

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR



Cu

UDC 669.3  
ISSN 0351-0212

Broj 1 Volumen 45 2020

# 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](mailto: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](mailto: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](http://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](mailto: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 informatic, 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](mailto: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](mailto: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](http://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](mailto: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: 66.061.3:546.56/.47/.74(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Hemijska tehnologija

**DOBIJANJE BAKRA, NIKLA I CINKA IZ LUŽNIH RASTVORA  
PRIMENOM SOLVETNE EKSTRAKCIJE**

**OBTAINING OF COPPER, NICKEL AND ZINC FROM LEACHING  
SOLUTIONS BY SOLVENT EXTRACTION**

Branka Pešovski, Danijela Simonović, Vesna Krstić

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor, Srbija

E-mail: branka.pesovski@irmbor.co.rs

**Izvod**

*U ovom radu predstavljena je mogućnost efikasnog selektivnog odvajanja i dobijanja bakra, nikla i cinka iz sintetičkog sulfatnog rastvora koji sadrži 0,150 g/dm<sup>3</sup> Cu, 0,140 g/dm<sup>3</sup> Ni i 0,163 g/dm<sup>3</sup> Zn, procesom jednostepene solventne ekstrakcije sa 0,005 M ekstragensom LIX 984N u funkciji pH vodene faze. Bakar je pokazao kvantitativnu ekstrakciju na pH 3,5; nikal na pH 7,3; i cink na pH 8,8 što je prikazano tehnološkom šemom ovog procesa. Navedene su osobine i primena najčešće korišćenih savremenih komercijalnih ekstragenasa tipa aldoksima, ketoksima i njihovih ne-modifikovanih i modifikovanih smeša. Dati su dijagrami pH izoterma sa procentima ekstrakcije gvožđa i nekoliko bitnih obojenih metala, upotrebom C9 aldoksima i ketoksima. Predložena je primena zeolita kao prirodnog neorganskog jonoizmenjivača za regeneraciju istrošenih elektrolita i prečišćavanje otpadnih rastvora.*

**Ključne reči:** solventna ekstrakcija, ekstragensi, aldoksimi, ketoksimi, zeoliti

**Abstract**

*In this paper, it is presented the possibility of efficient selective separation and recovery of copper, nickel and zinc from a synthetic sulphate solution, which containing 0.150 g/dm<sup>3</sup> Cu, 0.140 g/dm<sup>3</sup> Ni and 0.163 g/dm<sup>3</sup> Zn, by a single-stage solvent extraction process with 0.005 M LIX 984N extractant as a function of the pH of the aqueous phase. Copper showed quantitative extraction at pH 3.5, nickel at pH 7.3, and zinc at pH 8.8 as it shown by the technological scheme of this process. The properties and applications of commonly used modern commercial extragens of the aldoxime, ketoxime and their unmodified and modified mixtures are listed. Diagrams of pH isotherms are given with percentages of iron extraction and several essential non-ferrous metals, using C9 aldoxime and ketoxime. It is proposed to use zeolite as natural inorganic ion exchangers for regeneration of spent electrolytes and purification of waste solutions.*

**Keywords:** solvent extraction, extragens, aldoximes, ketoximes, zeolites

**1. UVOD**

Svetske geološke rezerve bogatih ruda obojenih i plemenitih metala sve su manje, što uslovljava potrebu za razvojem novih tehnologija, koje bi s obzirom na raspoložive sirovine i kapacitete, zadovoljile tehnološki, ekonomski i ekološki sve složenije zahteve [1,2]. Ležišta obojenih, plemenitih i retkih

metala, sadrže najčešće njihove sulfidne minerale, bilo kao noseće ili prateće metale ili prelazne elemente. Oksidni, sulfatni, karbonatni i hloridni minerali su zastupljeni u mnogo manjoj meri zbog njihove dobre rastvorivosti u vodi [3,4]. Ovi minerali najčešće se luže razblaženom sumpornom kiselinom uz dodatak nekog oksidansa radi njihovog što kvantitativnijeg izluženja [5].

Objedinjenom pirometalurškom preradom polimetalčnih sulfidnih koncentrata koji najčešće sadrže bakar, cink, nikal, olovo, a u pojedinim slučajevima zlato i srebro, formiraju se oksidi većine prisutnih obojenih metala koji se u daljem toku tehnološkog procesa nepovratno gube. Pirometalurška prerada polimetalčnih sulfidnih sirovina direktno ugrožava životnu sredinu emisijom štetnih gasova i formiranjem šljaka kao neizbežnih produkata ovog procesa. Iz tih razloga se zadnjih decenija radi na istraživanju mogućnosti dobijanja obojenih i plemenitih metala hidro i elektrometalurškim postupcima.

Dobijanje bakra ekstrakcijom tečno-tečno beleži nagli rast od kraja 1960-tih. Više od 119 postrojenja za proizvodnju bakra SX (*Solvent Extraction*) tehnologijom trenutno posluje širom sveta, a proizvodnja se procenjuje na 3,7 miliona tona bakra u 2012. godini, s obzirom na to da je procenjena ukupna proizvodnja bakra u 2012. oko 16,97 miliona tona, bakar dobijen SX postupkom predstavlja 22% globalne proizvodnje bakra [6].

Elektrometalurški postupak dobijanja bakra podrazumeva tretman koncentrata bakra u elektrohemijском reaktoru u kome bi suspenzija tog koncentrata predstavljala anodu [7]. Takođe, savremena istraživanja dobijanja obojenih metala iz kompleksnih koncentrata bio-hidrometalurškim tretmanom zadnju deceniju zauzima značajno mesto [8,9].

Uvođenje novih hidro-elektrometalurških procesa za tretman polimetalčnih sulfidnih koncentrata zahteva poseban pristup metodama za prečišćavanje otpadnih rastvora iz svih faza primenjene tehnologije i generalno, savremeni pristup problemu prečišćavanja otpadnih voda rudarsko-metalurške i hemijske industrije. Rudarska aktivnost je jedan od mnogih, potencijalno najopasnijih zagađivača prirodne sredine. Metali i metaloidi, kao što su Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb i Zn često se oslobađaju u velikim količinama tokom ili nakon rudarske aktivnosti i mogu dovesti do destrukcije vodenih ekosistema [10]. Imajući u vidu napred rečeno, kao i činjenicu da svi hidrometalurški postupci za tretman polimetalčnih sulfidnih koncentrata proizvode velike količine otpadnih rastvora i voda vrlo složenog hemijskog sastava, nameće se potreba i zahtev za njihovo prečišćavanje do granica zakonom propisanih maksimalno dozvoljenih koncentracija prisutnih neželjenih elemenata, pre svega teških metala koji mogu da budu mobilisani u životnu sredinu.

Hidrometalurškim tretmanom sulfidnih koncentrata bakra kompleksnog nisko-metalbilansnog sastava dobili bi se bakronosni rastvori koji u svom sadržaju imaju i druge prisutne obojene i teške metale koje je takođe

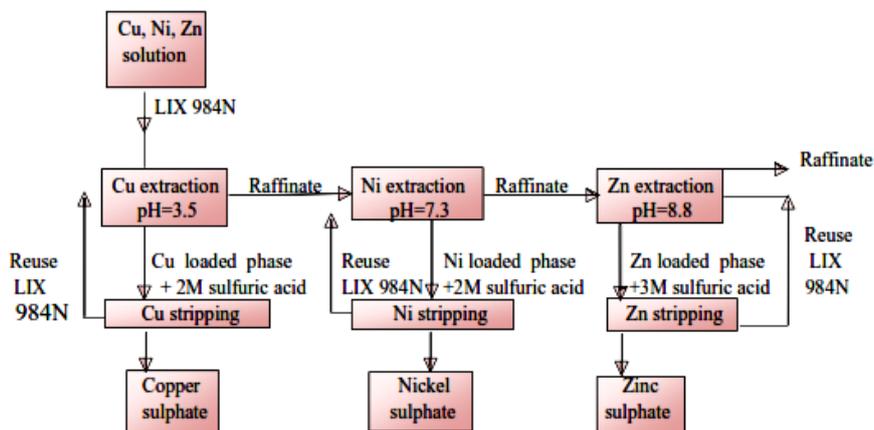
potrebno iskoristiti. Za tretman ovih rastvora u cilju dobijanja korisnih komponenti danas najveću primenu ima metoda solventne ekstrakcije i elektrolize, tj. SX-EW (*Solvent Extraction-Electrowinning*) postupak. Ovim postupkom se takođe tretiraju i otpadne kisele (pH od 1,5 do 2) rudničke jamske vode koje u svom sastavu sadrže bakar u koncentraciji do  $2 \text{ g/dm}^3$  pa se bakar iz njih SX-EW postupkom može vrlo uspešno ukloniti. Iz tih razloga je u ovom radu posebna pažnja posvećena ekstrakciji tečno-tečno u cilju valorizacije pre svega bakra, nikla i cinka [11].

## 2. SELEKTIVNO ODVAJANJE I DOBIJANJE BAKRA, NIKLA I CINKA IZ SULFATNIH RASTVORA PRIMENOM SOLVENTNE EKSTRAKCIJE

Halkopirit, pentlandit, istrošeni katalizatori, baterije, tehnološki ostaci mesinga i cinka su neki od glavnih izvora za proizvodnju bakra, nikla i cinka. Pored sulfidnih ruda, značajni prirodni resursi za dobijanje ovih metala su oksid/silikatni depoziti. Ove sirovine su podvrgnute raznim hidrometalurškim tretmanima koji uključuju atmosfersko luženje/luženje pod pritiskom/bio-luženje sulfat/hloridnim rastvorima. Tako dobijeni lužni rastvor sadrži bakar, nikl i cink zajedno sa nekim nečistoćama kao što su gvožđe, hrom, aluminijum, silicijum, itd.

Ekstrakcija tečno-tečno se danas primenjuje kao dobro tehnološko rešenje za dobijanje ovih metala ili njihovih soli u vrlo čistom obliku, s obzirom da se radi o industrijski i ekonomski važnim metalima koje je potrebno selektivno i kvantitativno odvojiti i dobro prečistiti. Solventna ekstrakcija se danas široko primenjuje za odvajanje navedenih metala, takođe, kobalta i nikla iz njihovih rastvora sa alkil-fosforinim reagensima poput Cyanex 272 i D2EHPA<sub>2,3</sub>. Koriste se i helatni reagensi kao što su LIX 87QN, LIX54, LIX 973, LIX 34, LIX 984. Urađena su istraživanja ekstrakcije tečno-tečno sa sintetičkim rastvorima jona metala koji sadrže  $0,0025 \text{ M Cu}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Zn}$  u sulfatnim rastvorima, sa  $0,005 \text{ M}$  ekstragensom LIX 984N u funkciji pH vodene faze [12]. Bakar pokazuje kvantitativnu ekstrakciju pri ravnotežnom  $\text{pH}=3,5$  dok se nikal i cink kvantitativno ekstrahuju na  $\text{pH}=7,3$  i  $\text{pH}=8,8$ , respektivno. Na osnovu podataka koji se odnose na ekstrakciono ponašanja ovih metala, formiran je sintetički rastvor koji sadrži  $0,150 \text{ g/dm}^3$  bakra,  $0,140 \text{ g/dm}^3$  nikla i  $0,163 \text{ g/dm}^3$  cinka [12].

Utvrđeno je da je ekstragens LIX 984N vrlo selektivan za ekstrakciju bakra. Jednostepena ekstrakcija bakra, nikla i cinka iz sintetičkog rastvora korišćenjem ekstragensa LIX 984N rastvorenog u kerozinu korišćena je sa ciljem njihovog efikasnog odvajanja. Na osnovu ovih rezultata formirana je i tehnološka šema ovog postupka predstavljena na slici 1.



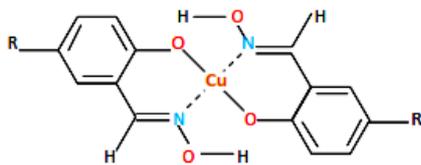
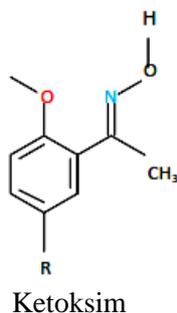
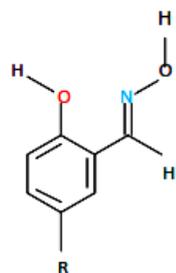
Sl. 1. Tehnološka šema dobijanja sulfata: bakra, nikla i cinka iz sintetičkog rastvora koji sadrži  $0,150 \text{ g/dm}^3$  bakra,  $0,140 \text{ g/dm}^3$  nikla i  $0,163 \text{ g/dm}^3$  cinka [12]

Danas su u upotrebi četiri klase ekstragenasa za bakar: *ketoksimi*, *aldoksimi*, *modifikovani aldoksimi*, *smeše aldoksima-ketoksima*. Izbor ekstragenasa zavisi od osobina polaznog lužnog rastvora, karakteristika obogaćenog elektrolita, potrebnog broja ekstrakcija i reekstrakcija, ekonomske opravdanosti i njegovog uticaja na ljudsko zdravlje i okolinu.

Ekstragesi metala su uopšteno podeljeni u pet odvojenih klasa u zavisnosti od strukture ekstragenasa, mehanizma ekstrakcije i prirode ekstrahovanih metala na [13]:helatne ekstragenase,

- jon-sparene ekstragenase,
- organske kiseline,
- ekstragenase koji funkcionišu na principu zamene liganda, i
- ekstragenase koji rade na principu solvatacije.

Svi moderni komercijalni ekstrakcioni reagensi za bakar su zasnovani na molekulima tipa fenolnih oksima. Oni se mogu svrstati u dve glavne vrste, aldoksime i ketoksime (tabela 1) sa sledećim strukturnim formulama [13]:



**Tabela 1.** Hemijske formule aldoksima i ketoksima [13]

R	Aldoksim	Ketoksim
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	C9 Adoksim, 5-nonilsalicil aldoksim	Ketoksim, 5-nonil-2-hidroksiacetofenon oksim
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C12 Aldoksim, 5-dodecilsalicil aldoksim	

Oni formiraju kompleks sa bakrom gubitkom fenolnog vodonika kao protona i formiraju hemijske veze od fenolnih kiseonika (crveni) do jona bakra i od azota (svetlo plavi) iz oksima do jona bakra. Kompleks je vrlo nepolaran i rastvoran u ugljovodonicima. Spada u grupu molekula opisanih kao bidentatni helirajući agensasi, jer uklapaju bakarni jon između dve lokacije na „klješast“ način. R grupa na krajevima molekula je tipični veoma razgranati ugljovodonični lanac koji se sastoji od 9 ili 12 atoma ugljenika, kako je prikazano strukturnom formulom za Cu-kompleks. Osobine navedenih ekstragenasa date su u tabeli 2 [13].

**Tabela 2.** Poređenje osobina za reagense: ketoksime, aldoksime, ne-modifikovane smeše i modifikovane aldoksime

Osobine	Ketoksim	Aldoksim	Ne-modifikovana smeša	Modifikovani aldoksim
Ekstraktivna jačina	srednja	veoma jaka	prilagodljiva	prilagodljiva
Striping	vrlo dobar	slab	prilagodljiv	prilagodljiv
Cu/Fe selektivnost	odlična	odlična	odlična	odlična
Kinetika ekstrakcije	vrlo dobra	vrlo brza	brza	vrlo brza <sup>1)</sup>
Odvajanje faza	brzo	brzo	brzo	brzo
Stabilnost	vrlo dobra	vrlo dobra	vrlo dobra	vrlo dobra <sup>2)</sup>
Stvaranje nepoželjnih materija <sup>3)</sup>	nisko	nisko	nisko	promenljivo <sup>4)</sup>

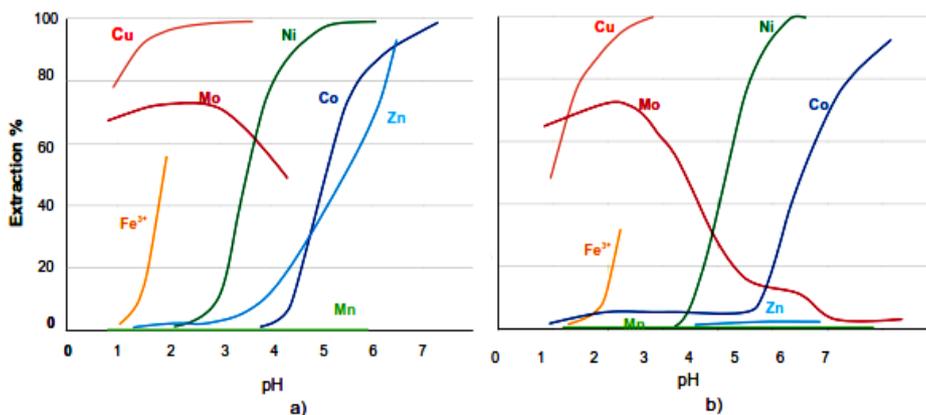
1) Formulacije na bazi C9 aldoksima imaju tendenciju da budu malo brže od onih zasnovanih na C-12 aldoksimu.

2) U zavisnosti od određenog termodinamičkog modifikatora koji se koristi u formulaciji.

3) U zavisnosti od sastava lužnog rastvora i modifikatora.

4) U mnogim slučajevima, prisustvo termodinamičkih modifikatora povećava stvaranje nepoželjnih materija.

Na slici 2 prikazane su izoterme za ekstrakciju nekoliko metala sa aldoksimom i ketoksimom. Ekstrakcione izoterme za Cu, Ni i Co su gotovo identične za oba ekstragensa, neznatna je razlika kod gvožđa u korist aldoksima, dok je za Mo i Zn ova razlika značajna.



Sl. 2. pH izoterme za ekstrakciju nekih metala sa sledećim ekstragensima:  
a) C9 Aldoksimom; b) Ketoksimom [13]

Proizvođači ekstragenasa nude široku paletu proizvoda, tj. ekstrakcionih reagenasa za mnoge obojene metale. Na tržištu se mogu naći mnogi proizvodi na bazi aldoksima, ketoksima, modifikovanih aldoksima-ketoksima i njihovih nemodifikovanih smeša. Odabir optimalnog ekstragensa za svaki pojedinačni slučaj uglavnom zavisi od sastava elektrolita, njegove pH vrednosti i prisutnih katjonskih i anjonskih vrsta. Jedan od mogućih predloga bi bio sledeći [13]:

Ekstrakcioni reagensi zasnovani na čistom aldoksimu:

- LIX<sup>®</sup>860-I, formulacija bazirana na C12 aldoksimu i LIX<sup>®</sup>860N-I, formulacija bazirana na C9 aldoksimu;
- Modifikovani aldoksimi:
- LIX<sup>®</sup> 622N, serija estara zasniva na: LIX<sup>®</sup>654N-LV, LIX<sup>®</sup>664N-LV, LIX<sup>®</sup>674N-LV i LIX<sup>®</sup>684N-LV;
- Ekstrakcioni reagensi zasnovani na čistom ketoksimu:
- LIX<sup>®</sup>84-I i LIX<sup>®</sup>8180;
- Nemodifikovane aldoksim/ketoksim smeše:
- LIX<sup>®</sup> 973N, LIX<sup>®</sup> 984N i LIX<sup>®</sup>937N;
- Modifikovane aldoksim ketoksim smeše:
- LIX<sup>®</sup> 1552N-LV.

Pošto su reagensi na bazi ketoksima srednje jaki ekstragensi za bakar, njihov najbolji učinak je kada je pH rastvora za luženje relativno visoka (iznad pH 1,8) i rastvor je relativno topao (20 °C ili viša). S obzirom da se dobro reekstrahuju, mogu se efikasno koristiti samo u jednoj striping fazi (faza reekstrakcije) i pri relativno niskoj koncentraciji kiseline u čistom izlaznom elektrolitu, nižoj od 160 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Oni su, takođe, efikasni i u slučajevima kada lužni rastvor sadrži nitrat koji bi inače razgradio modifikovane aldoksime [13].

Modifikovani aldoksimi imaju odlične ekstrakcione osobine i na niskim temperaturama, niskim pH vrednostima, ili kada je sadržaj bakra u lužnom rastvoru vrlo visok i kada se zahteva visok stepen prečišćenosti povratnog elektrolita. Upotreba modifikovanog oblika aldoksima rezultira povećanim prenosom nečistoća do elektrolita i većom potrošnjom reagensa po toni proizvedenog bakra [13].

Nemodifikovane aldoksim-ketoksim smeše, takođe, dobro rade na nižim pH, nižim temperaturama i sa većom koncentracijom bakra u lužnom rastvoru. Na nižim temperaturama imaju nešto sporiju kinetiku ekstrakcije u zavisnosti od sadržaja ketoksima, a u odnosu na modifikovane oblike aldoksima. Takođe, imaju tendenciju manje selektivnosti za bakar, zbog gvožđa koji pravi najveće smetnje, u poređenju sa estarski modifikovanim aldoksimima. U pogledu fizičkih osobina oni daju stabilnije smeše, niži procenat ulaska vodene faze u organsku i proizvode manje otpadnih komponenti u poređenju sa modifikovanim aldoksimima [13]. Neke od ovih fizičkih prednosti se mogu pripisati činjenici da ovi reagensi imaju najnižu gustinu i najmanju viskoznost od svih dostupnih ekstragenasa i rastvarača za bakar. Očigledno da izbor isključivo jednog reagensa za ekstrakciju bakra iz sumporno kiselih lužnih rastvora ne bi dao očekivane rezultate, pa se preporučuje upotreba njihovih kombinacija za svaki pojedinačni slučaj.

Poznato je da SX-EW procesi proizvode veću količinu otpadnih rastvora koji sadrže značajnu količinu zagađujućih organskih komponenti i neželjenih i teških metala. 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 [14]. U cilju regeneracije i povraćaja istrošenih ekstragenasa potrebno je iste prečistiti i ukloniti njihove međufazne komponente, kao i nastale kontaminirane otpadne vode. U zadnjoj deceniji intenzivno su proučavane razne metode za uklanjanje teških metala iz industrijskih štetnih efluenata i otpadnih voda. Prema literaturi najčešće su proučavane i primenjivane jonoizmenjivačke, adsorpcione i membranske metode [15]. Od svih konvencionalnih tehnologija koje se primenjuju u tu svrhu ekonomski je najisplativija primena prirodnih

jonoizmenjivača tipa zeolita, pa će u ovom radu oni biti detaljnije opisani.

Takođe, ispitano je selektivno elektrohemijsko ponašanje ovih katjona u sulfatnim, ekstrakcijom obogaćenim elektrolitima, na dimenziono stabilnim anodama dobijenim elektrohemijskom depozicijom  $\text{PbO}_2$  na  $\text{Ti/TiO}_2$  supstratu. Pokazano je da postoji intenzivno smanjenje otpora elektrode kada je  $\text{PbO}_2$  sloj elektrohemijski nanešen na  $\text{Ti/TiO}_2$  osnovu. Taj efekat omogućava dobijanje elektroda (jeftine DSAs) koje se mogu koristiti kao anode čak i u prisustvu osnovnog  $\text{TiO}_2$  sloja na titanu kao supstratu. Ovaj  $\text{TiO}_2$  sloj pozitivno utiče na smanjenje korozije titanijumske podloge. Ovim postupkom postignuta je stabilizacija  $\text{TiO}_2$  sloja na titanijumskom supstratu, sprečena njegova dalja korozija i postignuti zadovoljavajući parametri katodne depozicije pomenutih metala [12].

### **3. PROCESI UKLANJANJA TEŠKIH METALA SA ZEOLITIMA KAO PRIRODNIM JONOIZMENJIVAČIMA**

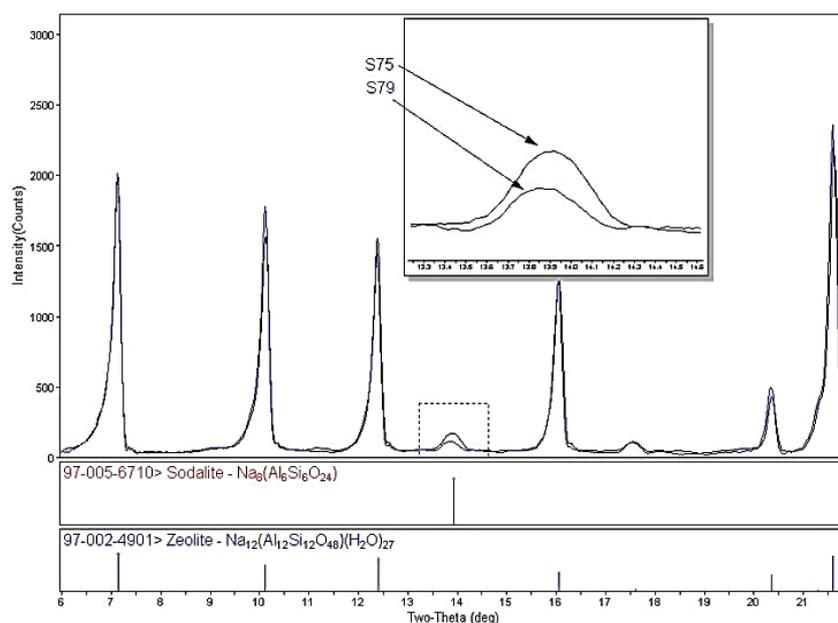
Standardni jonoizmenjivači koji se mogu naći na tržištu su obično impregnirani organski polimeri nerastvorni u vodi, koji poseduju specifične funkcionalne grupe sa osobinama izmene jona između jonoizmenjivača i neželjenih jona u rastvoru koga treba prečistiti. Najvažniji jonoizmenjivači su oni koji kao funkcionalne grupe poseduju negativne fiksirane grupe. To su katjonski izmenjivači koji imaju sposobnost da menjaju pozitivno naelektrisane jone. Hemizam jonske izmene zavisi od jonskog radijusa i naelektrisanja jona, takođe i od stepena hidratacije jona, a odvija se između prve faze - rastvora koji sadrži jone metala ili podesne ligande i druge faze - jonskog izmenjivača. Na osnovu strukture i fizičko-hemijskih osobina jonski izmenjivači se dele na: prirodne neorganske (glina, zeoliti), sintetičke organske (jonoizmenjivačke smole) i tečne jonske izmenjivače [16].

#### **3.1. Struktura i osobine prirodnih neorganskih jonoizmenjivača**

Najzastupljeniji prirodni jonski izmenjivači su kristalni alumosilikati sa katjonskim osobinama izmene. Karakteristični predstavnici ove grupe su zeoliti, od kojih skoro svi imaju trodimenzionalnu strukturu sa kanalima u aluminatnoj rešetki. Struktura zeolita i princip izmene katjona prikazan je na slici 3.



intenzitete vrhova sa svim fazama. Naznačeni profil daje informacije o području oba pojedinačna vrha i celog uzorka. Nakon fitovanja profila, površine ispod pika se dodeljuju pojedinačnim prisutnim fazama, naznačenim različitim bojama. MDI's Jade softver koristi informacije o području pikova zajedno sa identifikacijom svih prisutnih faza radi izračunavanja težinskih procenata svake identifikovane faze [18].



**Sl. 4.** XRD snimak dva uzorka zeolita: S75 i S79. Crne linije ukazuju na prisustvo sodalit faze; plave linije ukazuju na prisustvo LTA tipa zeolita [18]

Zeolitna rešetka se sastoji od  $\text{SiO}_4^-$  i  $\text{AlO}_4^-$  tetraedra, koji imaju zajedničke atome kiseonika. Kako je aluminijum trovalentan, rešetka ima negativno naelektrisanje koje se može izbalansirati sa alkalnim i zemnoalkalnim katjonima koji ne zauzimaju fiksni položaj i mogu slobodno da se kreću u kanalima strukture rešetke. Jedan od prvih upotrebljivanih zeolite je prirodni zeolit tipa  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  u kome je  $\text{Na}^+$  izmenljiv.

Poseban značaj kao neorganski jonski izmenjivači imaju materijali koji su dobijeni kombinacijom IV grupe periodnog sistema sa mnogo kiselijim oksidima V i VI grupe periodnog sistema elemenata (cirkonijum fosfat sa različitim odnosom  $\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ ). Kiselost grupa fosforne kiseline nalazi se na sredini između onih za potpuno jonizovane grupe u jako kiselim izmenjivačima i onih za veoma slabo kisele karbonske grupe u slabo kiselim izmenjivačima. Iz tih razloga se cirkonijum fosfat ponaša kao efikasan izmenjivač katjona u kiselim rastvorima pri tretiranju rastvora soli, gde se oslobađanje jona vodonika

izjednačava sa adsorbovanim katjonima.

Osim pomenutih prirodnih zeolita, ugljevi (treseti), takođe, mogu da imaju jonoizmenjivačke osobine zahvaljujući humusnim kiselinama koje poseduju. Loša karakteristika ovih materijala je njihova osobina da bubre i da se sa alkalijama brzo razlažu, tako da ovo zahteva njihovu stabilizaciju pre upotrebe, što se postiže tretiranjem sa rastvorom soli bakra, hroma i aluminijuma.

#### 4. ZAKLJUČAK

Hidrometalurški tretman sulfidnih koncentrata bakra kompleksnog sastava sve više dobija na značaju. Ovom tehnologijom dobijaju se bakronosni rastvori koji u svom sadržaju imaju i druge često strateške obojene i teške metale koje je potrebno iskoristiti. Za tretman ovih rastvora danas najveću primenu ima metoda solventne ekstrakcije i elektrolize (SX-EW procesima).

U ovom radu dat je novi pristup primene procesa solventne ekstrakcije u cilju selektivnog odvajanja i dobijanja bakra, nikla i cinka iz sintetičkog sulfatnog rastvora primenom LIX<sup>®</sup>984N kao ekstragensa rastvorenog u kerozinu, sa posebnim osvrtom na osobine i primenu novih tehnološki opravdanih i ekonomski isplativih komercijalnih ekstragenasa koji su danas našli široku primenu u raznim industrijskim SX-EW procesima.

U cilju smanjenja koncentracije jona štetnih metala iz iskorišćenih elektrolita i otpadnih rastvora, kao i regeneracije organskih ekstragenasa iz SX-EW procesa, ovi efluenti se moraju prečišćavati. Kao tehnološki opravdana i ekonomski isplativa metoda prečišćavanja ovih rastvora predložena je primena zeolita kao prirodnih neorganskih jonoizmenjivača i prikazane su njihove osnovne karakteristike i primena.

