

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR



Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 1 Volumen 40 2015

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 meta-lurgije, tehnologije, nanotehnologije, hemije, pripreme mineralnih sirovina, zaštite životne sredine, energetske efikasnosti, i primenjene informatike i povezanih srodnih oblasti.

Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milenko Ljubojev, *naučni savetnik,*
redovni član IAS

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-110

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Dr Biserka Trumić, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-272

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: 100 primeraka

Internet adresa

www.irmbor.co.rs

Izdavanje časopisa finansijski podržavaju

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

ISSN 0351-0212

Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.

Nacionalni časopis kategorije M52

Izdavač

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

Sva prava zadržana.

Uredivački 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 Milica Gvozdenović, *docent*

Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Doc. dr Mile Dimitrijević, *docent*

Tehnički fakultet Bor

Dr Silvana Dimitrijević, *naučni saradnik*

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Prof. dr Dragana Živković, *red. prof.*

Tehnički fakultet Bor

Dr Lidija Mančić, *viši naučni saradnik*

Institut tehničkih nauka SANU

Prof. dr Desimir Marković, *red. prof.*

Tehnički fakultet Bor

Dr Aleksandra Milosavljević, *naučni saradnik*

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Prof. dr Duško Minić, *red. prof.*

Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica

Dr Milanče Mitovski

RTB - Bor Grupa

Dr Miroslav Sokić, *viši naučni saradnik*

*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, *viši naučni saradnik*

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
Phone: +38130/454-110

Co-Editor

Ph.D. Biserka Trumic, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-272

Editor

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

English Translation

Nevenka Vukašinović

Technical Editor

Suzana Cvetković

Preprinting

Vesna Simić

Printed in

Mining and Metallurgy Institute Bor

Circulation: 100 copies

Web site

www.irmbor.co.rs

COPPER is financially supported by

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

ISSN 0351-0212

Journal indexing in SCIndex and ISI.

National Scientific Journal categorization M52

Published by

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

All rights reserved.

Editorial Board

Ph.D. Mile Bugarin, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Milan Antonijević
Technical Faculty Bor
Prof.Ph.D. Tatjana Volkov Husović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Milica Gvozdenović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Mile Dimitrijević
Technical Faculty Bor
Ph.D. Silvana Dimitrijević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Dragana Živković
Technical Faculty Bor
Ph.D. Lidija Mančić, *Senior Research Associate*
Institute of Technical Science of SASA
Prof.Ph.D. Desimir Marković
Technical Faculty Bor
Ph.D. Aleksandra Milosavljević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Duško Minić
Faculty of Technical Sciences Kosovska Mitrovica
Ph.D. Milanče Mitovski
RTB – Bor Group
Ph.D. Miroslav Sokić, *Senior Research Associate*
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, *Senior Research Associate*
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: 552.4:548.73(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Geologija

**POJAVA VEZUVIJANA I GRANATA U SKARNOVIMA POTOJ ČUKE
(ŽAGUBICA, ISTOČNA SRBIJA)**

**VESUVIANITE AND GARNET OCCURENCE IN SKARNS OF
THE POTOJ ČUKA (ŽAGUBICA, EAST SERBIA)**

Stefan Đordiević, Vesna Krstić, Jelena Petrović, Tamara Urošević,
Marija Milivojević, Ivan Svrkota, Zorica Petrović

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

Izvod

Primarne stene koje okružuje magmatska intruzija su podvrgnute kontaktnom metamorfizmu. Najupečatljiviji uobičajeni primeri kontaktnog metamorfizma se pojavljuju gde se krečnjačke ili nečiste karbonatne stene postepeno silifikuju u blizini granitoidnih intruzija iz kojih su izbačeni fluidi bogati silicijumom. Rezultujući metasomatski kalcijum-silikatni skarnovi su izgrađeni od aktinolita, diopsida, granata (andradit-grosular), vezuvijana (idokras) i drugih Ca-Al-Mg-Fe silikata. U ovom radu opisana je pojava vezuvijana i granata u skarnovima Potoj Čuke, opština Žagubica, istočna Srbija. Identifikacija minerala je vršena rendensko-difrakcionom analizom i upoređivanjem dobijenih difraktograma sa referentnim difraktogramima iz baze podataka. Identifikovani su vezuvijan i granat iz izomorfne serije grosular-andradit, koji su uobičajeni minerali za skarnove nastale kontaktnim metamorfizmom.

Ključne reči: skarn, vezuvijan, granat, rendgenska difrakcija, istočna Srbija

Abstract

The primary rocks surrounded by magmatic intrusion are subjected to contact metamorphism. The most striking common examples occur where calcareous or impure carbonate rocks are increasingly silicated nearer granitoid intrusions from which silica-rich fluids are expelled. The resulting metasomatic calc-silicate skarns are made of actinolite, diopside, andradite-grossular garnet, vesuvianite (idocrase) and other Ca-Al-Mg-Fe silicates. In this paper, vesuvianite and garnet occurrence in the skarns of the Potoj Čuka, municipality Žagubica, east Serbia was described. Identification of minerals was carried out by X-ray diffraction analysis and matching acquired experimental patterns with reference patterns from database. Vesuvianite and grossular-andradite garnet were identified, which are common minerals in skarns formed by contact metamorphism.

Keywords: skarn, vesuvianite, garnet, X-ray diffraction, east Serbia

UVOD

U dinamičnoj planeti Zemlji, promene geoloških sistema koji proizilaze iz prenosa i transformacije energije i iz pomeranja stena, magme i fluida konstantno se odigravaju, a najviše na rubovima litosferskih ploča. Stanja termodinamičke ravnoteže se menjaju, izazivajući stenske sisteme da pronalaze nova, niža energetska i stabilnija stanja usklađujući njihovu teksturu i sastav. Ovi ravnotežni procesi koji se dešavaju u čvrstom stanju na povišenim temperaturama nazivaju se metamorfizam. Ravnotežni procesi i kinetički faktori koji kontrolišu stepen metamorfizma veoma su raznoliki, i zavise od teksture i sastava matične stene, temperature i pritiska nastajućeg stenskog sistema, sastava fluida unutar njega i preovlađujućeg oblika mehaničkog pritiska. Promene geoloških uslova u metamorfnim sistemima su u rasponu od onih gde je zakopani sediment cementiran i okamenjen u sedimentacionom procesu poznatom kao dijagenaza, na relativno niskim temperaturama i pritiscima, do onih gde se stena jednim delom zatapa. Jednostavno rečeno, tokom metamorfizma, stene su dovoljno tople da se rekristališu, ali ne dovoljno tople da se istope.

Stene koje okružuje magmatska intruzija su podvrgnute kontaktnom metamorfizmu. Intruzije oslobađaju toplotu koja se provodi i prenosi putem perkolirajućih fluida na matičnu stenu, stvarajući temperaturni gradijent u kome se temperatura smanjuje sa povećanjem udaljenosti od magmatskog izvora toplote. Proučavanje izotopa kiseonika je otkrilo da se hidrotermalni fluidi mogu prenositi na nekoliko kilometara od intruzije. Mnogi faktori utiču na stepen i konfiguraciju toplotnog gradijenta u kontaktnom metamorfnom oreolu i koliko će temperature biti povišene. Za primarnu stenu (protolit), važni faktori uključuju sastav stene, propustljivost za nadolazeće fluide, početna temperatura i dubina ispod površine zemlje. Termalni metamorfizam je najviše izražen u plitkim primarnim stenama zemljine kore zbog velikog termičkog kontrasta sa intruzivnim magmama. Dublje i toplije primarne stene mogu imati šire oreole, ali termalni efekti mogu biti manje uočljivi zbog tekućeg metamorfnog procesa i uravnotežavanja. Značajni faktori za intruziju uključuju njenu zapreminu, oblik, temperaturu, sastav, sadržaj isparljivih materija, bilo da se magma hladi provođenjem toplote ili mešanjem. Kontaktni oreoli variraju u veličini od jedva uočljivih, širine od nekoliko centimetara uz uzane dajkove koji se hlade za manje od godinu dana, do oreola merljivih kilometrima oko velikih plutonita, kojima može trebati desetina hiljada godina da se ohlade.

Tekstura oreola oko pasivno smeštene intruzije, obično u plitkoj zemljinoj kori, je često izotropna i granoblastična, zbog toga što je matična stena jednostavno „skuvana“ pod hidrostatičkim uslovima. Prema tome, metamorfizam je u suštini termički, i deformacija je toliko ograničena da je preferirana orijentacija

zrna minerala mala, ili uopšte ne postoji. Međutim, oko snažno prodirućih magmi, obično u dubljoj zemljinoj kori, deformacije nastale provođenjem mogu napraviti anizotropne teksture koje se na površini ne mogu razlikovati od tektonita nastalih regionalnim metamorfizmom.

U oreolima koji su u suštini zatvorenog tipa, osim gubitka vode tokom progresivnih mineralnih reakcija, malo pomena u hemijskom sastavu stena se može zapaziti. Metamorfizam je praktično izohemijski i termički.

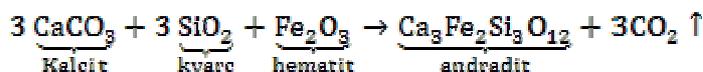
Međutim, u značajnije otvorenim sistemima, metasomatskim oreolima, glavne promene se odvijaju u primarnoj steni. U zavisnosti od prirode nadolazećih fluida i primarne stene, uspostaviće se gradijent sastava kao dodatak termičkom gradijentu. Gradijenti sastava su najuočljiviji gde postoji oštar kontrast između sastava nadolazećeg fluida i primarne stene. Najupečatljiviji uobičajeni primeri se pojavljuju gde se krečnjačke ili nečiste karbonatne stene (krečnjaci i dolomiti sa promenljivim sadržajem izmešanog kvarca i gline) postepeno silifikuju u blizini granitoidnih intruzija iz kojih su izbačeni fluidi bogati silicijumom. Rezultujući metasomatski kalcijum-silikatni skarnovi su izgrađeni od aktinolita, diopsida, granata (andradit-grosular), vezuvijana (idokras) i drugih Ca-Al-Mg-Fe silikata.

Skarn je kalcijum-silikatna stena nastala metasomatskom zamenom pretežno karbonatne stene (krečnjaci i dolomiti) sa Ca-Mg-Fe-Al silikatima. Zamena je izvršena pomoću prodirućih hidrotermalnih fluida, obično izvedenih od obližnje magmatske intruzije, i u manjoj meri putem interdifuzije komponenti na granicama između slojeva silikatne i karbonatne stene u kontaktu [1].

Vezuvijan obično nastaje kao rezultat kontaktnog metamorfizma nečistih krečnjaka. Udružen je sa ostalim kontaktnim mineralima, kao što su granati tipa grosular i andradit, zatim volastonit i diopsid. Prvobitno je otkriven u drevnim izlivima Vezuva i u dolomitskim blokovima Monte Somma. Značajna nalazišta su u Švajcarskoj (Zermatt), Italiji (Vezuv, Monte Somma, Ala u provinciji Pijemont, Monzoni u provinciji Trento), Rusiji (Akmatovsk na planini Ural, reka Vilui u Sibiru), u Meksiku (Morelos), Sjedinjenim Američkim državama, u Kanadi itd. Ime je dobio po planini Vezuv [2].

Granat je uobičajen i široko rasprostranjen mineral, obilno se pojavljuje u nekim metamorfnim stenama, i kao akcesorni mineral u nekim magmatskim stenama. Najčešće se pojavljuje u liskunskim škriljcima, hornblenda škriljcima i gnajsevima. Često se koristi kao indeksni mineral pri ocrtavanju izograda u metamorfnim stenama. Pronađen je u pegmatitskim dajkovima i ređe u granitoidnim stenama. Pirop se pojavljuje u ultrabazičnim stenama kao što su peridotiti i kimberliti, kao i u serpentinitima koji su od njih nastali. Granati koji koegzistiraju u eklogitima zajedno sa piroksenima i kianitom, variraju u sastavu od piropa do almandina. Almandin je uobičajen granat u metamorfnim stenama

nastalim regionalnim metamorfizmom glinovitih sedimenata. Takođe je veoma rasprostranjen detritični granat u sedimentnim stenama. Spesartin se pojavljuje u ležištima skarnova i u sistemima bogatih manganom, koji sadrže rodonit, okside mangana, itd. Grosular se nalazi uglavnom kao proizvod kontaktnog ili regionalnog metamorfizma nečistih krečnjaka. Andradit se pojavljuje u geološkim sredinama sličnim grosularu. Može biti rezultat metamorfizma nečistog krečnjaka, prema reakciji:



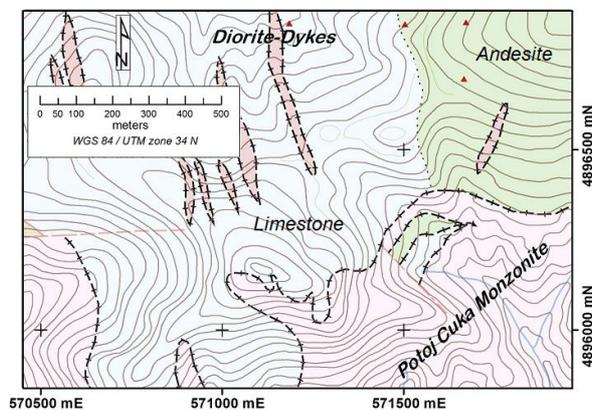
Melanit, crna varijanta andradita, pojavljuje se u bazičnim magmatskim stenama. Uvarovit je najređi iz ove grupe granata, i nađen je u serpentinima udruženim sa hromitom. Najpoznatije nalazište je Outokumpu u Finskoj.

Pirop kvaliteta dragog kamena pronađen je sa prozirnim zrnima olivina (peridotit) u površinskim peskovima pored Fort Defiance-a, u blizini Nju Meksiko-Arizona linije. Nalazište pored Meronitz-a, Bohemija, Češka, je poznato po draguljima piropa. Almandin kvaliteta dragog kamena je pronađen u severnoj Indiji, Šri Lanki i Brazilu. Lepi kristali, mada većim delom isuviše neprozirni za sečenje, su pronađeni u liskunskim škriljcima na reci Stikine, Aljaska. Grosular se malo koristi u juvelirstvu, mada su hesonit i cimetni kamen (varijeteti grosulara), dobre veličine i boje pronađeni na Šri Lanki [2]. U tabeli 1 su prikazani nazivi nekih uobičajenih granata sa hemijskim formulama [3].

Tabela 1. Nazivi i hemijske formule nekih granata [3]

Naziv granata	Hemijska formula
Pirop	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Grosular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Spesartin	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Almandin	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Uvarovit	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Potoj Čuka se nalazi u opštini Žgubica, istočna Srbija, najviši vrh je na nadmorskoj visini od 920 m, severna geografska širina: 44,215320, istočna geografska dužina: 21,890157. Na jugozapadnoj padini nalazi se kamenolom u kome se eksploatiše krečnjak. Potoj Čuku preseca regionalni put Bor-Žagubica. Na slici 1 prikazana je geološka karta terena Potoj Čuke [4]. Smenjuju se krečnjaci, monsoniti i vulkaniti. Na granici između krečnjaka i monsonita, na nekim mestima je moguće uočiti kontaktni metamorfni oreol sa pojavom kristala vezuvijana i grosulara u skarnovima.



Sl. 1. Geološka karta terena Potoj Čuke [4]

Vezuvijani Potoj Čuke su proučavani od strane Tasić R. 1958. Godine [5]. Poznato je da se vezuvijani pojavljuju i u drugim delovima istočne Srbije. Na terenu Susule koji se nalazi na jugozapadnim padinama planine Crni Vrh, na putu od Borskog Jezera prema Dubašnici takođe se javljaju skarnovi sa vezuvijanom, granatom, volastonitom, epidotom, kvarcom i kalcitom [6]. Cilj ovog rada je da ukaže na pojavu vezuvijana i granata na području istočne Srbije.

MATERIJAL I METODE ISPITIVANJA

Uzorkovanje je vršeno u leto 2014. godine, otkopavanjem sa površine pomoću ručnog alata. Uzorci vezuvijana i granata su najpre zdrobljeni u metalnom avanu, a zatim sprášeni u ahatnom avanu. Sprášeni uzorci su postavljeni u nosač uzorka za snimanje na difraktometru, tako da površina praha bude u ravni sa površinom držača. Na slikama 2 i 3 su prikazani uzorci vezuvijana i granata iz skarnova Potoj Čuke.



Sl. 2. Vezuvijani iz skarnova Potoj Čuke



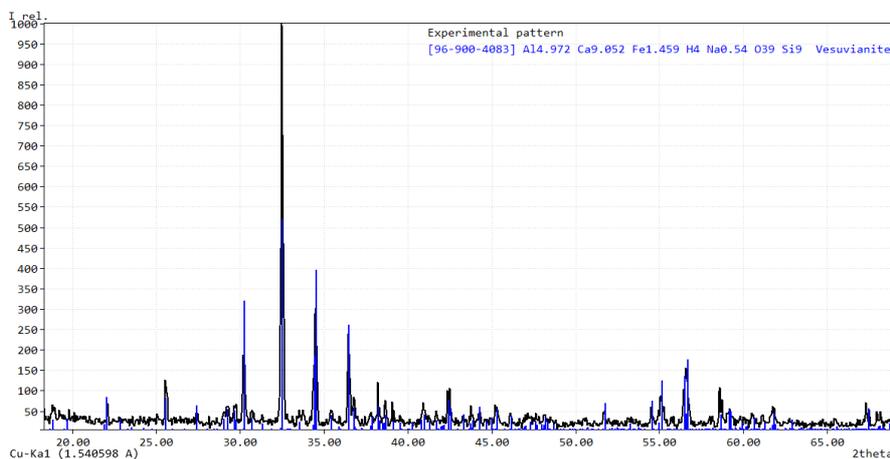
Sl. 3. Granati iz skarnova Potoj Čuke

Rendgensko-difrakciona analiza je vršena na difraktometru GNR Expolrer, sa scintilacionim brojačem kao detektorom, geometrijom goniometra θ - θ i bez sekundarnog monohromatora. Izvor rendgenskog zračenja je rendgenska cev sa bakarnom anaodom koja emituje karakteristično $\text{CuK}\alpha$ zračenje talasne dužine 1,540598 Å. Snimanje je vršeno pri naponu rendgenske cevi od 40 kV i jačini struje od 30 mA. Opseg uglova je bio od 4,0 do 70,0 2θ sa korakom od 0,05 2θ i integracionim vremenom 1 s.

REZULTATI I DISKUSIJA

Identifikacija minerala je vršena upoređivanjem snimljenih difraktograma sa difraktogramima iz standardne baze podataka [7,8] pomoću softvera za obradu podataka „Mach!“. Pomoću ovog softvera, na osnovu visine dobijenih pikova, moguće je izvršiti semikvantitativno određivanje sadržaja pojedinih minerala u uzorku.

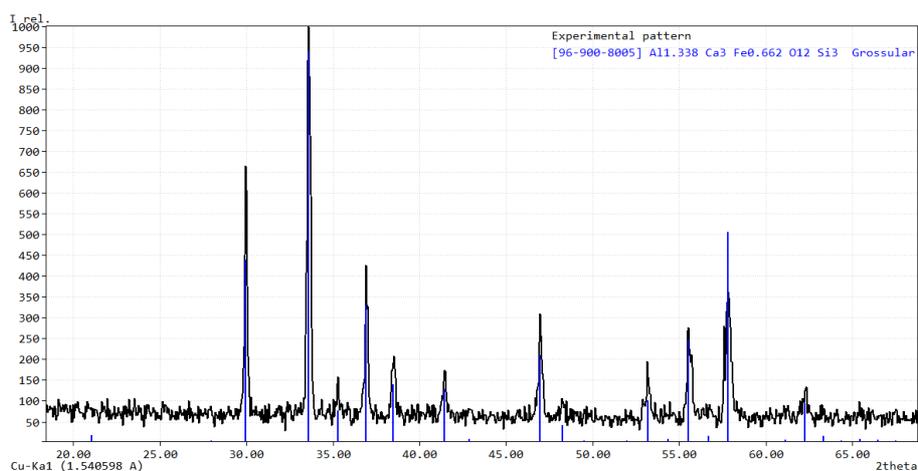
Na slici 4 prikazan je difraktogram dobijen rendgensko-difrakcionom analizom uzorka vezuvijana sa Potoj Čuke. Svi difrakcioni maksimumi koji se pojavljuju na difraktogramu ovog uzorka, po položaju i intezitetu odgovaraju vezuvijanu iz baze podataka sa oznakom 96-900-4083, empirijske formule $\text{Al}_{4,972}\text{Ca}_{9,052}\text{Fe}_{1,459}\text{H}_4\text{Na}_{0,54}\text{O}_{39}\text{Si}_9$, sa verovatnoćom od 82,26 % [7]. Na difraktogramu nisu uočeni pikovi koji odgovaraju drugim mineralima.



Sl. 4. Difraktogram dobijen rendgensko-difrakcionom analizom uzorka vezuvijana

Na slici 5 prikazan je difraktogram dobijen rendgensko-difrakcionom analizom uzorka granata sa Potoj Čuke. Svi difrakcioni maksimumi koji se pojavljuju na difraktogramu ovog uzorka, po položaju i intezitetu odgovaraju granatu iz baze podataka sa oznakom 96-900-8005, empirijske formule $\text{Al}_{1.338}\text{Ca}_3\text{Fe}_{0.662}\text{O}_{12}\text{Si}_3$, sa verovatnoćom od 92,99 % [8]. Na difraktogramu nisu uočeni pikovi koji odgovaraju drugim mineralima.

Granat iz baze podataka koji po dobijenom difraktogramu najviše odgovara granatu sa Potoj Čuke je grosular. Prema nomenklaturi minerala iz grupe granata [3], hemijska formula grosulara je $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Vidi se da u hemijskoj formuli granata iz baze podataka postoji izvestan udeo gvožđa, koje se izomorfno zamenjuje sa aluminijumom. Prema ovome, granat sa Potoj Čuke bi mogao biti iz izomorfne serije grosular-andradit, s obzirom da je hemijska formula andradita $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Granati prisutni u skarnovima, nastali kontaktnim metamorfizmom, po pravilu pripadaju izomorfnoj seriji grosular-andradit [1,2]. Ova činjenica još jednom potvrđuje da su granati u skarnovima Potoj Čuke nastali procesom kontaktnog metamorfizma.



Sl. 5. Difraktogram dobijen rendgensko-difrakcionom analizom uzorka granata

ZAKLJUČAK

Na terenu Potoj Čuke smenjuju se krečnjaci, monsoniti i vulkaniti. Na granici između krečnjaka i monsonita, na nekim mestima je moguće uočiti kontaktni metamorfni oreol sa pojavom kristala vezuvijana i grosulara u skarnovima. I u drugim delovima istočne Srbije, na terenu Susule koji se nalazi na jugozapadnim padinama planine Crni Vrh, na putu od Borskog Jezera prema

Dubašnici takođe se javljaju skarnovi sa vezuvijanom, granatom, volastonitom, epidotom, kvarcom i kalcitom. U ovom radu je metodom rendgenske difrakcije na prahu potvrđeno prisustvo vezuvijana i granata u skarnovima Potoj Čuke. Granat sa Potoj Čuke pripada izomorfnoj seriji grosular-andradit, što je karakteristična pojava za skarnove nastale kontaktnim metamorfizmom.

LITERATURA

- [1] M. G. Best, *Igneous and metamorphic petrology* – 2nd Edition, Blackwell Science Ltd, 2003, str. 465.
- [2] C. Klein, *Manual of Mineral Science*, 22nd Edition, J. Wiley, 2002, str. 509-510.
- [3] E. S. Grew, A. J. Locock, S. J. Mills, I. O. Galuskina, E. V. Galuskin, U. Hålenius, *Nomenclature of the Garnet Supergroup*, *American Mineralogist*, 98 (2013) 785–811.
- [4] http://www.avalaresources.com/i/maps/Korkan_Bigar/Bigar%20Hill-Bigar%20Geology-resized.jpg (vreme pristupa: 21. februar 2015.)
- [5] R. Talić, *Vezuvijan u skarnu Potaj Čuke – Istočna Srbija*, Zbornik radova Geološkog i rudarskog fakulteta, sv. 5, Beograd (1958), str. 45-53.
- [6] M. Cocić, S. Erić, S. Cocić, *Mineraloške karakteristike vezuvijana Susule, Bakar*, 27 (1) (2002), 23-30.
- [7] J. C. Rucklidge, V. Kocman, S. H. Whitlow, E. J. Gabe, *The crystal Structures of Three Canadian Vesuvianites Sample*, *The Canadian Mineralogist*, 13 (1975) 15-21.
- [8] J. A. L. C. Resende, N. G. Fernandes, *X-ray Powder Refinement of a Natural Garnet from Diamantina, Minas Gerais, Brazil Locality: Diamantina, Minas Gerais, Brazil*, *Acta Crystallographica, Section E*, 61 (2005) 265-267.

UDK: 669.215:671.12(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Materijali

**OBOJENE LEGURE ZLATA U INDUSTRIJI NAKITA: INTERMETALNA
JEDINJENJA**

**COLORED GOLD ALLOYS IN JEWELRY INDUSTRY:
INTERMETALLIC COMPOUNDS**

Lidija Gomidželović¹, Ana Kostov¹, Dragana Živković²,
e-mail: lgomidzelovic@yahoo.com

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

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, VJ 12, 12910 Bor

Izvod

Vekovima unazad, zlato ostaje najcenjeniji i najtraženiji od svih metala, očaravajući ljude svojom upečatljivom bojom i ostalim jedinstvenim osobinama. Zlato je svojevrsni kameleon među plemenitim metalima. Ono se može proizvesti u različitim bojama (crvena, žuta, zelena, bela) jednostavnim menjanjem količine i odnosa legirajućih elemenata. Nesvakidašnje boje kao ružičasta ili plava se povezuju sa intermetalnim jedinjenjima koja zlato gradi sa aluminijumom, indijumom i galijumom. Ova jedinjenja su krta i imaju nisku korozionu postojanost, što značajno ograničava njihovu primenu u proizvodnji nakita. Dalja istraživanja će bez sumnje rezultirati pojavom novih legura na bazi zlata u atraktivnim bojama, koje će istovremeno biti pogodnije za obradu.

Ključne reči: zlato, intermetalna jedinjenja, proizvodnja nakita

Abstract

For centuries, gold remains the most respected and most sought of all metals, enchanting people with its distinct color and other unique features. Gold is a kind of chameleon among the precious metals. It can be produced in different colors (red, yellow, green, white) by simply changing the amount of alloying elements. The unusual colors like pink or blue are associated with the intermetallic compounds that gold builds with aluminum, indium and gallium. These compounds are brittle and have low corrosion resistance, which significantly limits their use in the manufacturing of jewelry. Further research will undoubtedly result in the appearance of the new alloys of gold in attractive colors, which will also be more suitable for processing.

Keywords: gold, intermetallic compounds, jewelry manufacturing

UVOD

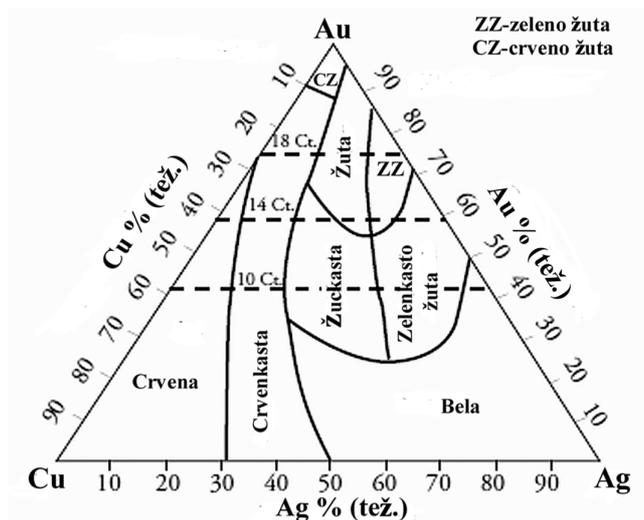
Od pamtiveka zlato je najcenjeniji i najtraženiji od svih plemenitih metala, korišćen za izradu novca i nakita mnogo pre početka pisane istorije. Iako je i danas primarna uloga zlata monetarna i u proizvodnji nakita, njegova kovnost, plastičnost, otpornost na koroziju i većinu drugih hemijskih reakcija, kao i električna provodljivost, doveli su do korišćenja ovog metala u elektronici, zubarstvu i medicini, komunikacijama, hemiji, pa čak i ishrani (kozumiranje listića zlata). Zlato je svojevrsni kameleon među plemenitim metalima. Ono se može proizvesti u različitim bojama jednostavnim menjanjem količine i odnosa legirajućih elemenata (obično bakra, srebra, zinka, nikla i paladijuma) [1]. Dobijene boje mogu varirati od crvene, preko više nijansi žute, do zelene i bele. Manje je poznato da se karatno zlato, koje se koristi u industriji nakita, može proizvesti i u nesvakidašnjim bojama kao što su ljubičasta, crna, braon i plava.

Prema boji zlato se može podeliti u tri grupe:

1. Ternarni Au-Ag-Cu sistem, kovne legure bele, žute, zelene i crvene boje
2. Intermetalna jedinjenja, plave i ljubičaste boje, obično krta, zbog čega se koriste kao dragulji, umeci ili prevlake
3. Oksidni površinski slojevi, na primer "crno zlato", osobine zavise od podloge i podložni su habanju.

Tabela 1. Tipičan sastav obojenih legura zlata koje se koriste u industriji nakita (tež %) [2]

Legura	Au	Cu	Al	Fe	In	Co
Crveno zlato	50	50	/	/	/	/
Plavo zlato	75	/	/	25	/	/
Plavo zlato	46	/	/	/	54	/
Roza zlato	80	/	20	/	/	/
Crno zlato	75	/	/	/	/	25



Sl. 1. Odnos između boje i sastava legure u trojnom Au-Ag-Cu sistemu [2]

Mnogi metali, uključujući zlato i platinu, mogu formirati intermetalna jedinjenja prilikom legiranja sa drugim metalima u određenom odnosu, pri čemu neka od ovih jedinjenja mogu biti atraktivnih boja. Intermetalna jedinjenja su analogna hemijskim jedinjenjima u kojima se različiti atomi kombinuju u fiksnom odnosu formirajući odgovarajuće jedinjenje.

Kod 18-karatnog zlata koje sadrži veću količinu bakra nego srebra, kao i kod niže karatnog zlata, prisutno je otvrdnjavanje koje je rezultat stvaranja intermetalnih jedinjenja AuCu i AuCu_3 . Jedinjenje AuCu sadrži 50% (at.) zlata i isto toliko bakra, dok AuCu_3 sadrži 75% (at.) bakra.

U nekim binarnim sistemima, intermetalna jedinjenja se javljaju pri tačno utvrdnom sastavu, dok u drugim sistemima njihovo postojanje može biti uočeno u uskom intervalu koncentracija komponenata. U prvom slučaju intermetalna jedinjenja poštuju zakon hemijskih valenci, dok su u drugom slučaju poznata kao elektronska jedinjenja [3].

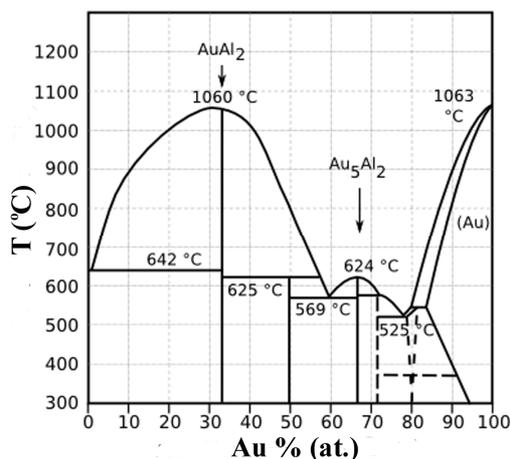
U principu intermetalna jedinjenja su termodinamički stabilna i obično krta, zbog čega ne mogu biti obrađena uobičajenim tehnikama, pa je samim tim njihova upotreba u proizvodnji nakita ograničena.

DISKUSIJA

1. Roza zlato

Intermetalno jedinjenje AuAl_2 , otkriveno 1892. godine od strane W. C. Roberts-Austen, je intenzivno roza ili ljubičaste boje, tako da je poznato kao "roza" ili "ametist" zlato. Ovo intermetalno jedinjenje sadrži 32.9 - 33.9 % (at.) Au ili u težinskim procentima - 79% zlata i 21% aluminijuma, što odgovara sadržaju zlata u 18-karatnom zlatu. Tačka topljenja intermetalnog jedinjenja je viša od tačke topljenja oba metala koji ulaze u njegov sastav, što ukazuje na dobru termodinamičku stabilnost. Godine 1934. je određeno da kristalna struktura AuAl_2 odgovara jednostavnoj kubnoj CaF_2 strukturi. Skorašnji nalazi [4] su otkrili da je aluminijumska podrešetka nepotpuno popunjena i da je stvarna struktura AuAl_2 bliža strukturi $\text{Al}_{11}\text{Au}_6$.

Na slici 2 je dat fazni dijagram binarnog sistema Au-Al.



Sl. 2. Fazni dijagram Au-Al sistema [5]

Ako se veza između zlata i aluminijuma (mikroelektronika) zagreva iznad 250°C, doći će do obrazovanja svih 5 intermetalnih jedinjenja (Au_4Al , Au_5Al_2 , Au_2Al , AuAl i AuAl_2). Eksperimentima je potvrđeno da se Au_2Al i Au_5Al_2 formiraju prvi, a AuAl_2 je krajnja, ravnotežna faza [6, 7]. Difuzija zlata i aluminijuma uzrokuje formiranje Kirkendalovih šupljina, što dovodi do poroznosti i na kraju pucanja spoja zlato-aluminijum [8]. Ova pojava je nazvana "ljubičasta kuga". Iako je intermetalno jedinjenje AuAl_2 krto, sa tačkom topljenja od 1060°C, ono je stabilno prilikom zagrevanja [9].

U slučaju da se legura pravi sa većom količinom aluminijuma, dobiće se dvofazna legura koja se sastoji od dendrita $AuAl_2$ u osnovi od čvrstog rastvora na bazi aluminijuma i roze boja će biti bleđa. Prema strani bogatoj zlatom, formira se druga intermetalna faza ($AuAl$) sive boje.

Komadi zlata roze boje mogu biti izrađeni topljenjem zlata i aluminijuma u vakuumu i naknadnim livenjem. Liveni komadi su kruti zbog čeka ne mogu biti obraženi na tradicionalan način (presovanje ili valjanje), ali kompanija iz Južnoafričke republike je proizvela komade nakita sa roza zlatom oblikovanim kao drago kamenje.

Roza zlato takođe može biti upotrebljeno u obliku prevlake na klasičnim legurama zlata, što se postiže pomoću $Au-Al$ prahova ili termo-prskanjem pri čemu se istopljene čestice legure vezuju za podlogu dajući joj roza boju.

Tehnike fizičke depozicije u gasnoj fazi (raspršivanje ili evaporacija zlata i aluminijuma) mogu se takođe koristiti za proizvodnju prevlaka od roze zlata [10].

Tehnike koje se koriste za proizvodnju zlata roze boje takođe obuhvataju sinter metalurgiju i termalnu difuziju, pri čemu nekoliko patenata vezanih za proizvodnju roze zlata putem navedenih tehnika drže japanski istraživači.

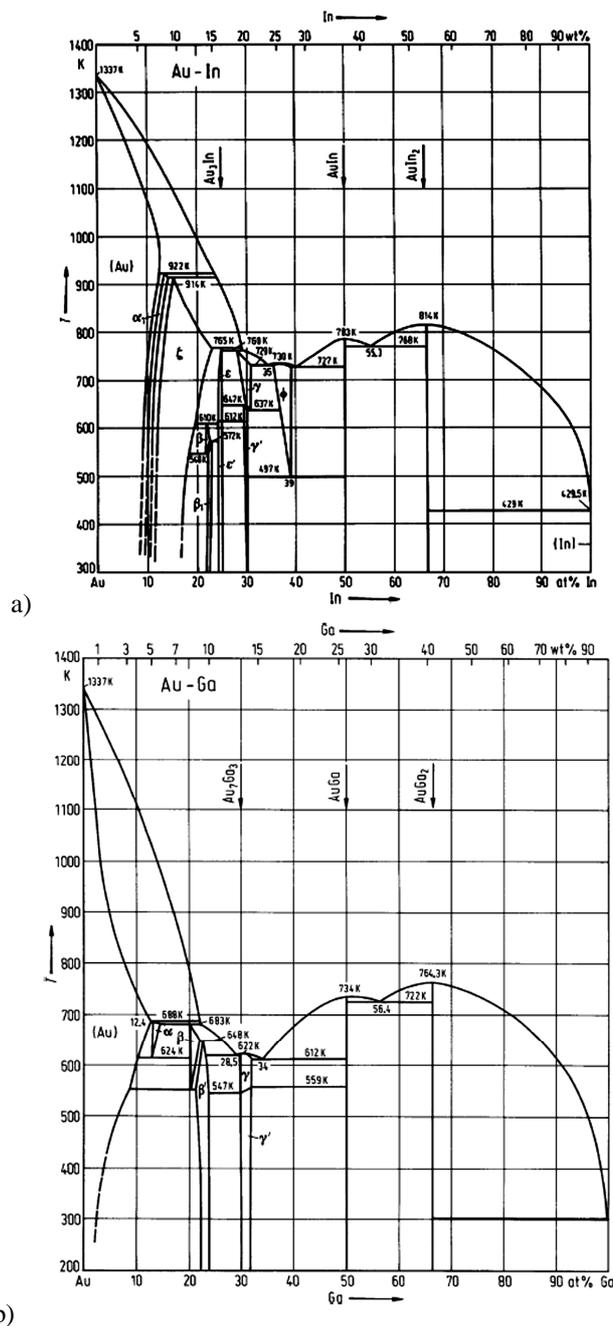
Osim krtosti, druga slaba tačka roze zlata je slaba koroziona otpornost, zbog čeka su Carvalho et al. [11] ispitivali ponašanje ove legure u rastvoru sumporne kiseline. Utvrđeno je da se mehanizam korozije zasniva na selektivnom rastvaranju aluminijuma što dovodi do formiranja pukotina na površini uzoraka.

Roza zlato ne može biti legirano sa komercijalnim legurama zlata primenom zavarivanja (laser/plamen) ili pomoću adaptiranih tehnika livenja, zato što minimalna temperatura topljenja sistema $Au-Al$ rezultira formiranjem niskotopivih faza [9].

2. Plavo zlato

Poput roza zlata, plavo zlato se prvenstveno proizvodi formiranjem intermetalnog jedinjenja, ali plava boja može biti dobijena i bojenjem površine različitim tehnikama (na pr. oksidacija u specijalnim uslovima [2]).

Dva intermetalna jedinjenja iz binarnih sistema $Au-In$ i $Au-Ga$ se koriste u industriji nakita u cilju dobijanja plavog zlata, pri čemu je intermetalno jedinjenje $AuIn_2$ koje sadrži 46% (tež.) zlata jasno plave boje, dok intermetalno jedinjenje $AuGa_2$ sa 58,5% (tež.) zlata ima plavičastu nijansu [1]. Na slici 3 dati su fazni dijagrami binarnih sistema $Au-In$ i $Au-Ga$.



