

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIKU I HEMIJU

Aleksandra M. Tasi

**UNAPREĐENJE METODA  
EKSTRAKCIJE I ODREĐIVANJA  
KONSTITUENTNIH I ZAGAĐIVAČKIH  
ELEMENTATA U UGLJU I  
ELEKTROFILTERSKOM PEPELU**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandra M. Tasi

**IMPROVEMENT OF METHODS FOR  
EXTRACTION AND DETERMINATION OF  
CONSTITUTING AND POLLUTING  
ELEMENTS IN COAL AND FLY ASH**

Doctoral dissertation

Beograd, 2016

Mentori

**dr Ljubiša Ignjatovi , vanredni profesor,**  
Fakultet za fizi ku hemiju, Univerzitet u Beogradu

**dr Mališa Anti , redovni profesor,**  
Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

lanovi komisije

**dr Nikola Vukeli , redovni profesor,**  
Fakultet za fizi ku hemiju, Univerzitet u Beogradu

**dr Dragan Manojlovi , redovni profesor,**  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane

*Zahvaljujem mentorima, dr Ljubiši Ignjatovi i dr Mališi Anti na pomoći pri formulisanju teme, izvodu i tumačenju eksperimenata i tumačenju rezultata.*

*Zahvaljujem dr Draganu Manojlovi i dr Nikoli Vukeli na korisnim savetima i sugestijama.*

*Veliko hvala dr Ivani Ignjatovi i dr Ivanu Anđelkoviću za pomoć pri izradi eksperimentalnog dela doktorata i sugestijama.*

*Posebno zahvaljujem dr Ljubiši Ignjatovi i dr Mališi Anti na neizmernoj podršci i poverenju.*

*Hvala mojoj porodici na ljubavi i strpljenju.*

## **Naslov disertacije**

Unapređenje metoda ekstrakcije i određivanja konstituentnih i zagađivačkih elemenata u uglju i elektrofilterskom pepelu

## **Rezime**

Sagorevanje uglja, zajedno sa njegovom eksploatacijom, odlaganjem pepela i drugim pratećim procesima, predstavlja glavni izvor potencijalno toksičnih elemenata koji zagađuju životnu okolinu, kao što su: As, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Th, U i drugi.

Istraživanja i praćenje negativnih uticaja mikroelemenata na životnu sredinu imaju izuzetan značaj. Naročito je značajno identifikovanje i praktična primena novih pristupa, metoda, tehnika i uređaja u proceni uticaja zagađivačkih elemenata na životnu sredinu. Ispitivanja imaju za krajnji zadatak da se pronađe u ekonomičnije i efikasnije alternative za skladištenje pepela na deponijama i izradu unavećanja potencijalnog zagađenja iz uglja i pepela.

U ovom radu ispitana je mobilnost i dostupnost metala i neorganskih anjona iz uglja i elektrofilterskog pepela. Uzorci uglja su uzorkovani iz Kostolackog bazena, a pepeo je proizvod sagorevanja uglja Kostolacke termoelektrane. U cilju simuliranja ponašanja elemenata u uslovima životne sredine i ispitivanja ispiranja elemenata u životnu sredinu uzorci su ekstrahovani destilovanom vodom. Korišćene su različite tehnike ekstrakovanja: rotaciono miješanje, ultrazvučna i mikrotalasna ekstrakcija. Inerakcije matriksa sa vodom ispitane su promenom ekstrakcionih vremena i temperature mikrotalasne ekstrakcije. Određivane su koncentracije elemenata: Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb i Se metodom indukovanog sregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Konstituentni elementi: K, Na, Ca i Mg paralelno su određeni jonskom hromatografijom (IC). Takođe, i dostupni konstituentni i zagađivački neorganski anjoni su određeni jonskom hromatografijom. Tačnost i pouzdanost rezultata proverena je merenjem koncentracije fluorida jon selektivnom elektrodom, kao i korišćenjem sertifikovanog referentnog materijala.

Budući da se mikrotalasna ekstrakcija pokazala bržom i efikasnijom od druge dve tehnike, u daljem radu je uticaj mikrotalasa primenjen za sprovođenje sekvencijalne ekstrakcije.

Za ekstrakciju je koriš ena modifikovana mikrotalasna BCR sekvencijalna procedura. Sekvencijalna ekstrakcija se sastojala od ekstrakcije 0,11 M sir etnom kiselinom, 0,1 rastvorom hidroksiamin-hlorhidrata, zatim 0,2 M rastvorom oksalatnog pufera (pH = 3), potom rastvorom 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 1 M amonujim-acetatom (pH = 2) i na kraju aqua regia. Uticaj efekata jonsku izmene, koprecipitacije, adsorpcionih procesa, koordinativnog vezivanja, odnosno hemijska stabilnost i rastvorljivosti minerala ispitana je primenom navedene ekstrakcije i dejstva mikrotalasa na slede im temperaturama: 50, 100 i 150 °C. Provera efikasnosti unapre ene metode sprovedena je pore enjem dobijenih rezultata sa rezultatima dobijenim standardnom ASTM metodom.

Rezultati ove doktorske disertacije predstavljaju nau ni doprinos u oblasti ispitivanja mobilnosti elemenata i primene mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije. Izvori energije koriš eni u ovom radu, odnosno ultrazvu ni talasi i mikrotalasi, simuliranjem uslova životne sredine, mogu dati sliku o asocijaciji elemenata i njihovih supstrata u uglju i pepelu.

**Ključne reči:** ugalj, pepeo, rotaciona ekstrakcija, sekvencijalna ekstrakcija, ultrazvu na ekstrakcija, mikrotalasna ekstrakcija, anjoni i katjoni uglja, anjoni i katjoni u pepelu

**Nau na oblast:** Fizi ka hemija

**Uža nau na oblast:** Fizi ka hemija - Kontrola i zaštita životne sredine

**UDK:**

## **Title**

Improvement of methods for extraction and determination of constituting and polluting elements in coal and fly ash

## **Abstract**

Coal combustion along with its exploitation, ash disposal and other related processes constitutes the main source of potentially toxic elements that cause environmental pollution, such as As, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Th, U and others.

It is very important that negative effects of microelements on the environment be thoroughly researched. They also require systematic and continuous monitoring. Another major task is to identify and adopt in practice new approaches to environmental impact assessments for pollutant elements. New methods, techniques and devices need also to be developed and applied. The end goal of this investigation was to find more cost-efficient and effective alternatives for ash storage at landfills and methods for calculating the level of potential pollution caused by coal and ash.

The investigation involved tests for mobility and availability of metals and inorganic anions from coal and fly ash. Coal samples were collected from the Kostolac mine, while ash samples were the products of combustion of coal from the Kostolac thermal power plant. In order to simulate the actual behavior of elements and the process of their leaching into the environment, the samples were extracted using deionized water. Various extraction techniques were used, such as a rotary shaker, ultrasonic and microwave assisted extraction. Matrix interactions with water were investigated by varying the times and temperatures of microwave assisted extraction. Inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP-OES) was used to measure the concentrations of the following elements: Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb and Se. The constituent elements, namely K, Na, Ca and Mg were identified in parallel by employing ion chromatography. The accuracy and reliability of obtained results was verified by measuring the concentration of fluorides using an ion-selective electrode as well as certified reference material.

Since the microwave assisted extraction had proven faster and more efficient than the other two methods, the impact of microwaves was used to carry out further sequential extractions in the course of the investigation.

A modified microwave assisted BCR sequential procedure was used to carry out the extractions. The sequential extraction procedure comprised five extraction steps. As the first step, 0.11 M of acetic acid was applied, followed by 0.1 M of a hydroxylamine-hydrochloride solution and then by 0.2 M of an oxalate buffer solution (pH = 3). The fourth step involved the application of a 30% solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 1 M of ammonium-acetate (pH = 2) and *aqua regia* was used in the final step of the procedure. The impacts of ion exchange, co-precipitation, adsorption processes, coordinative binding and chemical stability and solubility of minerals was investigated by applying the above mentioned extraction procedure and the effect of microwaves at T 50, 100 and 150 °C. The efficacy of the improved method was verified by comparing our results to the results obtained by using the standard ASTM method.

The results of this doctoral dissertation represent a scientific contribution in the field of study of elements mobility and the use of the microwave assisted sequential extraction. Energy sources used in this investigation, *i.e.* ultrasonic waves and microwaves may provide a valuable insight into the process of association of elements and their substrates in coal and ash by simulating environmental conditions.

**Key words:** coal, ash, extraction using a rotary mixer, sequential extraction, ultrasound assisted extraction, microwave assisted extraction, anions and cations in coal and fly ash

**Scientific field:** Physical chemistry

**Field of research:** Physical chemistry - Control and protection of the environment

**UDC:**



# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. TEORIJSKI DEO</b>	2
2.1. Nastanak i klasifikacija uglja	2
2.1.1. Lignit Kostola kog basena	5
2.2. Mineralne primese uglja	6
2.3. Pepeo i klasifikacija pepela	13
2.3.1. Transformacije uglja prilikom sagorevanja i nastajanja pepela	17
2.4. Faktori koji uti u na ispiranje elemenata iz uglja i pepela i uticaj na životnu sredinu	19
2.5. Analiti ke metode za odre ivanje neorganskih konstituenata u uglju i pepelu	22
2.6. Pregled metoda i tehnika za ekstrakciju elemenata iz uglja i pepela	26
2.6.1. Ekstrakcija katjona iz uglja i pepela	27
2.6.2. Ekstrakcija anjona iz uglja i pepela	29
2.6.3. Sekvencijalna ekstrakcija	31
2.6.4. Faze sekvencijalne ekstrakcije	39
2.6.5. Prednosti i nedostaci sekvencijalnih ekstrakcionih procedura	43
2.7. Priroda mikrotalasnog zra enja, ultrazvu nih talasa i njihova uloga u ekstrakciji	45
2.8. Odabrane tehnike analize uglja i pepela	51
2.8.1. Jonska hromatografija	51
2.6.2. Indukovano spegnuta plazma-opti ka emisiona spektrometrija	63
<b>3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA</b>	67
<b>4. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	68
4.1. Aparati i uslovi merenja	68

4.2. Procedura	69
5. REZULTATI I DISKUSIJA	74
5.1. Analiza uglja	74
5.1.1. Jednostepena ekstrakcija katjona iz uglja	74
5.1.2. Modifikovana mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija uglja	88
5.1.3. Ekstrakcija anjona iz uglja	100
5.2. Analiza pepela	112
5.2.1. Jednostepena ekstrakcija katjona iz elektrofilterskog pepela	112
5.2.2. Modifikovana mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija elektrofilterskog pepela	120
5.2.3. Ekstrakcija anjona iz elektrofilterskog pepela	136
6. ZAKLJUČAK	143
7. LITERATURA	146

## 1. UVOD

Uglj je vrsto mineralno gorivo i veoma znaajan resurs za privredu Srbije. Sagorevanjem uglja u termoelektranama nastaje pepeo koji predstavlja ozbiljan problem zagaenja kako neorganskim konstituentima, tako i elementima koji se u uglju nalaze u tragovima. Hemijski sastav uglja i pepela je izuzetno složen sa velikim brojem faktora koji uti u na njegovo formiranje i da bi se razumeli procesi interakcije sa sredinom i predvidela zagaenja, neophodna su ispitivanja prirode, sadržaja i ponašanja sastojaka uglja i pepela. U toku poslednjih decenija velika pažnja posveena je ukazivanju na direktnu vezu sadržaja mikroelemenata u uglju i pepelu i zagaenja životne sredine. Poznato je da je ve i broj mikroelemenata u uglju vezan sa neorganskim materijalom, a samo neki sa organskom materijom. Kada je u pitanju zagaenje životne sredine, uticaj neorganskih materija, premašuje uticaj organskih materija. Uloga neorganskih materija u zagaenju ovekove okoline dobija ve i znaaj ako se uzme u obzir da ne podležu razgradnji kao organski zagaivaoci. Odreivanje koeficijenta korelacije između pojedinih elemenata iz uglja i sadržaju istih elemenata iz pepela daje prvi utisak o asocijaciji elemenata u uglju. Elementi koji imaju visoku pozitivnu korelaciju sa pepelom ukazuju na neorganski afinitet, odnosno da se nalaze u mineralnim materijama u uglju, kao što su glina, pirit, karbonati i drugi. S druge strane, analiza neorganskih elemenata iz uglja i pepela predstavlja problem zbog kompleksnosti matriksa i veoma malih prisutnih koncentracija.

U ovom radu ispitivani su uzorci uglja iz rudnog ležišta Kostolac. Uzorci elektrofilterskog pepela su proizvod sagorevanja uglja u Termoelektrani Kostolac. Anjoni i katjoni, koji su predmet istraživanja ovog rada, u zavisnosti od koncentracije i mobilnosti u uglju i pepelu imaju dvostruku ulogu, ulogu konstituenta i ulogu zagaivaoca. Rezultati ne daju samo koncentracije elemenata, ve ukazuju na razliitu asocijaciju i mobilnost konstituentnih i zagaivaokih elemenata. Naroita pažnja posveena je unapre enju ekstrakcionih procedura i tehnika, a sve u cilju simuliranja prirodnih uslova ispiranja. Odreivanje sadržaja jona u ekstraktima uglja i pepela izvršeno je primenom jonske hromatografije (IC) i indukovano spregnute plazme sa optički emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Za uporedno odreivanje koncentracije fluorida upotrebljena je jon selektivna elektroda (ISE).

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Nastanak i klasifikacija uglja

Na osnovu ispitivanja geneze, sastava i osobine uglja i ugljenih ležišta, ugalj se definiše kao sedimentna stena koja može da gori, postala taloženjem ostataka kopnenih, re e vodenih biljaka, zajedno sa promenljivom, obi no manjom koli inom neorganskog materijala, ispod 50 %. Ugalj je postao tako što se nagomilani izumrli biljni materijal najpre delimi no razgradio u sredini bez prisustva vazduha, a u prisustvu vode ili pod vodom, a kasnije postepeno karbonifikovao na povišenom pritisku i temperaturi (Vitorovi i Jovan i evi , 2005). Ugalj, mrko-crna ili crna sagorljiva organska supstanca široko se upotrebljava kao prirodno fosilno gorivo (Vitorovi i Jovan i evi , 2005; Nadkarni i Pond, 1983).

U Zemljinoj kori se nalaze razli ite vrste ugljeva. Sve se one sastoje od organskog, sagorljivog dela, i neorganskog, mineralnog dela, koji se pri sagorevanju menja u ograni enoj meri i uglavnom zaostaje u vidu pepela. Organska supstanca, vrlo složenog sastava, sastoji se pretežno od nerastvornog kerogena i manje koli ine, najviše nekoliko procenata rastvorne supstance, bitumena. Na transformacije organske biljne materije i nastajanje treseta, lignita, mrkog uglja, kamenog uglja, poluantracita i antracita, a u izuzetnim slu ajevima i grafitu, uti e niz složenih bioloških, fizi ko-hemijskih i geoloških promena. Najve a ležišta ugljeva nastala su u priobalnim mo varnim sredinama i deltama reka ili oko prostranih slatkovodnih jezerskih basena. Glavne formacije ugljeva poti u iz paleozoika, mezozoika i kenozoika, a sadržaj o uvanih biljnih ostataka opada sa povišenjem stepena karbonifikacije (Deli , 1958; Taylor et al., 1998; Suárez- Ruiz, 2012).

Za nastanak ugljeva na podru ju Srbije zna ajni su slede i geološki periodi (Nikoli i Dimitrijevi , 1991):

- kraj trijasa i po etak jure (lijas) – period kada na prostoru isto ne Srbije nastaju brojne pojave i ležišta kamenog uglja (Dobre, Boljetin, Pore ka reka, Vrška uka, Jerma),
- gornja kreda – period kada nastaju ugljevi otkopani u rudnicima Rtanj, Dobra sre a, Vlaško polje, Podvis, Okolište i Miranovac,
- tercijar - neoden- oligocen – period kada nastaje Bogovinski ugljenosni prostor,

- miocen – period u kome nastaju Senjsko-Resavska ležišta, Aleksina ki rudnici, Zviški, Mlavski, Sokobanjski i drugi manji baseni i Ibarski rudnici kamenog uglja,
- pliocen – period u kome u okviru Velikomoravskog zaliva Panonskog mora nastaju Kostola ko ležište uglja i Kolubarsko ležište uglja; jezerska ležišta pliocenskog uglja ine Kosovski i Metohijski baseni.

Osnovne hemijske promene organske supstance u toku karbonifikacije su kondenzacija, polimerizacija, aromatizacija i gubitak kiseoni nih, sumpornih i azotnih funkcionalnih grupa. Glavne fizi ke promene pri karbonifikaciji se sastoje u smanjenju vlage, pove anju gustine, smanjenju poroznosti i pove anju indeksa prelamanja svetlosti (Dean, 2003).

Problem klasifikacije ugljeva i dalje je aktuelan i pored svih saznanja o genezi i hemijsko-tehnološkim karakteristikama uglja. Razlog postojanja ve eg broja klasifikacija ugljeva je u injenici da je teško utvrditi parametre na osnovu kojih bi se pratile sve osobine uglja i koje bi odražavale jedinstvo izme u uslova postanka, ranga i kvaliteta.

Ugljevi se naj eš e klasifikuju prema poreklu (genetska klasifikacija), prema stepenu karbonifikacije (rang), ili prema nameni. Genetske klasifikacije su najstarije i zasnivaju se na prekursorskoj biomasi i njenim promenama tokom karbonifikacije. Prema poreklu dele se na humusne i sapropelne ugljeve. Humusni ugljevi, obuhvataju mnoge vrste, po ev od treseta sve do drugih vrsta postalih daljim karbonifikovanjem. Glavni organski sastojak ve ine humusnih ugljeva je sjajan tamnomrki do crni materijal, proizvod humifikacije drvenastog tkiva. Humifikacija je proces pri kome se ostaci organske supstance raspadaju truljenjem, pri sve manjem prisustvu vazduha i tresetiranjem, pri odsustvu vazduha. Humusni ugljevi bogati su u kopnenom biljnom materijalu, a karakteriše ih i slojevitost. Evolucionni procesi se karakterišu pove anjem sadržaja ugljenika (karbonifikacija) i gubitkom kiseoni nih funkcionalnih grupa. Sapropelni ugljevi su pretežno homogeni (amorfni) i bez sjaja su. Postali su u redukcionim sredinama plitkih mo vara, jezera ili laguna, taloženjem ostataka nižih biljaka i sitnozrnog mulja, ne karakteriše ih tresetna faza, ve dijagenetske promene tipi ne za redukcione uslove u sedimentima bogatim u organskoj supstanci.

Prema stepenu karbonifikacije, ugljevi se grubo dele na treset, mrke i kamene ugljeve. Treset je svetlommrke do tamnomrke boje. Huminske supstance su najtipi niji sastojak

treseta. Deo organske supstance je rastvoran u alkalnim vodenim rastvara ima (fulvo i huminske kiseline), a deo je nerastvoran (humin i kerogen). Struktura huminskih supstanci vrlo je složena, a relativna molekulska masa se kreće od nekoliko stotina do preko 300000. Karakteristično za huminske supstance je njihov kiseli karakter, kao i boja koja se kreće od žute do mrke, gotovo crne. Aciditet huminskih supstanci potiče od karboksilnih i fenolnih hidrosilnih grupa, a u normalnim uslovima (pH oko neutralne sredine) disosovana je samo karboksilna grupa. Fulvokiseline predstavljaju frakciju huminske supstance koja je rastvorna u bazama, u kiselinama i u vodi (Bou-Raad et al., 2000). Fulvokiseline imaju relativno malu molekulska masu (od nekoliko stotina do nekoliko hiljada), visok sadržaj kiseonika (do 48 %), kao i relativno nizak sadržaj ugljenika (oko 45 %). Tokom promena usitnjeni biljni materijal se razlaže, depolimerizuje uz pomoć mikroorganizama u strukture aromatične, fenolne i karboksilne prirode, koje se potom repolimerizuju i kondenzuju. U sastavu treseta ostaju i lipidne supstance poreklom iz lišća, spora, polena, plodova i smola viših biljaka, koje su postojane prema mikroorganizmima.

Mrkih ugljeva, mrke do zagasitomrke boje, ima različitog stepena zrelosti, po ev od mekih mrkih ugljeva, lignita, sa jasnom strukturom drveta, do starijih tvrdih mrkih ugljeva, sličnih kamenim ugljevima. Oko 50 % svetskih rezervi uglja čine meki mrki ugalj, lignit. Kameni ugljevi su crni, manjeg su ili većeg sjaja, osim za sagorevanje, koriste se za proizvodnju koksa, gasa za osvetljenje i katrana. U strukturi mrkih i kamenih ugljeva aromatični centri, sa više ili manje funkcionalnih grupa (metil, hidroksilnih, karboksilnih, keto, aaminskih i drugih) su povezani alicikličnim i metilenskim mostovima (Vitorovi i Jovanović, 2005).

S obzirom, da je ugalj sedimentna stena koja se sastoji od tri kategorije supstanci: organske supstance (nazvane maceralima), neorganskih (većinom kristalnih) minerala i tečnosti (odnose se na vlagu i metan u ležištu uglja), za ispitivanje uglja koriste se različite tehnike i metode (Pavlović et al., 1981).

U ispitivanju ugljeva značajnu ulogu imaju petrografske metode. Petrografi ispituju sastav, strukturu i teksturu uglja u propuštenoj i odbijenoj svetlosti. Zadatak petrografije uglja je da se definišu petrografski sastojci - macerali. Naime, po analogiji sa mineralima, prema kojima se definiše sastav stena, sastojci uglja koji se mogu prepoznati pod mikroskopom i razlikovati prema morfografskim osobinama, odnosno

boji, refleksiji i fluorescenciji, nazvani su maceralima. Glavne grupe macerala su: liptiniti, inertiniti, huminiti su naj eš i sastojak mrkih ugljeva, a vitrinit kamenih ugljeva (Varma et al., 2014). Huminiti tvrdih mekih ugljeva sadrže oko 70 % aromati nih ugljenikovih atoma, u pore enju sa antracitima sa preko 90 %. U stadijumu mrkih ugljeva, u huminiti su još uvek vidljiva elijska tkiva drveta i kore u smesi sa huminskom supstancom.

Prema nameni, ugljevi se mogu deliti na energetske, hemijsko-tehnološke i metalurške ugljeve. Industrijske klasifikacije ugljeva zasnovane su na razli itim principima, zavisno od namene i koriš enja u privredi. Uglavnom se zasnivaju na koli ini isparljivih supstanci i osobinama koksnog ostatka. esto se u klasifikacijama ovog tipa i karakterizaciji koriste podaci hemijske analize, kao što su osnovne analize (vlaga, pepeo, isparljive materije), elementalne analize (sadržaj C, H, N, S i O), kao i toplotna mo (Suárez- Ruiz, 2012). Ove analize su propisane ISO (Me unarodna organizacija za standarde) i ASTM (Ameri ko društvo me unarodnog udruženja za testiranje i materijale) standardima.

Ugljenik, vodonik, kiseonik, sumpor i azot glavni su sastojci organske supstance svih klasa ugljeva. Koli ina heteroatoma, kao i vrsta i sadržaj funkcionalnih grupa, zavise od ranga uglja. Azot se javlja u obliku primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina i heterocikli nih, piridinskih prstenova, a sumpor u obliku tiola, sulfida i tionaftilnih i tiofenskih prstenova. Sadržaj kiseoni nih funkcionalnih grupa: karboksilnih, ketonskih, hidroksilnih, fenolnih, etarskih i drugih, opada sa stepenom karbonifikacije (Vitorovi i Jovan i evi , 2005). Najvažnije komponente mineralne materije uglja su minerali gline i karbonati (Bojarska i Bzowski, 1995).

### **2.1.1. Lignit Kostola kog basena**

Zna ajne rezerve uglja u Srbiji predstavljaju stratešku energetsku sirovinu na kojoj se zasniva energetska razvoj. Otkopavanje uglja u Srbiji izvodi se površinskom, podzemnom i podvodnom eksploatacijim, a u okviru svake od njih prisutna su i postrojenja za pripremu uglja. Najzna ajnija ležišta uglja u Srbiji sadrže ugalj lignit, odnosno meki mrki ugalj koji predstavlja najve i mineralni kompleks naše Zemlje.

Geološke rezerve lignita u odnosu na geološke rezerve svih vrsta ugljeva u Srbiji ine 93 %.

Površinska eksploatacija lignitskog uglja izvodi se u Kolubarskom i Kostola kom basenu za snabdevanje termoelektrana u Srbiji koje proizvode 61,8 % elektri ne energije. Proizvodnja uglja na kopovima iznosi oko  $42 \times 10^6$  t uglja godišnje. Kostola ke termoelektrane godišnjom proizvodnjom podmiruju oko 12 % ukupne potrošnje elektri ne energije u Srbiji.

Lignitski ugalj karakteriše visok sadržaj vlage 34-56 %, sadržaj pepela od 9-21 % i sadržaj sumpora od 0,5-1 %, a esto i iznad 1 %. Mrke ugljeve karakteriše visok sadržaj pepela (12-35 %) i relativno visok sadržaj sumpora (0,9-3,8 %). Ligniti iz površinskih kopova pripremaju se procesima drobljenja do krupno e koju zahteva termoelektrana za sagorevanje.

Kostola ki ugljeni basen nalazi se oko 90 km isto no od Beograda, odnosno 5 km severno od Požarevca i zahvata oblast Podunavlja. Basen je sa zapada ograni en rekom Velikom Moravom, a sa severa rekom Dunav. Isto na granica ide do sela Rama duž zapadne obale Boževa ke grede, dok južna granica prolazi na oko 5 km severno od Požarevca. Geološka istraživanja i proizvodnja uglja na prostoru Kostola kog basena traju od XIX veka do danas.

Ispitivanje koncentracije pojedinih, potencijalno toksi nih, elemenata (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni i U) u uglju koja se sprovode imaju za cilj da ukažu da se neki od navedenih elemenata višestruko koncentrišu u pepelu i lete em pepelu i mogu da uti u na zaga enje zemljišta, vazduha, voda i biljaka u široj okolini Kostolca (Životi et al., 2008).

Elementalni sastav pepela zavisi od više faktora: na ina projektovanja kotlova u termoelektranama, od starosti i ranga uglja, od aktivnosti podzemnih voda, uticaja atmosferskih padavina na ugalj, geoloških uslova, sastava okolnih stena i minerala (Adamidou et al., 2007; Swaine, 1990; Goodarzi, 1987).

## **2.2. Mineralne primese uglja**

Mineralne primese ugljeva predstavljaju balast i zaostaju pri sagorevanju kao pepeo. Mineralni deo se najve im delom sastoji od silicijum-dioksida, i oksida, sulfata,



karbonata, fosfata, hlorida ili sulfida kalcijuma, magnezijuma, aluminijuma, gvožđ a, titana, natrijuma, kalijuma i drugih elemenata. Neorganski sumpor, naj eš e u obliku pirita, skoro je stalni sastojak ugljeva.

Mineralne primese, odnosno materije, definišu se kao neorganske supstance u uglju. Po preciznijoj definiciji, one predstavljaju, kako minerale, tako i neorgansku materiju u uglju i onu u asocijaciji sa ugljem. Ove definicije obuhvataju tri osnovne grupe razli itih tipova konstituenata (Ward, 2002):

1. Rastvorene soli i druge neorganske supstance u vodi smeštenoj u porama uglja.
2. Neorganske elemente inkorporirane unutar organskih jedinjenja u maceralima uglja.
3. Odvojene neorganske estice (kristalne ili nekristalne).

Prve dve forme mineralne materije naj eš e se opisuju kao ne-mineralna neorganska jedinjenja, i ovi konstituenti zauzimaju vidno mesto u mineralnoj materiji uglja nižeg ranga, kao što su mrki ugljevi, lignit i bituminozna materija. Tako e, ove forme mineralne materije zna ajno zaostaju u pepelu nakon sagorevanja lignita. Udaljavanje vlage, zajedno sa asosovanom materijom i promena hemijske strukture organske materije, obi no raskidanjem veza sa ne-mineralnim neorganskim jedinjenjima iz uglja pove ava rang uglja. Ne-mineralna jedinjenja su zato prisutna u malim procentima, naj eš e u bituminoznim ugljevima i antracitu. Odvojene neorganske estice, ili minerali mogu se nalaziti u ugljevima nižeg i višeg ranga. U odsustvu ne-mineralnih neorganskih jedinjenja one su dominantna, ako ne i jedina komponenta mineralne materije nakon sagorevanja uglja višeg ranga.

Mineralna materija uglja može se klasifikovati i u dve velike grupe (Tomeczek i Palugniok, 2002):

1. Spoljašnji minerali: estice sadrže preko 90 % mineralne materije, odvojene od organske materije i pre sagorevanja uglja, obi no veli ine 4-7  $\mu\text{m}$  (najviše 40-70  $\mu\text{m}$ ), u odnosu na organske estice ija je veli ina ve a od 100  $\mu\text{m}$ .
2. Nerazdvojivo vezani minerali: blisko u asocijaciji sa organskim esticama u uglju, koji nisi razdvojeni pre sagorevanja uglja. Sadržaj ovih minerala je ispod 10 % (obi no 2 – 4 %) u organskim esticama.

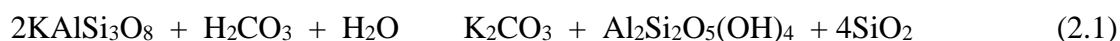
Ugalj je sedimentna stena u kojoj se mogu na i oko 100 razli itih minerala, me utim samo njih oko 15 su od zna aja (Pavlovi et al., 1981). Najve i deo minerala u uglju su

alumosilikati, kvarc, karbonati i sulfidi. Alumosilikati su najčešće mineralne primese. Najzastupljeniji minerali alumosilikata su: ilit, kaolinit i monmorionit. Kvarc je u većoj ili manjoj mjeri prisutan u svim ugljevima. Kvarc je hemijski i mehanički otporan i njegovi minerali mogu da „prežive“ više eroziono-akumulacionih procesa. Mineralne materije koje su najzastupljenije u ugljevima prikazane su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Najvažnije komponente mineralne materije u ugljenim basenima (Tomeczek i Palugniok, 2002)

<b>Minerali</b>	<b>Naziv</b>	<b>Hemijska formula</b>
Gline	Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Ilit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Hlorit	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)$
	Muskovit	$KAl_2(OH,F)_2(AlSi_3O_{10})$
	Monmorionit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$
Sulfidi	Pirit	$FeS_2$ (kubični)
	Maskasit	$FeS_2$ (ortorombični)
Karbonati	Kalcit	$CaCO_3$
	Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$
	Siderit	$FeCO_3$
Sulfati	Anhidrit	$CaSO_4$
	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Hloridi	Halit	$NaCl$
	Silvit	$KCl$
Silikati	Kvarc	$SiO_2$
Oksidi	Hematit	$Fe_2O_3$
	Magnetit	$Fe_3O_4$
	Rutil	$TiO_2$
Fosfati	Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$

Površinskim raspadanjem alumosilikata nastaju minerali glina i  $SiO_2$ , kao i rastvorne soli alkalnih i zemnoalkalnih metala:



Najznačajnija osobina minerala gline, nezaobilazna pri izučavanju interakcija do kojih dolazi između uglja i vode, je njihova sposobnost jonske izmene, i ona je posledica njihove karakteristične kristalne strukture (Pickering, 1986). Njihova velika specifična površina omogućava proces adsorpcije, koja je kao i jonska izmena, posebno važna, pogotovo kada su u pitanju joni teških metala (Finkelman, 1981). Koloidni silicijum-dioksid nosilac je negativnog naelektrisanja i predstavlja potencijalni supstrat teških

metala (Tessier et al., 1979). Monmorionit može da sadrži dosta natrijuma, magnezijuma i gvožđ, a izmeđ u slojeva se nalaze molekuli vode, pa se u međ uprostoru mogu ugraditi metalni joni i organski molekuli.

Oksidi i hidroksidi aluminijuma, mangana i gvožđ a važni su sastojci zbog svojih sorptivnih osobina, kao i specifi nih oksido-redukcionih reakcija u kojima u estvuju. Ova jedinjenja predstavljaju značajne u esnike u interakcijama koje se odigravaju izmeđ u vrste i te ne faze. Ostali značajni oksidi koji ulaze u sastav uglja su hematit, magnetit i rutil. Hidratirani oksidi titana pominju se i kao potencijalni supstrat metala (Tessier et al., 1979). Koloidni, amorfni hidratirani oksidi aluminijuma, mangana i gvožđ a u zavisnosti od pH i redoks-potencijala sredine, mogu ponovo da pređu u rastvorni, odnosno mobilni oblik, ili da se u procesu „starenja“ transformišu u manje ili više kristalizovane oblike. Mangan se pojavljuje u mobilnom obliku kao  $Mn^{2+}$ -jon, u redukcionim sredinama, a oksidacijom prelazi u nerastvorni uglavnom  $MnO_2$ .

„Manganska klopka“, pojava karakteristična za mnoge sedimentacione sredine, javlja se na graničnoj površini izmeđ u oksidacione i redukcionne zone i direktna je posledica specifi nih hemijskih osobina mangana, odnosno razli čite rastvorljivosti njegovog oksidovanog i redukovanog oblika. „Manganska klopka“ javlja se u zavisnosti od položaja granice izmeđ u oksidacione i redukcionne sredine i predstavlja tanak sloj bogat oksidima mangana, koji se ovde precipituju, posle oksidacije  $Mn^{2+}$  (koji putuje iz dubljih redukcionih slojeva), u  $Mn^{4+}$  (Froelich et al., 1979). Njen položaj definisan je dinamikom difuzije  $Mn^{2+}$  naviše, odnosno  $O_2$  naniže i može se sezonski pomerati. U tesnoj vezi sa ovom migracijom mangana je i migracija asociiranih mikroelemenata, posebno teških metala.

Najraspostranjeniji karbonat je krečnjak,  $CaCO_3$ , koji se javlja u obliku kalcita (romboedarske) i aragonita (rombične strukture). U toku diagenoze aragonit prelazi u stabilniji kalcit. Kalcijum u kalcitu se često izomorfno zamenjuje manganom, ređe magnezijumom i gvožđ em, ali se zamenjuje i mikroelementima kao što su: Zn, Sr, Ba i Pb.

Veliki broj razli čitih tehnika je korišćen radi određivanja sadržaja mineralne materije u uglju. Jedan od najranijih pristupa je izračunavanje procenta mineralne materije u kombinaciji sa rezultatima analize pepela datog uglja i odnosa ključnih konstituenata u uglju (Ward, 2002). Metod uključuje jednostavnu formulu (izraz 2.2), koja je potom

dopunjena i izmenjenja uglju ivanjem hlora i sumpora iz pirita (izraz 2.3) i formula koja je sveobuhvatna i uklju uje i karbonate, ugljen dioksid i sumpor u obliku sulfata (izraz 2.4):

$$MM = 1.08 P + 0.55 S \quad (2.2)$$

$$MM = 1.13 P + 0.47 S_{\text{pirit}} + 0.5 Cl \quad (2.3)$$

$$MM = 1.13 P + 0.5 S_{\text{pirit}} + 0.8 CO_2 + 2.85 S_{\text{sulfati}} - 2.85 S_{\text{pepeo}} + 0.5 Cl \quad (2.4)$$

MM – procenat mineralnih materija u uglju, P – procentni prinos pepela dobijenog sagorevanjem uglja, S – procenat ukupnog sumpora u uglju, Cl – procenat hlora u uglju,  $S_{\text{pirit}}$  – procenat sumpora u obliku pirita u uglju,  $CO_2$  – procenat karbonata, odnosno prinos ugljen dioksida iz uglja,  $S_{\text{sulfati}}$  – procenat sumpora u obliku sulfata u uglju i  $S_{\text{pepeo}}$  procenat sumpora u pepelu datog uglja.

Prema poreklu, mineralne primese u uglju mogu se podeliti u tri grupe (Stach et al., 1982):

- mineralne primese koje vode poreklo od prekursorskog biljnog materijala,
- mineralne primese kao posledica rada vode i vetra tokom sedimentacije,
- mineralne primese koje su naknadno unete u ugljenu masu infiltracijom mineralnih rastvora kroz pukotine i šupljine ve formiranog ugljenog sloja.

Tokom formiranja uglja, sa biljnom materijom koja se taloži uneti su svi elementi koji su bitni u ishrani i metabolizmu biljke: K, Na, Ca, Mg, Mn, Mo, Zn, B, Co, Cl, S itd. Pri razgradnji biljnog materijala dolazi do smanjenja koncentracije nekih elemenata usled rastvaranja, dok se drugi elementi koncentruju taloženjem, npr. Fe, Mn, Se, Sn, U i Ca. Pri transformaciji organske materije uglja dolazi do vezivanja jona metala sa organskim funkcionalnim grupama kao što su: -COOH, fenolna -OH, -SH, =NH i sa helatnim kompleksima, uglju uju i porfirine (Huggins i Huffman, 2004). Pri karbonifikaciji uglja, zbog razgradnje funkcionalnih grupa joni metala se osloba aju. Neki od jona putem vodenih rastvora bivaju odneti iz ugljenog sloja, dok se drugi talože u obliku sulfida, karbonata, sulfata i fosfata ili bivaju adsorbovani na neorganskim jedinjenjima, prvenstveno glinama.

Magnezijum ulazi u sastav silikata, posebno minerala glina i karakteristi an je sastojak monmorionita i hlorita, a podjednako je zna ajna njegova zastupljenost u karbonantnim mineralima, odnosno dolomitu i magnetitu (Finkelman, 1994). Aluminiyum je karakteristi an sastojak ve ine silikatnih minerala, pre svega minerala glina, a od

posebnog značaja su i koloidni, amorfni hidratizirani oksidi aluminijuma. Aluminijum ima i afinitet prema organskoj supstanci. Silicijum je najrasprostranjeniji element, može se javiti u obliku svojih koloidnih hidratiziranih oksida i kvarca. Kalijum ulazi u sastav hidratiziranih alumosilikata, posebno ima izražen afinitet prema glinama. Kalcijum ulazi u sastav mnogih minerala, strukturni je sastojak mnogih karbonata, sulfata i silikata. Gvožđ pokazuje visok afinitet prema mikroelementima, dok pirit je najzastupljeniji oblik bisulfida gvožđ a i ujedno i najrasprostranjeniji sulfid (Laban i Atkin, 1999). Gvožđ je u oksidacionoj sredini praktično nerastvorno, a oksidacija dvovalentnog gvožđ a u prirodnim sedimentacionim sredinama je vrlo brza. Prisustvo „ne isto a“ u amorfnim oksidima gvožđ a je posledica izraženog sorptivnog kapaciteta, odnosno sposobnosti da kako adsorptivno, tako i koprecipitacijom vezuje različite jonske i molekulske vrste. Rastvaranje oksida gvožđ a u prirodnim sedimentacionim sredinama se povećava sa sniženjem pH i redoks-potencijala.

Elementi u tragovima mogu biti i u organskoj i u neorganskoj fazi u uglju (Finkelman, 1981). U ugljevima nižeg ranga, elementi kao što su: B, Be, Ca, Mo, S, Sr i U imaju tendenciju asocijacije sa organskom fazom, dok se u bituminoznim ugljevima veći procenat mikro i elemenata u tragovima obično javlja sa mineralnom materijom (Laban i Atkin, 1999).

Informacija o nalaženju elemenata u tragovima u uglju je korisna radi predviđanja kako će se elementi ponašati prilikom ispiranja, sagorevanja, konverzije (gasifikacija, likvefakcija), kao i ispiranja produkata uglja (Finkelman, 1981). Elementi u tragovima u uglju, kao što su: Zn, Cu, Cr i Sn su u asocijaciji sa neorganskom frakcijom, dok su elementi: Ge, Be, B i Sb dominantno vezani za organsku supstancu. Na zastupljenost elemenata u tragovima utiče ugljeni basen, geološki ili geografski položaj. Varijabilnost, odnosno maksimalne i minimalne koncentracije elemenata u ugljenim basenima Australije, Amerike i Kanade, prikazane su u tabeli 2.2 (Swaine, 1994).

Antimon može biti koprecipitovan u piritu, može se javiti u obliku sulfida - stibnita,  $Sb_2S_3$  ili u asocijaciji sa organskim matriksom. Arsen je u uglju asosovan u piritu, javlja se u obliku arsenopirita,  $FeAsS$  (Finkelman, 1994). Estice arsenopirita oksiduju veoma brzo i prelaze u arsenat i tako lako podležu ispiranju. Takođe, arsen može biti u asocijaciji sa organskim jedinjenjima ili drugim sulfidima. Kadmijum se u uglju javlja

pretežno u sfaleritu. Manje koli ine kadmijuma mogu biti u asocijaciji sa drugim mineralima, obi no sulfidima.

Tabela 2.2. Koncentracija elemenata u tragovima ve ine ugljeva (Swaine, 1994)

Element	Opseg, ppm	Element	Opseg, ppm
As	0,5-80	Mo	0,1-10
B	5-400	Ni	0,5-50
Ba	20-1000	Pb	2-80
Be	0,1-15	Sb	0,05-10
Cd	0,1-3	Se	0,2-10
Cl	50-2000	Sn	1-10
Co	0,5-30	Th	0,5-10
Cr	0,5-60	Tl	<0,2-1
Cu	0,5-50	U	0,5-10
F	20-500	V	2-100
Hg	0,02-1	Zn	5-300
Mn	5-300		

Kobalt je u uglju u asocijaciji sa sulfidnim mineralima, naj eš e piritom, i glinama, ili u asocijaciji sa organskim jedinjenjima u ugljevima nižeg ranga. Olovo se pretežno javlja u obliku sulfida ili u asocijaciji sa sulfidnim mineralima, esto je u asocijaciji sa piritom (Finkelman 1981). Galenit (PbS) je mineral olova koji je najzastupljeniji u uglju, javlja se u nekoliko razli itih asocijacija i nalazi u obliku velikih kristala. Tako e, u manjoj koli ini olovo se nalazi u obliku olovo-selenida PbSe, kao mineral klaustohalit.

Mangan se javlja supstituisan umesto gvoža a u karbonantnim mineralima. Mangan je u bituminoznim ugljevima zastupljen u obliku karbonantnih minerala siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) i ankerita  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{CO}_3)_2$ . U ugljevima nižeg ranga, lignitu i mrkim ugljevima, mangan je u organskoj asocijaciji. Živa je prisutna u uglju u relativno malim koncentracijama, obi no manje od 0,5 ppm, naj eš e se nalazi u piritu i zbog visoke isparljivosti ne može biti odre ena u pepelu. Zbog toga postoji malo podataka o nalaženju žive (Yudovich i Ketris, 2005). Nikl je u uglju uglavnom vezan za organski matriks (Finkelman, 1994). Fluor se u uglju nalazi u obliku teško rastvornog minerala

fluoroapatita (Conrad i Brownlee, 1988). Selen je u ve ini ugljeva u asocijaciji sa organskim konstituentima uglja. Manji, ali opet važan deo selena je u asocijaciji sa piritom, a u znatno manje je u asocijaciji sa mineralima kao što su klaustohalit i galenit.

### **2.3. Pepeo i klasifikacija pepela**

Pri sagorevanju uglja sagoreva organski deo, dok mineralne primese nakon odre enih transformacija u najve oj meri ostaju kao nesagoreli ostatak koji se naziva pepeo. Hemijski sastav pepela dobijenog sagorevanjem uglja zavisi od geoloških i geohemijskih faktora koji su usloveli postojanje ugljenog ležišta, uslova sagorevanja, odnosa vazduha i uglja tokom sagorevanja, efikasnosti i karakteristika ure aja za sagorevanje (Ashman i Mullinger, 2005). Procenjeno je da koli ina pepela iz uglja premašuje  $550 \times 10^6$  tona godišnje (Pontes et al., 2010). U Srbiji se godišnje dobija oko 6 miliona tona pepela.

Neorganski sastojci pepela su oni koji su tipi ni za stene i zemljišta, tako da više od 85 % ve ine pepela ine hemijska jedinjenja sastavljena od silicijuma, aluminijuma, gvož a, kalcijuma i magnezijuma. Hemijski sastav pepela nakon sagorevanja lignita u termoelektrani „Nikola Tesla“ prikazan je u tabeli 2. 3 (Poli et al, 2005).

Hemijski sastav pepela, pre svega, zavisi od tipa uglja od koga je nastao. Sastav pepela razli itog porekla prikazan je u tabeli 2. 4 (Ilic et al., 2003). Pepeo se uglavnom sastoji od silicijum i aluminijum oksida, manje zastupljeni konstituenti su gvož e, magnezijum, kalcijum, titan, natrijum i kalijum. Silicijum i aluminijum su poreklom iz minerala glina (kaolinit, monmorionit i ilit), oksida (kvarc) i ostalih silikata (hloriti). Gvož e poti e uglavnom iz sulfida kao što je pirit, dok kalcijum i magnezijum poti u od odgovaraju ih karbonata i sulfata (Pontes et al., 2010).

Tabela 2. 3. Sastav važnih oksida pepela termoelektrane „Nikola Tesla“ (Poli et al, 2005)

Hemijski sastav	%
SiO <sub>2</sub>	52,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,81
CaO	5,96
MgO	2,21
Na <sub>2</sub> O	0,24
K <sub>2</sub> O	1,14
MnO	0,08
SO <sub>3</sub>	1,02
Gubitak pri sagorevanju	3,46

Tabela 2. 4. Hemijski sastav pepela različitog porekla (%) (Ilic et al., 2003)

Poreklo pepela	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	G*
UK	50,09	28,10	11,70	1,62	1,54	0,28	0,62		1,27
SAD	52,24	19,01	15,71	4,48	0,89	0,82	2,05	1,34	0,92
Holandija	50,46	25,74	6,53	4,32	2,24	2,04	4,43		3,95
Japan	57,50	26,10	4,00	5,10	1,30	1,50	1,35	0,40	1,60
Tajvan	48,75	23,21	4,15	3,93	1,00	9,24	1,10		10,39
Poljska	50,80	23,90	8,60	3,60	2,80	0,80	2,90	0,80	2,90
Saudiska Arabija	52,30	25,20	4,60	10,00	2,20			0,60	0,40
Španija	49,80	17,30	8,70	24,90	1,90	0,30	1,70	4,30	2,30
Grčka	26,00	10,60	6,59	42,10	1,48	0,17	0,80	5,57	4,55
Turska	27,40	12,80	5,50	47,00	2,50	0,20	0,20	6,20	2,40

G\* - gubitak pri sagorevanju

Osnovni konstituenti pepela su oksidi silicijuma (SiO<sub>2</sub>), aluminijuma (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gvožđa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kalcijuma (CaO), magnezijuma (MgO), natrijuma (Na<sub>2</sub>O), kalijuma (K<sub>2</sub>O) i titana (TiO<sub>2</sub>). Pepeo, takođe sadrži značajne količine elemenata sa toksičnim karakteristikama kao što su As, Ba, Cu, Cr, Ni, Pb, V i Zn (Ilander i Väisänen, 2007).