#### LITERATURA

- [1] D.R. Tipre, S.B. Vora, S.R. Dave, Medium optimization for bioleaching of metals from Indian bulk polymetallic concentrate, *Indian J. Biotech.* 3 (2004) 86-91.
- [2] A. Brierley, A perspective on developments in biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy* 94 (2008) 2-7.
- [3] F. Habashi, Principles of extractive metallurgy, Vol. 2. Hydrometallurgy, Gordon & Breach, New York-London-Paris (1970) (reprinted 1980).
- [4] L. Meilin, W. Jiankang, T. Guikuan, L. Guoliang, W. Biao, Experimental studies and pilot plant tests for acid leaching of low-grade copper oxide ores at the Tuwu Copper Mine, *Hydrometallurgy* 165 (2016) 227-232.
- [5] N. Pacović, Hidrometalurgija, „Štampa radio i film“ Bor, (1980).

- 
- [6] <http://6.https://www.scribd.com/document/265395385/> MiningSolutions-RedBook (pristup 29.03.2017.)  
Redbook-BASF Mining Solutions, Copper Extractions from Acidic Sulfate Solution
- [7] M. Vuković, Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, V. Cvetkovski, Voltammetric investigations of anodic dissolution of natural mineral chalcopyrite, *J. Min. Metall.* 44(1) B (2008) 115 – 124.
- [8] B.C. Patel, D.R. Tipre, S.R. Dave, Optimization of copper and zinc extractions from polymetallic bulk concentrate and ferric iron bioregeneration under metallic stress, *Hydrometallurgy* 117–118 (2012) 18–23.
- [9] A. Giaveno, L. Lavalle, P. Chiacchiarini, E. Donati, Bioleaching of zinc from low-grade complex sulfide ores in an airlift by isolated *Leptospirillum ferrooxidans*, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 117–126.
- [10] P. Gundersen, E. Stienes, Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd and Al speciation in rivers, *Water Res.* 37 (2003) 307-318.
- [11] B. Ramachandra, D. Neela, Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84I, *Separ. Purif. Technol.* 45 (2005) 163–167.
- [12] V. Sridhar, J.K. Verma, Recovery of copper, nickel and zinc from sulfate solutions by solvent extraction using LIX 984N, *E-J. Chem.* 8(S1) S434-S438.
- [13] <https://www.scribd.com/document/364424195/BASF-Redbook-desbloqueado>  
Copper Extraction from Acidic Sulfate Solution, Redbook - BASF Mining Solutions (pristup 29. 03. 2017.)
- [14] M.A. Hashim, S. Mukhapadhyay, J.N. Sahu, B. Sengupta, Remediation technologies for heavy metal contaminated ground water, *J. Environ. Manage.* 92(10) (2011) 2355-2388.
- [15] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.* 92(3) (2011) 407-418.
- [16] W.S.W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3935-3948.
- [17] <https://www.google.rs/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images>  
(pristup 19. 04. 2017.)
- [18] <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/miniflex/app018>  
(pristup 19.04.2017.)

UDK: 543.32:549.67(045)=163.41

STRUČAN RAD

Oblast: Hemijska tehnologija

**MOGUĆNOST SMANJENJA TVRDOĆE PIJAĆE VODE UPOTREBOM  
ZEOLITA NA PRIMERU PILOT POSTROJENJA KINESKIH  
ISTRAŽIVAČA**

**THE POSSIBILITY OF REDUCING THE HARDNESS OF DRINKING  
WATER BY USING ZEOLITES ON THE EXAMPLE OF A PILOT  
PLANT BY CHINESE RESEARCHERS**

Vesna Krstić<sup>1,2</sup>, Branka Pešovski<sup>1</sup>, Stefan Đorđijevski<sup>1</sup>,  
Danijela Simonović<sup>1</sup>, Tamara Urošević<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, 19210 Bor

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

**Izvod**

*S obzirom da su prirodni zeoliti lako dostupni širom sveta i zbog mogućnosti relativno jednostavnog načina modifikovanja, zeoliti zauzimaju značajno mesto među sorbentima u tretmanu voda. U cilju poboljšanja sorpcionog kapaciteta prirodnih zeolita, zeoliti se mogu modifikovati na više načina, u zavisnosti od željene primene, čime se poboljšavaju opšta fizičko-hemijska svojstva. Niska cena kao i dobre mehaničke i fiziko-hemijske osobine su karakteristike koje omogućuju da zeoliti budu primenljivi u tretmanu omekšavanja voda. U radu je razmatrana mogućnost primene prirodnog zeolita za uklanjanje kalcijuma i magnezijuma iz pijućih voda korišćenjem dvostrukog fiksnog sloja, kobinovanog sa kolonom za degazaciju, na primeru kineskih istraživača. Rezultati su pokazali da je pomenuta metoda, koja je bazirana na reakciji supstitucije, jednostavna i efikasna za rešavanje problema smanjenja  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  u vodi, čime se pijaće vode omekšavaju.*

**Ključne reči:** tretman vode, tvrdoća voda, primena zeolita, adsorpcija, fiksni sloj

**Abstract**

*Given that natural zeolites are readily available throughout the world, and because of the possibility of a relatively simple way of modifying, zeolites have an important place among sorbents in water treatment. In order to improve the sorption capacity of natural zeolites, zeolites can be modified in a number of ways depending on the desired application, thereby improving the general physicochemical properties. Low cost as well as good mechanical and physicochemical properties are the characteristics that make zeolites applicable to water softening treatments. The paper discusses the possibility of using natural zeolite to remove calcium and magnesium from drinking water using a double fixed-bed, combined with a degassing column, as exemplified by Chinese researchers. The results showed that the mentioned method, which is based on the substitution reaction, is simple and effective for solving the problems of reducing  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  in the water so as to soften drinking water.*

**Keywords:** water treatment, water hardness, zeolite application, adsorption, fixed-bed

## 1. UVOD

Voda je dragocen resurs neophodan za život na Zemlji. Brzi razvoj industrije i infrastrukture zahteva dodatnu eksploataciju vodenih resursa za ljudsku upotrebu [1]. S obzirom na činjenicu da veliki procenat ukupnog svetskog stanovništva koristi podzemne vode za piće, od velikog je značaja praćenje kvaliteta podzemnih voda [2,3]. Veliki problem zagađenju voda doprinose toksični metali iz rudarske industrije i prerade metala, jer se akumuliraju u živim organizmima, za razliku od organskih zagađivača koji su biorazgradivi. I jedni i drugi zagađivači utiču na zdravlje čoveka i zagađenje životne sredine [4].

Jedno od mogućih rešenja za tretman voda su zeoliti, s obzirom da zeoliti poseduju sve bitne karakteristike jednog materijala prirodnog porekla, koji ne zagađuje životnu sredinu. Prema Flanigen (2001) [5], istorija zeolita i molekularnih sita se razmatra od otkrića prvog minerala zeolita 1756. godine. Pionirski rad R.M. Barrerov-a na adsorpciji i sintezi predstavlja početak sintetičkih zeolita. Otkriće komercijalno značajnih sintetičkih zeolita kao što su zeolit A, X i Y od strane istraživača R.M. Milton-a i D.V. Brek-a kasnih četrdesetih do ranih pedesetih godina prošlog veka, dovelo je do njihovog uvođenja od strane kompanije "Union Carbide Corporation", kao novu klasu industrijskih adsorbentata 1954. godine, a 1959. godine, kao katalizatore za konverziju ugljovodonika. Na osnovu spomenutih podataka koje je izneo Flanigen (2001) [5], očigledno je da zeoliti više od 250 godina privlače pažnju istraživača i izučavaju se za najrazličitije primene (u katalizi, medicini, veterini, poljoprivredi, zatim u prehrambenim, tekstilnim i drugim granama industrije), a poslednjih decenija naročito se koriste u oblasti zaštite životne sredine i pokazali su se vrlo efikasni u tretmanu voda, na šta ukazuju brojne studije. Procenjuje se da svetska godišnja eksploatacija prirodnog zeolita iznosi oko 4 miliona tona, od čega se oko 2,25 miliona tona koristi samo u Kini [6]. U literaturi postoji veliki broj radova u kojima je pokazano da zeoliti veoma dobro uklanjaju polutante iz otpadnih voda.

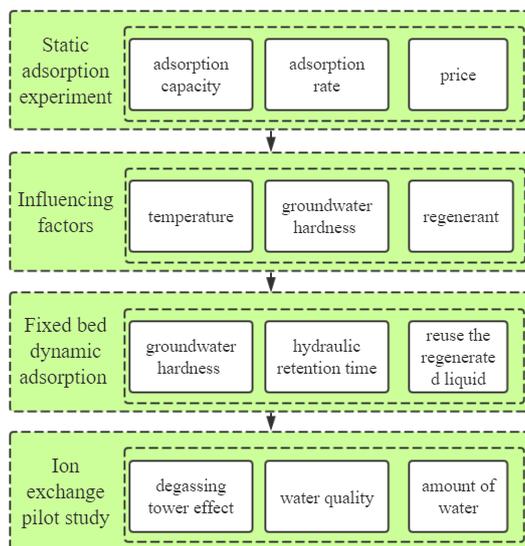
Jono-izmenjivačke karakteristike zeolita koriste se u različitim granama privrede [7,8], a poslednjih godina se sve više koriste i za uklanjanje anjona i katjona iz voda [9], zbog svojih jedinstvenih osobina kao što su kontrolisani tretman voda, visoka efikasnost uklanjanja jona, brzina procesa, itd.

Prirodni i sintetski zeoliti, pored višestruke namene, koriste se i za uklanjanje toksičnih jona metala, kako iz sintetskih rastvora, tako i iz različitih otpadnih voda. U tu svrhu mnogi autori su ispitivali sorpciju katjona pri različitim uslovima, iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora, pri različitim pH vrednostima, na različitim temperaturama, pri različitom vremenu kontakta sorbenta i sorbata, i slično [10].

U radu su razmatrane glavne karakteristike eksperimentalnih rezultata Liu i saradnika (2019) [2], sa ciljem primene iskustva kineskih kolega koji imaju lokalni problem podzemne tvrde vode koju su tretirali zeolitima do kvaliteta tako da bude bezbedna za piće. Na taj način njihov princip razmišljanja i način izvođenja eksperimenta se može primeniti za potrebe omekšavanja vode na jednostavan i efikasan način tamo gde je to potrebno u našem okruženju, sa zeolitima koji su dostupni na našim prostorima.

## 2. MATERIJALI I METODE

Liu i saradnici (2019) [2] su za izvođenje eksperimenta koristili materijal zeolit sa sedam lokacija u blizini jednog od kineskih gradova gde je bilo potrebno smanjiti tvrdoću podzemne vode, tako da bude bezbedno upotrebljiva za piće. Svih sedam zeolita su prirodni klinoptilolit i slični su po sastavu. Zeoliti sa veličinom čestica od 0,5-1,0 mm su isprani sa dejonizovanom vodom i osušeni [11]. Nakon toga, 10% rastvor NaCl je korišćen za aktivaciju zeolita. Aktivirani zeolit je dodan u posudu koja sadrži rastvor CaCl<sub>2</sub> i ukupna tvrdoća vode je određena kompleksometrijskom titracijom EDTA (etilen diamin tetra-acetatna kiselina). Ispitan je adsorpcioni kapacitet zeolita na tvrdoću, određivanjem Ca<sup>2+</sup> adsorpcionog kapaciteta (mg/g). Na taj način, Liu i saradnici (2019) [2] su odredili faktore koji utiču na tretman vode, da bi se utvrdio način upotrebe prirodnog zeolita za omekšavanje vode za piće, do nivoa propisanog za tvrdoću vode prema lokalnim standardima, slika 1.



Sl. 1. Šematski prikaz principa praćenih parametara i uslova rada sistema za omekšavanje tvrdoće vode prema Liu i saradnicima [2]

U slučaju da je temperatura sistema konstantna, ravnoteža se opisuje adsorpcionim izotermama i predstavlja najčešće korišćeni pristup za opisivanje stanja pri adsorpciji, jer daje značajne informacije o adsorbensu, adsorbatu i samom mehanizmu procesa. Na ovom pristupu se baziraju određivanja specifične površine materijala, zapremine pora i njihova raspodela, entalpija adsorpcije, kao i relativna moć adsorpcije određene gasovite ili tečne materije na datom adsorbensu. Najpoznatije izoterme koje se vrlo često koriste u adsorpciono-desorpcionim analizama [12] su Langmuirova, Freundlichova, Temkinova, Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) i Dubininova izoterma, ali su zastupljene i druge, kao što je prikazano u tabeli 1. Nazivi i nelinearni oblici proučavanih kinetičkih modela predstavljeni su u tabeli 2.

**Tabela 1.** Modeli i formule adsorpcionih izoterma, [12]

Langmuir	$q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$	Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^g}$
	$R_L = \frac{1}{1 + k_a C_0}$	Toth	$q_e = Q_m C_e (b_{T_0} + C_e^{n_{T_0}})^{-1/n_{T_0}}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{K_{RP} Q_m C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{m_{RP}}}$
Jovanovic	$q_e = Q_m (1 - e^{-(K_J C_e)})$	Sips	$q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^{m_S}}{1 + (K_S C_e)^{m_S}}$
Harkins-Jura	$q_e = \left( \frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \log C_e} \right)^{1/2}$	Vieth-Sladek	$q_e = K_{VS} C_e + \frac{Q_m \beta_{VS} C_e}{1 + \beta_{VS} C_e}$
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T C_e)$	Brouers-Sotolongo	$q_e = Q_m (1 - \exp(-K_{BS} (C_e)^\alpha))$

$Q_m$  = maksimalni adsorpcioni kapacitet;  $K_a$  = Langmuirova konstanta;  $R_L$  = factor razdvajanja;  $K_F$ ,  $n_F$  = Freundlichove konstante;  $K_J$  = Jovanoviceva konstanta;  $A_{HJ}$ ,  $B_{HJ}$  = Harkins-Jura konstante;  $b_T$ ,  $k_T$  = Tempkinove konstante;  $R$  = univerzalna gasna konstanta;  $T$  = apsolutna temperatura rastvora u Kelvinima;  $A_{RP}$ ,  $B_{RP}$ ,  $g$  = Redlich-Petersonove konstante;  $b_{T_0}$ ,  $n_{T_0}$  = Toth-ove konstante;  $K_{RP}$ ,  $m_{RP}$  = Radke-Prausnitz konstante;  $K_S$ ,  $m_S$  = Sipsova konstante;  $K_{VS}$  = Vieth-Sladek konstanta;  $K_{BS}$  = Brouers-Sotolongo konstanta.

**Tabela 2.** Kinetički modeli sa odgovarajućim formulama, [12]

Pseudo-first order	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$ $h_0 = k_1 q_e$
Pseudo-second order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ $h_0 = k_2 q_e^2$
Avrami	$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV} t)]^{n_{AV}}\}$

$k_1$  = konstanta brzine za adsorpciju pseudo-prvog reda;  $k_2$  = konstanta brzine za adsorpciju pseudo-drugog reda;  $h_0$  = početna brzina adsorpcije;  $k_{AV}$ ,  $n_{AV}$  = Avramijeve konstante.

### 3. OMEKŠAVANJE VODE

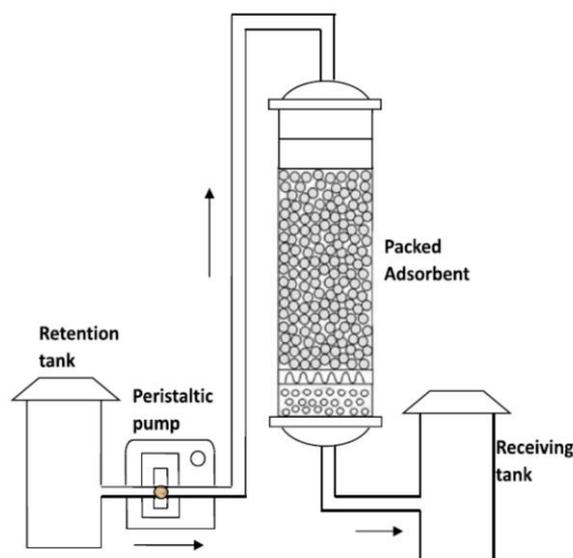
Sposobnost izmene katjona je jedna od najbitnijih osobina zeolita koja se koristi kod omekšavanja vode. Tvrda voda ima visoke koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona koji mogu predstavljati ozbiljan problem u industrijskim procesima, u domaćinstvu i po zdravlje ljudi [13]. Na primer, tvrda voda uzrokuje nastajanje kamenca na zidovima kotlova, što dovodi do povećanja potrošnje energije za zagrevanje vode [14] i njene dalje upotrebe.

U postupku omekšavanja vode dolazi do zamene  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona izmenjivim katjonima iz strukture zeolita, prvenstveno  $\text{Na}^+$  jonima. Izmenjivi katjoni u alumosilikatnoj rešetki zeolita vezani su slabim elektrostatičkim vezama, pa se mogu lako izmeniti određenim katjonima iz rastvora [14]. Zeolit postepeno gubi efikasnost izmene i mora se regenerisati. Regeneracija se najčešće izvodi propuštanjem koncentrovanog rastvora  $\text{NaCl}$  kroz zeolit. Za omekšavanje vode jonskom izmenom mogu se koristiti razni prirodni zeoliti, ali se često koriste sintetski sa posebnim karakteristikama specijalizovanim za tu namenu.

Xue i saradnici (2014) [13] ispitivali su omekšavanje vode sintetskim zeolitom NaA formule  $\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Na osnovu dobijenih rezultata utvrdili su da je zeolit NaA veoma efikasan za uklanjanje  $\text{Ca}^{2+}$  jona iz rastvora procesom jonske izmene i da je potrebno vreme kontakta svega nekoliko minuta. Međutim, pored  $\text{Ca}^{2+}$  jona, potrebno je istovremeno ukloniti i  $\text{Mg}^{2+}$  jone koji se u većini slučajeva nalaze zajedno sa  $\text{Ca}^{2+}$  jonima. Uklanjanje  $\text{Mg}^{2+}$  jona zeolitom na sobnoj temperaturi nije dovoljno efikasno zbog ograničene difuzije  $\text{Mg}^{2+}$  jona u porama zeolita i konkurencije sa  $\text{Ca}^{2+}$  jonima za izmenjiva mesta u zeolitu [15]. Uklanjanje  $\text{Mg}^{2+}$  jona je glavno ograničenje za navedenu primenu zeolita.

### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

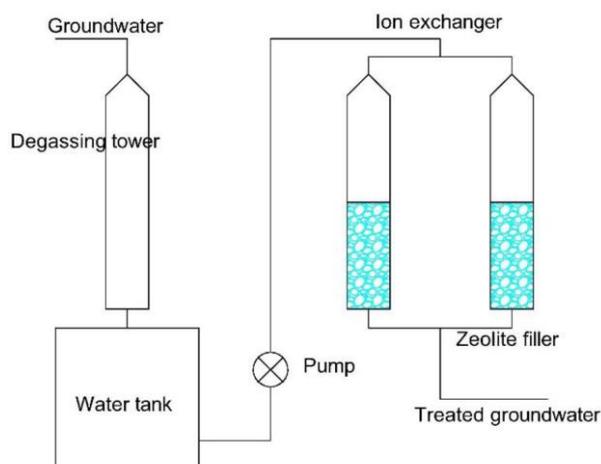
Sistemi sa pakovanim slojem čestica sorbenata su jednostavne konstrukcije koju čini kolona u koju su nasute čestice kroz koje struji fluid, najčešće u smeru odozdo naviše, slika 2 [16]. Na taj način se ostvaruje laminarno strujanje kroz sloj uz kontakt fluid-čestice pri malim smicajnim naponima. Ovi sistemi su ispitivani u tretmanu otpadnih voda korišćenjem prirodnog i modifikovanog prirodnog zeolita [17], kao i u tretmanu omekšavanja vode za piće.



Sl. 2. Šematski prikaz fiksnog sloja adsorpcione kolone, [16]

Liu i saradnici (2019) [2] su praktično primenili znanja iz oblasti adsorpcije na prirodno aktiviranom klinoptilolitu, za rešavanje konkretnog problema snabdevanja stanovništva sa kvalitetnom vodom za piće, korišćenjem poluindustrijskog postrojenja. Istraživači su ispitali sorpcione sposobnosti sedam ležišta klinoptilolita koji se nalaze na području upotrebe vode za piće. Ideja rada je bila da se eksperimentalno ispita statička sorpcija klinoptilolita i dinamička sorpcija fiksnog sloja [2] koja je povezana sa kolonom za degazaciju, slika 3.

Liu i saradnici (2019) [2] su detaljno razmatrali i proračunali uslove rada proizvodnje i tehnoloških kombinacija omekšavanja vode za piće, kao što je prikazano na slici 1. Ta mogućnost je potvrđena pilot testom, slika 3, što daje novo rešenje za postupak omekšavanja podzemnih voda, kako bi voda bila za upotrebu stanovništva. Komparativna analiza, cena koštanja i performansi, ukazuju da je NaCl najpogodniji agens za regeneraciju klinoptilolita u fiksnom sloju kolone. Rezultati pokazuju da kvalitet tretirane vode zadovoljava standard pijaće vode, kade se kombinuje sa degazatorom za smanjenje tvrdoće vode. Dva fiksna sloja u dve kolone su povezane u sistemu, slika 3. Sistem je osmišljen na ovaj način iz razloga da kada se jedna kolona zasiti i kada joj je potrebno vreme da se regeneriše, proces omekšavanja podzemne vode može da se neometano nastavi preko druge kolone sa fiksnim slojem koja je spremna za rad. Na taj način bi se obezbedio kontinuirani proces omekšavanja vode. Kolona koja je isključena iz sistema, u međuvremenu bi se regenerisala i uključila u rad čim dođe do zasićenja kolone preko koje je vršeno omekšavanje vode. Tako bi proces neprekidno tretirao vodu za piće, a kolone bi naizmenično radile i bile regenerisane.



**Sl. 3.** Šematski prikaz degazatora u kombinaciji sa fiksnim slojem sistema u tretmanu omekšavanja pijaće vode, [2]

Prema rezultatima autora [2] efikasnost sorpcije klinoptilolita je bila visoka, kada je vreme zadržavanja bilo od 20 do 25 min u pilot eksperimentima. Mehanizam reakcije je uglavnom bio reakcija supstitucije u skladu sa ravnotežom jona, a kapacitet tretmana degazatora u kombinaciji sa fiksnim slojem je bio 20% viši nego kod fiksnog sloja [2].

I pored prednosti sistema sa pakovanim slojem, pre svega zbog jednostavne konstrukcije i rukovanja, ovi sistemi imaju i nedostatke zbog pojave kanala i mrtvih zona, pa time i koncentracionih i temperaturnih gradijenata. Pored toga, relativno često dolazi i do zagušenja sloja.

Sistemi sa fluidizovanim slojem se razlikuju od sistema sa pakovanim slojem po tome što su površinske brzine fluida dovoljno velike da pokrenu čestice u sloju dovodeći do stanja fluidizacije. Ovakav sloj čestica se naziva fluidizovani sloj, jer poprima određene karakteristike fluida. Sistemi sa fluidizovanim slojem nude rešenje za većinu problema koji se javljaju kod sistema sa pakovanim slojem [17,18]. Prednosti korišćenja fluidizovanog sloja su jednostavna kontrola i upravljanje, dobro mešanje fluidizovanim česticama koje lebde u toku fluida obezbeđujući uniformnu raspodelu tečnosti, niske vrednosti napona smicanja, velike brzine prenosa mase i toplote zahvaljujući efikasnom mešanju, generalno spor odgovor na promene operativnih uslova, pa samim tim i jednostava kontrola procesa, kao i primenljivost u malim i velikim razmerama.

Neki nedostaci korišćenja fluidizovanog sloja su moguće usitnjavanje i abrazija čestica, kao i erozija zidova cevi i kolona usled sudara sa česticama. Kolone sa fluidizovanim slojem se koriste za operacije sušenja, razmenu toplote, sorpciju, desorpciju i mnoge druge operacije gde je potrebno omogućiti dobar kontakt između fluida i čvrstih čestica.

**Tabela 3.** Kvantitativna ICP-AES analiza izražena u mg/L, [2]

Uzorci vode	Ca	K	Mg	Na	Si
Netretirana voda	136	1.3	35.2	80.9	13.7
Primena degazatora	78.6	1.3	34.6	78.9	14.0
Izmena jona (1h)	7.1	0.5	0.7	291	12.9

Rezultati prikazani u tabeli 3 pokazuju da je efikasnost uklanjanja  $\text{Ca}^{2+}$  korišćenjem degazatora bila visoka, a koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  smanjena za više od 40%, dok efekat uklanjanja  $\text{Mg}^{2+}$  nije bio značajan. To je zbog toga što degazator ispušta  $\text{CO}_2$  u vodu, a rastvorljivost  $\text{CaCO}_3$  je manja od  $\text{MgCO}_3$ . Prema karbonatnoj ravnoteži, formula (1), reakcija teži da se pomeri u levo i da se formira  $\text{CaCO}_3$ , [2]:



Koncentracija  $\text{Na}^+$  povećana je za 210,1 mg/L u efluentu u prvom satu, dok je koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  smanjena za 128,9 mg/L i 34,5 mg/L, respektivno (nakon konverzije  $C_{(\text{Na}^+)} = 9,14 \text{ mol/L} \approx 2C_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} = 9,28 \text{ mol/L}$ ). Efektivno uklanjanje tvrdoće podzemnih voda aktiviranim klinoptilolitima može biti posledica reakcije zamene  $\text{Na}^+$  i sa  $\text{Ca}^{2+}$  i sa  $\text{Mg}^{2+}$  na aktiviranim klinoptilolitima u netretiranoj vodi.

Veliki broj naučnika je ispitivao i upoređivao sorpciju jona metala na zeolitima iz jednokomponentnih i višekomponentnih sistema. Generalni zaključak je da je sorpcija jona dvovalentnih metala iz višekomponentnih sistema niža u odnosu na sorpciju iz jednokomponentnih sistema, što je najčešće posledica konkurencije između jona [19]. Takođe se napominje da je mehanizam sorpcije u višekomponentnom sistemu komplikovaniji. Ponašanje svakog jona metala u sistemu u kojem se nalazi više jona metala, uglavnom zavisi od koncentracije i svojstva drugih prisutnih jona, pH rastvora, fizičkih i hemijskih svojstva kako sorbenta tako i sorbata [19].

## 5. ZAKLJUČAK

Efikasnost u preradi vode, zavisi od tipa i kvantiteta upotrebljenog zeolita, poroznosti zeolita, veličine čestica polutanata, početne koncentracije katjona, pH vrednosti rastvora, jonske jačine rastvora, temperature, pritiska, kontaktnog vremena između zeolita i rastvora i prisustva drugih jedinjenja. Visoki jonoizmenjivački kapacitet i relativno visoka specifična površina, relativno niske cene, čine zeolite atraktivnim sorbentima u uklanjanju polutanata iz otpadnih voda. Brojne studije su do sada potvrdile njihove odlične karakteristike u jonskoj izmeni katjona metala iz voda.

Odnos oksidnih komponenti u materijalu prirodnog zeolita zavisi od geološkog ležišta. Hemijski sastav zeolita vrlo je bitan za efikasnost procesa prerade vode i daje uvid u glavni odnos sastava osnovnih oksidnih komponenti zeolita ( $\text{SiO}_2$

i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), izmenljivih jona i drugih elemenata koji su prisutni u manjim koncentracijama. Prirodni zeoliti imaju prednost u odnosu na druge jono-izmenjivačke materijale, zato što su jeftini i pokazuju odličnu selektivnost prema različitim katjonima na normalnim temperaturama. Uglavnom se izmenjuju katjoni kao što su  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  koji su netoksični za životnu sredinu.

Autori pilot postrojenja [2,16] koji je razmatran u ovom radu, su pokazali da je adsorpciona efikasnost klinoptilolita na temperaturama između 10 i 25°C stabilna. Eksperimentom dinamičke adsorpcije i regeneracije fiksnog sloja, utvrđeno je da je NaCl efikasan regeneratorski zeolit, a dovoljno vreme kontakta fiksnog sloja je od 20 do 25 min. U kombinaciji sa degasifikatorom za uklanjanje tvrdoće podzemnih voda, kvalitet tretirane vode zadovoljava standard pitke vode.

## ZAHVALNICA

*Ovaj rad je pisan u okviru projekata Ministarstva Republike Srbije N° 34029, 34004 i 37001, na čemu se autori zahvaljuju.*

## LITERATURA

- [1] Ibarrola-Rivas, M.J., Nonhebel, S., 2016. Assessing changes in availability of land and water for food (1960-2050): An analysis linking food demand and available resources. *Outlook on Agriculture* 45(2), 124-131.
- [2] Liu, W., Singh, R.P., Jothivel, S., Fu, D., 2019. Evaluation of groundwater hardness removal using activated clinoptilolite. *Environmental Science and Pollution Research* 1-9.
- [3] Wen, J., Dong, H.R., Zeng, G.M., 2018. Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production* 197, 1435-1446.
- [4] Krstić, V., Urošević, T., Pešovski, B., 2018. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science* 192, 273-287.
- [5] Flanigen, E.M., 2001. Chapter 2: Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. *Studies in Surface Science and Catalysis* 137, 11-35.
- [6] Virta, R.L., 2009. Geological survey minerals yearbook, Zeolites 83.1 - 83.3.
- [7] Sharma, R., Segato, T., Delplancke, M.-P., Terryn, H., Baron, G.V., Denayer, J.F.M., Cousin-Saint-Remi, J., 2020. Hydrogen chloride removal from hydrogen gas by adsorption on hydrated ion-exchanged zeolites. *Chemical Engineering Journal* 381, 122512.
- [8] Afreen, G., Mittal, D., Upadhyayula, S., 2020. Biomass-derived phenolics conversion to C10-C13 range fuel precursors over metal ion-exchanged zeolites: Physicochemical characterization of catalysts and process parameter optimization. *Renewable Energy* 149, 489-507.