Sl. 3. Fazni dijagram: a) Au-In sistema [12]; b) Au-Ga sistema [13]

Na komercijalnim legurama zlata su elektrodepozicijom nanošeni slojevi indijuma i zlata, a naknadnim žarenjem dobijen je plavi sloj AuIn_2 intermetalnog jedinjenja [9].

Jednostavna tehnika potapanja zlane legure u istopljeni metal (galijum ili indijum) je ispitivana. Galijum je stvorio tanak sloj metala na površini zlatnog lista, koji je stajanjem na sobnoj temperaturi, nakon nekoliko dana prelazio u AuGa_2 [9]. Ovi eksperimenti nisu sa uspehom ponovljeni za komade nakita, zbog slabog kvašenja zlata galijumom. Takođe, velika skolnost galijuma ka oksidaciji bi zahtevala obavljanje procesa nanošenja u vakuumu, čime bi ekonomska isplativost procesa znatno opala.

Carvalho et al. [14] su ispitivali uticaj znoja i sumporne kiseline na boju i sjaj plavog zlata.

Upotreba roza i plavog zlata u proizvodnji nakita je za sada ograničena na livene ili brušene komade, slične dragom kamenju. Zbog krтости intermetalnog jedinjenja, podloga na koju se delovi montiraju, mora da bude odgovarajuće čvrstine čime bi smanila mehaničko opterećenje delova izrađenih od roza/plavog zlata [9]. U slučaju formiranja dekorativnih prevlaka od roza ili plavog zlata, krтost ne predstavlja problem.

3. NOVE INTERMETALNE BOJE

Sva tri intermetalna jedinjenja koja se trenutno koriste u proizvodnji nakita kao zlato u plavoj ili roze boji su binarne legure zlata. Srebro dodato u AuAl_2 je dovelo do promene boje iz roza u žutu [15], dok je dodatak bakra u PtAl_2 intermetalno jedinjenje, njegovu žutu boju promenio u narandžasto-roza [16]. Iako ovi nalazi sugerišu da trojne ili multikomponentne intermetalne legure mogu razviti nove boje, još uvek nisu izvršena istraživanja u tom pravcu. Izuzetak je Platigem kolekcija razvijena od strane kompanije Mintek.

ZAKLJUČAK

Zlato je, zahvaljujući upečatljivoj boji i ostalim osobinama koje su ga izdavale u donosu na ostale metale, očaravalo ljude hiljadama godina. Kako se istraživanja u pravcu razvoja legura zlata u boji nastavljaju, posebna pažnja je posvećena obradivosti i podložnosti habanju novorazvijenih materijala. Trenutno, intermetalna jedinjenja u boji su veoma krta, a prevlake dobijene različitim tehnikama slabe i podložne habanju. Napredak u ovoj oblasti istraživanja rezultiraće pojavom specijalnih legura na bazi zlata u atraktivnim bojama, koje će istovremeno biti pogodnije za obradu.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni na finansijskoj podršci Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za projekte TR34005: „Razvoj naprednih materijala i tehnologija za multifunkcionalnu primenu zasnovanih na ekološkom znanju“ i ON172037: „Savremeni višekomponentni metalni sistemi i nanostrukturni materijali sa različitim funkcionalnim svojstvima“.

LITERATURA

- [1] <http://en.0755zb.com/article.asp?textid=154>
- [2] C. Cretu, E. van der Lingen, Gold Bull., 32 (1999) 115–126.
- [3] www.researchgate.net/profile/Christopher_Corti/publication/237550153_BLUE_BLACK_AND_PURPLE!_THE_SPECIAL_COLOURS_OF_GOLD/links/00b49533af304852b3000000.pdf
- [4] H. Büchler, K. J. Range, J. Less-Common Met., 160 (1990) 143-152.
- [5] http://tikalon.com/blog/blog.php?article=2012/tin_pest
- [6] T. Inagaki, E.T. Arakawa, T.A. Callcott, J. Appl. Phys., 52 (1981) 5597–5602
- [7] R. Pretorius, T.K. Marais, C.C. Theron, Materials Science Reports, 1993, 10, 1–83.
- [8] T. Raymond, Semicond. Int., 12 (1989) 152–159.
- [9] U. E. Klotz, Gold Bull., 43 (2010) 4–10.
- [10] S. Supansomboon, M. Maarooof, M. B. Cortie, Gold Bull., 41 (2008) 296–304.
- [11] O. Carvalho, D. Soares, A. Fonseca, F. S. Silva, Mater. Corros., 60 (2009) 450–454.
- [12] H. Okamoto, T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, Ohio, Metals Park, Am. Soc. Met., 1986, 127.
- [13] R. P. Elliott, F. A. Shunk, Bull. Alloy Phase Diagrams, 2 (1981) 356–358.
- [14] O. Carvalho, D. Soares, A. Fonseca, F.S. Silva, Mater. Corros., 60 (2009) 355–359.
- [15] J. Fischer-Buhner, A. Basso, M. Poliero, Gold Bull., 43 (2010) 11–20.
- [16] R. W. Cahn, Nature, 396 (1998) 523–524.

UDK: 669.23:546.31(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Materijali

**LEGURE PLATINE SA METALIMA I_B GRUPE
PERIODNOG SISTEMA ELEMENATA**

**PLATINUM ALLOYS WITH METALS FROM I_B GROUP OF
THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS**

Biserka Trumić¹, Lidija Gomidželović¹, Aleksandra Ivanović¹,
Silvana Dimitrijević¹, Saša Marjanović², Vesna Krstić¹, Draško Stanković¹

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

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

Izvod

Platina gradi legure sa elementima od I do VIII grupe periodnog sistema elemenata, pri čemu je najpotpunije izučeno fizičko-mehaničko dejstvo platine sa metalima od VI do VIII grupe. U ovom radu su predstavljena istraživanja legura platine sa metalima I_b grupe periodnog sistema elemenata, bakrom, srebrom i zlatom. Ispitivan je uticaj bakra (do 20% at.) na tvrdoću i specifični električni otpor platine. Izučavana su mehanička svojstva legura platine sa 2,5 i 8,5% Cu, u deformisanom i odžarenom stanju. Dalje, proučavan je uticaj srebra koncentracije do 20% (at.) na tvrdoću i specifični električni otpor platine. Zbog velike primene za izradu laboratorijskog posuđa, kontaktnih materijala i metalnih prevlaka ispitivane su legure sastava PtAg20 i PtAu5.

Ključne reči: platina, legure platine, bakar, srebro, zlato.

Abstract

Platinum forms alloys with elements from the I to VIII group of the periodic table of elements, whereby the most complete study has been made on physical-mechanical effect of platinum with metals from the VI to VIII group. This paper presents researches of platinum alloys with metals from the group I_b of the periodic table of elements, copper, silver and gold. The influence of copper was investigated (up to 20% at.) on the hardness and specific electrical resistance of platinum. The mechanical properties of platinum alloys with 2.5 and 8.5% Cu, in deformed and annealed state, were studied. Further on, it was studied the effect of the silver with concentration up to 20% (at.) on hardness and specific electrical resistance of platinum. Due to large application in the production of laboratory dishes, contact materials and metallic coatings, PtAg20 and PtAu5 alloys were investigated.

Keywords: platinum, platinum alloys, copper, silver, gold.

UVOD

Platina pripada osmoj grupi i šestoj periodi periodnog sistema elemenata i nosilac je osobina karakterističnih za tu grupu [1-4].

Za razliku od ostalih metala te grupe (osim paladijuma) platina ima relativno nisku temperaturu topljenja i odličnu obradivost, tj. sposobnost plastične prerade. To je omogućilo dobijanje platine u kompaktnom stanju i relativno davni početak izrade dijagrama stanja platine sa drugim elementima.

Platina gradi legure sa elementima od I do VIII grupe, ali je najpotpunije izučeno fizičko-hemijsko dejstvo platine sa metalima od VI do VIII grupe. Dijagram stanja platine sa osmijumom još nije konstruisan, a dijagram stanja platine sa rutenijom i paladijumom nisu potpuno izučeni.

Znatno manje je ispitano i proučeno uzajamno dejstvo platine sa alkalnim, zemnoalkalnim, kao i sa retkim metalima. Istina, u poslednje vreme dosta se radilo na ispitivanju sistema platina - retki metali, pri čemu je ukazano na obrazovanju u tim sistemima velikog broja hemijskih jedinjenja [5-8].

Široke oblasti tvrdih rastvora platina obrazuje sa volframom, molibdenom, renijumom, tantalom, cirkonijumom, vanadijumom kao i sa aluminijumom, indijumom i galijumom [9-14]. Rastvorljivost pomenutih metala u platini kreće se od 5 do 50% (at.). Takođe, sama platina se rastvara u ovim metalima, dok u znatno manjim količinama u ostalim metalima.

Dijagrami stanja platine sa elementima Ia grupe periodnog sistema još nisu dovoljno ispitani i proučeni.

Sledeća jedinjenja su otkrivena u sistemu platina – litijum: LiPt_7 – kubne strukture, LiPt_2 – strukture tipa MgCu_2 , LiPt – kristalne strukture tipa CsCl i Li_2Pt – heksagonalne strukture.

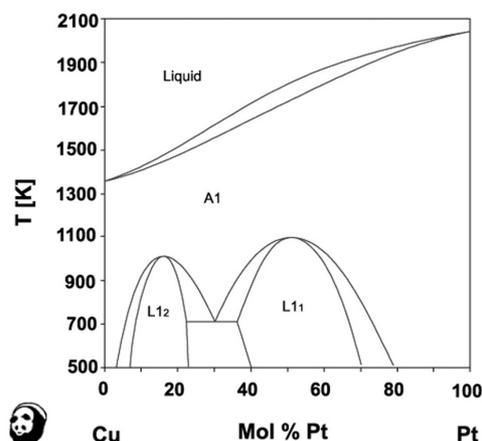
U sistemu platina – natrijum sintetizovano je jedinjenje NaPt_2 kristalne strukture tipa MgCu_2 .

Sistemi platine sa elementima Ib grupe periodnog sistema su sasvim dovoljno proučeni i konstruisani.

DISKUSIJA

1. Platina – bakar (Pt-Cu)

Legure sistema Pt-Cu u celom koncentracionom području kristališu sa obrazovanjem neprekidnog niza čvrstih rastvora. Fazni dijagram stanja sistema Pt-Cu prikazan je na slici 1.



Sl. 1. Dijagram stanja Pt-Cu [15]

Sa smanjenjem temperature u sustemu se obrazuje niz jedinjenja, a prema izvršenim ispitivanjima, može se govoriti i o postojanju sledećih faza: PtCu, PtCu₃, PtCu₄, PtCu₇. Mehanizam ojačavanja obrazovanim fazama ispitivan je metodama elektrootpornosti, elektronske mikroskopije i rentgenostrukturne analize.

Ispitivan je uticaj bakra (do 20% at.) na tvrdoću i specifični električni otpor platine. Obe karakteristike (pogotovu elektrootpornost) značajno rastu sa porastom sadržaja bakra. Tako, legura sa 5% (at.) Cu ima četiri puta veću elektrootpornost u poređenju sa čistom platinom.

Izučavana su svojstva legura platine sa 2,5% i 8,5% Cu, kako u deformisanom tako u odžarenom stanju. Dobijeni rezultati dati su u tabeli I.

Tabela I. Svojstva platine tehničke čistoće i nekih njenih legura s bakrom

Sastav legure, %	R _m , MPa	A, % ^{*1}	ρx10 ⁻⁶ , Ωm ^{*2}
Pt, tehničke čistoće	400-980/160 ^{*3}	25-30	0,106-0,11
PtCu2,5	600-650/360 ^{*3}	12-13	0,3
PtCu8,5	1050-1100/580-600 ^{*3}	17-23	0,48-0,52

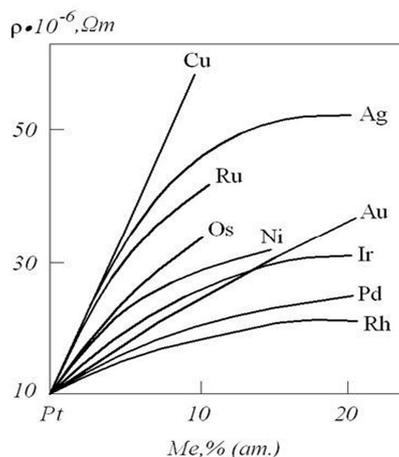
^{*1, *2} – u odžarenom stanju,

^{*3} – u brojiocu – deformisano stanje; u imeniocu – u odžarenom stanju

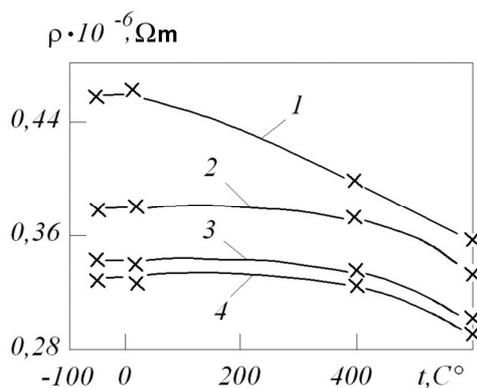
Pri plastičnoj preradi izvlačenjem legura ovog sistema deformacija ne sme biti veća od 85% bez međufaznog žarenja, u zaštitnoj atmosferi. Pri zagrevanju ovih legura na vazduhu dolazi do velike oksidacije.

2. Platina – srebro (Pt-Ag)

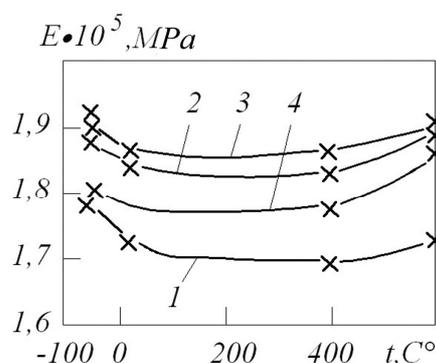
Sistem Pt-Ag predstavlja prost dijagram stanja peritektičnog tipa. Uticaj srebra koncentracije do 20% (at.) na tvrdoću i specifični električni otpor platine prikazani su na slici 2 i 3. Zavisnost modula elastičnosti, E , žice sastava PtAg20% od temperature izvlačenja prikazana je na slici 4.



Sl. 2. Zavisnost tvrdoće, HV, platine tehničke čistoće od sadržaja Ag, na sobnoj temperaturi [16]



Sl. 3. Zavisnost specifičnog električnog otpora, ρ , žice sastava PtAg20 od temperature izvlačenja: 1 - pri $\epsilon = 95\%$; 2 - pri $\epsilon = 95\%$ i žarenju na 500°C ; 3 - pri $\epsilon = 95\%$ i žarenju na 600°C ; 4 - pri $\epsilon = 95\%$ i žarenju na 700°C



Sl. 4. Zavisnost modula elastičnosti E žice sastava PtAg20 od temperature izvlačenja: 1 - pri $\varepsilon = 95\%$; 2 - pri $\varepsilon = 95\%$ i $T = 500^\circ\text{C}$; 3 - pri $\varepsilon = 95\%$ i $T = 600^\circ\text{C}$; 4 - pri $\varepsilon = 95\%$ i $T = 700^\circ\text{C}$

Uticaj srebra na porast tvrdoće platine jako je izražen do sadržaja 13 - 14% Ag. Daljim dodavanjem srebra, tvrdoća platine ostaje nepromenjena, kako je predstavljeno na slici 2.

Specifični električni otpor platine je linearna funkcija dodatka srebra do 5%. Daljim dodavanjem sadržaja srebra porast specifičnog otpora platine je veoma blag.

Jedna od najbolje proučenih legura sistema Pt-Ag jeste legura sastava PtAg20, zbog svoje velike primene za izradu laboratorijskog posuđa. Vršena su ispitivanja na izvlačenoj žici prečnika 0,07-0,1 mm sa stepenom deformacije 97 - 98,5% i dobijene sledeće vrednosti za $\sigma_m = 2.000 \text{ MPa}$, $HV = 550$, $E = 175.000 \text{ MPa}$, $\alpha = 2,5 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$, $\rho = 0,3 \times 10^{-6} \Omega$.

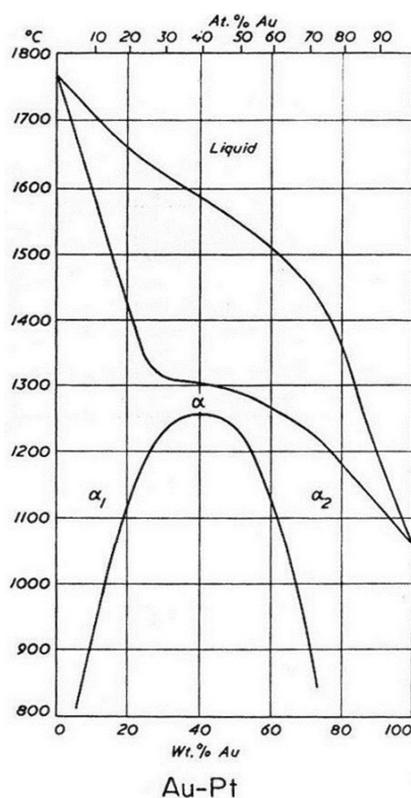
3. Platina – zlato (Pt-Au)

Dijagram stanja sistema Pt-Au, po jednom mišljenju predstavlja prost peritektički sistem, a po drugom- neprekidan niz čvrstih rastvora sa velikom temperaturnom zavisnošću rastvorljivosti jedne komponente u drugu. Rastvorljivost zlata u platini na 100°C iznosi 5% (at.) a na 1.000°C 18% (at.). Rastvorljivost platine u zlatu na 100°C iznosi 25% (at.), a na 1.000°C 33% (at.). Slično kao kod sistema Au-Ni postoji široka oblast nemešanja u čvrstom stanju. Najviša temperatura prelaska između jednofaznog i dvofaznog područja je 1.252°C pri koncentraciji od 60% Pt. U sistemu dolazi do obrazovanja jedinjenja PtAu_3 , PtAu i Pt_3Au .

Dodatak zlata znatno utiče na povećanje tvrdoće i specifičnog električnog otpora platine. Obe karakteristike linearno rastu sa povećanjem koncentracije

zlata, s tim što specifični električni otpor u celom koncentracionom području, a tvrdoća linearno raste do 6% (at.) Au, a do 20% se neznatno menja [2-5].

Ovakav preobažaj u čvrstom stanju prouzrokuje zavisnost fizičko-mehaničkih osobina od režima termičke obrade. Dodatak rodijuma od 0,5% širi dvofaznu oblast sistema Pt-Au, ali snižava i temperaturu prelaska jednofaznog u dvofazno područje. Uz to, znatno se povećava tvrdoća, čvrstoća i plastičnost legura.



Sl. 5. Fazni dijagram stanja sistema Pt-Au [17]

Legure sistema Pt-Au primenjuju se za pri izradi laboratorijskog posuđa, kontaktnih materijala i metalnih prevlaka.

Ispitivana su svojstva legure PtAu5 pri kratkovremenom i trajnom istezanju u vremenskom intervalu od 20 do 1.250°C. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. *Kratkovremena i trajna čvrstoća legure PtAu5*

Temperatura ispitivanja, °C	R _m , MPa	R ₁₀₀ , MPa	R ₁₀₀ / R _m
20	353	320	0,90
300	309	-	-
500	300	128	0,43
700	209	57	0,27
900	117	22	0,19
1.100	47,1	6,4	0,14
1.250	29	3,8	0,13

ZAKLJUČAK

Sistemi platine sa elementima Ib grupe periodnog sistema su sasvim dovoljno proučeni i konstruisani.

Legura Pt sa 5% (at.) Cu ima četiri puta veću elektrootpornost u poređenju sa čistom platinom. Pri plastičnoj preradi izvlačenjem legura sa 2,5 i 8,5 % Cu deformacija ne sme biti veća od 85% bez međufaznog žarenja, u zaštitnoj atmosferi. Pri zagrevanju ovih legura na vazduhu dolazi do velike oksidacije.

Uticaj srebra na porast tvrdoće platine jako je izražen do sadržaja 13 - 14% Ag. Daljim dodavanjem srebra, tvrdoća platine ostaje nepromenjena.

Specifični električni otpor platine je linearna funkcija dodatka srebra do 5%. Daljim dodavanjem sadržaja srebra porast specifičnog otpora platine je veoma blag.

Dodatak zlata znatno utiče na povećanje tvrdoće i specifičnog električnog otpora platine. Obe karakteristike linearno rastu sa povećanjem koncentracije zlata, s tim što specifični električni otpor u celom koncentracionom području, a tvrdoća linearno raste do 6% (at.) Au, a do 20% se neznatno menja.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni na finansijskoj podršci Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za projekte TR34029: „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize“ i TR34024: „Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda“.

LITERATURA

- [1] H. Gavin, *Platinum Met. Rev.* 54 (2010) 166.
- [2] E. Preston, *Platinum Met. Rev.* 4 (1960) 48
- [3] D. F. Lupton, J. Merker, B. Fischer, R. Völkl, *Platinum Materials for the glass industry, 24th International Precious Metals Conference, Williamsburg, Virginia, USA, 1–14 June 2000.*
- [4] Y. Ning, Z. Yang, H. Zhao, *Platinum Met. Rev.* 4 (1996) 80.
- [5] N. Yuantao, Y. Zhengfen, *Platinum Met. Rev.* 43 (1999) 62.
- [6] B. Trumić, D. Stanković, V. Trujić, *J. Min. Metall. Sect. B*, 45 (1) (2009) 79.
- [7] B. Wu, G. Liu, *Platinum Met. Rev.* 41 (1997) 81.
- [8] M. Funabikia, T. Yamadaa, K. Kayanoa, *Catal. Today* 10 (1991) 33.
- [9] T. Biggs, S.S. Taylor, E. Van der Lingen, *Platinum Met. Rev.* 49 (2005) 2.
- [10] J. C. Wright, *Platinum Metals Rev.*, 46 (2) (2002) 66.
- [11] F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3481
- [12] I. R. McGill, *Platinum Metals Rev.*, 31 (2) (1987) 74.
- [13] J. Luyten, J. De Keyzer, P. Wollants, C. Creemers, *Calphad* 33 (2009) 370.
- [14] J. Luyten, C. Creemers, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2491.
- [15] Y. Chen, S. Liao, H. Deng, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6074.
- [16] M. Rubel, M. Pszonicka, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 241.
- [17] P. A. Kozub, G. I. Gryn, I. I. Goncharov, *Platinum Metals Rev.*, 44 (2) (2000) 74.

UDK: 669.234'24:517.5(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Materijali

**IZBOR OPTIMALNOG REŽIMA PROCESA TERMIČKOG TRETMANA
LEGURE PdNi5 POMOĆU POLINOMNIH FUNKCIJA**

**SELECTION OF THE OPTIMAL THERMAL TREATMENT FOR PdNi5
ALLOY USING POLYNOMIAL FUNCTION**

Aleksandra Ivanović¹, Biserka Trumić¹, Vesna Marjanović¹,
Svetlana Ivanov², Čerim Abazi³, Saša Marjanović²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Bor

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor

³Republički fond za zdravstveno osiguranje, Filijala Bor

Izvod

U ovom radu je prikazano matematičko modelovanje procesa termičkog tretmana PdNi5 legure korišćenjem simpleks-rešetkastog plana eksperimenta u dvodimenzionalnom faktornom prostoru, prema kojem je termička obrada livenih i valjanih uzoraka urađena u planiranom opsegu variranja dva faktora (temperatura i vreme žarenja). Kao odziv, praćena je promena tvrdoće žarene legure. Za potrebe matematičkog modelovanja razvijen je softver u programskom okruženju Delphi, na osnovu kojeg je odabran matematički model koji adekvatno opisuje zavisnost tvrdoće u funkciji nivoa variranja uticajnih faktora. Optimizacija je izvedena korišćenjem regresionog polinoma četvrtog reda. Cilj rada je da se pomoću razvijenog softvera utvrdi efikasnost primene simpleks metode kod izbora optimalnog režima termičke obrade, a simpleks trougloj je moguće i vizuelno propratiti zakonitost ponašanja ispitivanog procesa u zavisnosti od uticajnih parametara.

Ključne reči: Simplex metoda, optimizacija, PdNi5, termička obrada

Abstract

This paper shows simulation of mathematical modelling two factor process using polynomial function. It was developed software for this simulation, in programming language Delphi, which considered all relevant factors through modelling process of thermal treatment PdNi5 alloy using the simplex-lattice planning experiment. The aim of this work is to use this software check efficiency of theoretical simplex method in selecting the optimum heat treatment. By a simplex triangle it is possible to visually monitor the rightness of tested process, depending on the influential parameters.

Keywords: Simplex method, optimization, PdNi5, thermal treatment

1. UVOD

Prilikom proučavanja zakonitosti pojava i procesa, kako u prirodi, tako i u tehničkim naukama, eksperiment se već više vekova koristi. Do dvadesetih godina prošlog veka, metodologija eksperimentalnog istraživanja oslanjala se pretežno na iskustvo i vlastito znanje istraživača. Pojava složenih objekata istraživanja, brz razvoj eksperimentalne tehnike, ekonomski i tehnički zahtevi za smanjenjem broja i trajanja nekada veoma skupih eksperimenata i potreba za pouzdanijim rezultatima ispitivanja, usloveli su nastanak matematičke teorije eksperimenta, kao posebne naučne discipline, odnosno oblasti primenjene matematike. Planiranje eksperimenta je moćan instrument eksperimentalno statističkih istraživanja složenih sistema [1,2] dok je optimizacija jedan od najmoćnijih alata za analizu koji stoji na raspolaganju za projektovanje i upravljanje radom složenih sistema i procesa.

Klasična teorija eksperimentalnih ispitivanja se temelji na eksperimentalnim planovima jednofaktorne analize, odnosno prati se promena odziva sistema pri promeni samo jednog od uticajnih faktora, dok se svi ostali uticajni faktori zadržavaju na određenom konstantnom nivou. Ova procedura se ponavlja na svim uticajnim faktorima. Osnovna mana ovakvog načina izvođenja eksperimenata je veliki broj skupih i dugotrajnih eksperimenata i nemogućnost da se utvrdi stepen interakcije datih faktora. U osnovi savremene teorije eksperimentalnih ispitivanja sadržani su planovi statističke višefaktorne analize, pomoću kojih je moguće izvršiti matematičko modelovanje pojava i procesa u cilju optimalnog upravljanja procesima u tehničkim sistemima. Osnovna prednost korišćenja planiranog eksperimenta, koji je osnov savremene teorije eksperimentalnih ispitivanja, jeste minimalan broj eksperimentalnih tačaka raspoređenih u eksperimentalnom hiper-prostoru, što doprinosi smanjenju troškova i vremena izvođenja eksperimenata uz dobijanje maksimuma informacija o istraživanom problemu.

U ovom radu prikazan je softver, razvijen od strane autora ovog rada, za potrebe matematičkog modelovanja složenih procesa primenom simpleks metode. Softver je razvijen u programskom jeziku Delphi za Windows okruženje.

Simpleks metoda, poznata i kao Dantzig-ova metoda [3], je jedan od načina traženja takve kombinacije uzajamno povezanih faktora (ulaznih, izlaznih i strukturalnih) koja od niza mogućih kombinacija predstavlja najpovoljniju. Odnosno, traži se takva kombinacija koja će pored toga što će zadovoljiti tražena ograničenja, zadovoljiti i kriterijum optimalnosti funkcije cilja [4]. Temeljni koncepti simpleks metode su geometrijski.

Simplex metoda je način efikasnog pretraživanja vrhova područja izvodljivosti (simpleksa) kako bi se pronašlo u kojem se pojavljuje optimalna

vrednost funkcije cilja. Sam simpleks je geometrijska figura u čijim su rogljevima razmeštene eksperimentalne tačke. U k-dimenzionalnom faktornom prostoru simpleks je definisan sa k+1 tačaka u prostoru. U trodimenzionalnom faktornom prostoru, eksperimentalne tačke su raspoređene u rogljevima i u vrhu tetraedra, dok je u dvodimenzionalnom prostoru, simpleks – trougao, koji principijelno ne mora biti jednakokranični. Linije koje povezuju uglove služe isključivo za vizuelizaciju simplexa. Simpleksi se mogu definisati za bilo koji faktorni prostor. Eksperimenti u faktornom prostoru većem od tri, nemaju geometrijski prikaz. Tada se govori o “super-telu” u čijim su rogljevima razmeštene eksperimentalne tačke i uvek se dodatkom jedne nove tačke dobija novi simpleks [1]. Za pretraživanje eksperimentalnog prostora razvijeni su simplex-planovi odnosno simplex-rešetke, koje su predstavljene u obliku koncentracionog trougla (ili tetraedra) koji sadrži sve eksperimentalne tačke, odnosno sve moguće kombinacije nivoa faktora [5,6]. Zavisnost rezultata (odziva sistema) od faktora predstavlja neku površinu u prostornom koordinatnom sistemu. Ova površina se naziva reakciona površina ili površina odjeka (eho-površina), jer je njen oblik odraz (odjek) efekta faktora. U slučaju sa dva faktora ona se može prikazati i u ravni. Cilj istraživanja nije da se nađe samo zavisnost odziva od ulaznih faktora sistema, već – optimum. Reakciona površina je nepoznata u najvećem broju slučajeva, tako da je istraživanje optimuma „pipanje u mraku“ [1].

Pomoću razvijenog softvera moguće je izvršiti matematičko modelovanje dvo-faktornih i tro-faktornih procesa pomoću polinomnih funkcija drugog, trećeg i četvrtog reda, generisanih shodno Scheffe-ovom pristupu [5]. Pozicija eksperimentalnih tačaka u prostoru određena je tako da uslov:

$$x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$$

predstavlja pravilan simpleks u (q-1) dimenzionom faktornom prostoru.

Razvijeni softver omogućava i grafičku interpretaciju generisanog matematičkog modela u dvodimenzionalnom prostoru u funkciji položaja tačke u simpleks trouglu, odnosno od uslova izvođenja eksperimenta. Za proveru adekvatnosti modela služe kontrolne tačke, koje se prilikom definisanja samog modela ne uzimaju u proračun određivanja koeficijenata regresije. Softver omogućava da se adekvatnost procenjuje na bazi vrednosti Studentovog t-kriterijuma.

Izdvajamo sledeće karakteristike razvijenog softvera:

1. Ukoliko su poznate neke informacije o ispitivanom problemu, postoji mogućnost direktnog izbora odgovarajućeg oblika polinomne funkcije, kojom se može opisati odziv sistema.

2. Postupak matematičkog modeliranja, može se započeti i izborom prostijeg oblika polinomne funkcije, sa daljim prelazom na složenije funkcije višeg reda, sve dok se ne dobije adekvatan matematički model.
3. Broj faktora koji se mogu uključiti u razmatranje pri definisanju modela je moguće izabrati (dva ili tri faktora)
4. Ne postoji bilo kakvo ograničenje vrste i prirode izabranih faktora.
5. Oblast matematičkog modeliranja je ograničena na interval $[0,1]$, koji predstavlja kodirane vrednosti uticajnih faktora na odziv sistema, dok realne vrednosti faktora mogu uzimati bilo koje vrednosti koje se podesnim transformacijama mogu kodirati na dati interval.
6. Moguće je konstruisati izo-linije u simpleks trouglu, koje predstavljaju linije sa istom vrednošću odziva sistema.
7. Nakon analize zakonitosti promena osobina koje potiču iz linija istog nivoa, biraju se optimalni režimi koji omogućavaju da se obezbede potrebne osobine legure.
8. Nakon izračunatih numeričkih vrednosti koeficijenata regresije u polinomnim funkcijama, vrši se statističko testiranje, tj. provera adekvatnosti modela u kontrolnim tačkama. Na bazi vrednosti Studentovog kriterijuma u kontrolnim tačkama, prihvata se ili odbacuje hipoteza o adekvatnosti opisivanja ispitivanog problema definisanim matematičkim modelom [1,6].

U ovom radu je ispitan uticaj temperature i vremena rekristalizacionog žarenja legure PdNi5 primenom simplex-rešetkastog plana eksperimenta, pri čemu su prethodna istraživanja omogućila selekciju nivoa [7]. Kao nezavisne promenljive posmatrane su temperatura i vreme rekristalizacionog žarenja, a kao odziv sistema tvrdoća legure nakon žarenja. U ovom radu prikazana je analiza uticaja temperature i vremena žarenja na tvrdoću žarene legure nakon valjanja, uz definisanje matematičkog modela koji daje zavisnost između ulaznih faktora i odziva sistema uz pomoć razvijenog softvera primenom simpleks metode. Cilj rada je da se pomoću razvijenog softvera utvrdi efikasnost primene simpleks metode kod izbora optimalnog režima termičke obrade, a simpleks trouglom je moguće i vizuelno pratiti zakonitost ponašanja ispitivanog procesa u zavisnosti od uticajnih parametara.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za izradu uzoraka korišćen je prah paladijuma čistoće 99,99% i nikal u obliku tankih limova čistoće 99,95%. Sadržaj nikla u uzorcima iznosio je 5% mass. Polazne sirovine su najpre presovane na hidrauličnoj presi u cilju postizanja bolje kompaktnosti materijala, a zatim je izvršeno topljenje i livenje uzoraka u srednje frekventnoj indukcionoj peći, u loncu od MgO, dimenzija $h_1 \times h_2 = 85 \times 80$ mm, $d_1 \times d_2 = 65 \times 55$ mm, u atmosferi vakuuma. Temperatura topljenja legure PdNi5 je 1.520°C. Pre livenja, šarža se pregrijava za 350-400°C. Homogenizaciono žarenje izvršeno je u komornoj elektrootpornoj peći tipa LP08 pri temperaturi od 900°C u trajanju od 30 minuta. Plastična prerada uzoraka vršena je na duo-valjačkom stanu sa kalibrisanim valjcima do dimenzije 1,89x1,89 mm sa međufaznim žarenjem (900°C i 15 minuta). Termička obrada uzoraka PdNi5 legure nakon valjanja, u obliku žice, sa stepenom deformacije od 97%, sastojala se od rekristalizacionog žarenja i vršena je u skladu sa zadatim režimima. Parametar optimizacije je tvrdoća, a uticajni faktori su temperatura rekristalizacionog žarenja (t , °C) i vreme rekristalizacionog žarenja (τ , min.). Za svaku kombinaciju nivoa faktora obavljena su po tri ponovljena očitavanja u nasumičnom poretku [14,15].

Merenje tvrdoće izvršeno je na kombinovanom aparatu za merenje tvrdoće po Vikersu i Brinelu proizvođača WPM (Werkstoffprüfmaschinen), Nemačka, sa opsegom merenja tvrdoće od 5 do 250 kP.

Za izbor optimalnih uslova termičke obrade nakon valjanja korišćen je simpleks plan sa petnaest eksperimentalnih tačaka, a statistička obrada rezultata izvršena je korišćenjem specijalno razvijenog softvera u programskom okruženju Delphi. Pomoću navedenog softvera izrađeni su matematički modeli za opisivanje uticaja parametara žarenja na tvrdoću legure PdNi5. Adekvatnost modela određena je na bazi Studentovog kriterijuma u kontrolnim tačkama.

3. SIMULACIJA MATEMATIČKOG MODELOVANJA NA PRIMERU DVOFAKTORNOG PROCESA

Tokom istraživanja uticajnih parametara na procese termičkog tretmana metala i legura, došlo se do zaključka da je za njihovo matematičko modelovanje racionalno koristiti specijalne planove nazvane simpleks [6], dok izbor matematičkog modela kojim se adekvatno opisuje uticaj ulaznih parametara na izlaz sistema, zavisi od toga koja se mehanička karakteristika legure modelira. Obično su najprostiji modeli (drugog reda) adekvatni za $R_{p0,2}$ i ρ , a složeniji za R_m i A [6]. Koeficijenti regresije u jednačinama modela određuju se na osnovu

eksperimentalnih rezultata iz opštih jednačina za proračun i ocenu koeficijenata modela, a detaljnije su objašnjeni u literaturi [2, 5, 8-10].

Na osnovu teorije matematičkog modelovanja u ovom radu je, uz pomoć razvijenog softvera, prikazan postupak matematičkog modelovanja termičkog tretmana PdNi5 legure korišćenjem simpleks-rešetkastog plana eksperimenta u dvodimenzionalnom faktornom prostoru. Termička obrada livenih i valjanih uzoraka urađena je u planiranom opsegu variranja dva faktora (temperatura i vreme žarenja). Kao odziv praćena je promena tvrdoće žarene legure čije zakonitosti ponašanja mogu se opisati u obliku polinomne funkcije četvrtog reda. Obzirom da je u ovom primeru istraživani uticaj dva faktora, faktorni prostor se svodi na ravan, a simpleks je trougao.

Na osnovu broja uticajnih faktora i odabranog reda polinomne funkcije, softver generiše matricu plana eksperimenta (Tabela 1.). U okviru matrice plana eksperimenta prikazane su sve kombinacije nivoa faktora u rešetkastom planu eksperimenta po Scheffe-ovom pristupu [5], kako bi se sagledalo istovremeno dejstvo svih uključenih faktora na eksperimentom ispitivani problem.

Tabela 1. Matrica plana eksperimenta, režimi termičke obrade i rezultati eksperimenta

Redni broj eksp.	Koordinate tačaka			Režimi termičke obrade		Srednje vrednosti tvrdoće
	z_1	z_2	z_3	t (°C)	τ (min)	HV
1	1	0	0	750	20	120,33
2	0	1	0	750	40	113
3	0	0	1	950	30	87,33
4	0,5	0,5	0	750	30	113
5	0,5	0	0,5	850	25	118,33
6	0	0,5	0,5	850	35	99,6
7	0,75	0,25	0	750	25	119
8	0,25	0,75	0	750	35	113
9	0,75	0	0,25	800	22,5	120,67
10	0,25	0	0,75	900	27,5	113,67
11	0	0,75	0,25	800	37,5	106
12	0	0,25	0,75	900	32,5	87,3
13	0,5	0,25	0,25	800	27,5	117,33
14	0,25	0,5	0,25	800	32,5	108,37
15	0,25	0,25	0,5	850	30	100,33
K_1	0,16	0,15	0,69	887,5	30	97
K_2	0,459	0,166	0,375	825	27,5	117

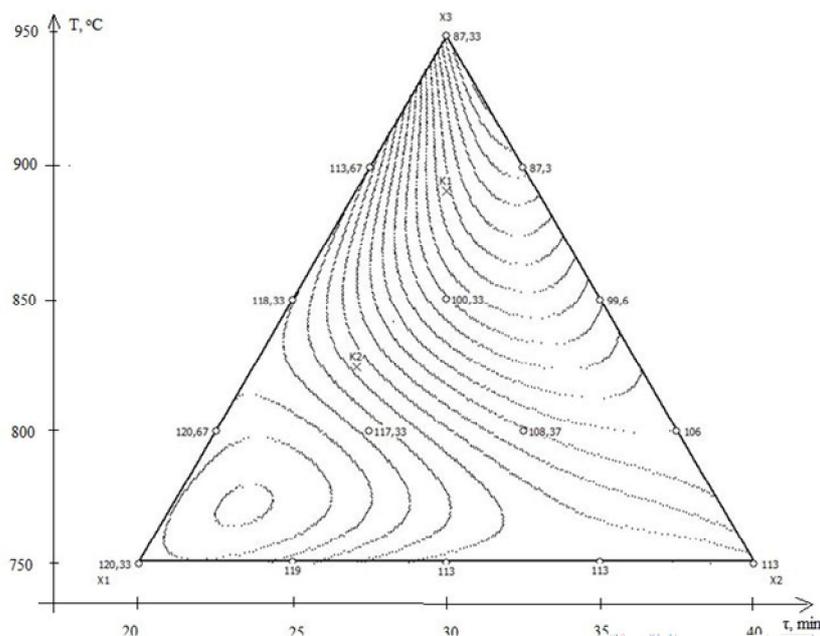
Na osnovu matrice plana i eksperimentalnih podataka (unose se u prazne kolone matrice plana eksperimenta), softver određuje koeficijente regresije za matematički model četvrtog reda. Na osnovu dobijenih koeficijenata regresije, formira se matematički model, koji predstavlja funkciju cilja:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{HV} = & 120,33z_1 + 113z_2 + 87,33z_3 - 14,66z_1z_2 + 58z_1z_3 - 2,26z_2z_3 + 12,453z_1z_2(z_1 - z_2) - \\ & - 50,667z_1z_3(z_1 - z_3) + 31,28z_2z_3(z_2 - z_3) + 44,453z_1z_2(z_1 - z_2)^2 + 52,587z_1z_3(z_1 - z_3)^2 - \\ & - 65,947z_2z_3(z_2 - z_3)^2 + 541,520z_1^2z_2z_3 + 1,653z_1z_2^2z_3 - 797,68z_1z_2z_3^2 \end{aligned}$$

U matematičkom modelu figurišu promenljive z_1 , z_2 i z_3 koje predstavljaju koordinate tačaka eksperimenta u faktornom prostoru.