Sagorevanjem uglja, sadržaj elemenata u tragovima, njihova koncentracija zavisi od porekla uglja i na daljnja sagorevanja, se povećava (Pontes et al., 2010). Na daljnja sagorevanja se povećava i



moгу nost osloba anja toksinih elemenata u životnu sredinu i to prilikom odlaganja ili nakon koriš enja pepela u razli ite svrhe (Jegadeesan et al, 2008).

U industriji se pod pojmom "pepeo" podrazumeva vrsti nesagorivi ostatak koji zaostaje posle sagorevanja u kotlovima termoelektrana. Prema mestu izdvajanja pepela u termoelektranama razlikuju se tri vrste nastalog pepela (Jones et al., 2012):

- šljaka, sastoji se od najkrupnijeg nesagorivog ostatka koji se izdvaja na dnu kotla,
- kotlovski pepeo, sa injavaju ga krupnije klase koje se iz kotla izdvajaju zajedno sa dimnim gasovima, ali se na putu do elektrofiltra gravimetrijski talože,
- elektrofilterski (lete i) pepeo, predstavljaju najsitnije klase, koje se iz kotla izdvajaju sa dimnim gasovima, a iz njega se elektrostati kom separacijom u elektrofiltrima izdvaja ovaj pepeo, to je fin prah sastavljen od sfernih mikro estica koje uglavnom sadrže kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), mulit ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), hematit ( $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $-\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Klasifikacija pepela na osnovu hemijskog sastava, mineralne gra e, vrste uglja od koga nastaje, uslova deponovanja i sli no, ima više pa se ak može re i da je svaka institucija koja se studioznije bavila pepelom napravila svoju klasifikaciju. Po naj eš e citiranoj klasifikaciji pepeo se deli na kiseli i bazni. Kiseli pepeo nastaje sagorevanjem kamenih ugljeva, a bazni mrkih i lignita. Po hemijskom sastavu, kod kiselog pepela preovla uju  $\text{SiO}_2$  (80-50 %) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15-35 %), dok kod baznog pepela osnovnu komponentu ini  $\text{CaO}$  (20-50 %). Pepeo se esto dodaje cementu s obzirom da je odavno zabeležena njihova pucolanska aktivnost (pucolani su alumo-silikatne materije izrazito kiselog karatkera koje same po sebi nemaju hidrauli nih osobina, ali koje u prisustvu vode i kre a daju stabilne i u vodi nerastvorne materije). Pucolani u prisustvu vlage, hemijski reaguju sa kalcijum-hidroksidom na ambijentalnoj temperaturi i grade jedinjenja koja poseduju osobine cementa. Pepeo sadrži meta-stabilne alumosilikate koji reaguju sa kalcijumovim jonima i u prisustvu vlage grade kalcijum silika hidrate. Koli ina kvarca u pepelu je obi no od 50 do 80 %. Staklo je veoma važno jer daje pepelu poroznost.

Na osnovu pucolanske aktivnosti, pepela se može svrstati u etri razli ita tipa i to:

- tip I: kiseli pepeo sa sadržajem  $\text{SiO}_2$  iznad 50 % i velikom pucolanskom aktivnoš u,

- tip II: alumosilikatni pepeo sa niskim sadržajem  $\text{SiO}_2$  (40-50 %), uz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17-25 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8-12 %) i  $\text{CaO}$  (9-12 %) kao osnovnim komponentama i ovaj tip pepela je pucolansko aktivan,
- tip III: bazni pepeo sa visokim sadržajem  $\text{CaO}$  (40-46 %) i oksida aluminijuma i gvožđa (6-8 %), dok je udeo  $\text{SiO}_2$  znatno manje (2-5 %) i ovaj tip pepela nema pucolanske aktivnosti,
- tip IV: visoko sulfatni i visoko bazni pepeo sa udelom  $\text{SO}_3$  iznad 26 % i  $\text{CaO}$  više od 33 %, procenat  $\text{SiO}_2$  je manji nego kod baznog pepela i zato nema nikakva pucolanska svojstva.

Mineralna materija u uglju prolazi kroz različite transformacije tokom i nakon sagorevanja uglja, kao što su raspadanje, isparavanje, topljenje, spajanje ili kondenzaciju (Lokeshappa i Dikshit, 2012). Tokom hlađenja gasa, nakon sagorevanja, isparljivi elementi se kondenzuju na površini letećeg pepela i formiraju jedinjenja promenljive rastvorljivosti, obično na spoljašnjoj površini estice i najčešće se vezuju sa kalcijumom. Zapravo elementi: Cd, Cu, Mo, Sb, V i Zn imaju sklonost obogaćivanja površine estice, dok elementi: Ba, Co, Cr, Mn, Ni i Pb teže da budu ujednaeno raspoređeni između površine i matriksa estice pepela. Elementi obogaćeni u središnjem delu estica pepela nisu direktno izloženi ispiranju i zbog toga otpuštanje i oslobađanje je kontrolisano difuzijom, a takođe zavisi od brzine rastvaranja površinskog sloja (Jones, 2005). Površinski asosovani elementi su zato podložniji ispiranju u vodenoj sredini.

Odnos između koncentracija kalcijuma i sumpora u pepelu kontroliše pH sistema pepeo-voda, ali i drugi alkalni i zemnoalkalni metali (Querol et al., 2001), kao što je magnezijum mogu uticati na pH (Ward et al, 2009). Pojavljivanje i količina vezanog kalcijuma u pepelu zavisi od taloženja u prirodi tokom nastajanja uglja. Neki eksperimenti pokazuju da je ispiranje arsena i selena iz alkalnih pepela po fazama, prilikom primene sekvencijalne ekstrakcije, kontrolisano količinom kalcijuma (Lokeshappa i Dikshit, 2012). Podela pepela zasnovana na odnosu Ca/S i pH vrednosti je (Izquierdo i Querol, 2012):

- Jako bazni pepeo: slobodni kalcijum-karbonat je dominantan pri ispiranju, pri pH vrednost je između 11 i 13, i velika količina kalcijuma se ispira, odnosno  $\text{Ca/S} \gg 1$ ,

- Blago bazni pepeo: rastvaranje anhidrita je dominantano pri ispiranju, sa umerenijim, odnosno manjim i uravnoteženijim odnosom Ca/S i blago alkalnim vrednostima pH od 8 do 9,
- Kiseli pepeo: izražena količina CaO i MgO ulazi u sastav sulfata i zadržava kisele karakteristike. Ako se kisele komponente zadržavaju na površini estica u po etku se ponaša kao sumporna kiselina (Swaine, 1990).

Pepeo se u svetu koristi u različite svrhe: u građevinarstvu za gradnju puteva, pruga i nasipa, za dobijanje izolacionih materijala, različitim vrstama opeka, keramike i betona, i u poljoprivredi za stabilizaciju nekih vrsta zemljišta. Konverzija elektrofilterskog pepela u kristalini zeolit ili amorfni geopolimer zauzima veliku pažnju poslednjih godina. Metoda koja se koristi za konverziju pepela u zeolit je hidrotermalni proces, kojim se mešanjem pepela sa alkalnim rastvorima, kao što je natrijum-hidroksid pri različitim temperaturama, pritiscima i reakcionim vremenima dobijaju efikasni porozni alumosilikatni adsorbensi. Pepeo, preveden u amorfni alimosilikatni adsorbens sve više dobija značaj pri ispitivanju adsorpcije metala, npr.  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora (Wang et al., 2007).

### **2.3.1. Transformacije uglja prilikom sagorevanja i nastajanja pepela**

Istraživanja o transformaciji mineralne materije tokom sagorevanja uglja omogućavaju razumevanje otpuštanja isparljivih minerala iz uglja, hemijske transformacije minerala i interakcije minerala sa organskom supstancom u esticama uglja. S obzirom da ugljevi različitog porekla imaju različit sastav mineralne materije, razumevanje transformacije individualnih minerala i formiranje mineralne materije pepela zahteva modelovanje. Zagrevanjem uglja na temperaturi od sobne do 1700 K i pritisku od 0,1 MPa u platinskim posudama, odnosno termogravimetrijskom analizom (TGA) može se utvrditi sudbina nekih minerala nakon sagorevanja. Transformacije nekih mineralnih primesa tokom sagorevanja uglja mogu se predstaviti reakcijama prikazanim u tabeli 2.5 (Tomeczek i Palugniok, 2002).

Tabela 2.5. Reakcije transformacije nekih minerala nakon sagorevanja uglja (Tomeczek i Palugniok, 2002)

$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$	(u vazduhu)
$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO} + \text{CO}_2$	(u helijumu, argonu i vazduhu)
$\text{MgCO}_3$	$\text{MgO} + \text{CO}_2$	(u helijumu)
$\text{FeS}_2$	$1/x \text{Fe}_x\text{S} + (2x-1)/2x \text{S}_2$	$x=1,25$
$\text{Fe}_x\text{S}$	$x\text{Fe} + 0,5 \text{S}_2$	$x=1,25$
$2\text{FeS}_2 + 5,5\text{O}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	
$\text{Fe} + 2/3\text{O}_2$	$1/3 \text{Fe}_3\text{O}_4$	
$\text{NaCl}_{(s)}$	$\text{NaCl}_{(g)}$	
$2\text{NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2$	$2\text{NaSiAlO}_4 + \text{Cl}_2$	
$\text{NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{NaSiAlO}_4 + 2\text{HCl}$	
$\text{CaSO}_4$	$\text{CaO} + \text{SO}_3$	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaSO}_4 + 4\text{CO}$	$\text{CaS} + 4\text{CO}_2$	

Od minerala koji su u ve o j meri zastupljeni u uglju, samo se kvarc ne menja pri sagorevanju uglja. Svi alumosilikati u uglju sadrže kristalno vezanu, konstitucionu vodu, koju gube na visokim temperaturama. Od sulfidnih minerala najzastupljeniji su sulfidi gvož a, od kojih nakon sagorevanja u pepelu nastaje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sumpor(IV)-oksid koji pri tome nastaje jednim delom ostaje u pepelu. Karbonati se razlažu do oksida uz gubitak ugljen-dioksida. Deo ovih oksida reaguje sa sumpor(IV)-oksidom i u zavisnosti od temperature i prisutne koncentracije kiseonika nastaju sulfidi, sulfiti i sulfati koji ostaju u pepelu. Oko 50 % rastvornog natrijuma prilikom sagorevanja uglja isparava. Natrijum je identifikovan ili u obliku soli ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ili velikih silikatnih estica ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) koje formiraju lepljive slojeve ili aluminijum silikate ( $\text{NaAlSiO}_4$ ). Nastale stabilne kondenzacione vrste nakon sagorevanja uglja mogu se nalaziti ili u gasnoj fazi ili u vrstoj fazi na površini zida posude za sagorevanje.

Hemijska transformacija elemenata u tragovima je složena kako zbog uticaja makroelemenata: C, H, O, N i S, tako i zbog ostalih komponenata uglja: Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti, P i halogenih elemenata. Ponašanje elemenata u tragovima u procesu

volatilizacije tokom sagorevanja uglja zavisi od uslova sagorevanja i tipa uglja. Neki od elemenata, kao što su živa, brom i selen uglavnom isparavaju.

Uticaj proizvodnje pepela na životnu sredinu ima dva aspekta: a) emisija i taloženje ogromnih količina pepela, zagađuje vazduh, vodu i zemljišta sa esticama pepela, uključujući i ogroman problem deponija pepela i b) ispiranje mikroelemenata uključujući i toksične metale, ali takođe i katjone i anjone iz pepela u atmosferskim i površinskim vodama (Popović et al, 2001).

Elementi u tragovima, naročito oni toksični, su pominjani u literaturi i biće pomenuti kao jako važni i za životnu sredinu značajni produkti pri procesima ispiranja pepela. Fino koloidno dispergovane organske supstance i hidratizirani oksidi su važan faktor kontrole mobilnosti i sudbine adsorbovanih elemenata u tragovima, pri njihovom kretanju, kao i pri koagulaciji kao imobilizacionim faktorom npr. magnezijum oksid je dominantan suptrat i imobilizuje olovo i cink (Pickering, 1986).

#### **2.4. Faktori koji utiču na ispiranje elemenata iz uglja i pepela i uticaj na životnu sredinu**

Ugalj i pepeo u životnoj sredini izloženi su različitim uticajima, gde procesi rastvaranja zauzimaju glavno mesto, odnosno prelaza gotovo nerastvornih metala u rastvorne vrste. Produkt sagorevanja, može zagaditi životnu sredinu jer je obogaćen potencijalno toksičnim elementima u odnosu na zemljište i sedimente. Za tačno procenjivanje uticaja na životnu sredinu nakon odlaganja pepela neophodno je razumevanje efekta mobilnosti potencijalno zagađujućih elemenata iz pepela.

Podzemne vode prilikom svog kretanja kroz propustljive slojeve uglja i pepela stupaju u različite interakcije hemijske i fizičke prirode sa tim slojevima, koje dovode do promene sastava uglja, pepela i vode. Postoje nekoliko faktora koji utiču na mobilnost metala (Pickering, 1986):

**Mobilnost usled promene pH.** Mobilnost može biti izazvana neutralizacionim procesima izmeću baznog pepela i slabo kiselih atmosferskih padavina, tj. je pH = 5-6 ili kiselim kišama, tj. je pH = 4 ili manja. Velike oscilacije pH vrednosti atmosferskih i površinskih voda su moguće u blizini industrijskih zona, izazvane zbog emisije SO<sub>2</sub>,

koji uzrokuje kisele kiše, rastvaraju i komponente baznih pepela. Eksperimentalno je dokazano da se sniženjem pH poveća količina i koncentracija ekstrahiranih elemenata. Ispiranje molibdena iz pepela raste sa povećanjem pH vrednosti rastvora, dok se elementi: nikal, bakar, arsen, kobalt, mangan i bor u većoj količini ispiraju pri nižim pH vrednostima (Kukier et al., 2003). U kiseloj sredini životne sredine, elementi se klasifikuju na one koji imaju veliku mobilnost kao što su: Cl, S, Na, Ca, Mg, Mo, U, Se, V, Zn, Cu, Co, Ni, Ag, Hg, As i Cd, i one koje imaju malu mobilnost i to su: Si, P, K, Pb, Fe, Mn, Ba i Sb. Važno je napomenuti da mobilnost zavisi i od redoks potencijala a ne samo od pH vrednosti. Elementi kao što su: Mo, Se, U i V imaju veću mobilnost u oksidacionoj sredini i baznim uslovima životne sredine. Pri pH vrednostima većim od 7 metalni joni kao što su: Zn, Cu, Co, Ni, Hg i Ag prelaze u kategoriju metala koji imaju malu mobilnost (Pickering, 1986).

**Mobilnost usled promene redoks-potencijala.** Ugljik i pepeo na deponijama u prisustvu organske supstance (koja potiče iz zemljišta i površinskih voda u okruženju) mogu uzrokovati mikrobiološku potrošnju kiseonika i smanjiti redoks-potencijal sa dubinom. Oksidi Fe i Mn, kao i asosovani mikroelementi, mogu postati rastvorni, i ispiranjem zagađuju podzemne vode. Redoks potencijal podzemnih voda zavisi od sadržaja rastvornog kiseonika i od sadržaja organske supstance i bitan je za interakcije u kojima učestvuju jedinjenja gvožđa i mangana (Rose et al., 1979; Levinson 1980).

**Mobilnost usled jonske izmene.** Promena jonske izmene u vodenoj sredini je neminovno izazvati reakcije jonske izmene na površini ugljika i pepela. Pepeo obiluje katjonima kao što je npr. kalcijum i mogu se otkrivati u vodi obogaćene kalcijumom koje napuštaju deponiju, i uzrokuju mobilnost ostalih prisutnih mikroelemenata. Povećanje jonske izmene uzrokuje povećanje svih ekstrahiranih elemenata (Popović et al., 2001).

Gvožđe i mangan predstavljaju najvažnije supstrate teških metala. Teški metali se za supstrate u ugljiku i pepelu vezuju različitim tipovima interakcija. Pri jonskoj izmeni u kristalnoj rešetci minerala dolazi do izomorfne zamene metala nekim elementom (Dang et al., 2002). Pojam sorpcija, obuhvata sve vidove vezivanja jona za jedan supstrat. Izmena u jonske izmene i fizičke adsorpcije ne postoji oštra granica, već kontinualan prelaz, a jedinu razliku predstavlja jačina ostvarene veze. Minerali glina imaju veliki

afinitet u vezivanju kalijuma, pa je kalijum karakterističan element minerala glina. Organska supstanca znatno može uticati na procese sorpcije na mineralima glina, pre svega zato što doprinosi stvaranju novih mesta vezivanja katjona. U prisustvu minerala glina i huminskih makromolekula, metali stvaraju „mostove“, veze između funkcionalnih grupa gline i huminske supstance (Tombácz et al., 2004) i to omogućava da se katjoni ne vežu u hidratisanog sloja metalnog jona i karboksilne grupe fulvokiselina. Kada čestica gline dođe u dodir sa vodom neki katjoni iz mešavine minerala gline prelaze u rastvor a ostatak dobija negativno naelektrisanje. Naelektrisana površina i difuzni oblak suprotno naelektrisanih jona predstavlja dvosloj. Umesto katjona koji potiče iz samog minerala elektrostatički se mogu vezati katjoni iz vode. Jačina ovih interakcija zavisi od jonske sile i pH sredine. Osim izmena katjona može doći i do vezivanja negativno naelektrisanih čestica za pozitivno naelektrisanu površinu koloidnih čestica. Kao što je poznato najizraženije adsorptivne osobine imaju fine čestice sa velikom specifičnom površinom, takve su čestice gline i hidratisani oksidi Fe, Mn i Al. Jonska izmena je naročito izražena kod glinenih formacija. Minerali glina pokazuju visok jonoizmenjivački kapacitet. Pored minerala glina visoki jonoizmenjivački kapacitet pokazuju i organske supstance, prvenstveno huminske i fulvokiseline, kod kojih jonoizmenjivačka sposobnost potiče od slabo disosovanih karboksilnih i hidroksilnih grupa. Treba naglasiti da su adsorpcija i jonska izmena ravnotežni procesi, što znači da se metali u kontaktu sa vodom neprekidno sorbuju i desorbuju i sa uglja i deponovanog pepela (Filqueiras et al., 2002).

Procesi rastvaranja i taloženja su najočevidniji primeri interakcije između vrste i tečnosti. Smanjenje količine ugljen-dioksida u podzemnim vodama izazivaju prelaz hidrogenkarbonata u karbonat (taloženje  $\text{CaCO}_3$ ). Sa druge strane vode bogate agresivnim ugljen-dioksidom izazivaju rastvaranje minerala.

Hidratisani oksidi mangana i gvožđa u mnogim sedimentacionim sredinama predstavljaju glavni, ili bar jedan od glavnih supstrata mikroelemenata (Bibak, 1994). Poseban uticaj na sorptivne procese na hidratisanim oksidima ima huminska supstanca, koja povećava negativno naelektrisanje na česticama hidratisanih oksida i afinitet prema katjonskim vrstama (Bibak et al, 1994).

**Mobilnost usled prisustva kompleksiraju eg sredstva.** Huminske kiseline sa metalima mogu graditi rastvorne i nerastvorne komplekse. Na taj na in gra enje rastvornog kompleksa može pove ati mobilnost ina e nerastvornog metala, odnosno može se akumulirati metal u uglju ili pepelu gra enjem nerastvornog kompleksa. Neki elementi mogu biti transformisani u rastvorne komplekse usled prisustva kompleksiraju eg sredstva koja su prirodna (huminske supstance) ili vešta ka po poreklu (glukonska kiselina). U laboratorijskim ispitivanjima, hemijske supstance koje se esto koriste za ekstrakciju, kao što je amonijum-acetat, koji tako e ima kompleksiraju u sposobnost, imaju svrhu da kompeksiraju metale, kako u uzorcima sedimenta tako i uzrcima uglja i pepela (Nash et al., 1981).

Zna ajan vid vezivanja metala za huminske supstance je koordinativno vezivanje, odnosno gra enje kompleksa. Ja ina veze zavisi od mesta vezivanja metalnog jona za huminski makromolekul, tj. od rasporeda funkcionalnih grupa, odnosno liganada. Makroelementi koji dominiraju u prirodnim sredinama kao što su aluminijum, gvož e, natrijum, kalijum, kalcijum i magnezijum se tako e vezuju za huminski supstrat.

Tip supstrata za koji je metal vezan odre uje i njegovu sklonost da bude mobilisan u specifi nim uslovima. Metal koprecipitovan sa karbonatima može dospeti u vodenu sredinu usled sniženja pH, dok e joni sorbovani na hidratisanim oksidima gvož a biti mobilisani ukoliko do e do sniženja redoks-potencijala. Ja ina veze koju sa svojim supstratom ostvaruje jon teškog metala odre uje i njegovu mobilnost. Jon vezan slabim, adsorptivnim vezama za neki supstrat lako e pre i u rastvor, dok e huminski asocirani metali biti vrsto vezani za supstrat. Ako je huminski metal rastvoran, metalni joni vezani za huminski molekul e biti mobilni.

## **2.5. Analiti ke metode za odre ivanje neorganskih konstituenata u uglju i pepelu**

U cilju odre ivanja koncentracije elemenata i karakterizacije neorganskih komponenata u uglju i pepelu obimna istraživanja postižu se primenom sofisticiranih analiti kih tehnika.

Analiti ke metode za odre ivanje neorganskih konstituenata u uglju mogu se podeliti u slede e kategorije (Huggins, 2002):

- metode za odre ivanje koncentracije elemenata u uglju (ili pepelu),



- metode za mineraloška ispitivanja, i
- metode za specijaciju, odnosno određivanje oblika u kom je dati element prisutan u uglju i pepelu.

Svaka od ove tri grupe metoda daje različite informacije o nekoj neorganskoj supstanci u uglju i pepelu. Da bi se u potpunosti sagledalo ponašanje date supstance, esto su potrebne informacije sve tri grupe analitičkih metoda. Potrebno je naglasiti, da iako neki element u uglju može biti prisutan u obliku organskih i neorganskih jedinjenja, najčešće ne mogu se razdvojiti ove dve klase jedinjenja u analitičke svrhe.

Tabela 2.6. Analitičke tehnike za određivanje neorganskih konstituenata u uglju i pepelu (Huggins, 2002)

<b>Podela analitičkih tehnika za određivanje neorganskih supstanci</b>	
<b>Metode za elementarnu analizu</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rengenske i radijacione metode</li> <li>- Optičke emisione/adsorpcione metode</li> <li>- Masena spektrometrija</li> <li>- Ostale metode</li> </ul>
<b>Metode za mineraloška ispitivanja</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rengenska difrakcija</li> <li>- Infracrvena spektrometrija</li> <li>- Normativna procena</li> <li>- Skenirajuća elektronska mikroskopija</li> </ul>
<b>Metode za specijaciju</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Metode za određivanje organskog afiniteta</li> <li>- Šeme izluživanja</li> <li>- Elektronske, jonske i rengenske mikroprobe</li> <li>- Rengenska apsorpciona spektroskopija</li> </ul>

Postoji mnogo dostupnih instrumentalnih metoda za određivanje koncentracije glavnih (konstituentnih) i elemenata u tragovima u uglju i pepelu. Metode variraju od onih kojima se mogu odrediti koncentracije jednog elementa u datom matriksu, do onih kojima se mogu odrediti skoro svi elementi Periodnog sistema elemenata prisutni u datom matriksu. Tehnike elementalne analize mogu se podeliti u četiri osnovne grupe prikazane u tabeli 2.7 (Huggins, 2002).

Tabela 2.7. Tehnike elementalne analize (Huggins, 2002)

<b>Podela tehnika elementalne analize</b>	
<b>Instrumentalne rendgenske i nuklearne metode</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Neutron aktivaciona analiza (NAA)</li> <li>- Proton indukovana rendgenska spektrometrija (PIXE)</li> <li>- Proton indukovana radijaciona spektrometrija (PIGE)</li> <li>- Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)</li> <li>- Sinhrona XRF (SXRF)</li> </ul>
<b>Optičke emisione i apsorpcione metode</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS)</li> <li>- Optička emisiona spektrometrija (OES)</li> <li>- Indukovano spregnuta plazna - optička emisiona spektrometrija (ICP-OES)</li> </ul>
<b>Metode masene spektrometrije</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Masena spektrometrija sa termalnim jonskim izvorom (GDMS)</li> <li>- Masena spektrometrija sa varnim izvorom (SSMS)</li> <li>- Indukovano spregnuta plazma / Masena spektrometrija (ICP/MS)</li> </ul>
<b>Ostale metode</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gravimetrija i volumetrija</li> <li>- Jon selektivne elektrode (JSE)</li> <li>- Jonska hromatografija (IC)</li> <li>- Kolorimetrija</li> </ul>

Instrumentalne rendgenske i radijacione tehnike su dostupne za istovremeno određivanje velikog broja elemenata, ije karakteristike zavise od proizvodnje, generisanja (stvaranja x i/ili zraaka), detekcije i karakteristika x-zraaka i/ili - zraaka pri određivanju datog elementa.

Optičke emisione/apsorpcione tehnike se koriste za istovremeno određivanje velikog broja elemenata, ali zavise od proizvodnje, detekcije i sposobnosti merenja karakterističnih atomskih prelaza u vidljivom i oblasti bliskoj vidljivom delu elektromagnetnog spektra.

Metode, odnosno tehnike masene spektrometrije se koriste za istovremeno određivanje velikog broja elemenata Periodnog sistema elemenata, ali zavise od ukupne isparljivosti uzorka i stanja u kome se uzorak uvodi u maseni spektrometar.

Ostalim tehnikama se naj češće određuju jedan ili nekoliko elemenata, koji iz nekog razloga ne mogu adekvatno ili tačno biti određeni drugim opštim metodama, ove tehnike uključuju klasične i elektroanalitičke metode.

Navedene metode elementalne analize mogu se primeniti za ispitivanje uglja i pepela direktno, ili pepela dobijenog kontrolisanim sagorevanjem uglja na temperaturama između 400 i 800 °C ili nižim do 200 °C u struji kiseonika. Pretvaranjem uglja u pepeo i sagorevanje organske supstance, omogućava mnogo lakše rastvaranje neorganskih supstanci. Tehnike kao što su AAS, ICP/OES i ICP/MS, pokazuju značajnu osetljivost, tako da je od značaja što se elementi uvode u instrumente u te namene. Metoda kiselih mikrotalasne digestije uglja (Laban i Atkin, 1999) omogućava dobijanje rastvora pogodnih za direktno određivanje komponenta tehnikama kao što su AAS, ICP/OES i ICP/MS.

Izbor tehnike i načina ispitivanja uglja i pepela, kao i preciznost određivanja zavisi od temperature, jer na visokim temperaturama dolazi do transformacije minerala, što rezultuje u isparavanju vode, ugljen(IV)-oksida, sumpora i sumporovih oksida i gubitka isparljivih elemenata kao što su: As, Se, Hg, B i halogeni elementi (Senior et al., 2000). Hemijski element u uglju može biti hemijskim vezama vezan u maceralima uglja ili može postojati u odvojenoj mineralnoj fazi.

Neutron aktivaciona analiza i reagenska fluorescentna spektrometrija za elementalnu analizu uglja su korišćene još kasnih šezdesetih i ranih sedamdesetih godina XX veka. Prednost NAA metode je određivanje do čak 40 elemenata istovremeno i određivanje nekih elemenata do sub-ppm koncentracija. A nedostatak jer je elemente kao što su: B, Be, Cd, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb i Ti relativno teško odrediti NAA metodom. Prednosti XRF metode su relativno lako i jednostavno pripremanje uzorka za analizu i mogućnost određivanja koncentracija manjih od 1 ppm, a nedostatak je manja osetljivost, preciznost i tačnost pri određivanju elemenata u tragovima kada je koncentracija blizu granice detekcije (Huggins 2002).

PIXE/PIGE tehnike su pogodne za uzorke kao što su materijali prikupljeni na tankim slojevima, npr. lete i pepeo prikupljen na filteru, može se odrediti više elemenata periodnog sistema i relativno brzo.

Tehnike AAS i ICP-OES su relativno jednostavne i brze za određivanje konstituentnih elemenata i elemenata u tragovima u uglju i pepelu (Ikävalko et al., 1999; Kukier et al.,

2003; Yun-Chuan et al., 2007; Wang et al., 2009). Njihove prednosti su niski detekcioni limiti i velika preciznost pri odreivanju elemenata u tragovima.

Odreivanje koncentracije anjona iz uglja i pepela uporebom jon-selektivnih elektroda je jednostavno i brzo, i ima široku primenu u njihovoj analizi (Peng et al., 2012; Nadkarni i Pond et al., 1983; Conrad i Brownlee, 1988).

Razliite metode koje se koriste za odreivanje konstituentnih i zagaivajkih elemenata i njihov afinitet u uglju mogu se svrstati u etiri grupe (Querol et al., 2001):

1. matemati ka obrada rezultata analize uglja, koji se zasniva na korelaciji elemenata koji se nalaze u pepelu,

2. direktna mikroanaliza odvojene organske i neorganske faze, i to skeniraju om elektronskom mikroskopijom (SEM) ili laserskom ablacijom (LA),

3. sekvencijalna ekstrakcija koja se zasniva na razli itoj rastvorljivosti ugljenih faza u razli itim ekstrakcionim rastvorima,

4. frakcionisanje uglja u zavisnosti od gustine u cilju odreivanja afiniteta elemenata u uglju.

Ispitivanjem elementi su raspodeljeni po slede em afinitetu:

a) elementi sa zastupljenijim neorganskim afinitetom: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, As, Ba, Hg, Li, P, Pb, Se, Sn i Fe

b) elementi sa zastupljenijim organskim afinitetom: S, Be, Cr, Ge, Hf, Mo i V

c) elementi sa organskim i neorganskim afinitetom: Ti, B, Cd, Co, Cu, Zr, Ga, U i Sr.

Multielementalna analiza uglja može se izvesti koriš enjem laserske ablacije (Rodushkin et al., 2000).

## **2.6. Pregled metoda i tehnika za ekstrakciju elemenata iz uglja i pepela**

Procedure jedne i sekvencijalne ekstrakcije se naširoko primenjuju za ispitivanje uglja i pepela. Ekstrakcije, sprovedene odgovaraju im procedurama daju informacije o mobilnosti i dostupnosti elemenata iz odgovaraju eg matriksa. Jedno ekstrakciono sredstvo se koristi u tretiranju ta no odre enog dela uzorka. Procedurom sekvencijalne ekstrakcije koriste se reagensi koji se hemijski razlikuju od najslabije do najja eg, pri emu se elementi iz matriksa osloba ajaju na osnovu razli itog mehanizma. Ekstrakcijom dobijeni rezultati daju korisne podatke ukoliko su eksperimenti dobro isplanirani,

precizno ura eni i na pravi na in interpretirani. Primenom sekvencijalne ekstrakcije dobija se velika koli ina podataka koji se u kombinaciji se drugim analiti kim tehnikama i rezultatima mogu naširoko koristiti i diskutovati.

Koli ina ekstrahovanih elemenata iz uglja i pepela zavisi od vrste ekstrakcionog sredstva, vremena ekstrakcije, temperature i pritiska pri kojima se izvodi proces ekstrakcije, kvantitativnog odnosa ekstrakcionog sredstva i uglja ili pepela, i od sastava i karakteristika uglja i pepela koji su uzorkovani za analizu (Fatoba et al., 2011). Ekstrakciona sredstva koja se koriste za ekstrakcije mogu biti rastvori jedne ili više supstanci (naj eš e soli ili kiselina) u vodi, kao i sama dejonizovana voda.

Faktore koje treba razmotriti pri planiranju ekstrakcione analize su postizanje hemijske ravnoteže tokom ekstrakcije i faktori koji uti u na kinetiku. Na postizanje ravnoteže uti u reagensi koji se koriste, koncentracije reagenasa, pH i kompeticione reakcije. Na kinetiku reakcije uti e brzina difuzije, koja zavisi od brzine mešanja i prirode uzorka, tj. površine estica, poroznosti i dimenzija pora, brzine reakcija koje se odigravaju i rastvorljivost komponenata. Uz sve to, na tok ekstrakcije uti e i vreme trajanja eksperimenta i temperatura (Canepari et al., 2005).

Ukratko, za sve ekstrakcione procedure efikasnost ekstrakcije zavisi od:

1. Hemijske osobine ekstrakcionih sredstva,
2. Efikasnost primenjene procedure,
3. Eksperimentalnih uslovi pod kojim se procedura sprovodi.

U poslednje vreme se velika pažnja daje razvijanju i unapre enju tehnika ekstrahovanja, a sve u cilju pove anja efikasnosti i skra ivanja vremena ekstrakcije. Upotrebom ultrazvu nih kupatila, kao i sistema za mikrotalasni digestiju, daleko se smanjuje vreme ekstrakcije, koje kod sekvencijalnih ekstrakcija prilikom mu kanja samo jedne faze na rotacionoj mu kalici iznosi i do 24 sata.

### **2.6.1. Ekstrakcija katjona iz uglja i pepela**

Ekstrakcija elemenata, pre svega katjona iz uglja i pepela može biti izvedena primenom procedure koja uklju uje jedno ekstrakciono sredstvo (jedne ekstrakcije) ili procedure sa više ekstrakcionih sredstava (sekvencijalna ekstrakcija) (Calmano i Försten, 1983). Jedna ekstrakcija služi za pojedina nu karakterizaciju mobilnosti specifi nih metala i

može dati informacije o ponašanju zagađivača pod karakteristikama uslovima životne sredine. Sekvencijalna ekstrakcija daje podatke o sadržaju elemenata podeljenih po različitim fazama i hemijskim sposobnostima ekstrakcionog sredstva. Ekstrakciona sredstva koja se koriste su definisana U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), ASTM standardima, kao i drugim standardima (Petit et al., 1999).

U literaturi je opisano mnogo načina za ekstrakciju katjona, ali najveći broj radova se odnosi na ekstrakciju destilovanom vodom i ekstrakcije kiselinama. Prilikom ekstrakcije kiselinama koriste se slabe kiseline (najčešće citrinska i oksalna kiselina) (Theis i Padgett, 1983), kao i razblažene mineralne kiseline (najčešće hlorovodonikova kiselina).

U cilju određivanja reaktivnosti jedinjenja ili postoje li veza u različitim matriksima, kao što su zemljište, ugljen i pepeo koriste se: elektroliti (npr.  $\text{CaCl}_2$  ili  $\text{MgCl}_2$ ), puferi slabih kiselina (citrinska ili oksalna kiselina), redukujući i reagensi ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), ligandi, jakе kiseline ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ) i bazni reagensi (npr.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Lund, 1990). Ligandi: uglavnom dietilentriaminpentacitrinska (DTPA) i etilendiamintetracitrinska kiselina (EDTA) koriste se kada se želi odrediti frakcija metala koja je dostupna biljkama (Cappuyns i Swennen, 2007; Förstner et al., 1992).

Za analizu uzoraka iz životne sredine od interesa je hemijska karakterizacija, jer ponašanje elemenata u tragovima u prirodnim sistemima zavisi od oblika u kome se nalaze, kao i količina u kojima su elementi prisutni (Tokaliolu et al., 2003). U praksi, efekat sniženja pH vrednosti ima značajnu ulogu na povećanje mobilnosti elemenata u tragovima iz sedimenta, zemljišta, ugljena i vrstih otpadnih materijala, kao što je pepeo. Za ispitivanje ispiranja otpadnih materijala U.S. EPA procedure preporučuju smeše koje se sastoje od natrijum-acetata, citrinske kiseline, glicerola, pirogalicola i gvožđe (II)-sulfata. Za odnos te dve vrste faza pri ekstrakciji procenjen je i određen maksimalni odnos sto prema jedan pri ispiranju u kiselim uslovima.

Ekstrakcija katjona iz ugljena i pepela ima, pre svega, ulogu u određivanju stepena dostupnosti i mobilnosti jona, kao i određivanje mogućnosti njihove migracije i zagađivanja površinskih i podzemnih voda. U cilju ispitivanja interakcija i simuliranja uslova u životnoj sredini prilikom odlaganja pepela, za jednu ekstrakciju i određivanje mobilnosti jona, mogu se koristiti i ekstrakciona sredstva iz same životne sredine kao što su morska voda, kišnica ili rečna voda. U eksperimentu primenom jedne ekstrakcije za ispiranje pepela korišćenjem morske vode i analizom interakcije pepeo - morska

voda pokazano je da se joni natrijuma, magnezijuma, hlora i sulfata zastupljeni u morskoj vodi, kao i elementi u tragovima kao što su: As, Co, Pb, Zn, Ni i Cu mogu ukloniti iz morske vode pepelom, dok su elementi: Ca, Ba, Sr, Cr i Mo ekstrahovani u morskoj vodi iz pepela (Fatoba et al., 2011). Upotrebom kišnice, kao jednog ekstrakcionog sredstva može se utvrditi mobilnost elementa iz pepela i pratiti promena mineraloškog sastava pepela prilikom vremenskih uslova pod kojima je pepeo izložen godinama nakon odlaganja (Lokeshappa i Dikshit, 2012).

Jedne ekstrakcione procedure su ograničene pri predviđanju dugoročnih efekata, npr. kod jako zagađenih nataloženih materijala, jer ovim konceptom se ne uključuju mehanička i kinetička razmatranja za duži period. Ovaj nedostatak se može izbjeći kontrolisanjem značajnih parametara kao što su pH vrednost, redoks potencijal i temperatura, što se uspešno postiže sekvencijalnom ekstrakcijom.

Analiza ukupnih metala, takozvana "totalna analiza" najčešće se izvodi rastvaranjem uzorka u vrućem ili hladnom rastvoru jakih kiselina. Za mokre digestione procese uobičajeno se koriste različite kombinacije mineralnih kiselina, kao što su: azotna, perhlorna, hlorovodonična, fluorovodonična kiselina i to sa ili bez prisustva vodonik peroksida (Pontes et al., 2010), a u novijim radovima i metodama se sve više koristi mikrotalasna digestija za razaranje uzoraka koja se sprovodi u mikrotalasnim sistemima za digestiju (Rodushkin et al., 2000).

### **2.6.2. Ekstrakcija anjona iz uglja i pepela**

Ekstrakcija anjona iz uglja i pepela podrazumeva pojedinačnu, jednu ekstrakcionu proceduru za ekstrakciju halogenih elemenata, odnosno fluorida, hlorida, bromida i jodida, zatim nitrata, fosfata, sulfata i drugih prisutnih anjona. Za određivanje anjona koriste se: jonska hromatografija, jon selektivne elektrode, neutron aktivaciona analiza i indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom. Ekstrakcija se najčešće izvodi u dejonizovanoj vodi, ali se takođe koriste i rastvori nekih soli, kiselina i baza. Uopšteno, može se reći da su anjoni vezani manje snažnim vezama u zemljištu i uglju u odnosu na metale. Ekstrakcija anjona zavisi od tipa i jonske jačine ekstrakcionog sredstva, vremena ekstrakcije, odnosa vrste i temperature, ali i od prisutnih komponenata

matriksa koje istovremeno izazivaju sorpciju, kompleksne ili precipitacione reakcije anjona i utiču na njihovu ekstraktibilnost (Buykx et al., 2004).

U istraživanjima za ekstrakciju fluorida korišćene su soli:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  i  $\text{AlCl}_3$  u opsegu koncentracija od  $10^{-3}$  do  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> (Larsen i Widdowson, 1971). Osim navedenih, za ekstrakciju fluorida korišćene su i druge soli kao što su:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{NaCl}$  (Buykx et al., 2004). Prisustvo soli koje sadrže kalcijum može dovesti do taloženja kalcijum-fluorida ( $\text{CaF}_2$ ) i ukloniti fluoride iz rastvora. Tokom ekstrakcije i ispitivanja najčešće se uzima vrste faze koji se uzima u eksperimentu je 50. Hloridi se ekstrahuju vodom ili u rastvoru kalcijum-acetata.

Za ekstrakciju sulfata iz pepela kao ekstrakciona sredstva korišćena je voda, i rastvori citrata, oksalata, EDTA i karbonata (Moreno et al., 2005). Sulfati su takođe u mnogim ispitivanjima ekstrahovani i solima kao što su:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  i  $\text{NaHCO}_3$  (Prietzl i Hirsch, 2000). Za simultanu ekstrakciju anjona se upotrebljavaju razblaženi rastvori sledećih kiselina:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kao i baze:  $\text{NaOH}$ .

Za istovremenu ekstrakciju bromida, hlorida, fluorida i sulfata iz otpadnog materijala u različitim uslovima sredine korišćeni su 0,01 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , dejonizovana voda i 0,01 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$  (Buykx et al., 2004). Kalcijum-karbonat i magnezijum-karbonat prisutni u uzorku rastvaraju se dejstvom  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , zato kalcijumovi i magnezijumovi joni uzrokuju smanjene količine fluorida u rastvoru, jer talože fluorid u obliku  $\text{CaF}_2$  i  $\text{MgF}_2$ . Metal-fluoridni kompleksi kao što su  $\text{FeF}_3$  i  $\text{AlF}_3$  se transformišu u njihove prilično nerastvorne hidroksidne komplekse i time uzrokuju izmenjivost i oslobađanje fluoridnih jona, pa je sadržaj fluorida u ekstraktu povećan. Rastvaranje olova iz uzorka pepela može dovesti do taloženja sulfata i neznatnog smanjenja količine sulfata u ekstraktima.

Za određivanje anjona u uglju koristi se metoda spaljivanja uglja u kiseoničnoj bombi, pri čemu se koriste različiti adsorpcioni rastvori, koji su izmeđusobno ostalog propisani i ASTM (American Society for Testing and Materials) standardima. Kao adsorpcioni rastvori pri spaljivanju uglja mogu se koristiti voda i rastvor natrijum-karbonata, nakon čega se primenom jonske hromatografije može istovremeno odrediti više anjonskih vrsta. Pri određivanju bromida i jodida adsorpcionom rastvoru se dodaje hidrazin, da bi redukovao sve prisutne oblike broma i joda u bromid i jodid (Nadkarni i Pond, 1983). Određivanje halogenih elemenata nakon pirohidrolize u kiseoničnoj bombi može se



izvesti u slede im adsorpcionim rastvorima: smeši rastvora natrijum-karbonata i natrijum hidrogenkarbonata, tetrametil amonijum hidroksidu, natrijum-hidroksidu i natrijum-sulfitu (Peng et al., 2012). Potrebno je naglasiti da se za adsorpcione rastvore koriste rastvori niskih koncentracija. Na primer, smeša  $7,2 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  i  $6,8 \text{ mmol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ , pri pH pufera od 10,3 se pokazala kao najbolji adsorpcioni rastvor jer je efekat matriksa takođe minimiziran prilikom upotrebe IC analize. Za određivanje fluorida u uglju i geološkim materijalima kao adsorpcioni rastvor koristi se i  $\text{NaHCO}_3$  (Conrad i Brownlee, 1988).

Ekstrakcije halogenih elemenata u uglju izvode se i u vodi i u rastvoru amonijum-karbonata sa opsegom koncentracija od 10 do  $200 \text{ mmol/dm}^3$  uz mikrotalasnu digestiju sa snagom od 1400 W u trajanju od 60 s do najviše 20 minuta. Sadržaj halogenih elemenata određivan je jonskom hromatografijom, ali su za poređenje tačnosti rezultata korišćene i sledeće tehnike: ICP-MS, ICP-OES i određivanje fluorida jon selektivnom elektrodom (ISE). Slaganje rezultata pri određivanju koncentracije fluorida jonskom hromatografijom i jon selektivnom elektrodom je bilo u više od 98 % slučajeva (Flores et al., 2008). Osim neorganskih anjona, ekstrakcijom u vodi iz uglja su ekstrahovani i organski anjoni, odnosno oksalati i acetati (Bou-Raad et al., 2000). Poteškoće pri određivanju halogenih elemenata mogu biti zbog isparavanja, ali i prelaska bromida i jodida u bromat,  $\text{BrO}_3^-$  i jodat,  $\text{IO}_3^-$ . Ukoliko se nakon sagorevanja u bombi, u adsorpcione rastvore dodaje hidrazin sulfat ili hidrazin-hidrat i amonijum-vanadat, može poslužiti kao katalizator za potpunu konverziju bromata i jodata u bromid i jodid. Bromat, hlorat i jodat ne nastaju u ekstrakcionim rastvorima potpomognutim mikrotalasnom digestijom, pa i ne utiču na smanjenje koncentracije ovih halogena (Burns i Maitin, 1983).

### 2.6.3. Sekvencijalna ekstrakcija

Metoda kojom se, sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastvorene ekstrakcije mogu, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično asociirane frakcije teških metala iz istog uzorka, poznata je pod nazivom sekvencijalna ekstrakcija. Za razvoj sekvencijalne ekstrakcije u velikoj meri su zaslužni pedolozi, ija su nastojanja da definišu "raspoloživost" mikroelemenata biljkama, odnosno "hranljivu vrednost

zemljišta", usloвила primenu najrazličitijih ekstrakcionih sredstava u istraživanjima. Otuda su i prve sekvencijalne procedure primenjene na uzorke zemljišta, odnosno sedimenta, a kasnije se njihova primena proširila na materijale kao što je ugljik, obzirom da je on po poreklu sedimentna stena, kao i pepeo, i mulj. Da bi se utvrdilo na koji je na in ukupan sadržaj elemenata raspoređen između faza, frakcionisanje ukupnog sadržaja elemenata sprovodi se hemijskim ekstrakcionim sredstvima koja će uticati na oslobađanje jona kroz procese izmene ili rastvaranje izabrane faze.