- 
- [9] Ali, I.O., Hassan, A.M., Shaaban, S.M., Soliman, K.S., 2011. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of  $Pb^{2+}$  onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology* 83, 38-44.
- [10] Merrikhpour, H., Jalali, M., 2013. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technologies and Environmental Policy* 15, 303-316.
- [11] Sepehr MN, Zarrabi M, Kazemian H, Amrane A, Yaghmaian K, Ghafari HR (2013) Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems. *App Sur Sci* 274, 295-305.
- [12] Vargas, A.M.M., Andre L. Cazetta, Marcos H. Kunita, Tais L. Silva, Vitor C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 722–730
- [13] Xue, Z., Li, Z., Ma, J., Bai, X., Kang, Y., Hao, W., Li, R., 2014. Effective removal of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  ions by mesoporous LTA zeolite. *Desalination* 341, 10-18.
- [14] Sivasankar, V., Ramachandramoorthy, T., 2011. Water softening behaviour of sand materials-Mimicking natural zeolites in some locations of Rameswaram Island, India. *Chemical Engineering Journal* 171, 24-32.
- [15] Aljerf, L., 2018. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Environmental Management* 225, 120-132.
- [16] Yanyan, L., Kurniawan, T.A., Zhu, M., Ouyang, T., Avtar, R., Dzarfan Othman, M.H., Mohammad, B. T., Albadarin, A.B., Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH,  $HNO_3$ , ozone, and/or chitosan, *Journal of Environmental Management* 226 (2018) 365–376.
- [17] Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y., 2009. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal* 149, 123-131.
- [18] Jovanovic, M., Arcon, I., Kovac, J., Tusar, N.N., Obradovic, B., Rajic, N., 2016. Removal of manganese in batch and fluidized bed systems using beads of zeolite A as adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials* 226, 378-385.
- [19] Hui, K.S., Chao, C.Y.H., Kot, S.C., 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B*127, 89-101.

UDK: 661.664:628.516:551.49(045)=163.41

STRUČAN RAD

Oblast: Hemijska tehnologija

**PRIRODNI PROCESI KOJI UTIČU NA TOKSIČNOST I  
MOBILNOST CIJANIDA U ZEMLJIŠTU I PODZEMNIM VODAMA**  
**NATURAL PROCESSES AFFECTING CYANIDE TOXICITY AND  
MOBILITY IN SOIL AND GROUNDWATER**

Danijela Simonović, Emina Požega, Vesna Krstić, Branka Pešovski  
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija,  
E-mail: danijelasena@gmail.com

**Izvod**

*Cijanidi iz antropogenih izvora (industrija), kao i oni iz prirodnih izvora, u zemljištu ili površinskim vodama izloženi su različitim prirodnim procesima, zahvaljujući kojima do akumulacije cijanida u prirodnim uslovima ne dolazi, čak i u slučaju većih ekoloških incidenata. U radu su detaljno opisani sledeći fizičko-hemijski i biološki procesi: taloženje/rastvaranje čvrstih cijanida gvožđa, adsorpcija/desorpcija slobodnih cijanida i kompleksnih cijano jedinjenja, kompleksiranje, isparavanje i sulfidizacija slobodnih cijanida, kao i razlaganje cijanida posredstvom mikroorganizama.*

**Ključne reči:** cijanidi, fizičko-hemijski procesi, biološki procesi

**Abstract**

*Cyanides from anthropogenic sources (industry), as well as those from natural sources, in soil or surface water, are exposed to various natural processes, thanks to which the accumulation of cyanide in natural conditions does not occur, even in the case of major environmental incidents. The paper describes in detail the following physicochemical and biological processes: deposition / dissolution of solid iron cyanides, adsorption / desorption of free cyanides and complex cyano compounds, complexation, volatilization and sulfidation of free cyanides, as well as decomposition of cyanides by microorganisms.*

**Keywords:** cyanides, physico-chemical processes, biological processes

**1. UVOD**

Cijanidi su u javnosti poznati po svojoj izuzetnoj toksičnosti, međutim, cijanidi su važna industrijska sirovina zbog čega se proizvode i troše u velikim količinama. Najviše se proizvodi cijanovodonična kiselina, HCN, putem katalitičke sinteze iz amonijaka i metana [1]. Cijanovodonična kiselina dalje služi kao polazna komponenta za dobijanje drugih cijano-jedinjenja. Manji deo proizvedenog HCN (8-20%) se koristi za dobijanje natrijum cijanida, NaCN, koji se primenjuje u hidrometalurškom dobijanju zlata iz ruda postupkom cijanidnog luženja, kao i za cijanidna kupatila u galvanizaciji. Više od 80% proizvedenog HCN troši se u hemijskoj industriji, što uključuje proizvodnju sin-

tetičkih vlakana i plastike, instekticida, herbicida i fumiganata za poljoprivredu, boja i pigmenata, suplemenata za stočnu ishranu, helacionih agenasa za tretman voda kao i specijalnih hemikalija i lekova [1,2]. Primena nekih cijanida podrazumeva njihovu direktnu distribuciju u životnu sredinu što je slučaj sa natrijum ferocijanidom (natrijum heksacijanoferat(II),  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) i feriferocijanidom (gvožđe(III) heksacijanoferat(II),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) koji se koriste kao agensi protiv slepljivanja soli kojom se posipaju putevi u zimskim mesecima, dok je natrijum ferocijanid komponenta nekih sredstava za gašenje požara [3].

Znatne količine cijanida se oslobađaju kao sporedni proizvod tokom različitih procesa u industriji: topljenje aluminijuma, proizvodnja koksa, gvožđa i čelika, gasifikacija uglja, spaljivanje otpadnog mulja, rafinaciji nafte, itd [1]. Velike količine cijanida dospevaju u atmosferu tokom požara i namernog paljenja biomase. Smatra se da je sagorevanje biomase najveći globalni izvor emisije HCN gasa. Iz ovog izvora u atmosferu godišnje dospe 1,4 do 2,9 miliona tona cijanovodonika [4]. Vreme zadržavanja HCN u atmosferi je od dva do četiri meseca, nakon čega se najvećim delom rastvara u okeanima, gde podleže biološkom razlaganju [4,5].

Nije retkost da velika količina cijanida dospe u životnu sredinu i izazove katastrofalne posledice po živi svet. Jedan od primera je proboj brane na jalovištu rudnika zlata nedaleko od mesta Baia Mare na severo-zapadu Rumunije. Tom prilikom iscurilo je oko 100 000 m<sup>3</sup> jalovine sa sadržajem cijanida od 50-100 t. Otrovnii otpad je putovao slivom reke Dunav u dužini od 2000 km do Crnog Mora. Slični incidenti zabeleženi su i u drugim rudnicima širom sveta (Omai – Gvajana, 1995., Quarry – Nevada, SAD, 1997., itd.) [1,6].

U prošlosti, industrijski otpad koji sadrži cijanide odlagan je bez kontrole što je za posledicu imalo zagađenje zemljišta, a često i podzemnih voda u blizini tih postrojenja. Primeri za ovakvu praksu su pogoni za proizvodnju gasa za grejanje i osvetljavanje postupkom gasifikacije uglja, koji su radili tokom 19. i u prvoj polovini 20. veka u gradovima širom Amerike i Evrope. Iz proizvedenog gasa sulfidi i cijanidi (prvenstveno HCN i amonijum ferocijanid) uklanjani su pomoću feri oksida pomešanog sa drvenim strugotinama, pri čemu je dolazilo do konverzije slobodnih cijanida u čvrsti feri-ferocijanid ili prusko plavo. Odlaganje ovog materijala nakon prečišćavanja gasa i njegovo korišćenje kao ispune, dovelo je do kontaminacije zemljišta i podzemnih voda. Drugi primer je nekontrolisano odlaganje istrošenih ugljeničnih obloga iz elektrolizera za proizvodnju aluminijuma u kojima se tokom eksploatacije apsorbuje znatna količina HCN [7,8].

Osim cijanida koji su rezultat ljudske aktivnosti postoje i prirodni izvori cijanida, a to su biljke, pojedine vrste životinja i neki sojevi mikroorganizama (bakterije, alge i gljive). Sve više biljke proizvode HCN u malim količinama kao deo normalnog metaboličkog procesa kao što je sinteza etilena i metabolizam nitrila. Oko 3000 biljnih vrsta proizvodi veće količine cijanogenih glikozida, među kojima se nalaze i ekonomski važni usevi za ljudsku i stočnu hranu, kao što su kultivisani sirak i manioka. U životinjskom svetu sinteza cijanida ograničena je na određene vrste beskičmenjaka, prvenstveno insekte [9,10,11].

Cijanidi se u prirodi kontinuirano proizvode, transportuju i transformišu putem biorazgradnje, adsorpcije i isparavanja, kompleksiranja, fotohemijskog razlaganja, itd. Zahvaljujući pomenutim procesima ne može doći do akumulacije cijanida u prirodnim uslovima već dolazi do prirodnog smanjenja (eng. *natural attenuation*). Prirodno smanjenje se proučava i primenjuje kao pasivni remedacioni postupak, koji podrazumeva praćenje prirodnog procesa prečišćavanja koji se odigrava *in situ* bez ikakve stimulacije. Nedostaci ove metode su dužina trajanja procesa, često i nemogućnost postizanja željene dekontaminacije. Takođe, promena hidroloških i geohemijskih uslova može izazvati povećanje mobilnosti kontaminanta i time uticati na odvijanje remedacionog procesa [1,12].

Transformacija cijanida u prirodnim uslovima je u najvećoj meri biološki proces posredstvom koga određeni mikroorganizmi i biljke vrše razlaganje ili asimilaciju cijanida. Za razlaganje cijanida do prostih molekula: formamida, mravlje kiseline, amonijaka i ugljen dioksida zaduženi su mikroorganizmi, dok se asimilacija cijanida tj. ugradnja cijanida u organske molekule, prvenstveno aminokiseline, njihove derivate i tiocijanate, odvija u biljkama i ograničenom broju bakterija i gljiva [9,10]. Mnoštvo različitih biohemijskih reakcija koje se odvijaju u biljkama i mikroorganizmima putem kojih se vrši transformacija cijanida iskorišćene su za razvoj niz biotehnologija za tretiranje zagađenih površinskih i podzemnih voda kao i kontaminiranog zemljišta.

## 2. FIZIČKO-HEMIJSKI PROCESI

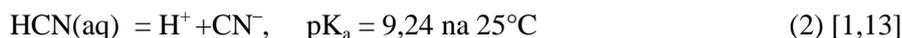
Najvažniji fizičko-hemijski procesi koji određuju pokretljivost i postojanost cijanida, a time i njihovu toksičnost pri različitim uslovima koji vladaju u životnoj sredini su: isparavanje HCN, kompleksiranje slobodnih cijanida metalima, adsorpcija/desorpcija HCN i cijanidnih kompleksa, taloženje/rastvaranje kompleksnih cijanidnih soli i sulfidizacija HCN [1,13].

### 2.1. Isparavanje

Rastvori za luženje se obično pripremaju rastvaranjem soli (NaCN, KCN, Ca(CN)<sub>2</sub>) u vodi ili rastvaranjem koncentrovanih rastvora. Cijanidni anjon podleže hidrolizi prema reakciji:

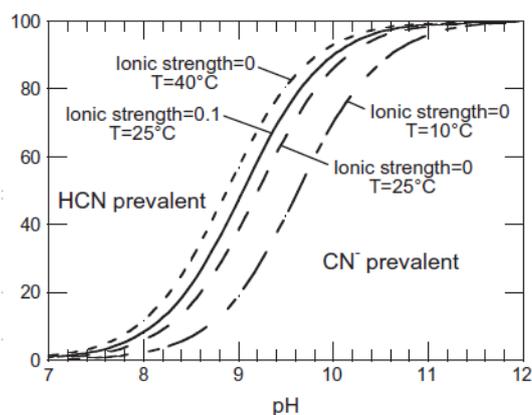


Cijanovodonična kiselina, spada u red slabih kiselina u vodi disosuje prema sledećoj reakciji:



Suma CN<sup>-</sup> i molekuskog HCN u rastvoru označava se nazivom slobodni cijanidi i predstavlja najtoksičniji oblik cijanida. Relativna zastupljenost CN<sup>-</sup> i HCN u rastvoru zavisi od pH (slika 1). Na temperaturi od 25°C i pH 9,24 (pK<sub>a</sub>),

$\text{CN}^-$  i  $\text{HCN}$  su podjednako zastupljeni,  $\text{CN}^-$  dominira pri višim pH, dok  $\text{HCN}$  dominira pri nižim vrednostima pH. Vrednost  $pK_a$  zavisi od temperature, kad se temperatura smanji na  $10^\circ\text{C}$ ,  $pK_a$  se poveća do vrednosti 9,6, i obrnuto, pri  $40^\circ\text{C}$  vrednost  $pK_a$  pada na 8,9. Jonska jačina rastvora, takođe, utiče na zastupljenost  $\text{CN}^-$  i  $\text{HCN}$ , ali u manjoj meri. Napon pare cijanovodonika ima visoku vrednost ( $-81,7\text{kPa}$ ) zbog čega lako isparava iz vodenih rastvora. U cilju sprečavanja isparavanja toksičnog  $\text{HCN}$  tokom rada sa cijanidima, rastvori cijanida moraju biti alkalni, preporučuje se pH 10 i više [13,14].



Sl. 1. Dijagram relativne zastupljenosti rastvorenog  $\text{CN}^-$  i  $\text{HCN}$  u cijanidnim rastvorima u zavisnosti od pH [13]

Do isparavanja  $\text{HCN}$  iz otpadnih voda i jalovišta dolazi usled smanjenja pH tokom vremena kao posledice rastvaranja atmosferskog  $\text{CO}_2$ , razblaživanjem precipitacijom, ili mešanjem sa prihvatnim vodotokovima u kojima je pH najčešće oko 7. Brzina isparavanja cijanida povećava se smanjenjem pH, povećanjem temperature i vazdušnog strujanja, kao i povećanjem odnosa S/V između dodirne površine efluenta i atmosfere i zapremine efluenta. Isparavanje se, generalno, može smatrati ireverzibilnim procesom u prirodnim uslovima, jer dolazi do disperzije oslobođenog  $\text{HCN}$  u atmosferu gde je moguća njegova oksidacija radikalima  $\text{O}^\bullet$  i  $\text{OH}^\bullet$  ili se nošen vazdušnim strujama, nakon izvesnog vremena, rastvara u okeanima, gde podleže biorazgradnji. Na globalnom nivou, emisija  $\text{HCN}$  iz industrijskih i gradskih izvora je zanemarljivi izvor atmosferskog  $\text{HCN}$  ( $<10\%$ ), dok je glavni razlog ove emisije spaljivanje biomase. Dominantni način uklanjanja  $\text{HCN}$  iz atmosfere je rastvaranje u okeanima, u poređenju sa tim, oksidacija slobodnim radikalima je zanemarljiva [14,15].

## 2.2. Kompleksiranje

Kompleksiranje cijanida se ne može okvalifikovati kao mehanizam smanjenja cijanida jer ne dolazi do razlaganja niti uklanjanja cijanidnog jona. Međutim, većina cijano kompleksa je manje toksična od slobodnih cijanida, pa

se u tom smislu može reći da dolazi do smanjenja relativne toksičnosti medijuma [1,13]. Cijanidi mogu da grade stabilne komplekse sa prelaznim metalima u uslovima životne sredine, pri čemu je najverovatniji nastanak kompleksa sa jonima gvožđa,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  i  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , s obzirom na najveću zastupljenost ovog elementa u rudama, stenama, zemljištu i sedimentu. Iako su vrednosti konstanti nastajanja ova dva kompleksa visoke ( $10^{42,3}$  i  $10^{35,4}$  redom), ovi kompleksi mogu postati nestabilni na nižim pH od 5-8 što zavisi od konkretnih fizičko-hemijskih uslova [16]. Kompleksiranje cijanida gvožđem, koje se dešava u spoljašnjoj sredini može se smatrati reverzibilnim procesom iako je kinetika disocijacije spora. Mogući scenario pri kome bi došlo do izdvajanja slobodnog cijanida je smanjenje pH usled mešanja alkalnih otpadnih voda sa atmosferskim vodama ili neutralnim prihvatnim vodama, kao i interakcijom alkalnih procesnih rastvora sa sulfidnim mineralima [13]. Fotohemijska disocijacija cijano kompleksa gvožđa je, takođe, moguća u uslovima dnevne svetlosti [17,18].

U tabeli 1 popisana su ona cijanidna jedinjenja koja se najčešće mogu naći u životnoj sredini, a posledica su ljudskih aktivnosti.

**Tabela 1.** Različite grupe cijanida i njihova relativna toksičnost [13]

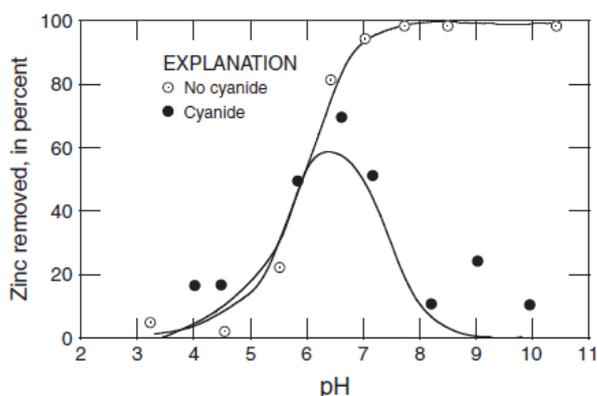
Grupa cijanida	Jedinjenje	Toksičnost
Slobodni cijanidi	$\text{CN}^-$ $\text{HCN}(\text{aq})$	Visoka
Slabi kompleksi (disosuju u slabo kiselim uslovima pH 4-6)	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$	Srednja
Jaki kompleksi (disosuju u kiselim uslovima pH <2)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	Niska
Gasovi	$\text{C}_2\text{N}_2$ $\text{CNCl}$	Visoka
Proste soli	$\text{NaCN}$ $\text{KCN}$	Visoka
Kompleksne soli	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Niska
Srodna jedinjenja	$\text{CNO}^-$ $\text{SCN}^-$	Niska

### 2.3. Adsorpcija

Cijanidi se mogu adsorbovati na uobičajenim konstituentima zemljišta i sedimentata (oksidi gvožđa, aluminijuma, mangana, silicijum dioksid i glina) u različitoj meri, što će sprečiti dalji transport cijanida u ovim sistemima [19,20].

Veći broj naučnih radova je pokazao da je adsorpcija slobodnih cijanida ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{HCN}$ ) u zemljištu i sedimentima slaba. Cijanidni anjon bi mogao biti zadržan u zemljišta sa izraženim anjonsko-izmenjivačkim kapacitetom, međutim u oblasti pH od 4 do 9 koji je karakterističan za većinu zemljišta, dominira molekularni  $\text{HCN}$ . Do adsorpcije  $\text{HCN}$  na mineralnim površinama, kao što su oksidi Fe i Al, glina i pesak, ne dolazi, ali je primećena adsorpcija  $\text{HCN}$  u zemljištima sa značajnim sadržajem organskog ugljenika. Ispitivanja adsorpcije slobodnih cijanida na aktivnom uglju pokazala su adsorpcioni kapacitet od 1 do 2 mg slobodnih cijanida po gramu aktivnog uglja, dok je u slučaju organskog ugljenika iz zemljišta ova vrednost manja i iznosi 0,5 mg/g ugljenika [21].

Adsorpcione osobine slabih cijanidnih kompleksa biće objašnjene na primeru jona cinka u prisustvu minerala geotita pri različitim pH rastvora (slika 2).



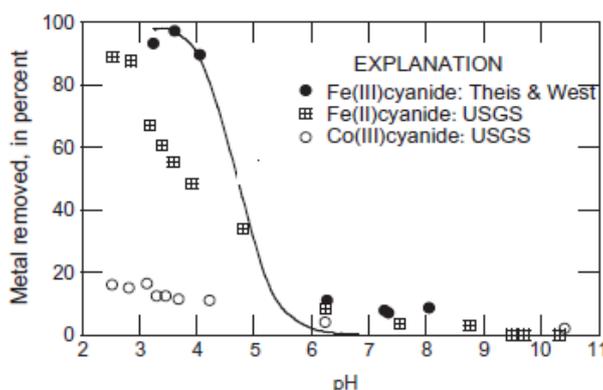
**Sl. 2.** Adsorpcija cinka na geotitu u zavisnosti od pH u prisustvu cijanida (crni kružići) i u odsustvu cijanida (beli kružići), eksperimentalni uslovi:  $23^\circ\text{C}$ ,  $0,1 \text{ M KNO}_3$ ,  $0,6 \text{ g/l FeOOH}$ ,  $1,73 \times 10^{-5} \text{ M}$  ukupni Zn i  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ukupni cijanidi (crni kružići), ili  $2,41 \times 10^{-5} \text{ M}$  ukupni cink (beli kružići) [13]

Lako se uočava da prisustvo cijanida u rastvoru menja oblik krive uklanjanja cinka putem adsorpcije na geotitu, tj. da se adsorpcija cinka na višim pH smanjuje. Razlog ove pojave je formiranje kompleksa,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$  i  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , kompleksiranje se završava do pH 7 [19]. U baznoj sredini cink će biti u obliku kompleksnog anjona sa cijanidom, takođe, pri ovim uslovima i površina geotita je negativno naelektrisana što dovodi do elektrostatičkog odbijanja i sprečava uklanjanje cinka iz rastvora. Ipak, i na višim pH od 8 dolazi do delimičnog smanjenja koncentracije cinka u rastvoru što govori u prilog tome da se adsorpcija slabih cijano kompleksa na mineralnoj površini geotita

ipak dešava, ali u znatno manjoj meri. Slično ponašanje pokazuju i slabi kompleksi nikla, bakra i kadmijuma u prisustvu geotita [13].

Jaki cijano kompleksi gvožđa adsorbuju se na različitim mineralnim površinama i organskim materijalima [22,23]. Adsorpcija jakih cijanidnih kompleksa gvožđa na geotitu (slika 3) i drugim mineralnim površinama, najveća je na niskim pH sredine zbog uzajamnog privlačenja pozitivne površine minerala i negativno naelektrisanih cijano kompleksa gvožđa. Na slici 3 se vidi da je adsorpcija Fe(II)-cijanidnog kompleksa,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , manje osetljiva na promenu pH u odnosu na adsorpciju Fe(III)-cijanidnog kompleksa,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , na geotitu. Stepens adsorpcije jakog cijanidnog kompleksa kobalta je znatno manji na celom opsegu pH.

Theis i saradnici [24] su utvrdili da je adsorpcija Fe(III)-cijanidnog kompleksa na geotitu brza i da je za potpuno uklanjanje cijanida (koncentracije 1-5  $\mu\text{M}$ ) bilo potrebno pet minuta kontakta. Desorpcija, do koje dolazi pri promeni pH iz kisele u alkalnu sredinu, završena je za samo 15s. Iako je u eksperimentalnim uslovima proces adsorpcije/desorpcije brz, u uslovima prirodne sredine ovaj proces je sporiji jer je kontrolisan transportom Fe(III)-cijanidnih jona do aktivne površine minerala, rede brzinom površinske reakcije. Adsorpcija/desorpcija Fe(II)-cijanida je nešto sporija i nepotpuna.



**Sl. 3.** Adsorpcija jakih cijano kompleksa ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ) na geotitu ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) u zavisnosti od pH, eksperimentalni uslovi: 23°C, 0,1M  $\text{KNO}_3$ , 0,6 g/l  $\text{FeOOH}$ ,  $2 \times 10^{-5}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (crni kružići); 0,1 M  $\text{KCl}$ , 2,3 g/l  $\text{FeOOH}$ ,  $9,4 \times 10^{-5}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (beli kružići); 0,1 M  $\text{KCl}$ , 2,3 g/l  $\text{FeOOH}$ ,  $9,3 \times 10^{-5}$  M  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  [13]

Može se zaključiti da je prirodno smanjenje cijanida putem adsorpcije reverzibilan proces, međutim, desorpcija jakih cijano kompleksa do koje dolazi u baznoj sredini, je malo verovatna u uslovima prirodne sredine. Znatno je verovatnije da će doći do smanjenja pH sa vremenom, samim tim i do desorpcije slabih cijanidnih kompleksa Zn, Cu, Cd i Ni. Smanjenje pH, takođe, favorizuje i disocijaciju kompleksa i izdvajanje HCN.

## 2.4. Precipitacija

Rastvoreni cijanidni kompleksi metala i slobodni cijanidni jon podleže precipitaciji u kiseloj sredini u prisustvu viška gvožđa. Drugi metali, kao što su bakar i cink, takođe mogu da istalože cijanide. Međutim, zbog široke zastupljenosti gvožđa u vodi i zemljištu, daleko je verovatnije obrazovanje precipitata cijanida gvožđa i to u najvećoj meri u obliku jedinjenja poznatog pod nazivom prusko ili berlinsko plavo,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  [7, 25-27]. Rastvorljivost ovog jedinjenja raste sa povećanjem pH sredine, pa se može reći da je precipitacija cijanida reverzibilni proces. Direktni proizvodi rastvaranja ovog jedinjenja su Fe(III)-kompleksni cijanidni jon i Fe(II)-kompleksni cijanidni jon tj.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  i  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , koje karakteriše znatno manja toksičnost u odnosu na slobodne cijanide.

## 2.5. Sulfidizacija

Na mestima gde su prisutni sulfidni minerali, cijanidi mogu da reaguju sa produktima oksidacije sulfida i daju tiocijanate ( $\text{SCN}^-$ ), koji su manje toksični. Prikazane su reakcije cijanida sa polisulfidom ( $\text{S}_x\text{S}^{2-}$ ) i tiosulfatom ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), reakcije (3) i (4) [1,13].



Brzina reakcije (3) je tri reda veličine veća od brzine reakcije (4). Tiocijanati su manje toksični od slobodnih cijanida te stoga nisu ni regulisani. Pod određenim okolnostima, dejstvom jakih oksidanasa kao što su  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_3$ , tiocijanati mogu biti prevedeni u slobodne cijanide [13]. Međutim, u uslovima životne sredine, tiocijanati se razgrađuju pri čemu se kao proizvodi dobijaju cijanati ( $\text{CNO}^-$ ), amonijak, karbonati i sulfati. Iz tog razloga se sulfidizacija cijanida može smatrati ireverzibilnim procesom smanjenja cijanida. Brojna istraživanja dokazala su mogućnost biorazgradnje tiocijanata pomoću bakterija prisutnih u zemljištu i sedimentima [1,28].

## 2.6. Biološki procesi

Pored pomenutih fizičko-hemijskih procesa, „sudbinu“ cijanida u zemljištu i vodi određuju i brojni biološki procesi. Mikroorganizmi (različiti sojevi bakterija i gljiva) koriste slobodne cijanide kao substrat za svoj rast. Slobodni cijanidi se na ovaj način razlažu do  $\text{CO}_2$  i amonijum jona. Veći broj istraživanja na ovom polju pokazao je da biorazgradnji podležu i cijanidni kompleksi metala, tiocijanat i nitrili [9,11].

Biotransformacija cijanida ostvaruje se putem različitih metaboličkih putanja koje se mogu podeliti na one kojima se vrši razgradnja cijanida i one kojima se vrši asimilacija cijanida. Pod razgradnjom se podrazumevaju reakcije kojima se cijanidi

prevode u proste organske i neorganske molekule koji se dalje metabolišu do amonijaka i ugljendioksida ili metana. Razgradnja cijanida se prvenstveno odvija u nižim organizmima (prokariote) i predstavlja najraniji evolucioni odgovor na prisustvo cijanida u prirodi. Asimilacija podrazumeva ugradnju cijanida direktno u organsko jedinjenje, najčešće amino kiseline, i predstavlja dominantan način transformacije cijanida u biljkama (eukariote). Ovaj prelazak sa razgradnje tj. detoksifikacije cijanida na asimilaciju jeste prelaz na energetski efikasnije korišćenje cijanida kao izvora ugljenika i azota za rast [1, 9-11].

Biotransformacija cijanida proučava se još od 1950-ih. Od tada do danas mnogo je naučeno o mikroorganizmima koji mogu da vrše razlaganje cijanida, enzimskim putanjama, kao i uslovima pri kojima se razlaganje cijanida dešava. U tabeli 2. data je lista bakterija i gljiva koje mogu da metabolišu slobodne cijanide i cijano jedinjenja, kao i podatak iz koje vrste substrata su ovi mikroorganizmi izolovani.

**Tabela 2.** Mikroorganizmi koji mogu da vrše transformaciju cijanida [1]

**Bakterije**

*zemljište*

*Alcaligenes* spp.  
*Arthrobacter* spp.  
*Bacillus pumilus*  
*Burkholderia cepacia*  
*Chromobacterium violaceum*  
*Citrobacter freundii*  
*Pseudomonas aeruginosa*  
*Pseudomonas fluorescens*  
*Pseudomonas putida*  
*Thiobacillus thiocyanoxidans*  
*Thiobacillus thioparus*

*otpadni mulj*

*Bacillus* spp.  
*Norcardia rhodochrous*

*otpadne vode*

*Bacillus pumilus*  
*Escherichia coli*  
*Klebsiella oxytoca*  
*Pseudomonas stutzeri*

**Gljive**

*zemljište*

*Fusarium oxysporum* N-10  
*Candida guilliermondii*  
*Fusarium solani*  
*Gloeocercospora sorghi*  
*Leptosphaeria maculans*  
*Penicillium miczynski*  
*Rhodococcus* sp.  
*Rhizopus oryzae*  
*Scytalidium thermophilum*  
*Stemphylium loti*  
*Thrichoderma polysporum*

*otpadne vode*

*Acremonium strictum*  
*Cryptococcus humicolus*  
 MCN2  
  
*Fusarium oxysporum*

Uslovi koji pogoduju biotransformaciji cijanida mogu biti jako različiti o čemu svedoče brojna ispitivanja. Najveći broj dokaza ide u prilog razlaganja slobodnih cijanida pri neutralnim pH, mada je vršeno razlaganje cijanida i tiocijanata i u jako alkalnim uslovima ( $\text{pH} > 9$ ) [29], kao i razlaganje metalocijanidnih kompleksa u kiseloj sredini ( $\text{pH} 4$ ) [30]. Kiseonik nije uvek neophodan, s obzirom da se razlaganje može vršiti i u anaerobnim uslovima [31]. Razlaganje cijanida mogu da potpomognu različiti izvori ugljenika kao što su glukoza, acetat, melasa, ili fenoli [29,32]. Cijanidi mogu biti korišćeni kao jedini izvor azota ili kao izvor azota i ugljenika o čemu svedoči uporedo razlaganje cijanida i povećanje broja bakterija u kulturi.

