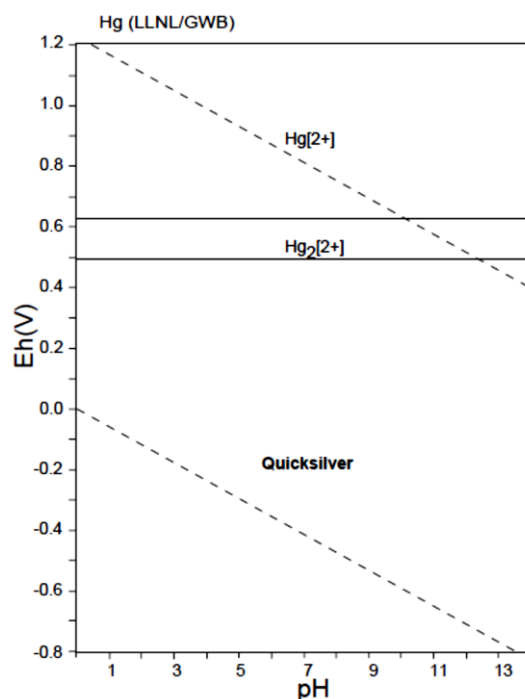


Sl. 14. Raspodela različitih vrsta cinka u vodi u zavisnosti od pH rastvora [12]

Toksične doze jona cinka vrlo je teško precizirati pošto su u zavisnosti od koncentracije i interakcije sa drugim mikroelementima prisutnim u hrani, prvenstveno sa jonima Fe, Cu i Ca. Na slici 14 je prikazana raspodela cinka u vodenom rastvoru u funkciji od pH pri $[Zn] = 29 \text{ mg/L}$ i $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, i jonskoj jačini rastvora 0.1 M.

3.8. Živa

Živa je jedini metal u tečnom obliku koji ima vrlo široku primenu. Javlja se u dva oksidaciona stanja, kao što je prikazano u tabeli 2, a kada dospe u okolinu može prelaziti iz jednog oblika u drugi i time vršiti različit uticaj na životnu sredinu. U lanac ishrane dospeva najčešće preko riba, jer je koncentracija žive često mnogo veća u ribama nego u vodenoj sredini u kojoj žive. U površinskim vodama, čija je pH vrednost između 5 i 7, sadržaj žive se povećava zbog rastvaranja sedimenta. Na slici 15 je prikazan Eh-pH dijagram sistema Hg-O-H i oblik u kome se Hg nalazi u zavisnosti od pH vrednosti. Kada živa dospe u ljudski organizam može izazvati različite poremećaje poput iritacije očiju, smetnje u plućima, oštećenja mozga i bubrega i oštećenje centralnog nervnog sistema [47,48].



Sl. 15. Eh-pH dijagram za sistem Hg-O-H za $Hg = 10^{-10}$, 25°C , 105 Pa [29]

Živa se primenjuje kao čist metal u termometrima, barometrima, manometrima i za dobijanje plemenitih metala. U poljoprivredi se koristi u sredstvima za zaštitu bilja, a javlja se i prilikom spaljivanja fosilnih goriva i čvrstog otpada. Lin i saradnici [47] su ispitali mehanizam selektivnog uklanjanja tragova Hg(II) korišćenjem modifikovane kukuruzovine.

4. ZAKLJUČAK

Kao posledica ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda, dolazi do intenzivne pojave teških metala u životnoj sredini. Koncentracija teških metala prelazi dozvoljene vrednosti u otpadnim vodama. Koncentracija metala zavisi od fizičke i hemijske prirode sedimenata i voda. Voda, usled promena uslova sredine (pH, redoks-potencijala), može da mobiliše značajne količine teških metala iz sedimenata u površinske ili podzemne vode.

Teški metali, za razliku od organskih polutanata, ne mogu da se razgrade u živim organizmima, već se u njima akumuliraju. Konvencionalne metode za uklanjanje metala iz vodenih rastvora su: taloženje, filtracija, jonska izmena, elektrohemijski tretman, membranska filtracija, flotacija, adsorpcija na aktivnom uglju, itd. Iz tog razloga su potrebna dalja istraživanja novih metoda, efikasnih za uklanjanje toksičnih metala iz otpadnih voda.

U radu su prikazani osnovni podaci o toksičnosti i posledicama toksičnosti metala na žive organizme, koji mogu da pomognu istraživačima u daljem radu, kako bi došli do što efikasnijih i jeftinijih metoda za rešavanje problema zagađenja vode kao jednog od najvažnijih životnih resursa za čoveka.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni na finansijskoj podršci Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za projekte: TR34029 pod nazivom: „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize“ i TR34004 pod nazivom: „Razvoj ekoloških i energetske efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja, solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije“.

LITERATURA

- [1] C. Nzediegwu, S. Prasher, E. Elsayed, J. Dhiman, A. Mawof, R. Patel, Effect of biochar on heavy metal accumulation in potatoes from wastewater irrigation, *Journal of Environmental Management*, 232 (2019) 153-164.
- [2] L. Wang, Y. Wang, F. Ma, V. Tankpa, S. Bai, X. Guo, X. Wang, Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review, *Science of the Total Environment*, 668 (2019) 1298–1309.
- [3] C.Tang, Z. Liu, C. Peng, L.Y. Chai, K. Kuroda, M. Okido, Y.X. Song, New insights into the interaction between heavy metals and struvite: Struvite as platform for heterogeneous nucleation of heavy metal hydroxide, *Chemical Engineering Journal*, 365 (2019) 60–69.
- [4] B. Pešovski, D. Simonović, V. Krstić, Različite vrste nanomaterijala za tretman otpadnih voda, *Bakar*, 43 (2) (2018) 65-80.
- [5] B. Pešovski, V. Krstić, T. Urošević, L. Gomidželović, B. Trumić, V. Marjanović, Toksičnost Cu^{2+} jona i uticaj različitih adsorbenasa na njihovo izdvajanje iz otpadnih voda, *Bakar*, 42 (2) (2017) 9-22.
- [6] W. Qian, H. Qian, Y. Yang, Z. Zhang, C. Naman, X. Xu, Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, *Journal of Contaminant Hydrology*, 114(2010)35-42.
- [7] I. Alkorta, J. H. Allica, J.M. Becerril, I. Amézaga, I. Albizu, C. Garbisu, Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead and arsenic, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3(1) (2004) 71–90.
- [8] J.A. Amonette, D. Rai, Identification of noncrystalline $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ by Infrared spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 38 (1990) 129-136.
- [9] T.J. Shaw, J.M. Gieskes, R.A. Jahnke, Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore waters, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54 (1990) 1233-1246.
- [10] V. Krstić, T. Urošević, B. Pešovski, A review on adsorbents for treatment of water and Wastewaters containing copper ions, *Chemical Engineering Science*, 192 (2018) 273-287.
- [11] R.W. Smith, E.A. Jenne, Compilation, evaluation and prediction of triple-layer model constants for ions on Fe (III) and Mn (IV) hydrous oxides, *Environmental Science and Technology*, 25 (1991) 525-531.

- [12] L.P. Mazur, M.A.P. Cechinel, S.M.A. Guelli U. de Souza, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 223 (2018) 215–253.
- [13] D. Lončar, J. Paunković, V. Jovanović, V. Krstić, Environmental and social responsibility of companies across EU countries - panel data analysis, *Science of the Total Environment*, 657 (2019) 287–296.
- [14] L. Joseph, B.M. Jun, J.R.V. Flora, C. M. Park, Y. Yoon, Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review, *Chemosphere*, 229 (2019) 142-159.
- [15] USEPA, 2019. National Primary Drinking Water Regulations. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC
- [16] WHO, 2017 a. Guidelines for Drinking - Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. World Health Organization, Geneva
- [17] WHO, 2017 b. In: Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines. (UNICEF), United Nations Children's Fund
- [18] N. Oyar, O. Juddy, E.N.M. Murago, E. Gitonga, The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *Journal of food agriculture and environment*, 5 (2007) 119-121.
- [19] X. Zhang, S. Lin, X.Q. Lu, Z.L. Chen, Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 243-248.
- [20] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 1–53.
- [21] S. Ghosh (Nath), A. Debsarkar, A. Dutta, Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater - A critical review, *Environmental Technology & Innovation*, 13 (2019) 277–303.
- [22] A. Tubić, J. Agbaba, B. Dalmacija, I. Ivančev-Tumbas, M. Dalmacija, Removal of arsenic and natural organic matter from groundwater using ferric and alum salts: A case study of central Banat region (Serbia), *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45 (2010) 363-369.
- [23] A. Sakultantimetha, S. Bangkedphol, N. Lauhachinda, U. Homchan, A. Songsasen, Environmental fate and transportation of cadmium, lead and manganese in a river environment using the EPISUITE program, *Natural Science*, 43 (2009) 620-627.

-
- [24] S. Xiao, H. Ma, M. Shen, S. Wang, Q. Huang, X. Shi, Excellent copper (II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 381 (2011) 48-54.
- [25] D. Karabelli, S. Ünal, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, Preparation and characterization of alumina-supported iron nanoparticles and its application for the removal of aqueous Cu²⁺ ions, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 979-984.
- [26] M. Šćiban, T. Vulić, D. Kukić, J. Prodanović, M. Klašnja, Characterization of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 57 (31) (2015) 14590-14597.
- [27] D. Karabelli, Ç. Üzümlü, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, T.B. Scott, K.R. Hallam, I. Lieberwirth, Batch Removal of Aqueous Cu²⁺ Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 4758-4764.
- [28] Ç. Üzümlü, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, K.R. Hallam, T.B. Scott, I. Lieberwirth, Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 172-181.
- [29] N. Toakeno, Atlas of Ph-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan open File Report No. 419, National Institute of Advanced Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, (2005)
- [30] M. Valko, H. Morris, M.T. Cronin, Metals, Toxicity and Oxidative Stress, *Current Medicinal Chemistry*, 12 (2005) 1161-1208.
- [31] R.K. Zalups, J. Koropatnick, Temporal changes in metallothionein gene transcription in rat kidney and liver: Relationship to content of mercury and metallothionein protein, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 295(1) (2000) 74-82.
- [32] S.R. Chowdhury, E.K. Yanful, Kinetics of cadmium (II) uptake by mixed maghemite-magnetite nanoparticles, *Journal of Environmental Management*, 129 (2013) 642-651.
- [33] D.B. Singh, D.C. Rupainwar, G. Prasad, K.C. Jayaprakas, Studies on the Cd (II) removal from water by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 60 (1998) 29-40.
- [34] L. Shi, X. Zhang, Z. Chen, Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Water Research*, 45 (2011a) 886-892.

- [35] A.R. Rahmani, M.T. Samadi, R. Noroozi, Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Adsorption onto Synthetic Nano Size Zero Valent Iron (nZVI), *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 50 (2011) 80-83.
- [36] F. Fu, J. Ma, L. Xie, B. Tang, W. Han, S. Lin, Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron, *Journal of Environmental Management*, 128 (2013) 822-827.
- [37] V. Madhavi, A.V.B. Reddy, K.G. Reddy, G. Madhavi, A simple method for the determination of efficiency of stabilized FeO nanoparticles for detoxification of chromium (VI) in water, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(3) (2012) 1539-1545.
- [38] T. Liu, L. Zhao, D. Sun, X. Tan, Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (2010) 724-730.
- [39] W. Yin, Y. Li, J. Wu, G. Chen, G. Jiang, P. Li, J. Gu, H. Liang, C. Liu, Enhanced Cr (VI) removal from groundwater by Fe⁰-H₂O system with bio-amended iron corrosion, *Journal of Hazardous Materials*, 332 (2017) 42–50.
- [40] N. Efecan, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, I. Lieberwirth, Characterization of the uptake of aqueous Ni²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI), *Desalination*, 249 (2009) 1048-1054
- [41] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17 (2002) 517–568.
- [42] K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58 (2002) 201–235.
- [43] E. Mohora, S. Rončević, J. Agbaba, K. Zrnić, A. Tubić, B. Dalmacija, Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 512–519.
- [44] V. Viraraghavan, K.S. Subramanin, J.A. Aruldoss, Arsenic in drinking water – problems and solutions, *Water Science and Technology*, 40(2) (1999) 69-76.
- [45] S.K.R. Yadanaparthi, D. Graybill, R. von Wandruszka, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters-review, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 1–15.

- [46] H. Zhu, Y. Jia, X. Wu, H. Wang, Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1591-1596.
- [47] G. Lin, T. Hu, S. Wang, T. Xie, Selective removal behavior and mechanism of trace Hg (II) using modified corn husk leaves *Chemosphere*, 225 (2019) 65-72.
- [48] F. Liu, W. Xiong, X. Feng, L. Shi, D. Chen, Y. Zhang, A novel monolith ZnS-ZIF-8 adsorption material for ultraeffective Hg (II) capture from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 367 (2019) 381–389.

UDK: 624.01:691.54/.6(045)=163.41

NAUČNI RAD

Oblast: Hemija i Hemijska tehnologija

ISPITIVANJE EKOLOŠKI ZNAČAJNIH ELEMENATA U
GRAĐEVINSKIM MATERIJALIMA

TESTING OF ECOLOGICALLY IMPORTANT ELEMENTS IN
BUILDING MATERIALS

Sanela Vasiljević¹, Marija Milivojević¹, Zorica Sovrlić¹, Vojka Gardić¹,
Dragan Đorđević², Maja Stanković², Nenad Krstić²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

²Prirodno matematički fakultet u Nišu, Višegradska 33, 18000, Niš

E-mail: marija.milivojevic@irnbor.co.rs

Izvod

U ovom radu prikazana je hemijska karakterizacija građevinskog materijala koji je dobijen zamenom određene količine cementa sprasnim staklom od katodnih cevi televizora. Od tehnika za karakterizaciju odabrane su FTIC i XRD kao najpogodnije za analizu materijala. Sastav samih materijala kao i koncentracija ekološki važnih metala nakon izlaganja vodi određeni su ICP-OES tehnikom. Dobijeni rezultati diskutovani su i upoređeni sa MDK vrednostima u zemljištu.

Ključne reči: građevinski materijali, malter, karakterizacija, koncentracija, XRD, ICP-OES

Abstract

In this paper are presented the chemical characterization of a building material that is obtained by replacing a certain amount of cement with powdered glass from the cathode ray tubes of a television. FTIC and XRD were selected as the most suitable characterization techniques for material analysis. The composition of the materials themselves as well as the concentration of environmentally important metals after exposure to water are determined by the ICP-OES technique. The obtained results are discussed and compared with the soil MDK values.

Keywords: building materials, mortar, characterization, concentration, XRD, ICP-OES

1. UVOD

Građevinarstvo predstavlja široku inženjersku disciplinu planiranja, projektovanja, gradnje, održavanja, upravljanja i jedna je od najvažnijih grana industrije. Njeni izvori dosežu do samih početaka evolucije ljudskog društva, što je i razumljivo, pošto je građenje oduvek predstavljalo jednu od najznačajnijih ljudskih aktivnosti. Može se reći i da je civilizacijski napredak otpočeo izgradnjom infrastrukture, građevina za kontrolu vodotokova, objekata za život [1].

Dok su u najranijim istorijskim periodima korišćeni jedino prirodni materijali – drvo, kamen, glina, po pravilu uz veoma skroman stepen obrade, vreme-

nom su počeli da se primenjuju i materijali koje danas nazivamo veštačkim – opeka, malter, beton i dr. [2]

Malteri su veštački, kameni materijali koji se dobijaju kao rezultat očvršćavanja tzv. malterskih smeša, odnosno homogenizovanih mešavina sitnog agregata i vezivnih supstanci.

U građevinarstvu malteri se primenjuju:

- za zidanje svih vrsta zidova od kamena, građevinske keramike i različitih elemenata od lakih i običnih betona;
- za malterisanje zidova (u jednom ili više slojeva);
- kao vezivno sredstvo kod oblaganja zidova različitim vrstama ploča i pločica;
- za zaštitu osnovnog - nosećeg materijala ili elemenata konstrukcije od različitih uticaja (protivpožarna, hidroizolaciona, antikoroziorna zaštita itd.). [3]

U novije vreme malteri se primenjuju i kod spajanja elemenata od kojih se izvode montažne betonske konstrukcije, a takođe i kao materijali za izvođenje različitih vrsta injektiranja (za injektiranje šupljina i pukotina u stenskoj masi, tlu, betonskim konstrukcijama i sl.).

Za izradu malterskih smeša koriste se sledeće komponente:

1. vezivo,
2. agregat,
3. voda,
4. dodaci malterima

Vezivo predstavlja najvažniju komponentu malterskih smeša. Svojstva, očvršćavanje i primena maltera zavise od vrste primenjenog veziva. Malteri se mogu praviti sa jednim vezivom (prosta veziva) ili sa više veziva i tada se nazivaju složenim vezivima. [4]

Veziva koja se koriste u malterima mogu biti neorganskog i organskog porekla. Od neorganskih veziva koriste se:

1. cementi,
2. građevinski kreč (hidratisani kreč i krečno testo),
3. hidraulična veziva za zidanje i malterisanje,
4. građevinski gips (malterski gips i štuk gips).