Kombinaciju više ekstrakcionih sredstava, odnosno njihovu sukcesivnu primenu na istom uzorku, primenjivao je itav niz autora, među kojima su najpoznatiji A. Tessier i U. Förstner. Uobičajene metode uz razne modifikacije i usavršavanja najviše istražuju (Tessier et al., 1979; Förstner, 1992). Među autorima je usvojena podela na faze, odnosno frakcije koje proizilaze iz hemijskih osobina primenjenih ekstrakcionih sredstava, dakle ekstrakcionih sredstava koja maksimalno zadovoljavaju kriterijume efikasnosti i selektivnosti. Uobičajena podela na faze, poređana po redosledu po kojim se ove faze u toku izvođenja sekvencijalne ekstrakcije najčešće i izoluju, izgleda ovako: izmenjiva, karbonatna, vezana za Fe i Mn okside, organski vezana i rezidualna. Na samom početku razvoja sekvencijalne ekstrakcije gotovo svaki istraživač je imao svoju ekstrakcionu šemu, ali su se vremenom izdvojile procedure koje se najviše koriste i time omogućile bolje poređenje rezultata raznih autora. Najveći broj sekvencijalnih ekstrakcionih procedura izvodi se u 3 do 8 ekstrakcionih koraka. S obzirom na pomenuto, u tabeli 2.8 prikazana je sekvencijalna ekstrakcija po Tessieru, koja se najčešće i uz izvesne izmene odnosno modifikacije i izvodi.

Ova varijabilnost u primenjenim šemama ima za posledicu da je nemoguće uporediti podatke o sadržaju frakcija metala dobijenih u različitim istraživanjima. Tokom kasnijih 80-ih European Community Bureau of Reference (BCR), a sada Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission, inicirao je program istraživanja čiji cilj je bila izrada standardizovane sekvencijalne ekstrakcione procedure čiji rezultat bi omogućio izradu sertifikovanih standarda (certified reference materials, CRMs) za frakcionisanje metala. Procedura je definisana i napisana, nekoliko međunarodnih laboratorijskih ispitivanja je rađeno radi validacije metode i referentni materijal za sedimente, CRM 601 je napravljen i sertifikovan.

Tabela 2.8. Sekvencijalna ekstrakcija, Tessier ekstrakciona procedura. Potrebna količina uzorka za ekstrakciju je 1 g (Zimmerman i Weindorf, 2009).

Faze elemenata	Vreme	Temperatura	Količina	Ekstrakciono sredstvo
Izmenjiva	1 h	konstantno mu kanje	8 cm <sup>3</sup>	1 mol/dm <sup>3</sup> MgCl <sub>2</sub> , pH = 7, ili 1 mol/dm <sup>3</sup> NaOAc, pH = 8,2
Vezana za karbonate	5 h	mu kanje – ispiranje na sobnoj T	8 cm <sup>3</sup>	1 mol/dm <sup>3</sup> NaOAc, pH = 5, u sir etnoj kiseline
Vezana za Fe i Mn okside	6 h		20 cm <sup>3</sup>	0,3 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,175 mol/dm <sup>3</sup> Na-citrat + 0,025 mol/dm <sup>3</sup> liminska kiselina
		Ili, 96 ± 3°C povremeno mu kanje	20 cm <sup>3</sup>	0,04 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl u sir etnoj kiseline, 25 % (v/v)
Organski vezana	2 h	85 ± 2 °C povremeno mu kanje	3 cm <sup>3</sup> 5 cm <sup>3</sup>	0,02 mol/dm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )
	3 h	85 ± 2 °C naizmenično mu kanje	3 cm <sup>3</sup>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )
	30 min	konstantno mu kanje	5 cm <sup>3</sup>	3,2 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OAc, dodati 20 cm <sup>3</sup> 20 % (v/v) HNO <sub>3</sub>
Rezidualna			1 cm <sup>3</sup>	HF/HClO <sub>4</sub> , 5 : 1 HF/HClO <sub>4</sub> , 10 : 1 HClO <sub>4</sub> / 12 mol/dm <sup>3</sup> HCl

U tabeli 2.9 i 2.10 prikazane su procedure BCR i Galán-ove sekvencijalne ekstrakcije. Velika je sli nost izme u BCR procedure i procedure po Tessier-u, sa zna ajnom razlikom u prvoj fazi ekstrakcije. Umesto izdvajanja izmenjive i karbonatne faze odvojeno, BCR kombinuje obe u prvoj frakciji. BCR procedura poseduje tri faze ekstrakcije, dok digestija rezidualne frakcije nije ta no nabrojana BCR protokolom (Tokalio lu et al., 2003).

Tabela 2.9. Sekvencijalna ekstrakcija, BCR ekstrakciona procedura. Potrebna koli ina uzorka za ekstrakciju je 1 g (Zimmerman i Weindorf, 2010).

<b>Faze elemenata</b>	<b>Vreme</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Koli ina</b>	<b>Ekstrakciono sredstvo</b>
Izmenjiva	16 h	22 ± 5 °C konstantno mu kanje	40 cm <sup>3</sup>	0,11 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH
Vezana za Fe i Mn okside	16 h	22 ± 5 °C konstantno mu kanje	40 cm <sup>3</sup>	0,1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl, pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )
Organski vezana	1h	sobna T, povremeno mu kanje	10 cm <sup>3</sup>	8,8 mol/dm <sup>3</sup> , pH = 2-3
	1 h	85 °C zagrevanje	10 cm <sup>3</sup>	smanjiti zapreminu na manje od 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	1 h	85 °C		smanjiti zapreminu na 1 cm <sup>3</sup>
	16 h	22 ± 5 °C konstantno mu kanje	50 cm <sup>3</sup>	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OAc, pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )
Rezidualna				HF, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>

Važno je naglasiti da su sve primenjivanje procedure naj eš e modifikacije Tessier-ove i BCR procedure. Galán-ova procedura je sli na Tessier i BCR procedurama i uspešno

je primenjena za ekstrakciju zemljišta zagađenog kiselinama blizu fabričkih postrojenja (Zimmerman i Weindorf, 2010).

Tabela 2.10. Sekvencijalna ekstrakcija, Galán ekstrakciona procedura. Potrebna količina uzorka za ekstrakciju je 0,5 g (Zimmerman i Weindorf, 2010).

Faze elemenata	Vreme	Temperatura	Količina	Ekstrakciono sredstvo
Izmenjiva	1 h	20 °C konstantno mu kanje	35 cm <sup>3</sup>	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OAc, pH = 5
Vezana za Fe i Mn okside	6 h	96 °C mu kanje svakih 30 minuta	20 cm <sup>3</sup>	0,4 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl u 25 % CH <sub>3</sub> COOH
Organski vezana	2 h	85 °C mu kanje svakih 30 minuta	3 cm <sup>3</sup> 5 cm <sup>3</sup>	0,2 mol/dm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2
	3 h		3 cm <sup>3</sup>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	30 min	konstantno mi kanje	5 cm <sup>3</sup>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Rezidualna	2 h		10 cm <sup>3</sup>	HF, HNO <sub>3</sub> , HCl, 10 : 3 : 1

Od svih navedenih procedura najviše je korišćena i danas se najviše koristi Tessier-ova, kao i BCR procedura, koje se unapređuju uz primenu većih izvora zračenja, kao što su dejstvo ultrazvuknih talasa ili upotrebom sistema za mikrotalasnu digestiju, a sve u cilju bržeg i efikasnijeg ekstrakovanja prisutnih elemenata (Kazi et al., 2005). U tabeli 2.11 prikazana je procedura koju su razvili Förstner i njegovi saradnici za predviđanje dugoročnih efekata prilikom kontaminacije vstih materijala (Förstner et al., 1992).

Osim primenjene procedure mobilnost elemenata zavisi od karakteristika površine estica, vrste i jačine veze i svojstva ekstrakcionog rastvora u kontaktu sa vrstnim uzorkom. Transformacije hemijskih vrsta uključuju veliki broj kompeticionih reakcija:

kompleksiranje sa organskim i neorganskim ligandima, promene u oksidacionom stanju, taloženje, rastvaranje, jonsku izmenu i asocijacije metal-estica (Petit i Rucandio, 1999).

Tabela 2.11. Sekvencijalna ekstrakcija, Förstner ekstrakciona procedura (Förstner et al., 1992; Calmano i Förstner 1983; Kersten et al., 1991).

<b>Faze elemenata</b>	<b>Vreme</b>	<b>Na in tretiranja</b>	<b>Odnos vrsto/te no (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ekstrakciono sredstvo</b>
Izmenjiva	2 h	mu kanje	1 : 20	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OAc, pH = 7
„lako reducibilna“ Mn oksidi, slabo amorfni Fe hidratizani oksidi	12 h	mu kanje	1 : 100	0,1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl, pH = 2, (HNO <sub>3</sub> )
„umereno reducibilna“ amorfni i slabo kristalizovani Fe hidratizani oksidi	24	mu kanje	1 : 100	0,2 mol/dm <sup>3</sup> amonijum-oksalat / 0,2 mol/dm <sup>3</sup> oksalna kiselina, pH = 3
Organski vezana organsko – sulfidna		mu kanje, 85 °C		30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2
Rezidualna	24 h	mi kanje	1 : 100	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OAc
		180 °C	1 : 100	vru a koncentrovana HNO <sub>3</sub>

Sa po etkom dvadeset prvog veka ekstrakcione procedure se sve više menjaju, usavršavaju i približavaju uslovima životne sredine, ali i uslovima pod kojima se skladište materijali, koji mogu biti kontaminirani elementima u tragovima. Modifikacija koja se najviše koristi prilikom sprovo enja eksperimentalnih koraka sekvencijalne ekstrakcije jeste uvo enje destilovane vode za ekstrakciju u prvoj fazi. Primena jedne takve ekstrakcione procedure za sekvencijalnu ekstrakciju pepela u tri koraka

sprovedena je po slede im fazama: u prvoj fazi za ekstrakciju je koriš ena destilovana voda, u drugoj 1 mol/dm<sup>3</sup> kalijum-hlorid, i u tre oj fazi za ekstrakciju je koriš ena hlorovodoni na kiselina (pH = 3) (Popovi et al, 2001). Neke modifikacije sekvencijalne ekstrakcije se sprovode sa ciljem da bi se ekstrahovali odre eni elementi i pratila njihova asocijacija.

Ispitivanje vrsta asocijacija sumpora sa organskim ili neorganskim jedinjenjima u uglju ura eno je mikrotalasnom sekvencijalnom ekstrakcijom u pet koraka.

U prvom koraku ispiranjem vodom, iz rastvornih minerala odre en je sumpor u obliku sulfata. Drugim korakom upotrebom 3 % rastvora hlorovodoni ne kiseline rastvoreni su karbonati, najviše kalcit i sulfidi. U tre em koraku upotrebom 5 % rastvora azotne kiseline ispitana je koli ina pirita i karbonata, najviše dolomit i ankerit. Razaranjem organske supstance koncentrovanom azotnom kiselinom i odre en je organski sumpor. U petom koraku dejstvom fluorovodoni ne kiseline razoreni su silikati (Spears, 2013).

Pregledom literature može se na i veliki broj primenjenih sekvencijalnih procedura kojima je ispitivana raspodela elementa u tragovima u razli itim fazama u uglju (Laban i Atkin, 1999; Finkelman et al., 1990; Dale 1992, 1993; Palmer et al., 1993,1994). Koncentracije elemenata u ekstrakcionim rastvorima odre enene su tehnikama kao što su AAS, ICP-OES i OCP-MS.

Finkelman je koristio slede e faze: 1 mol/dm<sup>3</sup> amonijum-acetat za ekstrakciju lako izmenjivih katjona i u vodi rastvornih minerala iz uglja; 2 mol/dm<sup>3</sup> hlorovodoni nu kiselinu za ekstrakciju u kiselini rastvorljivih minerala; koncentrovanu fluorovodoni nu kiselinu za rastvaranje alumosilikata, i na kraju kao finalnu fazu 10 % rastvor azotne kiseline (Finkelman et al., 1990).

Palmer je primenio veoma sli nu ekstrakcionu šemu kao Finkelman, osim što je u finalnom koraku da bi rastvorio pirit koristio koncentrovaniju azotnu kiselinu (Palmer et al., 1993, 1994). Dale i saradnici su koristili acetatni pufer (pH = 5) da rastvore minerale i karbonate, da bi ekstrahovali sulfide koristili su askorbinsku kiselinu i vodonik-peroksid, a u poslednjoj fazi za rastvaranje minerala glina za ekstrakciju su koristili hlorovodoni nu i fluorovodoni nu kiselinu (Dale et al., 1992,1993).

U tabeli 2.12 zbirno je dat prikaz koriš enih ekstrakcionih sredstva, primenljivanih u pojedina nim ekstrakcionim procedurama, na odgovaraju e faze, pregledom razli itih autora (Rao et al., 2008).

Tabela 2.12. Primeri ekstrakcionih sredstava za razdvajanja odgovaraju e faze (Rao et al., 2008).

<b>Ekstrakcione faze</b>	<b>Ekstrakciono sredstvo</b>	<b>Autor</b>
U vodi	voda	(Smichowski et al., 2005)
rastvorljiva	topla voda	(Sterckeman et al., 1996)
	0,01 mol/dm <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub>	(Sauve et al., 1997)
Izmenjiva	1 mol/dm <sup>3</sup> KCl	(Grove et al., 1982)
	0,01 – 0,5 mol/dm <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	(Schramel et al., 2000)
	0,2 mol/dm <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub>	(Grove et al., 1982)
	0,1 – 0,5 mol/dm <sup>3</sup> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(Boruvka et al., 1997)
	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(Schramel et al., 2000)
	0,43 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	(Ure, 1996)
	0,1 mol/dm <sup>3</sup> BaCl <sub>2</sub>	(Nageswara Rao., 2005)
	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> Cl	(Grove et al., 1982)
	0,5 mol/dm <sup>3</sup> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(Gommy et al., 1998)
	0,2 mol/dm <sup>3</sup> AlCl <sub>3</sub>	(Hughes i Hoble, 1991)
	0,4 mol/dm <sup>3</sup> LiCl	(Sager, 1999)
	0,1 mol/dm <sup>3</sup> SrCl <sub>2</sub>	(Moral et al., 2002)
	0,1 mol/dm <sup>3</sup> NaNO <sub>3</sub>	(Gupta i Alen, 1993)
Lako izmenjiva	0,5 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	(McLaren et al., 1986)
	0,125 mol/dm <sup>3</sup>	(Soon i Bates, 1982)
	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu	(Miller et al., 1986)
Organski vezana	0,05 mol/dm <sup>3</sup> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	0,1 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(Hall et al., 1996)
	0,1 / 0,7 mol/dm <sup>3</sup> NaClO	(Parat et al., 2003)
Vezana za karbonate	0,4 mol/dm <sup>3</sup> EDTA	(McLaren et al., 1986)
	0,1 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	(Arunachalam et al., 1996)
	0,5 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	(McLaren et al., 1986)
	1 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	(Barona et al., 1995)
	0,05 mol/dm <sup>3</sup> EDTA	(McGrath, 1996)



Tabela 2.12. Nastavak

<b>Ekstrakcione faze</b>	<b>Ekstrakciono sredstvo</b>	<b>Autor</b>
Vešana za Mn okside	0,1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl	(Miller et al., (1986)
Vešana za Fe okside	Ditionit / citrat / bikarbinat pH = 7,3 0,1 mol/dm <sup>3</sup> oksalatni pufer	(Pickering, 1986)  (Bibak et al., 1994)
Rezidualna (nije vešana za silikate)	HNO <sub>3</sub> Aqua regia	(Gupta i Alen, 1993) ISO 11466 (1995)

#### 2.6.4. Faze sekvencijalne ekstrakcije

**Izmenljiva, slabo adsorbovana faza.** U prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije analize ekstrahuju se najmobilniji, izmenjivi metali.

Sorptivna (adsorptivno i jonoizmenjiva ki vešana) faza sadži maksimalne koli ine sorbovanih jona koje uzorak geološkog materijala može otpustiti, a da pri tome ne dolazi do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Za ekstrakciju ove faze koriste se uglavnom neutralni rastvori soli kao što su: NH<sub>4</sub>OAc, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, ali dovoljno visokih koncentracija, odnosno jonskih sila, da bi izazvali što potpuniju jonsku izmenu i desorpciju sa svih supstrata. Katjoni kao što su K, Ca, Mg i NH<sub>4</sub> zamenjuju metale slabim elektrostati kim silama na mestima u organskim i neorganskim supstatima (Pickering, 1986; Rao et al., 2008). U ekstrakcionim ispitivanjima rastvori koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> su naj eš e koriš eni, dok su razblaženiji rastvori (npr. 0,05 mol/dm<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>) koriš eni u malom broju slu ajeva, ono što je važno da se dodate soli mogu nalaziti i u realnom sistemu. Za ekstrakciju ove faze koriste se rastvori soli za koje se o ekuje da e u prirodnim uslovima izazvati jonsku izmenu, s obzirom da se izmenom dobijaju adsorbovani metali na glavnim konstituentima sedimenta (glinama, hidratisanim oksidima Fe i Mn, huminskim kiselinama), koji izmenjuju sa vodom jonska jedinjenja i uti u na adsorpcione-desorpcione procese (Tessier et al., 1979).

Proces jonske izmene može se prikazati sledećom reakcijom (Pickering, 1986):



Za razmatranje uticaja na životnu sredinu su upravo ispitivanja i poznavanja izmenjive frakcije teških metala u uglju i pepelu od posebnog značaja, jer mobilizacija ovih metala u prirodnim uslovima se može odvijati i pri najmanjim promenama jonske koncentracije u pH vode. Najmobilnija je ona frakcija metala koja se može ekstrahovati vodom, pa neki autori uvode prvo vodu kao ekstrakciono sredstvo (Smeda i Zyrnicki, 2002; Funatsuki et al., 2012). Primenom vode pre prvog koraka BCR ekstrakcione procedure pri ekstrahovanju pepela mogu se ekstrahovati i elementi u tragovima kao što su: Cr, B i Sr. Ispitivanja BCR procedure sa vodom kao prvim ekstrakcionim korakom su preporučljiva, jer ekstrakcija u vodi rastvornih vrsta daje veoma važne informacije neophodne za izračunavanje rizika po životnu sredinu zagađivača iz pepela prilikom odlaganja.

Reagensi koji se preporučuju za selektivno rastvaranje karbonata u sedimentu su natrijum acetat i/ili sirćetna kiselina (Gupta i Chen, 1975). U karbonatnoj fazi, u kojoj se primenom rastvora EDTA ili acetatnog pufera, rastvaraju karbonati u uzorku, istovremeno u rastvor prelaze i sve jonske vrste koje su sa njima koprecipitovane. Zamenom rastvora soli za ekstrakciju kiselinama generalno se povećava količina ekstrahovanih metala, izazvana povećanim afinitetom  $H^+$  jona za mnoga izmenjiva mesta. Ekstrakcija u prisustvu  $0,4 \text{ mol/dm}^3$  sirćetne kiseline ili acetatnog pufera ( $pH = 5$ ) iz uzorka omogućava otpuštanje metale koji su slabo vezani za specifična neorganska mesta (npr. karbonate). Sa druge strane, korišćenje niskih pH vrednosti i kiselina kao što je  $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  i  $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ , osim karbonata mogu se rastvoriti i hidratizirani oksidi i organske komponente, odnosno metali vezane za organsku supstancu ili komplekse. Metali rastvoreni na takav način bi prikazali količinu metala koja pripada drugim fazama (Pickering, 1986).

**„Lako reducibilna“ faza, vezana za Mn okside.** U ovoj fazi ekstrakcije određuju se metali asocirani sa oksidima gvožđa i mangana. Slaba redukciona sredstva, kakav je, na primer, hidroksilamin - hlorhidrat, koriste se za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratiziranih oksida mangana, ali i za redukciju najmobilnije frakcije amorfnih oksida gvožđa. U rastvoru može se ekstrahovati i svi prisustni mikroelementi koji su u ovim

oksidima bili koprecipitovani i okludovani. Hidratirani oksidi mangana lakše se redukuju od oksida gvožđ a, a za ekstrakciju se koristi hidroksilamin-hlorhidrat rastvoren u sir etnoj ili azotnoj kiselini (Gupta i Chen, 1975; Agemian, 1976). Ekstrahovana količina gvožđ a u ovoj fazi je relativno mala, ali se može povećati povećanjem koncentracije redukcionog sredstva (npr. sa 0,1 na 1 mol/dm<sup>3</sup>) ili sniženjem pH vrednosti rastvora hidroksilamin-hlorhidrata. U ovoj fazi rastvaraju se kalcit, delimično dolomit, ekstrahuju male količine silicijuma i ispire aluminijum iz zemljišta, sedimenta, uglja i silicijum matriksa. U cilju smanjenja razaranja alumosilikata dejstvom kiselina, preporučuje se dodavanje natrijum-citrata u puferovani 1 mol/dm<sup>3</sup> rastvor NH<sub>2</sub>·HCl vrednosti pH = 5 (Robbins et al., 1984). Citratni joni takođe grade helate sa ispuštenim jonima, sprečavaju i readsorpciju na drugim supstratima i poboljšavaju rastvaranje amorfnih i slabo kristalnih hidratiranih oksida gvožđ a.

**„Umereno reducibilna“ faza, vezana za Fe i Al okside.** Za razaranja amorfnih i delimično kristaliranih oksida gvožđ a upotrebljavaju se nešto jača redukciona sredstva kao što je oksalna kiselina i natrijum-ditionat-citrat (McKee i Day, 1966). Ditionat može biti kontaminiran neistom materijom, metalima poput cinka i metalni joni mogu biti staloženi iz rastvora kroz građenje metalnih sulfida. Staloženi sulfide se naknadno mogu povratiti nakon dekantovanja ekstrakta sa kiselom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u narednoj fazi. Najčešće se koristi oksalatni reagens, odnosno smeša oksalne kiseline i amonijum-oksalata (pH = 3) (Förstner, 1982). Kiseli amonijum-acetat je mnogo specifičiji u odnosu na NH<sub>2</sub>OH·HCl, pa je oksalna procedura klasifikovana za diferenciranje između oksidnih vrsta koje rastvara. Prisustvo Fe u obliku neorganskog amorfnog oksida se najbolje ekstrahuje zakiseljavanjem oksalatnog pufera na pH = 3. Većina sekvencijalnih ekstrakcionih procedura uključuje rastvaranje matriksa sa oksalatima jer rastvaraju okside Fe i Mn. Negativna strana korišćenja ovog reagensa je građenje umereno rastvornih soli oksalata (npr. Ca, Ba) i njihovo taloženje može rezultovati manjom ponovljivost rezultata za Pb. Drugi istraživači su koristili oksalnu kiselinu da bi uklonili okside Fe (Chao, 1984).

**Organska – sulfidna faza.** Elementi u tragovima mogu biti vezani ili inkorporirani u različitim formama organske materije, uključujući i žive organizme, vezane za mineralne

estice, i biljnih materijala. U sedimentima, organska supstanca se sastoji od kompleksnih polimernih materijala poznatih kao fulvo i huminske kiseline (sa visokim adsorptivnim kapacitetom u vezivanju metala) ili supstancama kao što su ugljenihidrati, proteini, pepetidi, aminokiseline, masti, voskovi i smole. Ve ina navedenih grupa je rastvorna u organskim rastvar ima i može biti izolovana te nom ekstrakcijom (Tipping, 1981). Huminska frakcija je rastvorna u alkalijama, ali udeo rastvorljivosti zavisi od koncentracije, tipa i koriš enog hemijskog sredstva. Jedan od problema je što rastvaranje huminske materije jakim bazama prati taloženje metalnih hidroksida.

Za razaranje organske supstance upotrebljava se vodonik-peroksid na povišenoj temperaturi i pH vrednosti 2, pri emu se osloba aju i svi kopleksirani metalni joni. Istovremeno se razlažu i prisutni sulfidni minerali. Organska supstanca je, indirektno i jedan od uzroka što raspolažemo sa malo podataka o asocijaciji pirita sa teškim metalima u uglju, jer ne postoji efikasna metoda za razlikovanje organskih i sulfidno vezanih mikroelemenata. Upotreba azotne kiseline kao ekstrakcionog sredstva bi razorila organsku supstancu, ali bi došlo do razaranja i silikatnog materijala. Problem pri upotrebi  $H_2O_2$  je readsorpcija, jer razlaganjem organske supstance nastaje oksalna kiselina, koja može da izazove taloženje teško rastvornih oksalata. Procesi readsorpcije mogu otežati tuma enje rezultata dobijenih ovom metodom, ali preduzimanjem mere predostrožnosti kao što su kontrola pH i desorpcija posle ekstrakcije rastvorom amonijum-acetata mogu se svesti u granicama eksperimentalne greške za datu ekstrakcionu fazu. Neki od autora su za razaranje organske faze koristili  $Na_4P_2O_7$ , ali glavni nedostatak je što su u rastvoru prisutne fulvo i huminske kiseline (Hall et al., 1996).

**Rezidualna faza.** Rezidualna faza je verovatno najmanje interesantna faza, jer su iz nje metali najmanje mobilni. Ova faza obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njima strukturno inkorporirane metalne jone. Pod normalnim uslovima životne sredine, verovatno da ovi metali i ne bi bili ispišteni u rastvor u dužem vremenskom periodu (Petit i Rucandio, 1999). Za razaranje rezidualne faze koriste se koncentrovane mineralne kiseline, kao što su: fluorovodoni na, azotna, perhlorna, hlorovodoni na, ali i njihove smeše, naj eš e u obliku carske vode (Tessier et al., 1979; Reid et al., 2011).

### 2.6.5. Prednosti i nedostaci sekvencijalnih ekstrakcionih procedura

Poznavanje fizi koheмиjskih svojstava elemenata nužno je za poznavanje njihovog ponašanja u životnoj sredini uključujući i njihovu mobilnost, način kretanja i biodostupnost (Smeda i Zyrnicki, 2002). Za ispitivanje ponašanja teških metala veliki značaj ima sekvencijalna ekstrakcija koja daje koncentracije metala u odgovarajućim frakcijama uzorka. Ekstrakciona sredstva koja se koriste pri sekvencijalnoj ekstrakciji su slična ili ista onima koja se koriste u metodi jedne ekstrakcije (jednostepene ekstrakcije), ali je prednost u tome što se oslobađaju elementi vezani za odgovarajuće komponente u uzorku. Ovim postupkom dobija se potpuniji uvid u ponašanje metala u životnoj sredini, za duži vremenski period i pod različitim uslovima životne sredine, kao i uslovima izazvanim veštačkim putem, u odnosu na ukupnu količinu metala, koja je bila jedini pokazatelj prisutnosti u ispitivanju sekvencijalne ekstrakcije.

Princip sekvencijalne ekstrakcije je da se korišćenjem odgovarajućih ekstrakcionih sredstava ekstrahuju različite frakcije metala u zavisnosti od prirode njihove interakcije sa supstratom. To se postiže upotrebom reagensa različite hemijske prirode (npr. razblažena kiselina, redukujući ili oksidujućii agens), gde je u svakom narednom ekstrakcionom koraku iskorišćen reagens jačee ekstrakcionemoćii od prethodno primenjenog. Prednost sekvencijalne nad metodom jedne ekstrakcije jeste u tome što poboljšava specifičnost faze, a nedostatak što je vremenski zahtevnija pri izvođenju u odnosu na metodu jedne ekstrakcije.

Cilj sekvencijalne ekstrakcije je određivanje mobilnosti teških metala u geološkom materijalu i definisanje njihovih supstrata. Prednosti koje sekvencijalna ekstrakcija omogućava su predviđanje mobilnosti metala u kraćem i dužem vremenskom periodu. Do ovih saznanja dolazi se na osnovu raspodele teških metala po fazama sekvencijalne ekstrakcije, tj. poistovetanjem fazne pripadnosti nekog metala sa pripadnošću u nekom supstratu, odnosno tipu ostvarene veze. Pripadnost izmenljivoj fazi znači da je ekstrahovana veštinazmenljivo vezanih jona, ali ne isključuje mogućnost, da se zbog delimičnog rastvaranja karbonatnog, hidroksilnog ili silikatnog materijala, ekstrahovati i znatna količina metala koja je bila vezana u strukturi ovih supstrata.

Na selektivnost metoda sekvencijalne ekstrakcije utiču efikasnost, vrsta i način primene određenog ekstrakcionog sredstva, vreme za ekstrakciju u pojedinim ekstrakcionim

fazama i konzistencija samog uzorka. U vezi sa selektivnoš u ekstrakcionih metoda je i priprema uzoraka, kao i na in njihovog uvanja. Sve metode koje uklju uju sušenje uzoraka, sa ili bez zagrevanja, pogotovo ukoliko je uzorak u dužem kontaktu sa kiseonikom, neminovno dovode do preraspodele faza, odnosno oksidacije mangana i gvož a, zbog ega se preporu uje ili kratkotrajno uvanje vlažnih uzoraka ili zamrzavanje.

Metoda sekvencijalne ekstrakcije, iako zahteva više vremena, daje mnogo više podataka o poreklu, na inu nastanka, biološkoj i fizi kohemijskoj dostupnosti, mobilnosti i transportu metala u tragovima (Tessier et al., 1979).

Merenje koncentracije metala standardnim metodama korisno je za izra unavanje ukupne koli ine teških metala, dok mobilnost elemenata jako zavisi od prisutnih hemijskih vrsta ili veza koje u estvuju u gra enju istih. Odre ivanje hemijskih vrsta ili veza, odnosno forme u kojoj se elementi nalaze je teško i esto prakti no nemogu e. Iz tog razloga, sekvencijalna ekstrakcija se široko primenjuje jer daje informacije o rizicima zaga enja životne sredine (Kazi et al., 2005).

Ekstrakcija koncentrovanim kiselinama predstavlja jednu od metoda za dobijanje metala iz uglja i pepela. Iako se kiselost rastvora uzima kao dominantan faktor koji uti e na ekstraktibilnost i mobilnost prisutnih elemenata u uglju i pepelu, rastvorljivost odre enih elemenata zavisi i od kiseline koja se koristi, kao i prirode uzoraka. Zato je velika prednost sekvencijalne ekstrakcija jer se mobilnost metala može promeniti promenom pH ili redoks potencijala.

U ispitivanjima postupka sekvencijalne ekstrakcije elemenata iz uglja i pepela prati se i uticaj odnosa vste i te ne faze, uticaj pH i temperature, pri emu je generalno zaklju eno da razlika u pH vrednosti ekstrakcionog rastvora ima veliku važnost za ekstrakciju.

Pojedini autori naglašavaju da je potrebno rezultate sekvencijalne ekstrakcije porediti sa XRD analizom da bi još potpunije odredili sastav i objasnili mobilnost elemenata (Zimmerman i Weindorf, 2010; Funatsuki et al., 2012).

S obzirom da je mnogo razli itih primenjenih sekvencijalnih ekstrakcionih šema, njihovi rezultati su me usobno neuporedivi, ali su ipak mnogi ispraživa i poredili efikasnost ekstrakcije razli itih šema, kao i izmenjenih uz primenu mikrotalasa ili ultrazvu nih talasa da bi što potpunije objasnili prednosti i nedostatke. Pore enje etiri

razlika na ina sekvencijalne ekstrakcije, odnosno konvencionalne Tesier i BCR procedure, i iste potpomognute mikrotalasnom digestijom, pokazalo je dobro slaganje rezultata, tačnost, preciznost i ponovljivost, ali je ukupna količina metala dobijena po Tesieru, i konvencionalnim i mikrotalasnim putem bila zbirno manja (Reid et al., 2011). Slaganje rezultata dobijenih količina metala ekstrahovanih iz sedimenta postignuto je BCR procedurom potpomognutom ultrazvukom i mikrotalasima i pokazano je da optimalno vreme za ekstrakciju metala u ultrazvučnoj kadi iznosi od 20 do 30 minuta (Canepari et al., 2005). BCR procedura je veoma često primenjivana za različite matrikse kao što su mulj, različita zemljišta, morski i rečni sediment (Davidson et al., 1998; Kazi et al., 2005). Sekvencijalna ekstrakcija ima nekoliko nedostataka (Förstner et al., 1986):

- ne postoji način za razdvajanje organske od sulfidne faze,
- nedovoljna selektivnost ekstrakcionih sredstava,
- mogućnost readsorpcije metala koja zavisi od vremena trajanja ekstrakcije, temperature i faktora razblaženja,
- relativno je komplikovana i dugotrajna.

Međutim, i pored navedenih nedostataka ova metoda je vrlo značajna zbog velikog broja zaključaka koji se paržljivim razmatranjem rezultata mogu izvesti na osnovu podataka o sadržaju, obliku i načinu vezivanja metala za pojedine supstrate uglja i pepela.

## **2.7. Priroda mikrotalasnog zračenja, ultrazvučnih talasa i njihova uloga u ekstrakciji**

Sistemi za mikrotalasnu digestiju su deo moderne opreme laboratorija koji su u velikoj meri zamenili konvencionalne sisteme za zagrevanje i ubrzavanje hemijskih reakcija. Mikrotalasna sinteza postaje sve popularnija u laboratorijama, a od 2000. godine sve je veći i broj radova iz oblasti mikrotalasno potpomognute organske sinteze izvedenih sa opremom u specijalno dizajniranim mikrotalasnim reaktorima (Bukhari et al., 2015). Upotreba mikrotalasa u rudarstvu i hidrometalurškim procesima je jedna od tema istraživanja u protekle dve decenije. Mikrotalasna tehnologija ima potencijal za

povećanje efikasnosti ekstrakcije metala tokom vremena. Osnovne prednosti mikrotalasnog zagrevanja su:

1. homogeno zagrevanje reakcione smeše,
2. izuzetno veliki prenos energije u jedinici vremena, odnosno, efikasno zagrevanje,
3. poboljšavanje reakcionih prinosa,
4. mogućnost ubrzavanja procesa,
5. sinteza i ekstrakcija bez korišćenja velikih količina rastvarača.

U poređenju sa konvencionalnim termalnim zagrevanjem, mikrotalasno zagrevanje smanjuje negativan uticaj na životnu sredinu i omogućava značajno smanjenje troškova, energije i prostora. Kod termalne ekstrakcije energija se prenosi do materijala konvekcijom, kondukcijom i radijacijom toplote sa površine materijala. Nasuprot tome, mikrotalasna energija dolazi direktno do materijala posredstvom molekularnih interakcija sa elektromagnetnim poljem. Zbog razlike u načinu prenosa energije, mikrotalasi se koriste za ekstrakciju metala iz industrijskih otpada, kao i ekstrakciju metala iz sedimenta, uglja i pepela (Davidson et al., 1998; Jamali et al., 2009; Reid et al., 2011; Wang i Forrsberg, 2000; Iwashita et al., 2006). Mikrotalasno zagrevanje je mnogo brže od termalnog i samim tim se povećava ekstraktibilnost. Za mikrotalasne reaktore se koristi zračenje frekvencije od 2,45 GHz što odgovara talasnoj dužini od 12,25 cm (Pozar, 1998).

Mehanizam zagrevanja se tumači efektima dipolarne polarizacije i kondukcije. Efekat dipolarne polarizacije potiče od rotacije do koje dolazi pri orijentisanju molekula dipola u skladu sa oscilacijama spoljašnjeg električnog polja. Kada energija molekula dipola postane dovoljno velika za raskidanje postojećih međumolekulskih veza, molekul dipola nakon rotacije dolazi u položaj u kome uspostavlja nove veze sa okolnim dipolima, pri čemu se oslobađa izvesna količina toplotne energije i ireverzibilno rasipa po zapremini rastvarača koji se zagreva. Potencijalna energija dipola u električnom polju je negativna vrednost rada koji se izvodi nad dipolom od strane polja kada se on zarotira za određeni ugao. Do zagrevanja u gasu ne dolazi zbog slabih međumolekulskih sila, kao ni u vrstoj materiji, gde je inače ovih veza onemogućena rotacijom dipola (Mesko et al., 2011). Kondukcioni efekat nastaje kao posledica otpora sredine koji je izazvan prisustvom jona koji se kreću u polju. Kada se mikrotalasno polje primeni na rastvor, joni se kreću



zahvaljuju i naelektrisanju, otpor sredine je izazvan interakcijom molekula rastvarača ili drugih okružuju ih čestica što dovodi do oslabljenja toplote. Joni se sudaraju i ti sudari omogućavaju transformaciju kinetičke energije u toplotu. Kako se koncentracija jona u rastvoru povećava, tako dolazi do više sudara što uzrokuje da se rastvor zagreva brže. Faktori koji utiču na zagrevanje rastvora su: viskoznost, temperatura, polarnost, toplotni kapacitet, dielektričnost, kao i mobilnost, koncentracija, naelektrisanje i veličina jona prisutnih u rastvoru (Lidström et al., 2001).

Prema načinu interakcije sa mikrotalasnim zračenjem supstance se mogu podeliti na:

1. supstance koje apsorbiraju mikrotalase jednim od dva pomenuta mehanizma i mogu se brzo zagrejati u mikrotalasnom polju,
2. supstance (kao teflon, staklo, kvarc) koje su propusne za mikrotalase,
3. masivni metalni delovi koji reflektuju mikrotalase i ne zagrevaju se.

Za nastajanje mikrotalasnog zagrevanja neophodno je kašnjenje polarizacije, odnosno razdvajanja naelektrisanja u polju u odnosu na primenjeno električno polje. Transformacija mikrotalasnog zagrevanja u toplotu je moguća samo ukoliko postoji kašnjenje u fazi izmena u struje i napona.

Brzine procesa u mikrotalasnom polju mogu biti i do hiljadu puta veće od brzine u standardno grejanim sudovima, razlog ovakvih promena nije lako objasniti ali se generalno može opisati sa tri moguća efekta ili njihovom kombinacijom: termalni, specifični i netermalni. Termalni efekti su posledica efikasnog zagrevanja i svode se na dostizanje visokih temperatura u vrlo kratkom vremenu. Pri tome snagama zračenja uzorak se efikasnije zagreva. Ovo je efikasna metoda za brzu pripremu uzoraka, a mogu se ubrzati i procesi razaranja uzoraka. Specifični mikrotalasni efekti su u suštini termalni efekti i svode se na ubrzavanje procesa u mikrotalasnom polju koji ne mogu biti postignuti ili reprodukovani konvencionalnim zagrevanjem. Efekti su vezani za različit način transfera toplote, smanjuju mogućnost nastanka neželjenih nusprodukata ili razgradnju komponenata u smeši koje se javljaju kod konvencionalnog zagrevanja zbog veće temperature na zidovima suda. Specifični mikrotalasni efekti sprečavaju pregrevanje rastvarača i smanjuju mogućnost neravnomernog zagrevanja komponenti u heterogenim hemijskim reakcijama. Netermalne efekte je najteže predstaviti jer još uvek nije razjašnjen i prihvaćen mehanizam njihovog delovanja. Uključivanje ovih efekata u reakcioni mehanizam podrazumeva promenu Arrheniusovih parametara:

- a) orijentacioni efekti dipolarnih molekula mogu menjati predeksponencijalni faktor u Arenijusovom izrazu za konstantu brzine hemijske reakcije
- b) u slučaju stvaranja polarnog aktiviranog kompleksa, različita solvatacija može menjati i energiju aktivacije procesa.

Upotreba mikrotalasnog zračenja u porećenju sa konvencionalnim zagrevanjem dovodi do smanjenja aktivacione energije i veće mobilnosti atoma iz kristalne rešetke. Grejanje mikrotalasima se razlikuje od konvencionalnog zagrevanja jer mikrotalasi su elektromagnetni talasi i mogu prodirati dublje u uzorak i time omogućavaju zagrevanje celokupne zapremine. Konvencionalno termalno zagrevanje se odvija preko mehanizma transfera, dok mikrotalasno zagrevanje ima mogućnost selektivnosti i zagrevanja odgovarajuće faze u matriksu mnogo brže od drugih materijala (Wang i Forresberg, 2000). Dielektrična konstanta je mera sposobnosti adsorpcije mikrotalasne energije dok prolazi kroz strukturu materijala. Kada energija mikrotalasnog zračenja prolazi kroz strukturu materijala, energija se konvertuje u toplotu i meri se mikrotalasni adsorpcioni faktor. Visoka vrednost za mikrotalasni adsorpcioni faktor pokazuje da je dati materijal moguće grejati lako mikrotalasnim zračenjem. Vrednost dielektrične konstante uglja lignita je 4,7 do 5,7 i pokazano je da se mineral pirit lako zagreva mikrotalasnim zračenjem (Samaili, 2011).

Mikrotalasna digestija je postala najčešće korišćena metoda za određivanje koncentracija teških elemenata u tvrdim uzorcima uz primenu ICP-OES, AAS i ICP-MS tehnika. Većina metoda dekompozicije, odnosno rastvaranja elemenata iz uglja i pepela koristi analizu zasnovanu na digestiji sa jakim kiselinama ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ), na visokim temperaturama, koje mogu dovesti do gubitka lako isparljivih elemenata kao što su: As, Sb, Se i Sn. Upotreba metode jedne ekstrakcije uglja npr. sa azotnom kiselinom uz mikrotalnu digestiju na temperaturi od 250 °C ne samo da je efikasan i brz metod, već dovodi do smanjenja gubitaka pri isparavanju i kontaminacije uzorka (Wang et al., 2006).

Takođe, korisna metoda za pripremu tvrdih uzoraka je i ultrazvukom podpomognuta ekstrakcija (Suslick, 1995). Prednost primene ultrazvuka je što se mogu inicirati reakcije koje nije moguće inicirati konvencionalnom metodom, ali i ubrzati hemijske reakcije, a u cilju povećanja mobilnosti jona dejstvo ultrazvuka se sve više koristi pri procesima ispiranja kako iz uglja, tako i iz pepela (Bukhari et al., 2015).

Ultrazvuk je skup mehaničkih oscilacija frekvencije iznad gornje granice osetljivosti ljudskog uha, po Galtonu 20 kHz, od kojih razlikujemo „dijagnostičke“ ili visokofrekventne u opsegu od 2 do 10 MHz i „snažne“, ili niskofrekventne u opsegu od 20 kHz do 2 MHz (Stanišić et al., 2011).

Industrijski se proizvode generatori sa fiksiranim frekvencijama od 20 do 35 kHz, koji rade na piezoelektrinom principu, sa različitim namenama u nauci, medicini, hidroakustici pri istraživanju i eksploataciji mora, i u industriji i tehnici. Primenom ultrazvučnih generatora mogu se čistiti razni predmeti, emulgovati, ekstrahovati, filtrirati, zavarivati plastiku i neki metali i sterilizirati oprema. Osnovni mehanizam funkcionisanja piezoelektrinih generatora je pretvaranje energije električnog polja u energiju oscilacija kristala, najčešće kvarca, do čega dolazi brzom periodičnom izmenom potencijala na suprotnim ravnima kristala.

Efekat kavitacije objašnjava uticaj koji ultrazvuk ima na odvijanje hemijskih reakcija. Kavitacijom se naziva stvaranje mehurića u fluidnim medijima kao posledica smanjenja pritiska medija. Ultrazvuk koji se širi kroz sredinu kao mehanički poremećaj uzrok je oscilacijama pritiska u toj sredini. Ukoliko je dovoljno veliki intenzitet ultrazvuka za vreme negativne poluperiode talasa, pritisak medija može poprimiti vrednosti koje su potrebne za nastajanje kavitacije. Mehurići koji pri tome nastaju povećavaju se za vreme prvih polovina negativnih poluperioda i nakon dosizanja kritičnih veličina prenika, reda 0,01 - 0,1 mm, naglo se urušavaju i nastaje implodija. Zbog vrlo kratkog vremena u kojem se ovo događa i zbog vrlo lokalizirane zone pojaviće se velike trenutne vrednosti promene pritiska i temperature. Iako je kavitacija dominantna pri velikim intenzitetima, u incijentnoj kavitaciji uoči su i pri relativno niskim intenzitetima. Granica intenziteta za pojavljivanje kavitacije kreće se od 0,14 do 17,5 W/cm<sup>2</sup> u frekvencijskom području od 0,25 do 4 MHz.

Na pojavu kavitacije i njen intenzitet mogu uticati: temperatura i pritisak tečnosti, veličina mehurića, brojnost jezgara za nastajanje kavitacije, frekvencija i intenzitet ultrazvučnog polja, karakteristike prigušenja mehurića u tečnosti, površinski napon tečnosti, pritisak pare u tečnosti, koncentracija i brzina difuzije rastvorenih gasova, kohezivne sile u tečnosti, gustina tečnosti, brzina prenosa toplote unutar tečnosti i lokalna raspodela zvukovnog intenziteta i pritiska uz prisustvo implodirajućeg mehurića. Promena uslova u pojedinim delovima reakcionog rastvora dovodi do stvaranja

nehomogene sredine u kojoj se hemijske reakcije značajno, ali nejednako ubrzavaju, što se, pored stvaranja neželjenih produkata, smatra nedostatkom u praktičnoj primeni.

Laboratorijska primena koja je od značaja za odvijanje fiziko-hemijskih procesa, svodi se na upotrebu piezoelektričnog efekta u sklopu:

1. ultrazvučne kade, uobičajene zapremine od 0,2 do 100 litara, sa specifičnom snagom od 1 do 5 W/cm<sup>2</sup>
2. ultrazvučne potapajuće sonde, sa specifičnom snagom 100 W/cm<sup>2</sup>, sa relativno malom, do 10 cm, zonom intenzivnog delovanja
3. protokne sonde kroz koju protiče reakcioni rastvor.

Generalno, za ultrazvučnu ekstrakciju iz uzoraka često se koriste ultrazvučne kade jer su jeftinije, dok je prednost pri upotrebi sonde kraće vreme ekstrakcije. Moguće primene ultrazvučnih kadi i sondi su digestija ili ekstrakcija vrstih čvrstih materijala iz kontaminiranog tla, uglja, pepela, ugljenog lebdeg pepela, uljne prašine i sedimenata, a sve u cilju elementalne analize. Glavne prednosti ultrazvučne potpomognute obrade su brza digestija, visoki kapacitet obrade uzorka i male količine reagensa. Ultrazvukom potpomognuta ekstrakcija je bezbednija od mikrotalasne digestije, jer su pritisak i temperature tokom ultrazvučne tehnike znatno niže (Ilander i Väisänen, 2007). Takođe, ekstrakcija se može izvesti u ultrazvučnoj kadi koristeći i polipropilenske tube za centrifugu, pa se uzorci nakon toga mogu lako centrifugirati bez gubitaka. Pored ultrazvučne energije faktori od kojih zavisi ishod interakcije su: koncentracija, temperatura i zapremina rastvora, sadržaj gasa, položaj suda sa rastvorom u ultrazvučnoj kadi, odnosno tačan položaj sonde u sudu sa rastvorom.