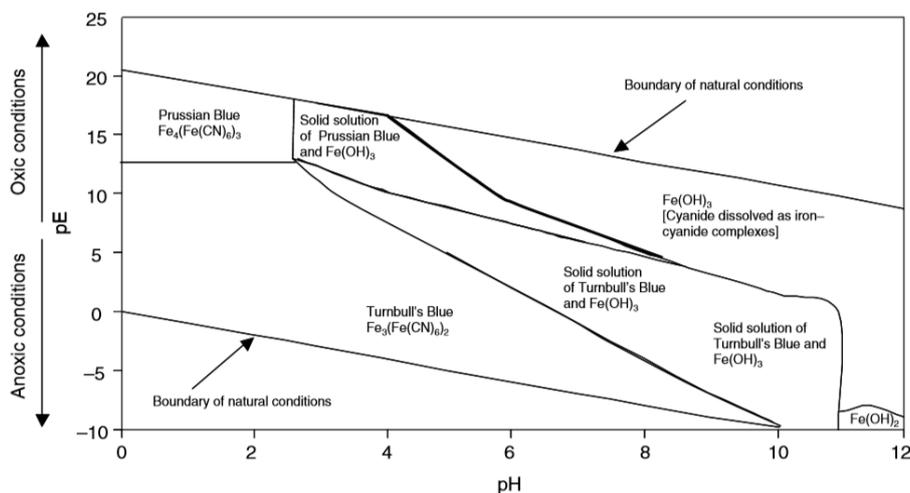
Jedan manji broj ispitivanja odnosi se na mogućnost biorazgradnje cijanidnih kompleksa metala. Uopšteni je zaključak da je ona srazmerna stabilnosti kompleksa [29-33]. Studije pokazuju da su cijanidni kompleksi gvožđa i zlata otporni na biorazgradnju, dok su cijano kompleksi cinka i kadmijuma u potpunosti biorazgradivi, a bakra i nikla razgradivi 75 do 80% [1,33]. Međutim, visoka koncentracija cijano kompleksa ( $>100\text{mg/l}$ ) sprečava dalji rast mikroorganizama. Slično inhibitorско deјstvo pokazuju i katјoni metala kao i povećanje koncentracije amonijaka [33].

### 3. KONTAMINACIJA PODZEMNIH VODA

Cijanidi se javljaju kao zagađivači na brojnim lokacijama oko i u neposrednoj blizini različitih industrijskih postrojenja, kako onih koja su prestala sa radom tako i postrojenja koja su trenutno aktivna. S obzirom na stroge propise koji se odnose na cijanide, njihovo skladištenje, upotrebu i odlaganje cijanidnog otpada koji se primenjuju poslednjih decenija, značajnije zagađenje zemljišta i podzemnih voda cijanidima može se očekivati oko starih pogona. U literaturi se najčešće kao takvi pominju pogoni za proizvodnju gasa, elektrohemijsko dobijanje aluminijuma, galvanizaciju kao i rudnička jalovišta i postrojenja za luženje na gomili [1,13].

Do kontaminacije zemljišta oko rudničkih jalovišta i sistema za luženje rude na gomili, kao i pogona za galvanizaciju, dolazi usled nekontrolisanog otičanja cijanidnih rastvora. U kontaktu sa zemljištem dolazi do reakcije prisutnih cijanidnih kompleksa metala (Cu, Zn, Ag, Ni, Cd, Co, Fe, Au) i slobodnih cijanida sa gvoždem iz zemljišta i do taloženja čvrstih cijanida [2]. Rastvaranjem čvrstih cijanida kao i desorpcijom rastvorenih cijanidnih kompleksa i slobodnih cijanida, pod specifičnim geohemijskim uslovima u zemljištu, dolazi do kontaminacije podzemnih voda. Rastvorljivost čvrstih cijanida je funkcija pH i pE ( $\text{pE} = 16,9 \text{ Eh}$ , gde je Eh redoks potencijal izražen u V) [26,27], dok je adsorpcija/desorpcija rastvorenih cijanidnih kompleksa prvenstveno u funkciji pH i tipa zemljišta [23,34,35].

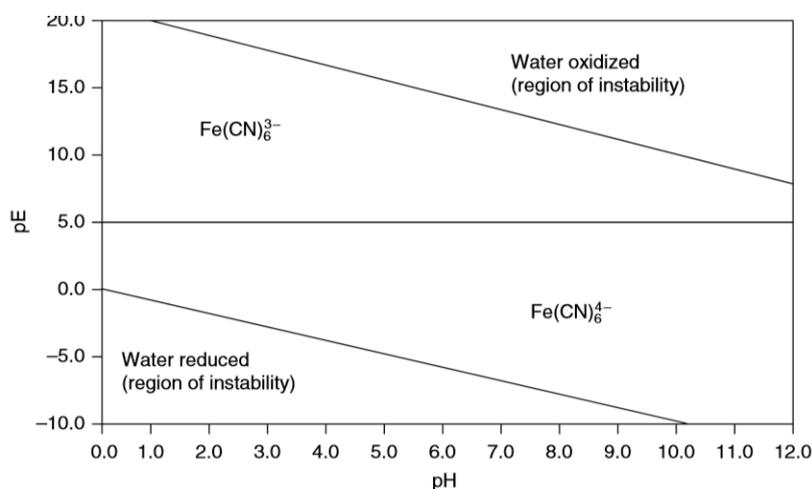
Na lokacijama industrijskih postrojenja kao što su pogoni za proizvodnju gasa (eng. MGP – manufactured gas plant) i pogoni za proizvodnju aluminijum, dominiraju kompleksi gvožđa,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , s obzirom da je izvorni materijal u ovom slučaju prusko plavo,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Na ovakvim lokacijama svega 10% od ukupnih cijanida ili manje čine slobodni cijanidi i slabi cijano kompleksi [3,36]. Na slici 4 prikazan je dijagram rastvorljivosti čvrstog jedinjenja prusko plavo kao i dominirajuće vrste cijanida pod datim uslovima, pH i pE. Sa slike se može videti da je ovo jedinjenje postojano u kiseloj sredini i oksidacionim uslovima. Sa povećanjem pH, prusko plavo koezistira sa hidratiranim Fe(III) oksidom u obliku čvrstog rastvora. Pri višim pH ove jedinjenje se rastvara. U redukcionim uslovima dominira jedinjenje  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (eng. Turnbull's Blue), u širem opsegu pH [1,26].



Sl. 4. Dijagram zastupljenosti različitih cijanidnih jedinjenja u funkciji od pH i pE [1]

Redoks potencijal kontroliše i vrstu rastvorenih cijanida u podzemnim vodama. Na slici 5 može se videti da pri oksidacionim uslovima dominira Fe(III) cijanidni kompleks, dok je pri redukcionim uslovima prisutan Fe(II) cijanidni kompleks [26].

Iz svega iznetog može se zaključiti da na mobilnost cijanida u zemljištu utiču reakcije nastajanja/rastvaranja čvrstih cijanida, kao i adsorpcija/desorpcija rastvorenih cijanidnih kompleksa i slobodnih cijanida. Redoks potencijal i pH sredine su odlučujući parametri koji kontrolišu rastvorljivost čvrstih cijanida.



Sl. 5. Dijagram zastupljenosti rastvorenih cijanidnih kompleksa gvožđa u funkciji od pH i pE [1]

Mobilnost rastvorenih cijanida u zemljištu i podzemnoj vodi zavisi od pH kao i od vrste prisutnih minerala. U neutralnim i alkalnim sistemima sa visokim sadržajem  $\text{CaCO}_3$  i niskim sadržajem oksida gvožđa i aluminijuma, gline i organskih materija, zadržavanje tj. adsorpcija rastvorenih cijanida biće minimalna. Nasuprot tome, kisela zemljišta sa visokim sadržajem gline, oksida gvožđa i aluminijuma, kao i organskim materijama doprineće znatnom zadržavanju rastvorenih cijanida [1,13,26].

Na cijanide u zemljištu i podzemnim vodama utiču i drugi prirodni procesi kao što fotodisocijacija [37] i isparavanje [1,13]. Fotodisocijacija jakih cijanidnih kompleksa je od značaja na mestima gde podzemna voda izlazi na površinu, dok je isparavanje HCN moguće i u podzemnim vodama koje su na manjoj dubini u zemljištu, pri čemu može doći do premeštanje HCN u višu nezasićenu zonu.

#### 4. ZAKLJUČAK

Iz iznetog razmatranja moguće je izvesti sledeće zaključke:

- Prisustvo cijanida kao zagađivača potvrđeno je u neposrednoj blizini brojnih industrijskih postrojenja za galvanizaciju, proizvodnju gasa, aluminijuma i čelika, rudnicima zlata, itd.
- Zbog lakog kompleksiranja sa prelaznim metalima i velike zastupljenosti gvožđa, najčešća forma cijanida u kontaminiranom zemljištu je prusko plavo,  $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ , i rastvoreni kompleksi cijanida gvožđa,  $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$  i  $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ , u podzemnim vodama. Oko pogona

za galvanizaciju, rudničkih jalovišta i sistema za luženje na gomili, zabeleženo je prisustvo i cijanidnih kompleksa drugih metala (Cu, Zn, Ag, Ni, Cd, Co), kao i slobodnih cijanida.

- Na mobilnost cijanida u zemljištu utiču reakcije nastajanja/rastvaranja čvrstih cijanida i adsorpcija/desorpcija rastvorenih cijanidnih kompleksa. Rastvorljivost zavisi od redoks potencijala i pH sredine, dok na adsorpciju utiče pH i priroda prisutnog adsorbensa.
- Kisela zemljišta sa visokim sadržajem gline, oksida gvožđa i aluminijuma i organskim materijama, smanjuju mobilnost i doprinose zadržanju rastvorenih cijanida u zemljištu i podzemnim vodama.
- Isparavanje i sulfidizacija su ireverzibilni procesi koji dovode do prirodnog smanjenja cijanida. Isparavanjem se gubi najveći deo HCN iz površinskih voda i čvrstog otpada, dok se sulfidizacijom slobodni cijanidi i slabi cijanokompleksi prevode u manje toksične tiocijanate.
- Detoksifikacija cijanida dešava se i u biološkim sistemima. Mikroorganizmi vrše razgradnju cijanida do prostih molekula ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  ili  $\text{CH}_4$ ), dok u biljkama dolazi do asimilacije cijanida u složene organske molekule (npr. amino kiseline).

Poznavanje vrste prisutnih cijanida i faktora koji utiču na njihovu mobilnost i postojanost je neophodno kako bi se pravilno izvršila procena rizika, sproveda odgovarajuća kontrola zagađenja, a ukoliko je potrebno i primenio neki od postupaka remediacije kontaminiranog zemljišta i podzemnih voda.

## LITERATURA

- [1] D. Dzombak, R. Ghosh, G. Wong, Cyanide in water and soil, chemistry, risk and management, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. (2006)
- [2] A. Smith, T. Mudder, The chemistry and transport of cyanidation wastes, Mining Journal Books Ltd., London, (1991)
- [3] M.G. Paschka, R.S. Ghosh, D. Dzombak, Potential water-quality effects from iron cyanide anticaking agents in road salt, Water Environ. Res., 71 (1999) 1235,
- [4] Q. Li, D. Jacob, I. Bey, R. Yantosca, Y. Zhao, Y. Kondo, J. Notholt, Atmospheric hydrogen cyanide (HCN): Biomass burning source, ocean sink? Geophys. Res. Lett., 27 (2000) 357
- [5] R. Holzinger, C. Warneke, A. Jordan, A. Hansel, W. Lindinger, D. Sharfe, G. Schade, P. Crutzen, Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acrylonitrile and hydrogen cyanide, Geophys. Res. Lett., 26, (1999) 1161

- 
- [6] [http://documents.rec.org/publications/Cyanide\\_spill\\_June2000\\_SERB.pdf](http://documents.rec.org/publications/Cyanide_spill_June2000_SERB.pdf)
- [7] R. Ghosh, D. Dzombak, R. Luthy, D. Nakles, Subsurface fate and transport of cyanide species at a manufactured-gas plant site, *Water Environ Res.* 71 (1999) 1205
- [8] N. Shifrin, B. Beck, T. Gauthier, S. Chapnick, G. Goodman, Chemistry, toxicology and human health risk of cyanide compounds in soil at former manufactured gas plant sites, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 23 (1996) 106
- [9] S. Ebbs, Biological degradation of cyanide compounds, *Current Opinion in Biotechnology* 2004, 15:231–236
- [10] R. Kumar, S. Saha, S. Dhaka, M. B. Kurade, C.U. Kang, S.H. Baek, B.H. Jeon, Remediation of cyanide-contaminated environments through microbes and plants: a review of current knowledge and future perspectives, *Geosystem Engineering*, (2016), <http://dx.doi.org/10.1080/12269328.2016.1218303>
- [11] A. Akcil, T. Mudder, Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining-process review, *Biotechnol. Lett.* 25 (2003) 445–450
- [12] V. Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, J. Milić, M. Ilić, S. Miletić, B. Jovančićević, M. Vrvić, Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putevi razgradnje, tehnologije, *Hem. Ind.* 66(2) (2012) 275–289
- [13] C. Johnson, The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective, *Applied Geochemistry*, 57 (2015) 194–205
- [14] C. Johnson, D. Grimes, R. Rye, Fate of process solution cyanide and nitrate at three Nevada gold mines inferred from stable carbon and nitrogen isotope measurements. *T. I. Min. Metall. C* 109 (2000) C68–C78.
- [15] Q. Li, P. Palmer, H. Pumphrey, P. Bernath, E. Mahieu, What drives the observed variability of HCN in the troposphere and lower stratosphere? *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009) 8531–8543.
- [16] W. Hummel, The influence of cyanide complexation on the speciation and solubility of radionuclides in a geological repository. *Environ. Geol.* 45, 633–646.
- [17] A. Smith, T. Mudder, The environmental geochemistry of cyanide. *Rev. Econ. Geol.* 6A (1999) 229–248.
- [18] C. Johnson, D. Grimes, R. Leinz, R. Rye, Cyanide speciation at four gold leach operations undergoing remediation. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 1038–1044.
- [19] T. Theis, M. West, Effects of cyanide complexation on adsorption of trace metals at the surface of goethite. *Environ. Technol. Lett.* 7 (1986) 309–318.

- [20] C. Higgins, D. Dzombak, D. A., 2006. Free cyanide sorption on fresh-water sediment and model components. *Soil Sediment Contam.* 15 (2006) 497–510.
- [21] F. Bernardin, Cyanide detoxification using adsorption and catalytic oxidation on granular activated carbon, *J. Water Poll. Control Fed.*, 45 (1973) 221
- [22] T. Rennert, T. Mansfeldt, Sorption of iron-cyanide complexes on goethite, *Eur. J. Soil Sci.* 52 (2001) 121–128.
- [23] J. Bushey, D. Dzombak, Ferro-cyanide adsorption on aluminum oxides. *J. Colloid Interf. Sci.* 272 (2004) 46.
- [24] T. Theis, R. Iyer, L. Kaul, Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1013–1017.
- [25] R. Ghosh, D. Nakles, I. Murarka, E. Neuhauser, Cyanide speciation in soil and groundwater at manufactured gas plant (MGP) sites, *Environ. Eng. Sci.*, 21 (2004) 752
- [26] R. Ghosh, D. Dzombak, R. Luthy, Equilibrium precipitation and dissolution of iron cyanide solids in water, *Environ. Eng. Sci.* 16 (1999) 293
- [27] J. Meeussen, M. Keizer, W. van Riemsdijk, F. de Haan, Solubility of cyanide in contaminated soils, *J. Environ. Qual.*, 23 (1994) 785
- [28] G. Karavaiko, T. Kondrat'eva, E. Savari, N. Grigor'eva, Z. Avakyan, Microbial degradation of cyanide and thiocyanate. *Microbiology*, 69, (2000) 167–173.
- [29] D. Sorokin, T. Tourova, A. Lysenko, J. Keunen, Microbial thiocyanate utilization under highly alkaline conditions, *Appl. Biochem. Microbiol.*, 67 (2001) 528
- [30] M. Barclay, V. Tett, C. Knowles, Metabolism and enzymology of cyanide/metallo-cyanide biodegradation by *Fusarium solani* under neutral and acidic conditions, *Enz. Microbiol. Technol.*, 23 (1998) 321
- [31] J. Gijzen Huub, E. Bernel, H. Ferrer, Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment, *Water Res.*, 34 (2000) 2447
- [32] M. Adjei, Y. Ohta, Factors affecting the biodegradation of cyanide by *Burkholderia cepacia* strain C-3, *J. Biosci. Bioeng.*, 89 (2000) 274
- [33] R. Dash, A. Gaur, C. Balamajumder, Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), (2009) 1–11.
- [34] T. Rennert, T. Mansfeldt, Sorption of iron–cyanide complexes on goethite in the presence of sulfate and desorption with phosphate and chloride, *J. Environ. Qual.*, 31 (2002) 745

- [35] T. Rennert, T. Mansfeldt, Sorption of iron cyanide complexes in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66 (2002) 437
- [36] T. Theis, T. Young, M. Huang, K. Knutsen, Leachate characteristics and composition of cyanide-bearing wastes from manufactured gas plants, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 99
- [37] C. Johnson, R. Leinz, D. Grimes, R. Rye, Photochemical changes in cyanide speciation in drainage from a precious metal ore heap, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 840

UDK: 661.42:541.13:631.413(045)=163.41

ORIGINALAN STRUČAN RAD

Oblast: Hemija

**ODREĐJIVANJE HLORIDA U ZEMLJIŠTU JONSKOM  
HROMATOGRAFIJOM**

**DETERMINATION OF CHLORIDE IN SOIL BY IONIC  
CHROMATOGRAPHY**

Zorica Sovrlić, Danijela Urošević, Miomir Mikić, Marija Milivojević,  
Vesna Krstić, Marina Udilanović, Sanela Vasiljević

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

**Izvod**

*Za određivanje hlorida u zemljištu ispitivani su različiti postupci pripreme uzorka sertifikovanog referentnog materijala zemljišta Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G. Vršena je ekstrakcija sa ultra čistom vodom, a menjani su sledeći parametri: količina uzorka (0,5 g-1 g); količina vode za ekstrakciju (10-50 ml); vreme ekstrakcije (1-3 h). Dobijeni rezultati obrađeni su statistički u SPSS programu uz korišćenje One Way analysis of Variance i One sample T-test. Na osnovu dobijenih rezultata za nivo značajnosti zaključuje se da je najbolji metod za određivanje hlorida u zemljištu metoda 3.*

**Ključne reči:** Anjoni, zemljište, jonska hromatografija

**Abstract**

*Certified soil material Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G were examined for the determination of chlorides in soil by various procedures for the preparation of a samples. Extraction was performed with ultra pure water and the following parameters were changed: sample amount (0.5 g-1 g); amount of water for extraction (10-50 ml); extraction time (1-3 h). The obtained results were processed statistically in the SPSS program using One Way analysis of Variance and One sample T-test. Based on the obtained results for the level of significance, it is concluded that the best method for determining chloride in soil is the method 3.*

**Keywords:** Anions, soil, ion chromatography

**1. UVOD**

Značaj zemljišta u prirodi prvenstveno je određen činjenicom da ono predstavlja izvor biogenih elemenata. Ti elementi (C, N, P, S, Ca i dr.) se u zemljištu zadržavaju i vezani su sa raznim organskim i neorganskim jedinjenjima i adsorbovani (u obliku jona) na površinama zemljišnih koloida. Zahvaljujući svom najvažnijem svojstvu-plodnosti, tj. sposobnosti da obezbedi (zemljišne) uslove za porast i razvoj biljaka, zemljiste predstavlja značajnu kariku u lancu kruženja materije i energije u prirodi.[1]

Sadržaj neorganskih anjona i mineralnih materija u zemljištu su rezultat različitih bioloških, fizičko-hemijskih, hemijskih i fizičkih procesa, koji su i sami rezultat uticaja pedogenetskih faktora. Važni neorganski anjoni u zemljištu su  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{F}^-$ . Oni iako su sastavni deo zemljišta i nastaju prirodnim procesima mogu da deluju kao zagađivači, kao u slučaju povećane koncentracije sulfata zbog taloženja iz atmosfere u razvijenim industrijskim područjima. Treba istaći da su anjoni i njihove koncentracije posebno značajne za poljoprivredu, ne samo kao komponente u ishrani biljaka, već i kao restriktivni faktor u proizvodnji povrća u slučaju povećanih koncentracija karbonata, sulfata i hlorida u prirodno slanim zemljištima. Sve ovo ukazuje na značajan uticaj koncentracije anjona u zemljištu, što je važno i vezano za veliki broj naučnih i praktičnih oblasti, poput upravljanje sistemima za navodnjavanje, monitoring i praćenje hemijskih supstanci i zagađivača u zemljištu, praćenje i monitoring industrijskih i rudarskih područja, poboljšanje useva, očuvanje šumskih ekosistema i monitoringa životne sredine.[2]

Rastvori koji se mogu naći u zemljištu sadrže širok spektar anjona, katjona i nenaelektrisanih jedinjenja u različitim koncentracijama u zavisnosti od kiselosti zemljišta, sadržaju organskih jedinjenja i korišćenju zemljišta. Uopšteno, hloridi, nitrati i sulfati su najzastupljeniji neorganski anjoni. Anjoni u zemljišnim rastvorima obično se određuju jonskom hromatografijom (IC), ali mogu se koristiti i druge tehnike poput kapilarne elektroforeze. [3]

Jonska hromatografija (IC) odlična je metoda za istovremeno određivanje nekoliko neorganskih anjona u jednostavnim matriksima kao što su voda za piće i kišnica. U složenim uzorcima koji sadrže nepoznate komponente, otpadna voda ili eluat zemljišta, potrebno je osigurati da se ne pojave pikovi drugih jedinjenja. Jedna od mogućnosti je primena spojenog jonskog hromatografa sa dva hromatografska sistema međusobno povezanih automatskim column-switching ventilom [4].

Nekoliko karakteristika jonske hromatografije (IC), poput brzine, jednostavnog rada i lako dostupnih reagensa, zajedno sa svojom svestranošću i velikom osetljivošću, čine ovu metodu privlačnim za analizu uzoraka iz životne sredine. IC je postala brza i osetljiva tehnika za analizu mešavine jona. To je analitička tehnika koja može razdvojiti jonske vrste, u odnosu na njihova retencionna vremena, a propustanjem mobilne faze kroz različite tipove kolona. Osim toga, ona je relativno jeftina tehnika, jer je u mnogim slučajevima potrebna minimalna priprema uzorka. IC se uspešno primenjuje u određivanju jona u različitim tipovima ekološkog uzoraka i to je široko prihvaćeno i preporučeno od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (EPA) i Američke asocijacije za javno zdravlje (APHA) [5].



Sl. 1. Instrument jonski hromatograf sa sistemom za analizu anjona

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Priprema uzorka

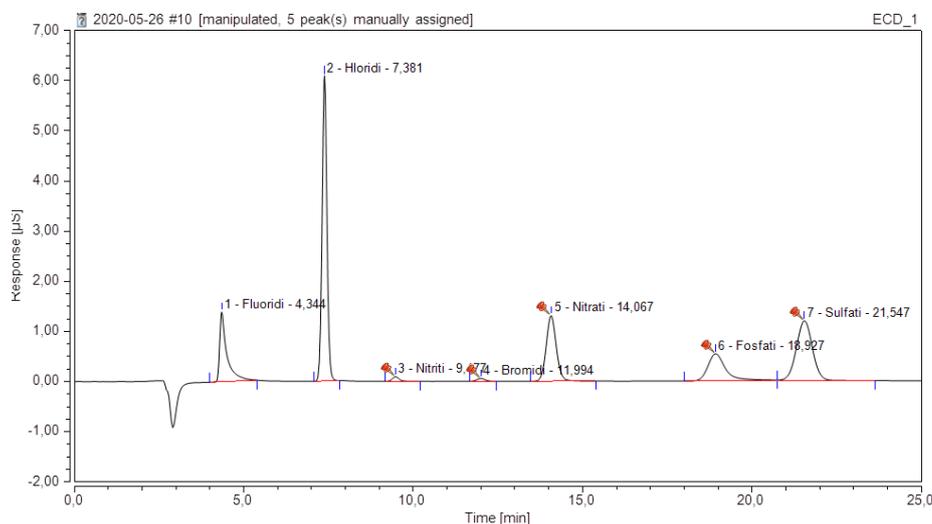
Standard zemljišta Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G prepreman je vodenom ekstrakcijom sa ultra čistom vodom. Uslovi koji su menjani su:

- masa uzorka koja se kretala od 0,5 g i 1 g,
- zapremina ultra čiste vode za ekstrakciju od 10 ml do 40 ml, i
- vreme trajanja ekstrakcije na šejkeru od 1 h do 3 h.

Nakon ekstrakcije uzorci su centrifirani 20 min na 3000 obrtaja/min i na posletku bistri deo iznad taloga je filtriran. Tako pripremljen filtrat je sa određenim razblaženjem injektovan i sniman na jonskom hromatografu.

### 2.2. Instrument

Thermo Scientific Dionex™ ICS-1600 Ion Chromatography System „Dionex ICS-1600“ (slika 1) izvodi analizu jona sa supresovanom konduktometrijskom detekcijom. Hromatografski sistem standardno sadrži mobilnu fazu, visoko-pritisnu pumpu, injekcioni ventil, kolonu sa predkolonom, supresor, konduktometrijski detektor. Uz pomoć softvera svaki dobijeni odgovor na konduktometrijskom detektoru se konvertuje u odgovarajuću koncentraciju dajući pik za svaki anjon pojedinačno. [6]



### Sl. 2. Jonski hromatogram

Jonski hromatograf ICS1600 sadrži Eluent rezervoar 2l u kojem se nalazi Eluent (Karbonati/Bikarbonati za određivanje anjona i metansulfonska kiselina-MSA za određivanje katjona) određene koncentracije koristeći sveže pripremljenu dejonizovanu vodu provodljivosti 0,055 mS/cm.

### 2.3. Hemikalije i reagensi

Hemikalije i reagenski koji su korišćeni su:

- Mobilna faza za anjone Dionex AS23 Eluent Concentrate
- Standard anjona Dionex Seven Anion Standard II, od kojeg je pravljena kalibraciona kriva
- CRM - *Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G*
- Ultra čista voda provodljivosti 0,055 mS/cm

### 2.4. Statistička obrada podataka za upoređivanje metoda

Za analizu dobijenih rezultata tj. koncentracije hlorida korišćen je SPSS statistički program, One Way analysis of Variance i One sample T-test.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Zbog jednostavnosti obrade podataka sva ispitivanja za hloride podeljena su u 6 grupa – 6 metoda:

- Metoda 1. obuhvata ekstrakciju rađenu sa 0,5 g uzorka i vreme ekstrakcije od 1 h

- Metoda 2. 0,5 g uzorka i ekstrakcija 2 h
- Metoda 3. 0,5 g uzorka i ekstrakcija 3 h
- Metoda 4. 1 g uzorka i ekstrakcija 1 h
- Metoda 5. 1 g uzorka i ekstrakcija 2 h
- Metoda 6. 1 g uzorka i ekstrakcija 3 h

U tabeli 1 prikazani su statistički podaci dobijeni SPSS obradom pojedinačnih koncentracija za svih 6 metoda.

U tabeli 2 test „Homogeneity of Variances“ su predstavljeni rezultati testiranja nulte hipoteze. Nivo značajnosti (Sig.) 0,192; 0,671; 0,672; 0,204 je veći od  $>0,05$  pa se test ANOVA može koristiti za testiranje nulte hipoteze o jednakosti prosečno dobijenih vrednosti za ovih 6 metoda.

**Tabela 1.** Statistički podaci dobijeni SPSS obradom pojedinačnih koncentracija za svih 6 metoda

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
					Lower Bound	Upper Bound		
0.5g ekstrakcija 1h	5	678,6000	18,92881	8,46522	655,0968	702,1032	655,00	698,00
0.5g ekstrakcija 2h	5	667,8000	34,02499	15,21644	625,5524	710,0476	625,00	703,00
0.5g ekstrakcija 3h	5	758,2000	30,22747	13,51814	720,6676	795,7324	723,00	789,00
1g ekstrakcija 1h	5	772,0000	27,13853	12,13672	738,3031	805,6969	732,00	796,00
1g ekstrakcija 2h	5	728,8000	26,24309	11,73627	696,2149	761,3851	699,00	756,00
1g ekstrakcija 3h	5	740,6000	44,74707	20,01150	685,0392	796,1608	693,00	799,00
Total	30	724,3333	48,56019	8,86584	706,2007	742,4660	625,00	799,00

**Tabela 2.** Test „Homogeneity of Variances“

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
Hloridi	Based on Mean	1,623	5	24	,192
	Based on Median	,640	5	24	,671
	Based on Median and with adjusted df	,640	5	16,753	,672
	Based on trimmed mean	1,578	5	24	,204

U tabeli 3 „Multiple Comparisons“ predstavljene su razlike u dobijenim rezultatima među pojedinačnim metodama. Da bi se testirale razlike između svake metode pojedinačno koristi se Post Hoc test.