Od veziva organskog porekla koriste se:

1. polimerni lateksi,
2. praškaste emulzije,
3. polimeri rastvorljivi u vodi,
4. tečne smole (epoksidne smole),
5. monomeri,
6. katran i bitumen. [5]

Agregati za izradu maltera takođe mogu biti organskog i neorganskog porekla: prirodni ili drobljeni pesak, pucolanska zemlja, leteći pepeo, strugotina od drveta, itd. U sastav maltera ulazi samo sitan agregat i to sa zrnima krupnoće do 4 mm, pošto se malteri primenjuju u vidu tankih slojeva čije debljine obično ne prelaze veličinu od 3 cm. Agregati se malterskim mešavinama dodaju u svojstvu punioca i predstavljaju inertan materijal.

Dodaci ne predstavljaju osnovnu komponentu maltera i dodaju se u cilju poboljšavanja osobina samog maltera. Oni se malterima dodaju u manjim količinama, uglavnom manje od 5% od mase dodatog cementa.

Voda za pravljenje maltera ne sme da sadrži supstance (rastvorene ili suspendovane) koje će negativno uticati na hemijske reakcije na relaciji vezivo-voda. Propisano je da se za izradu maltera mogu upotrebljavati samo vode kod kojih pH ima vrednost najmanje 4,5.

Ukoliko se za izradu maltera koriste mineralna neorganska veziva, voda predstavlja osnovnu strukturnu komponentu i tada ima dvostruku namenu:

1. tehnološku, jer omogućava povezivanje praškastih i zrnastih materijala i dobijanje malterskih mešavina određene gustine; i
2. hemijsku, jer omogućava odvijanje procesa hidratacije, vezivanja i očvršćavanja maltera u slučaju kada se kao vezivo koristi građevinski gips ili hidraulična veziva.

EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo rada sastojao se iz sledećih faza:

1. Hemijske analize uzoraka (frakcione analize):
 - rastvaranje hladnom HCl,
 - rastvaranje smešom hlorovodonične i fluorovodonične kiseline.
2. Pripreme uzoraka za ICP-OES analizu i analize pripremljenih uzoraka ICP spektrometrom.
3. Obrade dobijenih rezultata.

Priprema analiziranih uzoraka

U cilju ispitivanja uticaja zamene dela portland cementa (PC) recikliranim katodnim staklom (CRT) na svojstva svežeg i očvrslog maltera napravljeno je osam malterskih mešavina (Tabela 1). Razmera mešanja cementa (mc) i standardnog peska (mp) bila je konstantna i iznosila je $mc:mp=1:3$. Etalon serija (M_1) pripremljena je samo sa čistim PC, dok je kod pet malterskih serija vršena zamena dela cementa CRT staklom u sledećim procentima: 5% (uzorak označen sa M_2), 10% (M_3), 15% (M_4), 20% (M_5) i 35% (M_6). Takođe, napravljene su i dve malterske serije sa dodatkom CRT stakla na celokupnu količinu cementa –

malter sa 5% dodatka (uzorak M₇), odnosno malter sa 10% dodatka CRT-a (uzorak sa oznakom M₈). Zamena i dodatak katodnog stakla vršena je po masi.

Tabela 1. Sastav eksperimentalnih malterskih mešavina sa različitim učešćem CRT-a

Sastav	Oznaka maltera							
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈
Masa cementa [g]	450	427,5	405,0	382,5	360,0	292,5	450	450
Masa stakla [g]	-	22,5	45,0	67,5	90,0	157,5	22,5	45,0
Masa agregata [g]	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Masa vode [g]	225	225	225	225	225	225	225	225

Cement i usitnjeno CRT staklo su, pre izrade svake serije, sjedinjeni u posudi sa poklopcem pomoću (modifikovane) bušilice na čijem kraju je stavljen nastavak sa propelerom. Mešanje je vršeno u trajanju od 5 minuta kako bi se postigla homogenost smeše cementa i CRT stakla. Za izradu maltera korišćen je laboratorijski mikser Hobart. Nakon ugradnje maltera u kalupe, uzorci su negovani u vodenom kupatilu (temperatura 22°C i relativna vlažnost vazduha 95%) u trajanju od 24 h, a potom su oslobođeni uzorci držani u vodi u laboratorijskim uslovima do trenutka ispitivanja.

Frakciona analiza

Pripremljeni uzorci maltera rastvarani su 6M hlorovodoničnom kiselinom u cilju određivanja sadržaja karbonatne frakcije. Nerastvorni ostatak, koji je zaostao nakon tretiranja hlorovodoničnom kiselinom, rastvaran je smešom HF (22M) i HCl (12M) u zapreminskom odnosu 3:1 (v/v). Rastvaranje uzoraka smešom HCl/HF koristi se za uklanjanje preostalih silikata. [6]

Karakteristike ICP spektrometra serije iCAP 6000

Optički system:

- rešalna rešetka; sferna ogledala za odličnu optičku rezoluciju,
- sistem je konstantno u atmosferi argona ili azota,
- opseg talasne dužine od 166,250 nm (što omogućava određivanje Al na 167,120 nm što je i njegova najosetljivija linija) do 847,000 nm (što omogućava određivanje K na 766,490 nm i na 818,326 nm).

Detektor:

- CID detektor sa obezbeđenim hlađenjem kamere na -45°C.

Posmatranje plazme:

- aksijalno za primene koje zahtevaju niže LOD-ove ili radijalno u cilju minimiziranja efekta matriksa.

Izvor plazme:

- induktivno kuplovana plazma obezbeđena upotrebom RF generatora sa iskorišćenjem snage >78%, frekvencije 27,12 MHz.

Unošenje uzorka:

- stakleni koncentrični nebulajzer kao standardna oprema; opciono: ultrasonični HF otporan; sa V-urezom,
- staklena komora za raspršivanje kao standardna oprema; opciono: staklena sa pregradama; HF otporna.

Pumpa:

- brzina pumpe u opsegu od 0-125 rpm. Stand by mode sprečava oštećenje pumpe kada se plazma ugasi.

Plazmeni plamenik:

- kvarcne cevi različitog prečnika; HF otporne.

Kontrola gasa za raspršivanje:

- protok gasa za raspršivanje reguliše se ručno u intervalu od 0 do 0,4 MPa.

Operativni sistem:

- Microsoft Windows™ 2000 ili XP.

Softver:

- iTEVA operativni softver za seriju iCAP 6000 omogućuje kontrolu svih funkcija instrumenta.

Operativni uslovi za instrument iCAP 6000 ICP-OES

- Snaga RF generatora – 1150 W
- Brzina pumpe za analizu – 50 rpm
- Brzina pumpe za ispiranje – 100 rpm
- Protok gasa za raspršivanje – 0,7 L/min
- Protok gasa za hlađenje – 12 L/min
- Protok pomoćnog gasa – 0,5 L/min
- Pravac posmatranja plazme – aksijalni
- Vreme ispiranja – 30 s.

REZULTATI

Frakciona analiza

Rezultati frakcione analize ispitivanih uzoraka malterskih mešavina prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Frakciona analiza (% \pm 2%) ispitivanih uzoraka maltera

	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈
Hladna HCl	35,0	31,5	40,0	30,5	27,0	25,5	28,0	31,5
Smeša HF/HCl	65,0	68,5	60,0	69,5	73,0	74,5	72,0	68,5

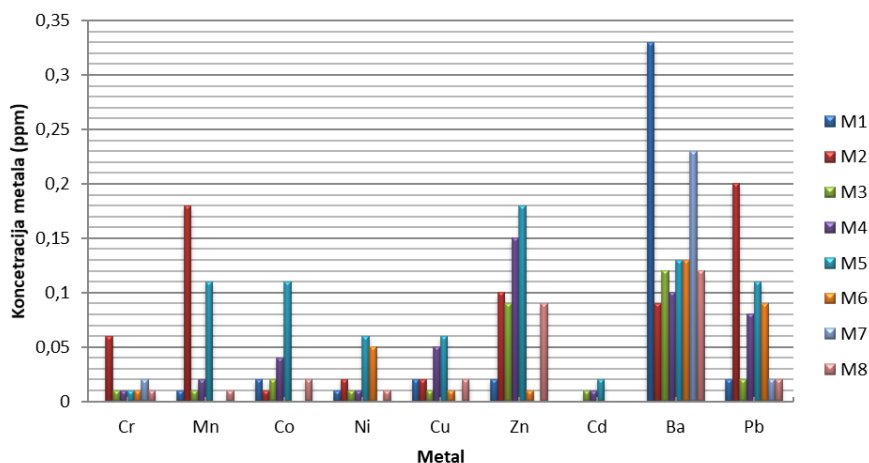
Oksidna/karbonatna frakcija (odnosno frakcija rastvorna u HCl) u uzorcima kreće se u vrednosti od 25,5% do 40,0%, dok silikatne frakcije (frakcija rastvorna u smeši HF/HCl) ima od 60,0% do 73,0%. Takođe, rezultati rastvaranja pokazuju da se svi uzorci u potpunosti rastvaraju nakon tretiranja smešom HF/HCl, odnosno da posle tretmana uzoraka kiselinama nema čvrstog ostatka.

U Tabeli 3 prikazani su rezultati sadržaja nekih od 3d prelaznih elemenata, odnosno metala: Cr, Mn, Co, Ni i Cu, kao i nekih ekološki značajnih metala Zn, Cd, Ba i Pb (s obzirom na njihovu toksičnost). Kako bi se pratile i uporedile izmerene koncentracije u uzorcima pripremljenih malterskih mešavina, u istoj tabeli date su i maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) određivanih metala u zemljištu propisanih od strane američke Agencije za zaštitu životne sredine [7].

Tabela 3. Sadržaj metala (ppm \pm 5%) u analiziranim uzorcima i njihove MDK vrednosti

M Uzorci	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	MDK
Metali									
Cr	n.d.	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	100
Mn	0,01	0,18	0,01	0,02	0,11	n.d.	n.d.	0,01	1500
Co	0,02	0,01	0,02	0,04	0,11	n.d.	n.d.	0,02	9
Ni	0,01	0,02	0,01	0,01	0,06	0,05	n.d.	0,01	50
Cu	0,02	0,02	0,01	0,05	0,06	0,01	n.d.	0,02	100
Zn	0,02	0,10	0,09	0,15	0,18	0,01	n.d.	0,09	300
Cd	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	3
Ba	0,33	0,09	0,12	0,10	0,13	0,13	0,23	0,12	160
Pb	0,02	0,20	0,02	0,08	0,11	0,09	0,02	0,02	100

n.d. – nije detektovan



Sl. 1. Grafički prikaz sadržaja metala u ispitivanim uzorcima

Na slici 1 dat je grafički prikaz sadržaja metala u ispitivanim uzorcima. Kao što se može videti sa slike, u svim uzorcima najviše je prisutan Ba, pri čemu se u najvećoj koncentraciji nalazi u uzorku M₁. Koncentracija Cd u svih osam uzoraka maltera skoro je jednaka nuli, što znači da ovog elementa praktično nema u analiziranim uzorcima. Ipak, najviše je zastupljen u uzorku maltera M₅. Pored Ba, u uzorcima se, u visokim koncentracijama, nalaze i Zn i Pb. Najveći sadržaj Zn uočava se u uzorku M₅, u nešto manjim koncentracijama javlja se u uzorcima M₈, M₄, M₃ i M₂, dok je najmanje zastupljen u uzorcima M₁ i M₆. Za razliku od Zn, Pb se u najvećoj koncentraciji javlja u malteru M₂, nešto manje koncentracije nalazi se u uzorcima M₆, M₅ i M₄, dok je u preostala četiri uzorka koncentracija ovog metala ujednačena. Uzorak M₅ sadrži najveće koncentracije Cu, Ni i Co. Veća koncentracija uočava se u uzorku M₄ za Cu i Co, odnosno u uzorku M₆ za Ni, dok su u ostalim uzorcima koncentracije ovih metala približno jednake. Najveći sadržaj Mn ima uzorak M₂. Veći sadržaj Mn ima i uzorak M₅, dok je u preostalim uzorcima njegova koncentracija približno ista, izuzev uzoraka M₆ i M₇ u kojima se zapaža odsustvo Mn. U uzorku M₅ ima i najviše Cr. Najmanji sadržaj Cr uočava se u uzorku M₁, dok je u uostalim uzorcima koncentracija Cr ujednačena.

Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je daje sadržaj ispitivanih metala ispod granice MDK.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih ICP-OES analizom, može se zaključiti sledeće:

- Rezultati frakcione analize pokazali su da su svi analizirani uzorci potpuno rastvorljivi u hladnoj hlorovodoničnoj kiselini, odnosno smeši fluorovodonične i hlorovodonične kiseline, tj. ispitivani uzorci sadrže samo oksidne/karbonatne i silikatne minerale.
Sadržaj oksidne/karbonatne frakcije u uzorcima kreće se u vrednosti od 25,5% do 40,0%, dok je sadržaj silikatne frakcije od 60,0% do 73,0%.
- Rezultati ICP-OES analize pokazali su prisustvo nekih od 3d prelaznih metala: Cr, Mn, Co, Ni i Cu, kao i nekih ekološki značajnih metala: Zn, Cd, Ba i Pb. Sadržaj ovih metala upoređen je sa njihovim MDK vrednostima u zemljištu. S obzirom da je njihov sadržaj ispod granice MDK, upotreba malterskih mešavina pripremljenih sa recikliranim katodnim staklom je u skladu sa ekološkim zahtevima.

LITERATURA

- [1] <https://www.industrija.rs/vesti/clanak/gradjevinski-materijali-i-zanimljivosti>
- [2] http://www.grf.bg.ac.rs/p/learning/1__predavanje_1456766613866.pdf
- [3] Muravljev M., Građevinski materijali, Građevinski fakultet, Beograd, 1995.
- [4] <https://spravljanjebetona.com/tag/vezivo/>
- [5] <https://nadgradnja.wordpress.com/2012/03/16/malteri/>
- [6] Middendorf B., Hughes J. J., Callebaut K., Baronio G., Papayianni I., Investigative methods for the characterization of historic mortars – Part 2: Chemical characterisation, *Materials and Structures* 38 771-780, 2005.
- [7] <https://www.epa.gov/>

UDK: 656.054:519.688(045)=163.41

NAUČNI RAD

Oblast: Informacione tehnologije i softversko inženjerstvo

**ADAPTIVNI ALGORITAM ZA ČETVOROKRAKU SVETLOSNO
SIGNALISANU DVOFAZNU RASKRSNICU**

**ADAPTIVE ALGORITHM FOR THE FOUR-STANDARD LIGHT
SIGNALLED TWO-PHASE SPACE**

Milan Radivojević¹, Marko Tanasković², Zoran Stević³

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija,
E-mail: milan.radivojevic@irmbor.co.rs

²Univerzitet Singidunum Beograd, Danijelova 32, 11000 Beograd, Srbija,
E-mail: mtanaskovic@singidunum.ac.rs

³Univerzitet u Beogradu, TF Bor, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Srbija,
E-mail: zstevic@live.com

Izvod

Drumski saobraćaj u mnogim urbanim sredinama uglavnom je regulisan upotrebom semafora, što često, ako nije efikasno konfigurisano, može dovesti do nepotrebnog dugog čekanja vozila i povećanja ukupnih vremenskih gubitaka pri njihovom prolasku kroz raskrsnicu. Neefikasna konfiguracija je još uvek prisutna, naročito u onim sredinama gde se rad većine semafora zasniva na fiksnom režimu rada. U ovom radu je, u cilju poboljšanja rada semafora i smanjenja ukupnih vremenskih gubitaka vozila, predloženo softversko rešenje za rad semaforiskog sistema koji omogućava adaptivni režim rada na četvorokrakoj semaforizovanoj raskrsnici sa dve faze u ciklusu. Pri takvom režimu rada dužine trajanja ciklusa, zelenog svetla i faza prilagođavaju se uslovima odvijanja saobraćaja na raskrsnici.

Ključne reči: ciklus, signalni plan, faza, semaforiski sistem, kontroleri, vozila, pešaci

Abstract

Road traffic in many urban areas is generally governed by traffic lights, which often, if not effectively configured. This can lead to unnecessarily long vehicle waiting times and increase overall time losses as well as they cross the intersection. Inefficient configuration is still present, especially in environments where most traffic lights are based on a fixed mode. In this paper, in order to improve the traffic lights and to reduce the total time losses of the vehicles, a software solution for the operation of the traffic light system is proposed, which enables an adaptive mode of operation at a four-point traffic light with two phases in the cycle. The length of the cycle, the green light and the phases with this mode of operation are adjusted to the traffic conditions at the intersection.