Ekstrakcijama jona iz uzoraka uglja i pepela uz upotrebu ultrazvučne kade, kavitacija, u sadejstvu sa turbulentnim tokom tečnosti i strujanjem talasa kroz smešu, dovodi do mehaničkog trenja, stvaranja napona i na kraju do postizanja određenog stepena mobilnosti jona iz uglja i pepela. Sa porastom pritiska i temperature na lokalnom nivou, kada je u pitanju ultrazvuk, odnosno u celoj zapremini reakcionog rastvora i kada su u pitanju mikrotalasi, dolazi do stvaranja ekstremnih uslova za odvijanje ekstrakcije.

## 2.8. Odabrane tehnike analize uglja i pepela

### 2.8.1. Jonska hromatografija

Hromatografija predstavlja jednu od savremenih metoda razdvajanja komponenti iz smesa, koja je za relativno kratko vreme doživela brz razvoj i našla svoju primenu u najraznovrsnijim oblastima nau nog i primenjenog istraživanja.

Komponente smese se razdvajaju na osnovu razli itih fizi ko-hemijskih interakcija:

- adsorpcije i desorpcije,
- koeficijenata raspodele,
- jonske izmene,

izme u pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne) faze. Pokretna faza može biti te nost ili gas, a nepokretna faza, po svom agregatnom stanju, vrsta supstanca sa izraženim adsorpcionim ili jonoizmenjiva kim svojstvima ili te nost fiksirana na nekoj vrstoj podlozi (nosa u). Pokretna faza protiče preko nepokretne faze i prenosi sastojke smese, manjom ili većom brzinom, kroz nepokretan sloj (Ardrey, 2003).

Kod te ne hromatografije mobilna faza je te nost, dok je stacionarna faza neka fino usitnjena vrsta supstanca ili tanki sloj te nosti koja pokriva vrstu fino usitnjenu supstancu (koja tada služi samo kao nosa stacionarne faze). Za razliku od gasne hromatografije koja zahteva da uzorak bude u stanju gasa ili pare, odnosno da su radne temperature daleko iznad sobne, te na hromatografija se izvodi uglavnom u oblasti sobne temperature, tj. mogu se analizirati termički nestabilne supstance (Mermet i Otto, 1998).

U cilju povećanja efikasnosti i smanjivanja vremena analize u praksu se uvode nove kolone punjene malim česticama adsorbenasa ili nosa a te ne nepokretne faze. Da bi se omogućio protok pokretne te ne faze kroz kolonu, bio je potreban visok ulazni pritisak, koji predstavlja jednu od karakteristika revolucionarne hromatografije pod visokim pritiskom.

**Te na hromatografija pod visokim pritiskom** (high pressure liquid chromatography) ili te na hromatografija visoke efikasnosti (high performance liquid chromatography), HPLC, je te no-hromatografska tehnika u kojoj se te nost kroz kolonu propušta pod pritiskom do 400 bara, pa i većim (McMaster, 2007).

Analize sa različitim parovima pokretna/nepokretna faza se izvode jedinstvenim uređajem koji omogućava korišćenje mobilne faze stalnog sastava ili kontinualnu promenu hemijskog sastava mobilne faze (u cilju poboljšanja separacije), priključivanje raznih tipova detektora i pumpi, automatsko upravljanje postupkom od uzimanja uzorka do registracije hromatograma i obrade podataka.

HPLC ima niz prednosti u poređenju sa gasnom i klasičnom hromatografijom:

- **Brzina.** Analiza traje manje od 1 h, obično 15 do 30 minuta.
- **Osetljivost.** Rad sa UV detektorom, koji je najčešće primenjivan u HPLC tehnici, omogućava određivanje supstanci koje sadrže neku hromoforu, u količinama od 10<sup>-9</sup> g. Kod fluorescentnih i elektrohemijskih detektora ta količina je i do 10<sup>-12</sup> g po injektiranoj zapremini uzorka.
- **Višekratna upotreba kolona.** Kod HPLC tehnike kolone se koriste, u proseku, za do 10 000 analiza, što nije karakteristično za klasičnu i gasnu hromatografiju). Vek trajanja kolone zavisi od iste i prirode uzorka i rastvarača.

četiri osnovna tipa tehnike hromatografije pod visokim pritiskom su sledeće:

1. Hromatografija pomoću jonskih izmenjivača,
2. Tehnologija vrsta (adsorpciona) hromatografija,
3. Tehnologija vrsta (podeona) hromatografija,
4. Hromatografija razdvajanja po veličini (ekskluziona).

Ovi tipovi predstavljaju četiri posebna mehanizma interakcije i razdvajanja u hromatografiji. Razlike između ovih tipova hromatografije leže u osnovi u različitim kolonama koje se koriste (Doyle i Doray, 1999).

Kada se u hromatografsku kolonu napunjenu vrstom adsorbensom unese rastvor uzorka i kolona se zatim eluira pogodnim rastvaračem kao mobilnom fazom, dolazi do procesa adsorpcije i desorpcije komponenti uzorka i njihovog raspodeljivanja između mobilne faze i površine vrstog adsorbensa kao stacionarne faze. U ovakvoj koloni molekuli rastvarača i molekuli rastvorne supstance su konkurenti za aktivna mesta na površini adsorbensa. Silikagel je najčešće primenjivani adsorbens.

Uređaj za visoko performansnu tehniku hromatografiju sastoji se iz rezervoara za mobilnu fazu, jedne ili više pumpi, injektora, kolone, termostata za kolonu, detektora i interfejsa sa softverom za upravljanje instrumentom, registrovanje i obradu podataka.

Protok te ne faze kroz kolonu, koja je termostatisirana, obezbe uje pumpa koja proizvodi visoki pritisak. Te na faza, nakon injektiranja uzorka, po izlasku iz kolone, proti e kroz osetljivi detektor iji je intenzitet signala srazmeran koncentraciji supstance. Analogni signal detektora se digitalizuje i automatski prenosi na ra unar daju i hromatogram.

**Rezervoar za mobilnu fazu.** Rezervoar je obi no sud od stakla zapremine 200-2000 ml u kome je smeštena mobilna faza. Rezervoara može biti više ukoliko se koristi više rastvara a. Njihovi izvodi se spajaju u meša u koji pušta rastvara e iz razli itih rezervoara razli itim brzinama i time obezbe uje mobilnu fazu odre enog hemijskog sastava. U cilju efikasnijeg razdvajanja komponenti, sastav mobilne faze može da se menja u toku samog procesa hromatografije (gradijentna hromatografija).

**Pumpe.** U te noj hromatografiji mobilna faza je te nost, a njeno pokretanje obezbe uju pumpe. Pumpe obezbe uju:

1. visoke pritiske
2. postizanje stabilnog protoka bez pulsiranja
3. protok od 0,1 do 10 ml/min
4. kontrolu i reproduktivnost protoka.

Naj eš e se koristi klipna pumpa i to jednostruka, dvostruka ili trostruka, sa ili bez dijafragme. Princip rada se sastoji u naizmeni nom brzom kretanju klipa napred–natrag u hidrauli noj komori ija zapremina varira od 35 do 400  $\mu$ l. Pri tom naizmeni nom kretanju, klip uvla i rastvara iz rezervoara mobilne faze, a zatim ga izbacuje iz pumpe i ceo ovaj proces se cikli no ponavlja. Dvostruke i trostruke klipne pumpe su se pokazale prakti nije, jer se u svakom trenutku na jednoj od pumpi odvija i punjenje i istiskivanje eluenta iz komore.

**Mobilna faza.** U te noj hromatografiji sastav mobilne faze je jedan od najbitnijih inilaca koji uti e na hromatografsko razdvajanje. Postoji veliki broj pogodnih organskih rastvara a ili vodenih puferskih rastvora. Za mobilnu fazu je osnovno da:

- rastvara uzorak,
- ne menja karakteristike kolone,
- bude kompatibilna sa detektorom,
- ima malu viskoznost,
- omogu ava ponovnu regeneraciju uzorka (ukoliko je potrebno),
- bude visoke isto e i komercijalno dostupna.

Mobilna faza se uglavnom nakon upotrebe ne regeneriše, već se odbacuje. Tečnost koja se koristi kao mobilna faza treba da bude dobro degazirana jer rastvoreni vazduh stvara mehuriće u detektoru, što izaziva visok šum na izmerenom električnom signalu detektora. Mobilna faza se degazira pre ulaska u pumpu pomoću vakuuma degazera.

**Protok i pritisak.** Efikasnost kolone zavisi od brzine protoka mobilne faze. Za kolone visoke efikasnosti (unutrašnji prečnik 2 do 4 mm) koriste se protoci u opsegu 0,1-10 ml/min koji se dobijaju pri pritiscima od 30 do 350 bara. Primenjeni pritisak zavisi od permeabilnosti i dužine kolone, prečnika čestica stacionarne faze i viskoziteta mobilne faze (McMaster, 2007; Mermet et al., 1998).

Razlikuju se izokratsko i gradijentno eluiranje. Gradijentno eluiranje predstavlja promenu sastava mobilne faze u toku hromatografskog procesa.

Gradijentnim eluiranjem se:

- skraćuju retencionna vremena jedinjenja koja se duže zadržavaju u koloni,
- vreme trajanja analize se smanjuje,
- poboljšava se razdvajanje komponenata,
- dobijaju se oštri pikovi (bez razvlačenja),
- povećava se osetljivost.

Gradijent može biti stupnjevit ili kontinualan. Optimalni gradijent za razdvajanje komponenti smeše dobija se eksperimentalnim putem. Izokratski uslovi, tj. mešanje rastvarača pre unošenja u sistem ima prednost nad gradijentnim eluiranjem (mešanja rastvarača u samom sistemu) jer ponovno uspostavljanje ravnoteže pri promeni mobilne faze može da traje isuviše dugo (Rizzi, 2001).

**Injektor.** Injekcioni sistem služi za unošenje uzorka u struju pokretne faze. Injektori su trostrukog slavinog i mikrošpricnog tipa u kojih se uzorak ubacuje u slavinu. Pomoću mikrošpriceva uzorci se odmeravaju i doziraju, a količina uzorka zavisi od osetljivosti detekcije. Savremeni uređaji imaju automatske sisteme za injektiranje – u određenim vremenskim intervalima automatski se unose zadate količine uzorka (od 0,001 do 0,5 ml).

**Kolone.** Kolone su cevi od neretko elastičnog materijala ispunjene granulama nepokretne faze (vrstog adsorbensa) od kojeg hemijskog sastava zavisi namena kolone za analizu određene smeše. U praksi, izbor kolona se vrši na osnovu podataka iz literature ili iz kataloga proizvođača uređaja za HPLC. Od kolona zavisi razdvajanje komponenata, gde



zadovoljavaju e (efikasno) razdvajanje predstavlja kompromis između brzine i razdvajanja, vremena trajanja analize i kapaciteta, što znači da poboljšanje jednog od parametara ide na račun druga dva.

Postoje analitičke, preparativne i zaštitne kolone. Veličina estica stacionarne faze je od 3 do 50  $\mu\text{m}$  (najčešće 5  $\mu\text{m}$ ). Veličina pora se izražava u  $\text{\AA}$  i iznosi 100-1000  $\text{\AA}$  (najčešće 120  $\text{\AA}$ ). Da bi se sprečila dezaktivacija analitičke kolone usled adsorpcije ne istovremeno na stacionarnoj fazi, preporučuje se upotreba zaštitnih predkolona. To su metalne kolone dužine 1-2 cm, istog unutrašnjeg prenika kao i analitičke kolone, napunjene istim ili sličnim puniocom. Postavljaju se između injektora i kolone. U zavisnosti od kontaminacije uzorka imaju duži ili kraći vek trajanja, u nekim slučajevima posle nekoliko unošenja uzoraka (injektiranja) punilac se mora izbaciti i zameniti novim. Na ovaj način se znatno produžava vek trajanja analitičke kolone.

**Detektori.** Detektori registruju prisustvo i mere količinu jedinjenja koje se eluiraju iz kolone. Dobri detektori imaju visoku osetljivost, mali šum, širok opseg linearnosti, mogućnost detektovanja velikog broja jedinjenja, odgovor detektora malo zavisi od temperature ili brzine proticanja mobilne faze.

Postoje različiti tipovi detektora: optički apsorpcioni detektori (ultravioletna (UV) i vidljiva (VIS) oblast), fluorescentni detektori, detektori na bazi indeksa refrakcije (RI), elektrohemijski, infracrveni (IR), atomskoapsorpcioni (AA), maseni spektrometri (MS), radiometrijski i konduktometrijski.

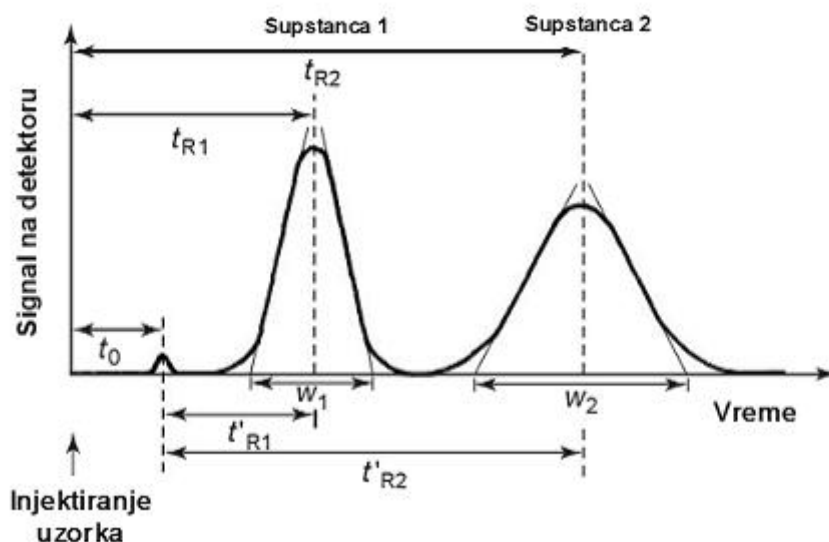
**Uređaji za registrovanje i obradu podataka.** Uređaji za registrovanje i obradu podataka su interfejsi (analogno/digitalni i digitalno/analogni pretvarači) koji se zajedno sa odgovarajućim softverom koriste za povezivanje HPLC sistema sa računarom. Na taj način omogućena je kontrola rada instrumenta, prijem podataka sa detektora, određivanje površine pikova, retencionih vremena, identifikacija i kvantifikacija komponenti iz smeše. Pomoću računara sa odgovarajućim softverom se određuje površina pikova i proračunavaju koncentracije ispitivanih jedinjenja.

### **Hromatografski pojmovi i parametri**

Razdvajanje komponenti u visoko-performansnoj tehnici hromatografiji je povezano sa ravnotežnom raspodelom različitih jedinjenja između stacionarne faze, dok je

rasprostiranje rezultuju eg hromatograma povezano sa migracionom brzinom komponenata. Nakon izlaska komponenti iz kolone, one se mogu registrovati detektorom, iji je intenzitet signala proporcionalan koncentracijama komponenti.

Ako se u koordinatni sistem nanosi signal detektora u zavisnosti od vremena (ili zapremine mobilne faze) potrebnog da pojedine komponente stignu do detektora, dobija se niz simetri nih pikova Gaussovog tipa. Ovakvi dijagrami se nazivaju hromatogrami i omogu avaju kvalitativnu (položaj maksimuma pika) i kvantitativnu (visina ili površina istog pika) analizu.



Slika 2.1. Parametri koji odre uju hromatogram (Eith i Kolb, 2002)

Osnovni hromatografski parametri su (Eith i Kolb, 2002):

$t_0$  - mrtvo vreme - vreme od unošenja uzorka do pojave pika mobilne faze

$t_{R1}, t_{R2}$  - retenciono vreme - vreme od unošenja uzorka do pojave maksimuma pika

$t'_{R1}, t'_{R2}$  - neto retenciono vreme -  $t_{R1}-t_0$ , odnosno  $t_{R2}-t_0$  redukovano (korigovano)

retenciono vreme - vreme koje ispitivana supstanca provede u stacionarnoj fazi, tj. u koloni

$W_1$ , odnosno  $W_2$  - bazna širina pika =  $4 \sigma$  (za pikove Gaussovog oblika) - širina pika merena između tačaka u kojima se tangente povučene u tačkama infleksije pika seku sa baznom linijom.

$\sigma$  - standardna devijacija

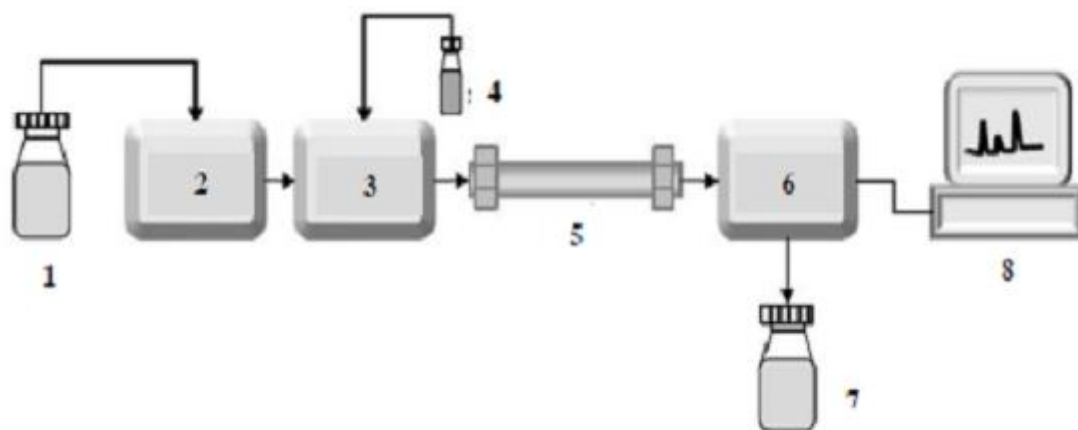
Jonska hromatografija (IC), hromatografija pomoću jonskih izmenjivača ili jonoizmenjivača hromatografija je separaciona tehnika, prilagođena za razdvajanje, odnosno separaciju jona i polarnih molekula. Predstavlja pouzdanu, osetljivu i jednostavnu analitičku tehniku za kvalitativno i kvantitativno određivanje sadržaja jona u tečnom uzorku.

Mobilna faza je vodeni rastvor jona, a stacionarna je jonoizmenjivačka kolona. Stacionarna faza sadrži jonska mesta na kojima gradi dipolne interakcije sa analitom prisutnim u uzorku. Uzorak se uvodi injektovanjem, manuelno ili automatski, u mobilnu fazu, odnosno eluent, čiji je protok regulisan pumpom visokog pritiska. Najveći značaj IC je što za analizu anjona ne postoji druga tako brza i pouzdana analitička tehnika određivanja.

Istrument za jonsku hromatografiju se sastoji od injektora, dela za unošenje uzorka koji kroz kolonu putuje u mobilnoj fazi, bocu za eluent, pumpu, zaštitnu kolonu i analitičku kolonu za razdvajanje, detektor, supresor, računara za obradu podataka i bocu za otpad. Šema uređaja za jonsku hromatografiju prikazana je na slici 2.2.

Delovi koji su u kontaktu sa mobilnom fazom moraju biti napravljeni od inertnog materijala sposobnog da izdrži korozivnost kiseline i baze koje služe kao eluenti. Detekcija jonskih vrsta prisutnih u uzorku je teška jer je analit u maloj koncentraciji u mobilnoj fazi, koja sadrži veliku količinu jona (Jaskson, 2000).

Separacija se uglavnom zasniva na razlici u afinitetu sastojaka uzorka prema jonskoj izmeni i sorpciji u koloni. Jonska izmena se odvija na aktivnim funkcionalnim grupama stacionarne faze, koje mogu biti pozitivno i negativno naelektrisane.



Slika 2.2. Šema ure aja za IC. Opis: 1 - rezervoar mobilne faze (boca za eluent), 2 - pumpa mobilne faze, 3 - injektor, 4 - uzorak, 5 - kolona, 6 - detektor, 7 - otpad, 8 - ure aj za registrovanje i obradu podataka (Jaskson, 2000).

Razdvajanje komponenti u uzorku se odigrava jonskom izmenom, a dva tipi na primera su slede a:

- ako se katjonske vrste (tipa  $M^+$ ) razdvajaju, koristi se katjonska kolona sa stacionarnom fazom odgovaraju om za izmenu katjona. Stacionarna faza se sastoji npr. od polimera koji sadrži sulfonatne ( $-SO_3^-$ ) grupe, tj. stacionarna faza je ekvivalentna polianjonu.

- Suprotno, ako se razdvajaju anjonske vrste ( tipa  $A^-$ ), anjonska kolona je selektivna za izmenu anjona. To se može posti i npr. primenom polimera koji sadrži kvaternernu amonijum grupu.

Kada anjonska kolona sadrži kvaternernu amonijum grupu, u ravnoteži sa mobilnom fazom od rastvora hidrogenkarbonantnih jona (anjona), sva katjonska mesta stacionarne faze nalaze svoj par sa anjonima iz mobilne faze (Mermet et al., 1998). Anjon iz uzorka se kre e kroz mobilnu fazu fazu i reverzibilno izmenjuju sa anjonima stacionarne faze prema jedna ini:



$$K_{eq} = [A^-_{SF}] [HCO_3^-]_{MF} / [A^-_{MF}] [HCO_3^-]_{SF} \quad (2.7)$$

$K_{eq}$  predstavlja selektivnost između dva anjona. Različiti anjoni imaju različitu vrednost  $K_{eq}$  i zbog toga se zadržavaju na koloni različito vreme. Vreme za koje dati jon se eluira sa kolone može biti kontrolisano promenom pH vrednosti. Većina instrumenata koristi dva rezervoara mobilne faze prave i pufer na različitim pH vrednostima, a programiranjem pumpe moguće je menjati pH vrednost u toku razdvajanja.

Korišćenje katjonske izmenjivačke kolone je slično, npr. kada je stacionarna faza jako kiseli polimer-SO<sub>3</sub>H izmena sa katjonom se može prikazati prema jednačini:



Tokom procesa razdvajanja jona, prilikom protoka eluenta preko jonoizmenjivačke stacionarne faze, joni manjeg radijusa se oslobađaju pre nego joni većeg radijusa. Takođe, joni niže valentnosti se oslobađaju pre nego joni više valentnosti.

Jonska hromatografija se može podeliti na katjonsku izmenjivačku hromatografiju, kod koje se pozitivno naelektrisani joni vezuju za negativno naelektrisanu stacionarnu fazu, i anjonsku izmenjivačku hromatografiju, gde se negativno naelektrisani joni vezuju za pozitivno naelektrisanu stacionarnu fazu. Pakovane kolone se sastoje od reaktivne površine vezane za inertne polimerne estice.

Stacionarna faza mora da zadovolji zahteve kao što su: uzana granulometrijska raspodela (monodisperznost), velika specifična površina estica, mehanička otpornost, stabilnost pri kiselim i baznim pH vrednostima i brzi jonski transfer. Najčešće korišćene stacionarne faze su izgrađene od kopolimera stirena i divinilbenzena, sve u cilju da budu dobro pakovane i otporne na pritisak u koloni (Doyle, 1999). Napravljene su od sfernih estica, poluprečnika od 5 do 15 μm i modifikovane na površini u cilju uvođenja funkcionalnih grupa sa kiselim i baznim svojstvima. Za katjonska razdvajanja katjoniizmenljive kolone to su obično sulfonske ili karboksilne kiseline. Koncentrovana sumporna kiselina se koristi da se veže za dostupne aromatične prstenove na površini kopolimera, odnosno grupe kopolimera vezuju -SO<sub>3</sub>H kao funkcionalne grupe. Anjoni su pri vršeni za makromolekule, dok se katjoni mogu reverzno izmenjivati sa drugim katjonskim vrstama prisutnim u mobilnoj fazi. Ovaj materijal je stabilan u širokoj oblasti pH i ima kapacitet izmene od nekoliko mmol g<sup>-1</sup>.

Drugi na in izmene za postizanje ovakve stacionarne faze se zasniva na kopolimerizaciji smeše dva akrilna monomera. Jedan je anjonski ili katjonski zavisno od prirode koju faza zahteva, a drugi je polihidroksilovani monomer sa ciljem da obezbedi hidrofobni karakter stacionarne faze.

Anjonska izmenjiva ka kolona može biti sintetizovana prvo hlormetilacijom, sa vezama  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  (Merryfield-ova kolona), kojima slede reakcije sa sekundarnim ili tercijarnim aminom zavisno od baznosti koja je potrebna za stacionarnu fazu. U kontaktu sa vodom slabo bazna stacionarna faza kao što je polimer- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  daje slabo jonizovanu fazu (polimer- $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+\text{OH}^-$  naro ito kada je medijum bazan. Suprotno, u kiseloj sredini to bi bila jako bazna faza iji aktivni centri bi bili jako jonizovani (polimer- $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+\text{Cl}^-$ ). Kapacitet izmene ovih kolona varira sa promenom pH vrednosti.

Mobilna faza je obi no 100 % vodeni rastvor sa organskim ili neorganskim puferom koji kontrolišu selektivnost, a kada je potrebno sadrži i malu koli inu metanola ili acetona, koji se koriste da rastvore dati uzorak koji ima mali stepen jonizacije.

Zavisno od tipa stacionarne faze, broj jona prisutnih u mobilnoj fazi poti e od kiseline (perhlorne, benzoeve, ftalne, metan sulfonske) ili baze (najzastupljunije za anjonsku analizu su natrijum-hidroksid, ili natrijum-karbonata/hidrogenkarbonat). Vrednost pH se podešava zavisno od razdvajanja koje je potrebno izvesti.

Eluenti u vidu baznih rastvora imaju tendenciju apsorbovanja ugljen-disoksida, a kao posledicu promenu retencionih vremena. Prvi pik u hromatogramu anjona je rezultat jonske sile injektiranog uzorka i zavisi od eluenta. Anjone iz uzorka zamenjuju anjoni eluenta (karnonatni jon/hidrogenkarbonatni ili hidroksidni jon) koji se adsorbuju na koloni. Zamenjeni anjoni se kre u zajedno sa mobilnom fazom i kada pro u kroz detektor daju pozitivan pik.

Ako je supresor vezan za kolonu i ako karbonati ine mobilnu fazu, negativni pik je obi no prisutan i rezultat je nastajanja ugljen-dioksida u supresorskoj mobilnoj fazi (u obliku karboksilne kiseline). Ako je jonska ja ina uzorka ve a od eluenta, dobi e se pozitivan pik. Položaj pika ukazuje na vreme zadržavanja na hromatografskoj koloni. Mobilna faza sadrži jone koji daju pozadinsku provodljivost, otežavaju i merenje provodljivosti samo jona analita koji se eluiraju sa kolone. Da bi se taj signal umanjio, kada se koristi konduktometriški detektor, koristi se deo koji se naziva supresor.

**Konduktometrijski detektor.** Osim spektrofotometrijskih detektora, koji rade na principu adsorpcije ili fluorescencije UV/VIS zračenja, i koji se koriste kada mobilna faza ne adsorbira primetno, koristi se tip detektora zasnovan na elektrohemijskoj provodljivosti. Detekcija konduktometrijskih detektora zasnovana je na elektrolitičkoj provodljivosti. Nakon izlaska sa kolone, provodljivost mobilne faze se meri između dve mikroelektrode. Merene ćelije su male zapremine, oko 2 µL. U cilju direktnog merenja, jonska jačina mobilne faze mora biti što niža, a merne ćelije zahtevaju preciznu kontrolu temperature za 0,01 °C, jer postoji velika zavisnost provodljivosti od temperature (~ 5%/°C).

Osetljivost detektora za jon X ( valence z i molekulske koncentracije c) može se predvideti ako je poznata njena ekvivalentna provodljivost (  $\lambda_x$ ) kao i provodljivost eluenta (  $\lambda_E$ ). K zavisi od ekvivalentne provodljivosti jona X i eluenta E. K može biti izraženo po jedna ini:

$$K = C (\lambda_x - \lambda_E) \quad (2.9)$$

Vrednost 1/R je recipro na otporu između elektroda u merenom rastvoru i predstavlja razliku potencijala. Provodljivost zavisi od koncentracije elektrolita i taj odnos je linearan za razblažene rastvore. Specifi na provodljivost, odnosno provodljivost zavisi od ćelijskih parametara:

$$\lambda = 1/R \cdot K \quad (2.10)$$

$\lambda$  - specifi na provodljivost (1/  $\Omega$ ) ili S); R- otpor (  $\Omega$ ); K- konstanta ćelije (1/cm).

Konstanta ćelije zavisi od površine (A) i rastojanja d, ( $K = A/d$ ), ova vrednost se ne određuje direktno, već na osnovu poznate provodljivosti.

Kona no ekvivalentna jonska provodljivost ( $S \cdot m^2/mol$ ), predstavlja provodljivost jona valence z, u vodenom rastvoru na temperaturi od 25 °C, kada molarna koncentracija teži nuli u vodenom rastvoru:

$$\lambda_0 = 1000 \lambda / C_z$$

Specifi na provodljivost eluiranog jona zavisi od njegove koncentracije,  $c_i$ , od njegovog naelektisanja  $z_i$ , i ekvivalentne provodljivosti  $\lambda_i$ .

$$\lambda = (\lambda_i \cdot z_i \cdot c_i) \quad (2.11)$$

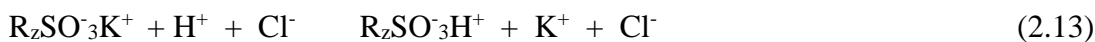
**Jonska supresija.** Mobilna faza sadrži jone koji stvaraju pozadinsku provodljivost, otežavaju i merenje provodljivosti jona analita pri izlasku sa kolone. Da bi se smanjio signal šuma, kada se koristi konduktometrijski detektor, koristi se supresor, koji je

dizajnisan da selektivno uklanja jone iz mobilne faze nakon izlaska sa kolone i pre dolaska na detektor. Princip se sastoji u pretvaranju jona mobilne faze u neutralni oblik ili u one koji imaju ve u provodljivost. Supresorska detekcija se mnogo više koristi za anjonsku nego za katjonsku analizu.

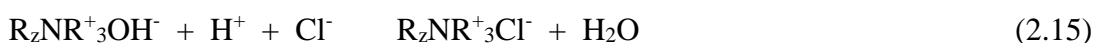
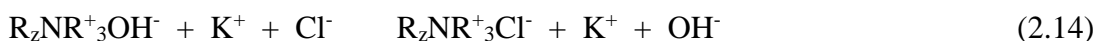
Najjednostaviji model supresora može sadržati kolonu ija stacionarna faza ima funkcionalne grupe suprotnog naelektrisanja od kolone koja razdvaja jone. Takav hemijski supresor sadrži anjonsku površinu vezanu za katjonski kolonu za razdvajanje. Mehanizam rada supresora se može objasniti na slede em primeru. Predpostaviti da ispitivani analit iji se sadržaj odre uje sadrži jone kalijuma koji su razdvojeni upotrebom katjonske kolone koja kao mobilnu fazu sadrži rastvor hlorovodoni ne kiseline. U ovoj kiseloj sredini, nakon izlaska sa kolone, joni kalijuma ( $K^+$ ) se zamenjuju hidronijum jonima ( $H^+$ ) koji poti u iz rastvora hlorovodoni ne kiseline, a joni hlorida ( $Cl^-$ ) su prisutni da ine elektroneutralnost sredine. Primer u jedna inama je analit  $KNO_3$  kroz katjonsku izmenjiva ku kolonu i eluiranje pomo u hlorovodoni ne kiseline (Mermet et al., 1998):



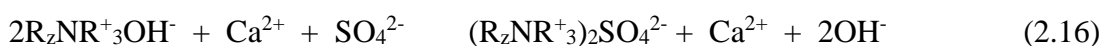
Nitratni joni prolaze bez zadržavanja.



Zatim, kalijumovi i hloridni joni prolaze kroz anjon-izmenjiva ku kolonu supresora i dolazi do slede ih reakcija:



Hlorovodoni na kiselina se prevodi u vodu, katjon  $K^+$  u odgovaraju u bazu, odnosno KOH, koja se detektuje konduktometrijski. Nakon prolaska kroz kolonu za razdvajanje, mobilna faza prolazi kroz drugu kolonu koja sadrži anjonsku izmenjiva ku kolonu iji je mobilni jon hidroksidni jon ( $OH^-$ ). Hloridni joni se zamenjuju hidroksid jonima i u reakciji sa hidronijum jonima u rastvoru odnosno mobilnoj fazi daju vodu. Na izlasku iz supresora prisutni su samo joni koji poti u od kalijum-hidroksida. Kako hidroksidni jon ima znatno ve i provodljivost od hloridnih jona, detekcija kalijumovih jona je lakša, zato jer je poja ana. Na isti na in može se predstaviti i analiza anjona, kao primer u jedna ini je uzet  $CaSO_4$ :



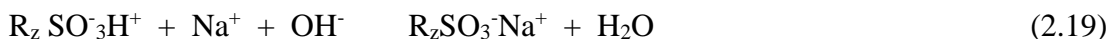
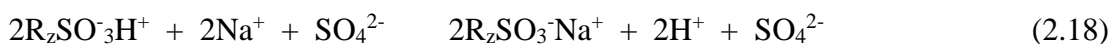


Kalcijumovi joni prolaze bez zadržavanja na koloni.



Eluent iz ove kolone je smeša  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaOH}$ , jer baza u višku istiskuje analit.

Prolaskom dalje kroz kolonu supresora dolazi do reakcija:



$\text{NaOH}$  se prevodi u vodu, a jon analita u odgovaraju u kiselinu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , koja se detektuje konduktometrijskom detekcijom.

Funkcionalne grupe supresora se vremenom zasi uju, pa je neophodna regeneracija pomo i rastvora hlorovodoni ne kiseline za katjonsku kolonu, ili pomo u rastvora natrujum-hidroksida za anjonsku kolonu.

Prednosti jonske hromatografije:

1. Prva metoda izbora za neorganske anjone, brza metoda i jako osetljiva.
2. Mogu nost odre ivanja velikog broja katjona, organskih anjona, organskih baza, uklju uju i amine i organometalna jedinjenja.
3. Mogu nost odre ivanja više jona istovremeno.
4. Mala koli ina rastvora uzorka je potrebna za analizu od 20 do 100  $\mu\text{l}$ .

Ograni enja jonske hromatografije:

- a) Potreba za razli itim kolonama za odre ivanje razli itih grupa jona što poskupljuje analizu uzorka.
- b) Vreme merenje nije kratko i kre e se u rasponu od 10 do 30 minuta, kada je u pitanju odre ivanje katjona, s obzirom na to da njihova koncentracija može biti odre ena znatno brze drugim analiti kim metodama.
- c) Mogu a je analiza samo uzoraka u rastvoru.

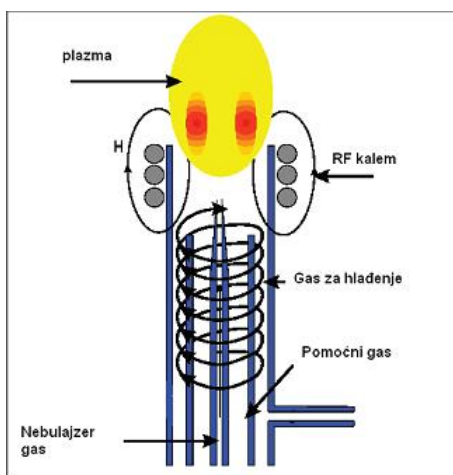
### 2.8.2. Indukovano spregnuta plazma – opti ka emisiona spektrometrija

Induktivno spregnuta plazma ili skra eno ICP je bezelektrodna argonska (re e azotna ili helijumska) plazma na atmosferskom pritisku i održava se induktivnim sprezanjem sa radiofrekventnim elektromagnetnim poljem. Odlikuje se velikom stabilnoš u, malom pozadinskom emisijom i omogu ava odre ivanje veoma malih koncentracija više od 70 elemenata. Jedan ICP ure aj sastoji se iz slede ih delova:

1. nebulajzera (*nebulizer*),
2. ICP plazme,
3. generatora visoke frekvencije,
4. transferske optike i spektrometara i
5. programa za obradu podataka.

Induktivno spregnuta plazma predstavlja jedan od najpogodnijih emisionih spektroskopskih izvora u multielementnim analizama. Postupak za generisanje stabilne plazme radiofrekventnim zagrevanjem gasa pod normalnim pritiskom prvi put je opisan još 1961. godine.

Plazma plamenik se sastoji iz tri koaksijalne kvarcne cevi: centralne, kroz koju struji nose i gas, sa protokom  $0,1-1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  (naj eš e argon) sa aerosolom, zatim šire cevi koja obuhvata centralnu, kroz koju protiče pomoćni ili tzv. “plazmeni gas” sa protokom od  $0,5-3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  i najzad spoljašnje najšire cevi kroz koju struji gas sa protokom od  $8-20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  (argon, a može azot ili vazduh) za hlađenje i stabilizovanje plazme (slika 2.3). Oko najšire cevi (prenika 25-30 mm) nalazi se indukcioni kalem (sa 3-4 navoja, naj eš e od bakra, hlađen vodom) koji je spojen sa radiofrekventnim izvorom (Dean, 2005; Stalovi, 2013).



Slika 2.3. Plazma plamenik (Stalovi, 2013)

Do formiranja plazme dolazi na sledeći način: argon ulazi u gorionik, zatim se uključuje radio-frekventni generator koji razvija intenzivno oscilujuće magnetno polje, aksijalno orijentisano u odnosu na kvarcnu cev, sa linijama sila koje slede zatvorenu elipsoidalnu putanju oko indukcionih navojaka; magnetno polje indukuje električno polje u regionu

kalema; varni nim pražnjenjem nastaju primarni elektroni i joni, koji se ubrzavaju radiofrekventnim poljem; prilikom sudara naelektrisanih estica sa neutralnim atomima dolazi do dalje jonizacije, dostizanjem dovoljne jonizacije i visoke temperature formira se plazmena baklja na izlazu iz gornjeg kraja kvarcne cevi. Induktivno spregnuta plazma održava se induktivnim zagrevnjem gasa. Temperatura plazme unutar kalema dostize i do 10 000 K. Peristalti ka pumpa donosi vodeni ili organski uzorak u *nebulizer* (raspršiva ) gde se atomizuje i ubacuje direktno u plazmu. Kako se kroz centralnu cev unosi aerosol on biva zahva en plazmom, gde se estice aerosola na temperaturama od 5500 - 8000 K (temperatura varira sa snagom i protocima) zadržavaju oko 2 ms, atomizuju, jonizuju, a zatim pobu uju u raznim zonama plamena. Raspodela estica (jona i atoma) i njihovo pobu ivanje u plazmi zavisi od konfiguracije temperaturnog polja u samoj plazmi što zavisi od snage radiofrekventnog generatora, prirode gasa, protoka, kao i drugih faktora. Zato i emisija zra enja iz pojedinih zona plazme nije ista za sve estice niti su isti uslovi za jonizaciju atoma. Zatim se koriste transportna so iva da fokusiraju emitovanu energiju na difrakcionu rešetku, gde se razdvaja po talasnim dužinama u opti kom spektrometru. Tako e postoje i drugi dizajni gde se plazma nalazi neposredno u blizini opti kog interfejsa, koji se sastoji od otvora kroz koje izlazi plazma i istovremeno se hladi i na taj na in se dozvoljava emitovanje svetlosti koja odatle dospeva do opti ke komore gde dolazi do razdvajanja po talasnim dužinama. U opti kim komorama, gde se svetlost razdvaja na razli ite talasne dužine, intenzitet svetlosti se meri fotomultiplikatorom koji je fizi ki pozicioniran tako da “vidi” talasne dužine svakog elementa.

Intenzitet svake linije se upore uje sa prethodno izmerenim intenzitetom poznatih standarda i koncentracija u uzorcima se dobija interpolacijom sa kalibracionog grafika. Tako e ovi ure aji poseduju i odgovaraju i softver koji ima sposobnost korekcije rezultata zbog grešaka koje nastaju usled matriksa u kome se uzorak nalazi.

Jedna od najvažnijih faza u primeni navedenih sistema u analizama je raspršivanje pri emu se rastvor prevodi u aerosol. Od efikasnosti raspršivanja zavisi koncentracija analizirane supstance u plazmi, a samim tim i intenzitet signala i detekcija prisutnih elemenata. Takodje osobine rastvora bitno uti u na raspršivanje. Danas se uglavnom koriste pneumatski i ultrazvu ni raspršiva i. U idealnom slu aju raspršiva bi trebalo da prevede usisani rastvor u aerosol finih kapljica ujedna enih pre nika koje ulaze u

plazmu konstantnom brzinom. Pneumatski raspršivači imaju veće u brzini usisavanja, ali i krupnije kapljice u odnosu na ultrazvučne. Glavni nedostatak pneumatskih raspršivača je taj što se dobijeni aerosol sastoji iz kapljica neujednačenih prečnika. S druge strane, ultrazvučni raspršivači (zbog manje brzine protoka i manjih kapljica) imaju nižu efikasnost što značajno dolazi do izražaja kod viskoznih rastvora.

Prednosti ove metode su:

1. Mogućnost istovremene multielementne analize, veliki opseg linearnosti, pa je omogućeno određivanje kako tragova tako i glavnih komponenti, niske granice detekcije  $1-100 \text{ ng g}^{-1}$  (ili  $\mu\text{g dm}^{-3}$  tj. ppb)
2. Mogućnost određivanja skoro svih elemenata Periodnog sistema elemenata.
3. Brzina izvođenja analiza
4. Niska granica detekcije za većinu elemenata, velika preciznost i tačnost merenja.
5. Velika stabilnost i dobra reproduktivnost izvora pobuđivanja.
6. Nema interferencije izvora i neznatan uticaj matriksa.
7. Široka dinamička oblast zbog malog efekta samoadsorpcije u posmatranoj zoni plamena i linearne analitičke krive.
8. Mala količina uzorka u tečnom stanju je dovoljna za analizu ( $0,5 \text{ cm}^3$ ).
9. Efikasna atomizacija i pobuđivanje zahvaljujući relativno dugom vremenu boravka čestica u plazmi.
10. Metoda se koristi za naučna istraživanja i u komercijalnim analitičkim laboratorijama.

Ograničenja ove metode su:

- Spektralne smetnje, kao posledica pojave spektara bogatog linijama u UV i VIS oblasti, koje se ne javljaju u drugim izvorima pobuđivanja. Ove smetnje su prouzrokovane preklapanjem linije analita sa linijom prisutnog elementa bliske talasne dužine. Spektralne smetnje mogu se ukloniti primenom spektrometra veće molarne razlaganja, oduzimanjem prethodno određene veličine signala-interferenta (pošto su spektralne smetnje aditivnog karaktera) ili izborom druge linije analita.

- Mogućnost određivanja samo uzoraka u rastvoru.

### 3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Predmet istraživanja je unapređene metode ekstrakcije konstituentnih i zagađivačkih elemenata iz uglja i pepela. Istraživanje je imalo za cilj:

1. unapređene metode za određivanje sadržaja jona u uglju i pepelu metodama IC i ICP-OES,
2. razumevanje procesa koji se odvijaju između vrste faze i koji utiču na mobilnost jona,
3. korišćenje ultrazvuka za povećanje efikasnosti metoda ekstrakcije jona iz uzoraka uglja i pepela, pre svega u smislu skraćivanja vremena ekstrakcije,
4. uvođenje modifikovane sekvencijalne BCR ekstrakcione procedure za ekstrakciju konstituentnih i zagađivačkih elemenata iz uglja i pepela,
5. primenu mikrotalasa pri sekvencijalnoj ekstrakciji uglja i pepela i ispitivanje efekta energije mikrotalasa na efikasnost sekvencijalne ekstrakcije,
6. ispitivanje uticaja promene temperature mikrotalasnog sekvencijalne ekstrakcije na mobilnost metala,
7. poređenje rezultata unapređene sekvencijalne analize sa rezultatima dobijenim ASTM metodom za određivanje ukupne količine elemenata u uglju i pepelu,
8. poređenje metoda ekstrakcije primenom: rotacionog mikanja, ultrazvuka i mikrotalasa.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Aparati i uslovi merenja

Prilikom ekstrakcije jona iz uzoraka Kostola kog uglja i pepela u destilovanoj vodi i odgovaraju im ekstrakcionim sredstvima korišteni su sledeći uređaji:

1. Mikrotalasni sistem za digestiju, tipa ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion Labstation, od proizvođača Milestone, Italija. Opremljen je sa 10 PTFE sudova, kapaciteta 100 ml, a maksimalan pritisak i temperatura koji se mogu zadati iznose redom 10 MPa i 240 °C.
2. Ultrazvučna kanta, tipa Transsonic T 760 DH, od proizvođača Elma, Nemačka, sa frekvencijom ultrazvuka od 40 kHz i efektivnom snagom od 170 W.
3. Rotaciona mešalica, tipa Overhead Mixer 20/8, od proizvođača Carl Roth, Nemačka, sa brzinom od 1 do 16 obrtaja min<sup>-1</sup>.