**Tabela 3. Multiple Comparisons**

Dependent Variable: Hloridi

Scheffe

(I) masa 0.5g i ekstrakcija 1h	(J) masa 0.5g i ekstrakcija 1h	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
0.5g ekstrakcija 1h	0.5g ekstrakcija 2h	10,80000	19,76057	,997	-60,7302	82,3302
	0.5g ekstrakcija 3h	-79,60000*	19,76057	,022	-151,1302	-8,0698
	1g ekstrakcija 1h	-93,40000*	19,76057	,005	-164,9302	-21,8698
	1g ekstrakcija 2h	-50,20000	19,76057	,301	-121,7302	21,3302
	1g ekstrakcija 3h	-62,00000	19,76057	,120	-133,5302	9,5302
0.5g ekstrakcija 2h	0.5g ekstrakcija 1h	-10,80000	19,76057	,997	-82,3302	60,7302
	0.5g ekstrakcija 3h	-90,40000*	19,76057	,007	-161,9302	-18,8698
	1g ekstrakcija 1h	-104,20000*	19,76057	,002	-175,7302	-32,6698
	1g ekstrakcija 2h	-61,00000	19,76057	,131	-132,5302	10,5302
	1g ekstrakcija 3h	-72,80000*	19,76057	,044	-144,3302	-1,2698
0.5g ekstrakcija 3h	0.5g ekstrakcija 1h	79,60000*	19,76057	,022	8,0698	151,1302
	0.5g ekstrakcija 2h	90,40000*	19,76057	,007	18,8698	161,9302
	1g ekstrakcija 1h	-13,80000	19,76057	,992	-85,3302	57,7302
	1g ekstrakcija 2h	29,40000	19,76057	,814	-42,1302	100,9302
	1g ekstrakcija 3h	17,60000	19,76057	,975	-53,9302	89,1302
1g ekstrakcija 1h	0.5g ekstrakcija 1h	93,40000*	19,76057	,005	21,8698	164,9302
	0.5g ekstrakcija 2h	104,20000*	19,76057	,002	32,6698	175,7302
	0.5g ekstrakcija 3h	13,80000	19,76057	,992	-57,7302	85,3302
	1g ekstrakcija 2h	43,20000	19,76057	,464	-28,3302	114,7302
	1g ekstrakcija 3h	31,40000	19,76057	,770	-40,1302	102,9302
1g ekstrakcija 2h	0.5g ekstrakcija 1h	50,20000	19,76057	,301	-21,3302	121,7302
	0.5g ekstrakcija 2h	61,00000	19,76057	,131	-10,5302	132,5302
	0.5g ekstrakcija 3h	-29,40000	19,76057	,814	-100,9302	42,1302
	1g ekstrakcija 1h	-43,20000	19,76057	,464	-114,7302	28,3302
	1g ekstrakcija 3h	-11,80000	19,76057	,996	-83,3302	59,7302
1g ekstrakcija 3h	0.5g ekstrakcija 1h	62,00000	19,76057	,120	-9,5302	133,5302
	0.5g ekstrakcija 2h	72,80000*	19,76057	,044	1,2698	144,3302
	0.5g ekstrakcija 3h	-17,60000	19,76057	,975	-89,1302	53,9302
	1g ekstrakcija 1h	-31,40000	19,76057	,770	-102,9302	40,1302
	1g ekstrakcija 2h	11,80000	19,76057	,996	-59,7302	83,3302

Iz prikazanih rezultata u tabelama 4 i 5 za „One-Sample Test“ i upoređenjem srednjih vrednosti dobijenih za svaku metodu sa sertifikovanom vrednošću 753 mg/kg za Cl<sup>-</sup> jone iz sertifikata jedino se za metodu 1 i metodu 2 ne može garantovati da su pouzdani rezultati, jer je vrednost za p tj. Sig. izračunati nivo značajnosti <0.05.

**Tabela 4.** *T-Test One-Sample Statistics*

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Cl- metoda1	5	678,6000	18,92881	8,46522
Cl- metoda2	5	667,8000	34,02499	15,21644
Cl- metoda3	5	758,2000	30,22747	13,51814
Cl- metoda4	5	772,0000	27,13853	12,13672
Cl- metoda5	5	728,8000	26,24309	11,73627
Cl- metoda6	5	740,6000	44,74707	20,01150

**Tabela 5.** *T-Test One-Sample Test*

	sertifikovana vrednost = 753					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
Cl- metoda1	-8,789	4	,001	-74,40000	-97,9032	-50,8968
Cl- metoda2	-5,599	4	,005	-85,20000	-127,4476	-42,9524
Cl- metoda3	,385	4	,720	5,20000	-32,3324	42,7324
Cl- metoda4	1,565	4	,193	19,00000	-14,6969	52,6969
Cl- metoda5	-2,062	4	,108	-24,20000	-56,7851	8,3851
Cl- metoda6	-,620	4	,569	-12,40000	-67,9608	43,1608

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize dobijenih rezultata i njihovom statističkom obradom može se zaključiti da postoje razlike među metodama u pogledu dobijenih rezultata. Najveće razlike su kod metoda 1 g ekstrakcija 1 h (metoda 4) i 0.5 g ekstrakcija 2 h (metoda 2), kao i među 1 g ekstrakcija 3 h (metoda 6) i 0.5 g ekstrakcija 2 h (metoda 2). Najbolje slaganje je među metodama 0.5 g ekstrakcija 1 h (metoda 1) i 0.5 g ekstrakcija 2 h (metoda 2), i 1 g ekstrakcija 3 h (metoda 6) i 1 g ekstrakcija 2 h (metoda 5). Ukoliko se posmatranje vrši samo na osnovu dobijenih, srednjih vrednosti i serifikovane vrednosti date u sertifikatu za hloridne jone zaključuje se da je metoda 3 (Sig. >0.05) najpogodnija za analizu hloridnih jona kao i metoda 6 (Sig. >0.05).

#### ZAHVALNOST

*Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci za projekat TR34005 „Razvoj naprednih materijala i tehnologija za multifunkcionalnu primenu zasnovanih na ekološkom znanju“.*

**LITERATURA**

- [1] A. Đorđević, Metodologija za sistematsko praćenje kvaliteta i stanja zemljišta u Republici Srbiji, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, 2011.
- [2] S. Stanišić, L.J. Ignjatović, M. Stević, A. Đorđević, A comparison of sample extraction procedures for the determination of inorganic anions in soil by ion chromatography, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76 (5) (2011) 769–780.
- [3] B. Westergaard, H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard, Determination of anions in soil solutions by capillary zone electrophoresis, *Analyst*, Vol. 123, (1998) 721-724.
- [4] R. Stahl, Routine determination of anions by capillary electrophoresis and ion chromatography, *Journal of Chromatography A.*, 686 (1994) 143-148.
- [5] M. E. Fernandez-Boy, F. Cabrera, F. Moreno, Analysis of inorganic anions in drainage water and soil solution by single-column ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 823 (1998) 285–290.
- [6] ISO 10304-1 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions, (2007) 3-6.

UDK: 66.071.37:662.62:541.183:552.54(045)=163.41

ORIGINALAN STRUČAN RAD

Oblast: Ekologija

**ODSUMPORAVANJE OTPADNIH DIMNIH GASOVA  
PRI SAGOREVANJU UGLJA KORIŠĆENJEM KOMPOZITA  
KREČNJAKA KAO APSORBENTA SUMPORA**

**DESULPHURISATION OF WASTE FLUE GASES IN  
COAL COMBUSTION USING LIME COMPOSITE AS  
SULFUR ABSORBENT**

Dana Stanković, Milenko Ljubojev, Ana Kostov, Aleksandra Milosavljević  
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor  
E-mail: dana.stankovic@irmbor.co.rs

**Izvod**

*Toplane i termoelektrane kao energetska postrojenja koja u svom radu koriste ugalj kao energetske gorivo, emituju u atmosferu otpadne dimne gasove (ODG) koji sadrže čestice pepela i štetne gasove nastale kao produkt sagorevanja uglja. U sastav otpadnih dimnih gasova pri sagorevanju uglja je i jedan od najopasnijih emitovanih gasova, sumpor (IV) oksid ili sumpor dioksid (SO<sub>2</sub>), čije je prisustvo u ODG potrebno smanjiti ili ako je moguće i potpuno eliminisati. Smanjenje sumpor dioksida (SO<sub>2</sub>) iz ODG je zbog njegove višestruke štetnosti postala i zakonska obaveza koju propisuje Evropska Unija (EU). Propisana vrednost sadržaja sumopra (S) u ODG je 200 mg/Nm<sup>3</sup>.*

*Cilj eksperimentalnih istraživanja odsumporavanja otpadnih dimnih gasova (ODG) pri sagorevanju uglja je smanjenje sumpor dioksida (SO<sub>2</sub>) iz ODG primenom mokrog postupka. Za odsumporavanje ODG mokrim postupkom kao apsorpciono sredstvo korišćeni su kompoziti krečnjaka urađenih bušotina iz tačno preciziranih intervala bušenja.*

**Ključne reči:** ugalj, sumpor-dioksid, odsumporavanje, krečnjak, toplane

**Abstract**

*Thermal and thermal power plants as energy plants that use coal as their energy fuel, emit waste flue gases (WFG) into the atmosphere, which containing ash particles and harmful gases produced as a product of coal combustion. One of the most dangerous emitted gases is sulfur (IV) oxide or sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), whose presence in the WFG needs to be reduced or, if possible, completely eliminated. Reduction of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) from WFG has also made a legal obligation, which is prescribed by the European Union (EU) due to its multiple harmfulness. The prescribed sulfur content (S) in WFG is 200 mg/Nm<sup>3</sup>.*

*The aim of experimental studies on the desulphurisation of waste flue gases (WFG) in coal combustion is to reduce sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) from WFG using a wet process. The limestone composites of the drillholes made from precisely specified drilling intervals were used as the absorbent for the wet desulphurisation of the WFG.*

**Keywords:** coal, sulfur dioxide, desulphurisation, limestone, heating plants

## 1. UVOD

Ugalj je prirodno čvrsto gorivo koje se koristi za sagorevanje u energetskim postrojenjima [1]. U sastav uglja je vrlo često prisutan sumpor (S) u manjem ili većem procentu što zavisi od nastanka samog uglja [2].

Sumpor (S) u uglju je prisutan u tri oblika [3] i to:

- organski sumpor, vezan sa drugim elementima goriva u obliku složenih jedinjenja;
- piritni sumpor, koji se javlja u vidu jedinjenja piritita ( $\text{FeS}_2$ ); i
- sulfatni i sulfitni sumpor, koji se javlja u gorivu u obliku soli sumporne i sumporaste kiseline ( $\text{FeSO}_4$  i  $\text{FeSO}_3$ ).

Sagorevanjem uglja sagorivi sumpor (S) iz uglja u prisustvu kiseonika stvara sumpor dioksid ( $\text{SO}_2$ ) i sumpor trioksid ( $\text{SO}_3$ ). Oksidi sumpora (S) su deo gasovitih produkata sagorevanja (ODG) koji su štetni za energetska postrojenja i spoljnu okolinu [4]. Deo sumpora (S) iz uglja koji ne sagori ostaje vezan sa alkalnim komponentama u pepelu i šljaci.

Obzirom na povećanu zagađenost atmosfere otpadnim gasovima i raznim isparenjima iz industrijskih postrojenja, pogotovo prisustvo sumporovih oksida ( $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ ), koja predstavljaju veliku opasnost za biljni i životinjski svet, neophodno je iznaći mogućnost njihovog smanjenja.

Za smanjenje sumporovih oksida ( $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ ) iz ODG korišćena je suspenzija krečnjaka određene granulacije i poznate reaktivnosti čiji je cilj apsorpcija sumporovih oksida ( $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ ) iz ODG [5].

U ovom radu, prikazani su rezultati tehnoloških istraživanja odsumporavanja ODG pri sagorevanju uglja sa Depoa 1, 2 i 3 Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika [6], koja su rađena pod sledećim uslovima:

- ugalj za eksperimentalna istraživanja je samleven do klasa krupnoće od  $200 \mu$ ,
- temperatura sagorevanja uglja  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- za apsorpciju sumpora (S) iz ODG korišćena je 20%-na suspenzija kompozita krečnjaka KR-15, za interval od 3,0 - 38,7 m, i
- permanentna kontrola sastava ODG pri sagorevanju uglja.

Apsorpcijom sumporovih oksida, sumpor dioksida ( $\text{SO}_2$ ) i sumpor trioksida ( $\text{SO}_3$ ) iz ODG smanjuje se zagađenje spoljne okoline i produžava vek energetskim postrojenjima.

## 2. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Odsumporavanje otpadnih dimnih gasova (ODG) pri procesu sagorevanja uglja je tehnološki postupak hemijskog vezivanja oslobođenog sumpora (IV) dioksida ( $\text{SO}_2$ ) i sumpor (VI) oksida ( $\text{SO}_3$ ) za apsorpcione komponente [7]. Tada nastaju nova jedinjenja sulfati i sulfiti kalcijuma i magnezijuma. Nastali

produkti apsorpcije sumporovih oksida iz ODG su u čvrstom agregatnom stanju, ne zagađuju spoljašnju okolinu već se kao čvrsti produkti odlažu na za to predviđeno mesto. Količina emitovanih sumporovih oksida zavisi od sadržaja sagorivog sumpora (S) u uglju.

Za eksperimentalna istraživanja odsumporavanja ODG pri sagorevanju uglja korišćen je ugalj [6] sa Depoa 1, 2 i 3 Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika. Urađen je veliki broj eksperimenata na različitim temperaturama sagorevanja u opsegu od 500 °C do 900 °C uz uvođenje kiseonika u proces sagorevanja.

Ugalj je pripremljen za eksperimente, određene su mu fizičko-hemijske karakteristike i urađena je tehnička analiza uglja.

U tabeli 1 data je tehnička analiza kompozita uglja Depoa 1, 2 i 3 Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika, korišćenog za eksperimentalna istraživanja.

**Tabela 1.** Tehnička analiza kompozita uglja Depoa 1, 2 i 3 iz Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika sa ukupnom vlagom, grubom vlagom i higroskopnom vlagom

Vrsta analize	Sa ukupnom vlagom	Sa grubom vlagom	Sa analitičkom vlagom	Bez vlage	Jedinice	Standardna norma
Analitička vlaga	/	/	5,51	/	% m/m	ASTM D 3173:2011
Gruba vlaga	/	24,68	/	/	% m/m	ISO 589:2008
Ukupna vlaga	28,83	/	/	/	% m/m	ISO 589:2008
Pepeo	25,31	26,78	33,60	35,56	% m/m	ASTM D 3174:2012
Sagorive materije	45,86	48,54	60,89	64,44	% m/m	R
Isparljive materije	28,71	30,39	38,12	40,34	% m/m	ASTM D 3175:2011
Koks	42,46	44,93	56,37	59,66	% m/m	R
C-fix	17,15	18,15	22,77	24,10	% m/m	R
S ukupni	4,53	4,8	6,02	6,37	% m/m	ASTM D4239:2012
S u pepelu	1,44	1,53	1,92	2,03	% m/m	ASTM D6349:2009
S sagorivi	3,09	3,27	4,10	4,34	% m/m	R
H ukupan	2,73	2,89	3,62	3,83	% m/m	ASTM D5373:2013
Gornja kalorična vrednost	12488	13216	16580	17547	J/g	ASTM D5865:2013
Donja kalorična vrednost	11263	12054	15707	16757	J/g	ASTM D5865:2013

Pri sagorevanju uglja koji u sebi ima sumpora (S) prati se količina sagorivog sumpora u njemu, jer sagorevanjem tog sumpora iz uglja nastaju oksidi,

sumpor dioksid ( $\text{SO}_2$ ) i sumpor trioksid ( $\text{SO}_3$ ). Ovi oksidi predstavljaju zagađivače spoljne okoline sa svim negativnim posledicama koje nastaju na biljni i životinjski svet u okolini energetskih postrojenja koja koriste ugalj sa sadržanim sumporom kao gorivom.

Po analizi se vidi da je sadržaj sagorivog sumpora] u kompozitu uglja 3,09% računat sa ukupnom vlagom.

Za eksperimentalna istraživanja odsumporavanja ODG pripremljeni su uzorci kompozita uglja i 20%-na apsorpciona suspenzija kompozita krečnjaka KR-15 za apsorpciju sumpora (S) iz ODG pri procesu sagorevanja uglja.

Za apsorpcionu suspenziju ODG korišćen je kompozit krečnjaka KR-15 u intervalu bušenja od 3,0 - 38,7 m sa tačno definisanom hemijskom analizom i određenom reaktivnosti.

Odsumporavanje ODG pri sagorevanju kompozita uglja Depo 1, 2 i 3 Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika vršeno je u suspenziji krečnjaka napravljenoj od kompozita krečnjaka KR-15 iz 4 kompozota dobijenih sa 4 različita intervala bušenja i to: od 3,0-13,0 m, 13,0-19,04 m, od 19,04-28,0 m, i od 28,0-38,7 m.

Postupak apsorpcije ODG u suspenziji krečnjaka je poznat kao mokri postupak odsumporavanja ODG pri sagorevanju uglja.

Hemijski sastav kompozita krečnjaka KR-15, za interval od 3,0-38,7 m dat je u tabeli 2.

**Tabela 2.** Hemijski sastav kompozita krečnjaka KR-15 za interval od 3,0-38,7 m

Element (%)	Kompozit (3,0-38,7 m)
CaO	53,90
MgO	0,475
Na <sub>2</sub> O	0,8
K <sub>2</sub> O	0,082
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
Gubitak žarenjem	43,21
S	0,024
SiO <sub>2</sub>	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57

Iz dobijene hemijske analize kompozita krečnjaka vidi se da je sadržaj kalcijum oksida (CaO) 53,90 %, koji je aktivna komponenta za apsorpciju sumpora (S) iz otpadnih dimnih gasova (ODG) pri sagorevanju uglja.

Apsorpcijom sumpora (S) iz ODG u 20%-noj suspenziji CaO-a nastaje kalcijum sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) kao talog, povećava se kiselost tečne faze apsorpcione suspenzije, a iz procesa izlaze otpadni dimni gasovi bez sadržanog sumpora (S), što je i cilj ovog tehnološkog postupka.

Reaktivnost ovog kompozita krečnjaka KR-15, za interval 3,0-38,7 m je **72,24%**.

### 3. REZULTATI ODSUMPORAVANJA ODG MOKRIM POSTUPKOM I DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA ZA TEMPERATURU SAGOREVANJA OD 700°C

Nakon završenog odsumporavanja ODG pri sagorevanju uglja na temperaturi od 700°C urađeno je razdvajanje tečne od čvrste faze suspenzije i analizirane su obe faze odvojeno na sadržaj sumpora (S).

Sadržani sumpor (S) u obe faze apsorpcione suspenzije je zapravo apsorbovani sumpor (S) iz ODG. Dobijeni rezultati smanjenja sumpora u ODG primenom mokrog postupka za prečišćavanje ODG pokazuju njegovu efikasnost za apsorpciju sumpora (S) iz ODG, kao i ispravan odabir tehnološkog postupka za apsorpciju sumpora (S) iz ODG.

#### 3.1. Apсорpcija sumpora (S) iz ODG u čvrstoj fazi apsorbenta, kompozit krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m

Dobijena količina sumpora u jednoj i drugoj fazi apsorbenta predstavlja količinu apsorbovanog sumpora (S) iz ODG. Količina apsorbovanog sumpora (S) iz ODG u 20%-noj suspenziji kada se izbilansira sa ulaznom količinom sagorivog sumpora (S) iz uglja daje stepen odsumporavanja izražen u procentima (%).

Analiziranjem čvrstog dela apsorbenta na sadržaj apsorbovanog sumpora (S) iz ODG pri sagorevanju uglja na 700°C dobijeni su rezultati prikazani u tabeli 3.

**Tabela 3.** Rezultati bilansa apsorpcije sumpora (S) iz ODG u čvrstoj fazi apsorbenta, kompozit krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m, i % odsumporavanja ODG

Oznaka uzorka	S (%)	Količina čvrstog apsorbenta (g)	Količina apsorbovanog S (g)	Apsorbovani S (%)
1-KR-15, 3,0-38,7 m	3,30	62,3	2,06	65,4
2-KR-15, 3,0-38,7 m	0,3	59,5	0,18	5,7
			Σ2,24	Σ71,11

Korišćenjem 20%-ne apsorpcione suspenzije kompozita krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m za odsumporavanje ODG uzoraka kompozita uglja oznake Depo 1, 2 i 3, Rudnika i termoelektreane iz Ugljevika postignut je stepen odsumporavanja ODG u čvrstoj fazi apsorbenta od **71,11%**.

### 3.2. Apsorpcija sumpora (S) iz ODG u tečnoj fazi apsorbenta, kompozit krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m

Obzirom da pored apsorpcije sumpora (S) u čvrstoj fazi apsorpcione suspenzije dolazi do apsorpcije određene količine sumpora (S) i u tečnoj fazi suspenzije, analiziran je i tečni deo apsorpcione suspenzije na sadržaj sumpora (S) preko sadržaja sulfatnih jona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) izraženih u mg/l. Analizom tečne faze apsorpcione suspenzije na sadržaj sulfatnih jona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (mg/l) pri ovom testu odsumporavanja ODG uglja dobijeni su rezultati koji su prikazani u tabeli 4.

**Tabela 4.** Rezultati hemijske analize sadržaja sulfatnih jona  $\text{SO}_4^{2-}$  u tečnoj fazi apsorbenta, krečnjak KR-15, interval 3,0-38,7 m pri odsumporavanju ODG

Elementi	1-R/KR-15, u intervalu (3,0-38,7 m)	2-R/KR-15, u intervalu (3,0-38,7 m)	Analitička metoda	Standard
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	1872,20	260,20	SF/FOT	*HACH 8051

Na osnovu dobijenih rezultata hemijske analize sadržaja sumpora (S) u tečnoj fazi apsorbenta i zapemine tečne faze obračunata je količina apsorbovanog sumpora (S) iz ODG nastalih pri sagorevanju uglja.

Dobijena količina apsorbovanog sumpora (S) u tečnoj fazi apsorbenta i % apsorpcije sumpora (S) dati su u tabeli 5.

**Tabela 5.** Količine i % apsorbovanog sumpora (S) iz ODG u tečnoj fazi apsorbenta, kompozita krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m

Oznaka uzorka	Zapremina tečnog apsorbenta (l)	Količina apsorbovanog S (g)	Apsorbovani S (%)
1-R/KR-15, u intervalu (3,0-38,7 m)	0,69	0,43	13,6
2-R/KR-15, u intervalu (3,0-38,7 m)	0,705	0,06	1,93
		$\Sigma$ 0,49	$\Sigma$ 15,53

Proračunom odsumporavanja ODG u tečnoj fazi apsorpcione suspenzije na temperaturi sagorevanja uglja od 700°C dobija se postignuti stepen odsumporavanja ODG od **15,53%**.

Ukupno apsorbovani sumpor (S) iz ODG pri sagorevanju uglja na 700°C u obe faze 20%-ne apsorpcione suspenzije kompozita krečnjaka KR-15, u intervalu od 3,0-38,7 m, dobija se zbirom apsorbovanog sumpora (S) u obe faze apsorpcione suspenzije i iznosi **2,731g**.

Kada se izbilansira količina sagorivog sumpora (S) unetog u proces sagorevanja uglja označenog kao Depo 1, 2 i 3, Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika od **3,15 g S** i apsorbovanog iz ODG, na osnovu dobijenih analiza sadržanog sumpora (S) u obe faze apsorpcije koji iznosi **2,731 g**, dobija se stepen odsumporavanja od **86,64%**.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu ukupno apsorbovanog sumpora u 20%-noj apsorpcionoj suspenziji kompozita krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m, dobija se visok stepen apsorpcije sumpora (S) iz ODG nastalih sagorevanjem uglja na temperaturi od 700°C. Iz dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće, da je:

- Postupak smanjenja sumpora (S) u ODG energetskih postrojenja koja kao gorivo koriste ugalj sa povećanim sadržajem sumpora (S), korišćenjem 20%-ne apsorpcione suspenzije nastale od kompozita krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m kao apsorbenta, dao je dobre rezultate što se zaključuje postizanjem visokog stepena odsumporavanja ODG od **86,64%**.
- Apсорpcija sumpora iz ODG u čvrstoj fazi apсорpcione suspenzije KR-15, interval 3,0-38,7 m je **71,11%**.
- Apсорpcija sumpora iz ODG u tečnoj fazi apсорpcione suspenzije KR-15, interval 3,0-38,7 m je **15,53%**.

Na osnovu prethodno predstavljenih rezultata, zaključak je, da je kvalitet kompozita krečnjaka KR-15, interval 3,0-38,7 m kao apsorbenta na visolom nivou. Korišćenjem ovog kompozita krečnjaka KR-15 za apсорpciju sumpora (S) iz ODG, postiže se drastično smanjenje emitovanog sumpora od 86,64 % u spoljnu okolinu pri sagorevanju kompozita uglja sa Depoa 1, 2 i 3 Rudnika i termoelektrane iz Ugljevika na temperaturi sagorevanja od 700 °C, što je i bio postavljeni cilj zadatka.

#### LITERATURA

- [1] X. Shen, Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat, Vol. I - Coal Combustion and Combustion Products, Encyclopedia of Life Support Systems, 2001.
- [2] R.D. Doctor, Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use, L. Douglas Smoot, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1993.
- [3] Emissions Factors and AP 42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 1: External Combustion Sources, United States Environmental Protection Agency, 16.11.2018.

- [4] R.R. Šišić, Z.I. Osmanović, E.F. Delić, Z.M. Karadžin, M.M. Aličić, Rezultati ispitivanja efikasnosti suvog odsumporavanja dimnih gasova iz kotlova na ugalj malog kapaciteta, *Tehnika–Rudarstvo, geologija i metalurgija*, 67(1) (2016) 43-47.
- [5] M. Ljubojev, D. Stanković, Z. Ječmenica, M. Ćirković, Waste Flue Gas Desulphurization in Coal Combustion from Ugljevik by the Wet Process, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 4 (2016) 11-18.
- [6] Z. Malović, Projekat odsumporavanja dimnih gasova u Termoelektrani Ugljevik, procjena troškova rada i troškova održavanja za sisteme sa krečom i krečnjakom, ZP RiTE Ugljevik, 2014.
- [7] N. Čolić, Idejno rešenje postrojenja za odsumporavanje dimnih gasova na Termoelektrani Nikola Tesla B mokrim – krečnjak postupkom, Master rad, Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, 2011.

UDK:551.508.2:656.021:531.112(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Saobraćajno inženjerstvo

**ODREĐIVANJE TRANSLATORNE BRZINE TELA UPOTREBOM  
VIDEO I TERMOVIZIJSKE KAMERE**

**DETERMINATION OF BODY TRANSLATOR SPEED USING  
VIDEO AND THERMOVISION CAMERAS**

Milan Radivojević<sup>1</sup>, Marko Tanasković<sup>2</sup>, Zoran Stević<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija

<sup>2</sup>Univerzitet Singidunum Beograd, Danijelova 32, 11000 Beograd, Srbija

<sup>3</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12,  
19210 Bor, Srbija

**Izvod**

*Analiza sadržaja i realizacija procesa praćenja i regulisanja određenih pojava u različitim oblastima društvene delatnosti, u mnogim slučajevima zahteva, pored ostalog, i korišćenje podataka u vrednostima brzina translatornog kretanja tela. Ovo je posebno značajno za oblasti rudarstva (transportne trake, transportna sredstva), saobraćaja (brzina vozila i ostalih učesnika u saobraćaju kao bitan faktor u regulisanju saobraćaja), različitih sportskih disciplina (atletika, automobilizam, tenis i dr.) i mnogim drugim oblastima. Metode koje se danas koriste najčešće se baziraju na Doplerovom efektu i podacima koji se dobijaju upotrebom odgovarajućih detektora.*

**Ključne reči:** brzina tela, detektori, termovizijska kamera, računar, sistem

**Abstract**

*Content analysis and realization of the monitoring process and regulating of certain phenomena in various areas of social activity, in many cases requires, among the other things, using of data of speeds of translational movement of the body. This is especially important in the areas of mining (conveyor belts, transport vehicles), traffic (speed of vehicles and other road users as an important factor in traffic regulation), various sports (athletics, motoring, tennis, etc.) and many other areas. The methods that are used nowadays are often based on the Doppler effect and data obtained using appropriate detectors.*

**Keywords:** body speed, detectors, thermal imaging camera, computer, system

**1. UVOD**

Jedan od načina prikupljanja podataka o kretanju tela, a posebno o kretanju motornih vozila i drugih transportnih sredstava, koji se u mnogim slučajevima pokazao vrlo efikasnim, jeste postavljanje i upotreba detektora [1]. Detektori su uređaji za otkrivanje prisustva tela u okolini posmatranog mesta, određivanje njihovih brzina i za merenje drugih parametara relevantnih za određenu pojavu, odnosno proces. Mogu se grupisati u četiri grupe: iduktivni, pneumatski,

mikrotalasni i video detektori [2]. Zbog svojih posebnih osobina kao što su mogućnost postavljanja, osmatranja nekoliko zona i detekcije tela, potpuna zamena induktivnih detektora (petlji), jednostavnost ugradnje, održavanja i drugo, video detektori i tehnologija detekcije i određivanja brzine tela njihovom upotrebom, pokazali su se kao pouzdan način realizacije ovih aktivnosti, posebno na delovima putne meže, raskrscima i na drugim mestima gde je neophono kontinuirano praćenje kretanja tela i određivanje njihovih brzina.

U ovom radu prezentovana je jedna od metoda određivanja brzine tela koja se bazira na primeni zakona kinematike i odgovarajućim performansama programskog paketa LabVIEW upotrebljenog za izradu odgovarajuće aplikacije koja podržava rad video detektora i omogućava, na osnovu detektovanih podataka, izračunavanje brzine tela [3]. Rad sadrži dva poglavlja. U prvom dat je kratak opis rada video detektora, dok je u drugom detaljno opisana predložena metodologija određivanja brzine tela, prikazan je algoritam i dato je odgovarajuće programsko rešenje.

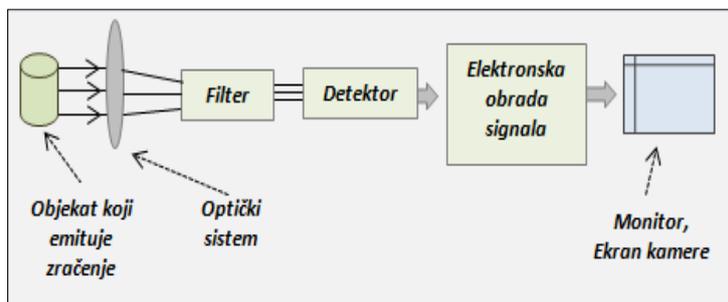
## 2. VIDEO DETEKTORI

Video detektori, ili videodetektorske kamere, sastoje se od video kamera, digitalnog procesora slike i upravljačkog uređaja. Kamere se postavljaju na onim mestima koja omogućavaju najbolju preglednost. Da bi se obezbedio kontinuirani rad i efikasno određivanje brzina tela, često je neophodno da instalisane kamere prikupljaju podatke o telima tokom 24 časa dnevno i tokom promenljivih vremenskih uslova. S toga je najbolje da se kao video detektori koriste termovizijske kamere koje mogu detektovati objekte tokom celog dana kao i u otežanim vremenskim uslovima.

Infracrvena, ili termovizijska kamera sastoji se iz sledećih komponenata:

- optički sistem,
- filter,
- detektor,
- blok za elektronsku obradu signala, i
- monitor (ekran) sa kontrolama.

Na slici 1 prikazana je blok šema termovizijske kamere. Struktura osnovnih komponenti kamere bitno zavisi od njene namene i tehnoloških mogućnosti proizvođača termovizijskih uređaja, [4].