Keywords: cycle, signal plan, phase, traffic light, controllers, vehicles, pedestrians

1. UVOD

Sa stanovišta uslova odvijanja saobraćaja, raskrsnice predstavljaju kritična mesta na mreži drumskih saobraćajnica. U mnogim gradskim sredinama, kontinuirani razvoj infrastrukture prati i pojava problema koji su povezani sa transportnim sistemima kao što su buka, zagađenje životne sredine, ili pojava gužve u saobraćaju, a koji su najčešće prisutni na raskrsnicama i koji pogađaju veliki broj ljudi [1]. Imajući u vidu ove činjenice, neophodno je, da se na ovim segmentima, na adekvatan način realizuje regulisanje saobraćaja kako bi se obezbedilo racionalno korišćenje svih mogućnosti i elemenata raskrsnice i kako bi se saobraćaj na njoj odvijao racionalno, bezbedno i efikasno [2]. Regulisanje saobraćaja na raskrsnicama ostvaruje se odgovarajućim propisima, horizontalnom i vertikalnom signalizacijom, dinamičkom svetlosnom signalizacijom i delovanjem organa za regulisanje i kontrolu saobraćaja. Eusebio, Francisco, Ricardo, Jesús, and José [3], navode da postojeće i nove tehnologije, a posebno tehnologije praćenja saobraćaja pružaju nove alate za delimično rešavanje navedenih problema i mogu u znatnoj meri pomoći u regulisanju saobraćaja korisćenjem svetlosne signalizacije, odnosno semaforiskih sistema na površinskim raskrsnicama.

Dinamičku svetlosnu signalizaciju čine semafori, odnosno uređaji za davanje svetlosnih signala koji se, između ostalog, koriste za regulisanje kretanja vozila, pešaka i biciklista u oblasti površinskih raskrsnica. Kretanje vozila reguliše se semaforima sa tri boje svetla čija se promena obavlja redom: zelena → žuta → crvena → žuta istovremeno sa crvenom → zelena. Za vreme trajanja zelenog svetla opslužuje se odgovarajuća kombinacija, odnosno grupa saobraćajnih tokova, najčešće beskonfliktnih, ili sa tipom konflikta koji je upravljački prihvatljiv. Konfliktna kretanja se opslužuju u različitim fazama, odnosno vremenski razdvojenim intervalima.

Način rada svetlosnih signala formuliše se u obliku signalnog plana i plana tempiranja signala. Signalni plan predstavlja jednoznačan plan opsluživanja svih tokova, gde su oni grupisani u okviru faza. Redosled i trajanje pojedinih intervala "zelenog svetla" pridruženih fazama predstavljaju izlazne rezultate proračuna rada signala. Vreme koje protekne između dva uzastopna početka iste faze, ili vreme od početka paljenja jedne kombinacije signalnih pojmova do ponovnog paljenja iste kombinacije, predstavlja ciklus semaforizovane raskrsnice. U toku jednog ciklusa realizuju se sve faze koje obuhvata taj ciklus. Osnovni problem koji je potrebno rešiti, kada se radi o izolovanim svetlosno signalisanim raskrsnicama, je proračun i optimizacija signalnog plana što podrazumeva: *a.* određivanje broja faza, *b.* određivanje vremena trajanja ciklusa, *c.* raspodelu, odnosno određivanje delova raspoloživog zelenog vremena svakoj fazi i *d.* odstupanja do kojih može doći usled prolaza vozila sa pravom prioriteta, zbog prisustva vozila u zonama dileme ili nekih drugih situacija.

Danas su u okviru saobraćajne mreže prisutna dva načina rada semaforских uređaja: rad sa stalnom, fiksnom dužinom trajanja ciklusa i rad semaforских uređaja kod kojih se dužina ciklusa prilagođava uslovima odvijanja saobraćaja na raskrsnici – adaptivni sistemi rada. Sa aspekta vremenskog planiranja sistemi sa fiksnim režimom rada najčešće se realizuju kao statički, kod kojih je dužina trajanja ciklusa stalna tokom celog dana i kao dinamički kod kojih se uzima u obzir nestacionarnost u odvijanju saobraćaja tokom dana. Kod dinamičkih sistema dan je podeljen na određen broj vremenskih intervala pri čemu se pretpostavlja da su za svaki vremenski interval pojedinačno, saobraćajni tokovi konstantni [3].

Adaptivni sistemi baziraju se na novim tehnologijama praćenja saobraćaja koje omogućavaju dostupnost preciznim podacima o saobraćajnim tokovima u realnom vremenu i adaptivno upravljanje semaforским sistemima, odnosno prilagođavanje signalnog plana u realnom vremenu promenama saobraćajnih tokova. Ovo je bio osnovni motiv da se u ovom radu predloži jedan od mogućih algoritama adaptivnog sistema za upravljanje saobraćajem na semaforizovanoj četvorokrakoj raskrsnici sa dve faze. Predloženi algoritam je kompletan, jasan i dovoljno razumljiv za sve učesnike u projektovanju, izgradnji i eksploataciji adaptivnih sistema koji bi se koristili na ovakvim i sličnim raskrsnicama. Programsko rešenje, urađeno na osnovu predloženog algoritma, može se instalirati na PC računaru, koji je deo adaptivnog sistema, što omogućava jednostavnije korišćenje sistema i iziskuje znatno manje troškove njegove implementacije i održavanja.

Rad sadrži pet odeljaka. U prvom odeljku dat je pregled srodnih radova koji obrađuju problematiku semaforizovanih raskrsnica sa posebnim osvrtom na Webster-ov model upravljanja radom izolovane raskrsnice na kojoj se regulisanje saobraćaja vrši svetlosnom signalizacijom. Ukazano je na veliki broj istraživanja koja su realizovana u oblastima optimizacije trajanja signalnih planova u realnom vremenu, upotrebi detektora i korišćenju bežične senzorske mreže. Njihov osnovni zadatak bio je otkrivanje novih i poboljšanje postojećih metoda regulisanja saobraćaja na površinskim raskrsnicama koje će omogućiti smanjenje vremenskih gubitaka, povećanje efikasnosti rada, reagovanje na incidentne situacije na raskrsnici, smanjenja troškova ažuriranja signalnih planova i održavanje visokog stepena bezbednosti saobraćaja. U drugom odeljku prikazane su osnovne komponente adaptivnih sistema za upravljanje saobraćajem, ukazano je na određene nedostatke odgovarajućih algoritama i dat je model adaptivnih sistema upravljanja saobraćajem na semaforizovanoj izolovanoj raskrsnici. Sadržaj predložene metodologije za adaptivno upravljanje saobraćajem na četvorokrakoj svetlosno signalisanoj raskrsnici sa dve faze i kompletan opis i osnovni elementi predloženog algoritma adaptivnog sistema za regulisanje saobraćaja na ovoj raskrsnici, dati su u trećem, odnosno četvrtom odeljku ovog rada. Rezultati simulacije

funkcionisanja predloženog adaptivnog sistema, u obliku dijagrama i tabelarnog prikaza, predstavljeni su u petom odeljku.

1. Pregled srodnih radova koji obrađuju problematiku semaforizovanih raskrsnica

Problem upravljanja radom izolovane površinske raskrsnice bio je i još uvek je jedan od najznačajnijih problema u oblasti saobraćajnog inženjerstva. Njegova složena struktura i važnost su predmet mnogobrojnih istraživanja u kojima istraživači svojim pristupima doprinose rešenju i poboljšanju već postojećih rešenja upravljanja radom površinskih raskrsnica. Procena efekata rada semaforizovane raskrsnice kao složenog sistema najčešće se vrši na osnovu kriterijuma (objektivna funkcija [4,5]), koji obuhvataju vremenske gubitke vozila, ukupan broj zaustavljanja, ili dužinu reda čekanja.

Jedan od prvih modela upravljanja radom izolovane površinske raskrsnice, na kojoj se regulisanje saobraćaja realizuje svetlosnom signalizacijom, dat je u referenci [6]. Prema ovom modelu (Webster-ova metoda, ili model) vrednost trajanja ciklusa izračunava se po formuli:

$$C = (1.5L + 5)/(1 - Y) \quad (1)$$

gde veličina L - predstavlja ukupno izgubljeno, odnosno neiskorišćeno vreme na raskrsnici tokom ciklusa i određuje se na osnovu relacije:

$$L = nd + \sum_{i=1}^n t_i \quad (2)$$

gde su n - broj faza signalnog plana, d - prosečni gubici vremena po vozilu tokom „zelene faze“ i t_i - zaštitno vreme (ili svecrveno vreme) između faze „i“ i naredne faze. Veličina Y - predstavlja koeficijent iskorišćenja kapaciteta raskrsnice i određuje se po relaciji:

$$Y = \sum_{i=1}^n Y_i \quad (3)$$

pri čemu je $Y_i = \max_i\{y_i(i)\} = \max_i\{Q_i / S_i\}$ i $y_i = Q_i / S_i$ - koeficijent iskorišćenja i -te saobraćajne trake, Q_i - intenzitet saobraćajnog toka i S_i - zasićeni tok i -te saobraćajne trake. Dužina trajanja dela i -te faze („zeleno vreme“) može se izračunati po relaciji:

$$g_i = Y_i(C - L)/Y \quad (4)$$

Veličine C , L i g_i - izražavaju se u sekundama.

Pretorius i Troutbeck [7] ističu da su modeli koji su kasnije razvijeni [8,9] u cilju poboljšanja Webster-ovog modela, imali dva nedostatka i to:

- modeli su primenljivi samo na raskrsnicama u uslovima nezasićenih saobraćajnih tokova u kojima su zahtevi manji od kapaciteta raskrsnice i gde su dužine redova vozila uravnotežene i

- modeli su razvijeni za izolovane raskrsnice, pri čemu se pretpostavlja da je pristizanje vozila slučajno (ne i za slučajeve sa niskim, ili visokim nivoima fluktuacija u pristizanju vozila).

Tokom prethodne decenije, takođe su realizovana odgovarajuća istraživanja [9, 10] sa ciljem da se, pored poboljšanja Webster-og modela, odredi optimalna dužina trajanja zelenog svetla tokom ciklusa. Rezultati istraživanja i rezultati merenja koja su izvršena u više mesta, pokazali su da zasićeni tok tokom trajanja zelenog svetla nije konstantan. Naime, nakon pojave zelenog signalnog pojma, zasićeni tok raste tokom nekoliko sekundi, a potom ostaje konstantan 56-60 sekundi, a zatim dolazi do opadanja koje traje sve do isteka vremena zelenog svetla. Na osnovu ovih rezultata predloženo je da maksimalna dužina trajanja zelenog svetla u okviru jednog ciklusa ne bude veća od 45 sekundi, a kao donja granica 20 sekundi. Izvan ovog intervala realne vrednosti vremenskih gubitaka, kapaciteta raskrsnice i stepena zasićenja znatno odstupaju od odgovarajućih vrednosti koje bi se dobile pod pretpostavkom da je zasićeni tok konstantan tokom ukupnog vremena trajanja zelenog svetla u okviru ciklusa. Takođe je, u istom periodu, veliki broj istraživanja bio posvećen optimizaciji signalnih planova i poboljšanju rada sistema sa fiksnim režimom rada. U njima su se najčešće koristile tehnike kao što su tehnika čekanja, dinamičko programiranje [11], i druge. Radovi Van Leeuwen (2006), Roupail, Park, i Sacks (2000), Sánchez, Galán, i Rubio (2008), Dong, Liu, i Qiu (2005), Sánchez, Galán, i Rubio (2004) mogu se smatrati reprezentativnim primerima primena navednih tehnika [3].

Upotreba računarskih sistema i informatičke tehnologije, danas se sve više koriste u oblasti saobraćajnog inženjerstva. Njihov osnovni zadatak je povećanje efikasnosti, reagovanje na incidentne situacije na raskrsnici, smanjenje troškova ažuriranja signalnih planova i održavanje visokog stepena bezbednosti saobraćaja. Razvoj računara, ubrzan razvoj novih tehnologija i razvoj različitih tipova senzora za detekciju uslova i podataka o vrednostima parametara o saobraćaju omogućili su kreiranje adaptivnih, kompleksnih sistema namenjenih upravljanju radom svetlosnih signala na izolovanim i svetlosno signalisanim raskrsnicama u liniji. Princip adaptivnog upravljanja saobraćajem prvi put se pojavio početkom sedamdesetih godina prošlog veka [12], a nekoliko godina kasnije i upotreba računarskih sistema [13], za izračunavanje ciklusa i raspodelu zelenog svetla izolovane semaforizovane raskrsnice.

U velikom broju radova koji sadrže rezultate istraživanja u oblasti regulisanja saobraćaja na semaforizovanim raskrsnicama [14-16], data su moguća rešenja za adaptivnu kontrolu saobraćaja i optimizaciju trajanja signalnih pojmova u realnom vremenu koja se baziraju na podacima dobijenih sa detektora instalisanih na raskrsnicama i upotrebi agenata, posebnih softverskih rešenja koji se, između ostalog, koriste za međusobnu razmenu informacija i

akiviranje odgovarajućih signalnih pojmova. Detektori, takođe identifikuju vozila koja se nalaze u zoni dileme [17,18], kao i vozila sa pravom prioriteta [19,20], utiču na promenu trajanja signalnih pojmova i time omogućuju njihov bezbedan prolaz kroz raskrnicu.

Veći broj autora [21-26] obradili su kontrolu rada semafora u realnom vremenu, upotrebom bežične senzorske mreže. To ukazuje da danas u svetu postoji veliko interesovanje za njihovo korišćenje u oblasti kontrole i upravljanja svetlosnim signalima pre svega zbog njihove jednostavnije instalacije, nižih cena u odnosu na druga rešenja i značajno manjih troškova njihovog održavanja.

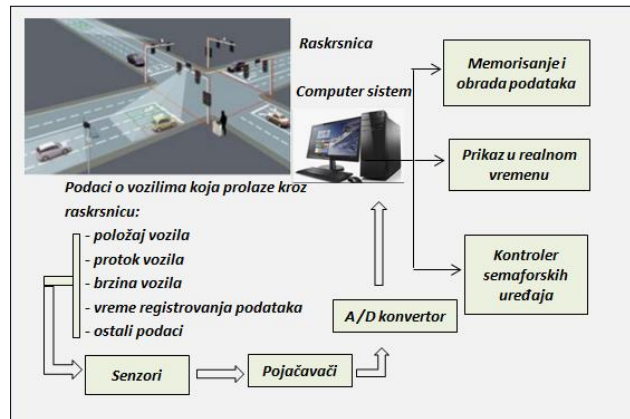
2. Razvoj i osnovne karakteristike adaptivnih sistema upravljanja saobraćajem

Upotreba računarskih sistema i informatičke tehnologije, kao i različitih izuzetno sofisticiranih adaptivnih sistema za upravljanje saobraćajem sve više se koriste u oblasti saobraćajnog inženjerstva. Danas postoji veliki broj adaptivnih sistema širom sveta koji su instalisani na različitim lokacijama, koriste različitu opremu, rade u različitim uslovima i ostvaruju različite rezultate. Zajedničko za većinu sistema je nedostatak informacija o suštinskim detaljima načina rada, korišćenim algoritmima i ostalim elementima upravljačke logike. Realizovan je veliki broj istraživanja i razvijeno je više metoda za adaptivno upravljanje saobraćajem. Jedna od metoda za adaptivno upravljanje saobraćajem, koja se u osnovi zasniva na upotrebi PC računara i koja se odnosi na četvorokraku semaforizovanu raskrnicu sa dve faze u okviru ciklusa, opisana je u ovom radu. Predloženi algoritam i odgovarajuće programsko rešenje obezbeđuju dovoljno elemenata za kompletan i detaljan uvid u način rada sistema za upravljanje saobraćajem na ovakvim raskrnicama.

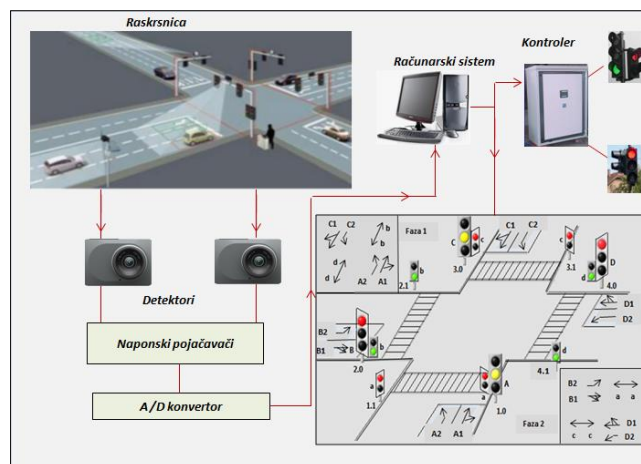
Adaptivni sistemi upravljanja saobraćajem su veoma kompleksni sistemi čija je funkcija upravljanje radom svetlosnih signala na svetlosno signalisanim raskrnicama. Sastoje se iz dva modula: hardverskog i softverskog kao i dodatne opreme koja se koristi za međusobno povezivanje hardverskih komponenata. U opštem slučaju, kada se radi o adaptivnom sistemu koji je implementiran na izolovanoj raskrnici, njegove osnovne komponente su detektori podataka o vrednostima parametara saobraćaja, odgovarajući računarski sistem, kontroler izvora svetlosnih signala i semaforski uređaji. Šematski prikaz hardverske i funkcionalne strukture takvog sistema prikazani su na slici 1, odnosno slici 2. Model adaptivnog sistema upravljanja saobraćajem na izolovanoj semaforizovanoj raskrnici prikazan je na slici 3.