Za određivanje sadržaja jona u ekstraktu uglja i pepela korišteni su:

1. Jonski hromatograf (IC), od proizvođača Methrom, Švajcarska, tip 761 Compact IC, sa detektorom konduktometrijskog tipa. Podešavanje parametara je izvedeno kao što sledi: merni orseg provodljivosti 50 µS, protok eluenta 1 ml min<sup>-1</sup> i zapremina uzorka 20 µl. Korišćena separaciona kolona za određivanje sadržaja neorganskih anjona u ekstraktu je tipa Metrosep A Supp1-250, sa vrstom fazom na bazi polistiren-divinilbenzen kopolimera (veličina čestica 7 µm, dimenzije kolone 4,6 x 250 mm). Korišćena zaštitna kolona je tipa Metrosep A Supp 1 Guard. Korišćeni eluent je rastvor 3 mmol/dm<sup>3</sup> natrijum-karbonata. Supresija provodljivosti eluenta je izvođena pomoću uređaja Metrohm Suppressor Module (MSM). Za kalibraciju je korišćen Certified Multianion Standard Sigma-Aldrich (Fluka) koncentracije svih anjona 100 mg/dm<sup>3</sup>, od kojih su napravljeni rastvori za kalibraciju, sledećih koncentracija: 1, 2, 5, 10, 20 i 40 mg/dm<sup>3</sup>. Korišćena separaciona kolona za određivanje sadržaja katjona u ekstraktima je tipa Metrosep C 2-150, na bazi silika gela sa karboksilnim grupama (veličina čestica 7 µm, dimenzije kolone 4,0 x 150 mm). Kao eluent korišćen je rastvor 4 mmol/dm<sup>3</sup> vinske kiseline i 0,75 mmol/dm<sup>3</sup> dipikolinske kiseline. Za kalibraciju je korišćen standardni rastvor katjona Na, K, Ca i Mg, Primary multianion standard solution, Fluka,

Švajcarska, koncentracije 100 ppm, od koga su napravljene rastvori koncentracija 0,5; 2,5; 10 i 20 ppm.

2. Kombinacija induktivno spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES), tipa Thermo Scientific iCAP-6500 DUO ICP, od proizvođača Thermo Fisher Scientific, Velika Britanija. Simultano određivanje sadržaja katjona izvedeno je upotrebom spektrometra, koji pokriva mereni spektar od 166 do 847 nm, opremljen je sa RACID 86 Charge Injector Device (CID) detektorom, pneumatskim cross-flow tipom raspršivača i kvarcnim gorionikom. Instrumentalni uslovi su podešeni kako sledi: ulazna snaga 1150 W, protok pomoćnog gasa  $0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , protok gasa za hlađenje  $12 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  i protok uzorka kroz raspršivač  $0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Za kalibraciju ICP-OES korišćen je rastvor Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure Alfa Aesar, od koga je napravljena standardna serija rastvora elemenata: 10, 100, 1000 i 5000 ppb. Merenja su izvršena na sledećim talasnim dužinama (nm): Al 308,2; As 193,7; Be 234,8; Ca 315,8; Cd 226,5; Co 228,6; Cr 267,7; Fe 240,4; K 769,8; Mg 279,0; Mn 259,3; Na 818,3; Ni 231,6; Sb 217,6; Se 206,3; Pb 220,3.

3. Za merenje provodljivosti, pH vrednosti i redoks potencijala ekstrakata korišćen je 3540 Conductivity/pH –metar, od proizvođača Jenway, Velika Britanija.

Za ekstrakciju i pravljenje svih rastvora korišćena je destilovana voda dobijena pomoću Milli-Q Reagent Grade system (proizvođač – Millipore, Bedford, Velika Britanija). Supstance koje su korišćene za izvođenje analize su visoke analitičke čistoće (p.a. ili suprapure kvaliteta).

## 4.2. Procedura

Uzorkovanje uglja korišćenog za ekstrakciju izvedeno je na području Kostolac kog ugljenog basena. Uzorci elektrofilterskog pepela su proizvod sagorevanja uzorkovanog uglja. Uzorci su usitnjeni, homogenizovani i prosejani. Prilikom pripreme za ekstrakciju uglja i pepela u destilovanoj vodi odmeravani odnos vrsto/te ne faze je 1:10. Ekstrakcije su izvedene primenom tri različite tehnike uz višestruko ponavljanje.

Prva ekstrakciona metoda uključila je upotrebu rotacione muškalice u trajanju od 30, 60, 90, 120 i 180 minuta na temperaturi od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sa brzinom od  $10 \text{ obrtaja min}^{-1}$ .

Druga ekstrakciona metoda uključila je upotrebu ultrazvuka. Primenom ove metode izvedene su dve serije ekstrakcija pod istim uslovima, jedna za dobijanje ekstrakata u kojima je biti određen sadržaj anjona, druga za dobijanje ekstrakata u kojima je biti određen sadržaj katjona. Serije su izvođene postavljanjem smeše na određeno mesto u ultrazvučnoj kadi, na temperaturi vode od 17 °C. Serije su obuhvatale ponavljanja po pet ekstrakcija za svako od ekstrakcionih vremena, redom: 10, 20, 30, 40 i 50 minuta.

Treća ekstrakciona metoda primenjena je uz upotrebu mikrotalasnog sistema za digestiju. Primenom ove metode izvedene su dve serije ekstrakcija pod istim uslovima, jedna za dobijanje ekstrakata u kojima je biti određena koncentracija anjona i druga serija u kojima je biti određena koncentracija katjona. Svaki ciklus je izveden na jednoj od zadatih temperatura ekstrakcije, redom: 50, 100 i 150 °C. Radna temperatura i pritisak za svaki ciklus ekstrakcije postignuti su u roku od 15 minuta, ekstrakcije na zadatoj temperaturi trajale su 15 minuta, nakon čega su ekstrakcione smeše izvađene iz sistema za mikrotalasnu digestiju i ohlađene do sobne temperature.

Nakon ekstrakcija, dobijene ekstrakcione smeše su centrifugirane 20 minuta, brzinom od 2500 obrtaja  $\text{min}^{-1}$  i potom filtrirane kroz membranski filter papir, sa porama dimenzija 0,2  $\mu\text{m}$  (Phenomenex, SAD). Ekstrakti dobijeni za određivanje koncentracije katjona metodom ICP-OES su konzervirani dodatkom koncentrovane azotne kiseline do vrednosti  $\text{pH} = 2$ .

U ekstraktima koji su pripremljeni za određivanje koncentracije anjona, vrednosti koncentracija hlorida, fluorida i sulfata određene su primenom IC metode. U istim ekstraktima je određena koncentracija fluorida jon selektivnom elektrodom.

Ekstraktima tretiranim ultrazvukom dodatno su mereni sledeći parametri: električna provodljivost ( $\sigma$ ) i pH vrednost.

U cilju indentifikacije supstrata metala i radi definisanja tipa veza koje metali ostvaruju u uglju i pepelu, urađen je postupak sekvencijalne ekstrakcije. Uzorci uglja i pepela podvrgnuti su modifikovanoj BCR sekvencijalnoj ekstrakciji uz mikrotalasnu digestiju. Modifikacija, uvođenjem dodatnog koraka, izvedena je korišćenjem trećeg koraka Förstner-ove procedure. Poslednji korak ekstrakcije, koji uključuje upotrebu carske vode premenjen je prema EPA 3050B metodi ekstrakcije. Na osnovu literaturnih podataka, primenjena je ekstrakciona procedura prikazana u tabeli 4.1.



Tabela 4.1. Eksperimentalni uslovi primenjene modifikovane mikrotalasne BCR sekvencijalne ekstrakcione procedure

<b>Faze elemenata</b>	<b>Vreme (min)</b>	<b>Na in tretiranja</b>	<b>Koli ina</b>	<b>Ekstrakciono sredstvo</b>
Izmenjiva	15	Mikrotalasna digestija	40 cm <sup>3</sup>	0,11 mol/dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH
„lako reducibilna“, Mn oksidi, delimi no amorfni hidratizani oksidi Fe i karbonantna faza	15	Mikrotalasna digestija	40 cm <sup>3</sup>	0,1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl, pH = 2, (HNO <sub>3</sub> )
„umereno reducibilna“, amorfni i slabo kristalizovani hidratizani oksidi Fe	15	Mikrotalasna digestija	40 cm <sup>3</sup>	0,2 mol/dm <sup>3</sup> amonijum-oksalat / 0,2mol/dm <sup>3</sup> oksalna kiselina, pH = 3
Organski vezana organsko –sulfidna	60	sobna T, povremeno mu kanje	10 cm <sup>3</sup>	8,8 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2-3; smanjiti zapreminu na manje od 3 cm <sup>3</sup>
	60	85 °C zagrevanje	10 cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	60	85 °C		smanjiti zapreminu na 1 cm <sup>3</sup>
	15	Mikrotalasna digestija	50 cm <sup>3</sup>	1 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OAc, pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )
Rezidualna	15	Mikrotalasna digestija	10 cm <sup>3</sup>	<i>Aqua regia</i> , HNO <sub>3</sub> /HCl, 3 : 1

I faza: 40 cm<sup>3</sup> 0,11 mol/dm<sup>3</sup> rastvora sir etne kiseline dodato je uzorku od po 1 g uglja, odnosno pepela i podvrgnuto dejstvu mikrotalasnog zra enje u sistemu za mikrotalasnu digestiju. Nakon centrifugiranja talog je ispran sa 20 cm<sup>3</sup> destilovane vode i podvrgnut daljem toku ekstrakcije.

II faza: ekstrakcija sa  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  rastvorom hidroksilamina-hlorhidrata,  $\text{pH} = 2$  je podešena azotnom kiselinom. Najlakše reducibilnu fazu odlu ili smo da ekstrahujemo hidroksilamin-hlorhidratom jer se na ovaj način pre svega rastvaraju oksidi mangana.

III faza: ekstrakcija oksalatom, odnosno  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  amonijum-oksalata i  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  oksalnom kiselinom pri vrednosti  $\text{pH} = 3$ . Ovo ekstrakciono sredstvo, pri kojim se selektivno i dosta efikasno ekstrahuju pre svega amorfni i slabo kristalni oksidi gvožđ a, našlo je primenu u mnogim ekstrakcionim postupcima (Förstner et al., 1986; Calmano i Förstner 1983).

IV faza: razaranje vodonik-peroksidom, rastvorom 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  u prisustvu azotne kiseline sa vrednošću u  $\text{pH} = 2$ , zatim desorpcija rastvorom  $1 \text{ mol/dm}^3$  amonijum-acetata iste  $\text{pH}$  vrednosti. Ovaj postupak može se smatrati opšteprihvaćenim za razaranje organske supstance u sekvencijalnoj ekstrakciji, bez obzira na to što istovremeno dolazi i do razaranja sulfidne faze (Tessier et al., 1979; Förstner et al., 1986). Nakon dodatka vodonik-peroksida suspenziju smo ostavili da stoji sat vremena na sobnoj temperaturi, jedino je ovaj korak primenjen bez upotrebe mikrotalasne digestije. Temperaturu od  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  postigli smo upotrebom vodenog kupatila i grejanjem smanjili zapreminu na oko  $3 \text{ cm}^3$ . Tek nakon dodatka rastvora amonijum-acetata primenili smo mikrotalasnu digestiju.

V faza: razaranje carskom vodom da bi rastvorili kristalne okside gvožđ a i silikatni materijal, odnosno metale nerastvorne u prethodnim fazama.

Treba napomenuti da su faze: I, II i IV preuzete iz BCR procedure uz modifikaciju trećeg koraka koji je preuzet od Förstner-a (Förstner et al, 1981; Calmano i Förstner, 1983).

Za primenjenu modifikovanu mikrotalasnu sekvencijalnu analizu i određivanje koncentracije katjona odmereno je na analitičkoj vagi po 1g uzorka uglja i pepela. Svaki ciklus mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije izveden je na zadatim temperaturama ekstrakcije, redom: 50, 100 i  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Radna temperatura i pritisak za svaki ciklus ekstrakcije postignuti su u toku 15 minuta, ekstrakcije na zadatoj temperaturi trajale su 15 minuta, nakon čega su ekstrakcione smeše izvađene iz sistema za mikrotalasnu digestiju i ohlađene do sobne temperature. Dobijene ekstrakcione smeše su centrifugirane 20 minuta pri brzini od  $2500 \text{ obrtaja min}^{-1}$  i potom filtrirane kroz membranski filter, sa porama dimenzija  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ . Posle svake faze zaostali talog, u vidu

suspenzije, se podvrgava narednom ekstrakcionom koraku vode i ra una da dolazi do što manjeg gubitka mase.

Za odre ivanje konstituentnih elemenata i elemenata prisutnih u tragovima, odnosno ukupne koli ine elemenata u uzorcima uglja i pepela, primenjena je ASTM metoda (D 6349-01).

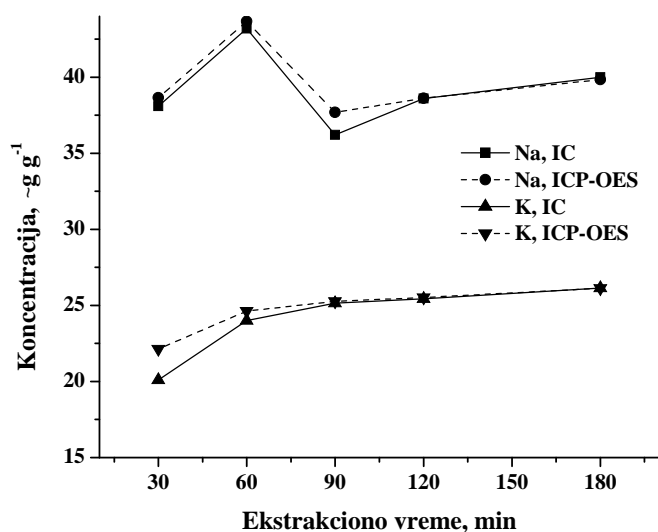
U cilju definisanja asocijacija ispitivanih zaga iva kih metala u dobijenim ekstraktima odre en je sadržaj konstituentnih, odnosno makroelemenata koji reprezentuju glavne supstrate u uzorcima uglja i pepela. Odre ivani su: magnezijum, aluminijum, natrijum, kalijum, kalcijum, mangan i gvož e. Za Al i K se može re i da predstavljaju indikatore sadržaja hidratiranih alumosilikata, Ca, Mg (i delimi no Na) reprezentuju karbonate, dok Fe, Mn i delimi no Al, u zavisnosti od faze, predstavljaju u razli itoj meri kristalisane odgovaraju e hidrokside i okside. U uzorcima uglja i pepela odre uvani su i mikroelementi koji su prisutni u dovoljnim koncentracijama ve u prirodnoj sredini, istovremeno ovi elementi treba da reprezentuju najrasprostranjenije i najmobilnije zaga iva e životne sredine. Odlu eno je da to budu: As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Se i Sb. Koncentracije ovih elemenata u dobijenim frakcijama odre ene su primenom metode ICP-OES.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. ANALIZA UGLJA

#### 5.1.1. Jednostepena ekstrakcija katjona iz uglja

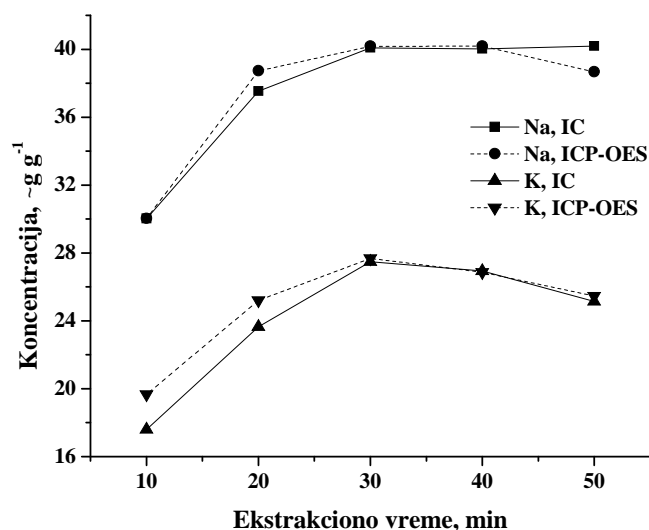
Ekstrakcijom katjona iz uglja u destilovanoj vodi uz pomoć rotacione mu kalice (rotaciona ekstrakcija, RE), ultrazvučne kade (ultrazvučna ekstrakcija, UE) i mikrotalasnog sistema za digestiju na temperaturama od 50, 100 i 150 °C (M50, M100 i M150, respektivno) ispitano je ispiranje najmobilnijih katjona u ekstraktima. Koncentracije sledećih elementa: natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma u svim vodenim ekstraktima su određene paralelno indukovano spregnutom plazmom-optički emisijom spektrometrijom i jonskom hromatografijom. Na slikama 5.1 i 5.2 su predstavljene srednje vrednosti koncentracija ekstrahovanih količina natrijuma i kalijuma koje su dobijene nakon RE i UE, pri različitim ekstrakcionim vremenima, određene tehnikama ICP-OES i IC.



Slika 5.1. Sadržaj ekstrahovanih količina jona Na i K ( $\mu\text{g g}^{-1}$  uglja), pri različitim ekstrakcionim vremenima dobijenih primenom RE

Na slici 5.1. se može uočiti da se količina ekstrahovanog kalijuma povećava sa produžavanjem vremena ekstrakcije. Znatno povećanje koncentracije ekstrahovanog

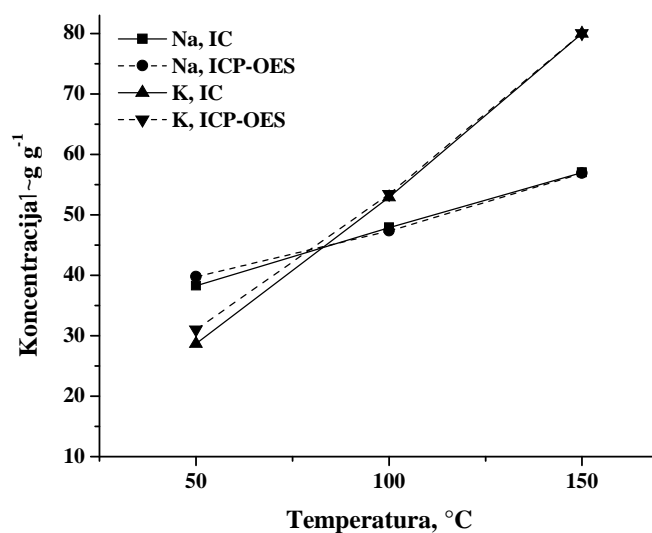
kalijuma se može uo iti nakon produženja rotacionog mu kanja od 30 na 60 minuta. Dalje pove anje vremena mu kanja ne dovodi do zna ajnog pove anja i nakon 90 minuta koncentracija kalijuma u vodi je skoro konstantna. Efikasnost ultrazvu ne ekstrakcije kalijuma (slika 5.2) se poboljšava sa pove anjem izloženosti dejstvu ultrazvuka od 10 do 30 minuta. Produžavanjem vremena ultrazvu ne ekstrakcije koli ina ekstrahovanog kalijuma opada. Ekstrakcijom kalijumovih jona koriš enjem rotacionog mu kanja dobijaju se rezultati u opsegu od 22,13 do 26,12  $\mu\text{g g}^{-1}$ , koji su približni rezultatima dobijenim koriš enjem ultrazvuka (od 19,05 do 27,14  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Dobijena srednja vrednost ekstrahovanih koli ina kalijuma od 24,73  $\mu\text{g g}^{-1}$  je jednaka za primenjene tehnike RE i UE.



Slika 5.2. Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Na i K ( $\mu\text{g g}^{-1}$  uglja), pri razli itim ekstrakcionim vremenima dobijenih primenom UE.

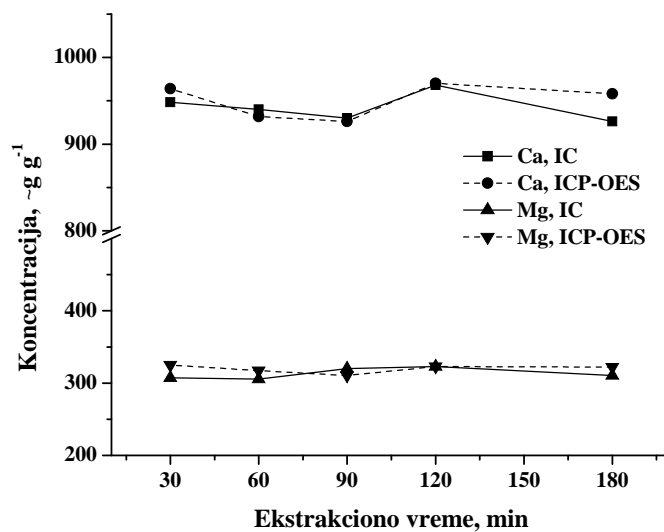
Koli ina ekstrahovanog natrijuma dobijena RE raste primenom mu kanja do 60 minuta. Dalje pove anje vremena ekstrakcije u rotacionoj mu kalici dovodi do smanjenja koli ine natrijuma, nakon ega se umereno pove ava. Koli ina ekstrahovanog natrijuma dobijena primenom UE raste sa produžavanjem ekstrakcije do 30 minuta, nakon ega produžavanje vremena ekstrakcije ne dovodi do promene ekstrahovane koli ine. Dobijena koli ina ekstrahovanog natrijuma nakon 30 minuta upotrebom ultrazvu ne kade je skoro ista kao i koli ina dobijena nakon 180 minuta rotacionog mu kanja.

Na slici 5.3 prikazana je promena koli ine ekstrahovanog K i Na u zavisnosti od temperature mikrotalasne ekstrakcije. Ekstrahovane koli ine kalijumovog jona dobijene mikrotalasnom ekstrakcijom na 100 °C su bile 2,2 puta ve e, a na 150 °C ak 3,2 puta ve e, od koli ina dobijenih metodama RE i UE (slika 5.3). Koli ina ekstrahovanih natrijumovih jona, kao i kalijumovog jona koriš enjem mikrotalasne ekstrakcije pokazuje tendenciju porasta sa pove anjem ekstrakcione temperature. Kalcijum i natrijum u uglju mogu biti nataloženi iz podzemnih voda i naj eš e su u asocijaciji sa feldspatom i glinom, dok su u pepelu rasprostranjeni u obliku silikata (Kim i Hesbach, 2009).

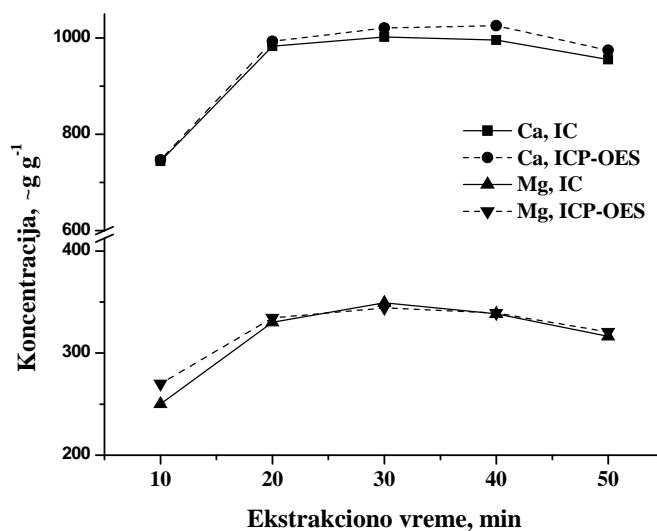


Slika 5.3. Zavisnost ekstrahovane koli ine Na i K iz uglja ( $\mu\text{g g}^{-1}$  uglja) na razli itim temperaturama mikrotalasne digestije.

Uticaj vremena na ekstrakciju kalcijuma i magnezijuma primenom mu kanja i ultrazvuka prikazan je na slikama 5.4. i 5.5.



Slika 5.4. Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Ca i Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$  uglja) pri razli itim ekstrakcionim vremenima dobijenih RE



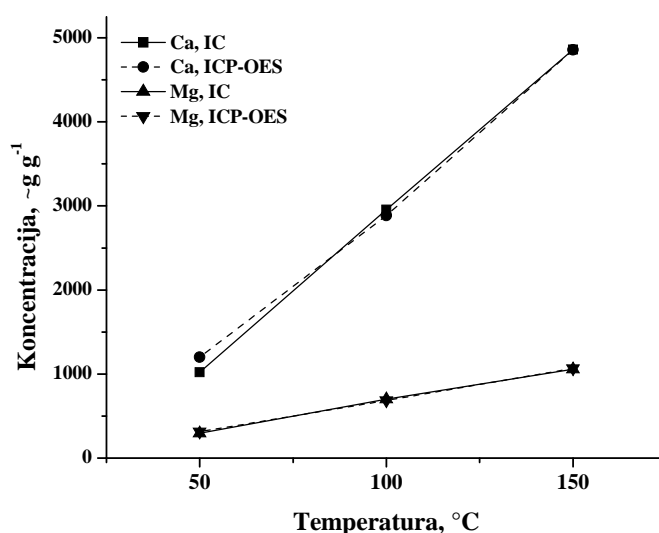
Slika 5.5. Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Ca i Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$  uglja) pri razli itim ekstrakcionim vremenima dobijenih UE.

Na osnovu prikazanih promena datih na slikama 5.4. i 5.5. uo ava se da nije bilo zna ajne razlike ni pri ekstrakciji Ca i ni pri ekstrakciji Mg. Maksimalna koli ina

ekstrahovanih koli ina za Ca i Mg postignuta je nakon 20 minuta kod UE. Ekstrakcijom jona kalcijuma iz uglja uz pomoć rotacione mu kalice ekstrahovana je neznatno manja koli ina od koli ine ekstrahovane ultrazvukom, osim što je nakon 10 minuta ultrazvuka ekstrahovana za četvrtinu manja koli ina.

Ekstrakcijom magnezijumovih jona metodom potpomognutom ultrazvukom dobija se neznatno povećanje koli ine u odnosu na rezultat dobijen metodom izvedenom rotacionim mu kanjem. Nakon deset minuta dejstva ultrazvuka za jednu četvrtinu je manja koli ina ekstrahovanih jona magnezijuma, što se pokazalo i pri ekstrakciji kalcijuma.

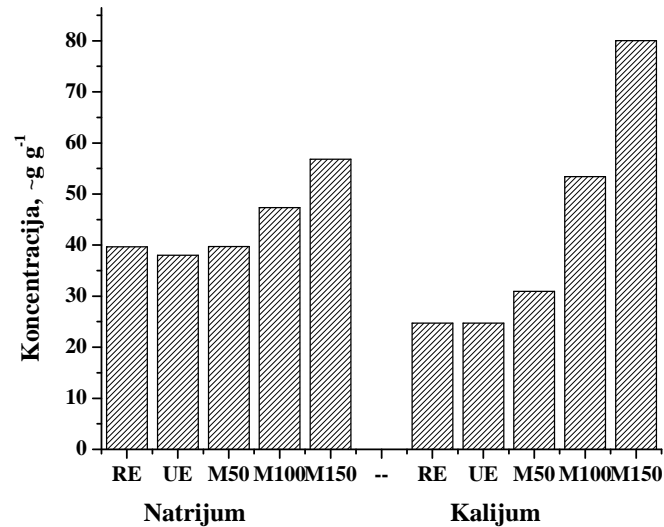
Ekstrakcija Ca i Mg primenom mikrotalasa prikazana je na slici 5.6. Na temperaturi od 150 °C mikrotalase ekstrakcije uglja u vodi ekstrahovana koli ina Ca se povećava 5 puta. To je i ekvivalentno, jer se Ca nalazi u različitim rastvornim neorganskim jedinjenjima uglja. Isti efekat postiže se i ekstrakcijom Mg na 100 i 150 °C pri čemu se ekstrahuju 2,3 puta, odnosno 3,4 puta veće koli ine magnezijumovih jona u odnosu na koli inu ekstrahovanu prethodnim metodama. Sličnost između rezultata pri ekstrahovanju kalcijuma i magnezijuma može se objasniti time što sličnost elemenata po hemijskoj prirodi uslovljava i slično ponašanje elemenata u uglju kao i sličnost pri njihovoj asocijaciji i mobilnosti.



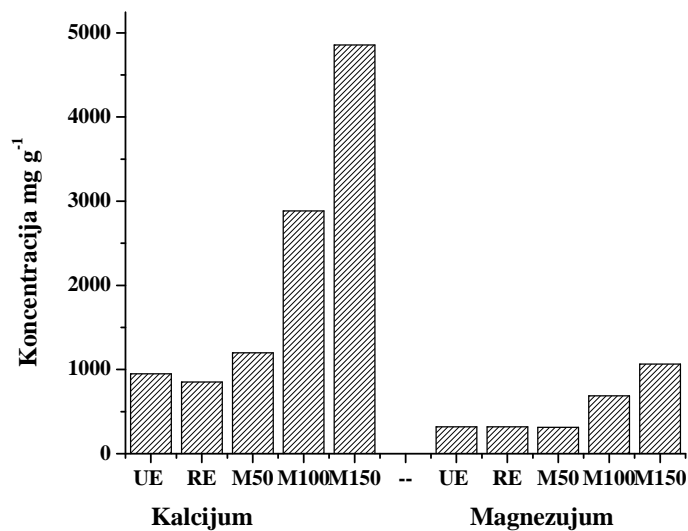
Slika 5.6. Zavisnost ekstrahovane koli ine Na i K iz uglja ( $\mu\text{g g}^{-1}$  uglja) na različitim temperaturama mikrotalase digestije.



Na slici 5.7 i 5.8 grafi ki su prikazani odnosi ekstrahovanih koli ina natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma svakom od tri ispitivane ekstrakcione tehnike.



Slika 5.7. Prikaz odnosa koli ina ispitivanih jona K i Na u uglju ekstrahovanih svakom od tri ekstrakcione tehnike (prose ne koli ine dobijene RE, UE, M50, M100 i M150)



Slika 5.8. Prikaz odnosa koli ina ispitivanih jona Ca i Mg u uglju ekstrahovanih svakom od tri ekstrakcione tehnike (prose ne koli ine dobijene RE, UE, M50, M100 i M150)

Sva paralelna merenja koncentracija Na, K, Ca i Mg koriš enjem ICP-OES i IC pokazuju odgovaraju i nivo slaganja, sa velikom preciznoš u i ta noš u. U velikom

broju merenja, dobro slaganje izme u rezultata dobijenih IC i ICP-OES tehnikom, potvrđuje da se lako prisupa na tehnika merenja IC može efikasno koristiti.

Osim predstavljenih ekstrahovanih elemenata, iz uglja su ekstrahovani i određeni u znatno manjim količinama sledeći elementi: aluminijum, arsen, kadmijum, kobalt, hrom, gvožđe, mangan, nikel i olovo (tabela 5.1), dok su u znatno većim količinama sledeći elementi: žive, selen, antimona i berilijuma bile ispod limita detekcije. Prisustvo berilijuma je teško odrediti zbog njegove male atomske mase. Raspoloživi dokazi pokazuju da je berilijum vezan za organsku supstancu u uglju (Finkelman, 1994). Antimon i selen mogu biti prisutni u piritu, odnosno kao tragovi u sulfidu dispergovani kroz organski matriks ili u organskoj asocijaciji. Selen je u većini ugljeva u asocijaciji sa organskom supstancom. Male, ali ipak značajne količine selena su u asocijaciji sa piritom. Živa je u uglju prisutna u relativno maloj koncentraciji, obično manjoj od 0,5 ppm, i zbog velike isparljivosti ne može biti određena (Yudovich i Ketris, 2005). Većina žive u uglju je u asocijaciji sa piritom.

Tabela 5.1. Rezultati određivanja koncentracije jona Al, As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni i Pb metodom ICP-OES u ekstraktu uglja dobijenom svakom od tri tehnike ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Tehnika	Al	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb
RE									
30 min	0,32	0,19	-*	0,002	0,005	1,71	2,03	0,02	0,04
60 min	0,20	0,21	-	-	0,008	0,87	1,99	0,03	0,09
90 min	0,14	0,21	-	0,004	0,005	1,11	2,06	0,04	0,07
120 min	0,33	0,20	-	-	0,007	1,68	2,19	0,02	0,04
180 min	0,13	0,20	-	-	0,007	0,75	2,14	0,11	0,05
UE									
10 min	0,14	0,18	-	0,001	0,002	0,91	1,52	0,05	0,07
20 min	0,08	0,20	-	0,003	0,013	0,40	2,13	0,06	0,08
30 min	0,15	0,20	-	0,004	0,012	0,46	2,26	0,04	0,05
40 min	0,20	0,21	-	0,003	0,012	0,45	2,26	0,04	0,08
50 min	0,08	0,23	-	0,003	0,010	0,41	2,06	0,03	0,05
Mikrotalasna digestija									
M50	3,36	0,46	0,01	-	0,03	6,80	4,30	0,10	0,10
M100	14,38	0,89	0,03	0,16	0,08	33,2	21,77	0,35	0,18
M150	39,40	2,20	0,04	0,52	0,08	528	61,00	1,41	0,28

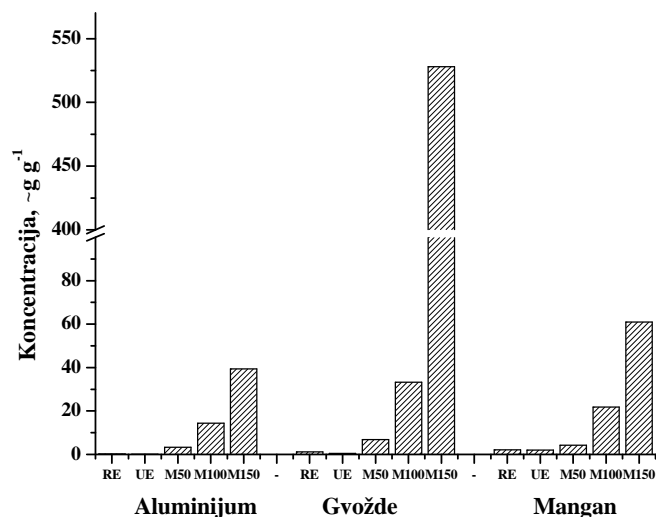
\* rezultati određivanja su ispod ili blizu limita detekcije

Koli ina ekstrahovanog kadmijuma je bila ispod limita detekcije ( $0,06 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) nakon primenjene RE i UE. Dejstvom mikrotalasa i pove anje temperature mikrotalasnog digestije dobijena je koli ina kadmijuma od  $0,01$  do  $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ . Koli ine ekstrahovanog kobalta tehnikom RE, UE i M50 su bile prili no male, blizu ili ak ispod limita detekcije. Pove anje temperature mikrotalasa dovodi do pove anja koli ine ekstrahovanog kobalta.

Mikrotalaska ekstrakcija na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  rezultuje u najve em pove anju ekstrahovanih koli ina aluminijuma, mangana i naro ito gvož a u odnosu na RE i UE. Pove anje temperature mikrotalaska ekstrakcije gvož a od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  dovodi do ekstrahovanja 5 puta ve e koli ine, a pove anjem temperature na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ekstrahovana koli ina gvož a je bila 16 puta ve a od koli ine ekstrahovane na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati prikazani u tabeli 5.1 pokazuju da je RE bila efikasnija za ekstrakciju Al i Fe od UE. Kod aluminijuma je ekstrakcija jona dobijenih rotacionim mu kanjem dala ve u koli inu ekstrahovanih jona od 1,7 puta u odnosu na koli inu dobijenu ekstrakcijom u ultrazvu noj kadi. Mikrotalaskom ekstrakcijom sa pove anjem temperature ekstrahovane su znatno ve e koli ine aluminijuma. Na temperaturi od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ekstrahovana koli ina od  $3,36 \mu\text{g g}^{-1}$  uglja je bila ak 15 puta ve a od koli ine aluminijuma ekstrahovane u ultrazvu noj kadi. Koli ina ekstrahovanog aluminijuma na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  je ak 64, a koli ina na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  od  $39,40 \mu\text{g g}^{-1}$  uglja je 175 puta ve a od koli ine ekstrahovane primenom RE.

Koli ine ekstrahovanog mangana pomo u UE i RE su pokazale jednaku efikasnost ovih ekstrakcionih tehnika. Koli ina ekstrahovanog mangana na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  je dva puta ve a, na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  je deset, a na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ak 30 puta ve a u odnosu na koli inu dobijenu RE i UE. Razlog tome je interakcija mikrotalaska energije sa uzorkom, što uzrokuje migraciju jona i rotaciju dipola i rezultuje brzo zagrevanje suspenzije, što kao posledicu ima ubrzavanje hemijskih reakcija, odnosno razaranje uzorka i osloba anje elemenata. Upotreba mikrotalaska energije za pripremanje i ekstrakciju metala iz uglja je u porastu poslednjih godina, naro ito zbog mehanizma zagrevanja, koji rezultuje u skra ivanju vremena digestije i koriš enju manje koli ine ekstrakcionog reagensa (Bukhari et al., 2015).

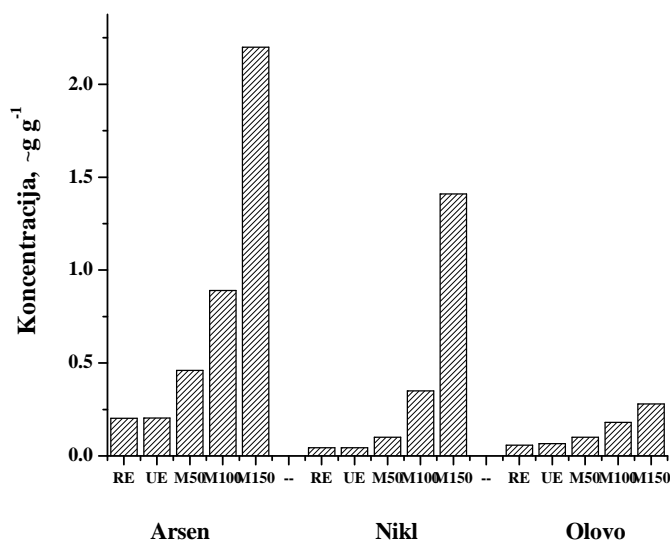
Na slici 5.9 i 5.10 grafi ki su prikazani odnosi ekstrahovanih koli ina navedenih elemenata svakom od tri ispitivane ekstrakcione tehnike. Za razmatranje koli ina uzete su prose ne koli ine svih ekstrakcionih vremena



Slika 5.9. Prikaz odnosa koli ina ispitivanih jona u uglju ekstrahovanih svakom od tri ekstrakcione tehnike.

Ekstrakcija arsena, nikla i olova u ultrazvu noj kadi i rotacionim mu kanjem je pokazala jednaku efikasnost (slika 5.10). Ekstrahovana koli ina je postignuta kod ovih metala nakon 20 minuta dejstva ultrazvuka, odnosno 90 minuta nakon rotacionog mu kanja. Sa pove anjem temperature mikrotalasne ekstrakcije ekstrahovana koli ina arsena, nikla i olova se pove ava (slika 5.10).

Razmatraju i UE, ekstrahovana koli ina katjona varira sa trajanjem ekstrakcije, što može biti objašnjeno efektom energije ultrazvuka na suspenziju uglja, kao i uticajima procesa adsorpcije i desorpcije. Istraživanja su pokazala da elementi u tragovima vezani za karboksilne grupe organskih molekula i/ili humiski kiselina i da se menjaju sa njima protoni (Pickering, 1986). U slu aju jona kalijuma i arsena ekstrahovane koli ine su bile skoro konstantne za sva ekstrakciona vremena, osim nakon deset minuta dejstva ultrazvuka kada je ekstrahovana koli ina bila znatno manja. Ekstrakcija metodom UE za jone natrijuma i magnezijuma je bila uspešna nakon 30 minuta.



Slika 5.10. Prikaz odnosa koli ina ispitivanih jona u uglju ekstrahovanih svakom od tri ekstrakcione tehnike, odnosno metode ekstrakcije

Pore enjem RE i UE, u slu aju kobalta i hroma UE metoda je bila efikasnija. Tako e, zna ajno ve e ekstrahovane koli ine dobijene su u slu aju jona Al, As, Fe, Mn i Ni koriš enjem mikrotalasne ekstrakcije na temperaturi od 150 °C. Koriš enje rotacionog mu kanja pokazalo se efikasnije od dejstva ultrazvu ne kade pri ekstrakciji Fe i Al. Pri pore enju mikrotalasne ekstrakcije na 50 °C znatno manja efikasnost je bila pri ekstrahovanju jona magnezijuma. Razmatranjem mikrotalasne tehnike, kao što je o ekivano utvr ena je pozitivna korelacija izme u koli ine jona i ekstrakcione temperature. Mikrotalasna ekstrakcija je bila brža i efikasnija metoda u odnosu na RE i UE.

### Validacija ekstrakcione metode

Validacija metode je proces koji se koristi da potvrdi da je primenjeni analiti ki postupak za odre eno ispitivanje podesan za planiranu upotrebu. Rezultati validacije metode se koriste za ocenjivanje kvaliteta, pouzdanosti i doslednosti analiti kih rezultata. Za sve ispitivane elemente ura ena je kalibraciona kriva koriš enjem vodenih rastvora. Za kalibraciju je koriš en setifikovani referentni rastvor (CRM), odnosno Multielementni standarni rastvor 4 (Specpure, Alfa Aesar) i njegovi razblaženi rastvori.

Parametri dobijeni iz kalibracione krive: nagib, odse ak i korelacioni koeficijent (r), kao i limit detekcije (LOD) i i limit kvantifikacije (LOQ) su prikazani u tabeli 5.2.

Limit detekcije (LOD) je najniža koncentracija analita u uzorku koja može biti detektovana, ali ne uvek i kvantifikovana. Limit kvantifikacije (LOQ) je minimalna koli ina analitita koja omogu ava kvantitativna merenja tragova u matriksu sa prihvatljivom preciznoš u i ta noš u.

Tabela 5.2. Kalibracioni podaci, LOD i LOQ za ICP-OES meranja ispitivanih elemenata

Element	Odse ak, cps	Nagib, cps dm <sup>3</sup> µg <sup>-1</sup>	r	LOD, µg/dm <sup>3</sup>	LOQ, µg/dm <sup>3</sup>
Al	298,6	5,01	0,9970	2,51	8,36
As	-0,87	1,11	0,9999	1,24	4,14
Be	7,32	3,11	0,9997	0,37	1,22
Ca	150,53	20,05	0,9993	0,72	2,4
Cd	15,39	37,84	0,9999	0,06	0,22
Co	2,31	15,88	0,9999	0,13	0,45
Cr	10,07	28,07	0,9999	0,33	1,09
Fe	20,58	10,15	0,9988	0,67	2,24
K	736,3	68,09	0,9993	0,50	1,66
Mg	34,72	4,52	0,9998	2,22	7,39
Mn	87,89	139,47	0,9997	0,06	0,20
Na	-144,85	4,82	0,9999	7,62	25,39
Ni	10,64	12,22	0,9998	0,20	0,65
Pb	-1,04	2,73	0,9892	0,81	2,71
Hg	0,08	0,09	0,9926	0,25	0,84
Sb	4,57	1,55	0,9953	0,68	2,24
Se	0,02	0,03	0,9962	0,20	0,68

Linearnost analiti ke metode je njena sposobnost da rezultati testiranja budu direktno proporcionalni koncentraciji analita u uzorcima unutar zadatog opsega. Korelacioni koeficijent mora biti blizu 1 što se i uo ava iz tabele 5.2. U tabeli 5.2. prikazane su vrednosti za limit detekcije, odnosno najniži nivo koncentracije analita koji može biti

određene korišćenje metode pod zahtevanim eksperimentalnim uslovima. Tako e su prikazane i vrednosti za limit kvantifikacije ispitivanih elemenata, odnosno najniže koncentracije analita u uzorku koje mogu biti određene sa prihvatljivom tačnošću.

Detekcioni limit se izražava prema jednačini:

$$LOD = 3,3 \cdot S \quad (5.1)$$

- standardna devijacija rezultata, S - nagib kalibracione krive. Nagib S je dobijen iz kalibracione krive.

Limit kvantifikacije se izražava prema jednačini:

$$LOQ = 10 \cdot S \quad (5.2)$$

Načelno je da je linearni opseg najmanje tri puta veći u odnosu na limit kvantifikacije. Tačnost analitičke metode je stepen slaganja rezultata dobijenih ispitivanom metodom i prave vrednosti. Koncentracioni nivoi na kojima je ispitana procena bili su u opsegu od interesa, odnosno blizu limita kvantifikacije, na sredini opsega i viših koncentracija kalibracione krive.

Preciznost metode je stepen slaganja individualnih rezultata serije merenja. Za proveru tačnosti metoda ekstrakcije (rotacione, ultrazvučne i mikrotalasno podpomognute) za ICP-OES merenja korišćena je metoda standardnog dodatka. Različite koncentracije pomenutog CRM su dodate u realne uzorke uglja u vodenom rastvoru. Dobijeni ekstrakti su analizirani u triplikatu. Standardne devijacije i recovery (R) su izražavane za svaki element i prikazane u tabelama 5.3.-5.5. Tačnost ekstrakcione metode je ispitivana pod optimalnim analitičkim uslovima. Realni uzorci koji su korišćeni su: uzorak dobijen rotacionim mućkanjem posle 120 minuta (RE, tabela 5.3), uzorak dobijan ultrazvučnom ekstrakcijom posle 30 minuta (UE, tabela 5.4) i mikrotalasnom digestijom na temperaturi od 150°C (tabela 5.5). Iz datih tabela može se videti da ekstrakcione metode daju dobar recovery za sve elemente i to u opsegu od 90 do 105 %, što zadovoljava zahteve AOAC za date koncentracije analita (tabela 5.6).