Sl. 1. Blok šema termovizijske kamere

Termalna slika objekata, čije se zračenje detektuje, formira se na bazi razlika u snazi (tzv. toplotni kontrast), fluksu njihovog infracrvenog zračenja koje se prima pomoću detektora termovizijske kamere. Termovizijska kamera omogućava vizuelizaciju toplotnog kontrasta zahvaljujući mogućnosti detektora da razlike u snazi primljenog zračenja, pretvori u električni signal koji se na odgovarajući način može prikazati tako da se, srazmerno toplotnom kontrastu, generiše kontrast vidljive slike, odnosno termograma, [4]. Snaga primljenog zračenja zavisi od emisivne moći objekata, a ona sa druge strane, od temperature i emisivnosti objekata. Ako se objekti nalaze na istoj temperaturi, veću snagu zračenja imaju objekti sa većom emisivnosti, a ako su na različitim temperaturama i imaju iste emisivnosti, veću snagu zračenja imaju objekti čija je temperatura veća.

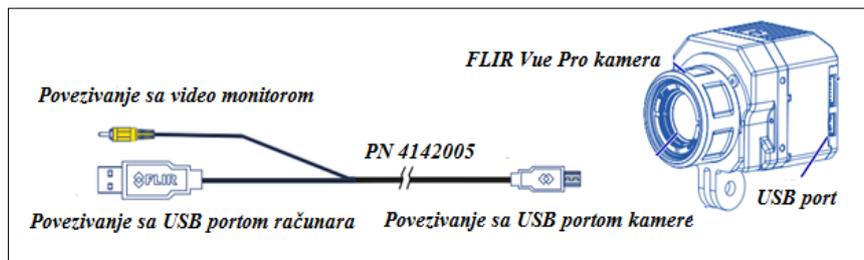
Jedinica za elektroničku obradu signala omogućava da se izlaz detektora (kamere) prilagodi odgovarajućem formatu pogodnom za dalju upotrebu. Izlazni signali iz bloka za obradu signala mogu se koristiti na više načina kao što su:

- pribavljanje vizuelnih informacija o posmatranim, ili otkrivenim objektima,
- kao ulaz za određivanje brzine i za odgovarajući informacijski sistem,
- u sistemima automatskog upravljanja za aktiviranje pogona koji pruža reakciju sistema i ostalim [5].

Većina kamera za termičko snimanje ima svoj procesor koji omogućava da kamere rade autonomno. Naime, nakon uključivanja, kamera se inicijalizira i pokreće sopstveni operativni sistem, koji kontroliše rad kamere i omogućava snimanje i elementarnu analizu dobijenih podataka.

Termovizijske kamere imaju monitore relativno malih dimenzija tako da se, za njihove ozbiljnije primene u sistemima za nadzor, kontrolu procesa i merenje parametara kretanja objekata, ne mogu koristiti samostalno. Zbog toga se u takvim sistemima, kao i u sistemima za određivanje brzine objekata kamere povezuju sa personalnim računarima formirajući termovizijski sistem podržan

računarima. Na slici 2 dat je šematski prikaz povezivanja termovizijske kamere sa personalnim računarom.



Sl. 2. Šematski prikaz povezivanja termovizijske kamere sa personalnim računarom [2]

Softverska podrška ovakvom sistemu može biti sopstvene izrade, ili se može upotrebiti neka od već razvijenijih verzija, koja omogućava rad i dodatno daljinsko upravljanje kamerom preko računara.

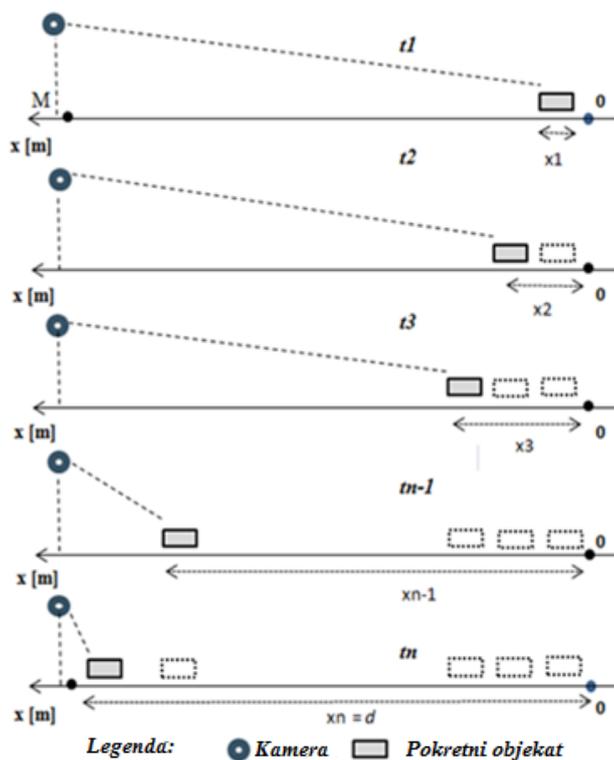
## 2. PREDLOŽENA METODOLOGIJA ZA ODREĐIVANJE BRZINE TELA

Da bi se pomoću termovizijske kamere odredili položaj i brzina tela, neophodno je prethodno izvršiti kalibraciju i instalaciju kamere na odgovarajućoj lokaciji i povezivanje kamere sa personalnim računarom. Na taj način dobija se sistem koji omogućava da se podaci o vrednostima parametara, dobijeni posredstvom kamere, memorišu, obrade i koriste za dalju upotrebu.

Po definiciji, kalibracija je poređenje poznate vrednosti jedne veličine i nepoznate vrednosti druge veličine dobijene mernim uređajem. Kamera je u osnovi merni uređaj koji meri dva parametra: intenzitet zračenja tačke objekta koji se snima i drugi parametar, položaj svake tačke u dvodimenzionalnom prostoru dobijenom kao projekcija trodimenzionalnog prostora scene koja se snima kamerom. Kalibracija intenziteta zračenja uključuje upoređivanje sa poznatim intenzitetima u stvarnom prostoru i stvaranje odnosa između intenziteta zračenja koje je zabeležila kamera i poznatih intenziteta. Kalibracija drugog parametara (geometrijska kalibracija) uključuje prilagođavanje žižne daljine objektiva kamere i određivanje položaja kamere u odnosu na scenu u kojoj se nalazi. Geometrijska kalibracija se ostvaruje upoređivanjem slike dobijene iz kamere sa poznatom scenom. Postoje različite metode kalibracije, ali većina termalnih kamera ima svoj procesor i operativni sistem koji omogućavaju njihovu kontrolu i autonoman rad.

Termovizijska kamera, koja je povezana sa PC računarom, instalira se (primera radi, na  $d$  metara od koordinatnog početka) na odgovarajućoj lokaciji tako da je optička osa objektiva paralelna sa pravcem puta po kome se telo kreće ka kameri. Kamera detektuje, odnosno registruje položaje tela u trenucima

$t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ , gde  $n$  zavisi od toga kako je podešen rad kamere, slika 3.



Sl. 3. Šematski prikaz metode određivanja brzine pokretnog objekta

U radu je, kao primer, pretpostavljeno da kamera radi tako da, kada se telo nalazi na delu puta od 0 (koordinatni početak) do  $d$  metara, generiše  $n$ -snimaka (frejmova) u sekundi, odnosno izvrši detekciju  $n$ -položaja tela,  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ . Dobijeni podaci se, u obliku broječanog niza, memorišu u računar nakon čega se vrši njihova obrada, odnosno izračunavanje brzine tela koje se približava kameri. Iz formiranog niza najpre se izabere  $k_1$  – prvih članova  $x_1, x_2, \dots, x_{k_1}$ , odnosno detektovanih položaja tela i izračunava se srednja vrednost njihove sume:

$$X_{Isr} = (x_1 + x_2 + \dots + x_{k_1}) / k_1 \quad (1)$$

Vrednost  $X_{Isr}$  generisana je za vreme  $t_1 = k_1 \cdot (1/n)$ , gde je  $n$  – broj frejmova koje kamera napravi za jednu sekundu. Potom se izračunava srednja vrednost sume zadnjih  $k_2 = k_1$  članova formiranog niza:

$$X_{2sr} = (x_{n-k_2+1} + x_{n-k_2+2} + \dots + x_n) / k_2 \quad (2)$$

pri čemu su vrednosti  $x_{n-k_2+1}, x_{n-k_2+2}, \dots, x_n$  detektovane za vreme od  $t_2 = 1$  sekunde. Oduzimanjem (1) od (2) i korišćenjem obrasca za izračunavanje brzine tela, dobija se brzina tela:

$$v_{sr} = \Delta X / \Delta t, \quad (3)$$

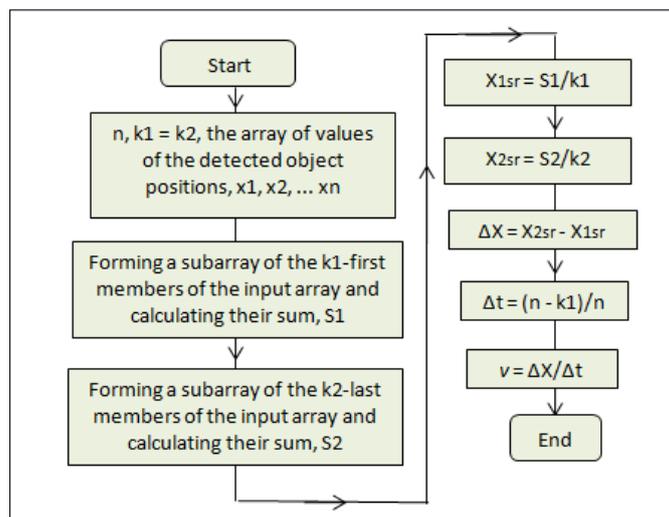
gde su  $\Delta X = X_{2sr} - X_{1sr}$  srednje rastojanje koje je vozilo prešlo za vreme  $\Delta t$  i  $\Delta t = t_2 - t_1 = 1 - k_1 \cdot (1/n) = (n - k_1) / n$ .

Izborom vrednosti  $k_1 = k_2 = 1$  ili 2, sistem izračunava srednju brzinu tela na delu  $d$  puta, a obzirom da je trenutna brzina tela

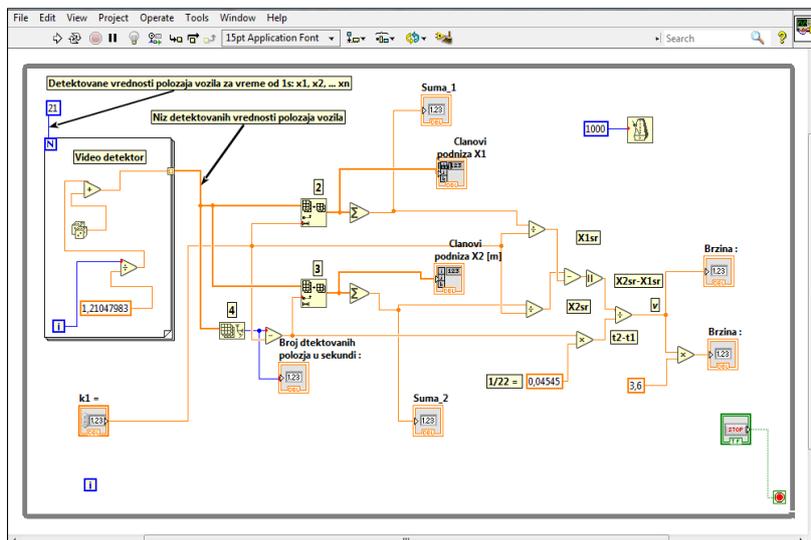
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_{sr} \quad (4)$$

izborom vrednosti za  $k_1 = k_2 = n-2$ , ili  $n-1$ , sistem izračunava trenutnu brzinu u tački M na pristupnom putu koja je na rastojanju  $d$  od koordinatnog početka.

Na slici 4 prikazan je algoritam izračunavanja brzine objekata, a na slikama 5 i 6 blok dijagram i korisnički interfejs programskog rešenja (VI) za izračunavanje brzine objekata.

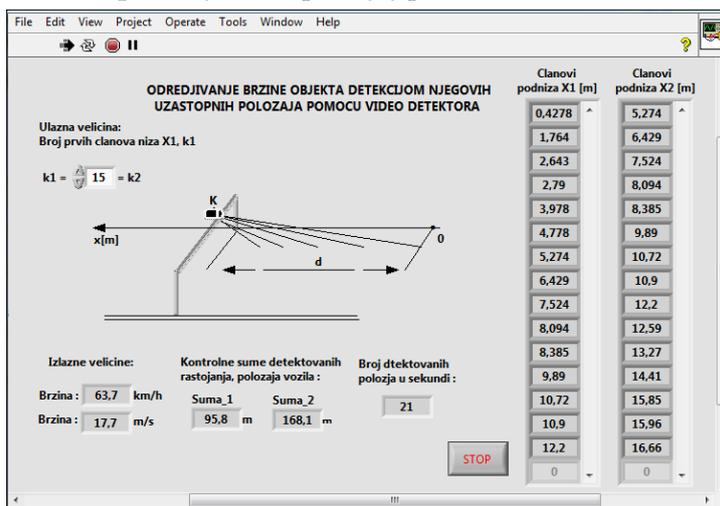


Sl. 4. Algoritam određivanja brzine objekata upotrebom sistema camera-PC



Sl. 5. Blok dijagram VI-a sistema za određivanje brzine objekata

Aplikacija preuzima detektovane vrednosti položaja objekta  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , memorisane u obliku jednodimenzionalnog niza dužine  $n$ , i u zavisnosti od vrednosti  $k_1 = k_2$ , formira dva podniza i to: prvi podniz čiji su članovi vrednosti položaja objekta  $x_1, x_2, \dots, x_{k_1}$  i drugi podniz sa članovima  $x_{n-k_2+1}, x_{n-k_2+2}, \dots, x_n$ , a zatim izračunava  $X_{1sr}$  i  $X_{2sr}$  i na osnovu relacije (3), određuje brzinu objekta. Dobijena vrednost prikazuje se na prednjoj ploči VI-a (slika 6).



Sl. 6. Prednja ploča VI za određivanje brzine motornog vozila na raskrsnici

#### 4. ZAKLJUČAK

Sistem kamera – PC računar jednostavno se instalira, zahteva mala ulaganja u odnosu na vrednost šteta prouzrovanim prekoračenjem brzina, može funkcionisati tokom celog dana i u različitim vremenskim uslovima kada se koriste termovizijske kamere, jednostavan je za održavanje, tokom rada ne zahteva posebno angažovanje ljudskih resursa i kontinuirano obezbeđuje podatke (u vremenskim intervalima reda veličine nekoliko sekundi) o brzinama objekata na mestima gde je instalisan. Dobijeni podaci mogu se direktno prikazati na monitoru, putem odgovarajuće računarske mreže dostaviti i drugim organima koji su zaduženi za praćenje i kontrolu procesa i mogu se memorisati kako bi se, kasnije u slučaju potrebe, iskoristili za dodatne analize.

#### LITERATURA

- [1] A. Eusebio, P.R. Francisco, G. Ricardo, S.-G. Jesús, A.O. José, An adaptive approach to enhanced traffic signal optimization by using soft-computing techniques, *Expert Systems with Applications* 38 (2011) 2235-2247.
- [2] FLIR Vue Pro, User's Guide, (n.d.). pp. 1-11.
- [3] M. Janković, M. Barjaktarović, M. Novičić, P. Atanasijević, *Praktikum iz merno-akvizicionih sistema*, Udžbenik Elektrotehničkog fakulteta u Beogradu, Univerzitet u Beogradu – Elektrotehnički fakultet, 2019.
- [4] G. Mandić, *Osnovni principi infracrvene termografije*, *Integritet i vek konstrukcija*, Vol.6, br. 1-2, (2006), str. 15-23.
- [5] D. Vasiljević, *Optički uređaji i optoelektronika*, Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, 2004.
- [6] U.S. Department of transportation, Federal Highway Administration, Office of operations, (n.d.) *Traffic Control Systems Handbook: Chapter 6. Detectors*, October 2005.

UDK: 537.72/.3:681.324(045)=163.41

ORIGINALAN STRUČAN RAD

Oblast: Energetika

**PROJEKTOVANJE NISKONAPONSKIH ELEKTROENERGETSKIH  
RAZVODNIH ORMANA UPOTREBOM SOFTVERSKOG ALATA  
XL Pro<sup>3</sup> 6300**

**DESIGNING LOW VOLTAGE POWER DISTRIBUTION CABINETS  
USING THE XL Pro<sup>3</sup> 6300 SOFTWARE TOOL**

Lazar Kojić<sup>1,2</sup>, Vladimir Karanović<sup>3</sup>, Bojan Janković<sup>4</sup>, Jovan Trifunović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Elektroistok – Projektni biro d.o.o., Beograd,

e-mail: lazar.kojic@eipb.rs, lazarkojic95@gmail.com

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu – Elektrotehnički fakultet, Beograd,

e-mail: jovan.trifunovic@etf.rs

<sup>3</sup>Legrand Electric d.o.o., Beograd,

e-mail: vladimir.karanovic@legrandelectric.com

<sup>4</sup>Legrand Slovensko s.r.o., Bratislava,

e-mail: bojan.jankovic@legrandelectric.com

**Izvod**

*Specijalizovani softverski alati u velikoj meri olakšavaju izradu projekata elektroenergetskih instalacija industrijskih, poslovnih, i stambenih objekata i vršenje potrebnih proračuna, a automatsko generisanje projektne dokumentacije dovodi do velikih ušteta u vremenu pri izradi projekta. U ovom radu prikazana je upotreba naprednog nekomercijalnog softverskog alata XL Pro<sup>3</sup> 6300, koji je specijalizovan za projektovanje razvodnih ormara niskonaponskih elektroenergetskih instalacija u saglasnosti sa standardom IEC 61439. Ovaj softverski alat inženjeri mogu dobiti besplatno od kompanije Legrand electric, koja ga je razvila. Cilj ovog rada je da na konkretnom primeru predstavi način rada u ovom softverskom alatu, prikaže njegove mogućnosti, kao i prednosti njegove upotrebe u odnosu na klasičan način projektovanja razvodnih ormara niskonaponskih elektroenergetskih instalacija. U radu je korak po korak prikazano kako se upotrebom pomenutog softverskog alata izrađuje projektno rešenje i projektna dokumentacija razvodnog ormara konkretnog industrijskog postrojenja 0,4 kV, 4 kA. Ovaj rad može pomoći iskusnim projektantima da lakše usvoje nov način projektovanja razvodnih ormara upotrebom naprednog nekomercijalnog softverskog alata. Osim toga, on može biti od koristi projektantima koji se po prvi put susreću sa projektovanjem razvodnih ormara, jer je u radu detaljno predstavljen i redosled koraka projektovanja razvodnog ormara konkretnog industrijskog postrojenja 0,4 kV, 4 kA u saglasnosti sa standardom IEC 61439.*

**Ključne reči:** projektovanje razvodnih ormara, specijalizovani softverski alat, XL Pro<sup>3</sup> 6300, Legrand electric, IEC 61439

**Abstract**

*Specialized software tools greatly facilitate the design of electrical installations for industrial, commercial and residential buildings, as well as the conduction of the necessary calculations, while the automatic generation of project documentation leads to considerable time savings in project design*

*process. This paper describes the use of advanced non-commercial software tool XL Pro<sup>3</sup> 6300, which is specialized for the design of distribution cabinets for low-voltage electrical installations in accordance with IEC 61439. Engineers can obtain this software tool free of charge from Legrand electric, which developed it. The aim of this paper is to present the use of this software tool on a particular example, to show its possibilities, as well as the advantages of its use in relation to the classical process of designing distribution cabinets of low-voltage electrical installations. The paper provides step-by-step process of obtaining a design solution and design documentation of the low-voltage power distribution cabinet of the particular industrial plant 0,4 kV, 4 kA, using the mentioned software tool. This paper can help experienced designers to more easily adopt a new process of designing distribution cabinets using an advanced non-commercial software tool. In addition, it can be useful for designers who encounter the design of distribution cabinets for the first time, because the paper presents in detail the sequence of steps for designing the distribution cabinet of a specific industrial plant 0,4 kV, 4 kA in accordance with IEC 61439.*

**Keywords:** *designing distribution cabinets, specialized software tool, XL Pro<sup>3</sup> 6300, Legrand electric, IEC 61439*

## 1. UVOD

Projektovanje niskonaponskih elektroenergetskih razvodnih ormara za napajanje industrijskih, poslovnih i stambenih objekata električnom energijom može biti veoma težak i kompleksan inženjerski zadatak, naročito ako se radi o većim objektima sa velikim brojem različitih prijemnika koji treba da se bezbedno i pouzdano napoje električnom energijom. Ono podrazumeva pravilan odabir, na osnovu sprovedenih proračuna, svih električnih i neelektričnih komponenti koje će biti postavljene unutar razvodnog ormara, njihovo povezivanje, određivanje njihovog prostornog razmeštaja unutar razvodnog ormara, određivanje dimenzija i konstrukcije oklopa razvodnog ormara, kao i izradu grafičke dokumentacije na osnovu koje će razvodni ormar biti izrađen. Prilikom projektovanja razvodnog ormara potrebno je voditi računa o poštovanju zahteva datih u IEC 61439 standardu [1,2]. U potrazi za optimalnim rešenjem inženjer mora da isproba više različitih varijanti, što može biti veoma dugotrajan i zahtevan radni zadatak. Osim toga, svaka naknadna izmena projektog zadatka i samog projekta elektroenergetskih instalacija zahteva ponovno razmatranje projektog rešenja razvodnog ormara i njegovu izmenu, a samim tim i ponovnu izradu projektne dokumentacije.

Da bi posao projektantima bio olakšan, velike kompanije proizvođači elektroenergetske opreme nastoje da naprave, i stave na raspolaganje projektantima, specijalizovane softverske alate koji im mogu pomoći u radu. Jedan od primera je softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300 kompanije Legrand electric koji služi za projektovanje razvodnih ormara.

Cilj ovog rada je da prikaže način projektovanja niskonaponskih elektroenergetskih razvodnih ormara upotrebom softvera specijalizovanog za tu namenu.

U poglavlju 2. predstavljen je softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300, uz prikaz kratkog uputstva za njegovu upotrebu. U toku procesa projektovanja ovaj alat

formira jednopolnu šemu postrojenja, omogućava vizuelni prikaz razvodnog ormara u više 2D ravni i pravi specifikaciju upotrebljenih komponenti, a na kraju procesa projektovanja automatski generiše projektnu dokumentaciju.

U poglavlju 3. predstavljen je projekat jednog realnog postrojenja, urađen pomoću pomenutog softverskog alata. Prikazani su svi koraci pri ovakvom načinu projektovanja. Prikazom dobijenih rezultata dobija se kompletna slika o izgledu razvodnog ormara i razmeštaju komponenti u njemu, što predstavlja i glavnu prednost ovakvog načina projektovanja u odnosu na klasičan.

## **2. UPOTREBA SOFTVERSKOG ALATA XL PRO3 6300 KOMPANIJE LEGRAND ELECTRIC**

Radi boljeg razumevanja samog softverskog alata, njegove primene i mogućnosti koje pruža, neophodno je za početak predstaviti pomenuti softverski alat i način njegove upotrebe. Softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300 pruža pomoć u projektovanju električnih razvodnih ormara svih snaga. Njegova baza podataka uključuje sve proizvode kompanije Legrand electric, kao i relevantne informacije o njihovim konstrukcionim i radnim karakteristikama. Grafički interfejs XL Pro<sup>3</sup> 6300 softverskog alata i njegov modularni dizajn čine ga lakim za upotrebu, što omogućava prilagođavanje različitim načinima rada [3].

Softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300 omogućava:

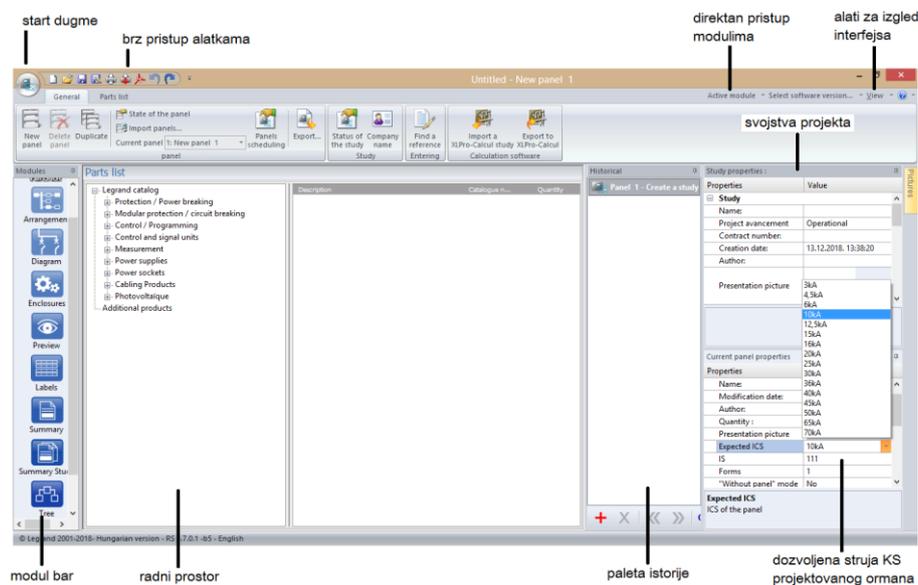
- izbor potrebnih proizvoda (komponenti),
- izvođenje svih proračuna neophodnih za projektovanje i dimenzionisanje odgovarajućeg tipa razvodnog ormara i svih komponenti u njemu,
- prikaz rasporeda komponenti u razvodnom ormanu,
- proračun raspodele temperature u razvodnom ormanu,
- automatsko generisanje jednopolne šeme instalacija,
- automatsko generisanje kompletne specifikacije, i
- automatsko generisanje projektne dokumentacije.

### **2.1. Osnove rada u softverskom alatu XL Pro<sup>3</sup> 6300 [4]**

Pri prvom pokretanju ovog softverskog alata pred korisnikom se otvara prozor u koji je potrebno uneti neke osnovne informacije o kompaniji u kojoj korisnik radi (ime kompanije, adresa, telefon, mejl...).

Izgled prozora sa radnim okruženjem prikazan je na slici 1. Prozor softvera je modularan i podeljen na više delova koji su označeni na slici 1. To omogućava bolju preglednost prilikom samog rada u programu.

Modul bar, čiji je izgled prikazan na slici 2, prikazuje module programa po logičnom sledu prolaska kroz njih, sa mogućnošću da se u bilo kom trenutku može pristupiti bilo kom modulu.



Sl. 1. Izgled prozora sa radnim okruženjem



**Parts list module** – Izbor komponenti koje čine orman

**Arrangement module** – Električna organizacija ormara

**Diagram module** – Jednopolna šema ormara

**Enclosures module** – Izbor kućišta za montiranje opreme

**Preview module** – Prikazivanje i modifikacija izgleda ormara

**Labels module** – Oznake ormara

**Summary module** – Rezime, troškovi i nalog za kupovinu opreme

**Summary study module** – Grupisanje i upravljanje svih ormara

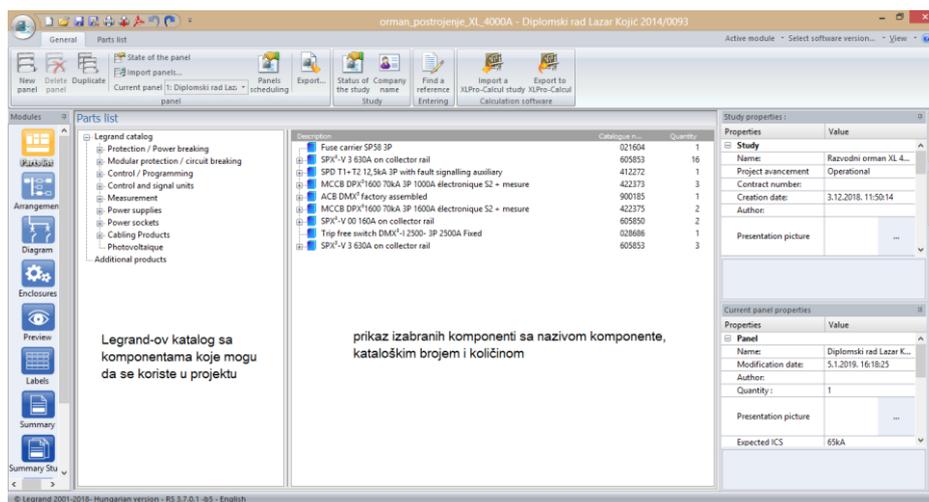
**Tree module** – Upravljanje strukturom stabla nekoliko ormara

**Communication module** – Upravljanje komunikacijom između ormara

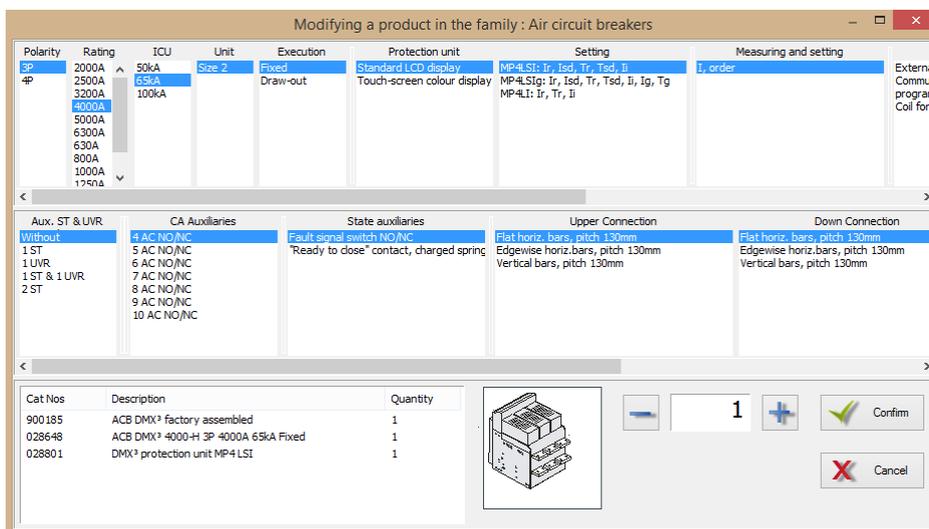
Sl. 2. Izgled modul bara

Prvi modul iz modul bara, *Part list*, služi da bi se odabrala potrebna oprema koja se koristi u datom postrojenju. Levim klikom na ikonicu *Part list* pojavljuju se dva prozora prikazana na slici 3. U prozoru levo nalazi se katalog opreme iz koga treba izabrati potrebne komponente. U desnom prozoru je prikazana sva izabrana oprema sa svojim kataloškim brojem, nazivom, osnovnim informacijama i količinom. Dvostrukim levim klikom na izabranu

komponentu otvara se kartica komponente u kojoj su prikazane sve informacije o datoj komponenti (slika 4). U njoj se mogu menjati karakteristike i količina izabranih komponenti. Jedna od bitnijih prednosti korišćenja ovog alata je ta da se odabir opreme vrši prema opisu, odnosno prema osnovnim karakteristikama uređaja (komponente), tako da nije neophodno da korisnik poznaje katalogske brojeve Legrand opreme.