Ovako generisan regresioni polinom, procenjuje reakcionu površinu u svakoj tački faktornog prostora (simpleksa). Disperzija rezultata nije ista za sve tačke simpleksa i može se proceniti za svaki model. U softverskom programu, ova disperzija se procenjuje na bazi dva ponovljena očitavanja eksperimentalnih rezultata za istu kombinaciju nivoa faktora. Adekvatnost modela se procenjuje u kontrolnim, proizvoljno izabranim tačkama simpleksa, Studentovim t-kriterijumom. U ovom eksperimentalnom istraživanju korišćene su kontrolne tačke K_1 (0,16; 0,15; 0,69) i K_2 (0,459; 0,166; 0,375) gde su obavljena dodatna ispitivanja pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $T_1 = 887,5^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 30$ min. i $T_2 = 825^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 27,5$ min. Analiza pomoću razvijenog softvera je pokazala adekvatnost modela četvrtog reda po Studentovom t-kriterijumu za koeficijent verodostojnosti 0,995 i 14 stepeni slobode u kontrolnim tačkama ($t_{\alpha}(za K_1, 0,94157; za K_2, 2,49087) < t_{\alpha, \nu}(0,995; 14)_2,98$). Na osnovu ovih provera može se sa verovatnoćom od 99,5% tvrditi da je usvojeni matematički model adekvatan i da su parametri modela značajni za izabrani režim termičke obrade.

U sledećem koraku, softver generiše simpleks trougao u koordinatnom sistemu temperature-vreme (slika 1.) kao i odzive sistema u svim tačkama faktornog prostora. Izo-linije u simpleks trouglu predstavljaju linije istih vrednosti tvrdoće Y_{HV} za različite eksperimentalne uslove. Moguće je vršiti uporedni pregled eksperimentalnih i vrednosti dobijenih matematičkim modelom jednostavnim kretanjem po faktornom prostoru, pri čemu se očitava i pozicija tačke u simpleks trouglu, kao i odziv sistema.



SI. 1. Simpleks trougao promene tvrdoće žarene PdNi5 legure sa vremenom i temperaturom

Gustina izo-linija se može birati, izborom koraka, dok se granice za određivanje izo-linija, R_1 i R_2 , popunjavaju na osnovu minimalne i maksimalne vrednosti odziva sistema za eksperimentalne tačke.

Matematičkim modelom (1) u potpunosti se predviđa zakonitost promene tvrdoće Y_{HV} žarene PdNi5 legure unutar definisanog područja faktornog prostora.

ZAKLJUČAK

Intenzivan razvoj informacionih tehnologija u poslednjim decenijama uveo je softver u sve oblasti života. Na prethodno opisanom primeru, optimizacijom pomoću razvijenog softvera potvrđena je efikasnost teorijske metodologije i njena primenljivost na procese termičke obrade metala i legura, pri višefaktornom planiranju eksperimenta i modelovanju pomoću polinomnih funkcija višeg reda. Korišćenjem simplex-rešetkastog plana eksperimenta u dvodimenzionalnom faktornom prostoru ispitan je uticaj procesnih varijabli (temperature i vreme rekristalizacionog žarenja) na tvrdoću PdNi5 legure. Definisani empirijski matematički model je pogodan za opisivanje istraživanog procesa termičke obrade PdNi5 legure, a na osnovu koga se može predvideti

njena tvrdoća nakon rekristalizacionog žarenja unutar izabranih nivoa ulaznih faktora sa verovatnoćom od 99,5%. Na ovaj način omogućeno je brzo i jednostavno upravljanje procesima i rešavanje veoma složenih problema u oblasti primenjenih i fundamentalnih istraživanja u metalurgiji.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao kao rezultat projekta TR34029 "Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visokotemperaturnim procesima katalize" finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije

LITERATURA

- [1] I. Pantelić, Uvod u teoriju inženjerskog eksperimenta, Univerzitet „Radoj Čirpanov“, Novi Sad, 1976.
- [2] Ž. R. Lazić, Design of Experiments in Chemical Engineering: A Practical Guide, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, str. 465.
- [3] G. B. Dantzig, Linear programming and Extensions, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1963.
- [4] J. Petrić, Operaciona istraživanja, Naučna knjiga, Beograd, 1989.
- [5] H. Scheffe, Simplex-centroid Designs for Experiments with Mixtures, J. Roy. Stat. Soc. B25(1963), str. 235-263
- [6] S. Vukadinović, Elementi teorije verovatnoće i matematičke statistike, NIP "Privredni pregled", Beograd, 1973.
- [7] A. T. Ivanović, B. T. Trumić, S. Lj. Ivanov, S. R. Marjanović, Modeling the Effects of Temperature and Time of Homogenization Annealing on the Hardness of PdNi5 Alloy, Hemijska industrija, 2013, DOI:10.2298/HEMIND130620085I
- [8] S. Ivanov, Lj. Ivanić, D. Gusković, S. Mladenović, Optimizacija režima starenja legura na aluminijumskoj osnovi, Hem. Ind. 66(4),(2012), str. 601-607
- [9] F. S. Novik, Mathematical Methods of Planning Experiments in Metal Science, Section 4, Moscow, Moscow Institute of Steel and Alloys, 1971, str. 3-133.
- [10] P. Laake, On the Optimal Allocation of Observations in Experiments with Mixtures, Statistisk sentralbyra, Dronningensgt, Oslo-Dep., 1974.

- [11] E. Požega, S. Ivanov, V. Conić, Č. Abazi, Kompjuterski program za polinom četvrtog stepena, *Inovacije i razvoj*, 2(2008), str. 51-62.
- [12] E. D. Pozega, S. Lj. Ivanov, Influence of Activators on Constitutes of Diffusion Layer at Boronizing Pressed Samples from Iron Powder, *Hemijska industrija*, 62(3), (2008), str. 164-169.
- [13] S. Lj. Ivanov, E. D. Pozega, Influence of the Composition of the Boroning Mixture on the Dimension Change of Pressed and Boroned Samples from Iron Powder, *Science of Sintering*, 40(2),(2008), str. 197-205.
- [14] D. Stanković, Lj. Mladenović, B. Trumić, D. Stanković, Izdvajanje i rafinacija paladijuma iz sekundarnih sirovina, *Bakar* 2(2012), str. 21-26.
- [15] Lj. Mladenović, D. Stanković, B. Trumić, Dobijanje paladijuma visoke čistoće za izradu Pd – hvatača, *Bakar* 2(2012), str. 27-30.

UDK: 669.35'872'65(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Materijali

RKM MODEL: TERMODINAMIČKA ANALIZA Cu-In-Sb SISTEMA

RKM MODEL: THERMODYNAMIC ANALYSIS OF Cu-In-Sb SYSTEM

Lidija Gomidželović¹, Dragana Živković², Ana Kostov¹,
Ljubiša Balanović², Dragan Manasijević²
e-mail: lgomidzelovic@yahoo.com

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

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, VJ 12, 12910 Bor

Izvod

U radu su predstavljeni rezultati termodinamičke analize legura u sistemu Cu-In-Sb. U okviru termodinamičke analize, primenjena je Redlich-Kister-Muggianu metoda predviđanja (RKM), i to u presecima iz ugla bakra, indijuma i antimona sa molskim odnosom druge dve komponente jednakim 1:3, 1:1 i 3:1, na osnovu čega su određene vrednosti integralne molarne ekscesne Gibbsove energije i aktivnosti svih prisutnih komponenti u temperaturnom intervalu od 1173 K do 1973 K. Dobijeni podaci su upoređeni sa dostupnim podacima iz literature i uočeno je njihovo dobro slaganje.

Ključne reči: termodinamika, Redlich-Kister-Muggianu model, Cu-In-Sb sistem

Abstract

The results of thermodynamic analysis of alloys in ternary system Cu-In-Sb are presented in this work. Thermodynamic analysis was carried out applying the Redlich-Kister-Muggianu method (RKM) in sections from the point of view of copper, indium and antimony, respectively, with the following ratios 1:3, 1:1, 3:1. in the temperature interval from 1173 K to 1973 K. The obtained results are compared with the available literature data, and their good agreement was observed.

Keywords: thermodynamics, Redlich-Kister-Muggianu model, Cu-In-Sb system

UVOD

In-Sb je poluprovodnik koji ima široku primenu u elektronici. Trojni sistem Cu-In-Sb je proučavan u okviru proučavanja sistema prelazni metal-In-Sb sa ciljem pronalaženja termički stabilnih kontakata [1]. Itabashi i sar. [2] su odredili aktivnost indijuma u Cu-In-Sb sistemu, merenjem elektromotorne sile, za 16 različitih sastava legura, u rasponu temperatura 871-1267 K. Fazni dijagram trojnog sistema Cu-In-Sb je izučavan teorijski, primenom CALPHAD metode i

eksperimentalno, pomoću diferencijalne termijske analize (DTA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) [3]. Minić i sar. [4] su ispitivali mehaničke i električne osobine legura iz Cu-In-Sb sistema, i primenom PANDAT softvera proračunali izotermalne preseke na 298 K i 673 K.

Cilj ovog rada je proračun termodinamičkih veličina trojnog sistema Cu-In-Sb, primenom Redlich-Kister-Muggianu modela i upoređenje dobijenih vrednosti sa dostupnim ekperimentalnim podacima iz literature.

TEORIJSKE OSNOVE

Postoji dosta različitih modela za predviđanje termodinamičkih osobina ternarnih sistema baziranih na informacijama o binarnim sistemima koji ulaze u njihov sastav. Jedan od tih modela je i Redlich-Kister-Muggianu model [5] koji je u ovom radu iskorišćen za predviđanje termodinamičkih osobina ispitivanih trojnih sistema.

Osnovna jednačina Redlich-Kister-Muggianu modela [5] za trojni sistem glasi:

$$\begin{aligned} \Delta G^E = & x_1 \cdot x_2 [L_{12}^0 + (x_1 - x_2) \cdot L_{12}^1 + (x_1 - x_2)^2 \cdot L_{12}^2 + \dots] + x_2 \cdot x_3 [L_{23}^0 + \\ & + (x_2 - x_3) \cdot L_{23}^1 + (x_2 - x_3)^2 \cdot L_{23}^2 + \dots] + x_1 \cdot x_3 [L_{13}^0 + (x_1 - x_3) \cdot L_{13}^1 \\ & + (x_1 - x_3)^2 \cdot L_{13}^2 + \dots] + L_{123} \cdot x_1 x_2 x_3 \end{aligned} \quad (1).$$

Prilikom proračuna je usvojeno da je vrednost ternarnog interakcionog parametra L_{123} jednaka nuli, odnosno zanemarene su sve ternarne međuatomske reakcije zbog nedostatka odgovarajućih eksperimentalnih podataka za ispitivane trojne sisteme.

L_{ij}^k su Redlich-Kister parametri koji zavise samo od temperature i za sve njih važi pravilo:

$$L_{ij}^k = (-1)^k L_{ji}^k \quad (2).$$

U prethodno navedenoj jednačini, ΔG^E i ΔG_{ij}^E odgovaraju integralnim molarnim eksces Gibbsovih energijama za ternarni i binarne sisteme, respektivno, dok x_1 , x_2 , x_3 odgovaraju molarnim udelima komponenti ispitivanog ternarnog sistema.

Parcijalne termodinamičke veličine za zlato, indijum i antimon su proračunate prema jednačinama:

$$G_i^E = G^E + (1 - x_i) \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_i} \right) = RT \ln \gamma_i \quad (3)$$

i

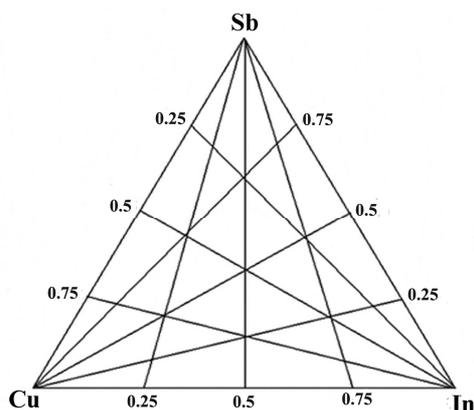
$$a_i = x_i \gamma_i \quad (4).$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Iz koncentracionog područja ternarnog sistema Cu-In-Sb izabrani su preseki prikazani na slici 2. i izvršeno je termodinamičko predviđanje u temperaturnom intervalu 1173 - 1973 K korišćenjem Redlich-Kister-Muggianu metode, pri sadržaju treće komponente $x_i = 0; 0,1 - 0,9; 1$. Kao polazni podaci za proračun poslužili su Redlich-Kister parametri dati u tabeli 1. Vrednosti integralne ekscerne Gibbsove energije i aktivnosti, dobijene na ovaj način, prezentovane su na slici 2. Na slici 3 je dato upoređenje proračunatih vrednosti za aktivnost indijuma sa podacima dostupnim u literaturi. Primetno je dobro slaganje vrednosti za aktivnost indijuma na temperature od 1200 K dobijenih proračunom, upotrebom RKM modela i eksperimentalno dobijenih vrednosti [2].

Tabela 1. Redlich-Kister parametri za konstitutivne binarne sisteme

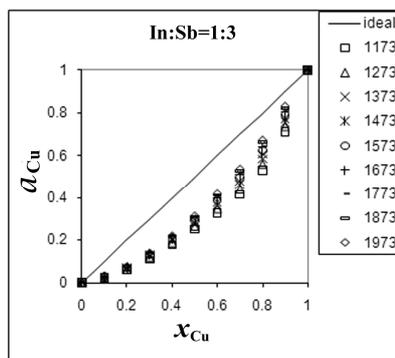
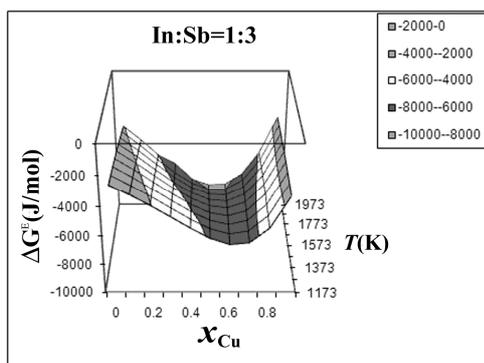
System ij	Cu-In [6]	In-Sb [7]	Cu-Sb [8]
L^0_{ij}	$-41564.79+238.616T-29.827T\ln T$	$-25631.2+102.9324T-13.45816T\ln T$	$-16154.82+23.99549T-4.0284T\ln T$
L^1_{ij}	$-76057.785+371.306T-44.944T\ln T$	$-2115.4-1.31907T$	$-35130.8+50.3301T-5.2316T\ln T$
L^2_{ij}	$-42076.516+192.395T-23.281T\ln T$	2908.9	$-29263.28+15.3192T$
L^3_{ij}	/	/	2300.89
L^4_{ij}	/	/	8873.94



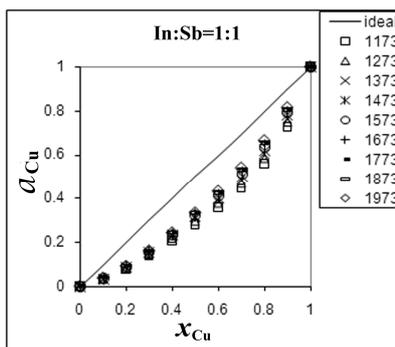
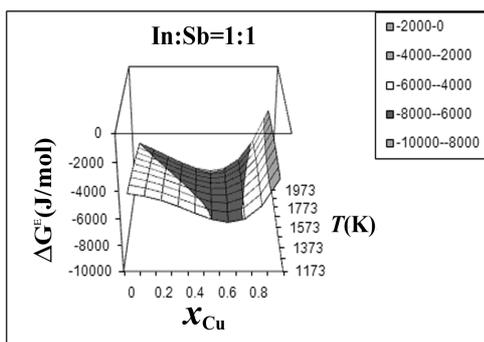
Sl. 1. Šematski prikaz ispitivanih koncentracionih područja ternarnog sistema Cu-In-Sb

- preseci iz ugla bakra

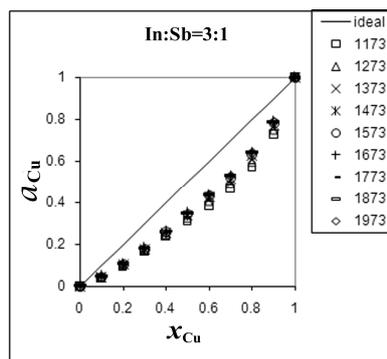
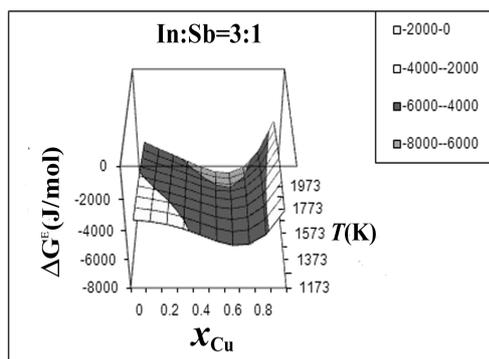
a) $In:Sb=1:3$



b) $In:Sb=1:1$

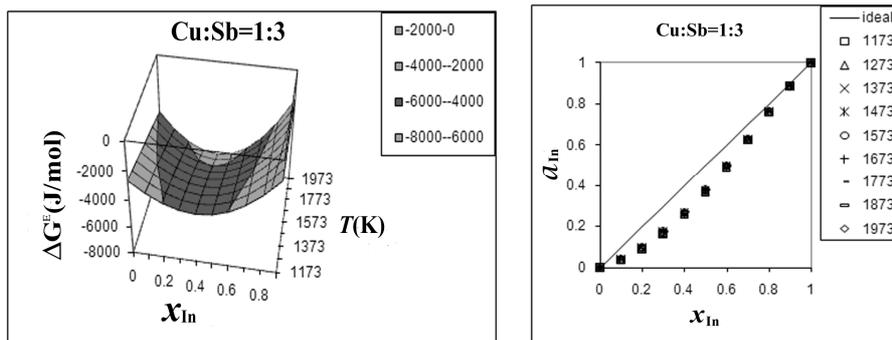


c) $In:Sb=3:1$

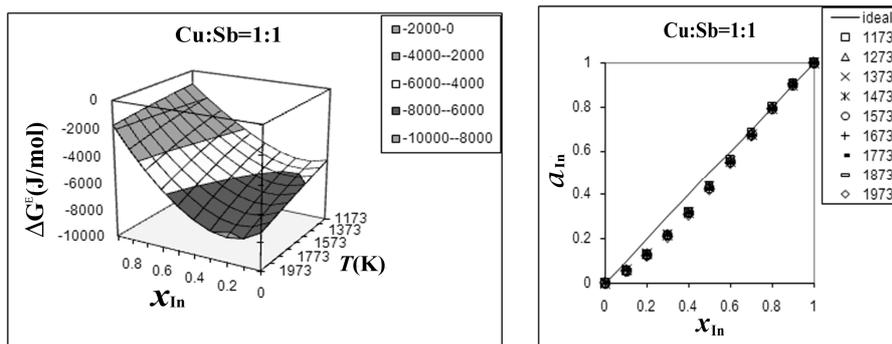


- preseci iz ugla indijuma

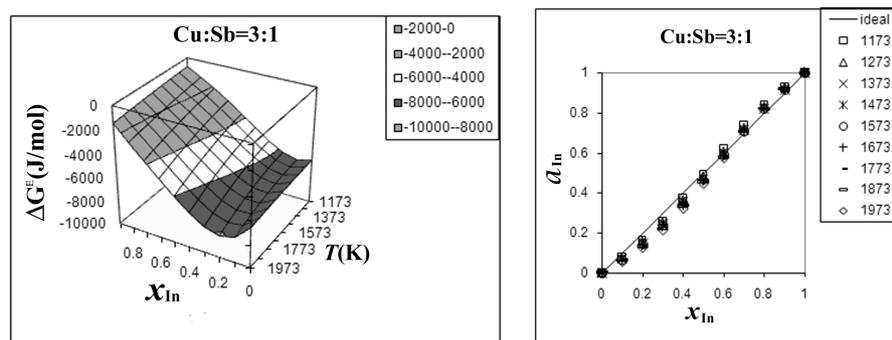
d) $Cu:Sb=1:3$



e) $Cu:Sb=1:1$

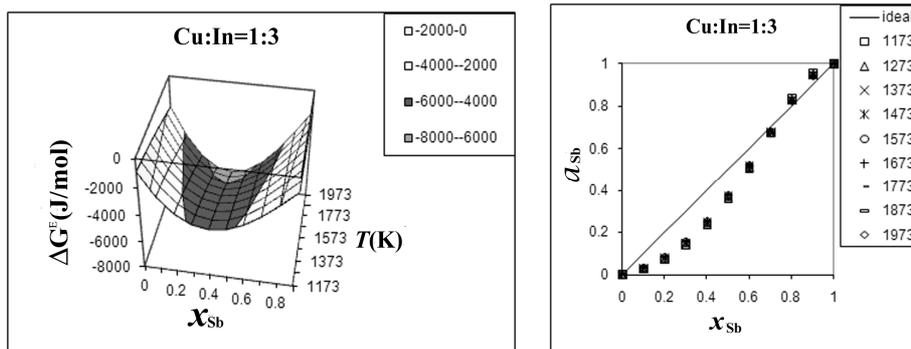


f) $Cu:Sb=3:1$

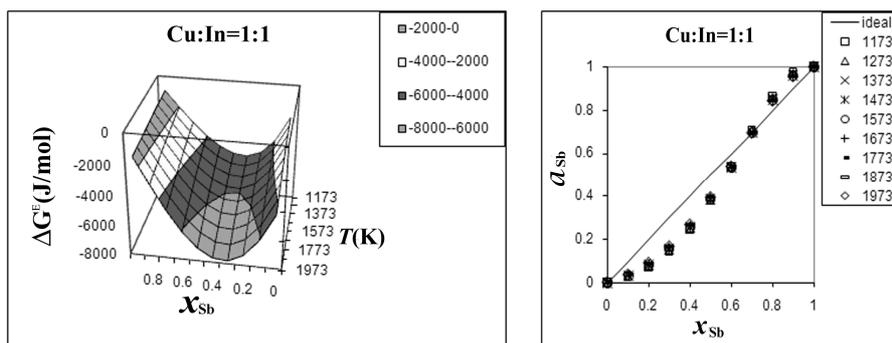


- preseci iz ugla antimona

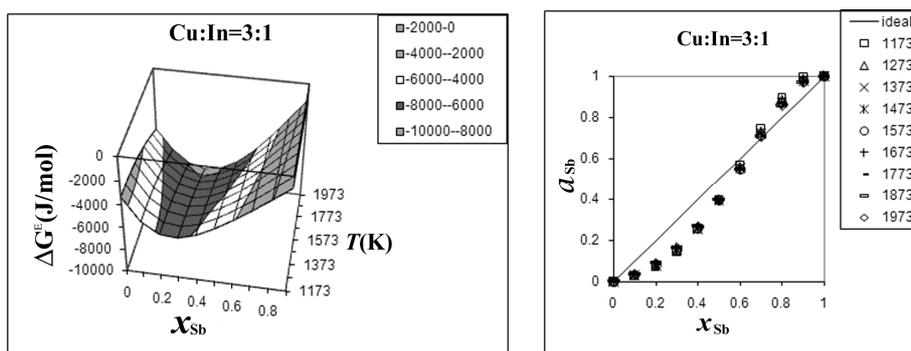
g) $Cu:In=1:3$



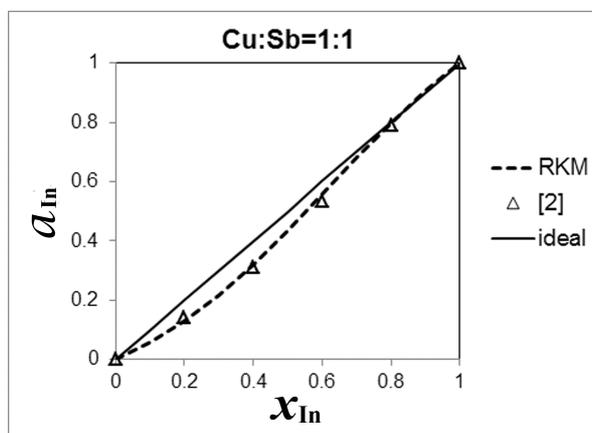
h) $Cu:In=1:1$



j) $Cu:In=3:1$



Sl. 2. Integralna ekscena Gibbsova energija i aktivnost za ternarni sistem $Cu-In-Sb$ na temperaturama 1173-1973 K prema metodi RKM-a (a – j)



SI. 3. Aktivnost indijuma na $T=1200$ K dobijena RKM modelom upoređena sa vrednostima dobijenim eksperimentalnim putem [2]

ZAKLJUČAK

Termodinamička analiza ternarnog sistema Cu-In-Sb izvršena je korišćenjem Redlich-Kister-Muggianu modela. Vrednosti integralne ekscesne Gibbsove energije dobijene RKM modelom za sve preseke, za raspon temperatura od 1173 – 1973 K, su negativne, sa minimalnim vrednostima čak do -10 kJ/mol za sve ispitivane uglove.

Proračunate vrednosti za aktivnost bakra u svim ispitivanim presecima pokazuju izrazito negativno odstupanje od Raoult-ovog zakona.

Aktivnost indijuma negativno odstupa od od Raoult-ovog zakona, osim kod preseka Cu:Sb=3:1, gde se dobijene vrednosti aktivnosti poklapaju sa linijom idealnog stanja.

Aktivnost antimona pokazuje pozitivno odstupanje od Raoult-ovog zakona za $x_{Sb} > 0.7$, dok je za niži sadržaj antimona u leguri karakteristično negativno odstupanje. Iz ovoga se može pretpostaviti da će visok sadržaj antimona u leguri negativno uticati na mešljivost komponenata.

Rezultati prezentovani u ovom radu upotpunjavaju poznavanje termodinamičkih osobina legura Cu-In-Sb ternarnog sistema, pošto je ovaj ternarni sistem do sada slabo istražen.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekti OI172037 i TR34005) za finansijsku podršku.

LITERATURA

- [1] W. E. Liu, S. E. Mohny, Mater. Sci. Eng. B, 103 (2003) 189.
- [2] S. Itabashi, K. Kameda, K. Yamaguchi, T. Kon, J. Japan Inst. Metals, 63(7) (1999) 817.
- [3] D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, J. Vrestal, A. Aljilji, N. Talijan, J. Stajić-Trošić, S. Marjanović, R. Todorović, Calphad, 33 (2009) 221.
- [4] D. Minić, A. Aljilji, M. Kolarević, D. Manasijević, D. Živković, High Temp. Mater. Proc. 1 (2011) 131.
- [5] O. Redlich, A. T. Kister, Ind. Eng. Chem., 24 (1948) 345 – 348.
- [6] X. J. Liu, H. S. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, S. Itabashi, K. Kameda, and K. Yamaguchi, J. Electron. Mater. 30(9) (2001) 1093.
- [7] I. Ansara, C. Chatillion, H. L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B.B. Argent, A. Watson, T. Chart, T. Anderson, Calphad 18(2) (1994) 177.
- [8] X. J. Liu, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, J. Phase Equilib. 21(5) (2000) 432.

UDK: 536.5(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Materijali

ZAŠTITNE CEVI TERMOELEMENTATA: KERAMIKA

THERMOELEMENTS PROTECTION TUBES: CERAMICS

Lidija Gomidželović, Biserka Trumić, Radoica Đalović, Vesna Krstić
Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija

Izvod

Kod merenja temperature u industrijskim uslovima primenom termoelemenata, uslovi rada zahtevaju da se termopar efikasno zaštiti od agresivne sredine, kako ne bi doslo do odstupanja u vrednostima merenih veličina i otkazivanja termopara. Pravilan izbor odgovarajućih zaštitnih cevi može značajno produžiti radni vek termopara. Zbog toga je veoma važno dobro poznavati uslove primene (temperatura, agresivnost sredine, izloženost temperaturnim šokovima i sl.), jer je jedino tako moguće obezbediti potrebnu zaštitu termopara i njegovo pravilno funkcionisanje. U ovom radu je dat pregled zaštitnih keramičkih cevi termoelemenata izrađenih od aluminijum oksidne keramike koje se koriste u idustrijskim uslovima rada. Takođe su izložene njihove osobine kao što su: tvrdoća, električna otpornost, elastičnost, toplotna provodljivost, itd.

Ključne reči: Termoelement, zaštita, keramika, cev

Abstract

In temperature measuring in the industrial conditions using the thermoelement, the working conditions require that thermocouple have effective protection against aggressive environment, in order to avoid discrepancies of measured values. Proper selection of appropriate protective tube can significantly extend service life of thermocouple. Therefore, it is very important to know the application conditions (temperature, aggressive environment, exposure to temperature shocks, etc.), so to ensure necessary protection of thermocouple and its proper functioning. This paper provides an overview of the protective ceramic tube thermocouple made of Al_2O_3 ceramics used in industry conditions. Their properties such as hardness, electrical resistance, elasticity, heat conductivity, etc., are discussed.

Keywords: Thermoelement, protection, ceramics, tube

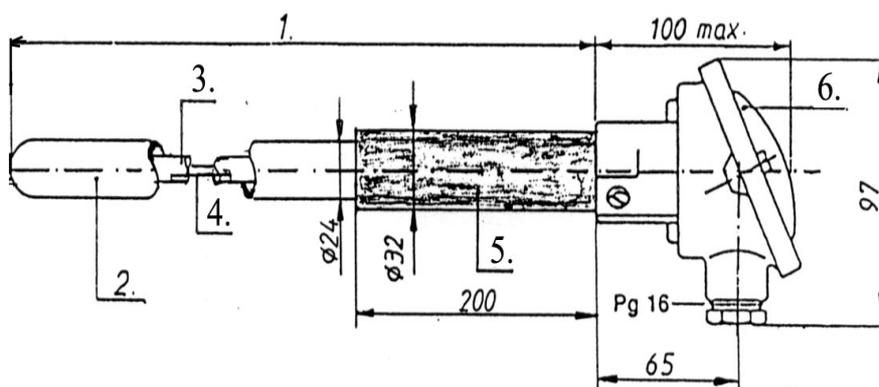
UVOD

Merenje temperature kao neelektrične veličine ima veliki značaj u naučnoj i tehničkoj praksi, posebno u industriji [1, 2]. Termoelementi su mali, trajni i srazmerno jeftini uređaji koji rade u najširim opsezima temperatura.

Termoelementi su nezamenljivi kod merenja visokih temperatura (čak do 2300°C) u agresivnim sredinama [3]. Pouzdano se može reći da termoparovi imaju najširu primenu za merenje temperature u industrijskim uslovima, zbog prednosti nad drugim termometrima, kao što su: jednostavnosti konstrukcije, relativno niske cene, tačkastog oblika senzora, jednostavnosti izrade i pogodnosti za dinamička merenja temperature. Merenje temperature termo-parom zasniva se na merenju njegove termoelektromotorne sile, a temperatura se izračunava na osnovu prethodno ustanovljenog (kalibracija postupkom) odnosa između merene termoelektromotorne sile i temperature. Danas se primenjuje preko 300 različitih termoparova, ali su samo sedam međunarodno standardizovani i preporučeni za upotrebu.

U industrijskim merenjima temperature gde je tolerantna manja tačnost merenja, termoparovi se štite od agresivnog dejstva sredine, odnosno medijuma čija temperatura se meri, a pogotovo pri merenju temperature rastopa metala i troske. Za to se obično koriste zaštitne cevi od hemijski postojanog materijala sa dobrim mehaničkim osobinama.

Za zaštitu termoparova od neplemenitih metala koriste se cevi od hrom-niklovih i hromnih (25% Cr) vatrostalnih čelika, koji omogućuju primenu do 1500 K. Za više temperature i termoparove od plemenitih metala preporučuje se upotreba zaštitnih cevi od vatrostalnih keramičkih materijala, kao na primer od vatrostalnog porcelana, kvarcnog stakla alumida, karborunduma (do 2300 K), korunda (do 2000 K) i slično [4]. Na slici 1. je prikazan izgled jednog ravnog termoelementa sa navedenim delovima.



Sl. 1. Termoelement (1-dužina; 2-spoljna zaštitna cev; 3-izolaciona cev; 4-termopar; 5-noseća cev; 6-glava)

DISKUSIJA

U teškim uslovima rada industrijskih postrojenja pri dejstvu visokih temperatura, hemikalija, gasova nastalih topljenjem raznih metala, soli, stakla i slično, neophodni su konstruktivni elementi koji će omogućiti pravilan i neometan rad postrojenja. U tu svrhu koriste se keramičke cevi koje zadovoljavaju najteže uslove rada.

Pri izboru zaštitnih keramičkih cevi treba voditi računa o pogonskim uslovima koji od zaštitnih cevi zahtevaju otpornost na termičke i hemijske uticaje i mehaničku čvrstoću. Zaštitne cevi su izložene velikim naprezanjima i uz to se normalno troše u toku upotrebe, što zavisi od pogonskih uslova, pa se zato ne može garantovati određena trajnost. Preporučljiva je upotreba unutrašnjih keramičkih cevi koje štite termopar od štetnih uticaja i povećavaju njegovu trajnost. Proizvode se otvorene cevi, cevi sa jednim zatvorenim krajem, zatim obične sa jednim, dva, četiri i više otvora, sa uzdužnim rebrima i kanalima, različitog oblika i poprečnog preseka, prečnika i dužine.

Na ovim prostorima su u najširoj upotrebi keramičke cevi stranih dobavljača Degussa i Heraeus i Enkera – TEOX cevi.

Reč je o keramici koja se dobija od aluminijum-oksida (glinice) čiji sadržaj dostiže i do 99,99%. Zbog ovako visoke čistoće i tehnologije dobijanja, keramika ima izvrsne mehaničke, električne, toplotne, hemijske i druge osobine [5].

Osobine aluminijum oksidne keramike zavise od kvaliteta i sadržaja glinice, tehnološkog postupka pripreme, sinterovanja i izrade.

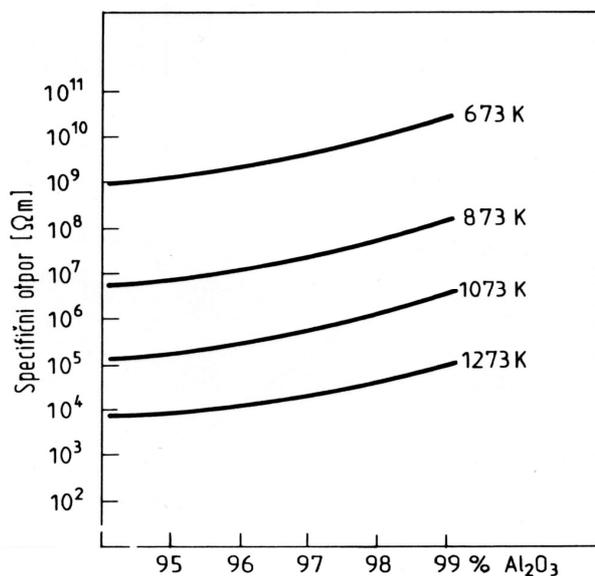
Zavisno od radnih uslova proizvode se keramike različitih osobina, a najvažnije osobine keramike su:

- elektroizolacione osobine,
- hemijske osobine,
- mehaničke osobine,
- termičke osobine.

Zbog hemijskog sastava i strukture nakon sinterovanja, keramika je dobar električni izolator i pri visokim temperaturama.

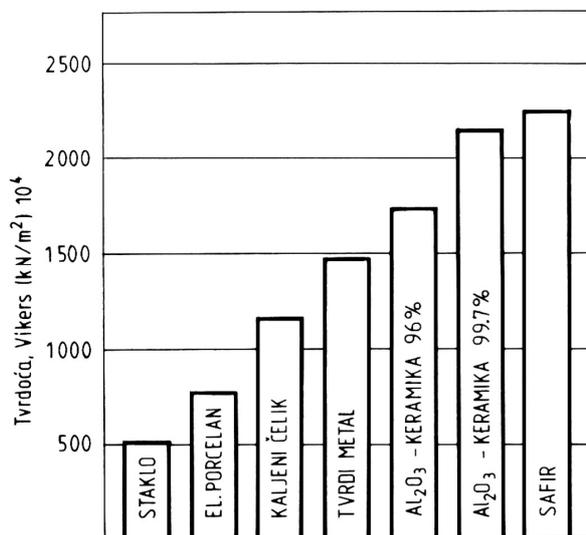
U zavisnosti od sadržaja Al_2O_3 , keramika je otporna na uticaje hemikalija i koroziju. Čak i pri različitim toplotnim i mehaničkim dejstvima, otporna je na uticaj anorganskih i organskih kiselina, nižih rastvora baza, rastvorenih soli itd.

Na slici 2. data je promena električne otpornosti keramike u zavisnosti od sadržaja Al_2O_3 i temperature.



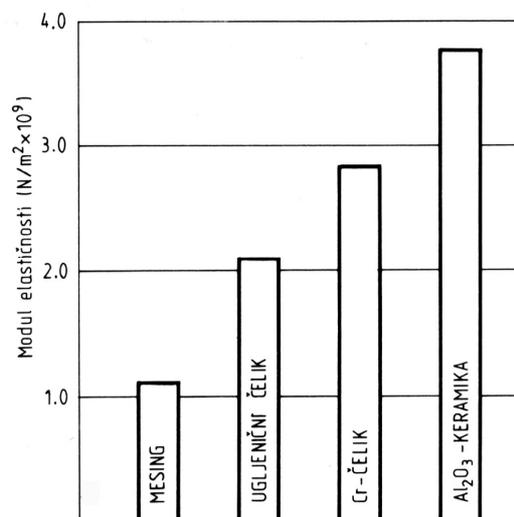
Sl. 2. Zavisnost električna otpornost – sadržaj Al_2O_3 [5]

Na slici 3. predstavljeno je upoređenje tvrdoće ENKER keramike u odnosu na neke druge materijale.