Sl. 1. Šematski prikaz hardverske strukture adaptivnog sistema upravljanja saobraćajem



Sl. 2. Šematski prikaz funkcionalne strukture adaptivnog sistema upravljanja saobraćajem na semaforizovanoj raskrsnici



Sl. 3. Model adaptivnog sistema upravljanja saobraćajem na semaforizovanoj izolovanoj raskrsnici

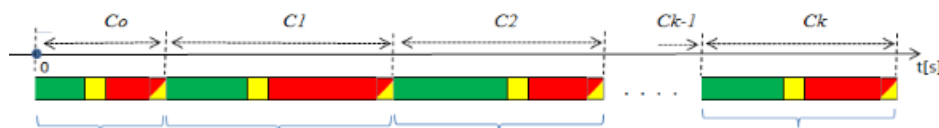
3. Predložena metodologija

Ubrzan razvoj novih tehnologija i razvoj različitih tipova senzora za detekciju uslova i podataka o vrednostima parametara o saobraćaju omogućili su, kao što je već istaknuto, kreiranje adaptivnih sistema namenjenih upravljanju radom svetlosnih signala na izolovanim i svetlosno signalisanim raskrsnicama u liniji. Metoda za adaptivno upravljanje saobraćajem na četvorokrakoj svetlosno signalisanoj raskrsnici sa dve faze u okviru ciklusa (slika 4), koja je predstavljena u ovom radu, bazira se na Webster-om obrascu (1) za određivanje optimalne vrednosti dužine ciklusa semaforizovane raskrsnice. Formula za izračunavanje dužine ciklusa, pored toga što se odnosi na slučajeve nezasićenih saobraćajnih tokova, podrazumeva da su saobraćajni tokovi Q_1, Q_2, \dots, Q_n konstantni u posmatranom vremenskom periodu i da je vrednost ukupnih prosečnih vremenskih gubitaka optimalna. Tokom vremena može doći do promena intenziteta saobraćajnih tokova, vremenskih gubitaka i drugo, što dovodi do pojave zasićenosti, nemogućnosti opsluživanja svih vozila u toku određene faze, formiranja redova čekanja i do značajnog povećanja vremenskih gubitaka. Međutim, ukoliko se obezbedi da se paralelno sa ovim promenama menja vrednost dužine trajanja ciklusa, onda je moguće da se ovakve pojave u znatnoj meri spreče i da se saobraćaj odvija u uslovima nezasićenih tokova. Da bi se obezbedila promena dužine trajanja ciklusa u skladu sa promenama saobraćajnih tokova i mogućnost primene Webster-ovog obrasca, potrebno je odrediti intenzitete saobraćajnih tokova na pristupnim trakama (koji su vremenski promenljivi), zatim odrediti njihove prosečne vrednosti tokom aktuelnog ciklusa i, primenom obrasca (1), izračunati dužinu trajanja ciklusa. Predstavljena metoda u radu, obezbeđuje realizaciju procesa određivanja (generisanja) signalnog plana, odnosno izračunavanje dužine trajanja ciklusa i zelenog svetla za svaku fazu. Proces se odvija jednom u toku svakog ciklusa i uspostavlja plan za naredni ciklus baziran, kao što je navedeno, na izmerenim vrednostima intenziteta saobraćajnih tokova na pristupnim trakama raskrsnice, izračunatim prosečnim vrednostima intenziteta saobraćajnih tokova i prosečnim vremenskim gubicima po vozilu u prethodnom ciklusu (slika 4), odnosno:

$$C_0, C_1 = (1.5L_0 + 5) / (1 - Y_0), C_2 = (1.5L_1 + 5) / (1 - Y_1) \dots C_k = (1.5L_{k-1} + 5) / (1 - Y_{k-1})$$

gde je C_0 inicijalna vrednost ciklusa.

Intenziteti saobraćajnih tokova pristupnih saobraćajnih traka određuju se upotrebom odgovarajućih senzora (video, termovizijske kamere, ili drugi) koji su instalisani na raskrsnici.



Sl. 4. Određivanje dužina trajanja ciklusa adaptivnog sistema upravljanja saobraćajem na semaforizovanoj raskrsnici bazirano na Webster-om modelu

Prosečne vrednosti intenziteta saobraćajnih tokova izračunavaju se tako što se dužina ciklusa podeli na m jednakih vremenskih intervala $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \dots = \Delta t_k = \Delta t$ (u metodi koja je prezentovana u radu, $\Delta t = 1$ s), gde vrednost m - zavisi od dužine trajanja ciklusa, i izmeri (detektuje) se broj vozila nTi , koja za odgovarajući vremenski interval prolaze kroz poprečni presek pristupne trake T , ($T = A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1$ i $D2$ – oznake pristupnih saobraćajnih traka¹, slika 6). Na osnovu ovih vrednosti određuju se prosečni tokovi vozila tokom ciklusa i koeficijent iskorišćenja kapaciteta raskrsnice po relacijama:

$$QT_k = (\sum_{i=1}^m nTi) / Ck, \quad (5)$$

gde je $C_k = \sum_{i=1}^m \Delta ti$ dužina trajanja k-og ciklusa, $k = 0, 1, 2$

$$Y_k = \sum_{j=1}^2 Yjk, \quad (6)$$

gde su: $Y_{jk} = \max\{QT_k / ST_j\}$ i $ST_j = ST$ -zasićeni tok saobraćajne trake T

Vrednosti dobijene na osnovu prethodnih relacija predstavljaju ulazne parametre za sledeći ciklus, odnosno C_{k+1} , čija se dužina trajanja određuje na osnovu relacije (1):

$$C_{k+1} = (1.5Lk + 5) / (1 - Yk) \quad \text{i} \\ L_k = 2(t + d) - \text{ukupni vremenski gubici tokom ciklusa } C_k, \quad (7)$$

gde su t – zaštitno vreme za vozila i d - vrednost prosečnih gubitaka vremena po vozilu tokom „zelene faze“.

U toku inicijalnog ciklusa C_0 mere se protoci saobraćaja na prilazima raskrsnice, izračunavaju se prosečne vrednosti intenziteta saobraćajnih tokova (QT_0) za ovaj period vremena i izračunava se ukupna vrednost stepena iskorišćenja kapaciteta raskrsnice Y_0 . Na kraju ovog ciklusa, korišćenjem dobijenih rezultata i relacije (7), izračunava se vrednost novog, sledećeg ciklusa C_1 . Ako je $C_1 = C_0$, onda je promena signalnih pojmova na semaforskim uređajima ista kao i tokom ciklusa C_0 , a ako je $C_1 \neq C_0$, onda se plan tempiranja usklađuje sa dužinama zelenog svetla u okviru utvrđenih faza. Tokom ciklusa C_1 , odnosno drugog po redu vremenskog intervala, mere se i izračunavaju nove prosečne

¹ U algoritmu su pristupne trake označene simbolima: $a1, a2, b1, b2, c1, c2, d1$ i $d2$

vrednosti intenziteta saobraćajnih tokova i vrednost veličine Y_l koje se, na kraju ciklusa, koriste za određivanje vremena trajanja ciklusa C_2 i tako redom. U praksi se obično smatra, da je za raskrsnice u gradskim područjima prihvatljivi nivo usluga "C", za koji prosečni vremenski gubici po vozilu iznose od 20-35 sekundi, (kao krajnje prihvatljiv nivo uzima se "D") [4], pa se u mnogim slučajevima, kao i u okviru ove metode, problem adaptivnih sistema svodi na usklađivanje vrednosti ciklusa samo sa prosečnim vrednostima intenziteta saobraćajnih tokova na prilaznim trakama raskrsnice.

Nakon utvrđivanja dužine ciklusa, na osnovu relacije (4), izračunavaju se dužine zelenog svetla za svaku fazu, a zatim kapacitet (cT_{k+1}) i stepen zasićenja (XT_{k+1}) za svaku pristupnu saobraćajnu traku:

$$g_{j,k+1} = Yjk(Ck + 1 - Lk)/Y, \quad cT_{k+1} = ST(g_{j,k+1}/C_{k+1}), \quad j = 1, 2, \quad (8)$$

$$XT_{k+1} = QT_k / cT_{k+1} \quad (9)$$

Stepeni zasićenja su veličine na osnovu kojih se može utvrditi u kakvim uslovima se odvija saobraćaj na odgovarajućoj raskrsnici. Naime, ako su stepeni zasićenja XT_{k+1} , tokom ciklusa, za sve pristupne trake manje od jedinice, onda se na raskrsnici saobraćaj odvija u uslovima nezasićenih tokova i tokom ciklusa opslužuju se sva vozila koja su zatražila prolaz kroz raskrsnicu. Sa druge strane, ako je stepen zasićenja za jednu, ili više pristupnih saobraćajnih traka jednak, ili veći od jedinice, dolazi do pojave prezasićenih saobraćajnih tokova, odnosno do toga da se ne opslužuju sva vozila što ima za posledicu višestruko zaustavljanje vozila na raskrsnici, povećanje vremenskih gubitaka, stvaranje redova i drugo.

Tokom ciklusa mogu se pojaviti dodatne optimizacije, kao što su preskakanje faze (ako na nekoj od prilaznih saobraćajnih traka dođe do zasićenja, onda se neka od najmanje „opterećenih” faza preskače i daje prednost traci u kojoj je došlo do zasićenja²), produženje (produžava se žuto svetlo da bi se smanjio uticaj zona dileme na pristupnim prikazima raskrsnice), ili prekidanje (slučaj davanja prioriteta vozilima hitne pomoći, policije, vozilima protivpožarne zaštite, i drugo).

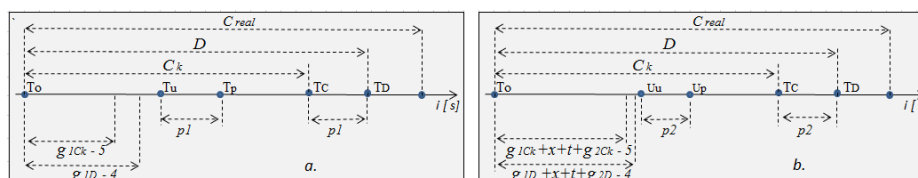
Veličina C_0 je inicijalna vrednost dužine ciklusa. Ona se bira iz mogućih dopustivih vrednosti za datu raskrsnicu koje su unapred određene. Na osnovu ove vrednosti određuju se dužine trajanja zelenog svetla (4) za obe faze, g_{01} i g_{02} . Ovo rešenje predstavlja inicijalno rešenje na početku rada semaforiskog sistema, koje se potom, iz ciklusa u ciklus, modifikuje na način kako je već opisano.

Ako kroz raskrsnicu, tokom aktuelnog ciklusa ne prolaze vozila sa prioriteto, niti ima vozila u zonama dileme, raskrsnica radi sa vrednošću ciklusa koja je određena na osnovu prosečnih vrednosti saobraćajnih tokova i ukupnih vremenskih gubitaka. Pri tome stepeni zasićenja prilaznih saobraćajnih traka,

² Problematika preskakanja faza nije obrađena u ovom radu.

relacije (7), (8) i (9), tokom aktuelnog ciklusa ostaju konstantni i, ukoliko su manji od jedinice, na raskrsnici se saobraćaj odvija u uslovima nezasićenih tokova, odnosno tokom ciklusa opslužuju se sva vozila koja su zatražila prolaz kroz raskrsnicu. Međutim, ako tokom ciklusa, kroz raskrsnicu prolaze vozila sa prioritetom, na pravcu A-C, ili na pravcu B-D (slika 6), onda se na pristupnom semaforu pravca duž kojeg se ona kreću, uključuje zeleno svetlo i ono ostaje uključeno sve dok se ne završi njihov prolaz kroz raskrsnicu. Za to vreme raskrsnica u osnovi ne funkcioniše po već određenom signalnom planu, ali se pri tome vreme između dva uzastopna pojavljivanja istog signalnog pojma na semaforima, odnosno dužina izračunatog ciklusa (C_k), povećava, ili smanjuje zavisno od toga u kom trenutku je počeo i koliko je trajao prolaz vozila sa prioritetom kroz raskrsnicu. Zbog toga će, u ovakvim slučajevima, realna, stvarna dužina trajanja aktuelnog ciklusa ($C_{real} = C_r$) imati drugu vrednost u odnosu na onu (C_k) izračunatu na osnovu postojećih ulaznih parametara. Promena dužine trajanja ciklusa tokom prolaza vozila sa prioritetom kroz raskrsnicu, saglasno relacijama (7), (8) i (9) i činjenici da se tokom ovog vremena ne vrši nikakva korekcija dužine trajanja zelenog svetla (što je detaljnije objašnjeno u nastavku), dovodi do linearne promene vrednosti stepena zasićenja pristupnih traka. Pri tome se može dogoditi da su vrednosti za pojedine pristupne saobraćajne trake jednake, ili veće od jedinice, ali to ne znači da je na tim trakama došlo do pojave prezasićenih tokova, jer uzrok povećanja stepena zasićenja nije povećanje intenziteta saobraćajnih tokova QT_k , već samo promena dužine aktuelnog ciklusa. Linearne promene najbolje se mogu uočavati iz grafičkog prikaza zavisnosti stepena zasićenja od vremena. One predstavljaju pouzdan pokazatelj (indikator) da je kroz raskrsnicu, tokom određenog ciklusa, bilo prolaza vozila sa prioritetom i da postoji realna mogućnost da u narednom ciklusu ne budu opslužena sva vozila koja su zahtevala prolaz kroz raskrsnicu i da može doći do pojave prezasićenih tokova.

Vrednost realnog ciklusa, u slučaju da kroz raskrsnicu prolaze vozila sa prioritetom, određuje se na sledeći način. Neka su (slika 5), na realnoj vremenskoj osi i , veličine:



Sl. 5. Određivanje realne dužine trajanja ciklusa, (a) prolaz vozila sa prioritetom kroz raskrsnicu na pravcu A-C, (b) prolaz vozila sa prioritetom kroz raskrsnicu na pravcu B-D

- T_o – trenutak početka aktuelnog, posmatranog ciklusa tokom kojeg može doći do prolaza vozila sa pravom prioriteta,
- T_u – trenutak aktiviranja tastera za prolaz vozila sa prioriteto na pravcu A-C,
- T_p – trenutak isključenja tastera za pravac A-C,
- U_u – trenutak aktiviranja tastera za prolaz vozila sa prioriteto na pravcu B-D,
- U_p – trenutak isključenja tastera za pravac B-D,
- z – tekuće vreme (vremenska osa) u okviru ciklusa,
- x - dužina trajanja žutog svetla,
- t – zaštitno vreme za vozila,
- p_1 i p_2 - vreme za koje je prinudno produžen tekući ciklus,
- $C_k = (1.5L_{k-1} + 5)/(1 - Y_{k-1})$ - proračunata vrednost ciklusa,
- D - prinudno produženi ciklus i
- C_{real} – realna dužina trajanja ciklusa,

i neka je, primera radi, tokom ciklusa prošlo vozilo sa prioriteto kroz raskrnicu i to od trenutka T_u do T_p na pravcu A-C (slika 5.a). Kad god se uključuje taster³ za pravac A-C veličina z – uzima vrednost $g_{1Ck} - 5$, gde je g_{1Ck} dužina trajanja zelenog svetla za ovaj pravac određena na bazi proračunate vrednosti ciklusa C_k , i na taj način obezbeđuje kontinuirano zeleno svetlo za nesmetan prolaz vozila sa pravom prioriteta. Kada se taster isključi z – uzima vrednost $g_{1D} - 4$, gde je g_{1D} dužina trajanja zelenog svetla izračunata na bazi vrednosti prinudno produženog tekućeg ciklusa D , obezbeđujući treptuće zeleno svetlo na semaforima za pravac A-C čime se vozačima stavlja do znanja da će se nakon četiri sekunde, na pristupnom semaforu, aktivirati crveno svetlo. Vrednost veličine z – dalje se povećava sve do trenutka T_D ($z=D$) nakog čega je $z = 0$, odnosno počinje novi ciklus. Slično tome, kad god se uključuje taster za pravac B-D, z – uzima vrednost $g_{1Ck+x_1+t+g_{2Ck}} - 5$ (obezbeđuje se kontinuirano zeleno svetlo i nesmetan prolaz vozila sa prioriteto duž pravca B-D), a kada se isključi, vrednost $g_{1D+x_1+t+g_{2D}} - 4$ (početak treptućeg zelenog svetla za ovaj pravac). Vrednost veličine z – se dalje povećava sve dok ne dostigne vrednost D (u trenutku T_D) nakon čega započinje novi ciklus. Dužina prinudno produženog ciklusa D jednaka je zbiru proračunatog ciklusa C_k i ukupnog vremena trajanja prolaza vozila sa prioriteto kroz raskrnicu, odnosno:

$$D = C_k + p_1$$

ili za slučaj prikazan na slici 5a:

$$D = C_k + p_1 = T_D - T_o$$

³ Pre uključivanja tastera $m1$ ili $m2$, vrednost ciklusa je C_k .