Sl. 3. Izgled modula Part list

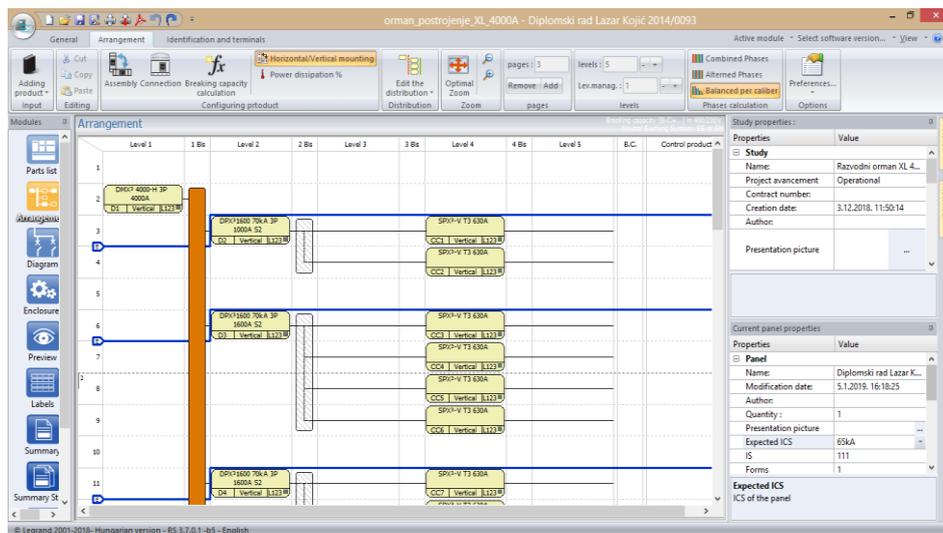


Sl. 4. Kartica komponente (glavnog prekidača u postrojenju)

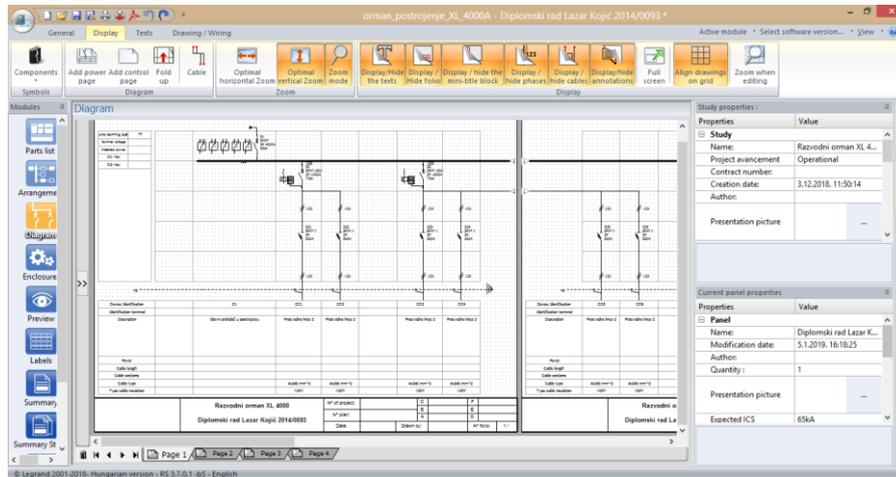
Drugi modul, *Arrangement*, služi da bi se izabrane komponente rasporedile i povezale na željeni način (slika 5). Svaka komponenta je prikazana u formi oblačića u kojem je prikazan naziv komponente, njena pozicija, položaj montiranja (horizontalan/vertikalni) i priključci na faze. Levim klikom na sabirnicu otvara se prozor za njihovo dimenzionisanje. U padajućem meniju može se izabrati tip sabirnica i levim klikom na dugme *Add* vrši se njihovo dodavanje.

Treći modul, *Diagram*, automatski formira jednopolnu šemu postrojenja sa elementima povezanim na osnovu veza dijagrama iz modula *Arrangement* (slika 6). Moguće su modifikacije date šeme dodavanjem ili brisanjem elemenata u šemi. Desnim klikom na simbol i izborom opcije *modify the product* moguće je izvršiti promene karakteristika komponente.

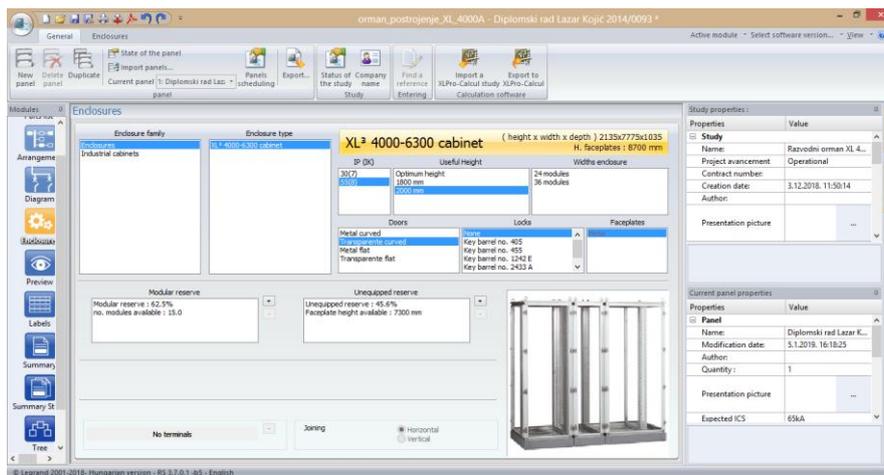
Četvrti modul, *Enclosures*, predlaže moguće tipove kućišta za montiranje izabrane opreme prema prethodno zadatim kriterijumima i u njemu se može odabrati odgovarajuće kućište. Mogu se birati tipovi i karakteristike kućišta i tipovi vrata (ravna ili izbočena), njihove dimenzije, kao i položaj montiranja (horizontalan/vertikalni) u zavisnosti od predloženog kućišta (slika 7).



Sl. 5. Izgled modula *Arrangement*

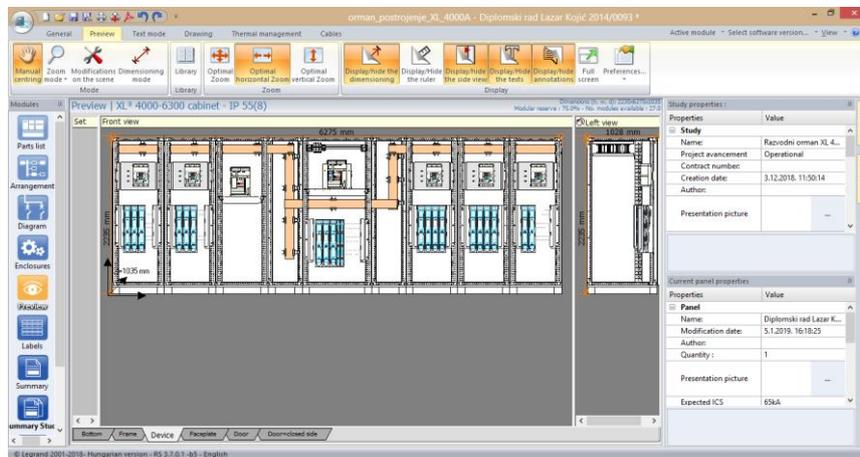


Sl. 6. Izgled modula Diagram



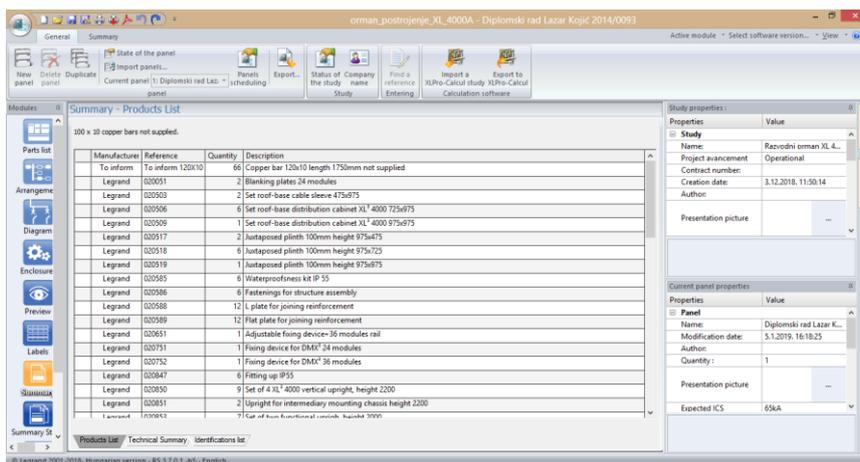
Sl. 7. Izgled modula Enclosures

U petom modulu, *Preview*, prikazan je stvarni izgled ormara sa stvarnim rasporedom komponenti u njemu (slika 8). U ovom delu je predložen raspored izabranih komponenti, koji se može promeniti po sopstvenom izboru prevlačenjem željene komponente na odgovarajuće mesto.



SI. 8. Izgled modula Preview

U modulu *Summary* prikazana je specifikacija korišćenog materijala. U kartici *Product list* nalazi se spisak upotrebljenih komponenti sa njihovim šiframa i količinama. Kartica *Technical summary* prikazuje spisak upotrebljenih komponenti sa tehničkim karakteristikama, dok kartica *Identifications list* prikazuje upotrebljene komponente sa šiframa rasporeda ugradnje (slika 9). Takođe, postoji i mogućnost integrisanja i ostalih informacija kao što su mase upotrebljenih komponenti, tako da se veoma brzo i precizno mogu odrediti gabariti i masa celokupnog postrojenja, što omogućava bržu obradu parametara bitnih za logistiku (način transporta, utovara i istovara, potreban prostor za skladištenje i transport...).



SI. 9. Izgled modula Summary

### **3. PROJEKTOVANJE RAZVODNOG ORMANA REALNOG POSTROJENJA UPOTREBOM SOFTVERA XL Pro<sup>3</sup> 6300**

Praktična primena i upotreba softverskog alata XL Pro<sup>3</sup> 6300 biće prikazana kroz projektovanje razvodnog ormara za jedno industrijsko postrojenje.

#### **3.1. Opis postrojenja**

Jednopolna šema industrijskog postrojenja, za koje je potrebno izraditi projekat razvodnog ormara niskog napona, prikazana je na slici 10.

Prikazano postrojenje napaja se preko transformatora prenosnog odnosa 21/0,42 kV/kV, nazivne snage 2500 kVA. Na postojećoj visokonaponskoj strani nalaze se visokonaponski osigurači nazivne struje 100 A i rastavljač. Povezivanje niskonaponske strane transformatora i glavnih sabirnica u postrojenju izvršeno je preko glavnog prekidača u postrojenju, nazivne struje 4000 A. Niskonaponska strana postrojenja sastoji se iz četiri dela.

U prvom delu postrojenja (B+B1) sa glavnih sabirnica polaze dva izvoda na kojima su ugrađeni prekidači nazivnih struja 1000 A. Sa svakog izvoda polaze tri podizvoda štice visokoučinskim osiguračima 630/355 A, koji imaju mogućnost slanja signala reagovanja zaštite. Signali reagovanja se prosleđuju prekidaču na izvodu koji u slučaju reagovanja bilo kog osigurača isključuje ceo izvod.

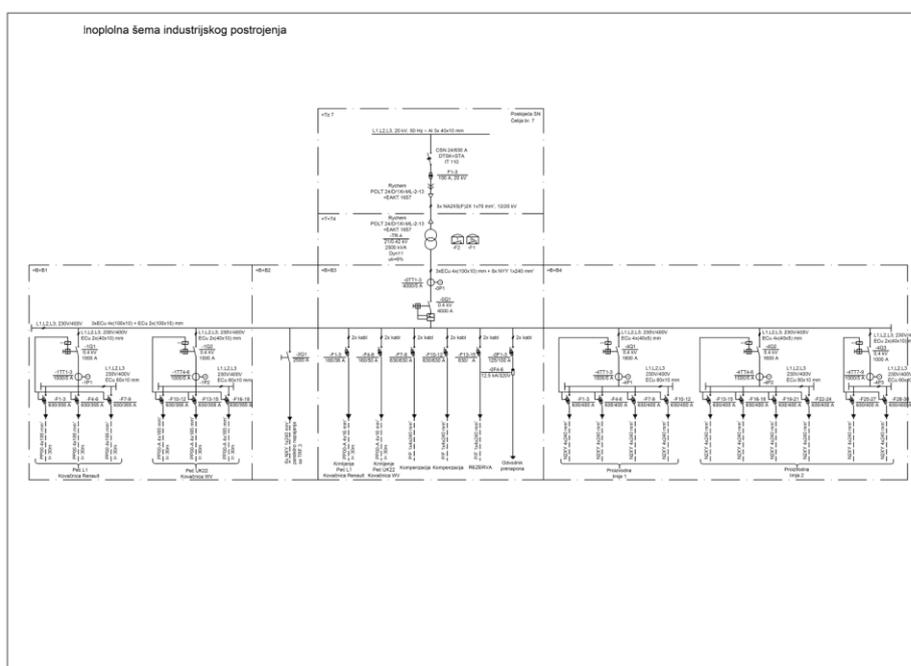
U drugom delu postrojenja (B+B2) nalazi se rastavna sklopka, nazivne struje 2500 A, povezana na glavne sabirnice. Preko nje se vrši paralelno napajanje postrojenja ili rezervno napajanje u slučaju ispada glavnog transformatora.

U trećem delu postrojenja (B+B3) sa glavnih sabirnica polazi pet izvoda. Tri izvoda su štice visokoučinskim osiguračima 630/630 A, a po jedan izvod je štice osiguračima 160/50 A i 160/36 A. U ovom delu postrojenja se nalazi i odvodnik prenapona, klase B+C, struje odvođenja 12,5 kA (predviđen za odvođenje prenapona nastalih usled atmosferskih pražnjenja i indukovanih prenapona), koji je preko osigurača 125/100 A povezan na glavne sabirnice. Iako postoji praksa da se kolo odvodnika ne štiti osiguračem, dobro je staviti zaštitu (topljivi osigurač ili automatski prekidač) jer pri kraju životnog veka odvodnik prenapona može da „pusti“ fazu na zemlju, što bi izazvalo kratak spoj u postrojenju praćen velikom strujom kvara koja bi izazvala nepotrebno reagovanje zaštite.

Četvrti deo postrojenja (B+B4) sastoji se iz tri izvoda koja polaze sa glavnih sabirnica. Na prva dva izvoda ugrađeni su prekidači nazivnih struja 1600 A, a sa svakog izvoda polaze po četiri podizvoda štice visokoučinskim osiguračima 630/400 A, koji imaju mogućnost slanja signala reagovanja. Na

treći izvod ugrađen je prekidač nazivne struje 1000 A i sa njega polaze dva podizvoda štice na visokoučinskim osiguračima 630/400 A, koji imaju mogućnost slanja signala reagovanja. Signali reagovanja se prosleđuju prekidaču na izvodu koji u slučaju reagovanja bilo kog osigurača isključuje ceo izvod.

Merenje struje u postrojenju predviđeno je na svakom izvodu na kojem je ugrađen prekidač, kao i na dovodnom vodu u postrojenje. Na dovodni vod je predviđeno da se ugradi strujni transformator prenosnog odnosa 4000/5 A/A, a na izvode strujni transformatori 1500/5 A/A (za prekidač 1600 A) i 1000/5 A/A (za prekidač 1000 A).



Sl. 10. Jednopolna šema industrijskog postrojenja

### 3.2. Projektovanje razvodnog ormara industrijskog postrojenja [1,2]

Projektovanje razvodnog ormara nekog postrojenja sastoji se iz četiri osnovna koraka:

- 1) procena jačine struje kratkog spoja u postrojenju na osnovu koje je potrebno dimenzionisati sve komponente,
- 2) odabir odgovarajućih komponenti na osnovu jednopolne šeme postrojenja,
- 3) odabir odgovarajućeg kućišta razvodnog ormara, i
- 4) optimalan raspored opreme unutar razvodnog ormara.

### 3.2.1. Procena jačine struje kratkog spoja [5]

Kritično mesto kvara na kojem će jačina struje kratkog spoja imati najveću vrednost su glavne sabirnice postrojenja. Jačina struje kratkog spoja procenjuje se samo na osnovu impedanse transformatora, dok se impedansa mreže može zanemariti. Tako se dobija jačina struje koja je nešto veća od stvarne, čime se ostaje na strani sigurnosti. Parametri transformatora su: prenosni odnos 21/0,42 kV/kV, sprega Dyn11, nazivna prividna snaga  $S_n=2500$  kVA, napon kratkog spoja  $u_{k\%}=6\%$ , na osnovu čega se proračunom dobija:

$$Z_t = \frac{u_{k\%}}{100} \cdot \frac{U_n^2}{S_n} = \frac{6}{100} \cdot \frac{420^2}{2500 \cdot 10^3} = 4.2336 \cdot 10^{-3} \Omega \dots\dots\dots (1)$$

$$I_{KS} = \frac{U_n}{\sqrt{3} \cdot Z_t} = \frac{420}{\sqrt{3} \cdot 4.2336 \cdot 10^{-3}} = 57276A = 57.276kA \dots\dots\dots (2)$$

gde je:  $Z_t$  – impedansa transformatora,  $U_n$  – nominalni napon transformatora na sekundaru i  $I_{KS}$  – vrednost struje troleznog kratkog spoja na kritičnom mestu kvara u postrojenju.

Na osnovu proračunate ili procenjene vrednosti struje kratkog spoja potrebno je postaviti parametar  $I_{CS}$  (expected short circuit current) na prvu višu standardnu vrednost, koja je u posmatranom slučaju 65 kA. Na osnovu vrednosti parametra  $I_{CS}$  dimenzionišu se sve komponente u razvodnom ormanu kao i tip kućišta koji može da podnese takva dinamička naprezanja. Ukoliko korisnik greškom odabere komponentu čija je dozvoljena vrednost struje kratkog spoja manja od potrebne, ona će biti označena crvenom bojom u *Arrangement* modulu.

U okviru softverskih rešenja kompanija Legrand poseduje i softverski alat XL Pro Calcul, koji pored ostalih proračuna u NN instalacijama, vrši i proračun struja kratkog spoja. Dobijeni proračun se može uvesti u softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300 čime će parametar  $I_{CS}$  biti automatski odabran.

### 3.2.2. Odabir odgovarajućih komponenti

Na osnovu specifikacije komponenti, koje treba ugraditi u predmetni razvodni orman, koja je formirana pomoću opisa i jednopolne šeme industrijskog postrojenja, potrebno je iz kataloga opreme izabrati komponente koje će biti ugrađene u razvodni orman. Komponente iz kataloga su odabrane tako da njihove karakteristike u potpunosti ispunjavaju zahteve projektovanog industrijskog postrojenja (slika 4).

Nakon odabira komponenti iz kataloga, neophodno je odabrane komponente rasporediti na osnovu date jednopolne šeme postrojenja (slika 5). Kada se komponente rasporede na odgovarajući način potrebno je izvršiti dimenzionisanje glavnih sabirnica u razvodnom ormanu. Softverski alat na osnovu nazivnih struja komponenti i načina njihovog povezivanja sam predlaže rešenje za izbor sabirnica.

### 3.2.3. Odabir odgovarajućeg kućišta

Na osnovu nazivne struje postrojenja i svih komponenti koje je potrebno ugraditi u razvodni orman program predlaže tipove kućišta koji se mogu izabrati (slika 7). Moguće je i izabrati odgovarajući nivo IP zaštite, visinu kućišta, tip vrata (providna ili puna, ravna ili izbočena), tip zaključavanja, itd.

Za predmetni razvodni orman izabraće se IP55 stepen zaštite. Da bi displeji ugrađenih komponenti mogli da se vide bez otvaranja vrata bira se da ona budu providna. Za visinu kućišta razvodnog ormana bira se maksimalna ponuđena visina od 2000 mm. Razlog za izbor maksimalne visine je taj da bi se imao što veći prostor u vertikalnoj ravni radi upotrebe vertikalnih postolja visokoučinskih osigurača, a u posmatranom slučaju to dozvoljava prostorija u koju se smešta orman, jer nigde nije naglašeno da se ima ograničavajući faktor visine prostorije (koja je obično dosta viša od 2000 mm).

### 3.2.4. Raspored komponenti

Program omogućava da se izabrane komponente rasporede unutar kućišta na odgovarajući način (slika 8). Slobodnim prevlačenjem komponente bira se mesto na koje će ona biti ugrađena. Pri raspoređivanju komponenti preporučuje se da se one podele prema hijerarhijskom nivou koji zauzimaju u postrojenju. Komponente na višem nivou se nalaze bliže glavnim sabirnicama, a ispod tih komponenti se nalaze komponente na sledećem, nižem, hijerarhijskom nivou. Sledeći logičan korak pri rasporedu komponenti je da se komponenta preko koje se vrši napajanje ostalih komponenti nalazi iznad tih komponenti. Takav raspored komponenti omogućava da veze između dve komponente budu što kraće i što jednostavnije, što je bitan zahtev pri montiranju razvodnih ormana.

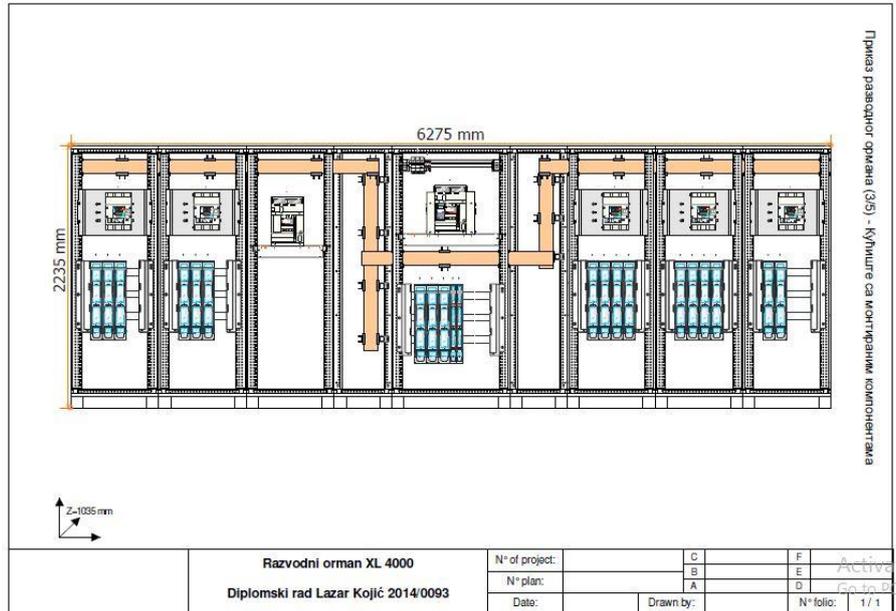
Na osnovu odabranog kućišta, kao i odabranih komponenti, njihovog rasporeda i njihove deklarirane disipacije toplotne energije pri nazivnim strujama, softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300, pomoću algoritma zasnovanog na metodama za proračun porasta temperature datim u IEC 60890 standardu [6], proračunava raspodelu temperature u razvodnom ormanu i proverava da li će u datim uslovima ona u svakom njegovom delu biti u dozvoljenim granicama. U slučaju da proračun pokaže da u tim uslovima temperatura unutar razvodnog ormana ne bi bila u dozvoljenim granicama, potrebno je korigovati raspored komponenti i/ili odabrati odgovarajući tip kućišta čime bi se omogućilo da se

pri nazivnim strujama odabranih komponenti temperatura u svakom delu ormara održava u dozvoljenom opsegu [3]. Ukoliko nije moguće korigovati raspored komponenti ili promeniti tip kućišta, korekcija raspodele temperature unutar kućišta može se izvršiti upotrebom ventilatora i usisnih žaluzina ili upotrebom klimatizera za forsirano hlađenje postrojenja.

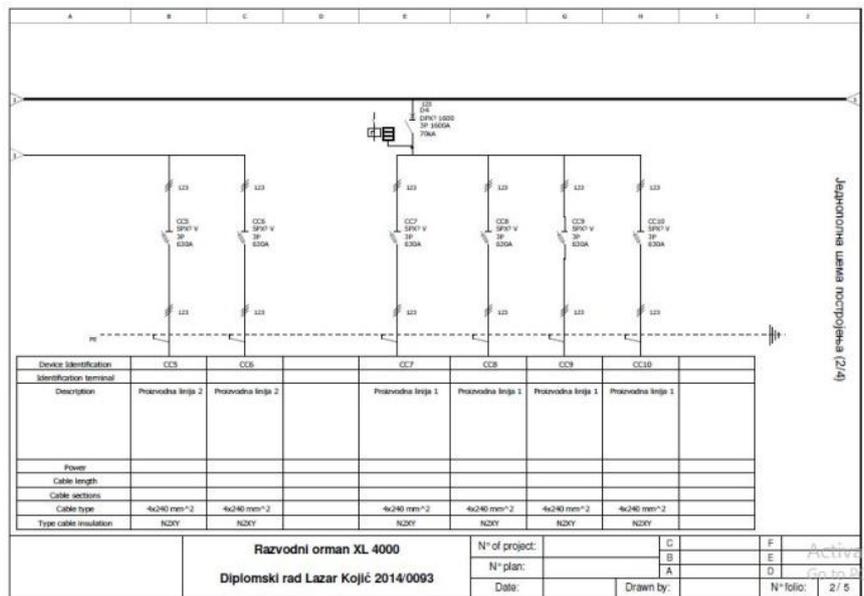
### **3.3. Prikaz rezultata**

Na osnovu prethodno izvršenih koraka, softverski alat, na zahtev korisnika, pravi izveštaj u kojem se pregledno mogu videti svi detalji projektovanog razvodnog ormara. Formirani izveštaj predstavlja projektnu dokumentaciju koja se prilaže projektu razvodnog ormara. Automatsko generisanje projektne dokumentacije predstavlja glavnu prednost upotrebe specijalizovanih softvera u odnosu na klasične načine projektovanja. Takvo formiranje projektne dokumentacije dovodi do velikih ušteda u vremenu pri izradi projekata i pruža mogućnost projektantu da relativno brzo isproba više različitih varijanti u potrazi za optimalnim projektnim rešenjem. Samim tim inženjeri postaju dosta efikasniji jer im je za izradu projekata potrebno dosta manje vremena od uobičajenog. Manje utrošenog vremena za izradu projekta smanjuje i cenu izrade projekta, čime inženjeri postaju konkurentniji na tržištu.

Kao ilustracija projektne dokumentacije koju softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300 automatski generiše, date su slike 11 i 12 na kojima su redom predstavljene skica unutrašnjosti razvodnog ormara i deo jednopolne šeme postrojenja. Treba napomenuti da se automatski generiše i lista sa specifikacijom upotrebljene opreme.



Sl. 11. Deo prikaza skica razvodnog ormara koje softverski alat XL Pro<sup>3</sup>6300 automatski generiše



Sl. 12. Deo jednopolne šeme razvodnog ormara, koju softverski alat XL Pro<sup>3</sup>6300 automatski generiše

#### 4. ZAKLJUČAK

Jedan od ciljeva ovog rada je bio da prikaže savremen način projektovanja razvodnih ormara uz upotrebu naprednih softverskih alata napravljenih za tu namenu. Predstavljen je napredni softverski alat XL Pro<sup>3</sup> 6300, kompanije Legrand electric, koji služi za projektovanje razvodnih ormara. Prikazana je upotreba pomenutog softverskog alata pri projektovanju razvodnog ormara za konkretno industrijsko postrojenje 0,4 kV, 4 kA.

Glavne prednosti upotrebe softverskih alata pri projektovanju su automatsko generisanje projektne dokumentacije (proračuna, crteža i specifikacije) i pružanje mogućnosti projektantu da relativno brzo isproba više različitih varijanti u potrazi za optimalnim projektom rešenjem, što stvara velike uštede u vremenu pri izradi projekta. Imajući u vidu da je vreme izrade projekta bitan faktor pri formiranju cene projekta upotreba naprednih softverskih alata povećava efikasnost inženjera koji se bave projektovanjem.

Osnovni doprinos predmetnog rada projektantskoj praksi u Srbiji je to što predstavlja svojevrsno korisničko uputstvo na srpskom jeziku za upotrebu specijalizovanog softverskog alata XL Pro<sup>3</sup> 6300, koje korak po korak prikazuje rad u njemu i pomaže novom korisniku da prođe kroz sve korake projektovanja razvodnog ormara.

Planira se razvoj dodatnog softverskog alata koji će projektantima pružiti mogućnost automatskog 3D modelovanja razvodnih ormara na osnovu rezultata proračuna i projektom rešenja dobijenih upotrebom XL Pro<sup>3</sup> 6300 softvera.

#### ZAHVALNOST

*Predstavljeni rezultati su delimično dobijeni istraživanjima koja su sprovedena u okviru projekta TR 36018 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

#### LITERATURA

- [1] IEC 61439-1:2011 Low-voltage switchgear and controlgear assemblies – Part 1: „General rules“.
- [2] IEC 61439-2:2011 Low-voltage switchgear and controlgear assemblies – Part 2: „Power switchgear and controlgear assemblies“.
- [3] Legrand electric workshop specifications „Construction and certification of assemblie in accordance with IEC 61439 – 1 & 2“, Limoges, France, 2015.

- [4] Legrand electric „User manual XL Pro3“, Limoges, France, 2016.
- [5] Zoran Radaković, Milan Jovanović, „Specijalne električne instalacije“, Akademska misao, Beograd, 2008.
- [6] IEC 60890:2014 „A method of temperature-rise verification of low-voltage switchgear and controlgear assemblies by calculation“.