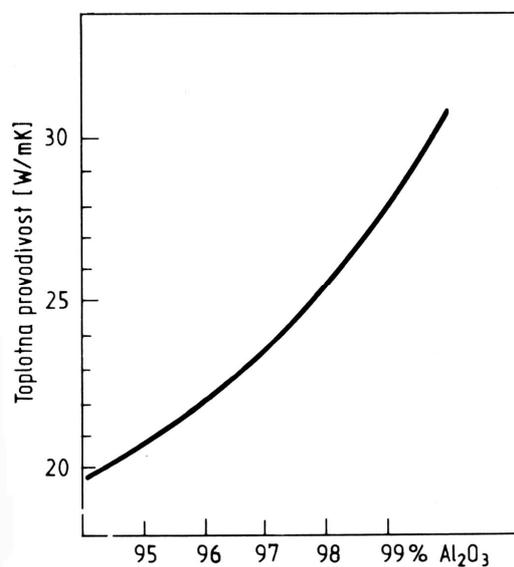
Sl. 3. Odnos tvrdoće keramike i drugih materijala[5]

Na slici 4. predstavljeno je upoređenje vrednosti modula elastičnosti ENKER keramike u odnosu na neke druge materijale.



Sl. 4. Odnos modula elastičnosti keramike i drugih materijala[5]

Na slici 5. data je promena toplotne provodljivosti keramike u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃.



Sl. 5. Zavisnost toplotna provodljivost – sadržaj Al₂O₃[5]

Keramika danas nalazi najširu primenu zahvaljujući svojim izvanrednim mehaničkim osobinama. Visoka tvrdoća i otpornost na habanje, modul elastičnosti, čvrstoća na pritisak i čvrstoća na savijanje, omogućili su primenu keramičkih delova na mestima velikih mehaničkih naprezanja.

Ovako visoku čvrstoću keramika zadržava na visokim temperaturama i prava je zamena za većinu metala, staklo, plastiku itd.

Aluminijum oksidna keramika je dobar provodnik toplote u odnosu na porcelan, staklo i druge keramike i ne zaostaje mnogo za metalom. Toplotna provodljivost kao i temperaturno područje primena zavisi od sadržaja Al_2O_3 , oblika i sl. Ova keramika zadržava svoje mehaničke osobine pri maksimalnim radnim temperaturama koje su veće nego kod metala, te je veoma izdržljiva u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi i pri visokom vakuumu. Pored napred navedene aluminijumoksidne (neporozne) keramike postoji još i porozna keramika proizvedena od korunda u kombinaciji sa mulitima koja ima poroznost 15-25% i gustinu 2,4-3,0 gr/cm³. Ovaj materijal je otporan na visoke temperature (radna temperatura 2073 K).

U našoj zemlji najviše se koriste tipovi keramike KER 710, KER 610 i KER 530.

Karakteristike ovih tipova keramike za ENKER-TEOX cevi date su u tabeli 1.

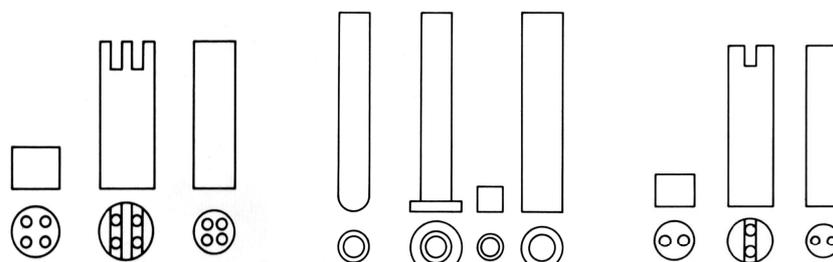
Tabela 1. Materijal zaštitnih cevi

Materijal zaštitne cevi	Radni uslovi (do T °C)	Postojanost
Porcelan KER 610	1500°C	za sve gasove bez prisustva tečnih kiselina i alkalnih para
Oksidna keramika KER 710	1600°C	za alkalne pare-peći za topljenje stakla i pečenje krečnjaka
Porozna keramika KER 530	1600°C	za sve gasove uz upotrebu neporoznih unutrašnjih cevi, na mestima gde se javljaju temperaturni šokovi

Cevi mogu biti otvorene sa obe strane, zatvorene sa jedne strane, bez otvora, sa jednim, dva ili četiri otvora, različitog prečnika i dužine (max prečnik do

50 mm, max dužina do 2.100 mm). Maksimalna temperatura primene zavisi od materijala cevi kao i od geometrije cevi, njenog prečnika, debljine zidova i načina primene. Na slici 6. su dati različiti oblici keramičkih cevi.

Novi tip keramike je keramika KER 799 koja po svojim karakteristikama odgovara poboljšanoj KER 710, pri čemu poseduje nešto bolju termičku provodnost, višu maksimalnu temperaturu primene i veoma dobru hemijsku otpornost, pa se cevi izrađene od ovog materijala koriste kao zaštitne i izolacione cevi za termoelemente.



Sl. 6. Oblici keramičkih cevi

ZAKLJUČAK

U teškim uslovima rada industrijskih postrojenja pri dejstvu visokih temperatura, hemikalija, gasova nastalih topljenjem raznih metala, soli, stakla i slično, veoma je važna adekvatna zaštita termoelemenata. Pri izboru zaštitnih keramičkih cevi treba voditi računa o pogonskim uslovima koji od zaštitnih cevi zahtevaju otpornost na termičke i hemijske uticaje i mehaničku čvrstoću. U tu svrhu koriste se keramičke cevi koje zadovoljavaju najteže uslove rada. Cevi od keramike na bazi Al_2O_3 su široko korišćene u svrhu zaštite, pre svega zahvaljujući svojim osobinama (tvrdoća, otpornost na habanje, modul elastičnosti, čvrstoća na pritisak i čvrstoća na savijanje). Reč je o keramici koja se dobija od aluminijum-oksida (glinice) čiji sadržaj dostiže i do 99,99%. Zbog ovako visoke čistoće i tehnologije dobijanja, keramika ima izvrsne mehaničke, električne, toplotne, hemijske i druge osobine. Zbog svega prethodno navedenog keramičke cevi se pri konstrukciji termoelemenata često koriste u svrhu zaštite termpara od agresivnih uticaja radne sredine.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci za projekte TR34005 „Razvoj naprednih materijala i tehnologija za multifunkcionalnu primenu zasnovanih na ekološkom znanju“ i ON172037 „Savremeni višekomponentni metalni sistemi i nanostrukturni materijali sa različitim funkcionalnim svojstvima“.

LITERATURA

- [1] www.temperatures.com
- [2] encyclopedia.thefreedictionary.com/thermocouple
- [3] H. Lehmann, Int. J. Thermophys. 31 (2010) 1599.
- [4] www.thermocoupleprotectiontube.com
- [5] R. Đalović, L. Gomidželović, R. Petrović, Merenje visokih temperatura u industrijskim postojenjima – Termoelementi, Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor, 2008.

UDK: 628.31:622.765.5(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Ekologija

**PRIMENA ELEKTROFLOTACIJE ZA PREČIŠĆAVANJE
OTPADNIH VODA**

**APPLICATION OF ELECTROFLOTATION IN
THE WASTE WATER TREATMENT**

Stevan P. Dimitrijević¹, Silvana B. Dimitrijević², Biserka Trumić²

¹Inovacioni centar Tehnološko metalurškog fakulteta Beograd,
Karnegijeva 4, 11000 Beograd

²Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

Izvod

U radu je dat pregled primene elektroflotacije u procesima prečišćavanja otpadnih voda. Detaljno je razmatrana efikasnost procesa za različite vrste otpadnih voda i njegova ekonomičnost a posebno je naglašen uticaj tehnoloških parametara kao što su: pH vrednost, geometrija elektroda, gustina struje, dodaci za povećanje provodljivosti, flokulanti i temperatura, na efikasnost i troškove procesa prečišćavanja otpadnih voda ovom metodom. U radu je data osnovna konstrukcija komercijalnih uređaja za elektroflotaciju i orijentacione cene investicionih i eksploatacionih troškova pri njihovom korišćenju.

Ključne reči: elektroflotacija, otpadne vode, elektroлиза vode, ekonomika procesa

Abstract

This work presents a review of application the electro flotation in the processes of wastewater treatment. The process effectiveness was discussed for different types of waste water and its economy, and the impact of technological parameters is particularly pronounced such as: the pH value, geometry of electrodes, current density, additives for increasing the conductivity, flocculants and temperature on the efficiency and costs of wastewater treatment processes by this method. This work shows the basic structure of commercial devices for electro flotation and approximate prices of investment and operating costs of their use.

Keywords: electro flotation, waste water, water electrolysis, economics of process

1. UVOD

Voda, vazduh i zemljište zagađuju se toksičnim i kancerogenim materijama neorganskog i organskog porekla od početka industrijske revolucije ali naročito intenzivno od druge polovine XX veka. Zbog sve veće akumulacije ovih materija

i sve većeg broja zagađivača od '70-tih godina XX veka u razvijenim zemljama (EU, USA i Japan) razvija se ozbiljna zakonska regulativa radi sprečavanja sve većeg zagađenja kao i ponovnog korišćenja ili reciklaže otpada.

Voda kao univerzalni rastvarač i glavni procesni fluid u industriji je veoma ugrožen resurs. Ovome treba dodati i nagli razvoj gradova, naročito u zemljama u razvoju, što je dovelo i do sve većeg komunalnog zagađenja. Primenom savremenih tehnologija prečišćavanja moguće je problem zagađenja smanjiti. Veliki je broj istraživanja i tehnologija koje su našle praktičnu primenu u procesima prečišćavanja otpadnih voda i voda za piće. Elektrohemijski procesi dugo nisu bili značajnije zastupljeni u procesima prečišćavanja otpadnih voda i voda za piće. Uobičajeni su bili klasični hemijski procesi ili njihova kombinacija sa biološkim i raznim mehaničkim fizičko hemijskim procesima kao što su: koagulacija, taloženje i filtriranje.

Nedostaci elektrohemijskih procesa bili su kako visoka cena korišćenja (investicioni i eksploatacioni troškovi) kao i relativno niska efikasnost procesa. Međutim i pored toga elektrohemijski tehnološki procesi su predmet velikog broja istraživanja više od pola veka. U poslednje tri decenije elektrohemijske tehnologije nalaze sve veću praktičnu primenu, naročito u slučajevima kada se radi o vodi zagađenoj refraktornim zagađivačima kao i u slučajevima kada se iz vode elektrodepozicijom mogu izdvojiti određeni metali koji dalje mogu biti reciklirani i ponovo primenljivani. Naročito je značajno dobijanje metala iz otpadnih voda od sredine prve decenije XXI veka od kada je cena metala naglo porasla i nekoliko puta je veća nego na početku novog milenijuma. Na primer cena bakra je sa 1.500-2.000 \$ po toni, 2002. porasla na blizu 9.000 \$ sredinom 2008. da bi posle izbijanje svetske ekonomske krize te godine značajno pala (na 4.000 \$) ali već 2010. dostigla preko 10.000 \$ [1-5]. I pored povećane cene (električne) energije, ovo je učinilo procese iskorišćenja metala mnogo isplativijim a tu samostalno ili u kombinaciji sa drugim procesima učestvuju i elektrolitički procesi.

Danas, najčešće korišćene elektrohemijske tehnologije prečišćavanja voda su:

- Elektrokoagulacija
- Elektroflotacija
- Elektrohemijska oksidacija
- Elektrohemijska redukcija
- Elektrodepozicija.

2. ELEKTROFLOTACIJA

Elektroflotacija je jednostavan proces za prečišćavanje otpadnih voda u kome se zagađivači odvajaju na površini vode uz pomoć malih mehurova vodonika i kiseonika koji se stvaraju elektrolizom vode. Elektrohemijska reakcija na katodi je redukcija vodonika dok je anodna reakcija izdvajanje kiseonika.

Elektrohemijski deo procesa je odavno poznat i koristi se i u druge svrhe, najčešće za dobijanje vodonika kao goriva ili za druge svrhe a gde je neisplativo transportovati ga u bocama ili cisternama. U novije vreme vodonik služi kao rezervoar energije za elektrane na vetar ili solarne kolektore. Najčešće se radi o kontejnerskim automatskim uređajima, koji se mogu vezivati u veća postrojenja. Vodeći svetski proizvođač u ovoj oblasti je StatoilHydro, ćerka kompanija velike norveške naftne kompanije Statoil. Predviđen radni vek je 30–40 godina uz odgovarajuće održavanje čiji su troškovi po godini tek 1–2% od investicionih. Iskorišćenje struje je 84–88% što je za produktivnost reaktora izuzetna energetska optimizacija procesa. Ovde je uzet realni napon razlaganja vode od 1,48 V (286 kJ/mol), a ne ireverzibilan od 1,23 V.

Najnovija tehnologija za elektrolizu vode je tzv. PEM (Proton Exchange Membrane) koja koristi čistu vodu za razliku od tradicionalne gde je elektrolit bazni rastvor (NaOH) velike pH vrednosti. Sve se više koristi u kombinaciji za ostalim “zelenim tehnologijama”.

Sama elektroflotacija je primarno razvijena za koncentraciji minerala iz rude, a kasnije je njena upotreba proširena i na prečišćavanje voda. Najčešće se koristi u kombinaciji sa elektrokoagulacijom.

Primena elektroflotacije a u vezi tretmana otpadnih voda obuhvata [6]:

- Reciklažu Co, Zn, Cu, Ni, Fe i drugih metala iz otpadnih voda metalurške industrije pri čemu se dobijaju iskorišćenja od min. 75–80%.
- Preradu otpadnih voda iz industrije prerade kože. Takve vode po pravilu sadrže: hrom, masnoće, površinski aktivne supstance, povećana BPK, HPK i visok sadržaj suspendovanih čestica. Uklanjanje Cr^{3+} uz primenu Al elektroda je i preko 99% a razliku od elektro-koagulacije gde je efikasnost 92–93%.
- Preradu otpadnih vode iz tekstilne industrije, gde se u prvoj fazi vodama dodaje NaCl i vrši elektroflotacija.
- Uklanjanje suspendovanih čestica iz kanalizacionih voda.

-
- Tretman zauljenih voda i emulzija što je verovatno i vodeća primena EF. Ovde spada i obrada voda iz rafinerija nafte koje sadrže i više od 3 g/l ulja u vodi.
 - Prečišćavanje i dezinfekcija komunalnih voda gde se može postići 98 do 99,9% smanjenja broja bakterija a Coli indeks sa $2 \cdot 10^9$ na $2 \cdot 10^3$.
 - Obrada otpadnih voda iz prehrambene industrije.
 - Dobijanje Mg iz morske vode.
 - Uklanjanje algi kao pretretman desalinacije ili pri obradi otpadnih voda.
 - Uopšte tretman svih voda sa masnoćama ili koloidnim česticama.

Elektrodni materijal mora biti nerastvoran u tečnoj fazi rastvora koji se tretira. Kao katoda najviše se koriste: platina, bakar, kalaj i srebro (ali svi navedeni metali uglavnom za istraživačke ili eventualno specijalne namene zbog visoke cene istih), a u većim (pravim) postrojenjima pre svega nerđajući čelik i grafit. Za anode se koristi: platina, grafit a naročito nerđajući čelik, niklovan ili ne, kao i DSA (dimenziono stabilne anode, na bazi $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ ili IrO_x).

2.1. Faktori koji utiču na efikasnost elektroflotacije

Efikasnost elektroflotacije se može sagledati preko sledećih parametara:

- Efikasnosti uklanjanja zagađivača.
- Potrošnje energije.
- Potrošnje hemikalija.

Efikasnost uklanjanja zagađivača u velikoj meri zavisi od veličine mehurova koji prolaze kroz sistem dok je potrošnja energije u direktnoj vezi sa izgledom uređaja, materijalima koji se koriste kao elektrode, uslovima koji vladaju u sistemu (gustina struje, provodljivost efluenta i drugo).

2.1.1 Uticaj pH vrednosti

Veličina mehurova koji se stvaraju u sistemu zavise od pH vrednosti otpadne vode. Na $\text{pH}=7$ (neutralna sredina) mehurovi vodonika koji se formiraju su najmanji. Za kiseonik važi pravilo da sa povećanjem pH vrednosti raste i veličina mehurova. Tokom rada može doći do variranja pH vrednosti, što dovodi do promene radnih uslova u sistemu, zbog čega se često dodaje puferski rastvor.

2.1.2 Uticaj geometrije elektrode

Veličina mehurova zavisi i od materijala od koga su izrađene katode i anode ali još više od geometrije elektrode a naročito toga da li je elektroda glatka ili ima razvijenu površinu. Zavisnost veličine mehurova vodonika od geometrije

elektrode u baznoj sredini, gde se koristi K_2CO_3 u koncentraciji od 1 mol/dm^3 kao supstanca za povećanje provodljivosti u sistemu sa recirkulacijom elektrolita pri konstantnoj brzini od $0,6 \text{ m/s}$ i gustini struje od 250 mA/cm^2 , prikazana je u tabeli 1 [7]:

Tabela 1. Zavisnost veličine mehurova od geometrije elektrode [7]

Geometrija elektrode	Udeo ukupne zapremine izdvojenog H_2 , %	Modus, μm	Srednja veličina mehurova, μm	Opseg veličina mehurova, μm
Glatka elektroda	94,56	28,36	28,39	0,99-88,91
Rapava elektroda	96,29	44,85	45,71	0,85-190,80
Kristalna prevlaka	94,23	112,12	104,88	20,90-206,54
Amorfna prevlaka od legure	98,57	96,24	96,52	20,90-206,54

2.1.3. Uticaj gustine struje na proces elektroflotacije

Veličina mehurova zavisi od: gustine struje i stanja površine elektroda. U područjima manje gustine struje veličina mehurova je obrnuto proporcionalna gustini struje, dok preko 20 mA/cm^2 ta zavisnost nije jednoznačna.

Zavisnost veličine mehurova od katodnog materijala utvrđena je još sredinom sedamdesetih u povelju ove tehnologije u industrijskom smislu i potvrđena kasnijim istraživanjima [8, 9]. Istraživanja su pokazala da veličina mehurova raste sa primenjenim materijalom elektrode u sledećem nizu: Pb, Sn, Cu, Ag, Fe, Ni, W i Pd dok nadnapon raste upravo obratnim smerom.

Materijal za anode je ili rastvoran i jeftin (Al, Fe; donekle i nerđajući čelik bar u kiseloj sredini) ili relativno jeftin i nerastvoran (Pb, PbO_2 , grafit) ali za velikim nadnaponom za izdvajanje kiseonika. Zbog toga je upotreba DSA elektroda sve prisutnija. One imaju prednost i zbog dugog veka, smanjenog utroška energije ali su i idealne za sam proces jer se na njima formiraju mehurovi veome uniformne veličine koji su i blizu idealne za ovaj proces (zavisno od uslova 15 do $45 \mu\text{m}$).

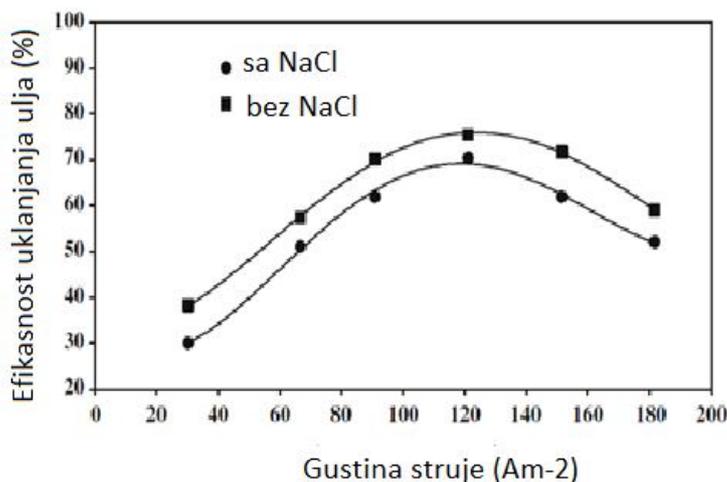
2.1.4. Uticaj dodatka za povećanje provodljivosti i flokulanata

Najčešće se kako zbog osobina tako i cene, kao dodatak za povećanje provodljivosti koristi NaCl. Dodatak NaCl smanjuje potrošnju energije i povećava efikasnost procesa, čime se optimizuje sam proces.

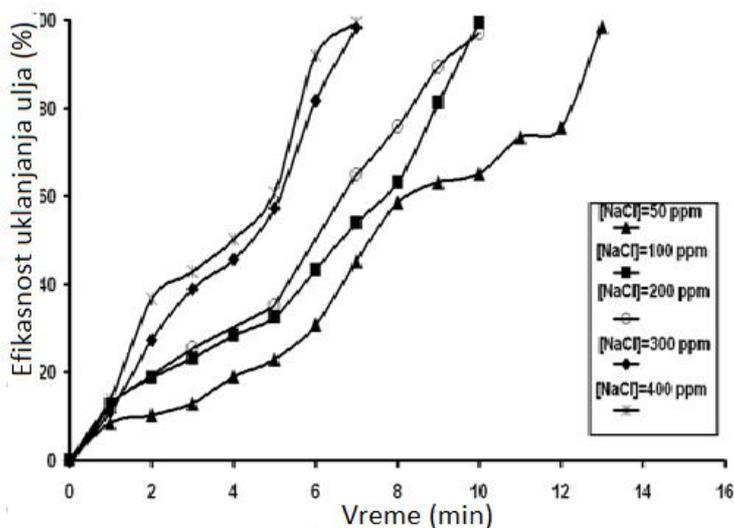
Tako se pri uklanjanju ulja (ili sirove nafte) efikasnost uklanjanja sa 70% pri optimalnim uslovima povećava na 75% u prisustvu NaCl (3,5% mas.) i 99,5% u prisustvu NaCl i optimalne koncentracije koagulanata [20]. Potrošnja električne energije je u istom istraživanju pala sa $0,77 \text{ kWh/m}^3$ na $0,54 \text{ kWh/m}^3$ pri primeni 3,5% NaCl i optimalnim uslovima. Zavisno od uslova potrošnja energije se kretala od 0,4 do $1,6 \text{ kWh/m}^3$. Zavisnost efikasnosti procesa od NaCl ali istovremeno i gustine struje data je na slici 1.

Uticaj koncentracije soli prikazan je na slici 2 i pokazuje da povećanje koncentracije NaCl dovodi do povećanja efikasnosti procesa. Primećuje se veliko poboljšanje između 200 ppm i 300 ppm što je karakteristično za proces ali je drugačije za svaki posmatrani sistem.

Elektroflotacija se često primenjuje bez dodatnih flokulanata ali čak i jednostavni i jeftini flokulanti kao što je FeCl_3 značajno povećavaju efikasnost procesa [10-11]. Flokulanti koji se najviše koriste su polimeri velike molekularne mase, koji omogućavaju agregaciju koloidnih čestica formiranjem mostova između disperznih čestica, što dovodi do nastajanja većih čestica (flokula) koje mehurići gasa povlače na površinu da bi se odatle kalo uklonili na vrhu elektroflotacione kade [12].



Sl. 1. Efekat gustine struje na procenat uklanjanja ulja; početna koncentracija ulja 1000 mg/dm^3 , vreme flotacije 40 min.; koncentracija NaCl 3,5% [10]



Sl. 2. Uticaj koncentracije NaCl na efikasnost uklanjanja nafte iz ulja pri elektroflotaciji [10]

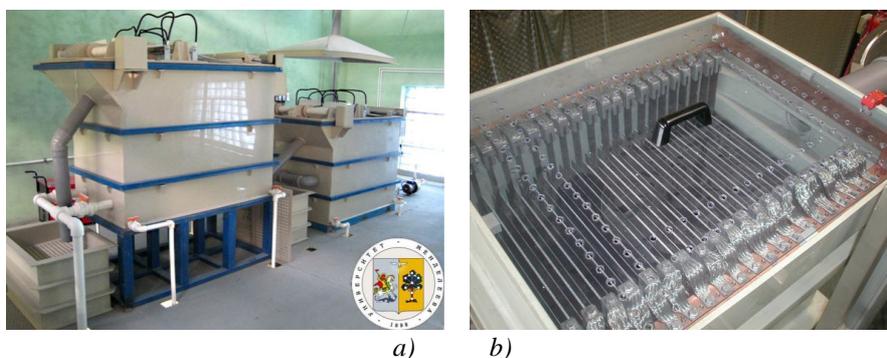
Vrsta flokulanta i njegova optimalna koncentracija su od najvećeg uticaja, sama koncentracija flokulanta ne utiče značajno na efikasnost uklanjanja zagađivača, naročito iznad optimalne koncentracije [13, 14]. Optimalne koncentracije zavise od sistema i kreću se u opsegu reda veličine 10 do 100 mg/l, pri čemu povećanje efikasnosti uvek opada sa rastom koncentracije flokulanta. Pri uklanjanju dispergovanih slaborastvornih jedinjenja obojenih metala upotreba flokulanata vodi ka povećanju dispergovanih čestica za faktor 1,5–3 u zavisnosti od vrste flokulanta i prirode disperzne faze. Kod odsustva flokulanata najbolje su bile uklanjane čestice veličine 30–70 μm i naboja do -15 mV. Čestica sa negativnijim naelektrisanjem površine nisu mogle biti uklonjene koagulacijom što je negativno uticalo na proces elektroflotacije. Zbog toga se upotreba katjonskog tipa flokulanta bilo najefikasnije. Uz ovaj tip flokulanta ζ potencijal je pomeren ka pozitivnijim vrednostima, što je u konkretnom istraživanju povećalo efikasnost elektroflotacije za faktor 1,5–2 [15].

2.1.6. Uticaj temperature

Povećanje temperature [16] povećava i efikasnost procesa ali je praktična primena veoma ograničena.

2.2. Uređaji za elektroflotaciju

Sistemi za elektroflotaciju sastoje se od dve elektrode (obično serije istih) koje su obično smeštene na dno uređaja ili blizu dna. U zavisnosti od oblika elektroflotacijske ćelije, elektrode se mogu postaviti vertikalno ili horizontalno. Elektroflotacione ćelije koje su u primeni su uglavnom sa horizontalnim položajem elektroda. Proces elektroflotacije se obično kombinuje sa elektrokoagulacijom, kako je već ranije pomenuto. Prednosti: niski investicioni troškovi (20-30.000 \$ za postrojenje kapaciteta oko 4 m³/h), niski operacioni troškovi (0,15-0,2 \$/m³), pouzdan i bezbedan rad [17]. Na slici 3 (a i b) prikazani su uređaji za elektroflotaciju [18-20].



Sl. 3. Uređaj za elektroflotaciju [19]

Uređaj za elektroflotaciju

Uređaj za elektroflotaciju namenjen tretmanu otpadnih voda sastoji se od elektroflotatora sa nerastvornim anodama, tanku za reagente, pumpi, ispravljača za 100–150 A sa voltažom od 15–20 V i sistema za skupljanje mulja.

Ovakav modul omogućava prečišćavanje nakon dodavanja reagensa, flokulaciju, elektrolizu uz početnu koncentraciju metala u otpadnim vodama u inter 20–100 mg/l.

Elektroflotator omogućava uklanjanje: Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ jona kao i drugih, iz otpadnih voda pogona za elektrodepoziciju i proizvodnju štampanih ploča za bilo koji odnos prisutnih komponenti, i bilo kojih anjona.

Nova generacija elektroflotacionih uređaja u poređenju sa postojećim analognim:

- 1) Velika efikasnost uklanjanja dispergovane faze (kao primer: mešavina hidroksida teških metala – stepen uklanjanja je 99,9%);

- 2) Velika efikasnost uklanjanja ulja i emulzija (više od 90%);
- 3) Veliki kapacitet opreme (1m^2 za $4\text{m}^3/\text{h}$ tretiranih rastvora);
- 4) Prilagodljivost. Visoka efikasnost uklanjanja smeša (na primer: hidroksidi teških metala + ulje + kalcijum fosfat);
- 5) Nema sekundarnog zagađenja tretiranih voda;
- 6) Niska potrošnja električne energije ($0,1 - 0,5 \text{ kWh}/\text{m}^3$);
- 7) Jednostavnost korišćenja opreme zbog velikog stepena automa-tizacije;
- 8) Nizak sadržaj vlage u talogu (94-96% uklonjeno), što olakšava uklanjanje zaostale vode.

Osobine uređaja prikazan na slici 3 (sa [19]) date su u tabeli 2.

Tabela 2. Tehničke karakteristike jednog modernog sistema za elektroflotaciju [19]

Elektroflotacioni modul dimenzije, mm:		
	Dužina	2500
	Širina	1300
	Visina	1300
Masa, kg		200
Kapacitet, m^3/h	Do	10
Zahtevana pH vrednost za tretman otpadne vode:		
	Nikl	9,5 - 10
	Bakar i cink	9 - 9,5
	Aluminium	6 - 7
	Hrom (III)	9,5 - 10
	Gvožđe (III)	6,5 - 7,5
	Kadmijum	9,5 - 10
Mešavina teških metala		9 - 10
Ulja i masti		6,5 - 8
Početna koncentracija, mg/l	Granične vrednosti	
Teški metali	10	100
Suspendovane čvrste čestice	30	300
Ulja i masti	50	1000
Zaostale koncentracije, mg/l	Granične vrednosti	
Teški metali	0,1	1
Suspendovane čvrste čestice	0,3	2
Ulja i masti	0,5	50
Potrošnja energije, kWh/m^3	Manje od	0,5
Napon, V		24
DC (jačina) struje, A		100 - 150
Životni vek nerastvornih anoda, godina	do	10

3. ZAKLJUČAK

Elektroflotacija se uspešno može primeniti za tretman otpadnih voda i voda za piće posebno u slučajevima kada su otpadne vode zagađene teškim metalima. Takođe, elektroflotacija se može primenjivati i u procesima separacije i koncentracije suspendovanih materija, predrade vode iz rudnika, vode zaprljane uljima, komunalnih voda, voda sa sadržajem plemenitih metala.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz projekta br. TR34024: "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] <http://www.lme.com>, april 2015.
- [2] S. Dimitrijević, Primena elektrohemijskih metoda u zaštiti životne sredine – uklanjanje metala iz otpadnih rastvora, Seminarski rad, Tehnički fakultet Bor, 2012.
- [3] Y. Marinovich, Some Electrochemical Aspects of the Becher Process, Thesis of Doctor of Philosophy of Murdoch University, 1997.
- [4] S. B. Dimitrijević, S. P. Dimitrijević, M. Vuković, Review of Modern Water Treatment by Electrochemical Oxidation, 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10-11 September (2013) 281-284.
- [5] S. P. Dimitrijević, S. B. Dimitrijević, M. Vuković, Electrocoagulation in Waste Water Treatment, XXI International Scientific and Professional Meeting Ecological Truth, 04. -07. June 2013, Bor Lake, Bor, Serbia, (2013) 262-264.
- [6] G. B. Raju, P. R. Changaonkar, Electroflotation - A Critical Review, Transactions of the Indian Institute of Metals, 37(1) (1984) 59-66.

- [7] D. Lumanauw, Hydrogen Bubble Characterization in Alkaline Water Electrolysis, A Thesis Submitted in Conformity with the Requirements for the Degree of Master of Applied Science, Graduate Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, (2000).
- [8] A. A. Mamakov, 'Modern State and Perspective of Electrolytic Flotation', Vol. I (edited by V.P. Schtiinsta), Kishinev (1975) 3-66 (in Russian).
- [9] N. K. Khosla, S. Venkatachalam, Journal of Applied Electrochemistry 21 (1991) 986-990.
- [10] L. B. Mansour, S. Chalbi, Journal of Applied Electrochemistry, 36 (2006) 577–581.
- [11] P. G. Priya, V. Ramamurthi, P. Anand, Degradation Studies of Tannery Effluents using Electro Flotation Technique. J Chem Eng Process Technol, 2 (2011) 104.
- [12] L. Ben Mansour, I. Ksentini, B. Elleuch, Treatment of Wastewaters of Paper Industry by Coagulation–electroflotation, Desalination, 208 (2007) 34–41.
- [13] F. N. B. Nahui, M. R. Nascimento, E. B. Cavalcanti, E. O. Vilar, Electroflotation of Emulsified Oil in Industrial Wastes Evaluated with a Full Factorial Design, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 25 (2008) 435–442.
- [14] A. Y. Hosny, Separating Oil from Oil-water Emulsions by Electroflotation Technique, Separations Technology, 6 (1996) 9–17.
- [15] V. A. Brodskiy, V. A. Kolesnikov, V. I. Il'in, Effect of the Physico-chemical Characteristics of the Disperse Phase of Slightly Soluble Compounds of Nonferrous Metals on the Efficiency of Their Electroflotation Extraction from Aqueous Solutions, Theoretical Foundations of Chemical Engineering 49 (2015) 138–144.
- [16] A. A. Mohammed, A. J. Mohammed Al-Gurany, Journal of Engineering, Number 3 Volume 16 September, (2010) 5503-5515.
- [17] <http://www.docstoc.com/docs/51900375/Electroflotation-Technology-Joint-Technology-Exchange-Group-3>.

- [18] http://it.wikipedia.org/wiki/File:Electroflotation_cell.JPG
- [19] <http://enviropark.ru/course/info.php?id=22>
- [20] J.-S. Perng, E. Wang, S.-T. Yu, A.Y. Chang, C.-Y. Shih, *Water Qual. Res. J. Canada*, 42(1) (2007) 63-71.

UDK: 543.06:628.511(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Hemija

**ANALIZA SUSPENDOVANIH ČESTICA (PM₁₀) U
GIMNAZIJI »BORA STANKOVIĆ« U BORU**

**ANALYSIS OF PARTICULATE MATTER (PM₁₀) IN
HIGH SCHOOL »BORA STANKOVIĆ« IN BOR**

Viša Tasić¹, Renata Kovačević¹, Milena Jovašević - Stojanović²,
Tatjana Apostolovski - Trujić¹, Mirjana Šteharnek¹, Suzana Stanković¹

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

²Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, P.O. Box 522,
11001 Beograd

Izvod

Ovaj rad je nastao iz potrebe da se ispita zagađenje suspendovanim česticama frakcije PM10 u gimnaziji "Bora Stanković" u Boru. Cilj rada je određivanje masenih koncentracija i hemijskog sastava suspendovanih čestica frakcije PM10 u gimnaziji (u periodima kada je bilo i kada nije bilo učenika u školi), i poređenje sa koncentracijama ovih čestica u okolnom ambijentalnom vazduhu. Dobijeni rezultati ukazuju da su koncentracije suspendovanih čestica frakcije PM10 u proseku dvostruko veće kada učenici borave u učionici, u odnosu na period kada u učionici nije bilo učenika. U posmatranom periodu koncentracije suspendovanih čestica frakcije PM10 izmerene u gimnaziji bile su u proseku dva puta niže od onih u ambijentalnom vazduhu u blizini gimnazije. U radu su prikazane masene koncentracije 18 hemijskih elemenata koji su određeni iz suspendovanih čestica frakcije PM10. Slično kao i kod masenih koncentracija suspendovanih čestica PM10 i masene koncentracije svih posmatranih elemenata bile su više u periodu kada je bilo učenika u učionici u odnosu na period kada u učionici nije bilo učenika. Masene koncentracije hemijskih elemenata izmerene u gimnaziji bile su značajno niže u odnosu na koncentracije izmerene u ambijentalnom vazduhu u blizini gimnazije (0,02 – 0,68), sa izuzetkom Ti čija je koncentracija bila u proseku 1,21 puta viša u gimnaziji u odnosu na koncentraciju u ambijentalnom vazduhu.

Ključne reči: suspendovane čestice, gravimetrija, merenje, hemijska analiza, ICP AES

Abstract

This work is the result of study the indoor air pollution with PM10 particles in the grammar school "Bora Stankovic" in Bor. The main goal is determination the mass concentration and chemical composition of PM10 particles in the grammar school (in the time intervals with and without pupils in the classroom), as well as in the ambient air nearby. The results indicates that the PM10 levels measured in the classroom with the present pupils were twice as high compared with the PM10 levels

in the period when the classroom was not occupied. Also, the PM10 levels measured in the school were about two times lower than in the ambient air nearby. The paper presents the mass concentrations of 18 chemical elements determined in the PM10 samples. PM10 mass concentrations of all chemical elements were higher in the period when the pupils were in the classroom. Also, the mass concentration of determined chemical elements in the classroom were significantly lower compared with the concentration of those elements detected in the ambient air (0.02 - 0.68), with the exception of Ti (average concentration 1.21 times higher in the classroom than in the ambient air nearby).

Keywords: *particulate matter, gravimetry, measurement, chemical analysis, ICP AES*

1. UVOD

1.1. Šta su suspendovane čestice?

Suspendovanim česticama naziva se veliki broj različitih materija koje se sastoje od sitnih čvrstih čestica ili manjih tečnih kapljica prisutnih u atmosferi. To je kompleksna mašavina organskih i neorganskih materija različitog hemijskog sastava. Njih čine: čestice poreklom iz dizel motora, leteći pepeo, mineralna prašina (poreklom iz uglja, azbesta, krečnjaka, cementa), čestice fluorida, metalna prašina i metalne pare, pigmenti boja, ostaci pesticida u vidu izmaglice, dim, čađ i dr. Podela suspendovanih čestica na grube, fine i ultrafine važna je sa aspekta njihove mogućnosti prodiranja u periferne delove pluća, dužine zadržavanja u vazduhu, kao i dometa (domet najsitnijih čestica je preko 1000 km) [1].

Najviše proučavan i najčešće pominjan oblik zagađenja životne sredine je aerozagađenje [2,3]. Poseban problem predstavlja dugotrajna izloženost niskim koncentracijama polutanata, što je i najčešći slučaj. Teškoća u istraživanju uticaja aerozagađenja na zdravlje predstavlja prisutnost mešavine polutanata u vazduhu, što je gotovo uvek slučaj, zbog čega je teško izdvojiti pojedinačne uticaje [4]. Zakonska regulativa Evropske Unije već dugi niz godina propisuje monitoring dve frakcije čestica prisutnih u vazduhu, čestica prečnika manjeg od 2,5 μm , takozvanih finih čestica, i grubih čestica koje su prečnika od 2,5-10 μm [5-7]. Uvođenje graničnih vrednosti koncentracija polutanata u ambijentnom vazduhu, pogotovu onih koji se odnose na suspendovane čestice, doprinosi poboljšanju zdravlja populacije.

1.2. Poreklo suspendovanih čestica

Pored prirodnih izvora (vulkani, požari), suspendovane čestice nastaju i iz izvora antropogenog porekla kakvi su termoelektrane i saobraćaj. Smatra se da su industrijski procesi najveći izvori suspendovanih čestica, a zatim su to emisije

iz instalacija za kolektivno i lokalno grejanje (individualna ložišta) i svi vidovi transporta i procesi sagorevanja fosilnih goriva koji nisu u direktnoj vezi sa industrijom. U urbanim sredinama, drumski saobraćaj je označen kao najveći izvor aerozagađenja. Prekogranični transport suspendovanih čestica iz susednih regiona i drugih država takođe značajno doprinosi nivou ovih čestica u ambijentalnom vazduhu.

1.3. Karakteristike suspendovanih čestica

Suspendovane čestice mogu da se klasifikuju prema veličini, gustini, obliku i hemijskom sastavu. Sastav ovih čestica je bitan jer od njega zavisi i veličina, gustina, isparljivost, reaktivnost, i što je od posebne važnosti, toksičnost ovih čestica. Posebno su značajne čestice koje mogu dospeti do najdubljih delova pluća.