Sa slike 5a takođe se vidi da se stvarna dužina ciklusa, za slučaj kada je tokom aktuelnog ciklusa bio prolaz vozila sa prioriteto kroz raskrsnicu, na pravcu A-C, može odrediti kao:

$$\begin{aligned} C_{real} &= (T_u - T_o) + (T_p - T_u) + [(T_D - T_o) - (g_{1D} - 4)] = \\ &= T_p - T_o + D - (g_{1D} - 4) \end{aligned} \quad (10)$$

gde je T_p – trenutak kada je isključen taster nakon završetka prolaza vozila sa pravom prioriteta duž pravca A-C. Na isti način pokazaje se, da se dužina realnog ciklusa, ako je U_p – trenutak isključenja tastera nakon završetka prolaza za pravac B-D, može izračunati po relaciji:

$$C_{real} = U_p - T_o + D - (g_{1D} + x_1 + t + g_{2D} - 4) \quad (11)$$

Na kraju ciklusa C_k sistem, na osnovu podataka dobijenih sa instalisanih senzora na raskrsnici, izračunava prosečne vrednosti saobraćajnih tokova QT_k i na osnovu njih određuje dužinu trajanja C_{k+1} ciklusa. Tokom novog ciklusa protoci vozila su najčešće znatno veći nego što bi bili da u prethodnom nije bilo prolaza vozila sa prioriteto, tako da je moguće da u ovom slučaju ne budu opslužena sva vozila, što može dovesti do većeg broja zaustavljanja vozila, do povećanja vremenskih gubitaka i potrošnje goriva, kao i do porasta stepena zagađenja životne okoline. Metode određivanja intenziteta ($pA1o$, $pA2o$, ... $pC2o$, $pD1o$ i $pD2o$) i broja neopsluženih vozila nisu detaljnije obrađene u ovom radu. Matematičke formule, kojima se određuju njihove vrednosti, date su u okviru algoritma prikazanog na slici 7. Obzirom da nisu opslužena u tekućem, ona se opslužuju u sledećem ciklusu, što podrazumeva da ih je potrebno uključiti na početku tog ciklusa. Dakle, $pA1o$, $pA2o$, ... $pC1o$, $pC2o$, $pD1o$ i $pD2o$ predstavljaju početne vrednosti intenziteta saobraćajnih tokova $pA1$, $pA2$, ... $pC1$, $pC2$, $pD1$ i $pD2$ na početku sledećeg ciklusa. Ukoliko su u prethodnom ciklusu opslužena sva vozila, onda su $pA1o = 0$, $pA2o = 0$, ... $pC1o = 0$, $pC2o = 0$, $pD1o = 0$ i $pD2o = 0$.

Stepeni zasićenja pristupnih traka tokom ciklusa u kome prolaze vozila sa prioriteto, nakon završetka prolaza, neznatno su manji nego pre početka, što nije značajno za odvijanje saobraćaja u tekućem ciklusu. Smanjenje nastaje zbog toga što je stepen zasićenja u i -toj saobraćajnoj taraci, pre početka prolaza $XT_{k+1} = QT_k / cT_{k+1} = (QT_k \cdot C_k) / (ST \cdot g_{ck})$, a po završetku $XT'_{k+1} = (QT_k \cdot D) / (ST \cdot g_D)$, odakle se dobija da je:

$$XT'_{k+1} / XT_{k+1} = (1 - L/C_k) / (1 - L/D).$$

Kako je $D > C_k$, sledi da je $XT'_{k+1} < XT_{k+1}$.

Ako se u toku ciklusa desi da se neko vozilo nađe u zoni dileme, sistem identifikuje prisustvo takvog vozila i automatski produžava trajanje žutog svetla (sa tri na pet sekundi) na pristupnom semaforu kako bi omogućio bezbedan pro-

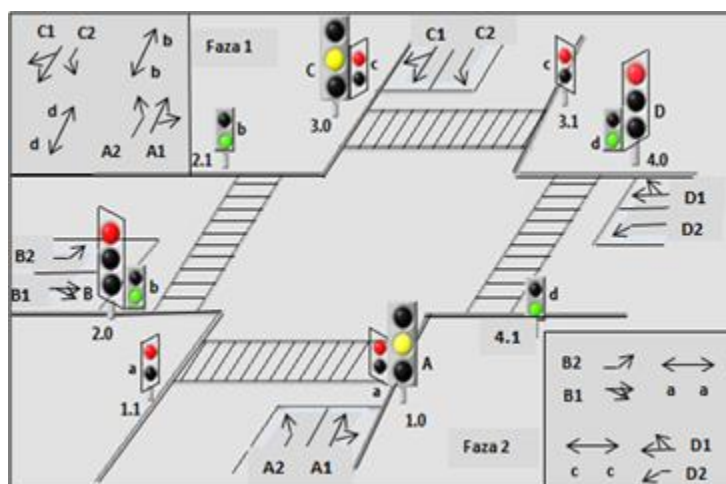
laz vozila kroz raskrslu. Promena dužine trajanja žutog svetla utiče na promenu dužine trajanja ciklusa, što takođe uslovljava i odgovarajuće promene stepena zasićenja.

4. Algoritam adaptivnog sistema za regulisanje saobraćaja na četvorokrakoj površinskoj raskrslu sa dve faze

Algoritam adaptivnog sistema za regulisanje saobraćaja urađen je za četvorokraku površinsku raskrslu sa osam mešovutih pristupnih saobraćajnih traka i četiri pešačka prelaza (slika 6). Tokovi vozila grupisani su u dve faze. Osnovni algoritam prikazan je na slici 7, a delovi algoritma, koji su zbog preglednosti posebno izdvojeni iz osnovnog, na slikama 8, 9 i 10, respektivno.

Oznake koje su navedene na slici 6, u osnovnom algoritmu i u njegovim delovima predstavljaju:

- A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1 i D2 – pristupne saobraćajne trake. Oznake A, B, C i D označavaju i semaforne uređaje koji se odnose na odgovarajuće saobraćajne trake,
- z – vremenska osa, a, b, c i d – pešačke lanterne,
- $nA1, nA2, nB1, nB2, nC1, nC2, nD1$ i $nD2$ – broj vozila koja tokom ciklusa prođu kroz proizvoljan poprečni presek odgovarajuće saobraćajne trake,
- $pA1, pA2, pB1, pB2, pC1, pC2, pD1$ i $pD2$ – tekući protoci vozila,
- $Qa1, Qa2, Qb1, Qb2, Qc1, Qc2, Qd1$ i $Qd2$ – prosečni tokovi vozila tokom ciklusa,
- $Xa1, Xa2, Xb1, Xb2, Xc1, Xc2, Xd1$ i $Xd2$ – stepni zasićenja pristupnih traka A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1 i D2,
- L – izgubljeno vreme tokom ciklusa, C – dužina trajanja ciklusa, Y – koeficijent iskorišćenja kapaciteta raskrslu, g_1 i g_2 – vrednosti trajanja zelenog vremena odgovarajućih faza, f_1 i f_2 – tekuće zeleno vreme, D – prinudno produženi tekući ciklus zbog vozila sa prioritetom,
- f_3 i f_4 – parametri za kontrolu dilema zone, $x0$ i $y0$ indikatori prisustva vozila u zoni dileme, t -zaštitno vreme za vozila, $tzpp$ i $tzpk$ – zaštitna vremena za pešake na početku i na kraju faze, $p1$ i $p2$ – vreme za koje je prinudno produžen tekući ciklus, ako su $p1 = p2 = 0$, tada je $D = C$,
- f_7 i f_8 – veličine koje razgraničavaju situacije kada kroz raskrslu prolaze vozila sa pravom prioriteta ($f_7 \geq 200$ ili $f_8 \geq 200$) i slučajeve kada takvih prolaza nema ($f_7 < 200$ i $f_8 < 200$),
- x_1 i x_2 – dužina trajanja žutog svetla za pravac A-C, odnosno B-D,
- r, g i y u indeksu označavaju redom: r – crveno, g – zeleno i y – žuto,
- $C_k = C = C1$ – obračunata vrednost dužine trajanja ciklusa na osnovu prosečnih protoka vozila,
- $C_0 = C_0$ – inicijalna vrednost ciklusa, r – tekuće vreme, i – tekući indeks, $C3 = 120$ s,
- $C_r = C_{real}$ – realni ciklus.



Sl. 6. Četvorokraka dvofazna semaforizovana raskrsnica

Kao ulazni parametri za proračun ciklusa i dobijanje izlaznih veličina značajnih za kontrolu i praćenje rada ovakve raskrsnice, koriste se:

- prosečni vremenski gubici vremena po vozilu na raskrsnici tokom „zelene faze“ (d),
- vrednost zaštitnog vremena za vozila (t),
- vrednosti zasićenih saobraćajnih tokova na prilaznim saobraćajnim trakama $SA1$, $SA2$, $SB1$, $SB2$, $SC1$, $SC2$, $SD1$ i $SD2$,
- prosečne vrednosti intenziteta saobraćajnih tokova na prilaznim saobraćajnim trakama $Qa1$, $Qa2$, $Qb1$, $Qb2$, $Qc1$, $Qc2$, $Qd1$ i $Qd2$,
- tekući protoci vozila $pA1$, $pA2$, $pB1$, $pB2$, $pC1$, $pC2$, $pD1$ i $pD2$,
- vrednost zaštitnog vremena za pešake na početku faze (t_{zpp}),
- vrednost zaštitnog vremena za pešake na kraju faze (t_{zpk}), i
- broj vozila koja tokom ciklusa prolaze kroz poprečni presek saobraćajnih prilaznih traka raskrsnice $nA1$, $nA2$, $nB1$, $nB2$, $nC1$, $nC2$, $nD1$ i $nD2$.

Prosečni vremenski gubici raskrsnice tokom „zelene faze“, kada se radi o programskom rešenju, unose se preko kotrole definisane na prednoj ploči VI. Vrednost zaštitnog vremena za vozila izračunava se na osnovu matrice zaštitnih vrmenena za datu raskrsnicu, i takođe se neposredno unosi preko odgovarajuće kontrole na prednjoj ploči virtuelnog instrumenta. Zaštitna vremena za pešake određuju se na osnovu geometrijske strukture raskrsnice i unose se takođe, upotrebom odgovarajućih kontrola. Vrednosti zasićenih saobraćajnih tokova S_{A1} , S_{A2} , S_{B1} , S_{B2} , S_{C1} , S_{C2} , S_{D1} i S_{D2} direktno se unose u programski kod. Za slučaj potrebe da se propuste vozila sa pravom prioriteta koriste se tasteri A-C, za pravac A-C i taster B-D, za pravac B-D. Pravo prioriteta ukida se naknadnim pritiskom

na odgovarajući taster, mada je moguće da se vreme trajanja i programski ograniči.

Izlazne veličine programskog rešenja su:

- vremenska osa (z),
- izgubljeno vreme tokom ciklusa (L),
- vrednost ciklusa ($C = C_k$), dužina prinudno produženog (vozila sa prioriteto) ciklusa (D),
- stvarna, realna dužina ciklusa ($C_{real} = C_r$), kapaciteti saobraćajnih traka ($ca1, ca2, cb1, cb2, cc1, cc2, cd1$ i $cd2$),
- zeleno svetlo faze 1 (g_1), zeleno svetlo faze 2 (g_2),
- stepeni zasićenja saobraćajnih traka ($Xa1, Xa2, Xb1, Xb2, Xc1, Xc2, Xd1$ i $Xd2$),
- dužina trajanja žutog svetla za pravac A-C, $x_1 = T_z(A-C)$,
- dužina trajanja žutog svetla za pravac B-D, $x_2 = T_z(B-D)$,
- dužina faze 1 ($g_1 + x_1$), taster za prolaz ($m1=1$ ili 0) vozila sa prioriteto, pravac A-C,
- dužina faze 2 ($g_2 + x_2$), taster za prolaz ($m2=1$ ili 0) vozila sa prioriteto, pravac B-D,
- tekuće vreme faze 1 (f_1), tekuće vreme faze 2 (f_2),
- maksimalne vrednosti stepena iskorišćenja kapaciteta u okviru faza (Y_1 i Y_2),
- vrednost maksimalnog stepena iskorišćenja kapaciteta raskrsnice (Y),
- ukupni vremenski gubici raskrsnice (L),
- indikator $x0$ da se vozilo nalazi u zoni dileme ($x0 = 1$ ili 0) na pravcu A-C,
- indikator $y0$ da se vozilo nalazi u zoni dileme ($y0 = 1$ ili 0) na pravcu B-D,
- vreme prolaska kroz raskrsnicu vozila sa prioriteto ($p1$) za pravac A-C i
- vreme prolaska kroz raskrsnicu vozila sa prioriteto ($p2$), za pravac B-D.

Vrednosti izlaznih veličina prikazuju se na prednjoj ploči virtuelnog instrumenta u numeričkom, ili u numeričkom i grafičkom obliku. Na prednjoj ploči sa grafičkim prikazom data su tri dijagrama koja prikazuju: *Broj vozila koja za deo ciklusa prođu kroz poprečni presek saobraćajne trake*, *Prosečan protok vozila* i *Stepen zasićenosti saobraćajnih traka* u zavisnosti od vremena, za sve pristupne prilaze raskrsnice, računajući vreme od momenta pokretanja programa, odnosno uključivanja sistema u rad.

U momentu pokretanja programa za kontrolu rada semaforiskog sistema, sve izlazne veličine resetuju se na odgovarajuće početne vrednosti. Prekid rada programskog rešenja može se realizovati u bilo kom trenutku ciklusa. Naknadno pokretanje programa uzrokuje početak rada semaforiskog sistema sa zelenim svetlosnim pojmom na prilazu A-C (početak faze 1).

Osnovni algoritam i elementi programskog rešenja za regulisanje saobraćaja na semaforizovanoj četvorokrako dvofaznoj raskrsnici prikazan je na slici 7. Algoritam sadrži, pored prikazanih delova, još pet podcelina i to:

- određivanje i unos prosečnih vrednosti saobraćajnih tokova $Qa1$, $Qa2$, $Qb1$, $Qb2$, $Qc1$, $Qc2$, $Qd1$ i $Qd2$ (između tačaka F i G),
- prolaz vozila sa pravom prioriteta (između tačaka A i B),
- realizacija plana tempiranja za pešačke tokove (između tačaka M i N),
- treptuće zeleno svetlo za pravac A-C (tačke P i R), i
- treptuće zeleno svetlo za pravac B-D (tačke S i T).

Prva podcelina prikazana je na slici 8, a zadnje četiri, redom, na slikama 9 i 10.

Osnovni algoritam sadrži četiri celine. Prva celina (1) omogućava unos vrednosti zaštitnog vremena za vozila (t), zaštitnih vremena za pešake ($tzpp$ i $tzpk$) i preuzimanje vrednosti broja vozila na pristupnim prilazima raskrsnici ($nA1$, $nA2$, ..., $nD2$). Vrednosti prosečnih gubitaka vremena po vozilu tokom „zelene faze“ (d) i zasićenih tokova ($SA1$, $SA2$, ... $SD2$) unose se direktno u odgovarajući programski kod. Između tačaka F i G povezuje se deo algoritma prikazanog na slici 8, koji omogućava, relacija (5), određivanje prosečnih vrednosti saobraćajnih protoka na prilaznim saobraćajnim trakama raskrsnice tokom aktuelnog ciklusa. Na osnovu ovih vrednosti izračunava se dužina trajanja narednog ciklusa.

Druga celina (2) obuhvata izračunavanje, na osnovu relacija (6), (7), (8) i (9), vrednosti veličina $L = L_k$, $Y1 = Y_{1k}$, $Y2 = Y_{2k}$ i $Y = Y_k$, zatim dužine trajanja ciklusa ($C = C_k$), trajanje zelenog svetla u okviru svake faze ($g_1 = g_{1k}$ i $g_2 = g_{2k}$) i vrednosti kapaciteta i stepena zasićenosti prilaznih saobraćajnih traka. Dužine trajanja žutog svetla (x_1 i x_2) iznose tri, ili pet sekundi što zavisi od toga da li se vozila ne nalaze, ili nalaze u zoni dileme. Naime, ako se vozilo u momentu pojavljivanja žutog svetla na semaforu pristupnog prilaza nalazi u zoni dileme, onda se trajanje žutog svetla za ovaj prilaz, produžava sa tri na pet sekundi i time se takvom vozilu omogućava bezbedan prolaz kroz raskrsnicu. Vrednosti su definisane u četvrtoj celini osnovnog algoritma.