UDK: 628.9.04(045)=163.41

STRUČAN RAD

Oblast: Energetska efikasnost

**ZAMENA KLASIČNIH SIJALICA I SVETILJKI U  
OSVETLJENJU RADI POZITIVNIH EFEKATA NA ZDRAVLJE**  
**REPLACEMENT OF CLASSIC LAMPS AND LAMPS IN  
LIGHTING FOR POSITIVE HEALTH EFFECTS**

Slobodan Bjelić<sup>1</sup>, Nikola Milenković<sup>2</sup>, Irena Milojević<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnički fakultet Kosovska Mitrovica, Knjaza Miloša 7,  
38220 Kosovska Mitrovica

<sup>2</sup>Institut primenjenih nauka Beograd, Lomina 2, 11000 Beograd  
E-mail: i.miloje.bg@gmail.com

**Izvod**

*Veštačko osvetljenje je deo naše svakodnevnice, ali ne može potpuno da zameni dnevnu svetlost. Električno osvetljenje ima veliki uticaj na bezbednost i produktivnost i koristi se u estetske i arhitektonske svrhe da se poboljša percepcija prostora i obezbedi vidni komfor. U radu su razmatrane opšte i posebne preporuke za štednju energije u električnim instalacijama sa FC i FCL sijalicama, metod izbora predspojnih uređaja i projektovanja instalacija sa FC, FCL fluorescentnim sijalicama. Dat je osvrt na mogućnost zamena klasičnih sijalica i svetiljki radi pozitivnih efekata na zdravlje.*

**Ključne reči:** osvetljenje, svetiljke, ušteda energije, zdravlje

**Abstract**

*Artificial lighting is part of our daily routine, but it cannot completely replace daylight. Electric lighting has a major impact on safety and productivity and is used for aesthetic and architectural purposes to enhance the perception of space and provide visual comfort. The paper discusses general and specific recommendations for saving energy in electrical installations with FC and FCL lamps, the method of selecting pre-couplings and the design of installations with FC, FCL fluorescent lamps. An overview is given of the possibility of replacing classic light bulbs and lamps for the sake of positive health effects.*

**Keywords:** lighting, lamps, energy savings, health

**1. UVOD**

Veštačko osvetljenje sa aspekta fiziologije oka (vid) ocenjuje se prema veličini normirane osvetljenosti  $E$  [lx]. Normirana osvetljenost je prosečna vrednost osvetljenja utvrđena prema standardu i ocenjuje se na nivou referentne ravni, ravni na kojoj se obavlja neki radni zadatak. Referentna ravan može da ima različitu orijentaciju i nagib kao što je slučaj u javnoj rasveti. Najčešće korišćena horizontalna ravan je ona na visini od 20 cm iznad poda (hodnici, teretane), 45 cm

iznad poda (npr. kancelarije, učionice u predškolskim ustanovama, itd.) ili 85 cm (radna mesta u kancelarijskom prostoru i školama, itd.).

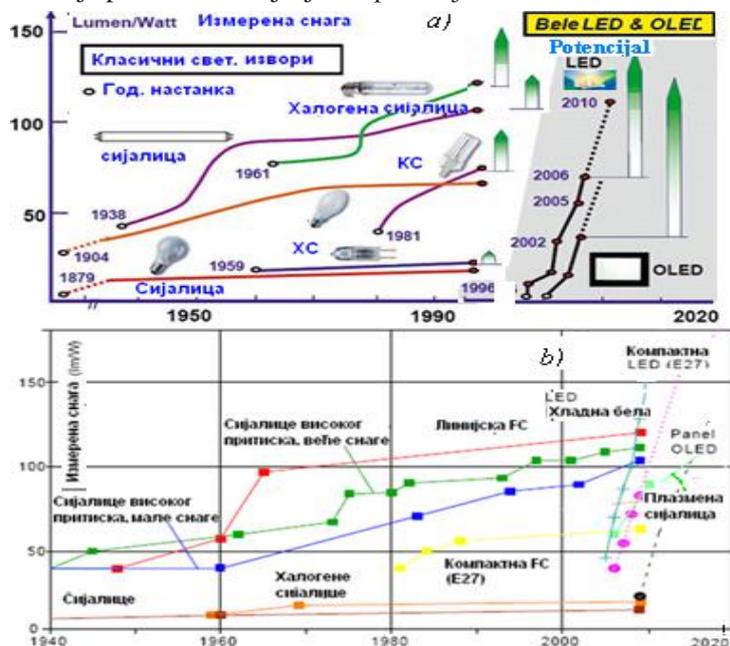
Dokumentacija sa alternativnim svetlosnim izvorima treba da sadrži proračune, uslove elektro-magnetne kompatibilnosti, EMS, održavanja i zaštite. Zamena klasičnih sijalica i svetiljki je zahtev štednje u osvetljenju, a zadatak projekatana je da primene metode za ocenu kvaliteta i efikasnosti mere štednje i zaštite sistema osvetljenja unutrašnjih i spoljnih prostora [1].

Zbog primene EN (Evropskih normi) u projektovanju navedeni su krajnji rokovi primene za:

- sijalice mlečno bele boje (osim kl. A) i prozirne sijalice 80 W, 01.09.2009.;
- prozirne sijalice preko 65 W, 1. septembar.2011;
- sijalice preko 45 W. 01.09.2010.;
- svetlosni uređaji energetske S klase, (ne samo sijalice sa metal. vlaknom) 01.09.2016.;
- početak primene preporuke o zameni halogenih sijalica LED sijalicama 01.09.2018.

Cilj je da se zaustavi prodaja štetnih proizvoda za okolinu. U Republici Srbiji se i dalje koriste klasične sijalice koje troše veće količine energije, a zbog viših troškova svetiljki malog kvaliteta, spektra i prostorne raspodele smanjuje kvalitet rada.

Na slici 1. je prikazan razvoj sijalica primenjenih u električnom osvetljenju.



Sl. 1. a) Razvoj svetlosnih izvora u osvetljenju i b) porast njihovih snaga

U Tehničkom komitetu za Energetski menadžment komiteta za standardizaciju ISO je usvojen standard ISO 50001 : 2011 Sistemi energetskog menadžmenta, zahtevi i preporuke za primenu - (stvaranje menadžmenta i mera za bolju energetsku efikasnost, smanjenja finansijskih gubitaka i negativnih uticaja putem upravljanja energijom i principa PDCA: plan–delovanje–provera–uticaji [2]. Kompanije analiziraju efikasnost energetskih resursa, evidentiraju manje efikasne sisteme i planiraju: upravljanje radi ušteda i mere za smanjenje njihovog broja [3].

Rezultati analize pokazuju da su osvetljenja sa klasičnim sijalicama manje efikasan sistem za komunalna preduzeća i lokalne samouprave, 38% su rashodi na energiju, a statistički podaci o rashodu na osvetljenje su:

- u stambenom sektoru – oko 10 % od korišćene električne energije,
- u hipermarketima srednje veličine – oko 2·106 kWh/god.

Dakle, primenom dnevnog svetla i regulatora osvetljenja postoje visoki potencijali za uštedu koji bez većih ulaganja mogu da povećaju kvalitet i smanje potrošnju uz:

- čišćenje sijalica od prljavštine (povećava sjajnosti izvora za 10 - 15 %),
- primenu bele boje zidova (refleksija se povećava na 80% isijane svetlosti izvora) [4].

Metode se lako realizuju u prostoru sa malim brojem sijalica, ali ne i u velikim [5]. Zato su analizirana osvetljenja različita po principu rada, nazivu i karakteristikama.

## **2. IZBOR PREDSPOJNIH UREĐAJA**

Grafički deo dokumenta (deo projekta, elaborata,...) pri izboru veštačkog osvetljenja obuhvata crteže rasporeda, tipa i snage sijalica u svetiljki sa simbolima instalacija u razmeri R, 1: 50 za:

- sijalice sa užarenim metalnim vlaknom (klasične i halogene) [6],
- luminescentne sijalice (električno pražnjenje u metalnim parama i gasovima) i njihova oprema,
- standardne FC i kompaktne FCL luminescentne sijalice [7],
- sijalice sa električnim pražnjenjem u metalnim parama i gasovima i LED sijalice.

U tabeli 1 date su vrednosti struja sijalica (klasičnih i halogenih) sa užarenim vlaknom.

**Tabela 1.** Vrednosti struja sijalica sa užarenim vlaknom (klasičnih ili halogenih)

Nom. snaga (kW)	Potrebna struja (A)			
	1-f.127V	1-f. 230V	3f.230	3-f.400
0,1	0,79	0,43	0,25	0,14
1	7,9	4,35	2,51	1,44
2	15,8	8,70	5,02	2,89

Za trofazni sistem struje su  $I_a = P_n / \sqrt{3}U$ , a za 1-fazni:  $I_a = P_n / U$   
gde je: U – napon uređaja.

Sijalice sa užarenim metalnim vlaknom sa inertnim gasom su izvor veće usmerenosti, jer gas utiče na emisiju i vek. Pri startu sijalice prethodno „hladna“ nit utiče na kratkovremeno, ali naglo povećanje struje.

Luminescentni izvori i predspojna oprema standardne luminescentne sijalice prikazani su u tabeli 2. Snaga FC sijalice  $P_n [W]$  ne obuhvata snagu „balast“ prigušnice ili drugih uređaja startera.

Struja je:  $I_a = (P_{balast} + P_n) / U \cdot \cos\phi$ , U – napon, na izvodima „kompakt sijalice sa uređajem“. Ako na „balast“ prigušnici/drugom uređaju nije pisana snaga gubitaka usvaja se da iznosi 25%  $P_n$ . [8]

**Tabela 2.** Struja, snaga, W luminescentnih sijalica (230V , 50 Hz )

Šema- sa rasporedom sijalice, startera i „balasta“ (prigušnice)	Snaga sijalice (W) <sup>[3]</sup>	Struja (A) pri 230 V			Dužina sijalice ( cm )
		prigušnica sa feromagnetnim jezgrom		Elektronska prigušnica	
		Bez kondenzatora kompenz PF cosφ	S kondenzatorom kompenz. PF cosφ		
Sa jednom cevi	18	0,20	0,14	0,10	60
	36	0,33	0,23	0,18	120
	58	0,50	0,36	0,28	150
Sa dve cevi	2 x 18		0,28	0,18	60
	2 x 36		0,46	0,35	120

Potrebne struje za sijalice [9] zamenjuju se sa na sijalicama, pri čemu:

a) sijalice su osetljive na padove napona. Gase se pri smanjenju napona 50%  $U_n$  i startuju posle hlađenja od 4 min,

b) sijalice niskog pritiska imaju najveću emisionu moć u odnosu na druge izvore. Njihovu primenu ograničava činjenica da emitovana svetlost onemogućava raspoznavanje boja [10], i

s) „balast“ ima 2 zadatka: da omogući start / paljenje, podigne napon, i ograniči struju.

U tabeli 3 [11] prikazana je struja uređaja (za sijalicu, starter). Sijalice imaju veće vreme starta, a  $I_a$  veća od nominalne  $I_n$ . Snaga i struja dovode se različitim vrstama sijalice.

**Kompaktne luminescentne sijalice** imaju iste karakteristike i trajnost kao i klasične sijalice sa užarenim metalnim vlaknom. Koriste u hodnicima, holovima itd. i na mestima u kojima su korišćene sijalice sa metalnim vlaknom [11].

**Tabela 3.** Sijalice sa električnim pražnjenjem u metalnim parama i gasovima

Nom. snaga sij. (W)	Potrebne snage(W) za 230V, 400V	Struja $I_n(A)$		Startna struja		Osvet. E (lm/ wat)	Vek (h) sijalice	Primedba
		Bez kompen PF230,40 V	kompensac PF230 40 V	$I_a/I_n$	T(min)			
<b>Živine + metalhalogene sijalice (takozvane sijalice sa halogenidima jodidima metala )</b>								
70	80,5	1	0,40	1,7	3 - 5	70 - 90	6000	Rasveta velikih objekata projektor (stadioni itd.)
150	172	1,80	0,88				6000	
250	276	2,10	1,35				6000	
400	425	3,40	2,15				6000	
1000	1046	8,25	5,30				6000	
<b>Živine + LUMINESCENTNE SIJALICE</b>								
50	57	0,6	0,30	1,7 - 2	3 - 6	40 - 60	8000-12000	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Firme visoki svod, sale, hangari)</li> <li>▪ JR rasv</li> <li>▪ Mala emis</li> </ul>
80	90	0,8	0,45					
125	141	1,15	0,70					
250	268	2,15	1,35					

### 3. PRIKAZ METODA PROJEKTOVANJA INSTALACIJA SA FC I FCL SIJALICAMA

Racionalna potrošnja energije podrazumeva primenu sistema osvetljenja sa štedljivim sijalicama i smanjenje troškova nabavke, zbog trajnosti, uštedu energije smanjenja opterećenja vodova, zagrevanja prostora povećanog vidnog komfora i pouzdanost [12]. Pri izboru vrste osvetljenja i broja FC i svetiljki moraju se raščistiti pitanja:

1. Napon i frekvencija, monnofazna ili trofazna mreža, zahtevi EMS?
2. MTK - mrežna ton frekventna kontrola osvetljenja u instalacijama  $f=50\text{Hz}$  koristi instalacioni vod kao put za tonfrekventne signale i sa centralnog mesta prenosi nalog uključenja/ isključenja svetlosnog izvora) [13]. Da li je MTK uređaj sa centralnom regulacijom?
3. Zahtevi instalacije nužne rasvete?
4. Uslovi klime za primenu posebnih predspojnih uređaja i vrste sijalica?
5. Temperatura vazduha u blizini uređaja instalacije treba da je manja od  $35^{\circ}\text{S}$ .

Radi izbegavanja stroboskopskog efekta grupe sijalica koriste trofazna kola i projektuje se sklopka koja isključuje sve spojne vodove [14]. Sklopke pojedinih vodove se postavljaju iza glavne, a svi vodovi jednog strujnog kola moraju da budu u istoj cevi ili kanalu. Kod ugradnje svetlosne trake svetiljke bez ugrađenih instalacionih uređaja se smeštaju odvojeno.

Instalacioni uređaji FC sijalice planirani su za temperaturu okoline od 35<sup>0</sup>S. Za veće temperature se koriste uređaji koji podnose tu temperature [15], naročito ako se prostorija greje uređajima smeštenim ispod plafona.

Metode koje mogu da budu korišćene u svrhu ušteda energije u osvetljenju su:

- metod primenjen za projektovanje novog,
- metod preprojektovanja (reinžinjerin) postojećeg, ili
- metod primenjen za povećanje efikasnosti za postojeće objekte zamenom sijalica.

Zamena svetiljki i sijalice ostvaruje se po principu obezbeđenja istog nivoa osvetljenosti  $E$  za sijalicu sa metalnim vlaknom koja se menja i štedljivom koja će biti zamenjena:

$$E_{2s}=E_{1s} \quad (1)$$

Osnovna veličina koja se koristi za procenu veštačke osvetljenosti je intenzitet osvetljenja  $E$  (EN 12665) koji se naziva osvetljenost. Za tačkasti izvor svetlosnog intenziteta  $I$  [cd] sa snopom koji pada pod uglom  $\alpha$  [°] u odnosu na normalu površine na udaljenosti  $r$ [m]:

$$E=I \cos \alpha / r^2 \quad (2)$$

Ako se štedljiva sijalica postavi u istu tačku gde je sijalica podložna zameni (parametri  $r$ ,  $\alpha$  u odnosu na tu tačku se ne menjaju, a osvetljenost mora da bude na istom nivou, uslov (2); Tada je za zamenu sijalice ekvivalentan i sledeći uslov:

$$I_{2s}=I_{1s} \quad (3)$$

Jačina svetlosti  $I(cd)$  – određuje raspodelu svetlosnog fluksa  $F_{Is}$  (lm) u prostoru ili ravni za izvore jednake sjajnosti, u jedinici prostornog ugla  $I = d\phi(lm) / d\Omega$  [sr].

Ako svetlosni izvor jednako zrači u svim prostornim uglovima:

$$I(cd) = \phi / 4\pi \quad (4)$$

Na taj način (uz uslov da je svetlosni fluks sijalice ravnomeran u svim pravcima-smerovima dobija se još jedan uslov za zamenu sijalice ekvivalentnom štedljivom:

$$F_{2s,naznaceno} = F_{1s} \quad (5)$$

Vrednost fluksa sijalice  $F_{2s,naznac}$  dobija se iz prospekta sijalice (može se odrediti i za snagu  $P(W)$  ako se iz tabela sa podacima odrede fluksevi koji odgovaraju tim snagama. Po uslovu (5), bira se neka štedljiva (sijalica sa pražnjenjem, živina, LED dioda koja će zameniti klasičnu) [16]. Štedljiva sijalica mora da odgovara (po kriterijumu zahteva sredine, radnim uslovima po EN, CIE) naponu napajanja  $U$ , temperaturi boje  $T$ , talasnoj dužini  $\lambda$ -EM spektra svetlosti, indeksu emisije  $R_a$ , srednjem vremenu bezotkaznog rada  $t_{bezotkaza}$ , stepenu zaštite sijalice  $IP$ , tipu sijaličnog grla, itd..

Za zamenu se bira štedljiva sijalica sa opsegom fluksa :

$$\phi_{s2} \geq k_{opseg} \phi_{s2,naznac} \quad (6)$$

Za izbor sijalice određuje se naznačena vrednost potrebne aktivne snage sijalice  $P_{2s}$ . Srednje produženo vreme rada sijalice u god. se računa po izrazu [17]:

$$t_{sr.prod.} = k_{prod} 8760 \quad (7)$$

Primer efekta zamene svetiljke i sijalice - sijalica sa užarenim metalnim vlaknom od 100W i FC štedljivom 20W je sledeći:

Klasičnoj sijalici sa metalnim vlaknom  $P(W)=100$ , odgovara fluks:  $F(lm)=\eta P(W)=1200$ .

Klasičnoj sijalici FC.  $P(W)=20$ , odgovara fluks  $F(lm)=\eta P(W)=80 \cdot 15=1200$ .

Za ocenu efekta štednje na duži rok mora su uzeti u obzir i inflacija i rast cene 2,3 tarife energije. Rezultat proračuna pokazuju da se može oceni efekat zamene, štedljivim izvorima kakve su FLC sijalice.

Ocena efekta zamene SMV sa KFC sa godišnjom uštedom prikazana je u tabeli 4.

**Tabela 4.** Ocena efekta zamene SMV sa KFC, godišnja ušteta  
 $350400 \cdot 5.46 \text{ din/kWh} = 1.913184 \text{ din}$

Tip sijalice	Sijalica m.vl.	FCL sijalica
Količina	1000	1000
Snaga, kW (jedne sijalice)	0.1	0.02
Opšta snaga, kW za 1000 sij.	100	20
Smanjenje snage kW	/	80
Svetlosni fluks, lm	1200	1200
Rok trajanja rada, h	1000	8000
Cena, RS din	30	200+15%=230
Utrošena energ god, kWh	438000	87600
Godišnja ušteta, kWh	/	350400
Ušteta u toku, RS din	1god. <b>1.913184</b>	2god. <b>3.826368</b>
Vreme uštete u troš, god.	0.1	

#### 4. METOD PROJEKTOVANJA OSVETLJENJA SA FLUORESCENTNIM SIJALICAMA FC I KFC

Za planiranje osvetljenja postoje kvalitetne reference i grafičke metode rešavanja [18]. U slučaju samostalnog projektovanja treba prethodno dati objašnjenja za:

- svrhu prostora, nacrt i podatke o refleksiji, ulazu, prozorima, vrsti otvora na plafonu, stepenicima, stubovima, potpornim gredama, pragovima, uslovima zamrzavanja, vlažnosti,
- uređaje u prostoru, veličine i položaj predmeta, položaj i veličine raznih stolova i zahteve u pogledu boje svetla i reprodukcije boja,
- vrste struje, napone i frekvencije, kolebanja napona tarifa, frekventno MTK upravljanje.

U instalacija FC sijalica zamena sijalica je otežana jer treba osim sijalice zameniti čitav pomoćni pribor. Podatak za ocene priključene snage rasvetne instalacije pre nego što je ona projektovana u detaljima je pretpostavka da za normalne poslove i kancelarijski prostor [19] za osvetljenje  $1\text{m}^2$  prostora, je potrebna snaga FC sijalice od 8-10W za osvetljenost 100 lx. Kod čistih prostorija svetlih površina može se čak smanjiti električna snaga na  $6\text{W}/\text{m}^2$  za 100 lx.

Približnom formulom  $6-10\text{W}/\text{m}^2$  za 100 lx može se jako brzo i u planiranju dovoljno tačno dobiti potreban podatak za instalaciju, dimenzioniranje preseka i podelu strujnih kola. Tačniji proračun počinje određivanjem ukupno potrebnog svetlosnog fluksa.

$$\Phi = \frac{E \cdot F \cdot 100}{V \cdot \eta} \quad (8)$$

gde je:

- E, lx—osvetljenost,
- F,  $\text{m}^2$ —korisna površina,
- V—faktor slabljenja,
- $\eta$ —stepen iskorišćenja

Faktor slabljenja zavisi od svetiljki i iznosi 0,4-0,8 a uzima u obzir prosečno opadanje fluksa sijalica i predviđeno zaprašivanje svetiljke.

Korisnost je određena indeksom prostora  $R_K$  koji uzima u obzir mere prostora tj. odnos širine B i dužine L prema visini plafona HD ili visini svetiljke HL. Ako je merna ravan na visini 1m važiće:

a) direktnu i ravnomernu raspodelu svetlosti:  $R_K = \frac{2B + L}{G(HL - 1)}$

b) za indirektnu i direktnu raspodelu svetlosti:  $R_K = \frac{2B + L}{4(HD - 1)}$

Indeks prostorije je od 0,6 do 5. Za jednostavne proračune postoje tabele u zavisnosti od dimenzija prostorije. Za određene indekse koriste se slova po pravilu da maksimalni razmak između svetiljki ne sme da bude veći od 1-1,5 visine vešanja ako se želi jednolična rasveta.

## 5. ZAKLJUČAK

FC, FCL sijalice nisu za primenu tamo gde je potrebno razlikovanje boja. Imaju svoje prednosti ako se negativni uticaji svedu na razumnu meru. Ne postoje nikakvi ozbiljni razlozi za strah o uticaju na zdravlje pri primeni FC sijalica. Štetna dejstva na ljudsko zdravlje može biti dejstvo ultraljubičastog zračenja (UV-deo), smetnje pri gledanju i opasno hemijsko dejstvo FC sloja na unutrašnjoj strani balona. UV deo u zračenju FC sijalice manji je od dela u prirodnom dnevnom svetlu, jer staklo cevi i FC sloj zadržavaju i transformišu UV zračenje je ispod biološke minimalne vrednosti. Dejstvo na pigmente kože nije ustanovljeno i nakon dužeg vremena izlaganja. FC izvori stvaraju smetnje u gledanju ako nisu postvaljene pravilno. Od posebne važnosti su bleštanje, senke i boje, jer iznenadna promena osvetljenja zahteva vreme privikavanja.

U ordinacijama oftalmologa za određivanja dioptrije naočare koriste se obične sijalice. Ako se za osvetljenju u tim prostorima primene FC sijalice mogu da se jave neki problemi. Stakla za naočare se zbog toga određuju pri svetlosti čiji je spektar blizak dnevnoj svetlosti. U novije vreme treperenje svetla kod FC sijalica napajane AC strujom umnogome je smanjeno pomoću novo razvijenih FC prahova sa dugotrajnom luminescencijom. Treba još naglasiti da se sa najmanje dve sijalice sa predspojnim uređajima ili uključenjem više sijalica na 2 ili 3 faze, treperenje svetla potpuno nestaje.

Obezbeđenje optimalnog nivoa i spektra osvetljenja za sve vrste prostora je veoma važno radi održivosti društvenog razvoja. Loša osvetljenost stvara gubitke energije i negativne efekte za zdravlje i psihološko stanje: bolove, stres i povećanje krvnog pritiska, a zbog treperenja ili nesrazmerne rasvete smanjenje proizvodnje. Loše projektovano veštačko osvetljenje može da izazove niz bolesti.

## LITERATURA

- [1] Z. Bogićević, S. Bjelic, Viši harmonici kao posledica nelinearnosti predspojnih prigušnica kod svetlosnih izvora, 15. Telekomunikacioni forum TELFOR 2007, Srbija, Beograd, novembar 20-22., 2007., 470-472
- [2] <http://www.iec.ch/cgi-bin/procgi.pl/www/iecwww.p?wwwlang=e&wwwprog=membrs3.p>.

- 
- [3] Performance in Lighting – 2002, Brochure, SBP spa, Graf. Edit. Printing, Bologna, Italy, 2002.
- [4] [http://www.ted.photographer.uk/photoscience\\_lighting.htm](http://www.ted.photographer.uk/photoscience_lighting.htm)
- [5] <http://www.mdssupport.org/library/hazard.html>,  
<http://www.e-europestandards.org>
- [6] Joseph B. Murdoch, Illumination Engineering, Macmillan Publishing Company, New York, 1997.
- [7] G. Seidh, Electrical Installation Handbook, Berlin, Munchen, London, Part 2, SIEMENS AG,
- [8] ISO 50001:2011. Energy management systems–Requirements with guidance / I Standartization Geneva, 22 p.  
<http://www.iso.org/iso/cataloguedetailsnumber51297>
- [9] S. Bjelić, Uvod u (SN) i (NN) mreže i instalacije, SVEN, Niš, 2007.
- [10] Compact fluorescent lamp / the free encyclopedia.
- [11] [http://en.wikipedia.org/wiki/Compact\\_fluorescent\\_lamp](http://en.wikipedia.org/wiki/Compact_fluorescent_lamp)  
<http://www.ogbus.ru>
- [12] Commission Regul. ECNo 244/2009, 18.03. i Directive 2005/32/EC of the EU Council requirements for non-directional lamps Text with EEA  
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:076:0003:01:EN:HTML>
- [13] N. Simić, T. Kosumi, Y. Jialiang, Regulatorni instrumenti održivog razvoja, Održivi razvoj, 2019, 1(1), 17-28.
- [14] Bezelektrodnye SVCh-razryadnye lampy (S-lampy) (Microwave discharge electrodeless lamps (S-lamps))  
[http://www.zaonikfi.ru/index.php?option=com\\_content&view=article&id=41&Itemid=25](http://www.zaonikfi.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=41&Itemid=25)
- [15] N. Milenković, D. Ristić, Calculation of low voltage installation of public lighting. Oditor, 2017;3(2):125-136.
- [16] EneLED-Lampen tests1816330-1823439/  
<http://www.test.de/haushaltgarten/> (Complex of regulations and recommendations for calculation oMoscow, 2010.)
- [17] <http://www.cenelec.org/Cenelec/Homepage.htm>,  
<http://www.iec.ch/about/partners/agreements/cenelec-e.htm>
- [18] <http://www.cenelec.org/Cenelec/Homepage.htm>,  
<http://www.iec.ch/about/partners/agreements/cenelec-e.htm>
- [19] C. Stojanović, P. Stanojević, Ciljevi organizacionog sistema i IMS-a, Akcionarstvo, 2017; 23(1):5-18.

## 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](mailto:nti@irnbor.co.rs) ; [ana.kostov@irnbor.co.rs](mailto: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**

---

Branka Pešovski, Danijela Simonović, Vesna Krstić <b>DOBIJANJE BAKRA, NIKLA I CINKA IZ LUŽNIH RASTVORA PRIMENOM SOLVETNE EKSTRAKCIJE</b> OBTAINING OF COPPER, NICKEL AND ZINC FROM LEACHING SOLUTIONS BY SOLVENT EXTRACTION .....	1
Vesna Krstić, Branka Pešovski, Stefan Đordijevski, Danijela Simonović, Tamara Urošević <b>MOGUĆNOST SMANJENJA TVRDOĆE PIJAĆE VODE UPOTREBOM ZEOLITA NA PRIMERU PILOT POSTROJENJA KINESKIH ISTRAŽIVAČA</b> THE POSSIBILITY OF REDUCING THE HARDNESS OF DRINKING WATER BY USING ZEOLITES ON THE EXAMPLE OF A PILOT PLANT BY CHINESE RESEARCHERS .....	13
Danijela Simonović, Emina Požega, Vesna Krstić, Branka Pešovski <b>PRIRODNI PROCESI KOJI UTIČU NA TOKSIČNOST I MOBILNOST CIJANIDA U ZEMLJIŠTU I PODZEMNIM VODAMA</b> NATURAL PROCESSES AFFECTING CYANIDE TOXICITY AND MOBILITY IN SOIL AND GROUNDWATER .....	23
Zorica Sovrlić, Danijela Urošević, Miomir Mikić, Marija Milivojević, Vesna Krstić, Marina Udilanović, Sanela Vasiljević <b>ODREDJIVANJE HLORIDA U ZEMLJIŠTU JONSKOM HROMATOGRAFIJOM</b> DETERMINATION OF CHLORIDE IN SOIL BY IONIC CHROMATOGRAPHY .....	39
Dana Stanković, Milenko Ljubojev, Ana Kostov, Aleksandra Milosavljević <b>ODSUMPORAVANJE OTPADNIH DIMNIH GASOVA PRI SAGOREVANJU UGLJA KORIŠĆENJEM KOMPOZITA KREČNJAKA KAO APSORBENTA SUMPORA</b> DESULPHURISATION OF WASTE FLUE GASES IN COAL COMBUSTION USING LIME COMPOSITE AS SULFUR ABSORBENT .....	47

Milan Radivojević, Marko Tanasković, Zoran Stević

**ODREĐIVANJE TRANSLATORNE BRZINE TELA  
UPOTREBOM VIDEO I TERMOVIZIJSKE KAMERE**

DETERMINATION OF BODY TRANSLATOR SPEED USING  
VIDEO AND THERMOVISION CAMERAS .....55

Lazar Kojić, Vladimir Karanović, Bojan Janković, Jovan Trifunović

**PROJEKTOVANJE NISKONAPONSKIH ELEKTROENERGETSKIH  
RAZVODNIH ORMANA UPOTREBOM SOFTVERSKOG ALATA XL Pro<sup>3</sup> 6300**

DESIGNING LOW VOLTAGE POWER DISTRIBUTION CABINETS USING  
THE XL Pro<sup>3</sup> 6300 SOFTWARE TOOL .....63

Slobodan Bjelić, Nikola Milenković, Irena Milojević

**ZAMENA KLASIČNIH SIJALICA I SVETILJKI U  
OSVETLJENJU RADI POZITIVNIH EFEKATA NA ZDRAVLJE**

REPLACEMENT OF CLASSIC LAMPS AND LAMPS IN  
LIGHTING FOR POSITIVE HEALTH EFFECTS .....79