Frakcija grubih čestica je prvenstveno sastavljena od atmosferske prašine koja je suspendovana: usled mehaničkog krunjenja granularnog materijala kao na primer asfaltiranih i neasfaltiranih puteva, poljoprivrednih aktivnosti, građevinskih radova i prirodnih procesa. Industrijske operacije kao mlevenje, brušenje i druge aktivnosti takođe u izvesnoj meri doprinose frakciji grubih čestica prisutnih u ambijentalnom vazduhu. Većina finih čestica je poreklom od procesa sagorevanja.

Fine čestice se kategorišu kao primarne ili sekundarne. Primarne čestice su one koje se emituju u obliku čvrste faze tokom sagorevanja gasova na visokim temperaturama. Značajan deo ovih čestica je sastavljen od poluisparljivih jedinjenja koji formiraju organske aerosole. Sekundarne čestice se formiraju u atmosferi putem kompleksnih reakcija (sulfati, nitrati, amonijum, organski ugljenik, elementarni ugljenik, teški metali i fina prašina).

1.4. Uticaj suspendovanih čestica na zdravlje ljudi

Smatra se da kvalitet vazduha u urbanim sredinama ima veći uticaj na zdravlje stanovništva nego ostali faktori životne sredine, a da zagađivači ambijentalnog vazduha predstavljaju jedan od najznačajnijih uzroka zdravstvenih problema uopšte. Prema podacima WHO (World Health Organization - Svetska Zdravstvena Organizacija) u Svetu se godišnje usled aerozagađenja dogodi preko 2,7 miliona smrtnih slučajeva. Mnogi od štetnih zdravstvenih efekata potiču od povećane koncentracije čestica koje iz ambijentalnog vazduha dospevaju udisanjem u organizam. Vrlo bitan uticaj na ljudsko zdravlje imaju čestice čiji je prečnik manji od 2,5 μm. Ove čestice mogu da izazovu negativne efekte po zdravlje i pri kratkim izlaganjima, na primer samo jedan dan, a pogotovu pri

dugim izlaganjima – godinu i više dana. Posledice velikog unošenja ovih čestica u pluća obično su respiratorne infekcije, a u ekstremnim slučajevima i smrt. Ljudi koji boluju od astme, srčanih ili plućnih bolesti su najostljiviji na čestično zagađenje [9-12].

2. MATERIJAL I METOD RADA

Gimnazija Bora Stanković nalazi se u stambenoj (urbanoj) zoni Bora udaljena oko 1,5 km jugozapadno (SW) od metalurškog dela kombinata RTB Bor. Uzorkovanje suspendovanih čestica frakcije PM10 vršeno je simultano u unutrašnjem prostoru gimnazije, kabinet hemije na drugom spratu gimnazije (IN), i u ambijentalnom vazduhu u neposrednoj blizini gimnazije (OUT), tokom pet uzastopnih radnih dana (ponedeljak 24.12.2012. – petak 28.12.2012.). Uzorkovanje suspendovanih čestica vršeno je referentnim semplerima proizvodnje Sven/Leckel LVS3 (Slika 1) sa glavama za uzorkovanje frakcije PM10 [13]. U učionici su posebno prikupljani uzorci za period kada je bilo učenika (IU), od 8 h – 14 h, i za period kada nije bilo učenika (NU), od 14 h do 8 h ujutru narednog dana. U spoljašnjem prostoru u blizini gimnazije prikupljani su 24-časovni uzorci (od 8 h do 8 h ujutru narednog dana).



Sl. 1. Sempler Sven/Leckel LVS3



Sl. 2. Cronus 47 mm PTFE filter, sa veličinom pora 0,45 µm

Nakon uzorkovanja ponovo je merena masa filtera saglasno proceduri propisanoj standardom SRPS EN12341:2008 [14]. Na osnovu razlike masa eksponiranih i neekspoziranih filtera i poznatog protoka vazduha kroz uzorkivač sračunate su masene koncentracije suspendovanih čestica.



Sl. 3. Laboratorijska vaga METTLER TOLEDO

Nakon merenja mase eksponiranih filtera vršena je njihova dalja priprema za hemijske analize u skladu sa procedurom SRPS EN14902:2008 [15]. Filtri su rastvarani u mešavini koncentrovane azotne kiseline (30%), vodonik-peroksida i vode u donosu (3/2/5). Korišćeni su veoma čisti reagensi (Merck) i dvostruko destilovana voda (MiliQ, 18.2 MΩ). Da bi se poboljšalo rastvaranje, uzorci su tretirani u mikrotalasnoj peći tipa CEM Mars 5, u zatvorenim teflonskim posudama od 100 ml [16].

Nakon rastvaranja vršeno je određivanje sastava uzoraka pomoću atomskog emisionog spektrometra sa induktivnom kuplovanom plazmom (ICP AES) [17]. Na ovaj način određene su masene koncentracije 18 hemijskih elemenata iz uzoraka. U cilju kontrole kvaliteta i verifikacije postupka rastvaranja i analize na isti način je analiziran i standardni referentni materijal (NIST 1648a) [18, 19].

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

Izmerene vrednosti masenih koncentracija suspendovanih čestica frakcije PM10 prikazane su u Tabeli 1. Na osnovu rezultata prikazanih u ovoj tabeli uočava se da su koncentracije čestica frakcije PM10 u učionici u proseku dva puta niže od koncentracija u ambijentalnom vazduhu. Takođe, koncentracije čestica PM10 u učionici u periodu kada je bilo učenika u proseku su dva puta više od koncentracija izmerenih u periodu kada nije bilo učenika u učionici. Dnevna granična vrednost koncentracije suspendovanih čestica u ambijentalnom vazduhu iznosi 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [6]. U posmatranom periodu srednja dnevna koncentracija suspendovanih čestica PM10 u ambijentalnom vazduhu bila je u toku 4 od 5 dana merenja iznad dozvoljene granice.

Tabela 1. Rezultati merenja suspendovanih čestica PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Datum	PM10 IN	PM10 OUT	PM10 IN/OUT	PM10 IN IU	PM10 IN NU	PM10 IN IU/NU
24.12.2012.	52,9	142,7	0,37	84,2	34,0	2,5
25.12.2012.	51,4	142,2	0,36	117,3	56,2	2,1
26.12.2012.	47,2	97,2	0,49	75,5	34,1	2,2
27.12.2012.	33,2	60,2	0,55	40,1	30,8	1,3
28.12.2012.	26,8	47,8	0,56	87,0	35,6	2,4
Srednja vrednost	42,30	98,01	0,47	80,8	38,1	2,1

Srednje dnevne koncentracije suspendovanih čestica PM₁₀ u učionici bile su u toku dva dana iznad dozvoljene granice. Izmerene koncentracije suspendovanih čestica frakcije PM₁₀ uporedive su sa onima prikazanim u radovima [20-23]. U radu [20] prikazana je srednja vrednost koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ u učionicama u Solunu od 118 µg/m³, dok su u Atini izmerene vrednosti u opsegu 75-203 µg/m³. U radu [21] srednje vrednosti koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ u dve škole u gradu Aveiro u Portugalu iznosile su 49,2 i 79,8 µg/m³. U istom radu navodi se da je prosečan odnos koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ izmerenih unutar navedenih škola i u ambijentalnom vazduhu iznosio 2,4 i 1,84 što je takođe uporedivo sa vrednostima koje su prikazana u Tabeli 1. U radu [22] srednje vrednosti koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ izmerene u Nišu, na fakultetu zaštite na radu i u osnovnoj školi Vožd Karadorđe, u grejnoj sezoni, iznosile su 47,0 i 54,6 µg/m³. U radu [23] srednje vrednosti koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ izmerene u osnovnim školama u Boru i Zlotu u toku grejne sezone iznosile su 44,21 i 49,35 µg/m³.

Tabela 2. Sadržaj hemijskih elemenata u suspendovanim česticama PM₁₀ (u ng/m³) u učionici za vreme nastave i u periodu kada nije bilo učenika u učionici

Ele- ment	Učenici prisutni u učionici				Učenici nisu prisutni u učionici				Odnos IU/N U
	Srednja vrednost	Min	Max	SD	Srednja vrednost	Min	Max	SD	
Cr	3,6	0,0	9,3	5,0	2,4	0,0	6,4	3,3	1,51
Mn	2,6	1,8	4,5	1,1	2,1	1,1	3,1	0,9	1,27
Cd	1,0	0,0	3,6	1,5	0,6	0,0	2,1	0,9	1,56
Zr	2,7	0,0	8,2	3,8	1,1	0,0	3,1	1,5	2,51
Ni	1,5	0,0	4,2	2,1	0,7	0,0	2,1	1,0	2,30
Sr	0,9	0,0	2,7	1,3	0,5	0,0	1,3	0,7	1,90
Ti	19,5	9,1	35,3	10,4	8,2	3,4	11,8	3,7	2,37
As	5,9	0,0	18,2	8,4	5,1	0,0	13,9	7,0	1,16
S	1843,0	777,2	3108,5	850,0	1119,5	258,1	1858,7	581,1	1,65
Fe	237,3	92,1	410,3	124,0	111,0	56,0	231,0	70,5	2,14
Cu	135,8	81,2	284	84,9	105,2	54,4	230,0	72,1	1,29
Zn	96,4	34,1	149,0	54,8	51,5	22,0	95,6	31,0	1,87
Pb	141,7	72,7	226,0	68,2	70,6	23,0	144,5	57,9	2,01
Al	183,9	101,1	279,9	74,8	41,4	9,6	68,0	23,0	4,44
Ca	421,7	213,0	679,0	203	274,4	97,0	577,9	192,1	1,54
K	310,1	29,5	491,8	174,5	140,3	22,0	254,4	82,7	2,21
Na	182,3	95,5	245,0	54,7	73,3	34,0	137,8	41,7	2,49
Mg	148,8	75,0	222,7	52,6	61,5	20,2	120,9	37,3	2,42

U Tabeli 2 i Tabeli 3 prikazane su srednje vrednosti, minimalne i maksimalne vrednosti, kao i standardna devijacija (SD) masenih koncentracija hemijskih elemenata koji su određeni iz uzoraka suspendovanih čestica PM10 analizom na uređaju ICP AES. Iz Tabele 2 vidi se da je sadržaj svih detektovanih hemijskih elemenata u suspendovanim česticama frakcije PM10 viši u periodu kada su učenici bili prisutni u učionici (1,16 – 4,44). Elementi S, Ca, Fe, K, Al, Na, Mg, Pb, Cu i Zn najprisutniji su u svim uzorcima. Od kancerogenih elemenata, koji su posebno značajni, detektovan je As (2 dana u učionici i tokom svih 5 dana merenja u ambijentalnom vazduhu), Cd (2 dana u učionici i 2 dana u ambijentalnom vazduhu) i Ni (2 dana u učionici i 3 dana u ambijentalnom vazduhu). Za ova tri hemijska elementa prema Uredbi [6] nisu propisane dnevne granične vrednosti, već samo godišnje. Za olovo je propisan srednja dnevna granična vrednost od $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ali su izmerene koncentracije olova bile ispod ove granice.

Tabela 3. Sadržaj hemijskih elemenata u česticama PM10 (u ng/m^3) u učionici i u ambijentalnom vazduhu

Element	Učionica				Ambijentalni vazduh				Odnos IN/OUT
	Srednja vrednost IN	Min	Max	SD	Srednja vrednost OUT	Min	Max	SD	
Cr	2,7	0,0	7,4	3,8	10,2	0,0	24,5	12,7	0,27
Mn	2,2	1,3	2,8	0,7	11,5	5,9	15,9	4,6	0,19
Cd	0,5	0,0	2,7	1,2	2,0	0,0	6,5	2,9	0,27
Zr	1,5	0,0	4,1	2,1	6,2	1,1	12,5	5,3	0,24
Ni	1,0	0,0	3,5	1,5	1,7	0,0	3,5	1,6	0,57
Sr	0,4	0,0	1,3	0,6	12,2	0,0	31,4	12,7	0,04
Ti	11,6	5,2	18,1	5,8	9,6	4,8	14,0	4,5	1,21
As	3,5	0,0	17,4	7,8	18,1	6,2	37,6	15,2	0,19
S	1324,2	423,3	2332,6	681,6	1946,3	1422,1	3010,0	626,3	0,68
Fe	146,6	89,9	245,4	72,1	1427,1	425,5	2618,5	1068,1	0,10
Cu	113,1	68,6	240,4	72,4	396,9	63,7	725,9	320,0	0,29
Zn	65,1	24,6	109,3	37,8	3039,7	431,7	5581,0	1933,7	0,02
Pb	90,2	33,7	175,4	62,5	223,1	84,3	440,0	159,0	0,40
Al	82,4	53,6	112,4	25,0	1254,6	480,8	2443,5	796,8	0,07
Ca	318,2	122,0	603,9	194,9	3307,0	1874,0	6402,0	1976,9	0,10
K	188,7	23,6	285,6	99,6	706,2	144,2	1504,4	696,8	0,27
Na	105,1	45,9	165,3	42,7	4256,8	932,2	6747,5	2253,1	0,02
Mg	85,3	51,5	125,8	30,0	322,3	126,4	667,0	244,7	0,26

Iz Tabele 3 može se uočiti da je, u proseku, ukupan sadržaj hemijskih elemenata detektovanih u uzrocima suspendovanih čestica PM₁₀ bio veći u ambijentalnom vazduhu nego u učionici. Izuzetak je Ti čije su koncentracije u učionici bile u proseku za 1.21 puta veće od onih u ambijentalnom vazduhu. Smatra se da su Fe, Mg, kao i Ti koji su detektovani u učionici poreklom od resuspenzije čestica uzrokovane aktivnošću učenika [24]. U svim uzorcima suspendovanih čestica PM₁₀ u učionici su najprisutniji hemijski elementi S, Ca, K, Fe, Cu, Na, dok su u ambijentalnom vazduhu bili najprisutniji elementi Na, Ca, Zn, S, Fe, Al, K. Koncentracije detektovanih hemijskih elemenata u učionici bile su niže od odgovarajućih koncentracija u ambijentalnom vazduhu, najčešće istog reda veličine. Koncentracije Al, Sr i Zn su za red veličina niže u učionici nego u u ambijentalnom vazduhu. Na i Ca su elementi sa najvišim koncentracijama detektovanim u ambijentalnom vazduhu. U radu [24] se navodi da je glavni izvor čestica Al, S, Fe, Si, Mg i Ca pepeo. Međutim, prašina podignuta sa zemljišta takođe sadrži ove elemente tako da je teško jednoznačno odrediti izvor iz koga potiču ove čestice.

4. ZAKLJUČAK

Ovaj rad je nastao iz potrebe da se po prvi put u učionici neke od srednjih škola u Boru ispita količina i sastav suspendovanih česticama. Dobijeni rezultati ukazuju na to da su masene koncentracije suspendovanih čestica frakcije PM₁₀ u proseku dva puta više kada učenici borave u učionici, u odnosu na period kada u učionici nije bilo učenika. Takođe, koncentracije suspendovanih čestica frakcije PM₁₀ izmerene u učionici bile su u proseku dva puta niže od onih u ambijentalnom vazduhu. Masene koncentracije svih detektovanih hemijskih elemenata bile su više u periodu kada je bilo učenika u učionici u odnosu na period kada u učionici nije bilo učenika. Ovo povećanje varira u zavisnosti od hemijskog elementa u opsegu od 1,16 do 2,51. Masene koncentracije hemijskih elemenata iz uzoraka suspendovanih čestica PM₁₀ prikupljenih u učionici bile su značajno niže u odnosu na one u ambijentalnom vazduhu, u opsegu od 0,02 do 0,68. Izuzetak je Ti čije su koncentracije u proseku bile za 1,21 puta više u učionici u odnosu na ambijentalni vazduh. Iako je period merenja relativno kratak, samo 5 radnih dana u zimskom periodu, dobijeni su rezultati koji su uporedivi sa rezultatima drugih istraživača. Zabrinjava podatak da je srednja dnevna koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ u učionici bila iznad dozvoljene granice u toku dva od pet dana merenja. U našoj zemlji još uvek nema dovoljno podataka o izloženosti dece i učenika zagađenju suspendovanim

česticama. Iz tog razloga smatramo da ovakva istraživanja treba nastaviti u narednom periodu u cilju što potpunijeg sagledavanja uticaja zagađenja suspendovanim česticama u obrazovnim ustanovama na zdravlje učenika.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz projekta br. III42008: "Unapređenje energetske karakteristika i kvaliteta unutrašnjeg prostora u zgradama obrazovnih ustanova u Srbiji" koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Jovašević- Stojanović M., Matić-Besarabić S., Cvetković A., Tošović S., Zeković I.: Značaj monitoringa respirabilnih čestica u urbanim sredinama u cilju procene zdravstvenih efekata, Higijena i humana ekologija, Beograd, 2010, str. 95-118
- [2] V. Tasić, D. Milivojević, M. Pavlov, Kontrola vazduha u Boru (teorija i praksa) (matematički aparat, informatička struktura), Bakar 2(2007), str. 1-16.
- [3] V.M. Marjanović, A. Ivanović, V. Cvetković Stamenković, Učešće čadji u ukupnom zagađenju, Mining and Metallurgy Engineering Bor 3(2014), str. 61-72.
- [4] Tasić V., Milošević N., Kovačević R., Petrović N., The Analysis of Air Pollution Caused by Particle Matter Emission from the Copper Smelter Complex Bor (Serbia), Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, Vol. 16, No. 3, pp 219–228, 2010.
- [5] Zakon o zaštiti vazduha ("Službeni glasnik RS" broj 36/09)
- [6] Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha ("Službeni glasnik RS" broj 11/10)
- [7] Uredba o izmenama i dopunama Uredbe o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha ("Službeni glasnik RS" broj 75/10)
- [8] Uredba o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vazduh ("Službeni glasnik RS" broj 71/10)

- [9] Anderson H. R., Bremner S. A., Atkinson R. W., Harrison R. M., Walters S., Particulate Matter and Daily Mortality and Hospital Admissions in the West Midlands Conurbation of the United Kingdom: Associations with Fine and Coarse Particles, Black Smoke and Sulphate, *Occup Environ Med*, Vol. 58, No. 8, p 504–510, 2001.
- [10] Atkinson R. W., Fuller G. W., Anderson H. R., Harrison R. M., Armstrong B., Urban Ambient Particle Metrics and Health: A time Series Analysis, *Epidemiology* Vol. 21, No. 4, p. 501–511, 2010.
- [11] Pope III C. A., Dockery D. W., Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 56, p. 709-742, 2006.
- [12] Pope III CA, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Kazuhiko I, et al. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *J Am Med Assoc*, Vol. 287, p. 1132–41, 2002.
- [13] http://www.envitech-bohemia.cz/domain/envitech-bohemia/files/1/odberova/lvs3_mvsv6_e.pdf (pristupljeno 28.03.2015)
- [14] SRPS EN 12341:2008 Kvalitet vazduha - Određivanje frakcije PM10 suspendovanih čestica - Referentna metoda i postupak ispitivanja na terenu radi demonstriranja ekvivalentnosti mernih metoda ("Službeni glasnik RS" broj 104/08)
- [15] SRPS EN 14902:2008 Kvalitet vazduha ambijenta - Standardna metoda za određivanje Pb, Cd, As i Ni u frakciji PM10 suspendovanih čestica ("Službeni glasnik RS" broj 25/08)
- [16] http://www.ietyltd.com/pdf_datasheets/Mars%205%20Data%20Sheet.pdf (pristupljeno 28.03.2015)
- [17] <http://www.rsic.iitb.ac.in/Icp-Aes.html> (pristupljeno 28.03.2015)
- [18] <http://www.speciation.net/Database/Materials/National-Institute-of-Standards-and-Technology-NIST/SRM-1648a--Urban-Particulate-Matter-;i790> (pristupljeno 28.03.2015)
- [19] Kovačević R., Jovašević Stojanović M., Tasić V., Milošević N., Petrović N., Stanković S., Matić Besarabić S., Preliminary Analysis of Levels of Arsenic and Other Metallic Elements in PM10 Sampled Near Copper Smelter Bor (SERBIA), *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, Vol. 16, No. 3, p. 269–279, 2010.

- [20] Gemenetzi P., Moussas P., Arditoglou A., Samara C., Mass Concentration and Elemental Composition of Indoor PM_{2.5} and PM₁₀ in University Rooms in Thessaloniki, Northern Greece, *Atmospheric Environment*, Vol. 40, p. 3195–3206, 2006.
- [21] Pegas P.N. et al., Indoor and Outdoor Characterisation of Organic and Inorganic Compounds in City Centre and Suburban Elementary Schools of Aveiro, Portugal, *Atmospheric Environment* Vol. 55, p. 80-89, 2012.
- [22] Kovačević R., Tasić V., Živković M., Živković N., Đorđević A., Manojlović D., Jovašević Stojanović M., Mass Concentrations and Indoor-Outdoor Relationships of PM in Selected Educational Buildings in Niš, Serbia, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, Vol. 21 (1/II) p. 149-158, 2015.
- [23] Lazović I., Jovašević Stojanović M., Živković M., Tasić V., Stevanović Ž., PM and CO₂ Variability and Relationship in the Different School Environments, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, Vol. 21 (1/II) p. 179-187, 2015.
- [24] Samara C., Chemical Mass Balance Source Apportionment of TSP in a Lignite-burning area of Western Macedonia, Greece, *Atmospheric Environment*, Vol. 39, p. 6430–6443, 2005.

UDK: 504.03(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Ekologija

**EKSERGIJA I EKSERGIJSKA EFIKASNOST U
INDUSTRIJSKOJ EKOLOGIJI**
**EXERGY AND EXERGY EFFICIENCY IN
INDUSTRIAL ECOLOGY**

Dragana Živković¹, Sanja Kalinović¹, Nada Štrbac¹, Aleksandra Mitovski¹,
Snežana Šerbula¹, Ljubiša Balanović¹, Miroslav Sokić², Branislav Marković²
e-mail: dzivkovic@tf.bor.ac.rs

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

²Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

Izvod

Eksergijska analiza predstavlja bitan pristup projektovanju industrijskih sistema manje štetnih za životnu sredinu i od izuzetnog je značaja u savremenim trendovima vezanim za održivi razvoj. U ovom radu su izneti osnovni koncepti i pregled primene eksergijske efikasnosti u industrijskoj ekologiji.

Ključne reči: eksergija, eksergijska efikasnost, industrijska ekologija, održivi razvoj

Abstract

Exergy analysis represents an important approach to the design of the industrial systems less harmful to the environment and is of great importance in modern trends related to the sustainable development. This paper provides an overview of the basic concepts and the review of application the exergy efficiency in the industrial ecology.

Keywords: exergy, exergy efficiency, industrial ecology, sustainable development

1. UVOD

Intenzivna potrošnja resursa neophodnih za zadovoljenje ljudskih aktivnosti postepeno iscrpljuje planetarne zalihe sirovina. Iz tog razloga se ljudsko društvo susreće sa globalnim problemom vezanim za smanjenje količine raspoloživih prirodnih resursa, što neumitno vodi ka potrebi aktivnog učešća u merama i aktivnostima zaštite životne sredine i održivog razvoja.

Jedna od metoda značajnih za projektovanje industrijskih sistema manje štetnih za životnu sredinu, koja je od izuzetnog značaja u savremenim trendovima industrijske ekologije, jeste i eksergijski pristup proizvodnim procesima.

Eksergijske analize mogu se koristiti za procenu ulaza i izlaza u proizvodnim sistemima i doprinose identifikaciji poboljšanih načina održivosti [1]. Iz navedenih razloga, od koristi su za poboljšanje materijalne i energetske efikasnosti [2], čime se može smanjiti negativni uticaj na životnu sredinu. Na taj način povećana efikasnost doprinosi postizanju materijalne i energetske bezbednosti, a samim tim i ekološki prihvatljivog tehnološkog postupka, što se npr. može ogledati u smanjenju očekivane emisije [3].

U ovom radu je opisan značaj razmatranja eksergije kao savremenog termodinamičkog alata u industrijskoj ekologiji.

2. POJAM I DEFINICIJA EKSERGIJE

Prema termodinamičkim principima, eksergija nekog sistema predstavlja maksimalni korisni rad koji se može postići tokom procesa koji taj sistem dovodi u ravnotežu s toplotnim rezervoarom. Ukoliko okolinu posmatrano kao toplotni rezervoar, eksergija predstavlja potencijal sistema da vrši promene tokom postizanja ravnoteže sa okolinom, i kada sistem postigne ravnotežu sa okolinom, eksergija je ravna nuli. Ovo je deo energije koji se može neograničeno pretvarati u druge oblike energije, ili, opšte uzev, deo energije koji je raspoloživ za upotrebu. Prema Santosu i Parku [4], eksergija se može definisati i kao maksimalni iznos rada izvršenog kroz povratne procese pri dovođenju sistema u termodinamičku ravnotežu sa životnom sredinom.

Eksergija predstavlja deo energije sposoban da izvrši rad, za razliku od anergije koja predstavlja deo energije koji nije sposoban da izvrši rad. U svim nepovratnim procesima eksergija se pretvara u anergiju, dok pri povratnim procesima ostaje konstantna. Obzirom da su svi realni energetske procesi više ili manje nepovratni, pretvaranjem oblika energije smanjuju se zalihe eksergije, jer se deo eksergije pretvara u anergiju [5]. Eksergija nekog sistema može se prikazati sledećim izrazom:

$$Ex = E - T S \quad (1)$$

gde je: Ex - eksergija sistema, E - energija sistema, T - temperatura referentne okoline, i S - entropija sistema, što znači da je drugi član sa desne strane jednačine zapravo - anergija.

Prilikom vršenja rada eksergija se smanjuje, a anergija se, nalik entropiji, povećava tokom svakog procesa ili aktivnosti. Električna energija predstavlja primer skoro čiste eksergije, jer se u potpunosti može konvertovati u toplotnu energiju u električnoj lučnoj peći ili npr. mehanički rad u elektromotorima. Dalje, svi prirodni i industrijski materijali mogu se okarakterisati u smislu sadržaja

eksergije, jer predstavljaju nosioce eksergije, što je od značaja za proračune industrijske efikasnosti. Tako neki materijali, npr. voda, ugljen-dioksid, silicijum-dioksid, većina oksida, imaju nizak sadržaj eksergije, dok goriva i biomasa, kao i reaktivne hemikalije, imaju visok sadržaj eksergije [6].

3. EKSERGIJSKA EFIKASNOST, ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE I ODRŽIVI RAZVOJ

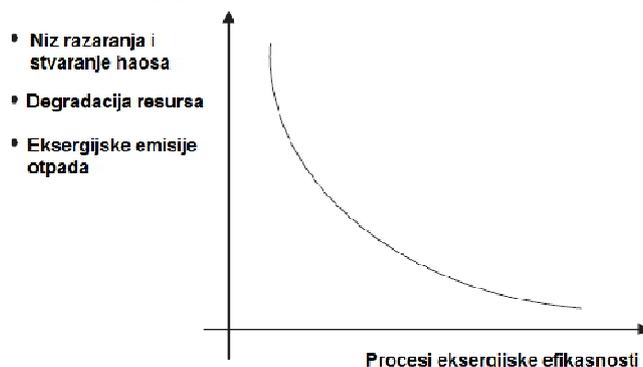
Problemi zaštite životne sredine mogu se posmatrati kao glavni faktor održivog razvoja, koji zahteva upotrebu energetske resursa sa što manje negativnih uticaja na degradaciju životne sredine. Postojeća ograničenja mogu se prevazići povećanjem efikasnosti koja vodi ka smanjenju pomenutih negativnih uticaja. Iz tog razloga je važno smanjiti gubitke koji prate prenos eksergije u potrošnji resursa, kroz povećanje efikasnosti prenosa eksergije među resursima.

Eksergijska efikasnost prema Dinceru i Rosenu [7] može se izraziti na sledeći način:

$$\text{Eksergijska efikasnost} = \text{Eksergijski izlaz} / \text{Eksergijski ulaz} \quad (2)$$

$$\text{Eksergijski gubici} = \text{Eksergijski ulaz} - \text{Eksergijski izlaz} \quad (3)$$

Veza između procesa eksergijske efikasnosti i problema životne sredine koji uključuju degradaciju resursa i emisiju otpada, prikazana je na slici 1. Jasno se uočava da svako povećanje eksergijske efikasnosti procesa smanjuje negativne uticaje na životnu sredinu [3].



Sl. 1. Ilustracija pozitivnog uticaja povećanja eksergijske efikasnosti na životnu sredinu [3]

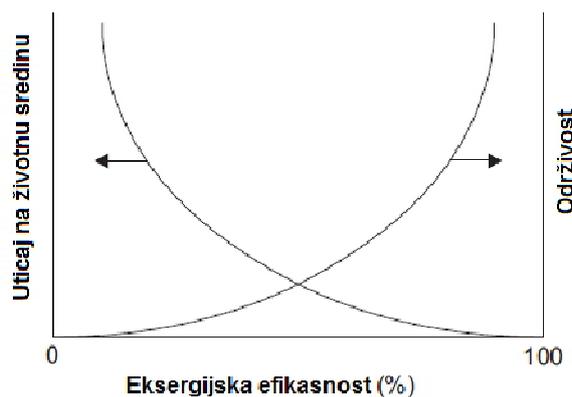
Kao mera materijalnih i energetske tokova, eksergija povezuje energiju, životnu sredinu i održivi razvoj, kao što je prikazano na slici 2 [3]. Pri tom, treba imati u vidu da održivi razvoj obuhvata i ekonomsku održivost.



SI. 2. Interdisciplinarni trougao koji pokriva oblasti eksergijskih analiza [3]

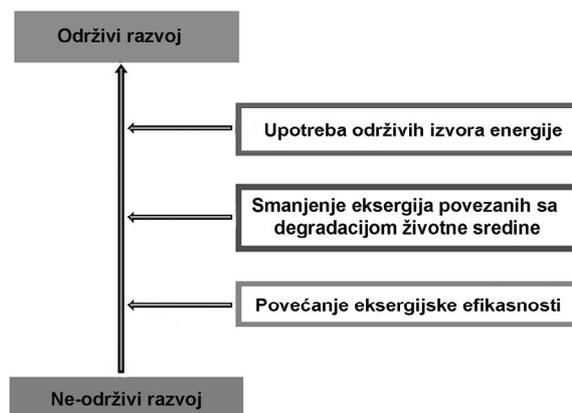
Kvalitativna ilustracija uticaja eksergijske efikasnosti na životnu sredinu i održivost procesa, prikazana je na slici 3. Može se uočiti da povećanje energetske efikasnosti smanjuje uticaj na životnu sredinu i povećava održivost [3,8]. Ovde se javljaju dva slučaja mogućih ograničenja eksergijske efikasnosti:

- ✓ Prvi slučaj - kada se eksergijska efikasnost približava 100%, negativni uticaj na stanje životne sredine je zanemarljiv, tj. teži nuli. Pošto se u ovom slučaju samo eksergija pretvara iz jednog oblika u drugi bez gubitaka, sistem se približava reverzibilnosti.
- ✓ Drugi slučaj - kada se efikasnost eksergije približava 0%, održivost teži nuli, jer nema korisnog rada (eksergijski sadržaj resursa se troši bez korisnih efekata). Ovo znači da pri minimalnoj eksergijskoj efikasnosti, iako se troši ogromna količina resursa, dolazi do degra-dacije životne sredine i stvaranja značajne količine otpada [3].



SI. 3. Kvalitativna ilustracija uticaja eksergijske efikasnosti na životnu sredinu i održivost procesa [3,8]

Neki od ključnih doprinosa primene koncepta eksergije u oblasti održivog razvoja, predstavljeni su na slici 4. Održivi razvoj, dakle, uključuje povećanje eksergijske efikasnosti, smanjenje eksergije zasnovane na degradaciji životne sredine i korišćenje održivih eksergijskih resursa [3].



Sl. 4. Neki od ključnih doprinosa eksergijskih metoda za povećanje održivosti neodrživih sistema i procesa [3]

4. EKSERGIJA I INDUSTRIJSKA EKOLOGIJA

Imajući u vidu predstavljeni značaj eksergijske efikasnosti za zaštitu životne sredine i održivi razvoj, u novije vreme se sve češće koriste termodinamičke metode - energetske i eksergijske analize. Ove metode se primenjuju za ispiti-vanje energetske efikasnosti u industriji, kroz analizu obima povećanja energetske efikasnosti i obima povećanja eksergijskog potencijala, što ima ključnu ulogu u nastojanjima da se postigne održivi razvoj, kao i ravnoteža ekonomskog i socijalnog razvoja u oblasti zaštite životne sredine [9]. Eksergijske analize se karakterišu složenim tokovima materijala u industrijskim sistemima na bazi termodinamičkih karakteristika upotrebljenih resursa, dobijenih proizvoda i stvorenih nusprodukata ili otpada. Međutim, u odnosu na obične industrijske sisteme, eko-industrijski sistemi imaju još komplikovaniji sistem praćenja tokova resursa kroz više zatvorenih međusobno povezanih sistema. Proučavanje ovih složenih režima energetskih i materijalnih iskorišćenja, kao i njihovih efekata na eko-industrijske sisteme, primenom industrijske ekologije bazirane na termo-dinamičkim teorijama, kao i eksergijskim analizama, u novije vreme predstavljaju značajnu temu [10].

Industrijska ekologija predstavlja pristup projektovanju industrijskih sistema manje štetnih za životnu sredinu i od značaja za podršku održivom razvoju [3]. Ona se bavi proučavanjem fizičkih, hemijskih i bioloških procesa i

njihovim međusobnim interakcijama unutar i između industrijskih i ekoloških sistema. Cilj industrijske ekologije je da interpretira i prilagodi razumevanje prirodnog sistema primeni u dizajniranju veštačkog sistema, sa ciljem posti-zanja modela industrijalizacije koji je ne samo efikasan, već i suštinski prilagođen karakteristikama prirodnog sistema.

Primenjena industrijska ekologija predstavlja i integrisano upravljanje i tehnički program [11] uključujući:

- Formiranje industrijskog ekosistema;
- Balansiranje industrijskih ulaza i izlaza za prirodne kapacitete ekosistema;
- Dematerijalizaciju industrijske proizvodnje;
- Unapređenje metaboličkih puteva industrijskih procesa i upotreba materijala;
- Sistematski način korišćenja energije; i
- Politiku usklađivanja sa dugoročnom perspektivom evolucije industrijskog ekosistema.

Industrijska ekologija se bavi i prelazom industrijskih procesa iz linearnih, otvorenih sistema, u kojima resursi krećući se kroz sistem postaju otpad, u sisteme složenijeg, zatvorenog tipa u kojima nastali otpad postaje i ulazna sirovina za druge procese.

Savremene industrijske tehnologije trebale bi biti dizajnirane po principu ekosistema, što znači da ulazni protok mase i energije treba svesti na minimum, a snabdevanje energijom obezbediti iz obnovljivih izvora energije. Minimiziranje potrošnje fosilnih goriva u industrijskim procesima podrazumeva eliminisanje energetskih protoka otpada, izlaz ili emisiju otpada koji su u ravnoteži sa uslovima (pritisak, temperatura, sastav) životne sredine. Tehnička sposobnost da se, za industrijske i ostale potrebe, obnovljive energije transformišu u električnu, već je razvijena, ali relevantne tehnologije uključuju i značajnu dodatnu potrošnju resursa (npr. građevinskog materijala po jedinici izlaznog proizvoda), što delom smanjuje njihovu atraktivnost u odnosu na tradicionalne izvore energije. U tom smislu, upotreba eksergijske analize u kombinaciji sa industrijskom ekologijom predstavlja koristan alat koji omogućava praktičnu primenu [7]. Da bi se smanjila potrošnja energije u industriji, potrebno je proučiti nivo korišćenja energije u svakoj proizvodnji i svakom delu tehnološkog lanca, kako bi se procesi u budućnosti poboljšali [12]. Energetski, entropijski i eksergijski koncepti, bazirani na termodinamičkim principima važe za sve oblasti nauke i inženjerstva [8].

Diversifikacija i kompleksnost industrijskog sektora čine određivanje tačnog radnog stanja svakog procesa izuzetno otežanim. Prvi atribut industrijske ekologije zasniva se na analizi performansi u industrijskim procesima baziranim

na osnovnim zakonima termodinamike [13], a tok i konverzija energije i materije koje prate ove procese objašnjavaju se preko termodinamičkih koncepata povezanih direktno sa zahtevima životne sredine. Drugi fizički atribut industrijske ekologije ogleda se u analogiji između antroposfere i ekosistema - industrijski ekosistemi mogu se ponašati na sličan način kao ekološki sistemi pri čemu se materija reciklira [14], a bilo koji proizvod, prirodnog ili veštačkog porekla, proizvodni procesi ili emisija zagađivača mogu se proceniti sa tačke gledišta eksergije [15].

5. ZAKLJUČAK

Ključnu ulogu u postizanju održivog razvoja, kao ravnoteže ekonomskog i socijalnog razvoja u oblasti zaštite životne sredine, ima energija. Smanjenje negativnih uticaja postiže se povećanjem energetske efikasnosti, odnosno smanjenjem gubitaka energije, a kroz povećanje eksergijske efikasnosti i smanjenje gubitaka eksergije. Za upravljanje korišćenjem energije u industriji koriste se i termodinamičke metode, energetske i eksergijske analize, koje se praktično vrše putem metoda modelovanja i kompjuterske simulacije.

Kako bi se smanjila potrošnja energije u industriji, potrebno je proučiti nivo korišćenja energije u proizvodnji u svakom delu tehnološkog lanca. Optimalno stanje se karakteriše minimalnim gubitkom eksergije nakon svakog procesa, što se izračunava na osnovu poznatih efikasnosti resursa, i obračuna eksergije u ulaznim i izlaznim resursima uključenim u proces.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja na finansijskoj podršci u okviru projekata TR34023 i ON172037.

***Napomena:** Ovaj rad je saopšten na IV Međunarodnom kongresu „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“ - EEM 2015, 4. - 6. mart 2015., Jahorina (BiH).*

LITERATURA

- [1] Domínguez A., Valero A., Valero A.; Exergy accounting applied to metallurgical systems, The case of nickel processing. *Energy* 62 (2013), 37-45.
- [2] Madlool N. A., Saidur R., Rahim N. A., Islam M. R., Hossian M. S.; An exergy analysis for cement industries: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), 921– 932.