Treća celina algoritma (3) obuhvata podcelinu, slika 9a, koja prikazuje sadržaj rada semaforiskog sistema u uslovima kada kroz raskrsnicu, u pravcu A-C ili B-D, prolaze vozila sa pravom prioriteta (vatrogasna kola, kola hitne pomoći, policija, i drugo) i podcelinu, slika 9b, koja definiše plan tempiranja za pešačke tokove. U okviru ove celine takođe se definišu vremenska osa (z) i tekuća vremena zelenog svetla f_1 i f_2 u okviru prve i druge faze i omogućava se prikazivanje vrednosti ovih veličina na prednoj ploči virtuelnog instrumenta. Vremenska osa ponavlja se posle svakog ciklusa i predstavlja osnovnu veličinu na bazi koje se u četvrtoj celini (4) realizuje plan tempiranja signala, odnosno uključivanje i isključivanje odgovarajućih signalnih pojmova na semaforiskim uređajima. Plan tempiranja signala je realizovan tako da se početak zelenog svetla prve faze (g_1) poklapa sa početkom ($z = 0$) vremenske ose.

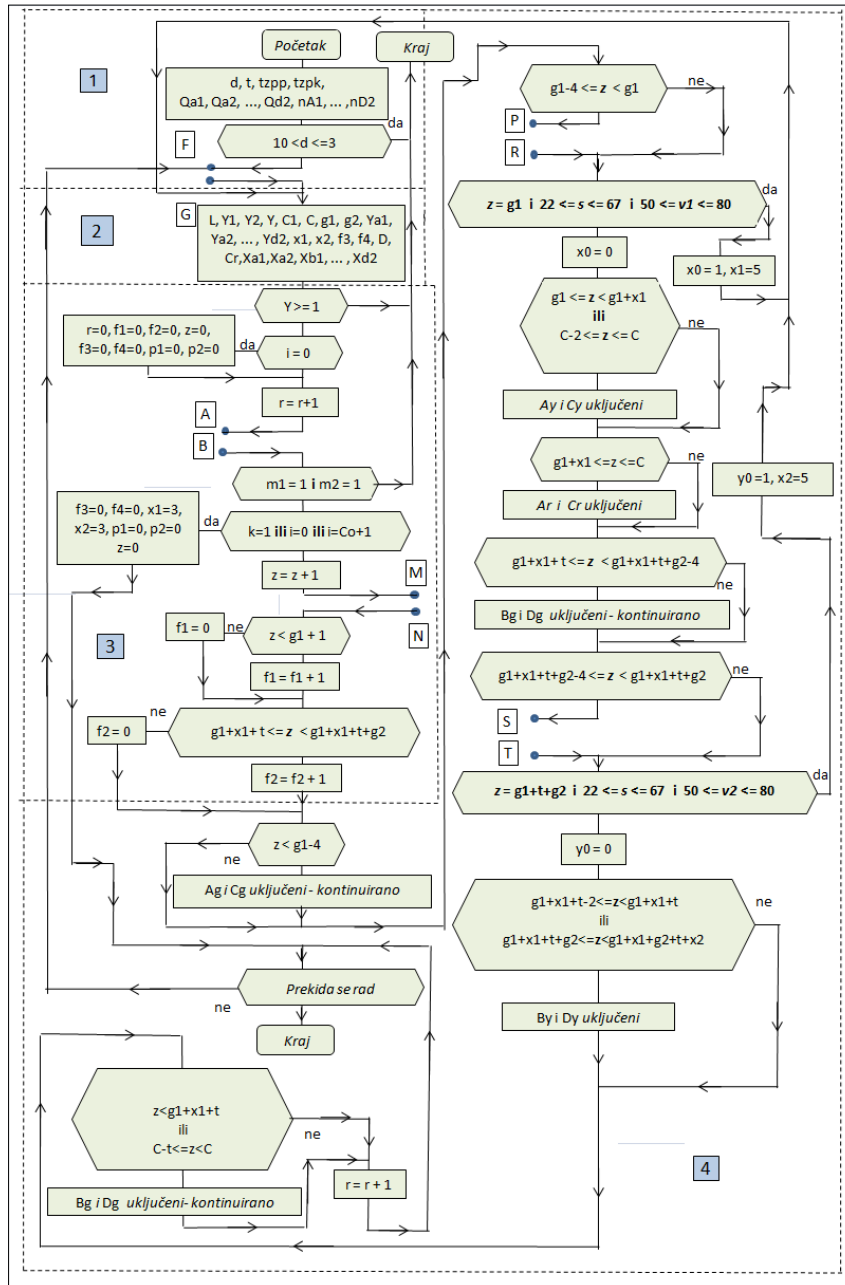
U okviru četvrte celine, slika (4) realizuje se plan tempiranja za tokove vozila. Plan tempiranja signala je realizovan tako da se početak zelenog svetla prve faze (g_1) poklapa sa početkom vremenske ose. Celina sadrži algoritme (slika 10), kao posebne delove osnovnog, koji se povezuju između tačaka P i R, S i T i koriste se za dobijanje treptućeg zelenog svetla. Celina omogućava i izbor dužina trajanja žutog svetla za slučaj da se vozila nalaze, ili ne u zoni dileme. U zavisnosti od vrednosti veličina x_0 i y_0 vrši se izbor dužina trajanja žutog svetla x_1 – za pravac A-C i x_2 – za pravac B-D.

Na osnovu opisanog algoritma izrađeno je odgovarajuće programsko rešenje adaptivnog sistema upravljanja saobraćajem na navedenoj raskrsnici. Programsko rešenje urađeno je korišćenjem programskog paketa LabVIEW koji predstavlja, na određen način, standard u oblasti softvera za virtuelnu instrumentaciju.

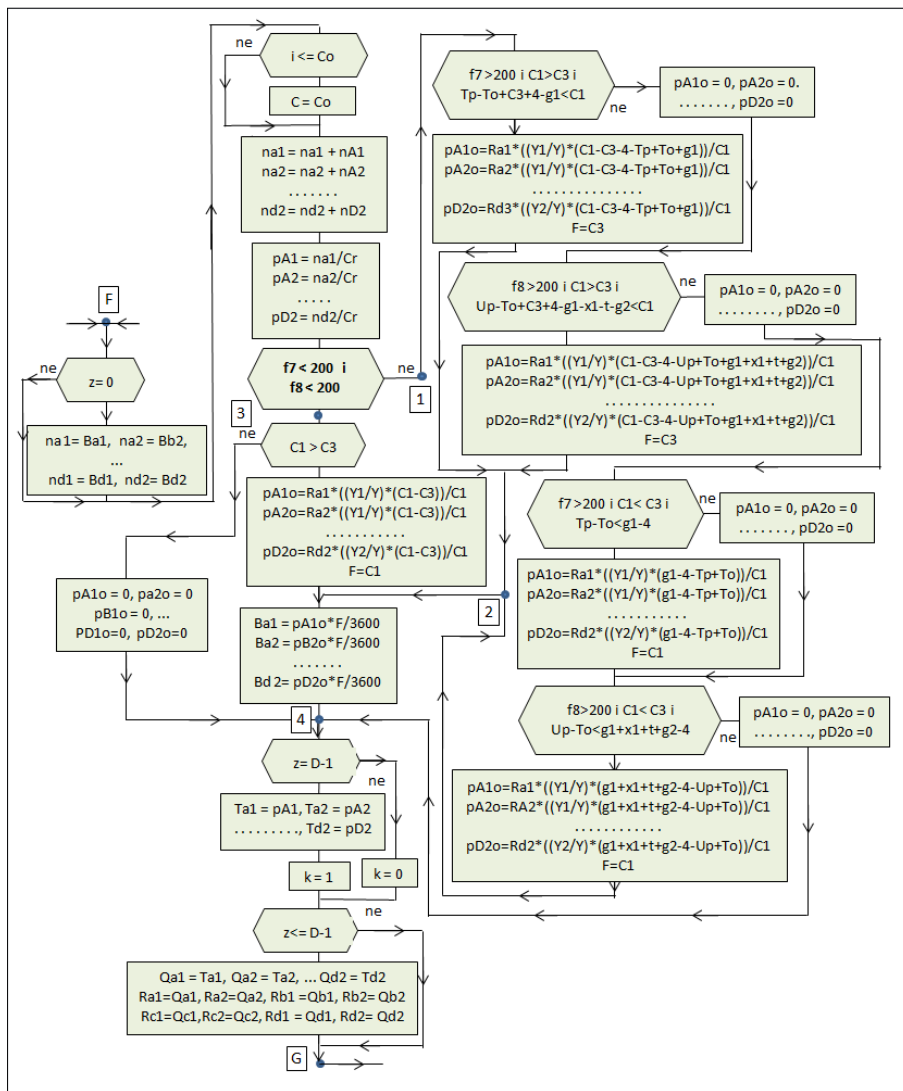
LabVIEW je u osnovi grafički program čiji je osnovni element (celina) virtuelni instrument (VI). Virtuelni instrument kao funkcionalna celina kreira se i programira u LabVIEW okruženju, veoma jednostavno se može transformisati u modul koji može biti potprogram drugog VI, može se formatizovati u skladu sa potrebama i drugo, što je u suštini analogno konceptu programiranja kod konvencionalnih programskih jezika. Za kreiranje, programiranje, testiranje i praćenje rada virtuelnog instrumenta, u LabVIEW-u se koristi poseban korisnički interfejs. Korisnički interfejs se sastoji iz dva dela (prozora) i to: *prednja ploča*, ili *kontrolna tabla* (eng. *front panel*) i *blok dijagram*, ili *šema aplikacije* (eng. *block diagram*).

Prednja ploča je grafički korisnički interfejs instrumenta i sadrži odgovarajuće, vizuelne, elemente preko kojih korisnik zadaje parametre procesa i učestvuje u procesu merenja, kontrole i praćenja dobijenih rezultata (slika 11).

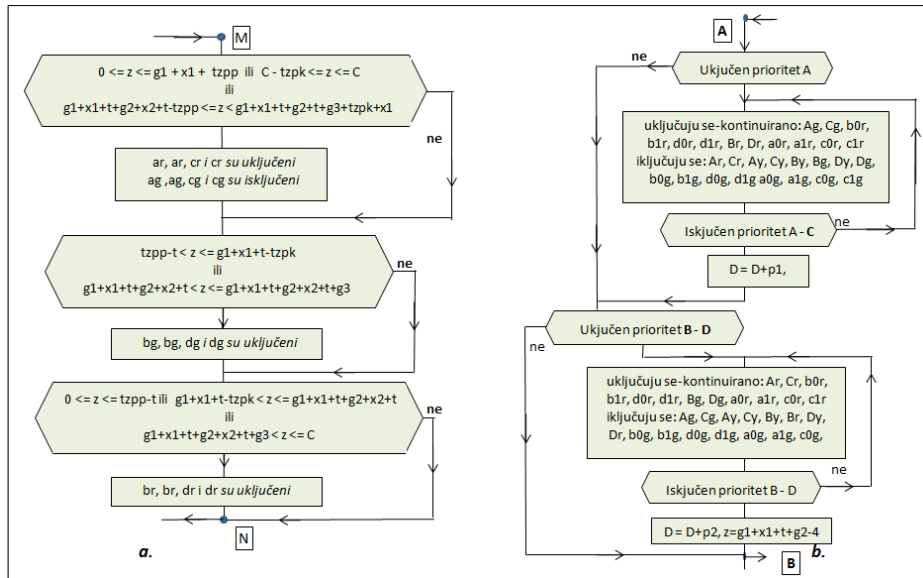
Na blok dijagramu unosi se programski kod (u obliku dijagrama) koji omogućava funkcionisanje virtuelnog instrumenta. Za izvršavanje programa, LabVIEW koristi princip toka podataka (*dataflow*) po kome je izvođenje određeno strukturom grafičkog blok dijagrama na kome se povezuju različite funkcionalne celine pomoću odgovarajućih linija (žica). To podrazumeva da je moguće izabrati ponuđene funkcionalne celine za ulaz, obradu i izlaz signala-podataka, uz mogućnost grafičkog prikaza i snimanja rezultata. Linije predstavljaju tokove, pravce kretanja, ili prostiranja promenljivih (varijabli), a svaki čvor može se izvršiti čim svi njegovi ulazni podaci postanu dostupni. LabVIEW takođe koristi ugrađene alate i ogromnu biblioteku unapred definisanih objekata i funkcija, što znatno smanjuje vreme izrade određenih aplikacija (akvizicija i obrada podataka, kontrola instrumenata, analiza merenja, prikaz vrednosti izlaznih veličina, i drugo).



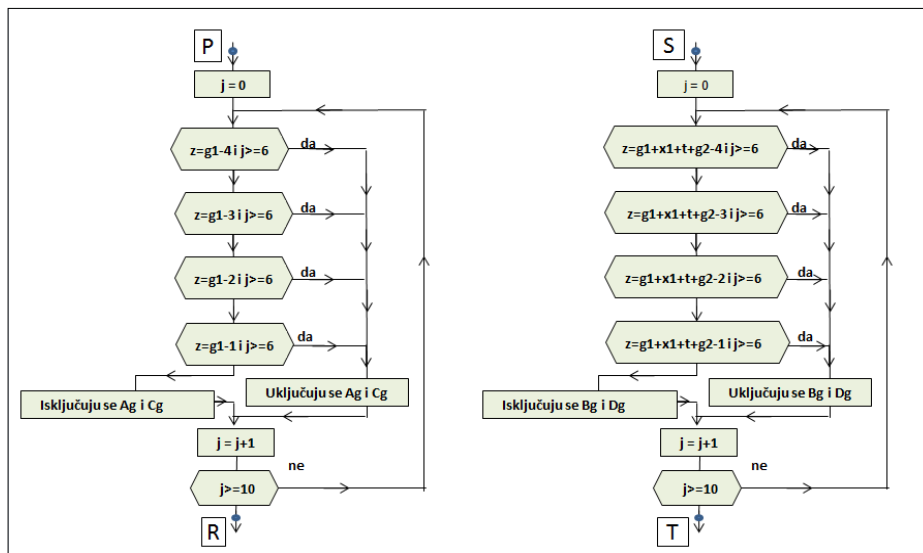
Sl. 7. Osnovni algoritam adaptivnog sistema četvorokrake semaforizovane raskrsnice - dve faze



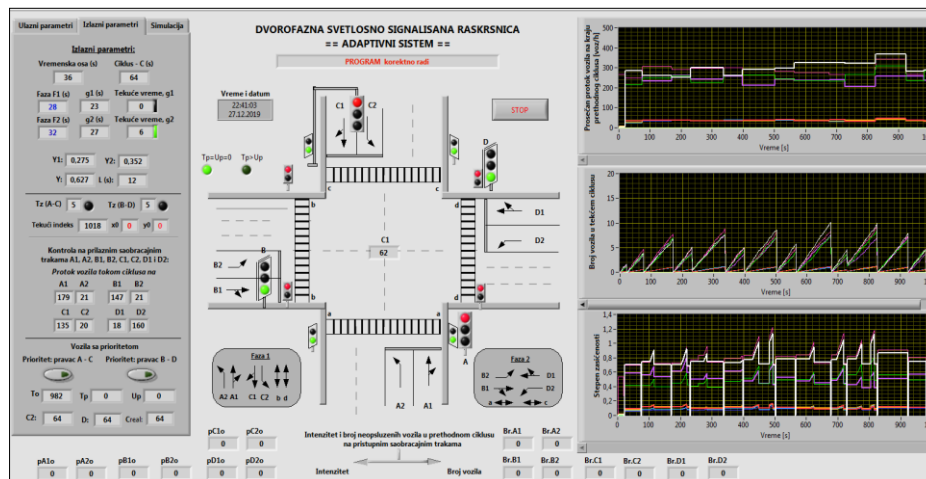
Sl. 8. Deo osnovnog algoritma između tačaka F i G sa slike 6, određivanje prosečnih vrednosti saobraćajnih protoka na kraju aktuelnog ciklusa koje se koriste za izračunavanje dužine trajanja narednog ciklusa



Sl. 9. Regulisanje pešačkih tokova (a) i vozila sa prioritetom (b)



Sl. 10. Treptuće zeleno svetlo, a - za pravac A-C, b - za pravac B-D



Sl. 11. Prednja ploča VI sistema semaforizovane raskrsnice, dve faze – adaptivni sistem rada

5. Simulacija rada adaptivnog sistema upotrebom PC -računara

Funkcionisanje četvorokrake semaforizovane raskrsnice sa dve faze testirano je računarskom simulacijom. Program za simulaciju je urađen korišćenjem LabVIEW programskog paketa. U suštini program je identičan onom koji koristi adaptivni sistem rada semafora u realnim uslovima. Razlika je samo u tome što se u programu za simulaciju koristi poseban simulator (umesto odgovarajućih detektora) kao osnova za saobraćajni tok vozila i što se elementi plana tempiranja signala u procesu njegove realizacije, umesto kontroleru, direktno upućuju semaforskim uređajima.

- Testiranje rada raskrsnice realizovano je za dva najčešće prisutna slučaja i to:
- odvijanje saobraćaja u uslovima kada kroz raskrsnicu ne prolaze vozila sa prioritonom i kada se ne nalaze u zonama dileme, i
 - odvijanje saobraćaja u uslovima kada može doći do toga da kroz raskrsnicu, tokom ciklusa, prolaze vozila sa prioritonom i da se nalaze u zonama dileme.