Tabela 5.3. Koncentracije elemenata ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) u spajkovanom uzorku uglja ekstrahovanom rotacionim mu kanjem posle 120 min dobijenih na ICP-OES

Element	Spike 1 (RE)			Spike 2 (RE)			Spike 3 (RE)		
	O e-kivano	Dobijeno	R, %	O e-kivano	Dobijeno	R, %	O e-kivano	Dobijeno	R, %
Al	1,33	1,26±0,07	95	2,33	2,38±0,12	102	3,33	3,10±0,18	93
Ca	1260	1222±60	97	1560	1498±80	96	1860	1916±90	103
Fe	2,68	2,76±0,12	103	3,68	3,82±0,15	104	4,68	4,31±0,21	92
K	35,2	32,7±7,1	93	45,2	47,4±8,1	105	55,2	53,5±9,2	97
Mg	425	416±18	98	525	488±30	93	625	588±35	94
Mn	3,19	3,29±0,20	103	4,19	4,06±0,20	97	5,19	4,93±0,23	95
Na	48,7	47,8±6	96	58,7	60±8	102	67,8	71±14	105
As	1,20	1,22±0,08	102	2,20	2,16±0,11	98	3,20	3,33±0,18	104
Cd	1,00	1,04±0,09	104	2,00	1,91±0,09	96	3,00	2,80±0,15	93
Co	1,01	0,93±0,06	92	2,01	1,90±0,10	94	3,01	2,90±0,16	96
Cr	1,00	0,93±0,05	93	2,00	1,90±0,14	95	3,00	3,05±0,18	102
Ni	1,02	0,98±0,06	96	2,02	2,10±0,10	104	3,02	2,95±0,16	98
Pb	1,04	1,01±0,06	97	2,04	2,08±0,12	102	3,04	2,90±0,17	95

Tabela 5.4. Koncentracije elemenata ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) u spajkovanom uzorku uglja ekstrahovanom u ultrazvu noj kadi u trajanju od 30 min dobijenih na ICP-OES

Element	Spike 1 (UE)			Spike 2 (UE)			Spike 3 (UE)		
	O e-kivano	Dobijeno	R, %	O e-kivano	Dobijeno	R, %	O e-kivano	Dobijeno	R, %
Al	1,15	1,20±0,07	104	2,15	2,10±0,10	98	3,15	3,11±0,15	99
Ca	1340	1300±65	97	1640	1580±70	96	1940	1860±85	96
Fe	1,46	1,40±0,07	96	2,46	2,51±0,08	102	3,46	3,38±0,10	98
K	37,5	36±6	96	47,5	43±8	90	57,5	56±9	97
Mg	450	439±16	98	550	541±20	98	650	638±26	98
Mn	3,26	3,30±0,14	101	4,26	4,18±0,16	98	5,26	5,19±0,20	99
Na	50,0	47±7	94	60,0	63±9	105	70,0	67±14	96
As	1,20	1,16±0,09	97	2,20	2,16±0,12	98	3,20	3,22±0,15	101
Cd	1,00	1,06±0,10	106	2,00	1,90±0,12	95	3,00	2,91±0,15	97
Co	1,00	0,90±0,06	90	2,00	1,91±0,09	96	3,00	2,89±0,12	96
Cr	1,01	1,03±0,09	102	2,01	1,96±0,18	97	3,01	2,91±0,25	97
Ni	1,04	1,01±0,07	97	2,04	2,02±0,11	99	3,04	3,06±0,20	101
Pb	1,05	1,08±0,08	103	2,05	2,01±0,10	98	3,05	3,02±0,21	99



Tabela 5.5. Koncentracije elemenata ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) u spajkovanom uzorku uglja ekstrahovanom dejstvom mikrotalasa na  $150^{\circ}\text{C}$  posle 120 min dobijenih na ICP-OES

Element	Spike 1(mikrotalasi)			Spike 2 (mikrotalasi)			Spike 3 (mikrotalasi)		
	O e-kivano	Dobijeno	R, %	O e-kivano	Dobijeno	R, %	O e-kivano	Dobijeno	R, %
Al	59,4	55±4	93	79,4	74±6	93	99,4	96±7	97
Ca	5100	4790±360	94	5400	5120±380	95	5700	5280±410	93
Fe	728	670±32	92	928	881±48	95	1128	1173±65	104
K	100	94±15	94	120	126±20	105	140	147±25	105
Mg	1280	1331±66	104	1580	1648±81	104	1880	1767±96	94
Mn	81,0	77,8±6	96	101	97±7	96	121	123±9	102
Na	76,0	80±11	105	96,0	91±15	95	116	106±21	91
As	3,20	2,94±0,12	92	4,20	4,36±0,15	104	5,20	5,30±0,17	102
Cd	1,04	1,10±0,07	106	2,04	2,10±0,09	103	3,04	2,92±0,10	96
Co	1,52	1,46±0,11	96	2,52	2,43±0,13	96	3,52	3,45±0,15	98
Cr	1,08	1,01±0,15	94	2,08	2,12±0,20	102	3,08	2,90±0,24	94
Ni	2,41	2,50±0,10	104	3,41	3,36±0,15	99	4,41	4,38±0,19	99
Pb	1,28	1,17±0,09	91	2,28	2,24±0,12	98	3,28	3,41±0,16	104

Kriterijumi prihvatljivosti za preciznost, odnosno prihvatljivi recovery zavise od tipa analize, koncentracije i svrhe analize. Na osnovu metode standardnog dodatka, u tabeli 5.6 prikazan je opseg dobijenih recovery za odgovarajuće metode ekstrakcije i upoređeni sa kriterijumima prihvatljivosti (AOAC, 2012). Rezultati pokazuju da se sa povećanjem koncentracije elemenata smanjuje opseg recovery, odnosno povećava preciznost određivanja, kao što i zahteva AOAC kriterijum.

Tabela 5.6. Opseg dobijenih recovery za metodu standardnog dodatka nakon RE, UE i M150 sa kriterijumom prihvatljivosti za preciznost

Koncentracija	Recovery limiti (AOAC), %	Recovery RE, %	Recovery UE, %	Recovery M150, %
0,01 %	85-110	93-103	96-98	93-104
10 $\mu\text{g g}^{-1}$	80-115	92-103	94-97	91-105
1 $\mu\text{g g}^{-1}$	75-120	92-104	90-106	91-106

### 5.1.2. Modifikovana mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija uglja

Metali mogu biti vezani za razne komponente uglja različitim vezama i to: staloženi u obliku svojih hidroksida, karbonata, sulfida (teški metali); sorbovani na mineralima gline, posebno u me uslojevima kristalne rešetke; sorbovani na organskim supstancama; koprecipitovani sa hidratiziranim oksidima gvožđa i mangana, kao i adsorbovani na njima, kao i koprecipitovani sa kalcijum-karbonatom (Pickering, 1986; Isabel, 2012). Zbog toga što su metali u uglju vezani različitim silama za supstrate koji imaju različite fizičke i hemijske osobine, potrebno je metale izolovati metodom sekvencijalne ekstrakcije analize. Sukcesivnom uporebom ekstrakcionih sredstava rastuće reaktivnosti omogućava se postepeno oslobađanje svih vrsta za uglj vezanih metala, npr. metal koji je adsorbovan na Fe-oksidu, koprecipitovan sa amorfnim Fe-oksidom, sa delimično kristalnim Fe-oksidom ili koprecipitovan sa kristalnim Fe-oksidom. Na taj način se ne utvrđuje samo priroda asocijacija, već se mogu simulirati različiti uslovi u životnoj sredini, koji mogu dovesti do povećanja mobilnosti i dostupnosti, a time oslobađanja određene količine teških metala.

Dakle, upotrebom selektivnih ekstrakcionih sredstava iz uglja se sukcesivno izoluju metalni joni, vezani na određeni način što se definiše kao faza. Da bi sproveli BCR ili Tessier-ovu ekstrakcionu proceduru potrebno je 4 do 5 dana, a to uključuje i cenu analize (Reid et al., 2011). Mikrotalasna tehnologija daje mogućnost smanjenja ekstrakcionog vremena i pruža primamljivu alternativu ovim procedurama (Wang et al., 2006). Tokom mikrotalasnog grejanja rastvor sadrži jone, rasipanje je u potpunosti kontrolisano rotacijom dipola i kasnije, temperatura raste, kroz toplotnu provodljivost jona, što zavisi od načina na koji mikrotalasi dospevaju na uzorak (Rouessac i Rouessac, 2007).

U cilju ubrzavanja ekstrakcije, smanjenja vremena i postizanja što bolje efikasnosti u svakoj fazi modifikovane BCR sekvencijalne ekstrakcije korišćeno je dejstvo mikrotalasa pri različitim temperaturama. Rezultati prikazani u tabelama 5.7 i 5.8 predstavljaju sadržaj elemenata u izmenljivoj, lako reducibilnoj, umereno reducibilnoj, organski vezanoj i rezidualnoj frakciji, odnosno I, II, III, IV i V fazi, respektivno.

U tabeli 5.7 u poslednjoj koloni prikazana je ukupna količina dobijenih metala sekvencijalnom ekstrakcijom dobijena sabiranjem količina iz pojedinih faza.

Tabela 5.7 Koncentracije elemenata ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dobijene mikrotalasnom sekvencijalnom ekstrakcijom iz uglja na 50, 100 i 150 °C.

Jon	t, °C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V	ukupno
Al	50	26,74±0,50	127,0±7,5	521,7±32	1462±60	124,8±5,1	2260
	100	22,99±1,08	178,9±2,40	1056±41	1253±39	2213±67	4724
	150	554,3±40,2	816,7±42	4581±110	1086±54	7138±80	14180
As	50	1,12±0,05	2,09±0,12	4,81±0,20	7,49±0,30	0,25±0,04	15,76
	100	1,09±0,03	4,15±0,21	3,66±0,70	5,87±0,30	-*	14,77
	150	2,84±0,13	5,49±0,22	1,33±0,27	1,23±0,02	0,42±0,02	11,31
Be	50	0,33±0,01	0,15±0,02	0,17±0,01	0,20±0,02	-	0,85
	100	0,01±0,01	0,28±0,02	0,12±0,01	0,13±0,01	0,01±0,01	0,55
	150	0,20±0,01	0,26±0,01	0,09±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01	0,64
Ca	50	6207±280	5507±250	26,30±0,20	1238±20	78,34±8,20	13060
	100	8311±280	4531±220	27,43±0,30	596,6±30	29,95±0,70	13500
	150	8920±50	4289±100	36,41±2,30	395,9±20	55,93±2,90	13700
Cd	50	0,57±0,02	0,28±0,01	0,23±0,01	0,43±0,02	-	1,51
	100	0,02±0,00	0,38±0,01	0,15±0,01	0,33±0,01	0,03±0,01	0,91
	150	0,10±0,01	0,40±0,02	0,15±0,01	0,24±0,01	0,30±0,01	1,16
Co	50	0,39±0,03	1,74±0,04	0,64±0,04	1,35±0,05	0,12±0,01	5,59
	100	0,89±0,04	1,89±0,04	0,59±0,02	1,06±0,02	0,21±0,01	4,61
	150	1,14±0,05	1,74±0,04	0,42±0,07	0,95±0,06	0,53±0,02	4,78
Cr	50	0,04±0,01	0,08±0,01	3,10±0,39	15,48±1,00	0,21±0,01	18,91
	100	0,07±0,01	0,13±0,01	4,83±0,20	11,57±0,46	1,57±0,16	18,17
	150	0,11±0,01	0,28±0,01	10,46±0,27	5,55±0,23	5,55±0,25	21,95
Fe	50	51,55±5,00	2005±58	3535±25	5487±147	86,05±4,84	11160
	100	237,5±8,20	4494±50	2049±55	4763±45	622,0±24	12170
	150	1997±33	4379±50	2166±30	2599±27	2692±30	13830
K	50	50,66±1,18	31,80±0,75	11,95±0,40	38,73±0,74	6,62±0,22	139,8
	100	69,56±0,79	26,31±0,28	11,57±0,25	64,70±1,05	49,30±0,60	191,20
	150	86,72±1,54	39,31±0,90	63,78±1,14	27,45±0,52	240,5±21,2	457,8

Tabela 5.7 Nastavak

Jon	t, °C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V	ukupno
Mg	50	1236±40	589,3±10,2	72,01±2,14	192,9±2,90	14,94±0,50	2105
	100	1651±60	407,6±9,6	72,53±3,54	132,1±5,23	85,05±2,67	2348
	150	1754±62	439,3±8,5	178,3±1,26	71,09±2,46	271,3±17,2	2714
Mn	50	68,54±0,75	104,3±1,95	51,89±0,81	22,78±0,38	0,52±0,04	218,0
	100	111,3±1,57	132,7±1,99	15,34±0,60	10,19±0,36	1,69±0,09	271,2
	150	156,7±3,39	93,01±2,54	12,44±0,59	6,02±1,05	5,94±0,32	274,1
Na	50	48,21±2,00	9,70±0,66	17,91±0,91	77,65±2,03	9,13±0,59	162,6
	100	51,80±1,18	10,17±0,24	12,06±0,09	65,31±1,82	13,57±0,99	152,9
	150	58,74±1,94	12,28±0,49	17,12±0,58	70,65±1,58	24,57±1,10	183,4
Ni	50	0,66±0,05	4,09±0,09	5,60±0,20	4,91±0,18	0,16±0,01	15,45
	100	1,40±0,09	6,20±0,20	4,49±0,11	3,99±0,13	0,53±0,02	16,61
	150	2,45±0,15	7,25±0,19	3,33±0,10	5,65±0,19	1,44±0,04	20,12
Pb	50	0,13±0,01	1,20±0,03	4,70±0,20	12,63±0,34	0,81±0,02	19,47
	100	0,11±0,01	1,06±0,02	4,77±0,33	9,61±0,35	1,46±0,12	14,31
	150	0,57±0,02	3,20±0,08	7,61±0,76	8,39±0,37	2,80±0,25	22,57

\*rezultati ispitivanja su blizu ili ispod limita detekcije

Sa pove anjem temperature sekvencijalne mikrotalasne ekstrakcije o ekivano je došlo i do pove anja koli ine ekstrahovanih metala, a kao posledica i pove anja ukupne koli ine ekstrahovanih metala. Najzna ajnije pove anje koli ine u odnosu na koli inu dobijenu jednostepenom digestijom sa vodom je za Al, Fe i K. Ovi rezultati se mogu objasniti injenicom da dejstvom ekstrakcionih reagenasa i pove anjem temperature dolazi do razaranja minerala kao što su: kaolinit, ilit, monmorionit i pirit.

Rezultati prikazani u tabeli 5.8 predstavljaju procentnu zastupljenost ukupnog sadržaja elemenata u izmenljivoj, lako reducibilnoj, umereno reducibilnoj, organski vezanoj i rezidualnoj frakciji, odnosno I, II, III, IV i V fazi, respektivno.

Tabela 5.8 U eš e frakcije elemenata u ukupnom sadržaju (u %), za sekvencijalnu mikrotalasnu ekstrakciju na 50, 100 i 150 °C. Prose na procentualna raspodela elemenata po fazama.

Element	t, °C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V
Al	50	1,18	5,60	23,06	64,61	5,52
	100	0,49	3,79	22,37	26,54	46,81
	150	3,21	7,58	31,91	7,56	49,73
As	50	7,11	13,26	30,52	47,52	1,59
	100	7,32	28,12	24,80	39,77	- *
	150	25,11	48,54	11,76	10,87	3,71
Be	50	0,57	28,68	32,50	38,24	-
	100	1,81	50,91	21,82	23,64	1,81
	150	29,85	38,80	13,43	7,46	10,45
Ca	50	47,54	42,18	0,20	9,48	0,60
	100	61,58	33,57	0,02	4,42	0,22
	150	65,02	31,26	0,26	2,88	0,56
Cd	50	6,00	28,00	23,00	43,00	-
	100	2,25	40,45	16,85	37,08	3,37
	150	8,40	33,61	12,60	20,17	25,21
Co	50	9,20	41,04	15,09	31,84	2,83
	100	19,72	43,16	8,12	24,59	4,41
	150	23,85	36,40	8,79	19,87	11,09
Cr	50	0,21	0,42	16,39	81,86	1,11
	100	0,38	0,72	26,60	63,71	8,59
	150	0,50	1,28	47,65	25,28	25,28
Fe	50	0,46	17,96	31,66	49,14	0,77
	100	1,95	36,84	16,80	39,05	0,05
	150	12,40	32,41	16,03	19,23	19,92
K	50	36,24	22,75	8,55	27,70	4,74
	100	36,39	13,76	6,05	18,15	25,65
	150	18,94	8,59	13,93	6,00	52,54
Mg	50	58,86	27,99	3,42	9,16	0,71
	100	70,40	17,25	3,09	5,63	3,63
	150	64,62	16,18	6,57	2,62	10,00

Tabela 5.8 Nastavak

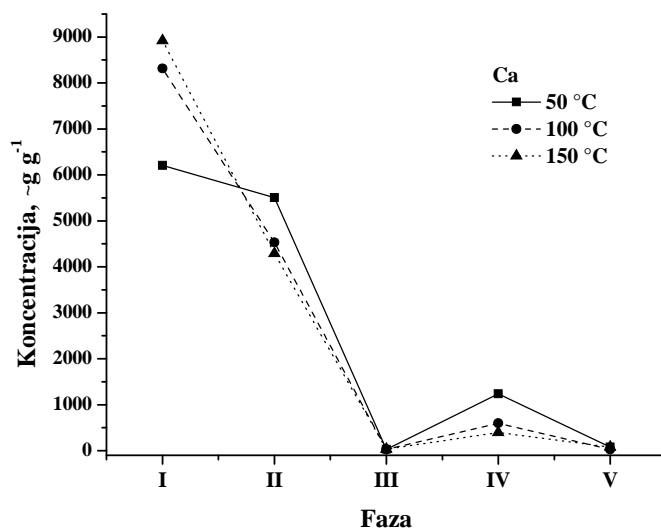
Element	t, °C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V
Mn	50	17,68	47,84	23,80	10,45	0,24
	100	41,04	48,93	5,66	3,75	0,62
	150	57,18	33,92	4,54	2,20	2,17
Na	50	29,63	5,97	11,02	47,77	5,62
	100	33,88	6,65	7,89	42,71	8,87
	150	32,04	6,70	9,34	38,53	13,40
Ni	50	4,28	26,52	36,32	31,84	1,04
	100	8,43	37,33	27,03	24,02	3,19
	150	12,18	36,03	16,55	28,08	7,16
Pb	50	0,67	6,16	24,14	64,87	4,16
	100	0,77	7,41	33,33	48,29	10,20
	150	2,52	14,18	33,72	37,17	12,40

\*rezultati ispitivanja su blizu ili ispod limita detekcije

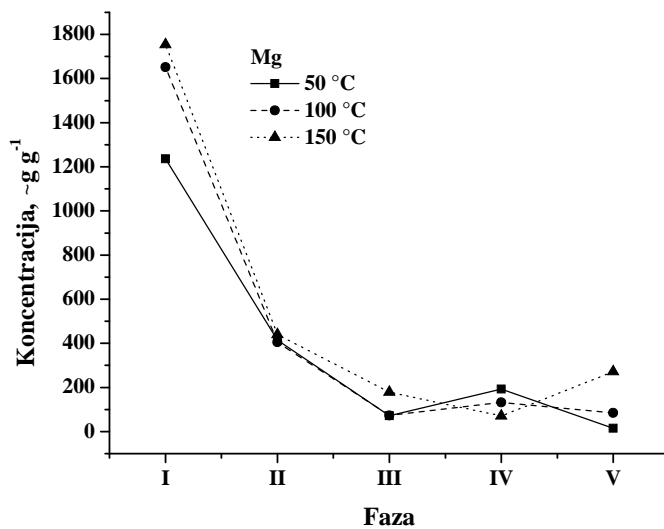
Prva, izmenjiva faza obuhvata metale koji su jonoizmenjiva i adsorptivno vezani za sastojke uglja (hidratisane okside Fe i Mn, minerale glina, huminske supstance i dr.). U ovoj fazi otkriveno je i dobijena najmanja količina svih metala, osim Ca i Mg koji su zbog rastvaranja karbonata slobodnom kiselinom u najvećem procentu ekstrahovani u ovoj fazi (slika 5.11 i 5.12).

Kalcijum je pri svim temperaturama najviše ekstrahovan u prvoj, pa u drugoj fazi sekvencijalne ekstrakcije, što se može objasniti razaranjem karbonata, svega kalcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ) i siderita ( $\text{FeCO}_3$ ). Povećanjem temperature sekvencijalne mikrotalasne ekstrakcije najmanji porast ukupne količine ekstrahovanih metala pokazuje Ca. Znatna količina kalcijuma je ekstrahovana i u drugoj fazi sa hidroksiamin-hlorhidratom u azotnoj kiselini. Kalcijuma nije bilo u trećoj fazi, zbog taloženja sa oksalatom, ali ni u petoj fazi. Kalcijum i natrijum u uglju mogu biti nataloženi iz podzemnih voda ili infiltracijom hidrotermalnih tečnosti, najčešće su u asocijaciji sa feldspatom i glinom (Kim, 2006). Takođe, i magnezijumu se može pripisati karbonatno poreklo, pre svega iz dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , a činjenica da je

najve a koli ina magnezijuma ekstrahovana u prvoj fazi rastvorom sir etne kiseline, i u drugoj fazi rastvorom hidroksilamina-hlorhidrata, potvr uje vezanost za karbonate. Najve i porast ekstrahovane koli ine magnezijuma sa pove anjem temperature je postignut u prvoj fazi ekstrakcije (tabela 5.7).



Slika 5.11. Koli ina dobijenog Ca po fazama pri razli itim temperaturama



Slika 5.12. Koli ina dobijenog Mg po fazama pri razli itim temperaturama

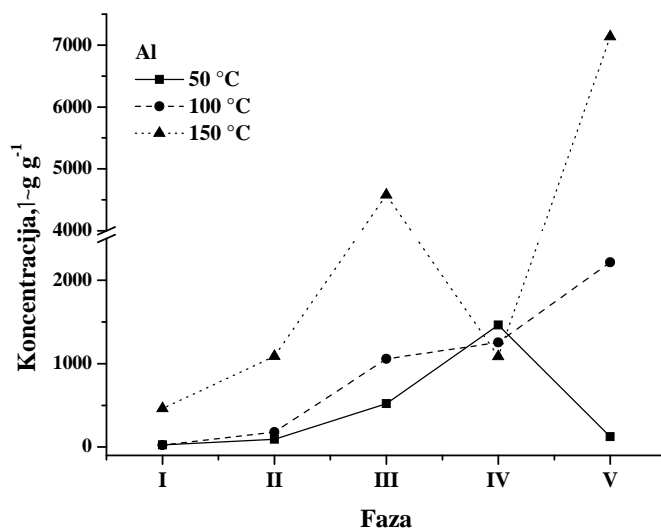
Natrijum koji ulazi u strukturu mnogih minerala, pri svim temperaturama mikrotalasne ekstrakcije najviše je ekstrahovan u prvoj i četvrtoj fazi, što se pripisuje razaranju karbonata u prvoj, odnosno sulfidnih ruda i organski asociranoj frakciji u četvrtoj fazi. Kao razlog manje koncentracije na 100 °C može se navesti isparljivost natrijuma, koji se u uglju nalazi u obliku NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, silikatnih estica (npr. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) i alumosilikata (npr. NaAlSiO<sub>4</sub>) (Tomeczek i Palugniok, 2002).

Kalijum je ekstrahovan najviše u prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije, a sa povećanjem temperature i u petoj fazi. Kalijum je indikator sadržaja hidratiziranih alumosilikata. Ekstrakciona sredstva koja razaraju silikatne materijale, izazvaju i povećanu mobilnost kalijuma, ovo posebno važi za kiseline npr. HCl i HNO<sub>3</sub>, pa se zato njegova mobilnost povećava u petoj fazi. Kalijum se znatno, čak 3,3 puta više ekstrahuje na temperaturi od 150 °C u odnosu na ukupnu količinu ekstrahovanu sekvencijalnom ekstrakcijom na 50 °C.

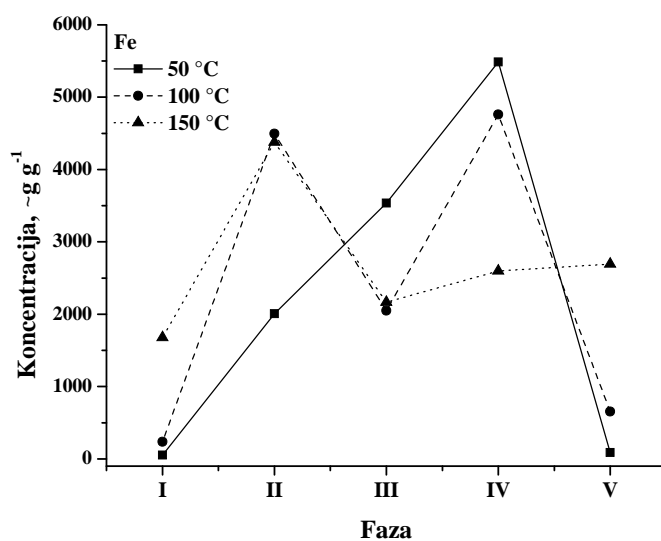
Količine dobijenog Al i Fe po fazama pri različitim temperaturama sekvencijalne ekstrakcije prikazane su na slikama 5.13. i 5.14. Aluminijum je karakterističan sastojak većine silikatnih materijala, pre svega minerala gline: kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), ilit (KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>), muskovit (KAl<sub>2</sub>(OH,F)<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) i monmorionit (Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) (Spears, 2013).

Oksalatni reagens je efikasno sredstvo za ekstrakciju amorfnih hidroksida aluminijuma, pa zato i dobijamo povećanje količine aluminijuma u trećoj fazi ekstrakcije. Na 50 °C ekstrahovano je 521,7 µg g<sup>-1</sup> aluminijuma u trećoj fazi, a na 150 °C prosečna vrednost ekstrahovane količine je bila 4581 µg g<sup>-1</sup>, što je 8,8 puta više u odnosu na količinu dobijenu na 50 °C. Ovaj rezultat može se objasniti da sa porastom temperature dolazi do razgradnje minerala, kao i oksida i hidroksida aluminijuma. Rezidualna faza obuhvata metale koji ulaze u sastav kristalne strukture minerala. U petoj fazi gde se sa povećanjem temperature na 100 i 150 °C ekstrahuje najveća količina aluminijuma, razoren je silikatni materijal. Povećanje efikasnosti ekstrakcija i razaranje Al i K postiže se u koncentrovanju HNO<sub>3</sub> i dejstvom mikrotalasa (Spears, 2013).





Slika 5.13. Koli ina dobijenog Al po fazama pri razli itim temperaturama



Slika 5.14. Koli ina dobijenog Fe po fazama pri razli itim temperaturama

Prisustvo gvoža u drugoj fazi ekstrakcije ukazuje na postojanje amorfnih, mobilnih hidroksida ovog elementa.

Reducibilna faza označava frakciju koja se može redukovati i ona je podeljena na:  
 - "lako reducibilnu" fazu - čine je oksidi mangana i delom amorfni hidratisani oksidi

gvož a kao i sve supstance koprecipitovane i okludovane u svim supstratima, tj. druga faza.

- "umereno reducibilna" - ine je amorfni i delimi no kristalizovani hidratizovani oksidi gvož a, takozvana tre a faza. U tre oj fazi je o ekivano prisustvo gvož a zbog ekstrakcije amorfni i slabo kristalni oksida. Koli ina ekstrahovanog gvož a u drugoj fazi je  $2005 \mu\text{g g}^{-1}$  na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  do ak  $4379 \mu\text{g g}^{-1}$  na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . U tre oj fazi je na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ekstrahovano  $3535 \mu\text{g g}^{-1}$ , a na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$   $2166 \mu\text{g g}^{-1}$ . Razaranje oksida gvož a pra eno je i osloba anjem ve e koli ine Ni i Co u drugoj, odnosno Cr, Ni i Pb u tre oj fazi. Važno je naglasiti da je oksalna kiselina efikasno sredstvo za osloba anje jona sorbovanih na glinama (Pickering, 1986). U etvrtoj fazi ekstrahovana je znatna koli ina gvož a, a pove anjem temperature sekvencijalne mikrotalasne ekstrakcije i na temperaturi od  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  postaje dominantan i u petoj fazi. Poznato je da bentonitne gline Kostola kog basena sadrže ve e koli ine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,5 -8,5 %) (Životi et al., 2008).

Mangan se primetno ekstrahuje ve u prvoj fazi sa rastvorom sir etne kiseline i u drugoj fazi gde se i o ekivalo razaranje manganovih oksida rastvorom hidrosilamin-hlorhidrata. U drugoj fazi ekstrakcije dobijeno je 47,84 % mangana na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , a pove anjem temperature na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  procenat mangana je 33,92 (tabela 5.8). Mangan se u uglju nalazi u karbonatima, posebno u sideritu. U ugljevima nižeg ranga, lignitu i mrkom uglju, deo mangana može biti u organskoj asocijaciji (Finkelman, 1994).

Organska i sulfidna faza obuhvata metale vezane za organsku supstancu i u obliku sulfida. Degradacijom organske supstance i sulfida pod oksidacionim uslovima osloba aju se metali vezani za njih, mada još uvek nije opisana metoda za efikasno razdvajanje organski i sulfidne frakcije. O ekivano je da mangana bude u ve oj koncentraciji u etvrtoj i petoj fazi, ali ga nije bilo. Prilikom ekstrakcijaslede ih elemenata: Fe, Mg, Mn i Na uo ava se linearno i ujedna eno pove anje ekstrahovane koli ine metala sa pove anjem temperature pri ekstrakciji.

Kobalt je oslobo en u svim fazama sekvencijalne ekstrakcije, ali je najviše mobilisan u lako reducibilnoj fazi i organski vezanoj na svih ekstrakcionim temperaturama (tabela 5.7). To je u saglasnosti sa inenicom da je kobalt u uglju u asocijaciji sa sulfidnim mineralima, ve inom u piritu, tj. sa esticama gvož a, odnosno u organskoj asaocijaciji u ugljevima nižeg ranga (Popovi et al., 2001).

Berilijum je nerastvoran u neutralnoj i u alkalnoj sredini, u vodenoj izmenljivoj fazi može se ekstrahovati manje od 0,1 %, odnosno  $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ , dok je neznatno mobilniji pri kiselim uslovima (Dreesen et al., 1977). Brzina ispiranja raste sa smanjenjem pH i izmenljiva frakcija može sadržati znatno veće količine berilijuma ako se pH vrednost smanji na 0,6 upotrebom jakih kiselina kao ekstrakcionog sredstva. Ukupna količina ekstrahovanog berilijuma znatno opada na temperaturi ekstrakcije pri  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sadržaj berilijuma je niži i kreće se od  $0,01$  do  $0,33 \mu\text{g g}^{-1}$  (tabela 5.7), a na svim ekstrakcionim temperaturama je najveća količina ekstrahovana u drugoj fazi rastvorom hidroksilamin-hlorhidrata pri  $\text{pH}=2$ .

Kadmijum je ekstrahovan u svim fazama sekvencijalne ekstrakcije, osim u rezidualnoj frakciji na temperaturi od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  i jednako je pokazao zastupljenost u drugoj i četvrtoj frakciji. Kadmijum se nalazi u sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ) i može u manjoj količini biti u asocijaciji sa drugim mineralima, obično sulfidima (Finkelman, 1994).

Veća količina arsena ekstrahovana je u trećoj i četvrtoj fazi na temperaturi od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , drugoj, trećoj i četvrtoj fazi na temperaturi od  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  i u drugoj fazi na temperaturi od  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . U petoj fazi ekstrakcije arsena skoro da i nije bilo, a razlog je njegova isparljivost. Arsen je u uglju u asocijaciji sa piritom, takođe, može biti i u organskoj asocijaciji, mada za to postoji malo dokaza (Finkelman, 1994). Pokazano je u tabeli 5.7 da sa povećanjem temperature mikrotalasne ekstrakcije ukupna količina ekstrahovanog arsena opada što se može pripisati njegovoj isparljivosti. Koprecipitacija arsena sa fosfatima i karbonatima može uticati na smanjene količine ovog elementa (Kukier et al., 2003).

Hrom u uglju je u organskoj asocijaciji, mada je u ugljevima sa visokom koncentracijom hroma, većinom od 500 ppm, pronađeno da se nalazi u obliku hromita ( $\text{FeCrO}_4$ ) (Finkelman, 1981). Na temperaturi od  $50$  i  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  najveća količina hroma ekstrahovana je u četvrtoj fazi sekvencijalne ekstrakcije, a na temperaturi od  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  u trećoj, četvrtoj i petoj fazi (tabela 5.7). Hrom je u asocijaciji sa oksidima i to najčešće oksidima gvožđa.

Na svim temperaturama značajne količine nikla su ekstrahovane u II, III i IV fazi (tabela 5.7). U većini ugljeva nikal je organski vezan. Neorganski vezani nikal je većinom u asocijaciji sa sulfidima (Finkelman, 1994). Sa porastom temperature količina ekstrahovanog nikla se linearno povećava. Tokom ranijih istraživanja količina nikla

koja je pronađena u Kostola kim basenima uglja je od 9,35 do 356,80 mg kg<sup>-1</sup>, dok je srednja vrednost za lignite sveta za nikal 54,17 mg kg<sup>-1</sup> (Životi et al., 2008).

Olovo je najviše ekstrahovano u III i IV fazi. Olovo se nalazi u obliku sulfida ili u asocijaciji sa sulfidnim mineralima. Galena (PbS) je najzastupljeniji oblik olova i može se javiti u nekoliko različitih asocijacija, galena se može nalaziti u obliku velikih kristala u pukotinama i naprslinama (Finkelman, 1994). Kod ekstrakcije olova najniža vrednost ekstrahovane količine je na temperaturi od 100 °C, dok je najveća količina olova ekstrahovana dobijena mikrotalasnom ekstrakcijom pri temperaturi od 150 °C (tabela 5.7). Kod ekstrakcije svih elemenata je pokazano da sa povećanjem temperature sekvencijalne mikrotalasne ekstrakcije, a posebno na temperaturi od 150 °C, procentualna rasprostranjenost elemenata po frakcijama se povećava i u prvoj, drugoj i trećoj fazi, ali i dalje sa velikom zastupljenošću i u četvrtoj i petoj fazi (tabela 5.8).

U svim ekstrakcionim fazama i pri svim temperaturama sekvencijalne ekstrakcije elementi: živa, antimon i selen su bili ispod limita detekcije. Pomenuto je da se antimon nalazi u asocijaciji sa piritom (Finkelman, 1991). Prilikom sagorevanja uglja ova jedinjenja se razlažu i oslobađaju antimon u obliku isparljivih jedinjenja. Iako se otkriva geohemijsko ponašanje antimona kao i As i Se i građeni kiseonik njih anjona, primećena je znatna asocijacija antimona u silikatnoj fazi (Kim, 2006). Selen je najmanje zastupljen element u uglju a nalazi se u obliku sulfida ili u organskoj asocijaciji (Finkelman, 1991), a takođe može biti vezan i za okside gvožđa. Određivanje žive u uzorcima uglja je teško, u ugljevima Velike Britanije sadržaj žive je 0,012 µg g<sup>-1</sup>, a basenima Nemačke 0,008 do 0,022 µg g<sup>-1</sup> (Yudovich i Ketris, 2005). Prema dosadašnjim istraživanjima količina žive u uzorcima Kostola kog basena je od 0,12 do 1,35 mg kg<sup>-1</sup>, selena 0,40 do 2,0135 mg kg<sup>-1</sup> i antimona 0,16 do 2,02 mg kg<sup>-1</sup>. U lignitima sveta srednje vrednosti koncentracija žive, selena i antimona su 0,13; 1,72 i 0,80 mg kg<sup>-1</sup>, respektivno.

Ugalj Kostola kog basena od potencijalno toksičnih elemenata u visokim koncentracijama sadrži arsen, kobalt, hrom, mangan i nikal. Ostali ispitivani elementi kao što su berilijum, kadmijum i olovo javljaju se u niskim koncentracijama. Evidentan je i sadržaj mangana, koji je najverovatnije vezan za gvožđe, ali i karbonate. Dobijeni rezultati, ukazuju na znatnu količinu u sadržaju mangana, nikla, hroma, kobalta i arsena. Rezultati određivanja ukupne količine elemenata iz uglja, primenom standardne metode

(ASTM D 6349-01) su upore eni sa rezultatima dobijenim mikrotalasnom sekvencijalnom ekstrakcijom (tabela 5.7) i prikani su u tabeli 5.9. Najmanji recovery je postignut za konstituentne elemente uglja, odnosno Al, K i Na, a najbolji za As, Be, Ca i Mn.

Tabela 5.9. Rezultati standardne ASTM metode upore eni sa rezultatima mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije i izraženi kao recovery

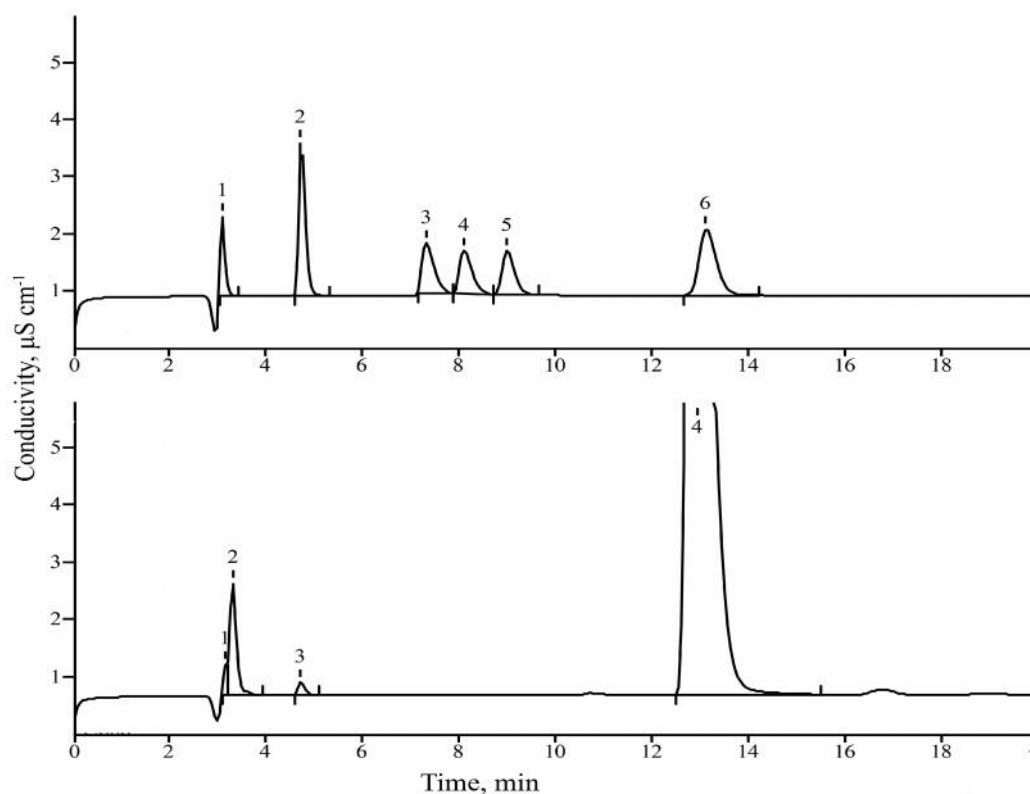
Element	Standardna metoda, $\mu\text{g g}^{-1}$	Recovery, %		
		50 °C	100 °C	150 °C
Al	45600±900	4,96	10,36	31,10
As	17,54±2,10	89,85	84,21	64,48
Be	0,97±0,10	87,63	56,70	65,98
Ca	17400±350	75,06	77,59	78,74
Cd	2,52±0,30	59,92	36,11	25,40
Co	12,98±0,80	43,07	35,52	36,83
Cr	56,67±3,25	33,37	32,06	38,73
Fe	31900±620	34,98	38,15	43,35
K	1878±55	7,44	10,18	24,38
Mg	4717±135	44,63	49,78	57,54
Mn	374,2±24	58,26	72,47	73,25
Na	709,5±27	22,92	21,55	25,85
Ni	38,00±1,20	40,66	43,71	52,95
Pb	48,53±2,70	40,12	29,49	46,51

Najve i značaj sekvencijalne ekstrakcije i rezultata je simuliranje različitih uslova životne sredine, uslova pod kojima je uglj izložen i predviđanja ponašanja elemenata u tragovima koji su izloženi uslovima životne sredine (Tessier et al., 1979). Određivanje specifičnih hemijskih vrsta, odnosno specifičnih geohemijskih asocijacija jedino na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije je teško i praktično nemoguće (Kazi et al., 2005; Davidson et al., 1998). Dobijeni rezultati imaju značaj pri ispitivanju sadržaja elemenata u uglju zbog prevencije zagađivanja životne sredine.

### 5.1.3. Ekstrakcija anjona iz uglja

#### IC parametri

Neorganski anjoni u ekstraktima dobijenim nakon primene odgovaraju e ekstrakcije su odre eni primenom jonske hromatografije. Na slici 5.15 je prikazan hromatogram standardnog rastvora anjona i hromatogram ekstrakta dobijenog nakon ekstrakcije rotacionim mu kanjem u trajanju od 60 minuta.



Slika 5.15. Hromatogram kalibracionog rastvora (gore): 1-fluorid, 2-hlorid, 3-nitrat, 4-bromid, 5-fosfat, 6-sulfat. Hromatogram rastvora ekstrakta (dole): 1-fluorid, 2-acetat, 3-hlorid, 4-sulfat.

Na osnovu kalibracije dobijeni su parametri kalibracionih krivih za svaki ispitivani neorganski anjon, koji su pokazani u tabeli 5.10.

Kalibracione krive predstavljaju zavisnost koncentracije ( $c$ ) ispitivanih jona ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) od površine pika ( $A$ ) i dobijene su iz kvadratne jedna ine:

$$c = k_1 \cdot A + k_2 \cdot A^2$$

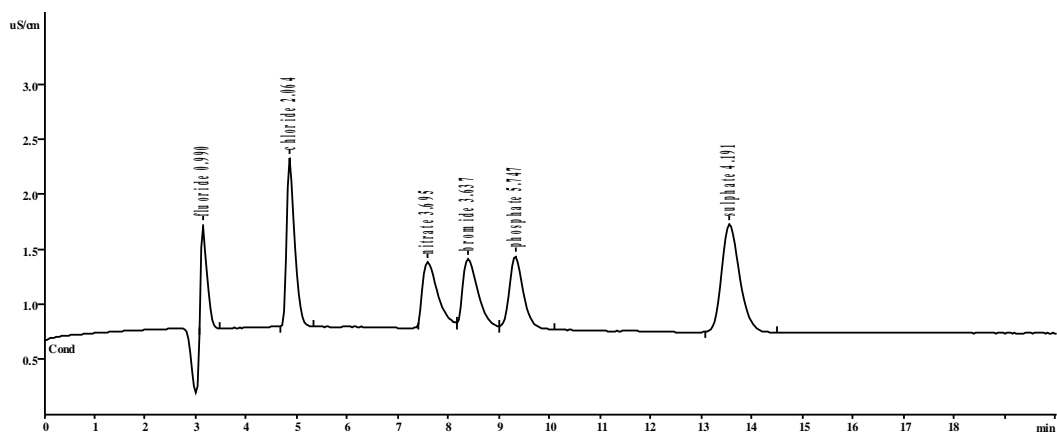
Tabela 5.10 Parametri kalibracionih krivih za neorganske anjone

Anjon	Retenciono vreme, min	kalibracioni koeficijent		Relativna standardna devijacija, %
		$k_1$	$k_2 \cdot 10^{-3}$	
F <sup>-</sup>	3,13	1,3645	-1,08	5,09
Cl <sup>-</sup>	4,70	1,8153	-0,89	4,70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,65	4,1241	-1,59	0,05
Br <sup>-</sup>	8,13	4,8293	-0,45	5,27
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9,16	7,1190	-2,72	5,53
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13,18	2,5673	-0,93	4,46

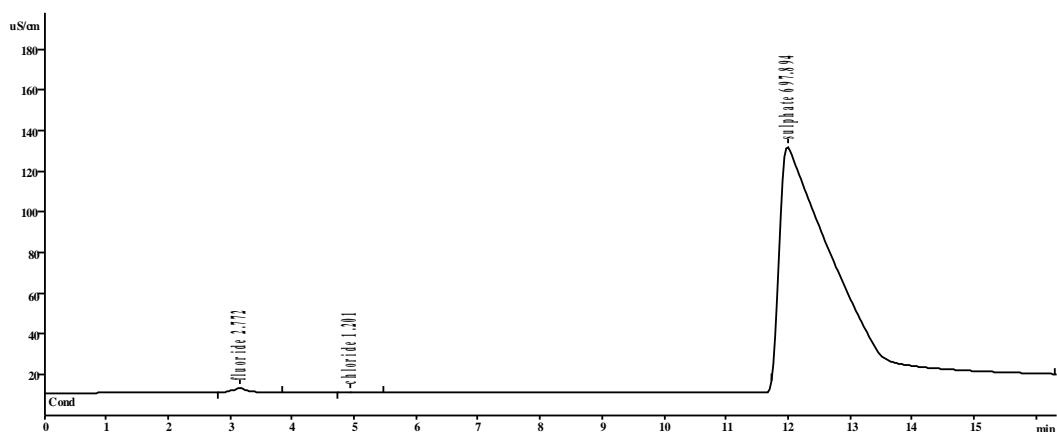
Iz slike 5.15 i tabele 5.10, na osnovu razlike u retencionim vremenima, vidi se da su pikovi ispitivanih neorganskih anjona dobro razdvojeni, simetri ni i da se mogu koristiti za odre ivanje koncentracije anjona. U tabeli 5.10 date su vrednosti kalibracionih koeficijenata  $k_1$  i  $k_2$ . Sa obzirom da je kalibracioni koeficijenat  $k_2$  u krivolinijskoj kvadratnoj jedna ini reda  $10^{-3}$ , odnosno zanemarljiv, može se re i da kalibracione jedna ine prakti no predstavljaju prave.

Limit detekcije (LOD) za odre ivanje hloridnih jona je  $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ , fluoridnih jona je  $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$  i sulfatnih jona je  $0,022 \mu\text{g g}^{-1}$ . Limit kvantifikacije (LOQ) je:  $1,32 \mu\text{g g}^{-1}$  za hloridne jone;  $4,29 \mu\text{g g}^{-1}$  za fluoridne jone i  $0,073 \mu\text{g g}^{-1}$  za sulfatne jone.

Na slici 5.16 prikazan je hromatogram standarnog rastvora snimljen nakon kalibracije, a na slici 5.17. hromatogram realnog uzorka.



Slika 5.16 Hromatogram standardnog rastvora sa dobijenim koncentracijama nakon kalibracije. (Retenciona vremena anjona su: fluorida 3,12 min; hlorida 4,70 min; nitrata 7,60 min; bromida 8,13 min; fosfata 9,16 min; sulfata 13,18 min).



Slika 5.17 Hromatogram ekstrakta dobijenog ekstrakcijom u ultrazvu noj kadi nakon 20 minuta.

U eksperimentu su koriš ene tri razli ite ekstrakcione metode za ekstrakciju neorganskih anjona iz uglja destilovanom vodom. Prva ekstrakciona metoda je podpomognuta rotacionim mu kanjem (RE, odnosno rotaciona ekstrakcija), pri drugoj metodi koriš ena je ultrazvu na kada (UE, ultrazvu na ekstrakcija), tako e sa razli itim ekstrakcionim vremenima. Mikrotalasni sistem za digestiju je koriš en kao poslednja metoda pri emu su za svaki ciklus odre ivanja koriš ene razli ite ekstrakcione temperature redom: 50, 100 i 150 °C (M50, M100 i M150 ozna ene respektivno).