-
- [3] Dincer I., Rosen M. A.; Exergy, Environment And Sustainable Development in Exergy, Environment and Sustainable Development, Second Edition, Ch.4, Elsevier, UK (2013), 51-73.
 - [4] Dos Santos, M.T., Park, S.W., Exergy and sustainable development for chemical industry revisited, Computer Aided Chemical Engineering, 27C (2009), 1923-1928.
 - [5] Marković D., Procesna i energetska efikasnost, Univerzitet Singidunum, Beograd, 2010.
 - [6] Ayres R. U., Peiro L. T., Mendez G. V.; Exergy Efficiency in Industry: Where Do We Stand?, Environmental Science & Technology; 45 (2011), 10634–10641.
 - [7] Dincer I., Rosen M. A.; Exergy And Industrial Ecology in Energy: Environment and Sustainable Development, First Edition, Ch.20, Elsevier, UK (2007), 417-423.
 - [8] Aghbashlo M., Mobli H., Rafiee S., Madadlou A., A review on exergy analysis of drying processes and systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews; 22 (2013), 1–22.
 - [9] Hammond G.P., Industrial energy analysis, thermodynamics and sustainability, Applied Energy, 84 (2007), 675–700.
 - [10] Li Y., Shanying H., Dingjiang C., Dawei Z., Exergy Analysis On Eco-Industrial Systems. Science in China: Series B Chemistry, 49 (3)(2006), 281-288.
 - [11] Basu A. J., Van Zyl D.J.A., Industrial ecology framework for achieving cleaner production in the mining and minerals industry. Journal of Cleaner Production; 14 (2006), 299-304.
 - [12] Stepanov V., Stepanov S., Energy Use Efficiency Of Metallurgical Processes, Energy Convers. Mgmt, 39 (16-18)(1998), 1803-1809.
 - [13] BoroumandJazi G., Saidur B. R. R.; A review on exergy analysis of industrial sector, Renewable and Sustainable Energy Reviews; 27 (2013),198–203.
 - [14] Liao W., Heijungs R., Huppes G.; Thermodynamic analysis of human–environment systems: A review focused on industrial ecology, Ecological Modelling, 228 (2012), 76– 88.
 - [15] Valero A., Valero A.; Physical geonomics: Combining the exergy and Hubbert peak analysis for predicting mineral resources depletion, Resources, Conservation and Recycling, 54 (2010), 1074–1083.

UDK: 581.5:546.3(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Ekologija

UTICAJ TEŠKIH METALA NA BILJNE KULTURE
EFFECT OF HEAVY METALS ON PLANTS

Maja Stevanović, Marijana Pantović¹, Vesna Pavelkić¹

¹Naučna ustanova Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd

Izvod

Zemljištima u različitim delovima sveta sadrže velike količine teških metala koji u njemu mogu ostati čak i hiljadama godina. Biljke tokom biohemijskih i fizioloških procesa akumuliraju metale koji su neophodni za ove procese, ali i druge metale i metaloide koji su vrlo toksični za biljku. Najznačajniji predstavnici toksične grupe elemenata su: olovo, živa, arsen i kadmijum. Prisustvo ovih elemenata ima različiti uticaj na rast i razvoj biljaka ali je zajedničko za sve da povećane koncentracije dovode do zastoja u rastu, izumiranja listova i uginuća jedinki.

Ključne reči: olovo, živa, arsen, kadmijum

Abstract

The lands in different parts of the world contain large amounts of heavy metals that it can remain even thousands of years. Plants during the biochemical and physiological processes accumulate metals that are necessary for these processes as well as other metals and metalloids that are very toxic for the plant. The most important representatives of a group of toxic elements are: lead, mercury, arsenic and cadmium. The presence of these elements have a different impact on the growth and development of plants, but is common to all that increasing concentrations lead to the growth retardation, extinction of leaves and death of individuals.

Keywords: lead, mercury, arsenic, cadmium

UVOD

Činjenica je da zemljište, zajedno sa vodom i vazduhom spada u obnovljive prirodne resurse. Međutim, s obzirom na ograničenu ukupnu količinu i izuzetno spor proces nastajanja, kao i neprekidno zagađivanje i neracionalno korišćenje od strane čoveka, zemljište ipak treba smatrati ograničenim, odnosno neobnovljivim prirodnim bogatstvom. Jednom uništeno, obnavlja se sporo, te se može smatrati potpuno izgubljenim i neobnovljivim. Proces gubljenja zemljišta teče sporo, a

posledice se najčešće manifestuju posle niza godina, kada više i nema uslova za revitalizaciju ovakvih površina.

Prema vrstama narušavanja i zagađivanja, ugrožena zemljišta se mogu podeliti u sledeće celine [1]:

- jalovine, nastale eksploatacijom, preradom i korišćenjem mineralnih sirovina ili industrijskih pogona;
- materijali iz industrijskih otpadnih voda koji se kao nerastvorljiva komponenta talože duž vodotokova, rečnih terasa ili na plavljenom zemljištu (otpadne vode flotacija, otpadne vode čišćenja i sušenja uglja, otpadne vode metalurške prerade, itd.);
- urbano i industrijsko zemljište koje više ne služi poljoprivrednoj proizvodnji;
- aerosedimenti, čestice neorganskog i organskog porekla koje se rasejavaju vetrom i atmosferskim talozima.

Posebno štetne zagađujuće materije predstavljaju i teški metali, naročito olovo, cink, kadmijum, živa, hrom, nikel i drugi. Mnogi teški metali se nalaze u tlu u obliku minerala. Njihovi katjoni vremenom dospevaju u okolno tlo, površinske i podzemne vode koje ih dalje rasejavaju i gde mogu biti toksični za sve žive organizme. Drugi važan izvor teških metala su određeni industrijski pogoni, poljoprivredna dobra, saobraćajnice, tehnološka postrojenja za preradu mineralnih sirovina i dr.

PRISUSTVO TEŠKIH METALA U ZEMLJIŠTU

Hemijske industrijske materije koje se mogu naći u prirodi, sve su brojnije i raznovrsnije i predstavljaju veoma bitan izvor toksičnosti za zemljište i biljke. Dugo se ni na koji način niko nije obazirao na uticaj različitih otpadnih materija na ekosistem, ali danas je jasno da se takvim pristupom dovodi u pitanje očuvanje prirodnih resursa. Teški metali se ubrajaju u grupu najopasnijih zagađivača.

Teški metali prisutni u zemljištu dele se u dve grupe:

- Mikrohranjivi elementi – elementi koji učestvuju u ishrani biljaka.
- Elementi koji se u zemljištu nalaze u tragovima, a nisu neophodni biljkama, i u većim količinama mogu biti štetni i opasni za biljke, čoveka i životinje. Ovu grupu elemenata čine toksični elementi.

Zagađenost zemljišta teškim metalima nije lako utvrditi i razlikuje se kod različitih tipova zemljišta. Prisustvo nekog jedinjenja, u određenoj količini, ne mora izazvati poremećaj u biljnoj proizvodnji kod jednog tipa zemljišta, ali njegovo prisustvo u drugom tipu zemljišta, može smanjiti kvalitet i količinu prinosa.

Toksičnih elemenata danas ima daleko više u poljoprivrednom zemljištu, iako ih u matičnom supstratu na kome je zemljište formirano nije bilo u takvom sadržaju. Uzrok tome je sve veći broj industrijskih postrojenja. Sve je više topionica metala, termoelektrana iz kojih se generišu velike količine pojedinih metala u vidu gasova, čađi, dima. Svi oni, najčešće padavinama, dospevaju u zemljište, zagađujući životnu sredinu i uništavajući vegetaciju. U blizini topionica za preradu metala i termoelektrana neretko se primećuju oštećenja biljaka i zemljišta. Znatan deo teških metala dospeva u zemljište primenom hemijskih sredstava u industrijskim i poljoprivrednim procesima. Kao primer mogu se navesti olovo (Pb), živa (Hg), nikel (Ni), hrom (Cr), arsen (As) [2]. Izvori unošenja teških metala u zemljište mogu da budu i neka mineralna đubriva i pesticidi. Mnogi teški metali unose se sredstvima za zaštitu biljaka, a komunalni otpad se sve više pominje kao potencijalni izvor ovih elemenata.

PRISUSTVO TEŠKIH METALA U BILJNIM KULTURAMA

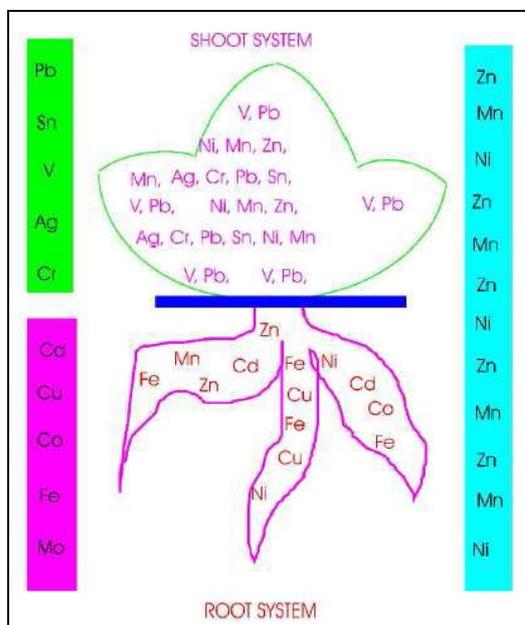
Do danas je u biljnim tkivima utvrđeno prisustvo oko 70 elemenata. Opravdano je pretpostaviti da se u njima nalazi svih 88 elemenata koji prema dosadašnjim saznanjima učestvuju u izgradnji Zemlje. Njihova zastupljenost u biljkama je različita i zavisi od unutrašnjih i spoljašnjih činilaca. Elementi koji ulaze u sastav biljaka nemaju isti značaj. Neki su neophodni jer bez njih biljke ne mogu normalno da ostvare svoj vegetativni ciklus, drugi mogu da deluju stimulatивно, dok jedna grupa elemenata, posebno teški metali, pri većim koncentracijama deluju toksično na biljke.

Ponašanje teških metala u zemljištu uslovljeno je mnogobrojnim faktorima koji mogu uticati na njihovu mobilnost i akumulaciju od strane biljaka, a najznačajniji su reakcija zemljišta, sadržaj organske materije i koloidne gline. Pored ovih, i drugi faktori mogu uticati na njihovu mobilnost i štetno dejstvo: vlažnost, sadržaj kalcijum-karbonata, hidratizani oksidi gvožđa i aluminijuma, kapacitet razmene katjona, redoks potencijal, nivo podzemnih voda i dr.

Karakteristika većine toksičnih elemenata je da reaguju sa raznim organskim jedinjenjima stvarajući stabilne komplekse sa ligandima koji sadrže kiseonik, sumpor ili azot kao donore elektrona. Toksično dejstvo zasniva se na njihovom ireverzibilnom vezivanju za metabolički aktivne grupe u aminokiselinama, polipeptidima i proteinima. Teški metali preko biljaka ulaze u lanac ishrane, gde u ljudskom organizmu imaju kumulativna svojstva, tj. dolazi do njihovog nakupljanja u pojedinim organima ili tkivima, gde ispoljavaju svoje štetno delovanje [2,3].

UTICAJ TEŠKIH METALA NA BILJNE KULTURE

Različita istraživanja su potvrdila da su u zemljištima u različitim delovima sveta, prisutne velike količine teških metala koji u njemu mogu ostati čak i hiljadama godina. Biljke imaju sposobnost da akumuliraju metale koji su neophodni za odvijanje biohemijskih i fizioloških procesa, ali i sposobnost da akumuliraju druge metale i metaloide koji su vrlo toksični za biljku. Najznačajniji predstavnici toksične grupe elemenata su: olovo, živa, arsen i kadmijum [2,4]. Raspodela teških metala u biljnim tkivima prikazana je na slici 1 [3].



Sl. 1. Raspodela teških metala u biljnim tkivima

Sa slike se vidi da se Ag, Cr, Pb, Sn i V nakupljaju pretežno u stablu i listovima, u korenu je najznačajnija količina Cd, Co, Cu, Fe i Mo dok su Ni, Mn i Zn prilično ravnomerno raspoređeni u nadzemnim organima i korenu.

Olovo (Pb)

Motorna vozila predstavljaju najznačajniji izvor zagađenja olovom tako da je intenzitet kontaminacije biljaka olovom uslovljen blizinom izvora zagađenja. Najveća dozvoljena koncentracija Pb u povrću kreće se od 0,1 do 0,3 mg/kg (granične vrednosti se razlikuju za različite vrste povrća). Olovo u većim

koncentracijama inhibira rast korena i listova, inhibira proces fotosinteze, utiče na morfološko-anatomsku građu biljaka. Smatra se da pšenica i soja imaju relativno visoku tolerantnost prema olovu dok se spanać ubraja u osjetljive biljke [5].

Kadmijum (Cd)

Najveća dozvoljena koncentracija Cd u povrću kreće se od 0,05 do 0,2 mg/kg (granične vrednosti se razlikuju za različite vrste povrća). Udeo ovog elementa u stablu i listovima biljaka je približno isti, ali manji od njegove koncentracije u podzemnom delu biljke. Ovaj element najviše se apsorbuje u paradajzu, salati i spanaću, a detelina ima sposobnost da ga akumulira. Veće koncentracije u biljkama inhibiraju metabolizam gvožđa, izazivaju hlorozu i time smanjuju intenzitet fotosinteze. Isto tako, visoke koncentracije kadmijuma inhibiraju disanje i transport elektrona u procesu oksidativne fosforilacije.

Živa (Hg)

Koncentracija pri kojoj se uočavaju simptomi viška žive na biljkama znatno je iznad onih koji se u normalnim uslovima nalaze u zemljištu. Sem toga, pristupačnost žive u zemljištu za biljke je obično niska. Smatra se da koren predstavlja prepreku većem nakupljanju žive u izdanku. Koncentracija žive u biljkama kreće se u proseku od 10 do 200 ng/g suve materije, a u blizini nalazišta žive od 500 do 3500 ng/g. Živa narušava građu biomembrana i menja aktivnost enzima čime narušava razmenu materija i inhibira rast i razviće biljaka.

Arsen (As)

Sadržaj arsena u biljkama je obično znatno niži nego u zemljištu. Njegova koncentracija u suvoj materiji biljaka u proseku se kreće od 1 do 7 mg/kg. Akumulacija, a samim tim i toksičnost ovog elementa, veća je na kiselim zemljištima, posebno ako je pH vrednost zemljišta manja od 5. U prirodi se veoma retko može uočiti fitotoksično dejstvo visokih koncentracija arsena ili njegovo nepovoljno dejstvo na prinos biljaka.

ZAKLJUČAK

Visoke koncentracije teških metala imaju izuzetno negativan uticaj na biljne kulture. Olovo u većim koncentracijama inhibira rast korena i listova kao i proces fotosinteze, a negativno utiče i na morfološko-anatomsku građu biljaka. Veće koncentracije kadmijuma u biljkama inhibiraju metabolizam gvožđa što dovodi do hloroze i smanjenja intenziteta fotosinteze. Povećana koncentracija

žive narušava građu biomembrana i menja aktivnost enzima čime narušava razmenu materija i inhibira rast i razviće biljaka.

ZAHVALNICA

Deo ovog rada je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja kao deo projekta TR 31055.

LITERATURA

- [1] <http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm1434.htm>
- [2] A. Petrović Gegić i dr., Prisustvo korisnih i toksičnih elemenata u nekim biljnim kulturama na plavnom području reke Tise, Hem. Ind. 61 (5a) 321-325 (2007)
- [3] I. Maksimović, Ž. Ilin, M. Putnik Delić, Zdravstvena bezbednost povrća sa aspekta sadržaja teških metala
- [4] D. M. Đunisijević Bojović, Uticaj koncentracije olova i kadmijuma u zemljištu na razvoj drvenastih biljaka, Doktorska disertacija (2013)
- [5] V. Marjanović, A. Ianović, J. Petrović, D. Simonović, Poreklo i sadržaj olova u životnoj sredini, Bakar 1(2011), str. 31-38.

UDK: 621.316.71(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Elektronika

**REŠENJE A/D KONVERTORA SA JEDNONAGIBNIM
INTEGRATOROM**

**THE APPLICATION OF SINGLE RAMP INTEGRATOR
FOR A/D CONVERSION**

Valentina M. Nejković¹, Tatjana M. Stojanović², Miroslav S. Milićević²

¹Elektronski fakultet u Nišu, ²Bul. Nemanjića 33/39, 18000 Nis;
e-mail: lavmiro@eunet.rs

Izvod

Kod rešenja A/D konvertora gde se upotrebljava i D/A konvertor, D/A konvertor se zamenjuje jednim integratorom linearne vremenske baze. Ovo rešenje je ekonomičnije, a koristi se jedno-nagibni integrator koji integriše jedan konstantni napon počev od trenutka iniciranja konverzije. Generisanje baze ide sve do dostizanja vrednosti ulaznog napona koji se konvertuje, kada se pomoću komparatora prekida brojanje u izlaznom brojaču. Rešenje A/D konvertora iz ovog rada daje mogućnost brze realizacije.

Ključne reči: A/D konvertor, D/A konvertor, brojač, integrator, konverzija, komparator, flip-flop

Abstract

In the solution of A/D convertor with the application of D/A convertor, D/A convertor is replaced by an integrator of linear time base. This solution is more economical and the used single inclined integrator integrates one constant voltage starting from the moment of conversion initiation. Generating the base is developed even to reaching the value of inward voltage which is converted when counting is stopped within an outward counter by a comparator. The solution of A/D convertor from this paper gives a possibility of fast application.

Keywords: A/D convertor, D/A convertor, counter, integrator, conversion, comparator, flip-flop

1. UVOD

Postoji rešenje A/D konvertora koji su sačinjeni od brojača, komparatora i D/A konvertora. Ovde brojač odbrojava kvante sve do dostizanja vrednosti ulaznog analognog napona koji treba da se pretvori u digitalnu veličinu.

Radi upoređenja digitalne vrednosti izlaza brojača, sa ulaznim analognim naponom, digitalna veličina se konvertuje u D/A konvertoru a upoređenje obavlja u komparatoru.

Rešenje iz ovog rada zamenjuje D/A konvertor jednim integratorom linearne vremenske baze, sa jednim nagibom, koji se realizuje pomoću operacionog pojačavača i RC komponenti.

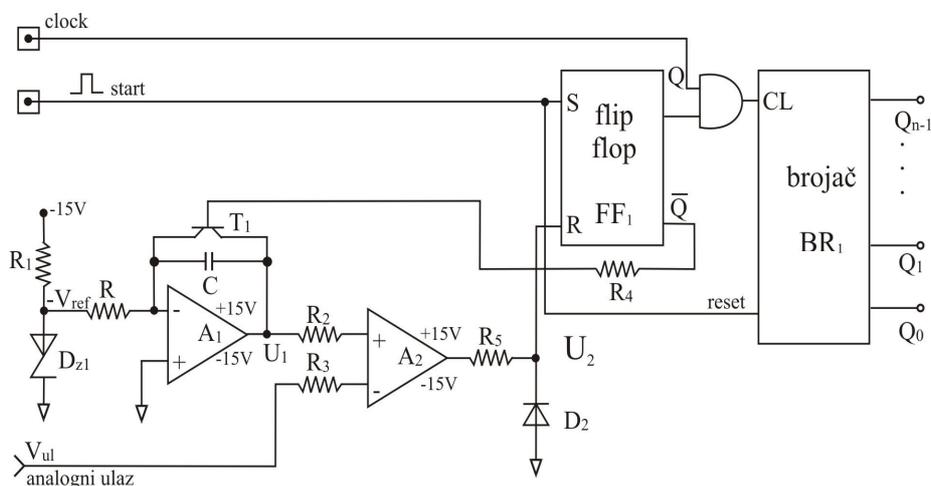
Nailaskom startnog impulsa za konverziju počinje integracija od nule, iz jednog stabilnog naponskog nivoa, i ona traje sve dok se vrednost izlaznog napona integratora ne izjednači sa ulaznim analognim naponom čiju konverziju želimo da izvršimo.

Trenutak navedene koincidencije napona se vrši u komparatoru, čija promena izlaza zaustavlja brojanje clock impulsa u brojaču, a zatečeno stanje predstavlja digitalnu prezentaciju konvertovanog ulaznog jednosmernog napona.

Rešenje iz ovog rada je konkretnije i pogodnije za primenu od onih iz [1-6], ali na bazi njih i onih u [7-9] nastala su praktična rešenja autora ovog rada [10-11] čiji deo se prezentuje kroz ovaj rad.

2. JEDNONAGIBNI INTEGRATOR U A/D KONVERZIJI

Konvertor koji obavlja A/D konverziju primenom jednonagibnog integratora rampe je prikazan na sl.1.



Sl. 1. Šema A/D konvertora sa jednonagibnom rampom

Funkcionisanje ADK-a počinje dovođenjem stratnog impulsa na ulaz flip flopa FF₁, čime se njegov pravi izlaz Q postavlja na viši naponski nivo i resetuje izlaz brojača BR₁ postavljanjem svih flip flopova na "0".

Izlaz Q flip flopa FF₁ otvara preko logičkog kola "I" prolaza clock impulsa na ulaz CL – BR₁ i brojač počinje da broji unapred počev od nule. Pošto je flip flop FF₁ setovan, to njegov izlaz \overline{Q} ide na niži naponski nivo "0" i tranzistor T₁ prestaje da provodi, budući da se radi o NPN tranzistoru, te započinje punjenje kondenzatora C.

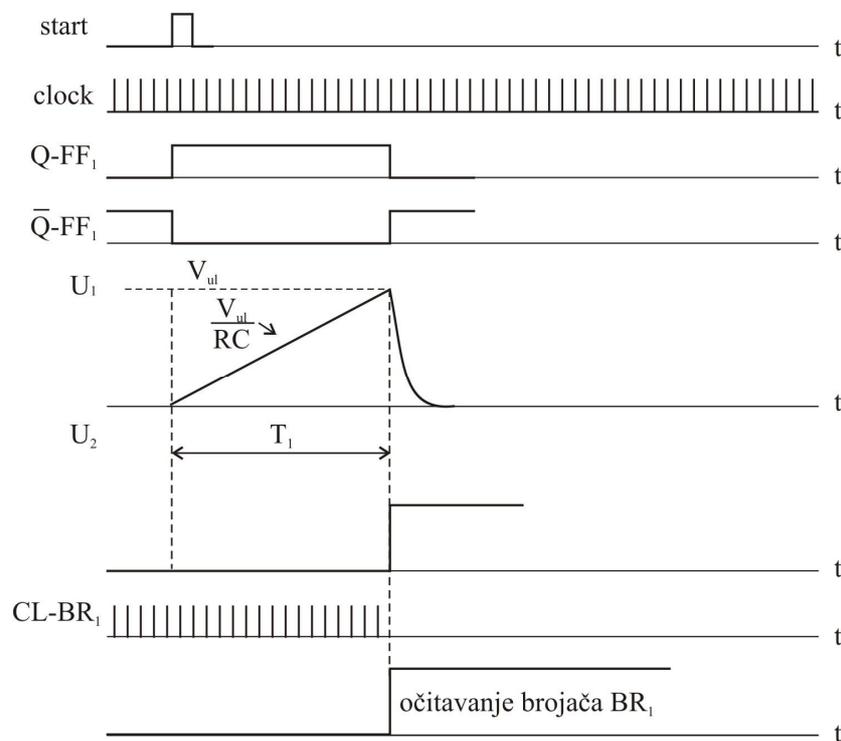
Referentni napon – V_{ref} je nastao od negativnog napona (-15 V) koji ide preko otpornika R₁ na Zener diodu D_{z1}, za stabilizaciju napona, gde su za napajanje operacionih pojačavača prisutni stabilisani jednosmerni naponi ±15 V iz posebnog stabilizatora napona. Napon - V_{ref} izaziva struju punjenja kondenzatora C kroz otpornik R i napon raste linearno formirajući napon testerastog oblika često zvanog rampom.

Napon iz integratora rampe U₁ se upoređuje sa ulaznim analognim jednosmernim naponom V_{ul} u komparatoru A₂ čiji izlaz ide u momentu koincidencije, i malo većeg od napona U₁, na viši logički nivo što resetuje flip flop FF₁. Otpornik R₅ i dioda D₂ služe da prilagode izlaz A₂ na potrebni nivo za FF₁.

Resetovanje flip flopa dovodi izlaz Q na nivo "0" što zatvara prolaz clock impulsa za brojanje u brojaču BR₁ i brojač prestaje da broji, a zatečeno stanje je digitalni broj konvertovanog ulaznog analognog napona. Izlaz FF₁– \overline{Q} ide na viši nivo i tranzistor T₁ počinje da provodi i prazni kondenzator C.

Punjenje kondenzatora C je konstantno određeno stabilnim vrednostima referentnog napona V_r, otpornika R i kondenzatora C, a trajanje punjenja kondenzatora C, odnosno generisanja rampe je određeno vrednostima ulaznog napona V_{ul} koji treba da se konvertuje. Onog momenta kada \overline{Q} – FF₁ ide na viši nivo, podaci sa brojača su stabilni i slobodni za očitavanje sa ovog A/D konvertora.

Na sl. 2 su prikazani grafici karakterističnih naponskih veličina A/D konvertora sa sl. 1.



Sl. 2. Grafici karakterističnih napona A/D konvertora sa sl.1

Kada je završen ciklus brojanja po isteku vremena $t=T_1$, može se očitati stanje brojača BR₁, a ponovni ciklus se treba inicirati ponovnim impulsom start.

Neka je trenutak delovanja impulsa start, $t=0$, napon u_1 iza integratora je

$$u_1(t) = \frac{1}{RC} \int_0^t V_{ref} dt, \quad (1)$$

odnosno za $t=T_1$ je

$$u_1(T_1) = \frac{V_{ref}}{RC} \cdot T_1 \quad (2).$$

Znajući da je vreme trajanja $t=T_1$ ciklusa brojača

$$T_1 = 2^n t_c \quad (3),$$

brojač je izbrojao 2^n taktnih impulsa čija je perioda t_c , to se posle smene dobija

$$u_1(T_1) = 2^n \frac{V_{ref}}{RC} \cdot t_c. \quad (4)$$

Pošto napon u_1 ($t=T_1$) mora biti jednak naponu koji se konvertuje V_{ul} jer se tada prekida brojanje u brojaču BR_1 , to važi

$$V_{ul} = 2^n k t_c \quad (5),$$

odakle sledi da prema ulaznom naponu, i prema naponu pune skale, treba odrediti frekvenciju clock-a, odnosno trajanje periode t_c , tako da digitalni broj dostignut u brojaču BR_1 stvarno odgovara ulaznom naponu koji se konvertuje u A/D konvertoru.

Nagib integratora, odnosno napon rampe, treba u momentu kada dostigne vrednost V_{ul} , u trenutku $t=T_1$, da je odbrojano i u brojaču BR_1 toliko impulsa iz clock-a da je digitalna vrednost izlaza brojača upravo jednaka, odnosno srazmerna, naponu koji se dovodi A/D konvertoru za konvertovanje. Broj bitova brojača n se bira u odnosu na frekvenciju clock-a i željenu brzinu konverzije A/D konvertora.

3. ZAKLJUČAK

Proučavanjem rada konvertora i mnogih rešenja iz [1-6] i [7-9], došlo se do zaključka da je teško da se kompletno prouči rad konvertora, jer kod jednih je data opšta teorija gde se pojedine funkcije opisuju kroz pojedine blokove što stvara nejasnoću.

Proizvođači A/D konvertora daju prikaze samo pojedinih delova A/D konvertora što nije dovoljno za studiranje i proučavanje kompletne konverzije, niti je to dovoljno za praktičnu aplikaciju.

Stoga autor rada daje u ovom radu kompletan prikaz A/D konvertora, koji koristi jednonagibni integrator, gde je preko date električne šeme moguće jasno sagledavanje svih funkcija.

Šema i priloženi talasni oblici napona u karakterističnim tačkama novog A/D konvertora su dovoljni da se praktično i realizuje rešenje. Sve to autor, da ne bi ostalo samo na teoriji, prezentuje literaturom [10-11], na bazi tih iskustava je i nastao ovaj rad kao prikaz rezultata primenjenog istraživanja.

LITERATURA

- [1] Tešić S., Integrirana digitalna elektronika, Naučna knjiga, Beograd, 1984.
- [2] Živković D., Popović M., Impulsna i digitalna elektronika, Nauka, Beograd, 1997.
- [3] Coughlin R., Driscoll F., Operational Amplifiers and Linear Integrated Circuits, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.
- [4] Graeme J., Designing with Operational Amplifiers, Applications Alternatives, Burr-Brown electronics series, New York,..., Toronto, 1977.
- [5] Kolabekov B., Mamzelov I., Cifrovie ustrijstva i mikroprocesornie sistemi, "Radio i svajzi", Moskva, 1987.
- [6] Popović M., Hribšek M., Zbornik rešenih problema iz impulsne i digitalne elektronike – II deo, Naučna knjiga, Beograd, 1988.
- [7] Intersil, Component Data Catalog 1986, Cupertino, CA 85014.
- [8] PMI – Precision Monolithics Inc., Linear and Conversion Applications Handbook, USA, 1986, Santa Clara.
- [9] PMI – Precision Monolithics Inc., Linear and Conversion Products, Data Book 1986/1987, Santa Clara.
- [10] Milićević M., 12-o bitni 3-cifarski A/D konvertor za merenje temperature pri cinkovanju čeličnih cevi, Đakovica, 1985.
- [11] Milićević M., 3-cifarski A/D konvertor u meraču i dvopoložajnom regulatoru temperature (0-1000)0C, Impuls electronic, Niš, 1996.

UDK: 620.9:622.343(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Energetika

**ENERGETSKA EFIKASNOST I "IDEALNI TEHNOLOŠKI PROCES"
U PROIZVODNJI BAKRA, POGLED NA RTB BOR**

**ENERGY EFFICIENCY AND "IDEAL TECHNOLOGICAL PROCESS"
OF COPPER PRODUCTION, A VIEW TO RTB BOR**

Milanče Mitovski¹, Aleksandra Mitovski²
e-mail: teodora2@open.telekom.rs

¹Inženjerska akademija Srbije (IAS), ²Tehnički fakultet Bor, Srbija

Izvod

Energetski bilans obuhvata sve oblike energije za proizvodnju metala, uključujući sve faze, od otkopa rude do metalurških proizvoda. On integriše potrošenu energiju za proizvodnju sirovine i ukupnu energiju u metalurškom procesu, uključujući i onu za procesni materijal. Pri tome se računa energija u svim oblicima (toplotna, hemijska, mehanička i električna) na bazi ukupne potrošnje iz primarnih izvora. Tako, kod električne energije računa se toplotna vrednost korišćenog goriva, pa čak i utrošena energija za njegovu eksploataciju. Ovako koncipiran energetski bilans daje pravu sliku tehnološkog procesa i proizvodnje metala sa energetskog aspekta.

O problemu ukupne potrošnje energije za proizvodnju energije do danas se samo naznačuju grublje teoretske podloge u smislu šta bi trebalo obuhvatiti u takvim analizama, dok kvalitativna obrada izostaje. Drugim rečima, ne postoji niti jedno postrojenje da je obrađeno na opisani način, pa je zbog toga praktično, nemoguće dati ocenu u kom rasponu se kreće povećanje ukupnog ulaza energije u odnosu samo na neposrednu potrošnju u posmatranom procesu.

Za kontrolu i ocenu energetske efikasnosti i za upoređivanje energetske efikasnosti aktuelnog procesa sa istim ili sličnim u zemlji ili svetu, u ovom slučaju, uvode se, osim energetski i eksergetski stepen efikasnosti, ekvivalent energije procesa i proizvoda i autori predlažu još i uvođenje pojam "idealni tehnološki proces" po analogiji sa idealnim ciklusom u toplotnoj mašini Sadi Carnot-a, a proračun svih vrsta energije na primarnu se vrši pomoću količine energije svedene na masu ekvivalentnog uglja. Opravdanje ovakvog prilaza sagledavanja nalazi u visokom učešću energenata u proizvodnoj ceni metala, smanjenju raspoloživih količina fosilnih goriva, globalnom zagrevanju Zemlje i zaštiti životne sredine.

Konkretizacija ovih sagledavanja je izvršena na procesu proizvodnje bakra u RTB-Bor Grupi u Boru, Republika Srbija.

Ključne reči: ekvivalent energije, industrijska energetika, bakar, gorivo, efikasnost, ekvivalentni ugalj (uslovno gorivo), energetski menadžment, racionalno korišćenje energije

Abstract

Energy Balance includes all forms of energy for the production of metals, including all stages of ore to be excavated metallurgical products. It integrates energy consumption for the production of raw materials and total energy in the metallurgical process, including one for processing the material. The assumption is energy in all forms (thermal, chemical, mechanical and electrical) on the basis of the total consumption of primary sources. Thus, in electricity bills the heat value of fuel used, and even spent energy for its exploitation. This concept of energy balance gives a true picture of technological processes and production of metals from the energy aspect.

On the problem of the overall energy consumption for energy production to date only indicate rougher theoretical basis in terms of what they should include in such assays, while qualitative processing is missing. In other words, there is not one plant that processed as described above, and therefore it is practically impossible to give an assessment in which the range is increasing the total input of energy compared only to the immediate consumption in the reporting process.

For control and evaluation of energy efficiency and to compare the energy efficiency of current processes with the same or similar in the country or the world, in this case, are introduced, in addition to energy and exergy level of efficiency, energy equivalent processes and products, and the authors suggest even the introduction of the concept of "ideal technological process" by analogy with the ideal cycle in heating machine Sadi Carnot, and the budget of all types of energy to the primary is done using amounts of energy are reduced to a mass of coal equivalent. The justification of this approach consideration of the high share of energy in the production cost of metal, reducing the available amount of fossil fuels, global warming of the Earth and the environment.

Concretization of this observation is made on the copper production process in RTB Bor Group, in Bor, Serbia.

Keywords: *equivalent energy, industrial power engineering, copper, fuel, efficiency, equivalent coal (conditional fuel), energy management, rational energy consumption.*

KRATAK PREGLED RADA RTB-BOR

Rudarstvo. Proizvodnja rude bakra u Boru je počela sa 5.500 t bogate rude 1904/1905. godine, a topljenje rude, to jest elektrolitički bakar iz borske sirovine 468 t 1904. godine.

Rudnik Majdanpek je pušten u pogon 1961. godine. Njegov kapacitet je 3,5 miliona tona rude godišnje, a u drugoj fazi 11,0 miliona t rude sa 0,331% Cu godišnje. Maksimalna proizvodnja RBM je postignuta 1977. godine u iznosu od 74.956 tona bakra, a 1990. godine 6.567 kg zlata.

Rekordna proizvodnja katodnog bakra ostvarena je 1990. godine u količini od 151.395 t katodnog bakra, 4.703 kg zlata, 22.925 kg srebra, 59.181 kg selena, 21 kg platine, 465.111 t pirita, 344.655 t sumporne kiseline. Te godine izvoz je iznosio 288.964.410 US\$, a uvoz 63.045.406 US\$.

Sadržaj bakra u rudi u 1970. godini iznosio je u borskoj 1,62%, a u majdanpečkoj 0,72%. U 1985. godini sadržaj bakra u borskoj rudi bio je 0,59%, u majdanpečkoj 0,56%, da bi u 1999. godine on iznosio u borskoj rudi 0,41% i u majdanpečkoj 0,35%.

Dokazane rezerve bakra u rudi sada iznose 7,8 miliona tona, i da 4,0 miliona tona mogu se eksploatisati narednih 50 godina. Na osnovu istraživanja Instituta za bakar u okolini Bora i Majdanpeka nalazi se oko 20.000.000 tona bakra, 1000 tona zlata i 7000 tona srebra. U minulih 100 godina u Boru je proizvedeno više od 4,0 miliona tona bakra, to jest je otkopano 1/4 ukupne količine bakra na tom području.

Flotiranje rude. Probna flotacija u Boru je izgrađena 1929. godine, a tek 1933. manja flotacija kapaciteta 400 t rude/dan, a zatim je proširena 1937. godine na kapacitet 2.000 t/dan. Ruda je sadržala 3,23-3,83% Cu. Na taj način proizvodnja blister bakra dostiže 40.000 t/a i je zadržavana sve do 1941. godine. Sadašnji kapacitet flotacija je: Bor 4,5 miliona tona rude godišnje (Jama $2,4 \cdot 10^6$ t rude/a sa 0,77% Cu i Cerovo $2,0 \cdot 10^6$ t rude/a), Majdanpek $(8,5-9) \cdot 10^6$ t rude/a sa 0,34% Cu i Veliki Krivelj $10,6 \cdot 10^6$ t rude/a, što ukupno iznosi $21,6 \cdot 10^6$ t rude/a.



Sl. 1. Panorama metalurškog kompleksa RTB-Bor

Metalurgija¹. Početak topljenja rude bakra u Boru je 1905. godine na otvorenom polju i te godine je proizvedeno 1.023 t bakra. Godine 1906. ruda se topi u WJ peći. Sadržaj bakra u rudi bio je oko 7%, a u konvertorima, koje je ugradio francuz - tadašnji vlasnik Kombinata, se proizvodio blister bakar sa 93-94% Cu. Bakrenac je imao oko 40% Cu i dobijao se u WJ peći.

Jula 1906. godine puštaju se u eksploataciju šahtne peći (WJ), a neposredno posle toga i četiri konvertora kapaciteta 3 t blister bakra. Ukupna prerada bakrenosne rude u tadašnjoj topionici bila je 60.000 tona rude godišnje sa sadržajem 7-8% Cu. Topionica je dobijala ugalj iz Vrške čuke i Rtnja, a koks iz uvoza. U periodu od 1926. do 1931. godine izgrađene su tri šahtne (Water Jacket) peći, a 1938. godine puštena je u rad elektroliza bakra kapaciteta 12.000 t godišnje.

Prva faza izgradnje novih metalurških kapaciteta (*po tada, novoj tehnološkoj šemi, je završena 1961. godine*) povećala je proizvodnju sa 23.000 na 48.000 tona bakra i 250.000 t sumporne kiseline.

Druga faza izgradnje metalurških kapaciteta povećala je kapacitet prerade sa 48.000 na 100.000 t bakra iz sopstvenih sirovina. Ona je završena 1972. godine.

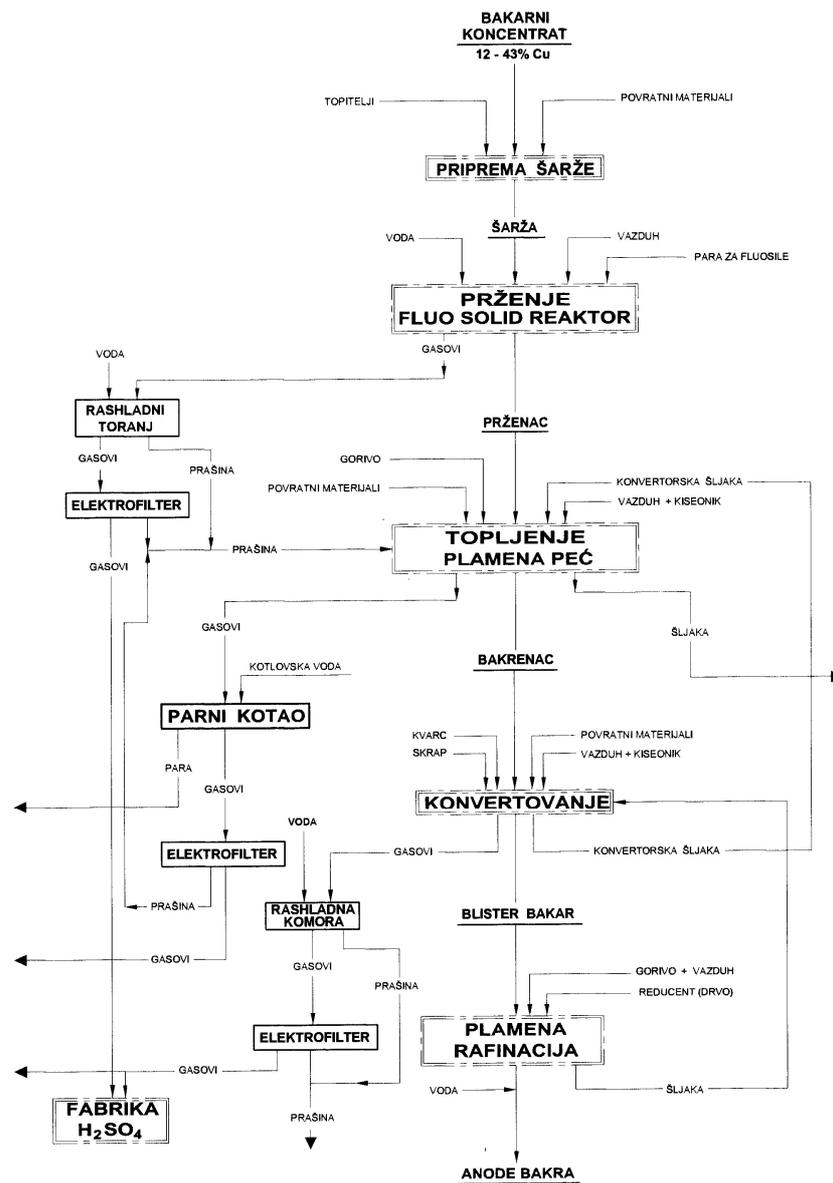
Kapacitet topionice bakra je 100.000 tona anodnog bakra iz sopstvenih sirovina. Polazni kvalitet koncentrata bakra je: iz Bora 18,0% Cu, 40% S, 28,5% Fe, 9,0% SiO₂, 0,4% CaO i 2,4% Al₂O₃ i iz Majdanpeka 23,0% Cu, 32% S, 28,0% Fe, 7,0% SiO₂ i 5,0% Al₂O₃.