U oba slučaja registrovane su:

- prosečne vrednosti saobraćajnih tokova na pristupnim trakama raskrsnice,
- vrednosti stepena zasićenja saobraćajnih traka, i
- odgovarajuće vrednosti dužine trajanja ciklusa.

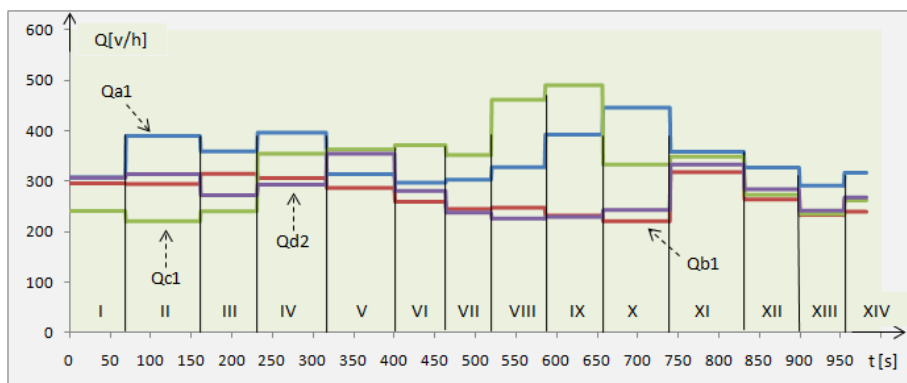
Cilj testiranja bio je da se potvrdi pretpostavka da instalisani sistem na raskrsnici radi tako da u toku rada permanentno održava uslove nezasićenih saobraćajnih tokova na svim prilaznim trakama. Pretpostavka se zasniva na činjenici da dužina ciklusa zavisi od prosečnih vrednosti intenziteta

saobraćajnih tokova, pa svaka njihova promena uzrokuje odgovarajuću promenu ciklusa i preraspodelu vremena zelenog svetla po fazama, obezbeđujući pri tome vrednosti stepena zasićenja manjim od jedinice, minimalne vremenske gubitke i opsluživanje svih vozila u toku svakog ciklusa. Pri tome su, na osnovu relacije (9) i vrednosti dužina trajanja ciklusa C_k dobijenih predloženim algoritmom, izračunate vrednosti stepena zasićenja pristupnih saobraćajnih traka tokom ciklusa generisanih u periodu testiranja. Analizirajući dobijene vrednosti stepena zasićenja (XT_k) može se zaključiti da li se na raskrsnici saobraćaj odvija u uslovima nezasićenih tokova ili ne. Rezultati testiranja, za period rada sistema do 1000 sekundi, prikazani su tabelarno i grafički.

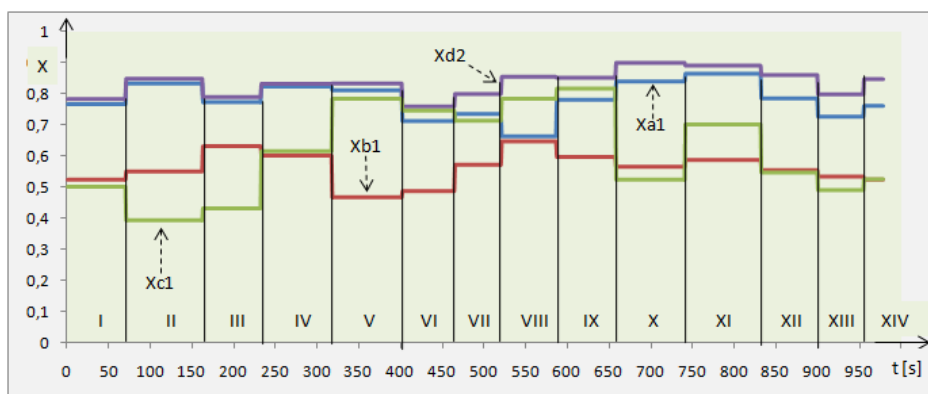
Za testiranje funkcionisanja četvorofazne semaforizovane raskrsnice korišćena je četvorokraka raskrsnica sa sledećim karakteristikama i vrednostima ulaznih parametara: $SA1 = 1050$ voz/h, $SA2 = 930$ voz/h, $SB1 = 1200$ voz/h, $SB2 = 860$ voz/h, $SC1 = 1250$ voz/h, $SC2 = 900$ voz/h, $SD1 = 980$ voz/h i $SD2 = 830$ voz/h, $Co = 20$ s, $d = 4$ s, $t = 2$ s, $t_{zpp} = 4$ s i $t_{zpk} = 3$ s. Testiranje je izvršeno tokom perioda do 1000s i pri tome je generisano četrnaest ciklusa, za slučaj da kroz raskrsnicu nije bilo prolaza vozila sa prioritetom, niti je bilo vozila u zonama dileme i trinaest ciklusa sa prolazom vozila sa pravom prioriteta i prisustva vozila u zonama dileme.

Za slučaj da kroz raskrsnicu ne prolaze vozila sa prioritetom, niti ima vozila u zonama dileme, pretpostavka je da raskrsnica radi sa maksimalnom dužinom trajanja ciklusa od 120s. Dobijene vrednosti prosečnih saobraćajnih tokova i stepena zasićenja na pristupnim trakama prikazane su (radi bolje preglednosti, prikaz je dat samo za pet traka) na slikama 12, 13 i u tabeli 1. Pri tome je bitno uočiti sledeće:

- saobraćajni tokovi su vremenski promenljivi, ali su prosečne vrednosti tokom svakog pojedinačnog ciklusa konstantne što omogućava primenu Webster-ovog obrasca za određivanje dužine trajanja ciklusa i raspodelu „zelenog svetla“ po fazama,
- vrednosti stepena zasićenja su konstantne tokom ciklusa i, u opštem slučaju različite za svaki pojedinačni ciklus, i
- vrednosti stepena zasićenja su, tokom testiranja, za sve pristupne trake manje od jedinice što ukazuje da se na raskrsnici saobraćaj odvija u uslovima nezasićenih tokova.



SI. 12. Prosečne vrednosti saobraćajnih tokova na pristupnim trakama (A1, B1, C1 i D2) četvorokrake semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze i bez prolaza vozila sa pravom prioriteta i vozila u zonama dileme



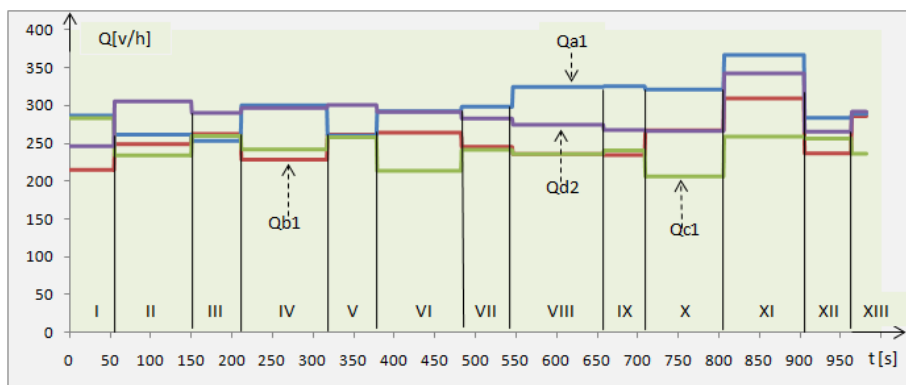
SI. 13. Stepeni zasićenja pristupnih traka (A1, B1, C1 i D2) četvorokrake semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze i bez prolaza vozila sa pravom prioriteta i vozila u zonama dileme

Ako se desi da, u slučaju kada je na raskrsnici maksimalna dužina trajanja ciklusa, tokom ciklusa ne budu opslužena sva vozila koja su zatražila prolaz kroz raskrsnicu, neopslužena vozila se „prebacuju“ u sledeći ciklus. Pri tome sistem sa predloženim algoritmom obezbeđuje i dalje odvijanje saobraćaja sa nezasićenim tokovima.

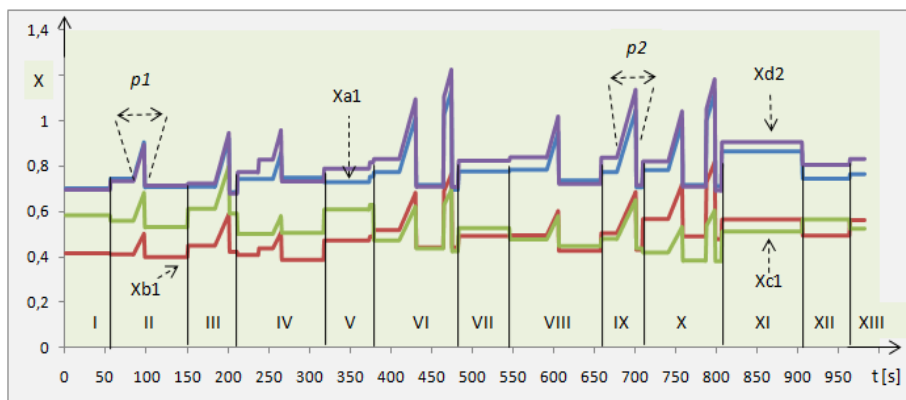
Tabela 1. *Intenziteti saobraćajnih tokova, stepeni zasićenja i dužine trajanja ciklusa semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze, bez prolaza vozila sa pravom prioriteta i bez prisustva vozila u zonama dileme*

Cik.	$Qa1(v/h)$	$Qb1(v/h)$	$Qc1(v/h)$	$Qd2(v/h)$	$Xa1$	$Xb1$	$Xc2$	$Xd2$	$Cr(s)$
I	308	296	240	306	0.77	0.52	0.50	0.78	69
II	390	294	220	314	0.83	0.55	0.39	0.85	92
III	360	314	240	272	0.77	0.63	0.43	0.79	70
IV	397	306	353	293	0.82	0.60	0.61	0.83	85
V	314	286	362	354	0.81	0.47	0.78	0.83	84
VI	297	259	371	280	0.71	0.49	0.75	0.76	63
VII	304	245	351	237	0.74	0.57	0.71	0.80	56
VIII	328	248	460	225	0.67	0.65	0.78	0.85	66
IX	393	232	489	229	0.78	0.60	0.82	0.85	71
X	446	321	332	242	0.84	0.57	0.52	0.90	83
XI	359	318	347	332	0.86	0.59	0.70	0.90	91
XII	328	264	272	283	0.79	0.55	0.55	0.85	68
XIII	292	233	234	241	0.73	0.53	0.49	0.80	55
XIV	317	234	261	268	0.76	0.52	0.53	0.85	63

Za drugi slučaj, kada kroz raskrsnicu tokom ciklusa može biti prolaza vozila sa prioriteta ili da se pojedina vozila nalaze u zonama dileme, što su česte i realne situacije na raskrsnicama, dobijeni rezultati testiranja prikazani su na slikama 14 i 15 i, tabelarno, u tabelama 2 i 3.



Sl. 14. *Prosečne vrednosti saobraćajnih tokova na pristupnim trakama (A1, B1, C1 i D2) četvorokrake semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze i sa prolazom vozila sa pravom prioriteta i vozilima u zonama dileme*



Sl. 15. Stepeni zasićenja pristupnih traka (A1, B1, C1 i D2) četvorokrake semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze i sa prolazom vozila sa pravom prioriteta i vozilima u zonama dileme

Tabela 2. Intenziteti saobraćajnih tokova i dužine trajanja ciklusa semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze i sa prolazom vozila sa pravom prioriteta i vozilima u zonama dileme

Cik	$Qa1$ (v/h)	$Qb1$ (v/h)	$Qc1$ (v/h)	$Qd2$ (v/h)	$x0$	$y0$	$m1$	$m2$	$p1$ (s)	$p2$ (s)	C_k (s)	D (s)	Cr (s)
I	286	214	284	247	0	0	0	0	0	0	54	54	54
II	261	248	234	306	0	0	1	0	14	0	60	74	95
III	252	262	260	294	0	0	0	1	0	18	56	74	61
IV	300	228	242	297	1	0	0	0	11	0	65	76	106
V	259	261	258	301	0	1	0	0	0	0	59	61	61
VI	292	263	213	292	0	1	1	1	21	11	64	96	104
VII	292	245	241	283	0	0	0	0	0	0	63	63	63
VIII	324	235	236	275	0	0	1	0	15	0	66	81	112
IX	325	324	240	268	0	0	0	1	0	24	65	89	51
X	321	267	206	266	0	0	1	1	18	11	64	93	97
XI	367	309	259	342	0	0	0	0	0	0	99	99	99
XII	283	236	297	266	0	0	0	0	0	0	58	58	58
XIII	289	285	236	292	0	0	0	0	0	0	64	64	64

Tabela 3. *Stepeni zasićenja i dužine trajanja ciklusa semaforizovane raskrsnice sa adaptivnim režimom rada, dve faze i sa prolazom vozila sa pravom prioriteta i vozilima u zonama dileme*

<i>Cik</i>	<i>Xa1</i>	<i>Xb1</i>	<i>Xc1</i>	<i>Xd2</i>	<i>x0</i>	<i>y0</i>	<i>m1</i>	<i>m2</i>	<i>p1(s)</i>	<i>p2(s)</i>	<i>C_k(s)</i>	<i>D(s)</i>	<i>Cr(s)</i>	
I	0.70	0.42	0.58	0.70	0	0	0	0	0	0	54	54	54	
II	0.74	0.41	0.56	0.74	0	0	0	0	0	0	60	74	95	
	0.71	0.40	0.53	0.72			1		14					
III	0.71	0.45	0.61	0.73	0	0	0	0	0	0	56	84	61	
	0.68	0.42	0.59	0.68					1	18				
IV	0.74	0.41	0.50	0.78	1	0	0	0	0	0	65	76	106	
	0.74	0.44	0.50	0.83			1		11					
	0.75	0.39	0.51	0.74			0		0					
V	0.73	0.48	0.61	0.79	0	1	0	0	0	0	59	61	61	
	0.70	0.49	0.63	0.82										
VI	0.77	0.52	0.47	0.83	0	0	0	0	0	0	64	96	104	
	0.72	0.44	0.44	0.71			1		0					21
	0.70	0.43	0.43	0.71			0		1					0
VII	0.78	0.49	0.53	0.83	0	0	0	0	0	0	63	63	63	
VIII	0.78	0.50	0.48	0.84	0	0	0	0	0	0	66	81	112	
	0.74	0.43	0.45	0.73			1		15					
IX	0.77	0.51	0.48	0.84	0	0	0	0	0	0	65	89	51	
	0.71	0.43	0.44	0.72			1		24					
X	0.78	0.57	0.42	0.82	0	0	0	0	0	0	64	93	97	
	0.72	0.49	0.39	0.71			1		0					18
	0.71	0.48	0.38	0.70			0		1					0
XI	0.86	0.57	0.51	0.91	0	0	0	0	0	0	99	99	99	
XII	0.74	0.50	0.59	0.81	0	0	0	0	0	0	58	58	58	
XIII	0.76	0.56	0.53	0.83	0	0	0	0	0	0	64	64	64	

U toku drugog ($p1 = 14s$), trećeg ($p2 = 18s$), četvrtog ($p1 = 11s$), šestog ($p1 = 21s$ i $p2 = 11s$), osmog ($p1 = 15s$), devetog ($p2 = 24s$) i desetog ($p1 = 18s$ i $p2 = 11s$) ciklusa kroz raskrsnicu su prolazila vozila sa prioriteto, pri čemu je trajanje prolaza tokom pojedinih ciklusa bilo različito, što se može zaključiti, slika 15, na osnovu vrednosti vremena ($p1$ ili $p2$) linearne promene stepena zasićenja. U četvrtom ciklusu su, pored prolaza vozila sa prioriteto ($p1 = 11s$), registrovana i vozila u zoni dileme na pravcu A-C, što je dovelo do povećanja dužine trajanja ciklusa sa $C_k = 65s$ na $C_r = 106s$. U petom ciklusu detektovana su vozila u zoni dileme na pravcu B-D što je imalo za posledicu korekciju dužine trajanja ciklusa sa $C_k = 59s$ na $C_r = 61s$.

Rezultati testiranja pokazuju da instalisani sistem na raskrsnici, tokom rada, obezbeđuje odvijanje saobraćaja u uslovima nezasićenih tokova. Pored toga, ovim je dokazano da se Webster-ova metoda može, korišćenjem predloženog algoritma, uspešno iskoristiti za izgradnju i funkcionisanje adaptivnih sistema za regulisanje saobraćaja na izolovanim raskrsnicama i u uslovima kada se na njima saobraćaj odvija sa vremenski promenljivim saobraćajnim tokovima.

ZAKLJUČAK

Predloženi adaptivni algoritam za upravljanje saobraćajem na četvorokrakoj semaforizovanoj raskrsnici sa dve faze u okviru ciklusa, korišćenjem programskog paketa LabVIEW i kamera za detekciju položaja vozila i intenziteta saobraćajnih tokova, obezbeđuje jednostavan i pregledan način upravljanja saobraćajem na četvorokrakoj semaforizovanoj raskrsnici uz minimalna ulaganja za nabavku, instalaciju i održavanje hardverskih komponenata sistema.