Važni neorganski anjoni: fluoridi, hloridi i sulfati, su pronađeni kao konstituenti uglja. Rezultati određivanja količina fluorida, hlorida i sulfata iz ekstrakta uglja izraženi u mikrogramima po gramu uglja za svaku metodu, odnosno tehniku određivanja su jonskom hromatografijom i prikazani u tabelama 5.11 i 5.12.

Tabela 5.11 Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom IC u ekstraktu uglja dobijenom ekstrakcijom podpomognutom rotacionim mikromiješanjem, RE i ekstrakcijom podpomognutom dejstvom ultrazvučnih talasa, UE ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

<b>Ekstrakciono vreme, min</b>	<b>Fluoridi</b>	<b>Hloridi</b>	<b>Sulfati</b>
<b>RE</b>			
30	20,30 ± 0,57	17,00 ± 0,76	3014 ± 89
60	19,50 ± 0,13	19,08 ± 0,12	2822 ± 37
90	20,36 ± 0,18	19,82 ± 0,02	2976 ± 26
120	20,20 ± 0,01	18,60 ± 0,42	3011 ± 12
180	20,50 ± 0,05	21,49 ± 0,01	3016 ± 12
<b>UE</b>			
10	17,90 ± 0,73	13,58 ± 0,34	2409 ± 89
20	20,42 ± 0,30	19,55 ± 0,21	3330 ± 30
30	20,88 ± 1,07	23,98 ± 0,28	3622 ± 16
40	21,75 ± 0,07	20,44 ± 0,15	3402 ± 22
50	20,74 ± 0,33	20,03 ± 0,10	3080 ± 76

Tabela 5.12 Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom IC u ekstraktu uglja dobijenom ekstrakcijom podpomognutom mikrotalasnim zračenjem na temperaturama od 50, 100 i 150 °C, M 50, M100 i M150, respektivno, ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

<b>Temperatura, °C</b>	<b>Fluoridi</b>	<b>Hloridi</b>	<b>Sulfati</b>
50	26,03 ± 0,55	17,99 ± 0,49	2870 ± 72
100	30,19 ± 0,28	26,44 ± 0,65	3725 ± 64
150	48,08 ± 0,32	27,44 ± 0,62	3982 ± 47

Na hromatogramu (slika 5.17) se jasno vidi da u ekstraktima pored prisutnih fluoridnih, hloridnih i sulfatnih jona nije bilo prisutno drugih kalibrisanih jona npr. fosfata, bromida ili nitrata. Zbog osetno velike koncentracije sulfatnih jona pri snimanju hromatograma (što je prikazano na slici 5.17) na jonskom hromatografu, rastvori ekstrakata su naknadno razblaženi 5, 10 ili 20 puta da bi koncentracija sulfatnih jona bila u opsegu kalibrisanih koncentracija. Na slici 5.15 (dole) prikazan je uvećani hromatogram da bi se bolje uočili pikovi koji potiču od jona fluorida i hlorida. Sulfatni jon se dobro razdvaja od fluoridnog i hloridnog jona na znatno većem retencionom vremenu od 13,24 minuta.

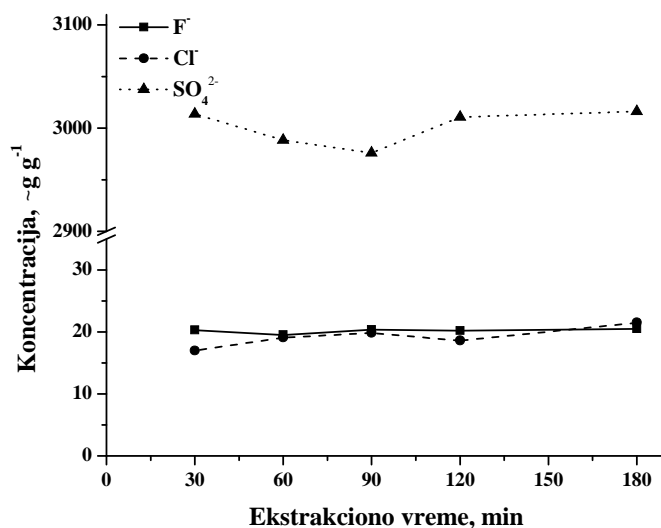
Pod primenjenim IC uslovima retenciono vreme fluoridnog jona se skoro preklapa sa pikom 2 na hromatogramu (slika 5.15) koji potiče od acetatnih jona, koji su takođe prisutni u ekstraktu uglja, ali ne i pepela. Pik koji potiče od fluorida potvrdili smo i dodavanjem rastvora poznate koncentracije pri snimanju fluorida i određivanjem koncentracije fluoridnih jon selektivnom elektrodom.

Fluor i hlor su najznačajniji halogeni u uglju. Sadržaj fluorida u uglju se kreće od 20 do 500 mg kg<sup>-1</sup>, pri čemu je srednja vrednost koncentracija oko 150 mg kg<sup>-1</sup>. Srednje vrednosti hlora u ugljevima za tvrde i meke ugljve su u opsegu od 340 ± 40, i 120 ± 20 mg kg<sup>-1</sup>, respektivno (Yudovich i Ketris, 2006).

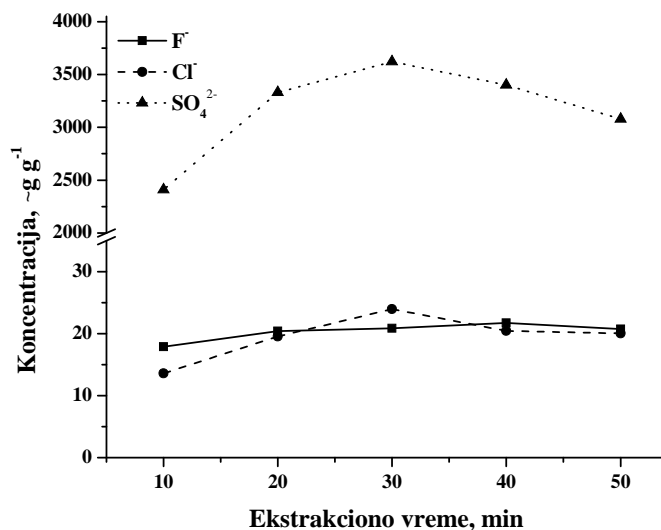
Koncentracije fluorida u ekstraktima dobijene upotrebom jon selektivne elektrode su potvrđene i ne razlikuju se znatno od rezultata dobijenih jonskom hromatografijom. Većina fluora je zastupljena u ugljevima nižeg ranga. Fluor se u uglju nalazi u asocijaciji sa mineralnom materijom, obično fluoroapatitu i glinama, ali i fluoridima i kompleksnim alumosilikatima. Minerali su dispergovani u uglju i omogućavaju ispiranje fluorida iz ovih umereno rastvornih minerala (Bou-Raad et al., 2000).

Ekstrakcija fluorida primenom rotacione muškalice je dala rezultate koji su u proseku približni rezultatima ekstrakcije izvedene primenom ultrazvuka (tabela 5.11). U oba slučaja primenom ekstrakcionih tehnika nije bilo pozitivne korelacije između ekstrakcionog vremena i količine ekstrahovanih fluorida (slike 5.18 i 5.19). Hemijski efekti ultrazvuka potiču primarno od zvukne kavitacije. Mehuri koji se formiraju u tečnosti rezultuju ogromnom količinom energije od konverzije kinetičke energije kretanja tečnosti u grejanje mehura. Visoke lokalne temperature i pritisci, kombinovani sa

izuzetno brzim grejanjem, obezbe uju neobi ne, odnosno jedinstvene uslove za odvijanje hemijskih reakcija i ekstrakcije (Suslick, 1995).

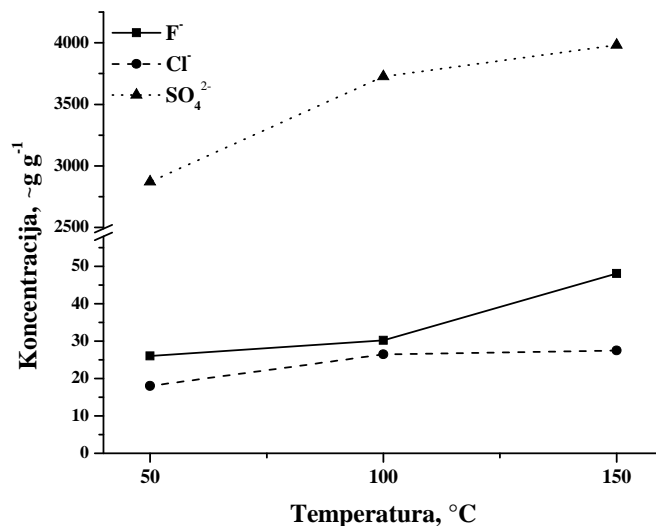


Slika 5.18 Zavisnost ekstrahovane koli ine anjona iz uglja od ekstrakcionog vremena pri primeni ekstrakcije podpomognute rotacionim mu kanjem.



Slika 5.19 Zavisnost ekstrahovane koli ine anjona iz uglja od ekstrakcionog vremena pri primeni ekstrakcije podpomognute ultrazvu nom kadom.

Rezultati dobijenih koncentracija fluorida, hlorida i sulfata dobijenih iz uglja nakon primenjene mikrotalasne tehnike su prikazani u tabeli 5.12 i na slici 5.20. Upotrebom mikrotalasnog sistema za digestiju koli ina ekstrahovanih fluoridnih jona raste sa pove anjem ekstrakcione temperature (tabela 5.12 i slika 5.20).



Slika 5.20 Zavisnost ekstrahovane koli ine anjona iz uglja od ekstrakcione temperature pri primeni ekstrakcije podpomognute mikrotalasnim zra enjem.

Mikrotalasna ekstrakcija fluorida je bila najefikasnija, a na 100 °C ekstrahovana koli ina je 1,5 puta ve a u odnosu na koli inu dobijenu RE i UE. Ekstrakcijom na 150 °C dobijena je najve a koli ina ekstrahovanih fluoridnih jona u pore enju sa ostalim koriš enim tehnikama. Koli ina ekstrahovanih fluorida na 150 °C je 2,4 puta ve a od srednje vrednosti ekstrahovanih koli ina metodom rotacione mu kalice i ultrazvu ne kade za sva ekstrakciona vremena. Razlog tome je što interakcija mikrotalasne energije sa uzorkom i ekstrakcionim sredstvom izaziva migraciju jona i rotaciju dipola, tako se zagrevanje suspenzije je brzo, a kao posledica dolazi do ubrzavnja hemijskih reakcija (Reid et al., 2011). Na taj na in, grejanjem i ubrzavanjem degradacije minerala, pri višim temperaturama i dejstvom mikrotalasa dolazi do rastvaranja minerala kao što je fluoroapatit. Uporeba mikrotalasne energije za razaranje uzoraka uglja i ekstrakciju elemenata je u porastu poslednjih godina zbog reakcionog mehanizma, koji skra uje ekstrakciju i vreme digestije, kao i zbog smanjenja potrebnih koli ina ekstrakcionog reagensa (Flores et al., 2008). Fluor je identifikovan kao ekološki važan element u

tragovima. Ispiranje fluora je pH zavisno tako da niže pH vrednosti doprinose oslobađanju fluora iz mineralnih matriksa (Gao et al., 2016).

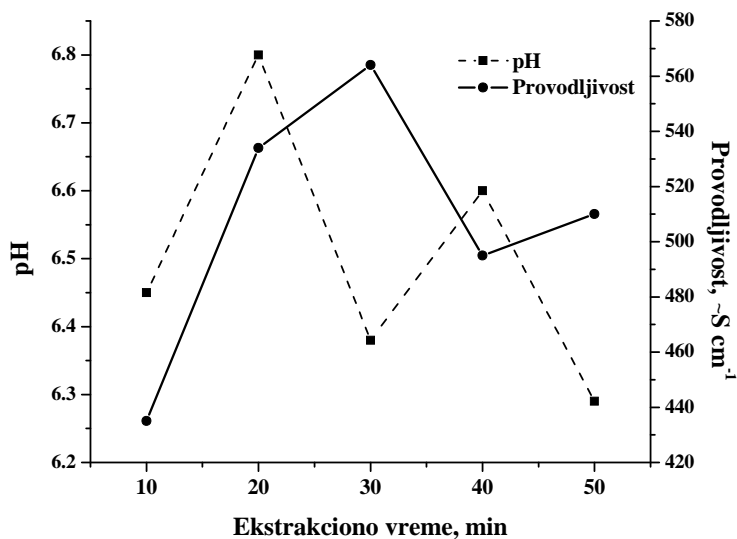
Ekstrakcija hloridnih jona podpomognuta rotacionim mehanizmom prikazana je u tabeli 5.11 i na slici 5.18 i pokazuje da produžavanje ekstrakcionog vremena od 30 na 180 minuta dovodi do neznatnog povećanja količine ekstrahiranih jona. Ekstrakcija hloridnih jona upotrebom ultrazvuka (slika 5.19) pokazala je da sa produžavanjem ekstrakcionog vremena dolazi do porasta ekstrahirane količine između uzastopnih ponavljanja, nakon 30 minuta za 43 %, a nakon produžavanja ekstrakcije sa 40 na 50 minuta do 22 %. U poređenju sa RE, za ekstrakciju hloridnih jona znatno je efikasnija UE.

Koncentracija ekstrahiranih hloridnih jona dejstvom mikrotalasa na 100 °C je bila 1,1 puta veća a od najvećih koncentracija ekstrahiranih jona u druge dve tehnike. Na 150 °C, ekstrahirana količina je 1,2 puta veća od najvećih količina dobijenih upotrebom RE i UE. Mikrotalasna i ultrazvučna energija proizvode visoke lokalne temperature i pritiske u rastvoru, koje daju ekstremene uslove za brže odvijanje hemijskih reakcija, kao i ekstrakcija (Davidson et al., 1998). Ponašanje tokom ekstrakcije hlorida zavisi od temperature i veličine čestica uglja. Povećanjem temperature ispire se veća količina hlorida. Sa druge strane, kada su čestice uglja manje lakše je ekstrahirati hloride, jer povećanjem slobodne površine čestica hloridi postaju pristupačniji molekulima vode (Golda et al., 2011).

Sumpor u uglju postoji kao neorganski i organski konstituent. Najveća količina neorganskog sumpora u uglju su u piritu, dok je organski sumpor u različitim oblicima i sadrži se u oblicima tiolnih, sulfidnih, disulfidnih i tiofenskih grupa. Rezultati prikazani u tabeli 5.11 pokazuju da produžavanje ekstrakcionog vremena tokom RE nema uticaja na koncentraciju ekstrahiranih sulfatnih jona. Na slici 5.19 prikazano je da su tokom UE sulfatni joni maksimalno ekstrahirani nakon 30 minuta, nakon čega je povećanje ekstrakcionog vremena dovelo do opadanja količine sulfatnih jona. Rezultati upotrebe sistema za mikrotalasnu digestiju prikazani su u tabeli 5.12 i u slučaju sulfatnih jona pokazuju znatno povećanje ekstrahirane količine jona sa povećanjem temperature ekstrakcije. Na 150 °C dobijena je 1,3 puta veća količina sulfatnih jona od srednje vrednosti dobijene metodom UE. Rezultati pokazuju veću rastvorljivost i/ili dostupnost

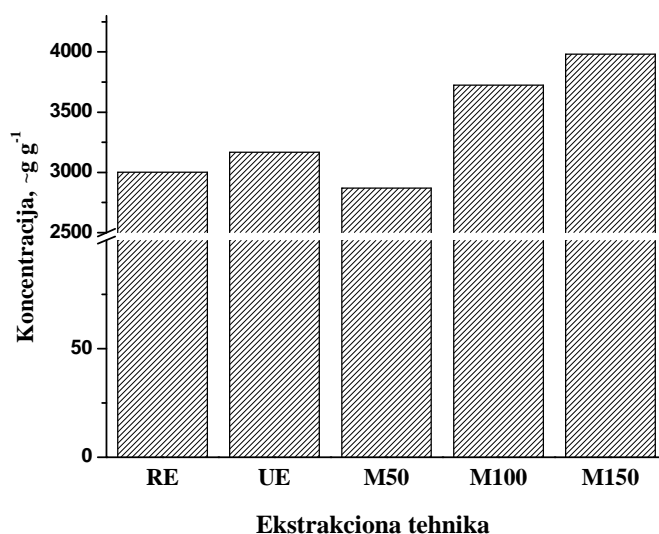
odnosno pristupa nost sulfatnih u odnosu na hloridne jone. Tehnika UE pokazuje varijacije pri ekstrakciji sulfatnih jona.

Promena pH vrednosti i elektri ne provodljivosti (na slici ozna ena samo kao provodljivost) ekstrakcione suspenzije u funkciji sonifikacionog vremena je prikazana na slici 5.21. Prikazani rezultati pokazuju da elektri na provodljivost suspenzije raste tokom sonifikacije, odnosno dejstva ultrazvuka, donekle sa pove anjem ukupnog broja naelektrisanih estica u suspenziji. Dobijena elektri na provodljivost je u opsegu od 435 do 564  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , a pH vrednost suspenzije uglja je izme u 6,29 i 6,80. Sa produžavanjem vremena dejstva ultrazvuka dolazi do promena pH vrednosti i provodljivosti suspenzija, na šta uti u prisutni hidronijum joni, razli iti katjoni koje otpušta ugalj tokom ekstrakcije, kao i razli ite reakcije adsorpcije i desorpcije koje se neprestano odigravaju u suspenziji. Proces je vezan za kompetitivne katjonske interakcije na sorbovanoj fazi i izmene sorbovanih katjona i anjona iz rastvora dejstvom ultrazvuka.



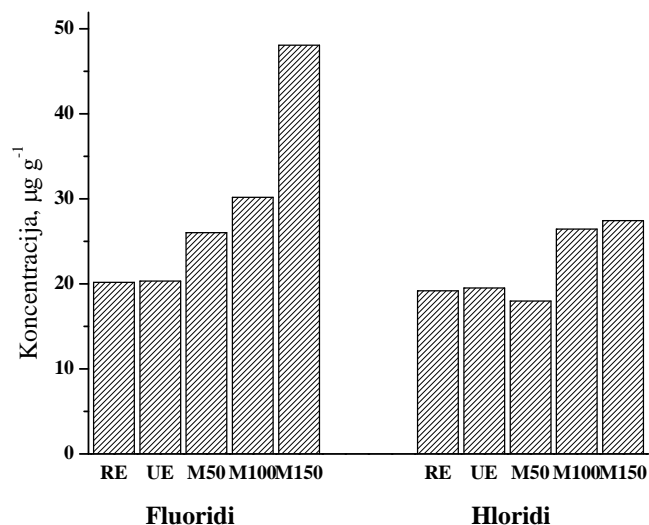
Slika 5.21. Promena pH vrednosti i elektri ne provodljivosti sa vremenom ekstrakcije podpomognute dejstvom ultrazvuknih talasa.

Kada je u pitanju ekstrakcija mikrotalasima, pravilan porast ekstrahovanih koli ina svih jona sa porastom temperature je o ekivan i govori u prilog tome da se mikrotalasi mogu koristiti pod odre enim uslovima za skra ivanje vremena ekstrakcije (slike 5.22 i 5.23).



Slika 5.22 Prikaz odnosa koli ina ispitivanih sulfatnih jona (prose ne koli ine dobijene primenom RE, UE, M50, M100 i M150)

Pore enjem svih ekstrakcionih metoda, M150 je bila najefikasnija za ekstrakciju sulfatnih jona. Srednje vrednosti mikrotalasnih analiza su bile ve e nego vrednosti dobijene UE metodom nakon 30 minuta, kojim je dobijena najve a koli ina za sulfatne jone. Rezultati ekstrahovanih anjona iz uglja upotrebom mikrotalasa pokazuju da se pove anjem temperature pove ava ekstrahovana koli ina. Osim toga, mikrotalasna digestija omogu ava kontrolu pritiska i temperature što je važno iz sigurnosnih razloga i o ekivano se pokazala najefikasnijom metodom.



Slika 5.23 Prikaz odnosa količina ispitivanih fluoridnih i hloridnih jona (prosečne količine dobijene RE, UE, M50, M100 i M150)

Ponovljivost i opravdanost metode ekstrakcije uglja dejstvom mikrotalasa na 150 °C je proverena korišćenjem sertifikovanog referentnog materijala (proizvođača LGC, broj NCSFC82007 za fluoridne jone i NIST-2692C za sumpor i hloridne jone). Standardna ASTM D2361-02 metoda je korišćena za određivanje hlorida u sertifikovanom referentnom materijalu i uglju. Za određivanje fluorida i sumpora korišćena je ASTM D3761-96 metoda sagorevanja uglja u kiseoniknoj bombi. Rezultati navedenog ispitivanja su prikazani u tabeli 5.13.

Tabela 5.13 Recovery fluoridnih, hloridnih i sulfitnih jona nakon primene ASTM i mikrotalase ekstrakcije na 150 °C.

Anjon	Deklarisana vrednost	ASTM metoda		M150	
		određeno	recovery, %	određeno	recovery, %
fluoridi	248±12 µg g <sup>-1</sup>	196±20 µg g <sup>-1</sup>	79,03	132±18 µg g <sup>-1</sup>	53,23
hloridi	1338±22 µg g <sup>-1</sup>	1420±35 µg g <sup>-1</sup>	106,13	1415±45 µg g <sup>-1</sup>	106,75
sumpor	1,064±0,013%	0,10±0,03%	9,40	0,09±0,04%	8,46



Mikrotalasno podpomognuta ekstrakcija se izvodi znatno brže nego ekstrakcija podpomognuta rotacionim mehanizmom i dejstvom ultrazvuka, ali daje rezultate manje preciznosti. Preciznost svih tehnika je bila veoma dobra, a koeficijent varijacije je bio ispod 5 %, što pokazuje dobru reproduktabilnost svih metoda i potvrđuje da je mikrotalasna metoda uporediva sa kvalitetom reproduktabilnosti primenjenih RE i UE. Potrebno je naglasiti da dostupnost i mobilnost anjona koji se nalaze u uglju zavisi od fizičkog oblika u kojim se elementi nalaze. Rezultati analize ultrazvukom su postignuti nakon 30 minuta dejstva ultrazvuka u ultrazvučnoj kadi i za sve anjone su bile znatno iznad rezultata postignutih pomoću RE i M50. Rezultati pokazuju da je mikrotalasno podpomognuta ekstrakcija fluorida najefikasnija na 150 °C, pri čemu je količina ekstrahovanih jona veća nego primenom ostale dve metode. Varijacije u ekstrahovanim količinama, upotrebom različitih ekstrakcionih metoda, bile su minimalne kod fluoridnih jona i primenom RE. Rezultati RE pokazuju da produžavanje vremena ekstrakcije nema uticaja na količinu ekstrahovanih anjona, osim u slučaju hloridnih jona. Efikasnost ekstrakcije podpomognute ultrazvukom raste sa sonifikacionim vremenom i najviše je pri vremenu od 30 minuta.

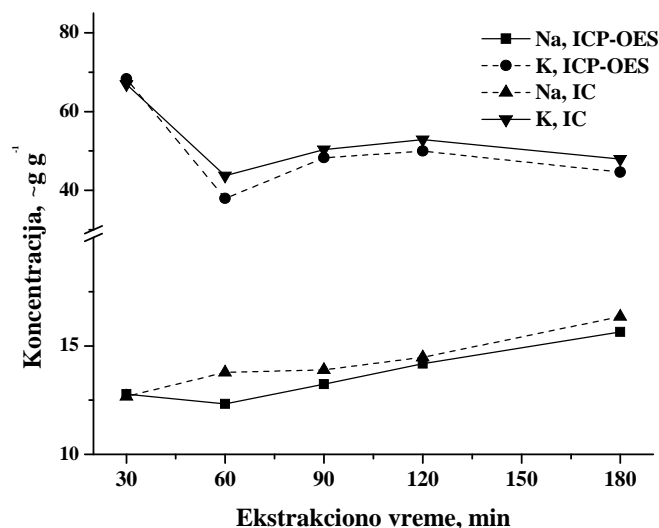
## 5.2. ANALIZA PEPELA

### 5.2.1. Jednostepena ekstrakcija katjona iz elektrofilterskog pepela

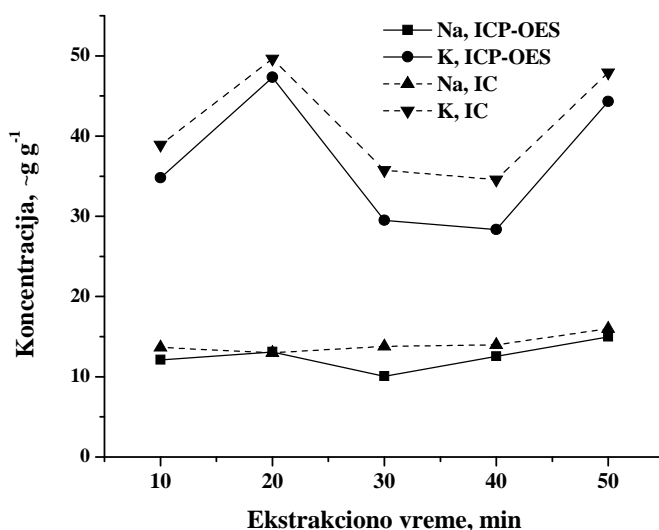
U Kostola kim termoelektranama pepeo se odvaja u elektrofiltru, suspenduje u vodi i kroz cevi transportuje do deponija na kojima se održava vlažnim, radi spreavanja njegovog raznošenja vetrom. Na samoj deponiji, pepeo je izložen različitim uticajima koji mogu metale učiniti rastvornim, nakon čega isprani vodom dospevaju u podzemne vode i zemljište. Na sastav podzemne vode utiču u mnogobrojni faktori među kojima su sastav stena kroz koje prolaze podzemne vode, brzina kretanja i dodirna površina između stena i vode. Pored rastvornih jona, podzemne vode sadrže organsku supstancu i gasove. Važni faktori koji utiču na mobilnost elemenata iz uglja i pepela u interakciji sa vodom su: pH vrednost vode, koncentracija elemenata, reakcije adsorpcije i jonske izmene, rastvaranje i taloženje, oksido-redukcija, stvaranje organskih i neorganskih koordinacionih jedinjenja, mikrobiološki procesi, a u velikoj meri na pepeo utiču i reakcije neutralizacije (Calmano i Förstner, 1983). Mobilnost elemenata iz uglja i pepela može biti uzrokovana promenom pH vrednosti podzemnih voda koja zavisi od sastava stenske podloge s kojom je voda došla u kontakt kao i infiltracijom atmosferskih voda sa kiselim oksidima iz vazduha (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> itd.) koji se najčešće nalaze u vazduhu iznad velikih industrijskih sredina. Takođe, mobilnost elemenata je kontrolisana rastvaranjem soli i reakcijama taloženja i adsorpcije (Lokeshappa i Dikshit, 2012). Kada elementi koji utiču na pH vrednost prelaze u vodeni sistem, i kiselinski i bazni pepeo teži da postepeno dostigne pH vrednost neutralnog rastvora, i time utiče na mobilnost elemenata. Elementi rastvoreni u vodu mogu se reverzibilno opet taložiti.

U cilju ispitivanja dostupnosti elemenata iz pepela u vodi, i simuliranja uslova životne sredine, izvedene su ekstrakcije, i to rotacionim metodom, ekstrakcija u ultrazvučnoj kadi, kao i mikrotalasna digestija na 50, 100 i 150 °C. Rezultati paralelnog određivanja koncentracija elemenata u ekstraktima i to: Na, K, Ca i Mg, određeni korišćenjem ICP-OES i IC, pri različitim tehnikama ekstrakcije prikazani su na slikama 5.24 do 5.29. Inspiriranje, odnosno ekstrakcija elemenata u vodi je izvedena da bi se odredili količinski rastvornih vrsta u vodi, koji lako mogu biti otpušteni u životnu sredinu. Takođe, i kod pepela paralelnog određivanja koncentracija elemenata: K, Na, Ca i Mg, tehnikom ICP-

OES i IC pokazala su dobro slaganje rezultata. Na slikama 5.24 do 5.29 se može uo iti da su koli ine svih ispitivanih elemenata dobijene IC bile iste vrednosti ili neznatno ve e. Ekstrahovana koli ina natrijuma (slika 5.24) se pove ava sa produžavanjem vremena RE, dok pri istim uslovima koli ina kalijuma neznatno opada, sli no zapažanje se može uo iti u ekstraktima nakon UE (slika 5.25).

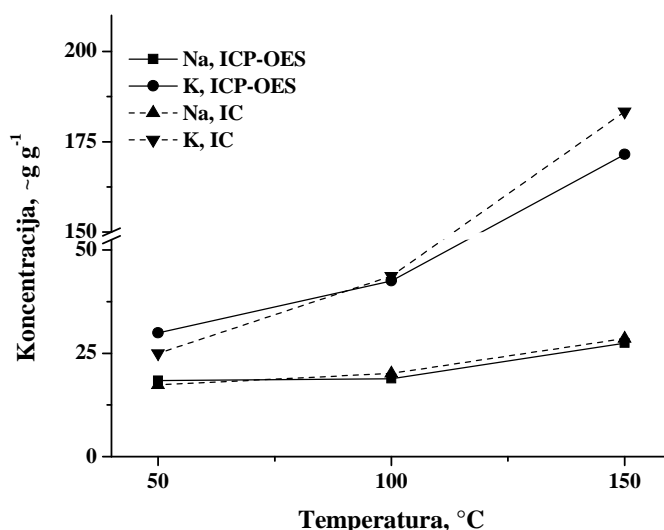


Slika 5.24 Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Na i K ( $\mu\text{g g}^{-1}$  pepela) pri razli itim ekstrakcionim vremenima dobijenih RE.



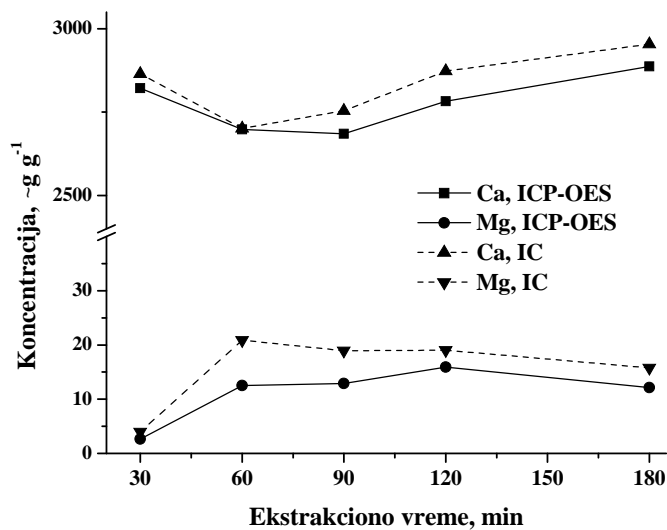
Slika 5.25 Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Na i K pri razli itim ekstrakcionim vremenima ( $\mu\text{g g}^{-1}$  pepela) dobijenih UE.

Mikrotalanom digestijom sa pove anjem temperature dolazi do neznaznog pove anja ekstrahovane koli ine natrijuma i izraženijeg pove anja koli ine kalijuma (slika 5.26). Kalijum i natrijum vezani su u silikatni matriks i zbog toga je manje od 2 % dostupno za ispiranje kako baznih tako i kiselih pepela (Moreno et al., 2005). Ispiranje je lakše iz rastvornog Al-K-sulfata, koji je adsorbovan na površini silikatnih estica (Rice et al., 1994). Natrijum i kalijum su rastvorni u širokom opsegu pH i obi no u koli ini od 20-2000  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Moreno et al., 2005). Koli ina ekstrahovanog kalijuma iz pepela je od 28,34  $\mu\text{g/g}$  koliko je dobijeno primenom UE, do 183,4  $\mu\text{g/g}$  dobijeno primenom M150 tehnike, dok je koli ina ekstrahovanog natrijuma znatno manja od 10,04  $\mu\text{g/g}$  koliko je dobijeno primenom UE do 28,55  $\mu\text{g/g}$  koliko je ekstrahovano primenom M150 tehnike.

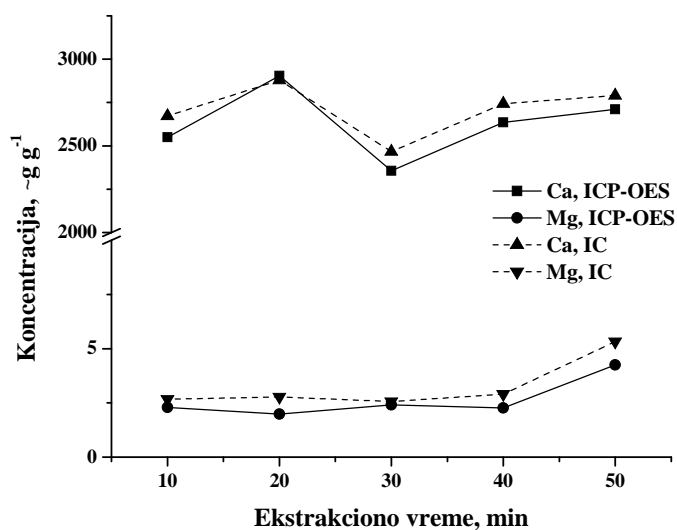


Slika 5.26 Zavisnost ekstrahovane koli ine Na i K iz pepela na razli itim temperaturama mikrotalasne digestije.

Koli ine ekstrahovanog kalcijuma i magnezijuma su prikazane na slikama 5.27 i 5.28, pri emu koli ina kalijuma nakon 30 minuta primene RE opada, dok je nakon 20 minuta UE efikasnost najve a. Ekstrahovana koli ina magnezijuma je za UE najve a nakon 30 minuta, a produžavanjem vremena ekstrakcije se dobija neznatno manja koli ina. Magnezijum se neznatno rastvara pri kiselim uslovima, a nerastvoran je u vodi i alkalnim reagensima (Kim, 2009).

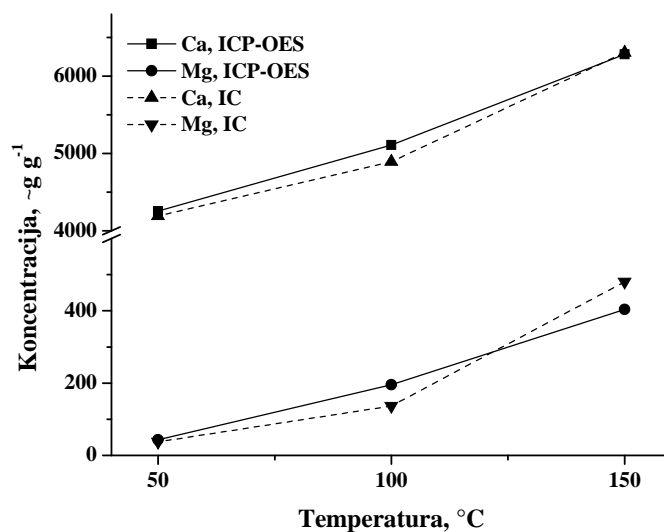


Slika 5.27 Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Ca i Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$  pepela) pri razli itim ekstrakcionim vremenima dobijenih RE.



Slika 5.28 Sadržaj ekstrahovanih koli ina jona Ca i Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$  pepela) pri razli itim ekstrakcionim vremenima dobijenih UE.

Promena ekstrahovane koli ine Ca i Mg nakon primene mikrotalasa na razli itim temperaturama prikazana je na slici 5.28.



Slika 5.29 Zavisnost ekstrahovane količine Ca i Mg iz pepela na različitim temperaturama mikrotalasne digestije.

Povećanje temperature mikrotalasne digestije dovodi do znatnog povećanja ekstrahovane količine kalcijuma, i to na 150 °C do 6302 µg g<sup>-1</sup>. Na temperaturi od 150 °C količina ekstrahovanih jona kalcijuma je 2,4 puta veća, a magnezijuma čak 20 puta veća nego ekstrakcijom koja je potpomognuta rotacionim mikrotalasnim postupkom.

Kalcijum je element koji se najlakše ekstrahuje bez obzira koje se ekstrakciono sredstvo koristi. Ekstrakcija pepela vodom daje količinu kalcijuma u opsegu od 100 do 15000 µg g<sup>-1</sup> (Kim, 2006). Količina kalcijuma u pepelu uglavnom ima glavni uticaj na pH vrednost u sistemu pepeo-voda. Srednja vrednost pH svih ekstrakata ispitivanog pepela je bila 10,50 što potvrđuje alkalnost, odnosno Kostolacog pepela.

Kalcijum i natrijum su u asocijaciji na površini čestice (Dutta et al., 2009) i zbog toga i lako dostupni. Osim aluminosilikatnog matriksa, kalcijum je u asocijaciji i sa gvožđem. Rastvaranje i hidroliza CaO i MgO oksida doprinosi povećanju pH rastvora (Iyer, 2002):



Alkalnost pepela smanjuje otpuštanje velikog broja elemenata kao što su Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn i Zn, a u isto vreme povećava otpuštanje kiseonikanih anjonskih vrsta sa elementima kao što su: As, B, Cr, Mo, Sb, Se, V i W (Izquierdo i Querol, 2012). Tehnikom ICP-OES iz pepela su određene količine ekstrahovanih elemenata: Al, As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni i Pb različitim metodama ekstrakcije i prikazane u tabeli 5.14.

Tabela 5.14 Rezultati određivanja koncentracije jona Al, As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni i Pb metodom ICP-OES u ekstraktu pepela dobijenom svakom od tri metode ekstrakcije ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

<b>Tehnika</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>RE</b>									
30 min	164,9	0,51	-*	-	0,32	0,75	0,01	-	2,16
60 min	129,3	0,35	-	-	0,33	0,92	0,01	-	1,87
90 min	152,3	0,85	-	-	0,45	0,85	0,02	-	2,53
120 min	189,6	0,79	-	-	0,65	0,96	0,03	-	2,52
180 min	111,1	0,63	0,27	-	0,57	0,66	0,01	-	2,26
<b>UE</b>									
10 min	164,6	0,37	-	-	0,25	0,86	0,02	-	0,05
20 min	153,8	0,35	-	-	0,34	0,84	0,01	-	0,08
30 min	85,6	0,42	-	-	0,23	0,82	0,01	-	0,12
40 min	86,6	0,51	-	-	0,34	0,86	0,01	0,02	0,47
50 min	78,4	0,57	-	0,15	0,47	1,00	0,02	-	0,09
<b>Mikrotalasna digestija</b>									
M50	221,9	1,44	0,01	-	0,55	3,42	0,04	0,02	0,45
M100	199,5	1,52	0,32	0,05	0,43	17,62	2,84	0,24	0,29
M150	735,3	1,93	0,03	0,37	0,51	224,05	19,33	1,32	0,78

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.14 može se videti da koncentracije nekih elemenata variraju sa vremenom trajanja RE i UE. Količina ekstrahovanog aluminijuma opadaju sa vremenom trajanja RE i UE, dok su količine Fe i Mn skoro konstante tokom različitih vremena trajanja RE i UE.

Ekstrakcijom aluminijuma iz pepela dejstvom mikrotalasa, posebno 150 °C na dobijaju se znatno veće koncentracije ovog elementa. Ispiranje aluminijuma značajno zavisi od pH vrednosti. Slaba rastvorljivost aluminijuma je u opsegu pH od 5 do 7. Rastvorljivost raste naglo pri pH < 7 i u opsegu između 9 i 11. U alkalnoj sredini Al se ispire u obliku aluminata  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Kim, 2006). Neki autori ukazuju da je hidroliza mulita,  $\text{Al}_6\text{SiO}_3$  glavni izvor aluminijuma pri ispiranju baznih pepela.

Pri ekstrakciji gvožđ a i mangana iz pepela u vodi se dobijaju se manje količine, ali se primenom mikrotalasa na temperaturi od 150 °C postiže znatno veća efikasnost (tabela 5.14). Gvožđ e postaje rastvorno pri pH < 1,5, dok je pri ekstrakcijama u neutralnim i baznim rastvorima koncentracija gvožđ a manja od 10 µg g<sup>-1</sup> ili u većini slučajeva ispod limita detekcije (Kim, 2006; Moreno et al., 2005). Hidratirani oksidi gvožđ a su tako e prisutni u pepelu (Dudas, 1981), a poznato je da sorbuju veliki broja elemenata, pa tako smanjuju njihove koncentracije pri ispiranju (Turner, 1981).

Količina ekstrahovanog arsena raste sa produžavanjem vremena primene UE (tabela 5.14). Ispiranje arsenata zavisi od pH vrednosti i postiže maksimalnu rastvorljivost u oblasti od 7 do 11. Rastvorljivost arsena u vodenim ekstraktima jako kiselih pepela je manja od 0,01 mg/kg (Grisafe et al., 1988), dok blago alkalni pepeo pokazuje veće ispiranje od 0,6 do 3 µg g<sup>-1</sup>. Ova varijabilnost je uslovljena adsorpcionim procesima i interakcijama sa drugim vrstama. Sa kalcijumom se arsen taloži u obliku kalcijum-arsenata. Mulit može adsorbovati znatne količine arsena pri neutralnim pH vrednostima, tako e i hidratirani oksidi gvožđ a, a u manjoj meri i Al i Mn oksidi imaju glavnu ulogu pri vezivanju arsena u oblasti pH vrednosti od 3 do 8 (Chang et al., 2009). Afinitet arsenata za metalne okside opada iznad pH = 8, što dovodi do povećanja njegovog ispiranja. Koprecipitacija arsena sa fosfatima i karbonatima može uticati na smanjene količine ovog elementa.

Na ekstrakciju hroma iz pepela promena ekstrakcione tehnike, dužine trajanje ekstrakcije i temperatura nemaju značajnog uticaja. Pri ispiranju baznih pepela već je mobilnost hroma sa povećanjem pH. Pri ispiranju pepela u neutralnoj sredini dobijaju se male vrednosti za hrom oko 0,02 µg g<sup>-1</sup>, a maksimum pri ispiranju se dostiže pri pH vrednosti od 8 do 12 i obično imaju vrednosti oko 5 µg g<sup>-1</sup>. Ispiranje pepela Poljske pri uslovima životne sredine je dobijeno je 8,2 % od ukupne količine hroma (Kalembkiewicz i Sołtys, 2009). Velika koncentracija sulfata u alkalnim pH vrednostima smanjuje adsorpcijske procese hroma (Fruchter et al., 1990). Ispiranje vodom koncentracija hroma je oko 20 µg g<sup>-1</sup> (Izquierdo et al., 2011), u uzorcima pepela određeno je da se oko 20 % hroma nalazi u obliku Cr<sup>6+</sup> jona (Huggins et al., 2000).

U ekstraktima nakon primene RE i UE kadmijum je dobijen nakon 180 minuta RE, a kobalt i nikel nakon 40 minuta, odnosno 50 minuta primene RE, respektivno. (tabela 5.14). Ispiranje kobalta vodom iz Evropskih pepela je do vrednosti koncentracije oko



0,02  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Jankowski et al., 2004), a minimalno ispiranje je u oblasti pH vrednosti od 9 do 10. Najmanje ispiranje nikla je u oblasti pH vrednosti od 8 do 10, odnosno manje u koli ini manjoj od 0,05  $\text{mg kg}^{-1}$  i sa pove anjem pH raste ispiranje do 0,2  $\text{mg/kg}$  zbog amfoternog ponašanja. Najve a vrednosti pri ekstrakciji nikla dobijena je dejstvom mikrotalasa na 150 °C.

Iz tabele 5.14 može se uo iti da je najve a koli ina olova ekstrahovana primenom RE, kao razlog može se navesti asocijacija na površini estica pepela. S obzirom da je olovo asosovano u sulfidima u uglju, 50-60 % olova je asosovano na površini estica pepela (Spears i Martinez-Tarrazona, 2004). Neki autori pretpostavljaju asocijaciju u unutrašnjosti silikatnog matriksa i da je to razlog slabog ispiranja i pri jako kiselim uslovima (Warren i Dudas, 1988). Olovo je nerastvorno i prakti no nije mobilno pri ispiranju kako u kiselom, tako i u baznom pepelu (Nathan et al., 1999). Koncentracije pri ispiranju olova iz pepela su manje od 1  $\text{mg/kg}$  (Kim et al., 2003). Kao i kod svih amfoternih metala, rastvorljivost olova je najmanja pri pH vrednsoti oko 9, a potom sa pove avanjem pH vrednosti rastvorljivost raste, što je rezultat stvaranja rastvornih anjonskih hidrokso kompleksa (Jones, 1995).

Ekstrakcijom pepela koli ine slede ih elemenata: berilijuma, žive, antimona i selena su bile ispod limita detekcije. Stepem do koga se elementi ispiraju zavisi od njihove koncentracije u pepelu, i generalno ne postoji direktna korelacija. Ispiranje je tako e povezano sa koncentracijom i na inom nalaženja, odnosno u kojoj formi jedinjenja je element unešen u uglju, uslovima sagorevanja, odnosa adsorpcije/desorpcije, redoks uslova, i kao najzna ajnije pH vrednosti. Mobilnost elemenata u vodi zavisi od pH vrednosti. Tako e, mobilnost i ispiranje elemenata zavisi od veli ine estice pepela, važno je naglasiti da ispiranje ve ine elemenata raste sa smanjenjem veli ine estica pepela, što se pripisuje pove anju specifi ne površine (Jones et al., 2012).

Upotreba metode jedne ekstrakcije sa agensima kao što je destilovana voda, pokazuje i ima za cilj da daje informacije o potencijalno dostupnim metalima sadržanim u vrstoj fazi. Osnovni procesi ispiranja, pri reakciji pepela sa vodom, obuhvataju rastvaranje primarnih i taloženje sekundarnih vrstih supstanci u uslovima redoks sredine, sorpcije i reakcije hidrolize. Rastvorljivost soli sadržanih u pepelu zavisi od porekla uglja i starosti pepela, kao i pH vrednosti i svih ostalih uslova životne sredine (Popovi et al., 2001).