Od 1978. godine, za potrebe obogaćenja vazduha za plamene peći i konvertora, puštena je u pogon fabrika tehničkog kiseonika kapaciteta 100 tona gasovitog kiseonika dnevno. Na taj način je povećan godišnji kapacitet prerade topionice na 608.000 tona suvog koncentrata.

Postojeći kapaciteti agregata u topionici. Reaktor broj 1 je kapaciteta 970 t_{sk}/dan, a njegove dimenzije su $\phi 7230 \times 8650$ mm, reaktor broj 2 je kapaciteta 857 t_{sk}/dan i njegove dimenzije su $\phi 7230 \times 8650$ mm. Prženje se odvija na 620°C, pri stepenu desulfurizacije 52,5%, a gasovi sadrže 18% SO₂.

Plamena peć broj 1 ima specifični kapacitet 3,6-4,2 t/(m²·dan) i ima dimenzije: dužina 38.875 mm, širina 10.050 mm i visina 3.700 mm, to jest presek ogledala 193 m². Plamena peć broj 2 ima specifični kapacitet 3,6-4,2 t/(m²·dan), dimenzije: dužina 39.917 mm, širina 10.310 mm i visina 3.663 mm, a površina ogledala je 234 m². Bakrenac ima sadržaj 36-40% Cu, šljaka 0,5% Cu, a gasovi sadrže oko 1,5% SO₂.

¹ U martu 2015. godine očekuje se puštanje u pogon nove topionice (*godišnjeg kapaciteta 80.000 tona katodnog bakra*) i nove fabrike sumporne kiseline, čija gradnja je počela 4. no-vembra 2010. godine, sa rokom završetka za tri godine.
(<http://www.mc.kcbor.net/2010/11/04/>)



Sl. 2. Opšta šema pirometalurškog postupka proizvodnje anodnog bakra u topionici u Boru

Konvertori su tipa PS i ima ih 4 komada. Kapacitet im je 180 t bakrenca po operaciji ili 80 t blistera/operaciji. Operacija traje 12 h, blister bakar sadrži 99,3% Cu, šljaka 4% Cu, a gasovi 4,5% SO₂. Dimenzije konvertora su prečnik 4.042 mm i dužina 9.194 mm.

Anodne peći, njih 3 komada, su dimenzija: prečnika 4.023,4 mm i dužine 7.624 mm. Kapacitet anodnih peći broj 1 i 2 je 220 t/operaciji, a kod broja 3 240 t/operaciji. Jedna tehnološka operacija traje 18 sati.

U periodu 1961. godine do 2007. godine plamena peć broj 1 je utrošila 1.684.036 tona uglavnom kamenog uglja i pri tome je istopljena količina koncentrata bakra u obliku prženca 9.683.386 t i ostvarila specifičnu potrošnju uglja u proseku $0,169 \frac{t_{\text{uglja}}}{t_{\text{suvog koncentrata}}}$.

Plamena peć broj 2 (*koja je radila od 1971. do 2001. godine i ložena mazutom*) je pretopila 6.924.102 t koncentrata bakra i utrošila 745.617 t mazuta i ostvarila specifičnu potrošnju mazuta u proseku $0,108 \frac{t_{\text{mazuta}}}{t_{\text{suvog koncentrata}}}$.

Od septembra meseca 1995. do 2001. godine plamena peć broj 2 je potrošila 126.688,521 tona uglja i pri tome je pretopila 754.737 tona suvog koncentrata u obliku prženca i ostvarila specifičnu potrošnju uglja u proseku $0,168 \frac{t_{\text{uglja}}}{t_{\text{suvog koncentrata}}}$. Prema tome, plamena peć broj 2 je pretopila, od početka rada, ukupno 7.678.839 tona suvog koncentrata.

U periodu 1961. godine do 2013. godine u Topionici u Boru pretopljena je količina od 18.903.008 tona suvog koncentrata (*domaći i uvozni*) i proizvedena je količina od 5.248.269 tona anodnog bakra (*odnos mase suvog koncentrata bakra i mase proizvedenog anodnog bakra iz svih prerađenih sirovina je $3,604 \frac{t_{\text{st}}}{t_{\text{ab}}}$*).

Fabrika sumporne kiseline. Fabrika K-1 izgrađena je 1968. godine (van pogona je od 1992. godine), K-2 izgrađena je 1971. godine i K-3 izgrađena je 1982. godine (van pogona je od 1999. godine). Ukupan kapacitet fabrika je $310.000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ gasa sa 5,5-6,5% SO₂ i proizvodnje $1.851 \frac{t_{\text{ml}}}{\text{dan}}$ ($644.160 \frac{t_{\text{ml}}}{\text{a}}$). Sve su fabrike sa jednostrukom konverzijom i jednostrukom adsorpcijom.

Elektrolitička rafinacija bakra. Prva elektroliza bakra je izgrađena 1938. godine i imala je kapacitet od 12.000 t/a, a u njoj je uloženo 35 miliona dinara. Tadašnja elektroliza je radila sa jačinom struje od 8 kA i napona od 48 V. Sadašnja elektroliza je kapaciteta 165.000 t/a katodnog bakra čistoće 99,99% Cu, ona ima 1.448 ćelija i 4 silicijumska ispravljaja jačine struje 14 kA, gustoće $224 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$. U jednom kupatilu se nalaze 35 anoda i 36 katoda, elektrolit sadrži $50 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ Cu, $180-200 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ H₂SO₄ i temperatura elektrolita se održava u granicama od $62 \pm 2^\circ\text{C}$.

Energana. Deo nekadašnje Termoelektrane², Energana, koja snabdeva baznog dela RTB-Bor toplotom, rashladnom, demineralizovanom i omekšanom vodom i koristi toplotu vodene pare proizvedene u utilizacionim parnim kotlovima u Topionici bakra, raspolaže instalisanom snagom parnih kotlova broj 5, 6 i 7 od 57,685 MW_t. Instalirana snaga parnih turbina tipa BBC je 10,6 MW_e i Siemens 10 MW_e (ona je havarisana).

Topionica raspolaže instalisanom toplotnom snagom utilizacionih parnih kotlova broj 1, 3 i 4 od 39,471 MW_t.

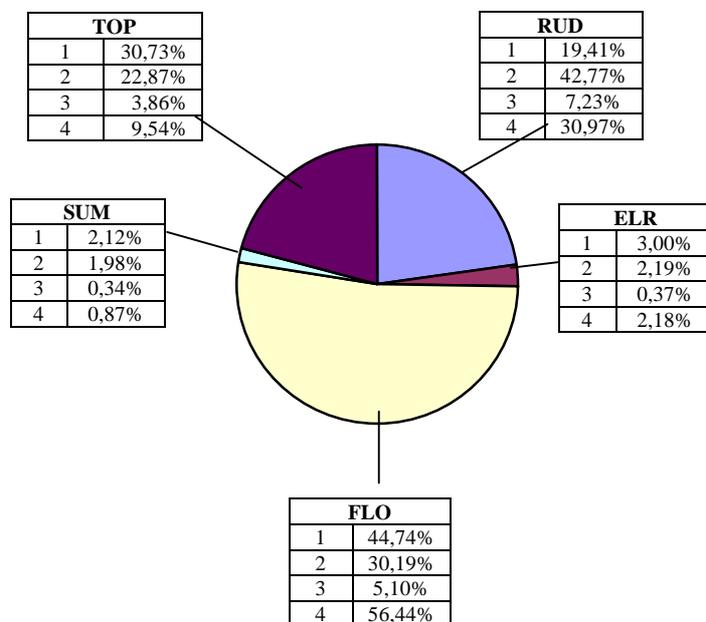
Usled sadašnjih političkih i ekonomskih prilika kapacitet metalurških agregata, zadnje decenije, je iskorišćen oko 30%.

ENERGETSKA (NE??) EFIKASNOST PROCESA PROIZVODNJE BAKRA

Proizvodnje bakra, koja se odvija, u RTB-Bor u sadašnjim uslovima je jedan od najvećih potrošača energije u Srbiji. Figurativno iskazano, samo za pokrivanje godišnje potrebe za električnom energijom u proizvodnji bakra, od neotkopane rude u rudnim ležištima do proizvodnje katodnog bakra u procesu elektrolitičke rafinacije, Elektroprivreda Srbije (EPS) mora da radi četiri do pet dana. S druge strane [1, 2], za isti obim proizvodnje potrošnja energenata (*električne energije, tečnih i čvrstih goriva, rashladne vode i ostalog*), svedena na ekvivalent energije - ekvivalentni ugalj, po modelu dr M. Mitovskog, za poslovnu 2012. godinu je ostvarena na nivou od 198.636,00 tona (*u otkopavanju i flotiranju 127.427,00 t_{eu} i u pirometalurgiji, elektrolitičkoj rafinaciji i proizvodnji sumporne kiseline 71.209,00 t_{eu}*). Učešće energenata, u ekvivalentu energije bakra, je: električna energija 63,54%, ugalj 19,55%, tečna goriva 12,16% i ostalo (*para za tehnološke potrebe, drvo za polovanje, i tehnički kiseonik*) 4,75%, tab. 1, [3, 6].

U vrednosti troškova proizvodnje bakra 10.043,1 USD/t_{kb} energenti učestvuju sa 16,90% (*u otkopavanju i flotiranju 1.238,18 USD/t_{k.b.} i u pirometalurgiji, elektrolitičkoj rafinaciji bakra i proizvodnji sumporne kiseline 458,86 USD/t_{k.b.}*). Učešća energenata u ceni energije, u proizvodnji bakra, iznose: električna energija 38,24%, ugalj 11,79%, tečno gorivo 39,15% i ostalo (*para, drvo, tehnički kiseonik, voda*) 10,82%.

² Od 1. 01. 2003. godine Termoelektrana RTB Bor posluje kao Energana pogon RTB Bor i JKP „Toplana“, kao javno preduzeće, čiji je osnivač SO Bor.



Sl. 3. Učešće energenata po procesima u proizvodnji bakra od rude do katode u njihovoj ukupnoj potrošnji svedenih na ekvivalentni ugalj. (**RUD**- otkopavanje, drobljenje i transport, **FLO**-flotiranje, **TOP**-pirometalurška prerada u topionici, **ELR**-elektrolitička rafinacija bakra i **SUM**-proizvodnja sumporne kiseline.

LEGENDA:

TOP- pogon Topionica

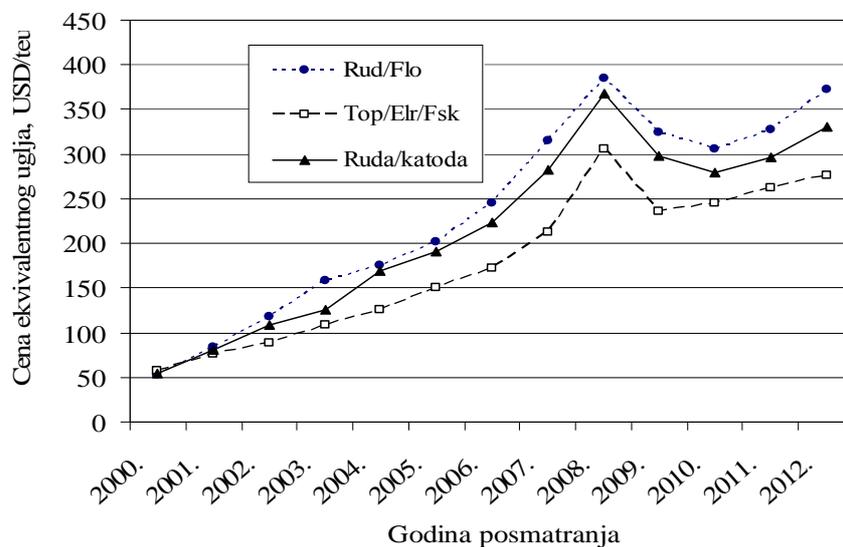
1. 30,73%- Učešće energenata kao ekvivalentni ugalj
2. 22,87%- Učešće energenata pogona u zbiru troškova za energente u proizvodnji bakra
3. 3,86%- Učešće vrednosti energenata u proizvodnoj ceni katodnog bakra
4. 9,54%- Učešće proizvodne cene Topionice u proizvodnoj ceni katodnog bakra.

Upoređujući energetska (ne)efikasnost proizvodnje bakra u RTB-Bor sa proizvodnjom bakra po istoj tehnologiji u Americi u ranijem periodu, a cene energenata svedene na današnji nivo, jedinična potrošnja energenata za jednu tonu katodnog bakra proizvedene u RTB-Bor, svedena na ekvivalent energije, je veća za skoro dva puta, a cena energenata, svedena na tonu katodnog bakra, je za više od jedan i po puta višja [5, 13, 14].

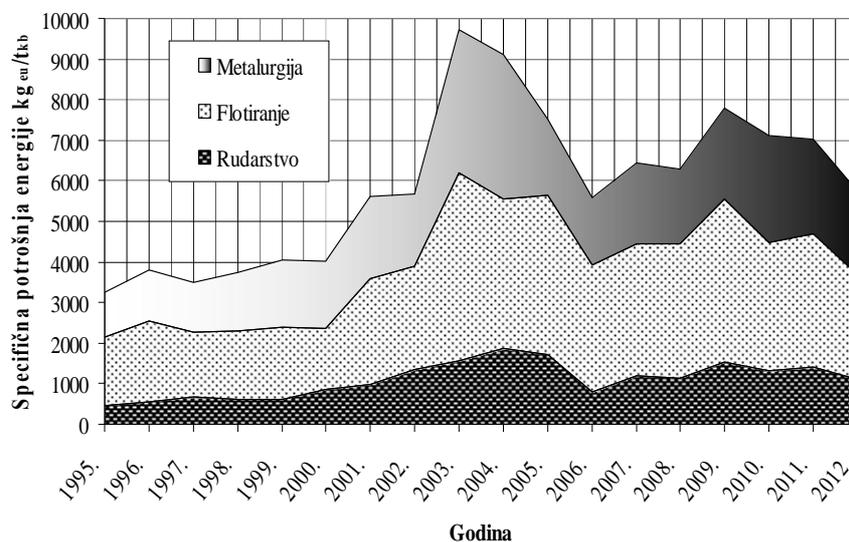
Tabela 1. *Potrošnja energije u proizvodnji bakra iz koncentrata RTB-Bor u 2012. godini*

Energent	Otkopavanje i obogaćivanje rude RTB-a	Metalurgija bakra	Količina utrošene energije u rudarstvu i metalurgiji	Učeseće energenata kao ekvivalentni ugalj %	Učeseće energenata u proizvodnoj ceni katodnog bakra, %
1. Električna energija, Wh/t _{k.b.}	12.079,331	2.269,82	14.349,148	63,54	38,24
2. Ugalj u plamenoj pećima, t/t _{k.b.}		1,241	1,241	19,55	11,79
3. Mazut u anodnim pećima, kg/t _{k.b.}		46,654	46,654	1,10	2,04
4. Drvo za polovanje, m ³ /t _{k.b.}		0,059	0,059	0,33	0,19
5. Lako tečno gorivo, dm ³ /t _{k.b.}		18,511	18,511	0,40	1,32
6. Diesl gorivo, dm ³ /t _{k.b.}	500,870		500,870	10,66	35,79
7. Vodena para, t/t _{k.h.}		1,323	1,323	2,20	2,05
8. Rashladna voda, m ³ /t _{k.b.}	392,424	23,090	415,514		5,27
9. Demineralizovana voda, m ³ /t _{k.b.}		5,338	5,338		0,58
10. Gasoviti kiseonik u pl. peći, t/t _{k.b.}		0,857	0,857	2,22	2,73
11. Potrošnja energije:					
GJ/t _{k.b.}	107,619	60,140	167,759		
t _{eu} /t _{k.b.}	3,672	2,052	5,724		
učeseće, %	64,15	35,85	100,00		
12. EEM katodnog bakra GJ/t _{k.b.}	107,619	53,758	161,377		

Ostvarena cena energenata, svedenih na ekvivalentni ugalj, za proizvodnju bakra od rude do katode u 2012. poslovnoj godini iznosi 330,74 USD/t_{eu}. (od toga, u rudarstvu i flotiranju 372,30 USD/t_{eu}. i u pirometalurgiji, elektrolitičkoj rafinaciji i proizvodnji sumporne kiseline 256,37 USD/t_{eu}.), sl. 4, [4].



Sl. 4. Cena ekvivalentnog uglja (u USD/teu) u proizvodnji bakra u RTB-Boru za period 2000. do 2012. godine: **Rud**-rudarstvo, **Flo**-flotiranje, **Top**-Topionica, **Elr**- Elektrolitička rafinacija bakra i **Fsk**- fabrika za proizvodnju sumporne kiseline



Sl. 5. Specifična potrošnja svih energenata svedenih na ekvivalentni uglj u proizvodnji katodnog bakra polazeći od neotkopane rude za 1995. do 2012. godine u RTB-Bor [3]

POBOLJŠANJE ENERGETSKE (NE??)EFIKASNOSTI PROCESA PROIZVODNJE BAKRA

Uz lokalnog i centralizovanog praćenja (*monitoring sistem*), obradu, arhiviranje i pretraživanje svih podataka bitnih za uvid u energetske bilanse biće stvoreni preduslovi za realizaciju strateškog projekta štednje i racionalnog gazdovanja energijom, čiji je krajnji cilj sniženje potrošnje i troškova za energiju po jedinici proizvoda.

Za sniženje troškova proizvodnje, u ovom slučaju, troškova energenata neophodno je racionalnije gazdovanje energijom, programom koji se realizuje:

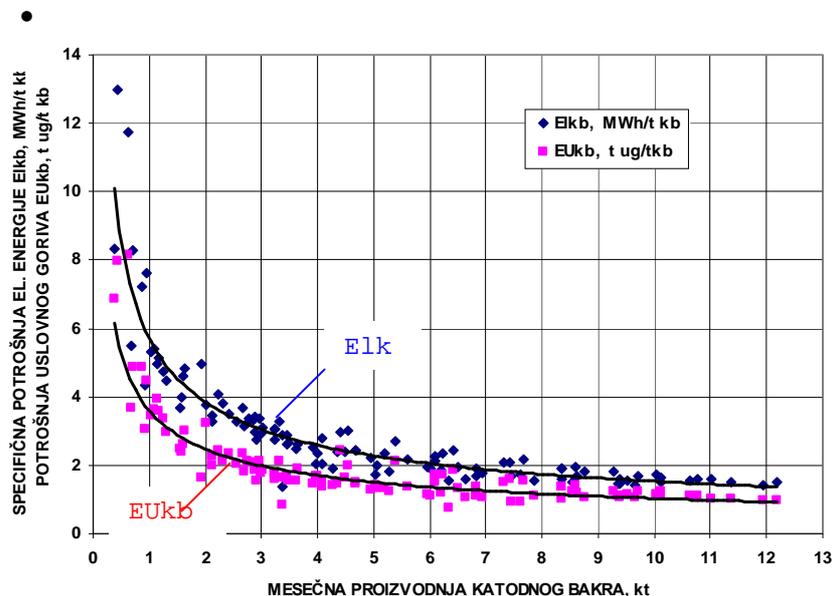
- dijagnostikom, utvrđivanjem postojećeg stanja i bilansiranjem supstance, energije i eksergije posmatranih procesa i sistema,
- poboljšanjem postojećeg stanja kroz povećanje tehnološko-tehničke discipline u upravljanju procesima i održavanju opreme i sistema,
- poboljšanjem postojećeg stanja u projektnom pristupu, kroz rekonstrukciju i modernizaciju postojećih tehnoloških i tehničkih rešenja,
- izradom kriterijuma za praćenje, ocenu energetske efikasnosti procesa i mašine i uređaja s ciljem sniženja potrošnje i troškova za energiju. Ovde, osim stepena energetske efikasnosti, navodi se još i ekvivalent energije procesa (EEP) i proizvoda (EEM), definisanje pojma "ideal-nog" tehnološkog procesa po put Karnotove idealne toplotne mašine radi upoređenja, praćenja i kritika stvarnih (*aktuelnih*) procesa i mašine i uređaja [2],
- permanentnom edukacijom operatora, organizatora i menadžera iz oblasti gazdovanja energijom i izbora energenata i termoenergetske opreme,
- uvođenje internih propisa i standarda, među koje spada i energetska "statut" (*priručnik*) preduzeća. Preduslov za uvođenje organizacionih propisa energetske menadžmenta mora biti visoka svest menadžmenta preduzeća i samih zapošljenih, a sve to samo po sebi dovodi do institucionalizacije organizacionih propisa u preduzeću. Razlog za uvođenje baznog dokumenta za oblast energetske menadžmenta jesu nedostaci koje ima do sadašnje organizaciono uređenje u pomenutoj oblasti. Pomenimo samo najvažnije: nigde eksplicitno nije pomenut energetska menadžment, ne definišu se kontrolne mere i nisu određena preciznije zaduženja zapošljenih.

Novo postavljene dokument iz oblasti energetskog menadžmenta (*nazvani energetski priručnik*) imao bi za cilj da pokrije sledeća tematska područja: definisanje energetske politike preduzeća, godišnje energetske preglede, praćenje zakonskih propisa iz oblasti energetike, definisanje ciljeva i priprema programa za upravljanje energijom, potrebne mere za uvođenje i delovanje energetskog menadžmenta, kontrolne mere i interna procena u poređenju sa drugim merama i obrazovanje matrice praćenja mera.

- Većina naših firmi raspolažu sa znanjem kako da se reše problemi, međutim kod naših menadžera, još ne postoji saznanje da su ovakvi projekti najprofitabilniji za svako preduzeće ili sistem, i da se njihova realizacija može sprovesti samofinansiranjem iz ušteda na konkretnom problemu.

Od tehničkih mera za racionalno gazdovanje energijom mogu biti:

- rad agregata, tehnoloških linija pri optimalnim kapacitetima, sl. 6, [4],
- procese voditi tako što će sistem u radu postići maksimalno vremensko iskorišćenje pri optimalnom kapacitetu, sl. 6. Sa porastom kapaciteta tehnološke linije, generalno, opada specifična potrošnja energenata, a time i troškovi proizvodnje,
- svakodnevni kritički osvrt rada agregata, tehnološke linije i kompleksa,
- nabavka energenata, obezbeđenje optimalne zalihe i njihov kvalitet moraju obezbediti proizvodnju sa najnižim troškovima pri optimalnim uslovima odvijanja tehnološkog procesa,
- redovno održavanje (*preventivno, korektivno i investiciono*), podmazivanje i kontrola stanja agregata i mašina i vođenje servisne knjige,
- poštovanje sve tehničko-tehnološke i projektovane parametre pri radu agregata i vođenju procesa,
- efikasnije korišćenje kontrolnog centra Kombinata za praćenje potrošnje električne energije i vršne snage.



Sl. 6. Zavisnost specifične potrošnje električne energije (MWh/t_{kb}) i uslovnog goriva-ekvivalentni ugalj (t_{ug}/t_{kb}) od mesečne proizvodnje katodnog bakra ($t_{kb}/mesec$), a obuhvata topionicu, elektrolitičku rafinaciju bakra i proizvodnju sumporne kiseline

KRITERIJUMI ZA OCENU ENERGETSKE EFIKASNOSTI METALURŠKIH PROCESA

Za kontrolu i upoređivanje aktuelnih postignutih rezultata po pitanju potrošnje energenata u proizvodnji neophodni su kriterijumi izabranih za svaki proces. Za tu svrhu predlažu se ekvivalent energije, ekvivalentni ugalj, kao mera za svodjenje sve vrste energenata i energije na primarni oblik, energetske i eksergetske stepen efikasnosti procesa i proizvoda i uvođenje pojam "idealni tehnološki proces".

Ekvivalent energije u proizvodnji bakra

Energetski bilans u proizvodnji metala i drugih materijala sastoji se od potrošene energije za proizvodnju sirovine i ukupne energije utrošene u rudarstvu i metalurškom procesu, uključujući i energiju procesnih materijala. Potrošena energija po svim navedenim osnovama najčešće se svodi na proizvedeni metal i u ovom radu će se nazivati "ekvivalent energije procesa" (EEP) [2, 7, 9].

Ukupni energetska bilans u metalurgiji, sveden na jedinicu mase proizvedenog metala, predstavlja ekvivalent energije proizvedenog metala (EEM), a on integriše ekvivalent energije sirovine (EES) i ekvivalent energije metalurškog procesa (EEP), $EEM = EES + EEP$, kJ/t.

Energetski bilans obračunat za pojedinačne faze tehnološkog procesa izvodi se po istoj proceduri, pri čemu EEM predstavlja angažovanu energiju po jedinici mase proizvoda razmatrane tehnološke faze. Ona se razlikuje od specifične potrošnje energije E_r , koja se svodi uvek na 1 t proizvoda u razma-tranim fazama procesa.

Ekvivalent energije rude je proporcionalan otkopanoj količini izražen po toni sadržanog metala (koji se proizvodi) u njoj, (koja iznosi $m_r = 100/m$, t/t metala kod prosečne koncentracije tog metala u rudi (m , %), stepena obogaćenja rude (stepena iskorišćenja metala u flotaciji η_r) i tehnološko iskorišćenje metala u metalurškom procesu (η_m)) i proporcionalan je specifičnoj potrošnji energije za otkopavanje 1 t rude (E_r). Ekvivalent energije otkopane rude $(EEM)_r$ jednak je ekvivalentu energije rudarskog procesa $(EEP)_r$, jer je ekvivalent energije neotkopane rude jednak nuli $((EES)_r = 0)$. Prema tome, ekvivalent energije otkopane rude je:

$$(EEM)_r = (EEP)_r = m_r \cdot E_r, \text{ kJ/t metala} \quad (1)$$

gde je

m_r - količina prerađivane rude:

$$m_r = 100 / (m \cdot \eta_r \cdot \eta_m), \text{ t/t metala.} \quad (2)$$

Koncentrat proizveden iz rude ima ekvivalent energije koji integriše ekvivalent energije rude, to jest sirovine za proizvodnju koncentrata $(EES)_k$ i ekvivalent energije procesa obogaćenja rude $(EEP)_k$. Ekvivalent energije procesa obogaćenja rude proporcionalan je specifičnoj potrošnji energije u procesu obogaćenja rude (E_k). Oba ova parametra zavise od količine rude potrebne za proizvodnju 1 t metala u koncentratu, odnosno od stepena iskorišćenja metala u procesu obogaćenja rude (η_r). Ekvivalent energije koncentrata tada je:

$$(EEM)_k = m_r (E_r + E_k), \text{ kJ/t metala.} \quad (3)$$

Metal proizveden u metalurškom procesu ima ekvivalent energije

$$(EEM)_m = (EES)_m + (EEP)_m, \text{ kJ/t metala.} \quad (4)$$

Pri tome je ekvivalent energije sirovine $(EES)_m$ proporcionalan ekvivalentu energije koncentrata $(EEM)_k$ i stepenu iskorišćenja metala u metalurškom procesu (η_m), to jest:

$$(EES)_m = (EEM)_k / \eta_m, \text{ kJ/t metala.} \quad (5)$$

Ekvivalent energije procesa integriše više oblika energije i može da se odredi pomoću izraza:

$$EEP = E_g + E_e + E_m - E_p, \text{ kJ/t proizvoda} \quad (6)$$

gde su:

E_g - ekvivalent energije potrošenog goriva,

E_e - ekvivalent energije za potrošenu električnu energiju,

E_m - ekvivalent energije procesnih materijala (reagensi, topitelji, kiseonik i drugo),

E_p - ekvivalent energije nus-produkata i koristan "višak" toplote iz tehnološkog procesa.

Za kompletnije sagledavanje globalne potrošnje energije u procesu proizvodnje bakra predlaže se uvođenje pojma globalnog (*integralnog, sveobuhvatnog*) ekvivalenta energije proizvoda (GEEM). Globalni ekvivalent energije katodnog bakra, kao pokazatelj ukupne potrošnje energije u procesu proizvodnje bakra od neotkopane rude do katodnog bakra. Ovom analizom obuhvaćena je direktna potrošnja energenata u procesu proizvodnje, ekvivalent energije procesnih materijala (*kvarc, kreč, krečnjak, eksploziv, gume za dampere i drugo*), energije utrošene za transport rude, jalovine, koncentrata bakra i procesnih materijala. Globalni ekvivalent energije u proizvodnji bakra od rude do katode u RTB/Bor za: ekvivalent električne energije iz sistema Elektro-privrede Srbije 6.667,037 kJ/kWh i ekvivalent goriva jednak donjoj toplotnoj moći, a ekvivalent energije vodene pare ekvivalentan je količini iskorišćene toplote je prikazan u tab. 2 [2, 8, 10].

Tabela 2. Izračunate vrednosti za GEEP i GEEM za proizvodnju katodnog bakra

PROCES	GEEP, MJ/t Cu	GEES, MJ/t Cu	PROIZVOD	GEEM, MJ/t Cu
1. Rudarstvo ^{*)}	14.163	0	Otkopana ruda	14.163
2. Obogaćivanje, flotacija	52.185	16.970	Koncentrat	69.155
3. Pirometalurgija, topionica:	30.167	80.930	Anodni bakar	111.097
• priprema šarže	71	80.930	Šarža	81.001
• prženje šarže	1.546	81.002	Prženac	82.548
• topljenje prženca u plamenim pećima	20.427	82.548	Bakrenac	102.975
• topljenje materijala u WJ peći	2.825	0	Bakrenac	2.825
• konvertovanje bakrenca	3.429	105.799	Blistar bakar	109.228
• plamena rafinacija	1.869	109.228	Anodni bakar	111.097
4. Elektrolitička rafinacija bakra	4.340	128.429	Katodni bakar	132.769

^{*)}Sve su veličine svedene na 1 t Cu u proizvodu odgovarajućeg procesa

Globalni ekvivalent energije katodnog bakra pirometalurškog procesa i elektrolitičke rafinacije bakra, sveden na 1 t bakra u katodnom bakru, ne uzimajući u obzir procesa proizvodnje sumporne kiseline, iznosi $(GEEM)_{kb} = 132.768,959$ MJ/t Cu_{kb} . U tom slučaju, globalni ekvivalent energije sirovine (*šarža na fluo-solid reaktoru*) iznosi $(GEES)_{kb} = 93.555,459$ MJ/t Cu_{kb} , a globalni ekvivalent energije procesa iznosi $(GEEP)_{kb} = 39.213,500$ MJ/t Cu u katodnom bakru.

Na kraju, u proizvodnji katodnog bakra uzevši u obzir pirometalurški proces proizvodnje anodnog bakra, elektrolitičku rafinaciju anodnog bakra i proizvodnju sumporne kiseline, ostvareni globalni ekvivalent energije katodnog bakra iznosi $GEEM_{kb} = 133.734,114$ MJ/t Cu_{kb} , od toga: globalni ekvivalent energije procesa je $GEEP_{kb} = 40.178,655$ MJ/t Cu_{kb} , a globalni ekvivalent sirovine (*šarže na fluo-solid reaktoru*) je $GEES_{kb} = 93.555,459$ MJ/t Cu u katodnom bakru.

S druge strane, ako se analizira proizvodnja katodnog bakra od neotkopane rude do katodnog bakra, kao finalni proizvod u RTB-Bor, i uzevši u obzir i proizvodnju sumporne kiseline, globalni ekvivalent energije katodnog bakra iznosi $GEEM_{kb} = GEEP_{kb} = 133.745,043$ MJ/t Cu_{kb} , jer ekvivalent energije sirovine - neotkopane rude bakra iznosi $EES = 0$. Globalni ekvivalent katodnog bakra, $GEEM_{kb}$, (prema jednačini 6), čine: ekvivalent električne energije $E_{el} = 74.544,454$ MJ/t Cu_{kb} , ekvivalent energije goriva (mazuta, uglja, diesel goriva i toplote za zagrevanje elektrolita) $E_g = 40.258,502$ MJ/t Cu_{kb} , ekvivalent energije procesnih materijala $E_m = 24.153,546$ MJ/t Cu_{kb} i ekvivalent energije isporučene pare TETO Bor $E_p = 5.211,459$ MJ/t Cu u katodnom bakru kao dobitak energije (*i ima negativan predznak*).

"Idealni tehnološki proces" u proizvodnji bakra

Za ocenu energetske savršenosti tehnoloških procesa, predlaže se uvođenje pojma "idealni tehnološki proces" po analogiji sa idealnim ciklusom u toplotnoj mašini Sadi Carnot-a. Taj se proces odlikuje nizom osnovnih nepovratnih reakcija kao i u realnom procesu proizvodnje. U takvom idealizovanom procesu koriste se sirovine iz hemijski čistih jedinjenja i proizvode se hemijski čisti proizvodi bez gubitaka supstance. Reakcije se odvijaju pri stehiometrijskim količinama supstanci koje reaguju. Temperature polaznih supstanci jednake su temperaturi okoline. Gubici energije u transportu materijala ne postoje. "Idealni tehnološki proces" proizvodnje bakra, može se razmatrati proces proizvodnje bakra iz čistog halkopirita ($CuFeS_2$), koji je predstavljen sledećom zbirnom hemijskom reakcijom [2, 11, 14]:



Materijalni bilans za 1 t Cu, t

$$2,89 + 1,26 + 0,47 = 1,0 + 1,60 + 2,02$$

Bilans energije, MJ/t

$$28.012,77 + 0,00 + 0,00 = 3.540 + 3.279,36 + 10.324,22 + 10.869,19$$

Bilans eksurgije, MJ/t

$$21.666,33 + 0,00 + 0,00 > 2.754 + 1.994,24 + 7.035,66.$$

Energetski i eksergetski stepeni iskorišćenja "idealnog tehnološkog procesa" proizvodnje bakra, prema tome, iznose:

$$\eta_p^{\text{id}} = 3.540,00/28.012,77 = 0,1264 \text{ i}$$

$$v_p^{\text{id}} = 2.754,00/21.666,33 = 0,1271.$$

Stepen energetske i eksergetske efikasnosti u pirometalurgiji bakra

Stepen iskorišćenja toplote kompletnog pirometalurškog procesa proizvodnje anodnog bakra, kao odnos korisne i uložene energije (*eksurgije*), u topionici RTB-Bor iznosi [2]:

$$\eta_{\text{ip}} = 0,1337 \text{ iz bakrenca iz plamene peći broj 1 i}$$

$$\eta_{\text{ip}} = 0,1328 \text{ iz bakrenca iz plamene peći broj 2.}$$

Deo sekundarne toplotne energije gasovitih produkata procesa topljenja u plamenim pećima koristi se za proizvodnju pare, uzimajući u obzir da se ta količina toplotne energije sadrži u isporučenoj pari za Termoelektranu (*0,353 t pare za 1 t suvog koncentrata, $\Delta i_j = 2.870 \text{ MJ/t pare}$*), prema dijagramu ona se nalazi izvan kontrolne površine. U tom slučaju, ukupni stepen iskorišćenja toplote za plamene peći je:

$$\eta_i = 0,4430 \text{ za plamenu peć broj 1 i } \eta_i = 0,4501 \text{ za plamenu peć broj 2,}$$

a za kompletan proces proizvodnje anodnog bakra u topionici, iz bakrenca plamene peći:

$$\eta_i = 0,2596 \text{ za plamenu peć broj 1 i } \eta_i = 0,2577 \text{ za plamenu peć broj 2.}$$

Iskorišćenjem sekundarne energije za proizvodnju vodene pare, koja se isporučuje Termoelektrani, stepen iskorišćenja toplote procesa topljenja pržen-ca

u plamenoj peći broj 1 beleži porast sa $\eta_{ip}=0,2426$ na $\eta_i=0,4430$, a u plamenoj peći broj 2 sa $\eta_{ip}=0,2651$ na $\eta_i=0,4784$.

Energetski (η) i eksergetski (v) stepen iskorišćenja procesa proizvodnje anodnog bakra u Topionici bakra u Boru, na osnovu poglavlja 4.0. i tabele 39 [2], iznose:

a) ukupni energetski i eksergetski stepen iskorišćenja

$$\eta=0,1741 \text{ i } v=0,1265,$$

b) energetski i eksergetski stepen iskorišćenja energije u procesu (*uzima se bez energije i eksergije isporučene pare Termoelektrani*)

$$\eta_p=0,0992 \text{ i } v_p=0,0911.$$

Sa energetskeg aspekta postoji opravdanje i za korišćenje sekundarne energije procesa prženja i konvertovanja, pre svega fizičke toplote gasovitih produkata. Korišćenjem sekundarne energije gasovitih produkata procesa prženja šarže i konvertovanja bakrenca, za proizvodnju pare u utilizacionim parnim kotlovima, ukupni stepeni korisnosti se uvećavaju, i to: energetski $\eta=0,2802$, a eksergetski $v=0,1767$. U tom slučaju, energetski (η_p) i eksergetski (v_p) u procesu ostaju nepromenjeni, naravno pod navedenim uslovima.

ZAKLJUČCI

U proizvodnji bakra troši se velika količina energije za: pogon mašina i uređaja, prženje i topljenje šarže, konvertovanje bakrenca, plamenu i elektrolitičku rafinaciju bakra i drugo. Analiza potrošnje energije u procesu često se svodi na izradu toplotnog bilansa kompletnog procesa ili samo pojedinih njegovih faza. Ovakva analiza ne daje realnu sliku o potrošnji energije. Za dobijanje kompletnog pregleda o potrošnji energije potrebno je da se uzme u obzir potrošnja energije prilikom otkopavanja rude, od topitelja i goriva, za obogaćivanje rude do koncentrata, kao i potrošnja energije za transport i pripremu sirovina i poluproizvoda uzimajući, pri tome, u obzir i "gubitke" energije. Svi oblici utrošene energije neophodno je da se svedu na primarnu ili isti oblik energije, odnosno na ekvivalent energije procesa, sirovina i procesnih materijala, a takođe treba bilansirati i ekvivalent energije proizvoda i nusproizvoda (*vodena para, toplotna energija i slično*).