Korisnik programa koristeći prednju ploču VI-a unosi podatke o zaštitnom vremenu za vozila i zaštitnim vremenima za pešake. Na osnovu unetih podataka, programsko rešenje vrši optimizaciju signalnog plana, odnosno vrednost ciklusa i raspodelu zelenog vremena po fazama tokom svakog ciklusa. Semaforizovana četvorokraka izolovana raskrsnica sa dve faze i adaptivnim sistemom rada semaforiskog sistema, koji se bazira na priloženom algoritmu i kada su uslovi na raskrsnici takvi da nema eventualnih saobraćajnih nezgoda u užem području raskrsnice, ili prinudnog zaustavljanja vozila, povreda pešaka, ili drugo, ponaša se tako da kontinuirano obezbeđuje regulisnje saobraćaja pri kome su stepeni zasićenja na svim pristupnim saobraćajnim trakama manji od jedinice.

U takvim uslovima, odnosno situacijama kada vladaju nezasićeni saobraćajni tokovi, vozila se, da bi prošla raskrsnicu, zaustavljaju samo jednom (ili se ne zaustavljaju) i nema neopsluženih vozila na kraju svakog ciklusa.

LITERATURA

- [1] Javno preduzeće Putevi Srbije Beograd, Priručnik za projektovanje puteva u Republici Srbiji: Funkcionalni elementi i površine puteva, Raskrsnice i priključci, Beograd, 2012, [https://www.putevi-srbije.rs/images/pdf/harmonizacija/prirucnik_za_projektovanje_puteva/SRDM5-1-raskrsnice-i-prikljuci-u-nivou\(120427-srb-konacni\).pdf](https://www.putevi-srbije.rs/images/pdf/harmonizacija/prirucnik_za_projektovanje_puteva/SRDM5-1-raskrsnice-i-prikljuci-u-nivou(120427-srb-konacni).pdf)
- [2] Lipovac, P. K., Bezbednost saobraćaja, Službeni list SRJ Beograd, 2008, pp. 61-133. <https://www.scribd.com/doc/47465496/KrstoP-lipovac-Bezbednost-Saobracaja-ZEMUN-2008>
- [3] Eusebio, A., Francisco, P. R., Ricardo, G., Jesús, S.-G., José A. O. An adaptive approach to enhanced traffic signal optimization by using soft-

- computing techniques, *Expert Systems with Applications* 38 (2011) 2235-2247.,
https://ruidera.uclm.es/xmlui/bitstream/handle/10578/3003/fi_1368002460-anguloromero-garciaserrano-olivas.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [4] Cvitanić, D., *Prometna tehnika: Predavanja na Sveučilišnom diplomskom studiju iz predmeta, Sveučilište u Splitu: Građevinsko-arhitektonski fakultet*, pp. 117-119.
- [5] De Schutter, B., De Moor, B., *Optimal traffic light control a single intersection*, ESAT-SISTA, K.U. Leuven, Leuven, Belgium, 1997, pp. 1085–1088.,
https://www.dsc.tudelft.nl/~bdeschutter/pub/rep/97_10.pdf
- [6] *Calculation of Traffic Signal Timings - Webster's Method*, Retrieved from
<http://www.rhd.gov.bd/Documents/ExternalPublications/Trl/Calculation%20of%20traffic%20signal%20timings-Webster's%20method%20Note13.pdf>, Accessed March 10, 2019.
- [7] Pretorius, P., Van As, S. C., Troutbeck, R. J., *Issues with the operational analysis of urban intersections*, *Proceedings of the 23rd Southern African Transport Conference (SATC 2004)*, Pretoria, South Africa, 2004, 586-599, <https://repository.up.ac.za/handle/2263/5699>
- [8] Akçelik, R., *ARR 123, Traffic Signals: Capacity and Timing Analysis*, ARRB Transport Research Ltd, 500 Buwood Highway, Vermont South VIC 3133, Australia, 1998, pp. 1-108,
http://www.sidrasolutions.com/Documents/Akcelik_ARR%20123_SignalTiming.pdf
- [9] Ahmed, B., Kouider, B., Noredine, B., Bouakkaz, K., *Saturation flow versus green time at two-stage signal-controlled intersections*, *Transport*, 24(4), (2009) 288-295,
<https://www.researchgate.net/publication/40868747>
- [10] Čelar, N., *Analitički modeli vremenskih gubitaka za signalisanu raskrsnicu*, *Tehnika-Saobraćaj*, 61(4), (2014) 663-668, <https://scindeks-clanci.ceon.rs/data/pdf/0040-2176/2014/0040-21761404663C.pdf>
- [11] Chen, C., *Adaptive traffic signal control using approximate dynamic programming*, Centre for Transport Studies, University College London, 2009, pp. 23-120, <http://discovery.ucl.ac.uk/20164/1/20164.pdf>
- [12] Miller, A. J., *Settings for Fixed-Cycle Traffic Signals*, *Journal of the Operational Research Society* 14(4), (1963) 373-386,
<https://link.springer.com/article/10.1057/jors.1963.61>
- [13] Allsop, B. R., *SIGSET: A Computer Program for Calculating Traffic Signal Settings*, Transportation Research Board, 1971, pp. 58-60,
<https://trid.trb.org/view/116637>

-
- [14] Feng-Bor, L., Donald, C., Sangaranathan, V., Use of Predicted Vehicle Arrival Information for Adaptive Signal Control-An Assessment, *Transportation Research Record* 1112, 89-98, <http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/trr/1987/1112/1112-012.pdf>
- [15] Roozmond, D. A., Rogier, J. L. H., Agent controlled traffic lights, *ESIT 2000*, 14-15 September 2000, Aachen, Germany, pp. 77-82, <https://pdfs.semanticscholar.org/533d/af8ec3d723ae72fe1804bc8eb4980477076c.pdf>
- [16] Ruey-Shun, C., Duen-Kai, C., Szu-Yin, L., ACTAM: Cooperative Multi-Agent System Architecture for Urban Traffic Signal Control, *Ice Trans. Inf. & Syst.*, Vol. E88–D, 2005, pp. 119-126, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.99.703&rep=rep1&type=pdf>
- [17] Mingmin, W., Wanjing, M., Li, L., Characterize Dilemma Zone and Minimize its Effect at Coordinated Signalized Intersections, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 96, (2013) 766 – 778, <https://core.ac.uk/download/pdf/82213153.pdf>
- [18] Yaping, Z., Chuanyun, F., Liwei, H., Yellow light dilemma zone researches: A Review, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 1(5), (2014) 338-352, <https://core.ac.uk/download/pdf/82340630.pdf>
- [19] Krishna, K.H., Kumar, K. V., Hanumantha, Ch. R., Signal Design Using Webster's Method, *Indian J.Sci.Res.* 17(2), (2018) 113-119, <https://www.scribd.com/document/380511161/Test>
- [20] Službeni glasnik RS br. 85/17, Pravilnik o saobraćajnoj signalizaciji, Beograd: Službeni glasnik RS, 2017, http://bgsaobracaj.rs/dokumenti/23_Pravilnikosaobracajnojsignalizaciji.pdf
- [21] Amnesh, G., Sukanya, R., Nidhi, C., Intelligent Traffic Light System to Prioritized Emergency Purpose Vehicles based on Wireless Sensor Network, *International Journal of Computer Applications* 40(12), (2012) 36-39, <https://www.researchgate.net/publication/258650947>
- [22] Gradinescu, V., Gorgorin, C., Diaconescu, R., Cristea, V., Iftode, L., Adaptive Traffic Lights Using Car-to-Car Communication, 2007, https://www.researchgate.net/publication/224706176_Adaptive_Traffic_Lights_Using_Car-to-Car_Communication
- [23] Ibrahim, A. H., Ismail, M., Kiong, T. S., Mastan, Z. B. K., Development of software planning tools for an intelligent traffic light wireless communication link using 5.8 GHz WLAN, *Asia-Pacific conference on applied electromagnetics*, Article. No. 1607847, 2005, pp. 378–382, <https://scholar.google.com/citations?user=0ilqiqwAAAAJ&hl=en>

- [24] Ibrahim, A.H., Ismail, M., Jumari, K., Kiong, T.S., Development of a user-friendly application for LOS link optimization, *Information Technology Journal*, 2007, pp. 123-128,
https://www.researchgate.net/publication/26556837_Development_of_a_User-Friendly_Application_for_LOS_Link_Optimization
- [25] Kapileswar, N., Gerhard. P. H., A Survey on Urban Traffic Management System Using Wireless Sensor Networks, *Sensors* 16(2):157, (2016) 4-20,
https://www.researchgate.net/publication/292175972_A_Survey_on_Urban_Traffic_Management_System_Using_Wireless_Sensor_Networks
- [26] Qingfeng, H., Miller, R., The Design of Reliable Protocols for Wireless Traffic Signal System, *Washington University Open Scholarship*, 2002, pp. 1-7.
https://pdfs.semanticscholar.org/1c60/59bfd9ca0946b8a10127e89d7378a40b0a13.pdf?_ga=2.28929532.1759669382.1575589145-202848299.1540374976

UPUTSTVO AUTORIMA

Časopis BAKAR izlazi dva puta godišnje i objavljuje naučne, stručne i pregledne radove. Za objavljivanje u časopisu prihvataju se isključivo originalni radovi koji nisu prethodno objavljivani i nisu istovremeno podneti za objavljivanje negde drugde. Radovi se anonimno recenziraju od strane recenzenta posle čega uredništvo donosi odluku o objavljivanju. Rad priložen za objavljivanje treba da bude pripremljen prema dole navedenom uputstvu da bi bio uključen u proceduru recenziranja. Neodgovarajuće pripremljeni rukopisi biće vraćeni autoru na doradu.

Obim i font. Rad treba da je napisan na papiru A4 formata (210x297 mm), margine (leva, desna, gornja i donja) sa po 25 mm, u Microsoft Wordu novije verzije, fontom Times New Roman, veličine 12, sa razmakom 1,5 reda, obostrano poravnat prema levoj i desnoj margini. Preporučuje se da celokupni rukopis ne bude manji od 5 strana i ne veći od 10 strana.

Naslov rada treba da je ispisan velikim slovima, bold, na srpskom i na engleskom jeziku. Ispod naslova rada pišu se imena autora i institucija u kojoj rade. Autor rada zadužen za korespondenciju sa uredništvom mora da navede svoju e-mail adresu za kontakt u fusnoti.

Izvod se nalazi na početku rada i treba biti dužine do 200 reči, da sadrži cilj rada, primenjene metode, glavne rezultate i zaključke. Veličina fonta je 10, italic.

Ključne reči se navode ispod izvoda. Treba da ih bude minimalno 3, a maksimalno 6. Veličina fonta je 10, italic.

Izvod i ključne reči treba da budu date i na engleski jezik.

Osnovni tekst. Radove treba pisati jezgrovito, razumljivim stilom i logičkim redom koji, po pravilu, uključuje uvodni deo s određenjem cilja ili problema rada, opis metodologije, prikaz dobijenih rezultata, kao i diskusiju rezultata sa zaključcima i implikacijama.

Glavni naslovi trebaju biti urađeni sa veličinom fonta 12, bold, sve velika slova i poravnati sa levom marginom.

Podnaslovi se pišu sa veličinom fonta 12, bold, poravnato prema levoj margini, velikim i malim slovima.

Slike i tabele. Svaka ilustracija i tabela moraju biti razumljive i bez čitanja teksta, odnosno, moraju imati redni broj, naslov i legendu (objašnjenje oznaka, šifara, skraćenica i sl.). Tekst se navodi ispod slike, a iznad tabele. Redni brojevi slika i tabela se daju arapskim brojevima.

Reference u tekstu se navode u ugličastim zagradama, na pr. [1,3]. Reference se prilažu na kraju rada na sledeći način:

[1] B.A. Willis, Mineral Processing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, str. 35. (za poglavlje u knjizi)

[2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (za članak u časopisu)

[3] www: <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (za web dokument)

Navođenje neobjavljenih radova nije poželjno, a ukoliko je neophodno treba navesti što potpunije podatke o izvoru.

Zahvalnost se daje po potrebi, na kraju rada, a treba da sadrži ime institucije koja je finansirala rezultate koji se daju u radu, sa nazivom i brojem projekta; ili ukoliko rad potiče iz magistarske teze ili doktorske disertacije, treba dati naziv teze/disertacije, mesto, godinu i fakultet na kojem je odbranjena. Veličina fonta 10, italic.

Radovi se šalju prevashodno elektronskom poštom ili u drugom elektronskom obliku.

Adresa uredništva je:

Časopis BAKAR

Institut za rudarstvo i metalurgiju

Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

E-mail: nti@irnbor.co.rs ; ana.kostov@irnbor.co.rs

Telefon: 030/454-260; 030/454-108

Svim autorima se zahvaljujemo na saradnji.

INSTRUCTIONS FOR THE AUTHORS

COPPER Journal is published twice a year and publishes the scientific, technical and review paper works. Only original works, not previously published and not simultaneously submitted for publications elsewhere, are accepted for publication in the journal. The papers are anonymously reviewed by the reviewers after that the Editorial decided to publish. The submitted work for publication should be prepared according to the instructions below as to be included in the procedure of reviewing. Inadequate prepared manuscripts will be returned to the author for finishing.

Volume and Font Size. The paper needs to be written on A4 paper (210x297 mm), margins (left, right, top and bottom) with each 25 mm, in the Microsoft Word later version, font Times New Roman, size 12, with 1.5 line spacing, justified to the left and right margins. It is recommended that the entire manuscript cannot be less than 5 pages and not exceed 10 pages.

Title of Paper should be written in capital letters, bold, in Serbian and English. Under the title, the names of authors and their affiliations should be written. Corresponding author must provide his/her e-mail address for contact in a footnote.

Abstract is at the beginning of the paper and should be up to 200 words include the aim of the work, the applied methods, the main results and conclusions. The font size is 10, italic.

Keywords are listed below the abstract. They should be minimum 3 and maximum of 6. The font size is 10, italic.

Abstract and Keywords should be also given in English language.

Basic Text. The papers should be written concisely, in understandable style and logical order that, as a rule, including the introduction part with a definition of the aim or problem of the work, a description of the methodology, presentation of the obtained results as well as a discussion of the results with conclusions and implications.

Main Titles should be done with the font size 12, all capital letters and aligned to the left margin.

Subtitles are written with the font size 12, bold, aligned to the left margin, large and small letters.

Figures and Tables. Each figure and table must be understandable without reading the text, i.e., must have a serial number, title and legend (explanation of marks, codes, abbreviations, etc.). The text is stated below the figure and above the table. Serial numbers of figures and tables are given in Arabic numbers.

References in the text are cited in square brackets, e.g. [1,3]. References are enclosed at the end of the paper as follows:

[1] B.A. Willis, *Mineral Processing Technology*, Oxford, Pergamon Press, 1979, p. 35. (*for the chapter in a book*)

[2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (*for the article in a journal*)

[3] <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (*for web document*)

Citation of the unpublished works is not preferable and, if it is necessary, as much as possible completed data source should be listed.

Acknowledgement is given, as needed, at the end of the paper and should include the name of institution that funded the given results in the paper, with the project title and number; or if the work is resulted from the master thesis or doctoral dissertation, it should give the title of thesis/dissertation, place, year and faculty/university where it was defended. Font size is 10, italic.

The manuscripts are primarily sent by e-mail or in other electronic form.

Editorial Address: Journal COPPER
Mining and Metallurgy Institute Bor
35 Zeleni bulevar, 19210 Bor
E-mail: nti@irmbor.co.rs; ana.kostov@irmbor.co.rs
Telephone: +381 30/454-260; +381 30/454-108

We are thankful for all authors on cooperation.

SADRŽAJ
CONTENS

Vesna Krstić, Danijela Simonović, Tamara Urošević,
Branka Pešovski, Zorica Sovrlić

**TOKSIČNOST METALA, NJIHOVA AKTIVNOST I FAKTORI
KOJI UTIČU NA NJIHOVO UKLANJANJE IZ VODENIH SREDINA**
METAL TOXICITY, THEIR ACTIVITY AND FACTORS AFFECTING
THEIR REMOVAL FROM AQUATIC ENVIRONMENT 1

Sanela Vasiljević, Marija Milivojević, Zorica Sovrlić, Vojka Gardić,
Dragan Đorđević, Maja Stanković, Nenad Krstić

**ISPITIVANJE EKOLOŠKI ZNAČAJNIH ELEMENATA U
GRAĐEVINSKIM MATERIJALIMA**
TESTING OF ECOLOGICALLY IMPORTANT ELEMENTS IN
BUILDING MATERIALS 29

Milan Radivojević, Marko Tanasković, Zoran Stević

**ADAPTIVNI ALGORITAM ZA ČETVOROKRAKU SVETLOSNO
SIGNALISANU DVOFAZNU RASKRSNICU**
ADAPTIVE ALGORITHM FOR THE FOUR-STANDARD LIGHT
SIGNALLED TWO-PHASE SPACE 37