Pirometalurški proces proizvodnje bakra je izvor velike količine sekundarne (*otpadne*) toplotne energije. Njeno iskorišćenje utiče na sniženje vrednosti ekvivalenta energije procesa i proizvoda. Zbog toga autori predlažu da se u proizvodnji svih metala i procesnih materijala koristi kriterijum za ocenu

energetske efikasnosti, osim stepena iskorišćenja energije i eksurgije, ekvivalent energije procesa i proizvoda, uzimajući u obzir i energiju utrošenu za proizvodnju, transport i eksploataciju energenata, procesnih materijala i sirovine, pa čak i energiju utrošenu za proizvodnju uređaja, mašina i opreme koji se eksploatišu u procesu proizvodnje.

Upoređenja radi sa istim ili sličnim procesima, sa energetskeg aspekta, predlaže se uvođenje pojam "idealni tehnološki proces" u pirometalurškoj proizvodnji bakra, kao kvalitativni i kvantitativni kriterijum.

LITERATURA:

- [1] Mitovski, M. i Mitovski A. Efficiency of pyrometallurgical copper extraction, 1st EMFM, Zaječar 2011,
- [2] Mitovski, M. i Ćirković, M. Energija u metalurgiji bakra, Institut za bakar, Bor, 2007,
- [3] Mitovski, M., Energetska efikasnost pogona TIR-a u 2012. godini, TIR Bor, 2013,
- [4] Mitovski, M. i sar., Optimal Direction Energy in Metallurgy, Monograph «Rational use of Energy in Metallurgy and Processing Industry», JINA, p. 9-18, Belgrade, 2006.,
- [5] Jan Johansson, President and CEO, Market Analysis, New Boliden, 2004,
- [6] Andrzej Warczok and Gabriel Riveros, Energy in Batch, Continuous and One-step Copper Pyrometallurgical processes, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas,
- [7] Norgate, T. E. and Rankin, W. J. Life Cycle Assessment of Copper and Nickel Production, Proceedings, Minprex 2000 International Conference on Minerals Processing and Metallurgy, p. 133-138,
- [8] Mitovski, M., Integralni ekvivalent energije procesa proizvodnje bakra, Procesna tehnika 1/2003, str. 107-112,
- [9] Mitovski, M., Energy in Copper Metallurgy, Development of Metallurgy in the Balkans at the Beginning of the 21st Century, October 9-11. 2000. Proceeding Bucharest, p. 70-76.
- [10] Carlos M. Diaz, Copper Sulphide Smelting: Past Achievements and Current Challenges, World of Metallurgy- ERZMETALL 63 (2010) No. 3,
- [11] Charles H. Pitt and Milton E. Wadsworth, An Assessment of Energy Requirements in Proven and New Copper Processes, Report Prepared for the US Department of Energy;

- [12] Bagrov, N. O. Energetika osnovnih proizvodstv cvetnoi metallurgii, Metallurgizdat, Moskva 1979,
- [13] John, O. Marsden, P. E., Energy efficiency and Copper Hydrometallurgy, Hydrometallurgy 2008: Proceeding of the Sixth International Symposium By Courtney A. Young, p. 29-43.
- [14] Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., Davenport, W. G., Extractive Metallurgy of Copper, Fifth edition, Elsevier 2011.
- [15] Akada Akihiko, Effective Energy utilization on japanese Copper Smelter, 2004.

UDK: 631.11(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Poljoprivreda

**ZEMLJIŠTE KAO RESURS ZA POLJOPRIVREDNU
PROIZVODNJU U BORSKOM REGIONU**

**LAND AS A RESOURCE FOR AGRICULTURAL
PRODUCTION IN THE BOR REGION**

Maja Stevanović, Milan Badivuk¹, Vesna Pavelkić²

¹Regionalna Privredna Komora Zaječar, Nikole Pašića 37, Zaječar

²Naučna ustanova Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd

Izvod

Očuvanje osnovnih prirodnih resursa i energije, zaštita životne sredine, kao i istovremena ekonomska efikasnost, odnosno profitabilnost i poboljšanje života pojedinca i šire zajednice karakterišu pojam održive poljoprivrede. Sistematizovani su podaci koji se odnose na osobine zemljišta i ocenu klimatskih uslova za povrtarsku, voćarsku i vinogradarsku proizvodnju u borskom okrugu. Okrug spada u brdsko planinska područja u kome poljoprivredne površine čine oko 51% ukupne površine. U poljoprivredi su najzastupljeniji stočarstvo, ratarstvo, voćarstvo i vinogradarstvo.

Ključne reči: održiva poljoprivreda, osobine zemljišta, povrtarstvo, voćarstvo, vinogradarstvo

Abstract

The protection of basic natural resources and energy, environmental protection, and simultaneous economic efficiency or profitability and improvement the lives of individuals and wider community are the characteristics of sustainable agriculture concept. Systematized data relating to the characteristics of the soil and climate conditions assessment for vegetable, fruit and vine production for the Bor district are presented. The Bor district falls in the mountainous areas where the agricultural lands make up about 51 % of the total. The livestock, agriculture, horticulture and viticulture are the most common.

Keywords: sustainable agriculture, soil properties, pomology, viticulture

UVOD

Pojam održive poljoprivrede treba da obezbedi dovoljno stabilnu proizvodnju kvalitetne hrane i biljnih proizvoda, uz očuvanje osnovnih prirodnih resursa i energije, zaštitu životne sredine, kao i istovremenu ekonomsku efikasnost, odnosno profitabilnost i poboljšanje života pojedinca i šire zajednice. Predviđa se da će proizvodnja žitarica na svetskom nivou u periodu od

2005/2007. do 2050. godine beležiti rast od 0,9 % godišnje, tako da će do 2050. godine dostići proizvodnju od tri milijarde tona [1]. Dostizanje pome-nutog nivoa biće praćeno brojnim razlozima za smanjenje proizvodnje. Pritisak na iskorišćavanje zemljišnih i vodnih resursa je u poslednje vreme veoma naglašen i time takvi resursi postaju oskudniji, kako u kvantitativnom smislu (po stanovniku), tako i u kvalitativnom smislu (degradacija zemljišta, salinizacija navodnjavanih oblasti, kao i iskorišćavanje resursa u različite svrhe osim za proizvodnju hrane). Takođe, klimatske promene predstavljaju bitan rizik koji bi mogao imati negativne posledice na proizvodne potencijale raspoloživih poljoprivrednih resursa širom sveta [2].

Adekvatnim korišćenjem zemljišta kao poljoprivrednog resursa u Republici Srbiji stvorili bi se uslovi za realizaciju sledećih ciljeva: efikasna i konkurentna poljoprivredna proizvodnja kao doprinos značajnijem porastu nacionalnog dohotka; kvalitet, kvantitet i zdravstvena ispravnost hrane; poboljšanje životnog standarda ljudi koji su direktno u poljoprivredi ili zavise od nje; podrška razvoju sela; priprema poljoprivrede Srbije za evropske integracije u ovoj oblasti i dr. Rezultati popisa poljoprivrednih resursa u Srbiji pokazuju da od ukupnog broja poljoprivrednih gazdinstava, 47% porodičnih gazdinstava obrađuje do 2 ha zemlje, a 29% obrađuje između 2 do 5 ha zemlje, odnosno 76% poljoprivrednih proizvođača bavi se poljoprivrednom proizvodnjom na malim i razućenim parcelama. Najveći broj, poljoprivrednih porodičnih gazdinstava, koriste tehnološki zastarelu mehanizaciju sa prosečnom starošću od 17 do 20, pa i više godina. Ovo je naročito izraženo u regionu Južne i Istočne Srbije, gde se na 100 ha poljoprivrednog zemljišta koristi preko 20 ovakvih traktora [3].

UPRAVNI OKRUG BOR

Područje upravnog okruga Bor zahvata istočni deo Republike Srbije sa teritorijama opština Kladovo, Negotin, Bor i Majdanpek sa 5 gradskih i 84 seoskih naselja i pretežno se nalazi u slivu triju velikih reka: Timoka, Peka i Dunava. Ubraja se u 5 najvećih okruga u Republici Srbiji sa površinom od 3.506 km².

U Tabeli 1, prikazani su podaci o površini, broju stanovnika i broju domaćinstva po opštinama i ukupno.

Tabela 1. Podaci po popisu iz 2011. god.

Kategorija	Opština Negotin (1.089 km ²)	Opština Kladovo (629 km ²)	Opština Bor (856 km ²)	Opština Majdanpek (932 km ²)	Ukupno (3506 km ²)
Broj stanovnika	36.879	20.635	48.155	18.179	123.848
Broj domaćinstava	15.087	8.427	16.764	7.357	47.635

**OSOBINE ZEMLJIŠTA I OCENA KLIMATSKIH USLOVA ZA
POLJOPRIVREDNU PROIZVODNJU U BORSKOM REGIONU**

U borskom regionu najzastupljeniji su sledeći tipovi zemljišta: smonica sa svim svojim pod tipovima i varijetetima, gajnjače, različita smeđa i smeđa lesvirana zemljišta, različita pseudoglejna kao i aluvijalna i deluvijalna zemljišta. Većina ovih zemljišta imaju nepovoljne vodno-fizičke osobine, usled čega posledice štetnog delovanja suše i nedostatka vlage još više dolaze do izražaja.

Najveći deo površina namenjih za ratarsku proizvodnju je srednje obezbeđen ukupnim azotom. U pogledu snabdevenosti fosforom stanje je još nepovoljnije jer su zemljišta u ovom regionu siromašna fosforom u obliku lako pristupačnom za biljke. Za snabdevenost zemljišta lako pristupačnim kalijumom može se reći da je većina njih srednje ili dobro obezbeđena ovim hranljivim elementom. Hemijska ispitivanja ovih zemljišta pokazuju da se uglavnom radi o zemljištima kod kojih je prisutna kisela reakcija zemljišnog rastvora.

Oranične kulture, kao što su šećerna repa i ječam vrlo su osetljive na povećanu kiselost, a takođe i pšenica. Raž i ovas obično nisu osetljive na povećani stepen kiselosti. Odnos nekih oraničnih kultura prema reakciji zemljišta dat je u Tabeli 2.

Tabela 2. Odnos nekih oraničnih kultura prema reakciji zemljišta

Kultura	Povoljni interval pH zemljišta
Lucerka	6.0-7.0
Šećerna repa	7.0-7.5
Ječam	6.0-7.5
Pšenica ozima	6.5-7.5
Kukuruz	6.0-7.0
Soja	6.5-7.5
Detelina	6.0-7.0
Suncokret	6.0-6.8
Raž	5.0-7.7
Ovas	5.0-7.5
Krompir	4.5-6.3

U okrugu u drugom kvartalu (april-juni) u proseku ima više padavina nego u prethodnom, što uglavnom povoljno utiče na porast i razvoj ratarskih kultura. Međutim, najvažniji deo vegetacionog perioda (jul-avgust-septembar) najčešće oskudeva u padavinama usled čega ratarske kulture, a u prvom redu kukuruz, bivaju ugrožene sušom.

Osobine zemljišta i ocena klimatskih uslova za povrtarsku proizvodnju

U borskom okrugu povrće se najviše proizvodi pored Timoka, zbog dostupne vode, ali i zbog toga što je tu zemljište pogodno za povrtarenje (rečni aluvijum i dr.). U opštinama čija je teritorija u celini ili pretežno na brdsko-planinskom području, povrće slabije uspeva i prinosi su niži (Bor, Majdanpek). Ova oblast se nalazi u zoni kontinentalne klime i odlikuje se kolebanjem temperatura, količina i rasporeda padavina i pojavom sušnih perioda tako da je povrtarska proizvodnja ograničena. Od povrća za gajenje su najpogodniji paradajz i paprika dok je proizvodnja krompira niska zbog kontinentalne klime. Negotin i Kladovo pogodni su za proizvodnju lubenica.

Osobine zemljišta i ocena klimatskih uslova za voćarsku proizvodnju

Sve voćne vrste bolje uspeavaju na zemljištu sa slabo kiselom do blago alkalnom reakcijom. Pogodna su zemljišta smonice, gajnjače, ritske crnice, aluvijumi. Retko koji kraj u Srbiji ima tako dobre ekološke uslove za voćarstvo kao što je basen Timoka. Duboka i pretežno plodna zemljišta, pogodna nadmorska visina, ekspozicija, broj sunčanih dana i visoka suma godišnjih temperatura daju sve potrebne uslove za razvoj voćarstva. Kao nepovoljan faktor, koji može imati negativan uticaj na normalno gajenje voćaka javljaju se izraženi zimski mrazevi, a posebno je nepovoljna pojava poznih prolećnih mrazeva.

Od voćnih vrsta trebalo bi da se gaje vrste-sorte sa ranijim vremenom sazrevanja, zbog deficita padavina, prvenstveno vrste koštičavog voća: višnja, trešnja, kajsija i breskva, šljiva-sorte ranijeg sazrevanja, jabučasto voće samo u uslovima navodnjavanja, orah, a leska u navodnjavanju. Jagodičasto voće, samo jagoda i kupina i delom ribizla, trebalo bi da se gaje samo u navodnjavanju.

Interesantno je samoniklo i autohtono voće-dženarika, leska, šumska i mečja leska, dren, oskoruša, kao i autohtone sorte jabuke i kruške.

Osobine zemljišta i ocena klimatskih uslova za vinogradarsku proizvodnju

Najpogodnija zemljišta za gajenje vinove loze su: gajnjače, smonice, crvenice, živi pesak i lesvirana zemljišta. Teritorija ima povoljne ekološke (klimatske, reljefne i zemljišne) uslove za gajenje vinove loze. To se posebno odnosi na pojas koji gravitira Dunavu između Kladova i Negotina, zatim Timoku između Negotina i Zaječara.

Najpovoljniji uslovi za gajenje vinove loze se nalaze u rajačkom, negotinskom, ključkom, brzopalanačkom i mihajlovačkom vinogorju. Kao najnepovoljniji činioci su zimski i prolećni pozni mraz.

STRUKTURA POLJOPRIVREDNE PROIZVODNJE

Okrug spada u brdsko planinska područja u kome poljoprivredne površine čine oko 51%. U poljoprivredi su najzastupljeniji stočarstvo, ratarstvo, voćarstvo i vinogradarstvo. Borski okrug ima oko 170.000 ha poljoprivrednog zemljišta.

U proseku, oko 45% ukupnih poljoprivrednih površina čine oranice i bašte, 50% livade i pašnjaci, 2,4% voćnjaci i 2,4% vinogradi (Tabela 3). Ukupna površina oranica i bašta iznosi 76.215 hektara.

Tabela 3. Poljoprivredna proizvodnja u borskom okrugu [4]

	Poljoprivredna površina (ha)	Oranice i bašte (ha)	Voćnjaci (ha)	Vinogradi (ha)	Livade (ha)	Pašnjaci (ha)	Ribnjaci trstici i bare (ha)
Bor	49751	15911	1327	411	12767	19728	-
Kladovo	28806	17401	289	869	7104	3141	1
Majdanpek	20089	6515	1372	49	9467	2682	2
Negotin	70455	36388	1112	2800	18145	11918	28
Ukupno	169101	76215	4100	4129	47483	37469	31

Znatan deo voćnjaka i vinograda je nedovoljno održavan ili pak zaparložen, livade se redovno ne kose, a planinske pašnjake zauzimaju šikare. Preovladajući deo poljoprivrednog zemljišta (81%), a naročito obradivog (oko 90%) nalazi se u privatnom posedu porodičnih gazdinstava. Najveći broj gazdinstava ima mali zemljišni posed površine do 5 ha. Veličina zemljišnog poseda na najvećem broju individualnih gazdinstava nije dovoljna za intenzivnu robnu poljoprivrednu proizvodnju. Mali je broj gazdinstava koja primenjuju kompletne agrotehničke mere. Neka gazdinstva imaju kompletne mehanizaciju, ali najveći broj gazdinstva nema, a postojeća mehanizacija je uglavnom stara oko 20 godina.

ZAKLJUČAK

Borski okrug ima oko 170.000 ha poljoprivrednog zemljišta od čega oko 45% ukupnih poljoprivrednih površina čine oranice i bašte, 50% livade i pašnjaci, 2,4 % voćnjaci i 24% vinogradi. Od povrća najpogodnije je gajenje paradajza i paprike, proizvodnja krompira niska zbog klime. Negotin i Kladovo pogodni su za proizvodnju lubenica. Od voćnih vrsta treba da se gaje prvenstveno vrste koštičavog voća: višnja, trešnja, kajsija i breskva, šljiva-sorta ranijeg sazrevanja. Od jagodičastog voća, samo jagoda i kupina i delom ribizla-

samo u navodnjavanju. Najpovoljniji uslovi za gajenje vinove loze se nalaze u rajačkom, negotinskom, ključkom, brzopalanačkom i mihajlovačkom vinogorju.

ZAHVALNICA

Deo ovog rada je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja kao deo projekta TR 31055.

LITERATURA

- [1] http://www.ef.uns.ac.rs/Download/svetski_prehrambeni_sistem_master_studije/2014-01-27-Projekcije-razvoja-poljoprivrede-do-2050.pdf
- [2] <http://ains.etf.rs/predavanja/Dusan%20Kovacevic%20predavanje%20AINS.pdf>
- [3] V. Rodić, D. Bošnjak, N. Vukelić, Održivost upravljanja poljoprivrednim zemljištem u AP Vojvodini, *Agroekonomika* br. 37-38/2008., str. 15-23.
- [4] Republički zavod za statistiku Republike Srbije, 2011.

UDK: 340.134:628.161.1(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Zakonodavstvo

**ZAKONODAVSTVO EVROPSKE UNIJE IZ OBLASTI
ZAŠTITE VODA I STANDARDNE METODE ZA
KONTROLU KVALITETA VODA**

**THE EUROPEAN UNION LEGISLATURE IN THE FIELD OF
WATER PROTECTION AND STANDARDS METHOD FOR
WATER QUALITY CONTROL**

Maja Stevanović, Aleksandar Jegdić, Vesna Pavelkić¹

¹Naučna ustanova Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd

Izvod

Pravni akti Evropske unije (EU), pravilnici, direktive, odluke, preporuke i mišljenja, imaju za cilj da obezbede visok kvalitet životne sredine, pre svega u zemljama članicama, ali i šire, za sve građane Evrope. U radu su razmatrane sledeće direktive EU: Direktiva 2000/60EC, Okvirna direktiva o vodama (WFD) koja pruža osnovne elemente i doprinosi efikasnom upravljanju vodama u zemljama članicama, Direktiva 75/440/EEZ kojom su propisani zahtevi za kvalitet površinskih voda i vode za piće, Odluka Saveta 77/795/EEZ koja uspostavlja norme vezane za zajedničke postupke u cilju razmene informacija o kvalitetu površinskih slatkih voda u EU, direktiva 79/869/EEC u kojoj su predstavljene metode merenja i učestalosti uzorkovanja i analize površinskih voda sa namenom upotrebe kao vode za piće u zemljama članicama, Direktiva 80/68/EEC namenjena zaštiti podzemnih voda od zagađenja izazvanog površin-skim vodama i određenim opasnim materijama. Takođe, u radu su prikazane standardne metode za uzorkovanje i analizu vode.

Ključne reči: voda, direktive, kontrola kvaliteta

Abstract

The European Union legal acts, regulations, directives, decisions, recommendations and opinions, are intended to ensure high quality of the environment, primarily in the Member States, but increasingly for all European citizens. The paper considers the following EU directives: Directive 2000/60EC, the Water Framework Directive (WFD) which provides the basic elements to contribute to the effective water management in the European Union member states, Directive 75/440/EEC concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water, Council Decision 77/795/EEC establishing a common procedure for exchanging the information on the quality of surface freshwater in the Community; Council Directive 79/869/EEC concerning the methods of measurement and frequencies of sampling and analysis of surface water intended for the abstraction of drinking water in the member states, Council Directive 80/68/EEC on the protection of ground water against pollution caused by certain dangerous substances. Also, the paper present the standard methods for water sampling and analysis.

Keywords: water, directive, quality control

UVOD

Zagađenje površinskih i podzemnih voda predstavljalo je globalno pitanje u dvadesetom veku. S obzirom da trend, kada se posmatra povećanje kvaliteta voda, ima negativan smer, ovaj problem će predstavljati globalni problem i u dvadesetprvom veku.

Kvalitet voda u Srbiji predstavlja takođe značajan problem, što se može predstaviti kao rezultat lošeg sprovođenja uspostavljenih zakonskih okvira. Takođe, primenjene tehnologije su zastarele i odnos privrednih subjekata prema problematici zaštite životne sredine je na niskom nivou. Zagađenje vode i prisustvo različitih supstanci u vodi, predstavljaju rizik po zdravlje. Zaštita voda je obaveza i njeno obezbeđenje je obaveza Republike, autonomne pokrajine, lokalnih samouprava, privrednih subjekata i drugih pravnih i fizičkih lica u okviru svojih ovlašćenja.

Poslovna ili pravna lica i preduzetnici koji u toku svojih aktivnosti utiču ili mogu uticati na kvalitet vode treba da obezbede tehničke mere za sprečavanje ili smanjenje emisije štetnih materija u vode, uračunavanje troškova zagađenja voda u troškove investicionih i proizvodnih ulaganja, monitoring uticaja svojih aktivnosti na kvalitet vode i druge mera zaštite, a u skladu sa Zakonom o vodama (Službeni glasnik RS, broj 36/09.) i drugim zakonima i podzakonskim aktima iz ove oblasti.

Monitoring kvaliteta voda i praćenje štetnih materija u vodi vrši se od strane nadležnih državnih organa i pravnih lica koja imaju dozvolu za obavljanje ove delatnosti [1].

Iz tih razloga opredeljenja Republike Srbije o pripajanju članstvu Evropske zajednice (EU) od velikog značaja je da se prati nacionalno zakonodavstvo i propisi EU i njihova međusobna usklađenost. Osnovni cilj svih aktivnosti je da se smanji zagađenje voda [2].

PREGLED ZAKONODAVSTVA EVROPSKE UNIJE U OBLASTI ZAŠTITE VODA

Zakonodavstvo EU ima nekoliko oblika pravnih instrumenata i svaki od njih se odnosi na različite institucije i ima drugačiju pravnu snagu. Svi pravni dokumenti koji se odnose na EU mogu se podelite u sledeće grupe:

- Zakoni,
- Direktive,
- Odluke,
- Preporuke i mišljenja.

Iz gore navedenih zakonskih akata, svi su obavezujući za sve članice EU osim preporuka i mišljenja, koji su smernice za institucije i zakonski su neobavezujući tekstovi.

Ključne Direktive zakonodavstva EU o zaštiti voda od zagađivanja su sledeće:

Direktiva 2006/60/EC Evropskog parlamenta - *Okvirna direktiva o vodama*: *Instrument za dobro upravljanje vodama u EU* - Ova direktiva uvodi ključne elemente u cilju postizanja efikasnog upravljanja vodama na nivou Evropske unije, postavlja koherentan i efikasan pravni i institucionalni okvir, politika bazirana na principu voda-cena, učešće javnosti i integrisani sistem upravljanja vodnim resursima [1]. Okvirna direktiva o vodama je na mnogo načina postavila nove temelje u oblasti zaštite životne sredine. Ključni cilj Okvirne direktive o vodama je da se poboljša ekološki status površinskih i podzemnih vodnih tela. Možda najvažniji doprinos Okvirne direktive o vodama predstavlja promena upravljanja vodama po rečnim slivovima. Ekološki ciljevi važe i za sva ispuštanja iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda koje ulaze u reku.

Direktiva 2006/11/EC (ispuštanje opasnih materija) postavlja dve liste supstanci klasifikovanih kao opasane. Lista I identifikuje 129 supstanci koje se moraju ukloniti iz sredine zbog toksičnosti i njihove osobine bio-akumulacije. Lista II sadrži supstance koje imaju štetan uticaj na životnu sredinu, ali koje mogu biti sadržane u određenom području u zavisnosti od karakteristika i lokacije područja. Direktiva zahteva od država članica da ugrade granične vrednosti emisije supstanci sa obe liste u svoje zakonodavstvo. U slučaju Listi I granične vrednosti moraju da budu najmanje ekvivalentne usvojenim vrednostima od strane Saveta Evropske zajednice. Cilj je da se potpuno eliminiše zagađenje supstancama sa Liste I. Što se tiče supstanci sa Liste II, države članice su u obavezi da uspostave programe sa ciljem smanjenja emisije supstanci sa Liste II. Direktiva postavlja okvire za uklanjanje ili smanjenje ispuštanja opasnih materija u vodotokove i priobalno područje kroz šest direktive "čerke" koje uspostavljaju granice emisija za pojedinačne supstance sa Liste I Direktive.

Prva kćerka Direktiva - Direktiva 82/176 / EEC propisuje granične vrednosti za emisiju žive iz industrijskih postrojenja za proizvodnju hlora primenom electrolize iz alkalnih hlorida. Takođe, postavlja ciljeve kvaliteta vode u smislu sadržaja žive, referentne metode za merenje i procedure monitoringa. **Direktiva 84/156 / EEC** - upravlja emisijom žive iz industrijskih procesa osim iz industrijskih postrojenja za proizvodnju hlora.

Druga kćerka Direktiva - Direktiva 83/513/EEZ propisuje granične vrednosti za emisiju kadmijuma.

Treća kćerka Direktiva - Direktiva 84/491/EEZ propisuje granične vrednosti i ciljeve kvaliteta u odnosu na emisiju heksahlorocikloheksana.

Četvrta kćerka Direktiva - Direktiva 86/85/EEZ propisuje granične vrednosti i ciljeve kvaliteta za emisiju ugljen tetrahlorida, DDT i pentahlorfenola.

Emisija ostalih supstanci koje nisu sadržane u navedenim direktivama propisana je **Direktivama 88/347/EEC i 90/415/EEC**.

Direktiva 91/676/EEC ima za cilj smanjenje ili sprečavanje zagađenja voda nitratima iz primene i skladištenje đubriva i primene neorganskih đubriva na poljoprivrednom zemljištu.

U cilju sprečavanja emisije supstanci sa Liste I i ograničavanja emisije supstance sa Liste II na direktan ili indirektan način u podzemne vode **Aneksom na Direktivu 80/68/EEZ** reguliše se unos supstanci u podzemne vode, ali se ne propisuju standardi kvaliteta podzemnih voda. Direktivom je predstavljen integrisani pristup zaštite podzemnih voda sa ciljem da se proširi na jedan sveobuhvatni pristup politike zajednice kroz Okvirnu direktivu za vode.

U cilju smanjenje zagađenja površinskih voda izazvanog odlaganjem komunalnog otpada, u okviru **Direktive 91/271/EEC** (i dopunama iz **Direktive 98/15/EC**, koja obuhvata tretman otpadnih komunalnih voda), države članice su dužne da obezbede da se sve otpadne vode pravilno prikupljaju i podvrgavaju tretmanu pre ispuštanja u rečne tokove. Direktiva uspostavlja zahteve za postrojenja za prečišćavanje otpadnih komunalnih voda, kao i kontrolu ispuštanja industrijskih otpadnih voda u postrojenja za prečišćavanje otpadnih komunalnih voda. Takođe, zahteva da države članice identifikuju osetljiva područja koja se klasifikuju kao područja sa vodom koja ima namenu vode za piće [3-5].

Drugim direktivama propisani su zahtevi kvaliteta vode u zavisnosti od njihove namene.

Direktiva 75/440/EEZ postavlja zahteve koji se odnose na kvalitet površinskih voda, koje se nakon tretmana koriste kao voda za piće. Propisuje određene standarde i metode tretiranja koji moraju da se zadovolje pre nego što se ista uvede u javno snabdevanje. Izvori pitke vode su podeljeni u tri kategorije kvaliteta u skladu sa odgovarajućim standardnim metodama tretmana.

Direktiva 79/869/EEZ propisuje metode merenja i učestalost uzorkovanja i analiza u cilju određivanje kvaliteta površinskih voda u državama članicama.

Direktiva 80/778/EEZ propisuje standarde za kvalitet vode namenjene za ljudsku potrošnju, bez obzira da li je u svom izvornom stanju ili nakon prerade. Direktiva propisuje maksimalno prihvatljive nivoe koncentracije i nivo upotrebe primenom 62 mikrobiološka, fizičkih i hemijskih kriterijuma i minimalne potrebne koncentracije za još dodatnih četiri parametara. Države članice moraju da obezbede redovno praćenje kvaliteta vode koristeći metode analize kao što je navedeno u Aneksu Direktive.

Direktiva 2006/7/EEZ propisuje kvalitet vode za kupanje. Direktivom su definisani standardi kvaliteta za vodu za kupanje, uspostavljanjem 19 fizičke, hemijske i mikrobiološke parametre za kvalitet vode. Direktiva utvrđuje metode za praćenje i proveru kvaliteta vode za kupanje Aneksom Direktive. **Direktiva 91/692/EEZ** uvodi nove uslove o procedurama i frekvenciji izveštavanja o kvalitetu vode za kupanje u državama članicama.

Direktiva 2006/44/EEZ propisuje kvalitet vode za život ribe. Cilj ove Direktive je da postavi ciljeve kvaliteta za sveže vode kako bi se zaštitili život riba od ispuštanja zagađujućih materija u vode. Direktiva propisuje metode uzorkovanja i monitoring procedure i definiše saglasnost između država članica. Prema Direktivi, države članice moraju da odrede koje su vode pod zaštitom kako bi se podržao život riba. **Direktiva 2006/113/EC** ima za cilj da zaštiti i unapredi kvalitet primorskih i slanih voda za rast školjki.

U cilju sprečavanja zagađenja vode, u smislu sprečavanja emisije opasnih i štetnih materija u vode neophodno je napomenuti još neke od direktiva EU koje su takođe veoma važne.

IPPC Direktiva (2008/1/EZ) - svrha direktive je da se postigne integrisano sprečavanje i kontrola zagađenja koja proizilazi iz niza aktivnosti. Direktiva propisuje mere sprečavanja ili smanjenja emisije u vazduh, vodu i zemljište koje potiču od aktivnosti čoveka, uključujući i mere povezane sa upravljanjem otpadom, a sve u cilju postizanja visokog nivoa zaštite životne sredine u celini. Direktiva uvodi integrisani sistem izdavanja dozvola, koja je neophodna za sve navedene aktivnosti propisane direktivom i u kojoj su sadržani posebni uslovi, uključujući granične vrednosti emisije i primena najboljih dostupnih tehnika (BAT). IPPC direktive se odnose na šest glavnih kategorija industrije kao što je opisano u Aneksu I ove direktive. Svaki objekat obuhvaćen Direktivom mora imati IPPC dozvolu kojom se isti ovlašćuje za rad pod zadatim uslovima.

STANDARDNE METODE ZA PRAĆENJE KVALITETA VODE

Standardne metode koje su propisane za merenje i praćenje kvaliteta vode date su **Direktivom 75/440/EEC**, i prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Standardne metode za merenje i praćenje kvaliteta vode prema Direktivi 75/440/EEC

Parametar	Jedinica	Granica detekcije metode	Preciznost t	Tačnost	Referentna metoda
pH	-	-	0.1	0.2	Elektrometrija (in situ)
Boja (nakon filtriranja)	mg Pt/L	5	10%	20%	Fotometrija sa primenom Pt-Co skale
Ukupne suspendovane materije	mg/L	-	10%	20%	Centrifuga, sušenje na 105 °C i merenje
Temperatura	°C	-	0.5	1	Termometrija (in situ)
Provodljivost	μS/cm as 20°C	-	5%	10%	Elektrometrija (in situ)
Nitrati	mg/L NO ₃ ⁻	2	10%	20%	SP
Fluoridi	mg/L F ⁻	0.05	10%	20%	SP/ ion selektivne elektrode
Rastvorno železo	mg/L Fe	0.02	10%	20%	SP/AAS
Mangan	mg/L Mn	0.01	10%	20%	AAS
Bakar	mg/L Cu	0.005	10%	20%	AAS/ P
Cink	mg/L Zn	0.01	10%	20%	AAS
Bor	mg/L B	0.1	10%	20%	SP/AAS
Arsen	mg/L As	0.002	10%	20%	SP/AAS
Kadmijum	mg/L	0.0002 0.001	30%	30%	SP/AAS
Ukupni hrom	mg/L	0.01	20%	30%	SP/AAS
Olovo	mg/L	0.01	20%	30%	P/AAS
Selen	mg/L Se	0.005	-	-	SP/AAS
Živa	mg/L Hg	0.0001 0.0002	30%	30%	AAS sa plamenom/SP
Barijum	mg/L Ba	0.02	15%	30%	SP/AAS

Cijanidi	mg/L CN	0.01	20%	30%	SP
Sulfati	mg/L SO ₄	10	10%	10%	SP/gravimetrijski analiza primenom EDTA kompleksometrije
Hloridi	mg/L Cl	10	10%	10%	Titrimetrijski/ SP
Fosfati	mg/L P ₂ O ₅	0.02	10%	20%	SP
Amonijum jon	mg/L NH ₄	0.1	10%	20%	SP

- Spektrofotometrija (SP), polarografija (P), atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS)

ZAKLJUČAK

Evropsko zakonodavstvo postavlja ambiciozne ciljeve za zaštitu vodnih resursa širom Evrope, a nakon harmonizacije domaćeg zakonodavstva sa zakonodavstvom EU i domaćih resursa,

Zakoni i direktive postavljaju obavezujuće ciljeve zaštite životne sredine.

Samo zakonodavstvo je fleksibilno po pitanju načina za postizanje zadatih ciljeva, kao i po pitanju organizacije i vlasništva nad imovinom i finansiranja neophodnih aktivnosti, i na taj način je otvoreno društvo za inovacije i tehnološki napredak.

Pozitivne strane EU zakonodavstva se ogledaju i u pružanju čvrste osnove za dugoročno planiranje na tehničkom, finansijskom i političkom nivou.

Takođe, pozitivna strana je povećani stepen uključivanja civilnog društva, čime se obezbeđuje „živi“ primer dobrog evropskog upravljanja.

ZAHVALNICA

Deo ovog rada je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja kao deo projekta TR 31055.

REFERENCE

- [1] Ana Barreira, Water Governance at the European Union, Journal of Contemporary Water Research & Education Issue 135, p. 80-85, December 2006.
- [2] <http://www.ncte.ie/environ/water.htm>

- [3] European Integrated Pollution Prevention and Control, <http://eippcb.jrc.es/>.
- [4] European Union, "Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated
- [5] Giannopoulou I. P., Panias D., Sustainable Development of Mining and Metallurgy in Relation to The EU Environmental Legislation, *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, (2006), p. 105 – 110.

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.

Gljučne 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 tabele 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@irmbor.co.rs ; biserka.trumic@irmbor.co.rs

Telefon: 030/454-260; 030/454-272

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; biserka.trumic@irmbor.co.rs
Telephone: +381 30/454-260; +381 30/454-272

We are thankful for all authors on cooperation.

SADRŽAJ
CONTENS

S. Đorđievski, V. Krstić, J. Petrović, T. Urošević, M. Milivojević, I. Svrkota, Z. Petrović	
POJAVA VEZUVIJANA I GRANATA U SKARNOVIMA POTOJ ČUKE (ŽAGUBICA, ISTOČNA SRBIJA)	
VESUVIANITE AND GARNET OCCURENCE IN SKARNS OF THE POTOJ ČUKA (ŽAGUBICA, EAST SERBIA)	1
L. Gomidželović, A. Kostov, D. Živković	
OBOJENE LEGURE ZLATA U INDUSTRIJI NAKITA: INTERMETALNA JEDINJENJA	
COLORLED GOLD ALLOYS IN JEWELRY INDUSTRY: INTERMETALLIC COMPOUNDS	9
B. Trumić, L. Gomidželović, A. Ivanović, S. Dimitrijević, S. Marjanović, V. Krstić, D. Stanković	
LEGURE PLATINE SA METALIMA IB GRUPE PERIODNOG SISTEMA ELEMENATA	
PLATINUM ALLOYS WITH METALS FROM IB GROUP OF THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS	17
A. Ivanović, B. Trumić, V. Marjanović, S. Ivanov, Č. Abazi, S. Marjanović	
IZBOR OPTIMALNOG REŽIMA PROCESA TERMIČKOG TRETMANA LEGURE PdNi5 POMOĆU POLINOMNIH FUNKCIJA	
SELECTION OF THE OPTIMAL THERMAL TREATMENT FOR PdNi5 ALLOY USING POLYNOMIAL FUNCTION	25
L. Gomidželović, D. Živković, A. Kostov, Lj. Balanović, D. Manasijević	
RKM MODEL: TERMODINAMIČKA ANALIZA Cu-In-Sb SISTEMA	
RKM MODEL: THERMODYNAMIC ANALYSIS OF Cu-In-Sb SYSTEM	35
L. Gomidželović, B. Trumić, R. Đalović, V. Krstić	
ZAŠTITNE CEVI TERMOELEMENTA: KERAMIKA	
THERMOELEMENTS PROTECTION TUBES: CERAMICS	43
S. P. Dimitrijević, S. B. Dimitrijević, B. Trumić	
PRIMENA ELEKTROFLOTACIJE ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA	
APPLICATION OF ELECTROFLOTATION IN THE WASTE WATER TREATMENT	51

V. Tasić, R. Kovačević, M. Jovašević Stojanović, T. Apostolovski Trujić, M. Štehamik, S. Stanković	
ANALIZA SUSPENDOVANIH ČESTICA (PM10) U GIMNAZIJI »BORA STANKOVIĆ« U BORU	
ANALYSIS OF PARTICULATE MATTER (PM10) IN HIGH SCHOOL »BORA STANKOVIC« IN BOR	63
D. Živković, S. Kalinović, N. Štrbac, A. Mitovski, S. Šerbula, Lj. Balanović, M. Sokić, B. Marković	
EKSERGIJA I EKSERGIJSKA EFIKASNOST U INDUSTRIJSKOJ EKOLOGIJI	
EXERGY AND EXERGY EFFICIENCY IN INDUSTRIAL ECOLOGY	75
M. Stevanović, M. Pantović, V. Pavelkić	
UTICAJ TEŠKIH METALA NA BILJNE KULTURE	
EFFECT OF HEAVY METALS ON PLANTS	83
V. M. Nejković, T. M. Stojanović, M. S. Milićević	
REŠENJE A/D KONVERTORA SA JEDNONAGIBNIM INTEGRATOROM	
THE APPLICATION OF SINGLE RAMP INTEGRATOR FOR A/D CONVERSION	89
M. Mitovski, A. Mitovski	
ENERGETSKA EFIKASNOST I "IDEALNI TEHNOLOŠKI PROCES" U PROIZVODNJI BAKRA, POGLED NA RTB BOR	
ENERGY EFFICIENCY AND "IDEAL TECHNOLOGICAL PROCESS" OF COPPER PRODUCTION, A VIEW TO RTB BOR	95
M. Stevanović, M. Badivuk, V. Pavelkić	
ZEMLJIŠTE KAO RESURS ZA POLJOPRIVREDNU PROIZVODNJU U BORSKOM REGIONU	
LAND AS A RESOURCE FOR AGRICULTURAL PRODUCTION IN THE BOR REGION	115
M. Stevanović, A. Jegdić, V. Pavelkić	
ZAKONODAVSTVO EVROPSKE UNIJE IZ OBLASTI ZAŠTITE VODA I STANDARDNE METODE ZA KONTROLU KVALITETA VODA	
THE EUROPEAN UNION LEGISLATURE IN THE FIELD OF WATER PROTECTION AND STANDARDS METHOD FOR WATER QUALITY CONTROL	121