### 5.2.2. Modifikovana mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija elektrofilterskog pepela

Glavni cilj sekvencijalne ekstrakcione procedure je karakterizacija raspodele metala u okviru ekstrakcionih faza, koje se nezavisno rastvaraju. Sve ekstrakcione tehnike imaju zajednički tri osnovne faze: izdvajanje metala u ekstraktima koji su bliski uslovima životne sredine, ekstrakovanje metale u reducibilnoj kiseloj sredini, i izdvajanje metala u oksidnoj kiseloj sredini. U mnogo slučajeva, kao i u ovom eksperimentu poslednje dve faze su podeljene na nekoliko koraka. U ovom istraživanju, modifikovana BCR procedura je primenjena uz mikrotalasnu digestiju nakon svakog koraka. Ekstrakcione faze od I do IV predstavljaju ispiranje, u prvoj fazi razblaženom sirćetnom kiselinom, a potom degradacione procese pod redukciono kiselim (faza II i III) i oksidacionim (faza IV) uslovima. U fazi V se koristi jako agresivno sredstvo (aqua regia) koje se ne može porediti sa prirodnim i urabnim uslovima sredine. Uticaj ispitivanja još agresivnijih hemijskih sredstava, kao i uslovi razaranja za pepeo nisu neophodni, jer nisu poredivi sa uslovima životne sredine kojima je pepeo izložen. Poslednjih godina, ekstrakcione tehnike su primenjene za određivanje geohemijske asocijacije metala u pepelu i obezbedile su prihvatljiva izražavanja za dostupne metale u relevantnim uslovima životne sredine (Samanli, 2011; Laban i Atkin, 2000; Petit i Rucandio, 1999). Takođe, sekvencijalna ekstrakcija poseduje svojstvene poteškoće pri rastvaranju zasebnih faza, koje su ponekad povezane i sa problemima vezanim sa nedostatkom selektivnosti reaktanata, kao i redistribucijom metala tokom ekstrakcije (Poli et al., 2005), ali se ipak često koristi, jer bolje metode i razmatranja nisu poznata do sada.

Ekosistem se ponaša, a i teži da bude odlična "filter mašina" koja zadržava u zemljištu zagađenja kao što su metali. Povezanost ekosistema u životnoj sredini i nepostojanje granica između životne sredine, rezultuju u transferu zagađujućih supstanci u podzemne vode i rečne sisteme, u rastvorenom ili čvrstom obliku. Unošenje metala u podzemne vode rezultuje u ozbiljnom ugrožavanju zdravlja vodenih organizama (Izquierdo i Querol, 2012).

Efekte temperature od 50, 100 i 150 °C sistema za mikrotalasnu digestiju ispitani na modifikovanoj BCR sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri i dobijeni rezultati katjona prikazane su u tabeli 5.15.

Tabela 5.15 Koncentracije elemenata u  $\mu\text{g g}^{-1}$ , dobijene mikrotalasnom sekvencijalnom ekstrakcijom pepela na 50, 100 i 150 °C

Jon	t, °C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V	ukupno
Al	50	702,0±30	1110±50	4637±82	2423±60	5398±270	14270
	100	466,9±22	1422±52	8380 ±410	3158±113	13904±670	27331
	150	971,1±48,1	2700±130	12579±600	3916±184	19201±800	39367
As	50	8,14±0,40	5,24±0,12	32,73±0,60	-*	0,72±0,30	46,83
	100	1,22±0,06	4,89±0,20	35,66±1,78	-	-	41,77
	150	2,66±0,12	4,92±0,22	35,69±1,97	0,25±0,01	-	43,52
Be	50	0,11±0,01	0,10±0,01	0,37±0,01	0,12±0,01	0,19±0,02	0,89
	100	0,08±0,01	0,15±0,01	0,55±0,02	0,17±0,01	0,45±0,02	1,40
	150	0,14±0,01	0,26±0,01	0,68±0,03	0,14±0,01	0,53±0,01	1,73
Ca	50	10627±520	2065±85	18,62±0,54	8595±120	5369±74	18166
	100	10754±485	3362±96	21,86±0,85	11022±580	7384±85	32544
	150	12929±490	4747±135	18,93±0,92	13132±520	6318±65	37144
Cd	50	0,20±0,02	0,05±0,01	0,55±0,02	0,16±0,01	0,37±0,02	1,33
	100	0,05±0,00	0,09±0,01	1,00±0,01	0,26±0,01	0,77±0,03	2,17
	150	0,07±0,00	0,19±0,01	1,43±0,08	0,36±0,01	0,74±0,03	2,79
Co	50	0,82±0,04	0,28±0,01	2,76±0,14	1,20±0,06	1,36±0,07	6,42
	100	0,92±0,04	0,44±0,02	3,89±0,18	2,33±0,12	2,55±0,12	10,13
	150	1,13±0,5	0,73 ± 0,04	4,27±0,20	3,93±0,20	2,65±0,10	12,71
Cr	50	2,33±0,03	1,70±0,05	12,49±0,39	5,13±0,25	5,56±0,28	27,71
	100	1,56±0,08	1,78±0,10	17,64±0,80	4,63±0,23	13,48±0,56	39,09
	150	0,33±0,01	2,24±0,17	26,87±1,22	3,82±0,13	19,39±0,85	52,65
Fe	50	227,9±10	790,8±38	9310±480	1206±47	5382±287	16918
	100	84,61±4,20	1445±70	14379±642	2090±98	9614±474	27613
	150	61,32±3,05	2863±33	18287±910	3235±153	9232±450	33678
K	50	26,52±1,08	24,49±0,95	104,4±1,1	115,7±1,2	155±1,2	426,2
	100	36,93±0,73	36,24±0,68	212,3±1,8	171,3±1,25	657,4±8,6	1114
	150	67,43±2,54	91,93±2,90	345,7±7,5	216,5±5,46	1025±38	1747
Mg	50	1608±80	292,2±12,5	952,1±25,4	497,0±14,7	551,2±13,5	3901
	100	1715±65	359,1±11,6	1323±54	810,6±15,4	1484±61	5692
	150	1956±72	523,9±9,6	1380±49	1340±37	1864±60	7064

Tabela 5.15 Nastavak

Jon	t, °C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V	ukupno
Mn	50	30,58±0,69	12,66±0,61	97,67±3,92	89,83±3,72	73,83±3,34	304,6
	100	30,29± 1,14	24,88±1,26	121,0±6,00	140,6±5,6	101,9±4,09	418,7
	150	46,50±2,23	40,13±2,26	130,4±6,21	189,0±8,95	79,19±3,87	485,2
Na	50	26,73±1,52	11,12±0,76	37,70±0,98	74,59±3,54	43,78±2,65	193,9
	100	30,22±1,21	14,86±0,58	59,83±2,64	84,32±2,71	103,1±4,26	292,3
	150	40,85±1,69	25,91±2,41	82,52±2,58	83,34±2,58	122,8±5,10	355,2
Ni	50	3,48±0,17	1,09±0,07	8,80±0,40	9,19±0,37	6,14±0,30	28,70
	100	4,05±0,18	1,61±0,11	15,37±0,69	11,81±0,52	11,40±0,52	44,24
	150	4,51±0,22	3,02±0,08	18,80±0,80	18,27±0,79	9,74±0,50	54,39
Pb	50	0,75±0,05	4,99±0,10	3,81±0,20	5,71±0,14	4,64±0,17	19,90
	100	0,68±0,04	1,81±0,09	5,64±0,30	7,14±0,35	8,49±0,38	23,76
	150	1,32±0,12	2,79±0,14	8,83±0,40	11,30±0,52	10,77±0,50	35,01

\* rezultati ispitivanja su blizu ili ispod limita detekcije

Procesom sagorevanja uglja, pepeo se koncentruje različitim zagađivačkim elementima u tragovima kao što su arsen, selen i olovo, a njihove koncentracije zavise od porekla uglja i procesa sagorevanja (Jegadeesan et al., 2008). U zavisnosti od porekla uglja, pepeo se može razlikovati u velikoj meri, a prilikom ispiranja pH vrednost i tip ekstrakcionog sredstva ima velikog značaja (Duchesne i Reardon, 1999), a količina sadržanih elemenata u tragovima, u većini slučajeva premašuje uobičajeno prisustvo istih u zemljištu.

Pepeo poreklom iz bituminoznih ugljeva obično sadrži veće količine elemenata u tragovima (As, Se, Cr, V, Ti), nego pepeo iz lignitskog uglja (Duchesne i Reardon, 1999). Pepeo se sladišti na zemljištu, a može se koristiti u industriji cementa i betona. Rizici povezani sa naknadnim korišćenjem i unošenjem pepela u životnoj sredini na osnovu mobilnosti metala i ekotoksikološkog značaja su određivani na osnovu: 1) fizičkih uslova pod kojima se pepeo nalazi; 2) ukupne količine metala koji se ispiraju iz pepela i 3) raspodele ili mineraloške frakcije metala. Sekvencijalna ekstrakciona procedura može simulirati uslove ispiranja, pri kome bi pepeo koji se rasprostire, bio praktično onaj na kome se ponavlja filtriranje sa kišnicom i /ili slabo kiselim kišama, pa potom isušivanje i sve to se ponavlja u znatnom vremenskom

periodu (Dutta et al., 2009). Ekstrakcije koje se ponavljaju pokazuju koji elementi su u najvećim koncentracijama podložni ispiranju u životnu sredinu (Kim, 2006). Brojna su istraživanja na ovu temu, npr. simuliranje uslova postignuto je i pri ispiranju elemenata kao što su: As, Zn, Pb i Ni iz pepela u opsegu pH vrednosti od 2,0 do 6,5 i cilju praćenja potencijalnog zagađenja površinskih i podzemnih voda (Wang et al., 2009). U tom cilju, a radi bržeg uspostavljanja uslova životne sredine, tokom sekvencijalne ekstrakcije pepela pridodat je veštački izvor energije, odnosno dejstvo mikrotalasa.

Radi potpunijeg razmatranja rezultata u tabeli 5.16 prikazana je procentualna raspodeljenost frakcija ekstrahovanih elemenata po fazama. Pokazani su procenti od ukupno ekstrahovane količine elemenata u slabo adsorbovanoj, lako i umereno reducibilnoj, organski vezanoj i rezidualnoj fazi (faze I, II, III, IV i V respektivno).

Tabela 5. 16 Učestalost frakcije elemenata u ukupnom sadržaju (u %), za sekvencijalnu mikrotalasnu ekstrakciju na 50, 100 i 150 °C. Prosečna procentualna raspodela elemenata po fazama.

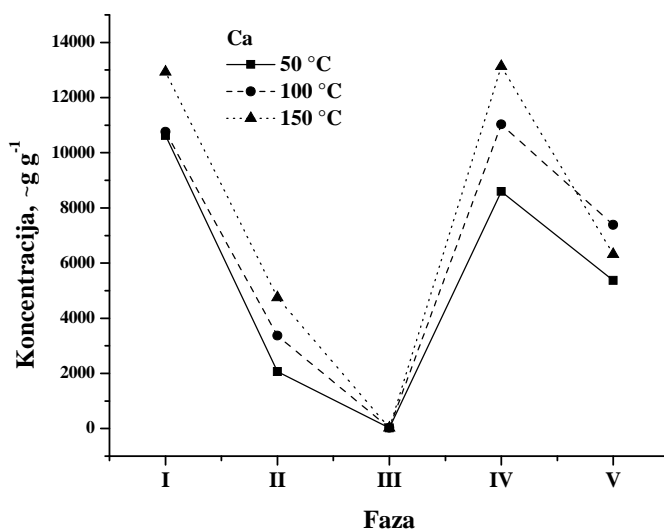
<i>Element</i>	<i>t, °C</i>	<i>Faza I</i>	<i>Faza II</i>	<i>Faza III</i>	<i>Faza IV</i>	<b>Faza V</b>
Al	50	4,92	7,78	32,49	16,98	37,83
	100	1,71	5,20	30,66	11,55	50,87
	150	2,47	6,86	31,95	9,95	48,77
As	50	17,38	11,21	69,88	-*	1,54
	100	2,92	11,71	85,37	-	-
	150	6,11	11,30	82,01	0,57	-
Be	50	12,36	11,24	41,57	13,48	21,35
	100	5,71	10,71	39,28	12,14	32,14
	150	8,00	14,86	38,86	8,00	30,28
Ca	50	58,50	11,37	0,10	47,31	29,56
	100	33,04	10,33	0,07	33,87	22,69
	150	34,81	12,78	0,05	35,35	17,01
Cd	50	15,04	3,76	41,35	12,03	27,82
	100	2,30	4,15	46,08	11,98	35,48
	150	2,51	6,81	51,25	12,90	26,52

Tabela 5.16 Nastavak

<i>Element</i>	<i>t, °C</i>	<i>Faza I</i>	<i>Faza II</i>	<i>Faza III</i>	<i>Faza IV</i>	<b>Faza V</b>
Co	50	12,77	4,36	42,99	18,69	21,18
	100	9,08	4,34	38,40	23,00	25,17
	150	8,89	5,74	33,60	30,92	20,85
Cr	50	8,56	6,25	45,90	18,85	20,43
	100	3,99	4,55	45,13	11,84	34,48
	150	0,63	4,25	51,04	7,26	36,83
Fe	50	1,35	4,67	55,03	7,13	31,81
	100	0,31	5,24	52,07	7,57	34,82
	150	0,18	8,50	54,30	9,61	27,41
K	50	6,22	5,74	24,42	27,12	36,50
	100	3,31	3,25	19,06	15,38	59,00
	150	3,86	5,26	19,79	12,39	58,69
Mg	50	41,22	7,49	24,43	12,73	14,13
	100	30,14	6,31	23,24	14,24	26,07
	150	27,69	7,42	19,54	18,96	26,38
Mn	50	10,04	4,16	32,07	29,49	24,24
	100	7,23	5,94	28,90	33,58	24,34
	150	9,58	8,27	26,87	38,95	16,32
Na	50	13,78	5,73	19,44	38,46	22,58
	100	10,34	5,08	20,47	28,85	35,26
	150	11,50	7,21	23,23	23,47	34,58
Ni	50	12,12	3,83	30,65	32,01	21,39
	100	9,15	3,64	34,74	26,70	25,77
	150	8,29	5,55	34,66	33,59	17,91
Pb	50	3,77	25,08	19,14	28,69	23,32
	100	2,86	7,62	23,74	30,05	35,73
	150	3,77	7,97	25,22	32,28	30,76

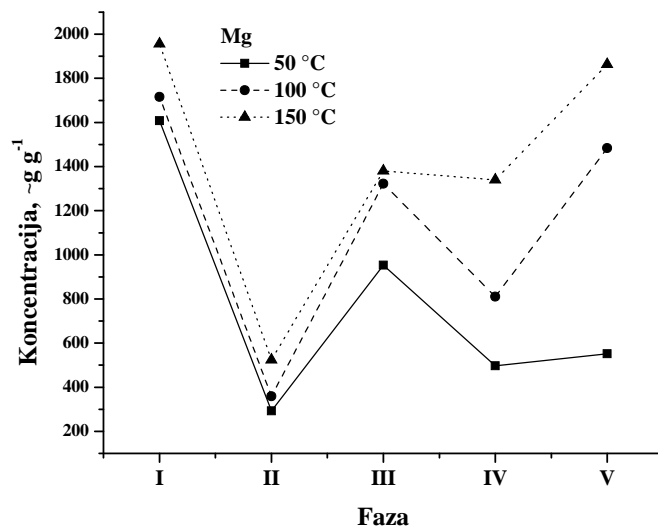
\* rezultati ispitivanja su blizu ili ispod limita detekcije

Kalcijum je konstituenski element pepela, koji se nalazi u kretnjaku, anhidritu, kalcitu i u silikatnom matriksu. Najvažnija osobina kalcijuma je da se lako ispira i da od njegove količine (koja je vezana i za količinu sumpora) zavisi pH vrednosti sistema pepeo-voda. Alkalnost pepela potiče od prisutne količine kalcijuma, a uticaj pH je važan i za elemente u tragovima čija je rastvorljivost pH zavisna. Kalcijum ima važnu ulogu u taloženju metaloida. Naknadno taloženje kalcijuma može inkorporirati i zadržati elemente kao što su: As, Cr i Se (Izquierdo i Querol, 2012). Tokom mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije najveća količina Ca dobijena je u prvoj, četvrtoj i petoj fazi (slika 5.30). Takvi rezultati su i očekivani, sa obzirom da je u prvoj fazi dejstvom sirsir etne kiseline rastvorena velika količina karbonata, u petoj rezidualnoj silikatni matriks. Povećanje temperature ekstrakcije na 100 i 150 °C davelo je do znatnog povećanja ukupne količine dobijenog kalcijuma (tabela 5.15). U trećoj fazi nije bilo kalcijuma, što se i očekivano jer se Ca staložio u obliku nerastvornog kalcijum-oksalata.



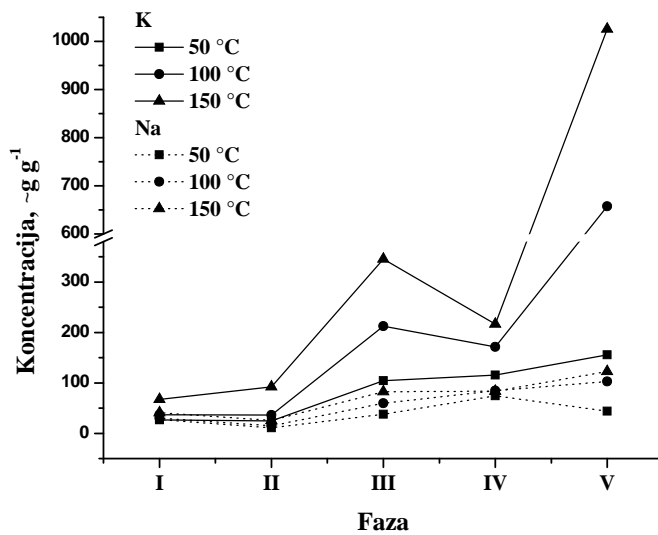
Slika 5.30 Količina Ca dobijenog ekstrakcijom na različitim temperaturama.

Magnezijum je najviše ekstrahovan u prvoj i petoj fazi sekvencijalne ekstrakcije (slika 5.31) Ovaj element je slabo rastvorljiv pri niskim pH vrednostima i u alkalnim ekstraktima. Veća količina magnezijuma u rezidualnoj frakciji pepela, potiče od njegove slabe rastvorljivosti (Wang, 2013; Tipping, 1981). Količina ekstrahovanog magnezijuma od 1608  $\mu\text{g g}^{-1}$  na 50 °C do 1956  $\mu\text{g g}^{-1}$  na 150 °C potiče od rasvorenih karbonata i hidratizanih oksida.



Slika 5.31 Koli ina dobijenog Mg po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na razli itim temperaturama.

Promena ekstrahovane koli ine Na i K prikazana je na slici 5.32.

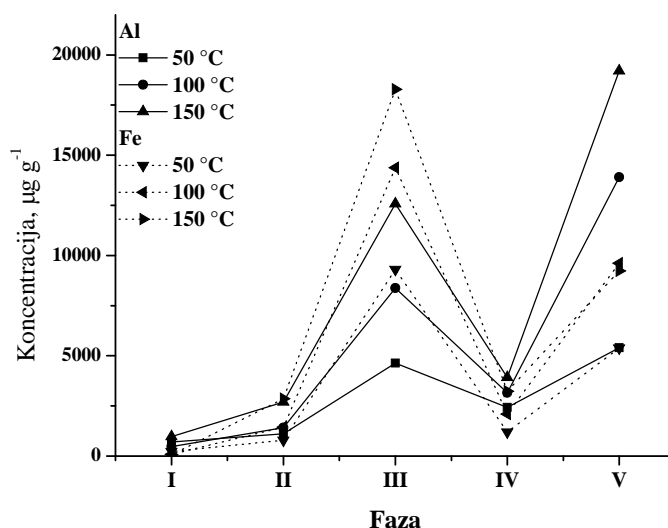


Slika 5.32 Koli ina dobijenog K i Na po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na razli itim temperaturama.



Natrijum i kalijum su tesno, odnosno vrsto vezani u silikatnom matriksu pepela i to je razlog ispiranja malih količina ovih elemenata i iz baznih i iz kiselih pepela (Moreno et al, 2005; Ward et al., 2003). Iz rezultata u tabeli 5.15 vidi se da je najveća količina ovih elemenata ekstrahovana u fazi V, za kalijum čak  $1025 \mu\text{g g}^{-1}$  na  $150^\circ\text{C}$ , što je čak 15 puta više od ekstrahovane količine u prvoj fazi pri istoj temperaturi.

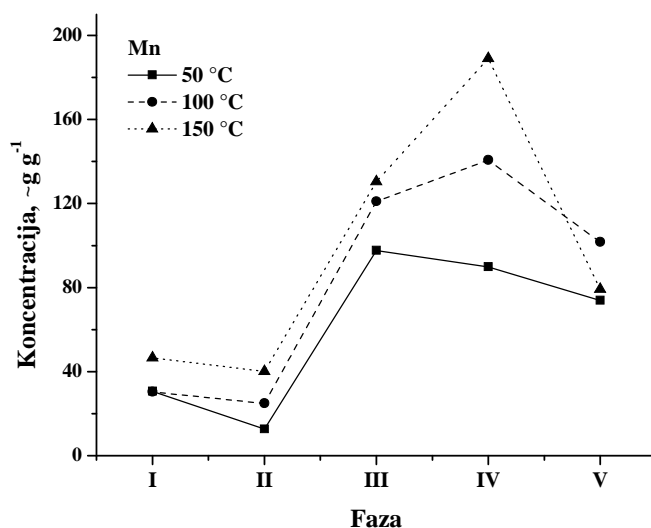
Koncentracije Fe i Al u fazi I (slabo adsorbovanoj) su bile ispod 250 i  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  respektivno, bez obzira na ekstrakcionu temperaturu. U kiselim uslovima je ekstrahovana veća količina Fe i Al, a najveća količina istih ekstrahovana je u III i V fazi (slika 5.33). Razlog je rastvaranje hidratiranih oksida Fe i Al u oksalatnom puferu kao ekstrakcionom agensu, i prikazani rezultati pokazuju da je ekstrakciono sredstvo bilo efikasnije za Fe u odnosu na Al. Prisustvo Fe u drugoj ekstrakcionoj fazi potiče od amorfni, jako mobilnih hidroksida ovog elementa, kao i ekstrakcije amorfni i kristalnih oksida koji se nalaze u trećoj fazi. Koncentracije Fe i Al su manje u četvrtoj fazi nego u prethodnim, a u ovoj fazi se otpištavaju oksidovana jedinjenja organske supstance i sulfidi. Količina Fe u V fazi je bila skoro dva puta manja nego u fazi III, dok je količina Al bila najveća u petoj fazi. Rezultati mikrotalasne sekvencijalne procedure (tabele 5.16) pokazuju da je gvožđe dominantno frakcionisano u umereno reducibilnoj i rezidualnoj fazi ( $>80\%$ ), ali i organski vezanoj fazi ( $>7\%$ ).



Slika 5.33 Slika 5. Količina dobijenog Al i Fe po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na različitim temperaturama.

estice pepela bogate gvož em verovatno poti u od magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), formiranog od minerala gvož a prisutnih u uglju (Tomeczek i Palugniok, 2002).

Raspodela dobijenih koli ina Mn sekvencijalnom ekstrakcijom u funkciji temperature prikazana je na slici 5.34. Mangan je mnogo rastvorljiviji u slabo kiseloj sredini (faza I), nego u kiselim uslovima (faza II) i za razliku od Fe i Al, hidratirani oksidi Mn se nisu zna ajno rastvorili u fazi II. Na temperaturi od 50 °C najve a koli ina Mn je ekstrahovana u fazi III, u odnosu na koli inu ekstrahovanu u fazi IV i V. Sa pove anjem temperature mikrotalasne ekstrakcije, koncentracija Mn raste u IV i V fazi. Uticaj temperature na efikasnost ekstrakcije je zna ajno evidentan u organsko-sulfidnoj fazi. U pore enju sa Fe i Al, koli ina dobijenog Mn u rezidualnoj fazi je bila manja u odnosu na prethodne dve faze.

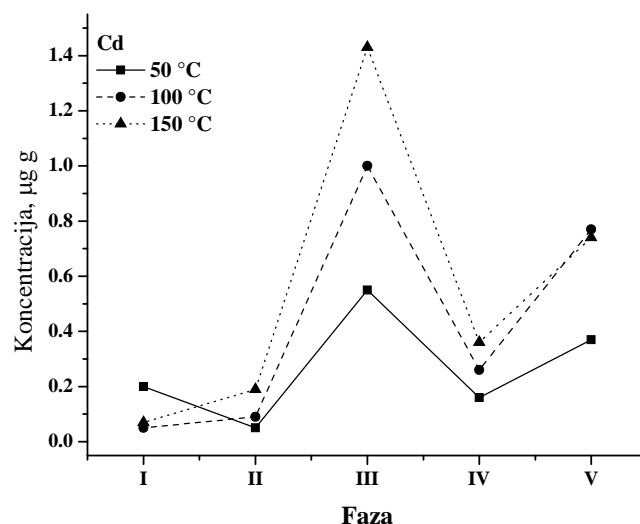


Slika 5.34 Koli ina dobijenog Mn po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na razli itim temperaturama.

Koncentracije gvož a su vezane za nivo Al i Mn u esticama pepela i ispiranje ovih elemenata je bilo ve e u istim fazama sekvencijalne ekstrakcije. Drugim re ima, ispiranje Fe, Al i Mn je bilo zna ajno ve e u tre oj, etvrtoj i petoj fazi pri svim eksperimentalnim temperaturama. Tako e, rezultati pokazuju da je ve ina metala rasprodeljena u frakcijama, umereno reducibilnoj i rezidualnoj, koje nisu lako dostupne za ispiranje u životnoj sredini. Ispiranje komponenti uklju uje procese rastvaranja i difuzije, dok efikasnost rastvara a pri procesu ekstrakcije zavisi od mnogo faktora,

ukljuju i hemijsko jedinjenje i fizičku rasprostranjenost komponenti (Bou-Raad et al., 2000). Gvožđe i mangan su odlični skupljači elemenata u tragovima (Yudovich i Ketris, 2005). Kada su prve tri faze isprane, rezidualna frakcija sadrži primarne i sekundarne minerale, koji mogu sadržati metale u tragovima u njihovom kristalnom obliku. Za te metale se ne može očekivati da budu ispušteni u rastvor za duže vreme pod normalnim uslovima pod kojima su izloženi u životnoj sredini (Jones et al., 2005). Istraživanja pokazuju da je ispuštanje metala iz pepela najviše uslovljeno: 1) ekstrakcionom tehnikom, 2) primenjenom procedurom i 3) temperaturom pod kojom je mikrotalasna ekstrakcija izvedena. S obzirom, da su većina metala u asocijaciji sa oksidima gvožđa i rezidualnim silikatnim materijalom, pod prirodnim uslovima se može očekivati minimalno ispiranje metala. Takođe, i u vodi i slabo adsorbovanoj frakciji ispiranje metala je minimalno.

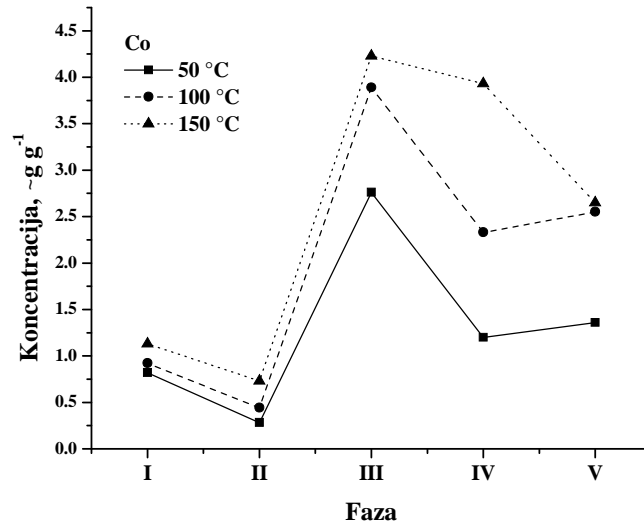
Količine ekstrahovanog Cd, Co i Cr u različitim fazama sa promenom temperature ekstrakcije prikazane su na slikama 5.35, 5.36 i 5.37.



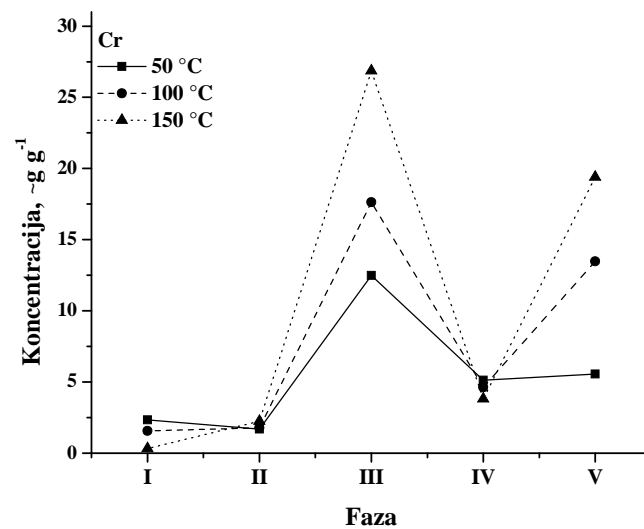
Slika 5.35 Količina dobijenog Cd po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na različitim temperaturama.

Koncentracije kadmijuma, hroma i kobalta dobijenih u trećoj fazi su u korelaciji sa većom koncentracijom aluminijuma, što potvrđuje asocijaciju između kadmijuma, hroma i kobalta sa alumosilikatima koji su rastvoreni u trećoj fazi ekstrakcije. Slika 5.36

izme u ovih elemenata je izražena u drugoj fazi ekstrakcije, gde na svim temperaturama ekstrakcije dolazi do opadanja ekstrahovane koli ine.



Slika 5.36 Koli ina dobijenog Co po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na razli itim temperaturama.



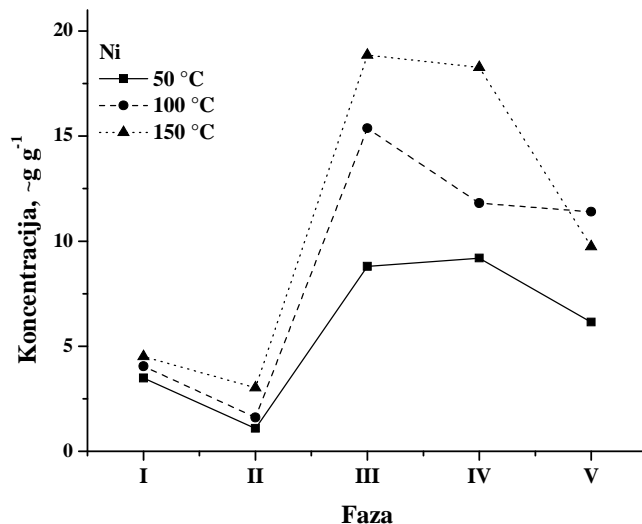
Slika 5.37 Koli ina dobijenog Cr po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na razli itim temperaturama.

Efikasnost ekstrakcije Cd raste sa povećanjem temperature sekvencijalne ekstrakcije. Većina kolektora u fazi III potvrđuju granice asocijacije sa hidratiziranim oksidima Fe i Al. Primarna asocijacija sa oksidima Fe i Al objašnjava slabo ispiranje Cd pod kiselim i slabo kiselim uslovima. Problem za životnu sredinu proizilazi zbog potencijalne rastvorljivosti i toksičnosti kadmijuma u vodenim sredinama. Pepeo je, međutim, osiromašen kadmijumom u poređenju sa ostalim elementima u tragovima, (osim Hg) i ovaj osetljiv element za životnu sredinu nije mobilan u uslovima neutralne i alkalne sredine. Uprkos asocijaciji na površini estica pepela, koncentracija Cd pri ispiranju vodom ne prelazi  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  u prirodnom baznom pepelu (Fruchter et al., 1990). Pri ispiranju u kiselim uslovima kadmijum se malo ekstrahuje. Manje od 10 % kadmijuma u pepelu je ekstrahovano iz Američkog baznog pepela pri  $\text{pH} = 1$  (Kim, 2006), dok je 3-9 % ekstrahovano pri  $\text{pH} = 4$  iz prirodno kiselih pepela Australije (Jankowski et al., 2004). Prisustvo hloridnih jona utiče na ispiranje kadmijuma. Hloridni joni mogu povećati rastvorljivost kadmijuma na višim pH vrednostima i kompleksiranjem povećati njegovu mobilnost (Jones, 2005).

Ekstrakcija hroma (slika 5.37) na 100 i 150 °C dovodi do znatnog povećanja količine umereno reducibilnoj i rezidualnoj fazi. Hrom je u šestovalentnom oksidacionom stanju, koje uključuje hromatni i dihromatni jon, široko prepoznatljiv kao potencijalno kancerogen i rastvorljiv u vodenoj sredini (Huggins i Huffman, 2004), dok je trovalentni hrom manje rastvorljiv i manje kancerogen. Prisustvo kiseonikom bogate organske supstance u uglju vodi nastajanju većeg procenata hromata prilikom sagorevanja. Organski vezani Cr se tokom sagorevanja, oksidacije i taloženja menja u rastvorni hromat u pepelu. U skladu sa našim rezultatima, dominantno ispiranje Cr je pod uslovima koji ne vladaju u životnoj sredini, pri niskoj pH vrednosti i umereno reducibilnim uslovima. To vodi do zaključka da je dominantna asocijacija u mineralima gline uglja rezultuje primarno u alumosilikatnoj asocijaciji u pepelu (Spears, 2013).

Na slici 5.38 predstavljena je zavisnost ekstrahovane količine Ni po fazama ekstrakcije na različitim temperaturama. Takođe, količina ekstrahovanog nikla je manja u drugoj fazi od količine dobijene u prvoj fazi (manje od 6 %), jer u kiselim uslovima može doći do taloženja sekundarnih minerala (tabela 5.16). Porast količine Co i Ni u trećoj fazi znači da su ovi elementi u asocijaciji sa hidratiziranim oksidima Fe i Al. Slični jonski

pre niki Co, Ni i Mn su razlog njihovog kristalisanja sa oksidima gvoža. Sa slika 5.36 i 5.38 može se uočiti slična raspodela ekstrahovanih količina metala Co i Ni u III, IV i V fazi pri svim temperaturama sekvencijalne ekstrakcije. Prisustvo nikla u IV fazi potvrđuje njegovo poreklo kao organskog konstituenta (Finkelman, 1994).

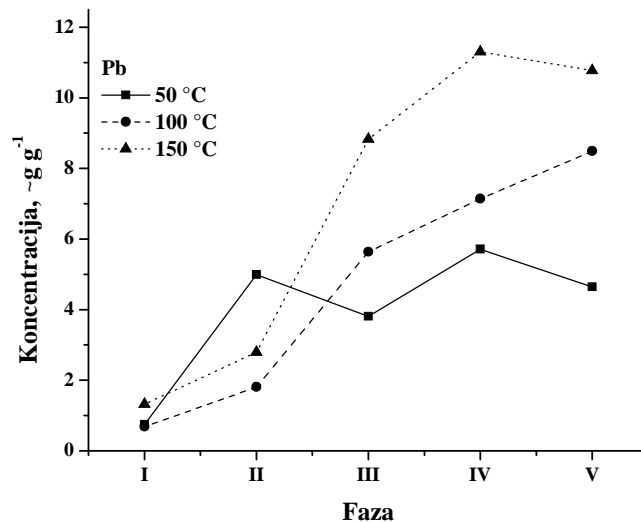


Slika 5.38 Količina dobijenog Ni po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na različitim temperaturama.

Arsen je jedan od ključnih elemenata, čije veće koncentracije u pepelu mogu onemogućiti njegovu upotrebu. Ovaj element je obično u asocijaciji sa piritom u uglju (Finkelman, 1981). Mobilnost arsena iz pepela je veća pri agresivnim pH uslovima, u odnosu na znatno manje ispiranje u vodi. Povećanje temperature sekvencijalne ekstrakcije ne dovodi do povećanja u količini ekstrahovanog arsena. Najveći procenat ekstrahovan je u fazi III pri svim temperaturama sekvencijalne ekstrakcije, što potvrđuje njegovu asocijaciju sa gvožđem. To je u saglasnosti sa činjenicom da je As obično u asocijaciji sa piritom u uglju (Finkelman, 1981). Sa druge strane, arsena nije bilo ili skoro da nije bilo u IV i V fazi sekvencijalne ekstrakcije što potiče od njegove isparljivosti.

Rezultati raspodeljenih količina po fazama za Pb prikazani su na slici 5.39. Takođe, olovo je najviše ekstrahovano iz pepela u III, IV i V fazi, čak 71 do 89 % od ukupne količine u zavisnosti od temperature (tabela 5.16). To pokazuje da je ovaj element

koncentrisan u nerastvornom sulfidnom i alumosilikatnom matriksu. Ispiranje metala kao što su Pb, Cu i Ni iz pepela je još manje u alkalnoj sredini (Kim et al., 2006).



Slika 5.39 Količina dobijenog Pb po fazama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na različitim temperaturama.

Istraživanje ponašanja elementa u tragovima (As, Pb) nakon sagorevanja uglja, pokazuje obogaćivanje istih u frakcijama pepela, primarno kroz adsorpciju na oksidima gvožđa i u silikatnom matriksu (Querol et al., 2001). Neki elementi prilikom isparavanja u termoelektrani kondenzuju se i u asocijaciji su na površini frakcije pepela. Površinski asocirani elementi su reaktivni u uslovima životne sredine, npr. kišnica i sneg su vodeni sistemi koji interaguju sa pepelom. Takođe, pepeo se većinom sastoji od alumosilikata, i manjih količina kvarca i mulita, koji su prilikom dejstva kišnica manje reaktivni (Lee i Spears, 1997). Više informacija o mogućem uticaju na životnu sredinu otpadnog pepela na podzemne vode, pružaju laboratorijska istraživanja, ali i ona ne daju u potpunosti reprezentativne prirodne uslove. Nakon hlađenja gasa prilikom sagorevanja uglja, neki elementi se kondenzuju na površini frakcije pepela, dok drugi ostaju u njenom jezgri, pri čemu se formira smeša različitih rastvorljivosti. Elementi kojima je obogaćeno jezgro frakcije, nisu direktno izloženi ispiranju i zato je njihovo odpuštanje difuziono kontrolisano i tako će zavisi od brzine rastvaranja površinskih slojeva. Površinski asocirani elementi su zato podložniji ispiranju u vodenoj životnoj sredini (Izquierdo i Querol, 2012).

Iz tabele 5.15 se može videti da je Be najviše ekstrahovan u III i V fazi, odnosno u asocijaciji sa Fe i Al, kao i u silikatnom matriksu. Koncentracija berilijuma u svim frakcijama raste sa porastom temperature mikrotalasne digestije.

Potrebno je nagasiti da su i pri ekstrakciji pepela koncentracije slede ih elemenata: Se, Hg i Sb bile ispod limita detekcije. Živa, ekstremno isparljivi element se gubi sagorevanjem. Antimon je prisutan u tragovima u piritu uglja, a njegovim razlaganjem tokom sagorevanja isparava i osloba a se antimon. Živa, je po pravilu najmanje zastupljeni element u uglju. Osim relativno male zastupljenosti u uglju, isparljivost žive otežava određivanje. Analiza žive u pepelu ne daje informacije, jer se preko 90 % žive iz uglja ne zadržava u pepelu (Yudovich i Ketris, 2005).

Arsen, selen i antimon u prirodi postoje u različitim hemijskim oblicima, i oni su široko rasprostranjeni, ali u malim koncentracijama. Ovi elementi imaju različita oksidaciona stanja i hemijske oblike, koje mogu biti toksične. Najzastupljeniji oblik As u prirodi je neorganski  $As^{3+}$  i  $As^{5+}$ , a tako se su pronašle i metilovane vrste. Toksičnost organski vezanog arsena i  $As^{5+}$  oblika je mala za ljude, ali je  $As^{3+}$  visoko toksičan. Selen je esencijalan element u tragovima, i u prirodi se obično nalazi u obliku neorganskih jona  $Se^{4+}$  i  $Se^{6+}$ . Neke organske jedinjenja selena su pronađena u biološkim tkivima. Dok je oblik nalaženja antimona u prirodi u obliku  $Sb^{3+}$  i  $Sb^{5+}$ , i oba oblika su toksična (Narukawa et al., 2005).

Iz tabele 5.16 se vidi da su svi ispitivani elementi u prve dve faze ekstrahovani u količinama od 10 %, sa izuzetkom Ca i Mg, koji su ekstrahovani znatno više. Poređenjem količina elemenata ekstrahovanih u svih pet faza, uočava se da je najveća količina svih ispitivanih elemenata ekstrahovana u poslednje tri faze. Veća količina gvožđa je ekstrahovana u trećoj nego u petoj fazi. Rastvorljivost svih elemenata raste kada se snižava pH vrednost ekstrakcionog rastvora.

Razmatrajući mikrotalasnu metodu, postoji očigledna pozitivna korelacija između ekstrahovane količine metala i ekstrakcione temperature, kao što je otkriveno. Mikrotalasno podpomognuta ekstrakcija na 150 °C rezultuje u najvećoj količini ekstrahovanih jona aluminijuma, gvožđa i mangana u poređenju sa drugim metodama. Osnovni mehanizam koji kontroliše mobilnost metala jeste rastvaranje primarnih jedinjenja u agresivnim sredstvima iz životne sredine. Frakcija rastvorljiva u petoj fazi sekvencijalne ekstrakcije je glavni sakupljač svih elemenata u pepelu, sa izuzetkom



arsena, u njoj je koli ina ekstrahovanih elemenata 25 procenata ili više od ukupno ekstrahovane koli ine. Može se uo iti pove anje ekstrahovane koli ine metala sa pove anjem temperature tokom ekstrakcionih procesa, izuzev za As (tabela 5.15). Ako se porede svi ekstrahovani metali, najmanje pove anje koli ine tokom sekvencijalne ekstrakcije sa pove anjem temperature je za Cd i Cr. Asocijacija Co sa gvož em pod slabo kiselim i baznim, kao i neutralnim uslovima objasnjava njegovo slabo ispiranje.

Kao što smo o ekivali, za ekstrakciju svih elemenata, pove anje temperature sekvencijale mikrotalno popomognute ekstrakcije, na 150 °C dolazi do pove anja rasprostranjenosti u fazama I, II i III, u pore enju sa 50 °C, ali je i dalje znatno prisustvo u fazama IV i V.

Znatan udeo analiziranih elemenata je prona en u rezidualnoj frakciji. Prisustvo Fe u drugoj fazi sekvencijalne ekstrakcije je indikator amorfno, visoko mobilnog hidroksida gvož a. O ekivano je prisustvo gvož a u fazi III prilikom ekstrakcije amorfni i kristalni oksida i najve a koli ina gvož a je ekstrahovana tokom ove faze, dok porastom temperature na 100 i 150 °C, gvož e postaje dominantan element u fazi V.

Ukupna koli ina ekstrahovanih elemenata tokom mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na razlu itim temperaturama je upore enja sa ukupnom koli inom elemenata ekstrahovanim koriš enjem standardne metode ASTM Standardne metode D 6349-01 (tabela 5.17).

Pore enje ukupne koli ine metala iz pojedina nim faza sa ukupnom koli inom metala dobijenom standardnom metodom pokazuje dobru korelaciju. Mikrotalasna ekstrakcija na 50 °C pokazuje slaganje izme u 9 i 98,5 %, dok ista na 100 °C je izme u 17 i 87 %, i o ekivano na 150 °C je najve i procenat korelacije, odnosno izme u 24 i 91 %. Prilikom razaranja pepela standardnom metodom dobijene vrednosti koncentracija slede ih elemenata: Se, Hg i Sb su bile ispod limita detekcije.

Tabela 5.17 Rezultati standardne ASTM metode upoređeni sa rezultatima mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije i izraženi kao recovery

Element	Standardna metoda, $\mu\text{g g}^{-1}$	Recovery, %		
		50°C	100°C	150°C
Al	157800 $\pm$ 5000	9,04	17,32	24,95
As	47,54 $\pm$ 2,10	98,5	87,86	91,54
Be	1,97 $\pm$ 0,10	45,18	71,07	87,82
Ca	78950 $\pm$ 350	23,01	41,22	47,05
Cd	7,50 $\pm$ 0,30	17,73	28,93	37,20
Co	20,25 $\pm$ 1,0	31,70	50,02	62,77
Cr	164 $\pm$ 3	16.90	23.84	32.10
Fe	108300 $\pm$ 300	15.62	25.50	31.10
K	7120 $\pm$ 55	5,99	15,65	24,54
Mg	16970 $\pm$ 135	22,99	33,54	41,63
Mn	938 $\pm$ 45	32.47	44.63	51.72
Na	1831 $\pm$ 27	10,59	14,32	19,40
Ni	131 $\pm$ 3	21.90	33.77	41.52
Pb	78 $\pm$ 8	25.51	30.46	44.89

### 5.2.3. Ekstrakcija anjona iz elektrofilterskog pepela

Metode primenjene za analizu anjona iz uglju u destilovanoj vodi, primenjene su i za analizu dostupnih anjona iz uzoraka elektrofilterskog pepela. Rezultati određeni iz ekstrakata pepela dobijeni primenom rotacionog mikrotalasnog i ultrazvučnog talasa za različita ekstrakciona vremena prikazani su u tabeli 5.18. Takođe, srednje vrednosti dobijenih rezultata pri mikrotalasnoj digestiji na 50, 100 i 150 °C prikazani su u tabeli 5.19. Snimanjem hromatograma potvrdili smo prisustvo fluoridnih, hloridnih i sulfatnih jona u ekstraktima elektrofilterskog pepela. Zbog znatne količine sulfatnih jona u ekstraktima pepela, njihova koncentracija je bila iznad kalibrisanih koncentracija, tako da su uzorci su razlaživani 20 puta da bi se što preciznije i ta nije odredila njihova koncentracija.

Tabela 5.18 Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom jonske hromatografije u ekstraktu pepela dobijenom ekstrakcijom podpomognutom rotacionim mikrotalasnim zračenjem, RE i ekstrakcijom podpomognutom dejstvom ultrazvučnih talasa, UE izraženi u  $\mu\text{g g}^{-1}$

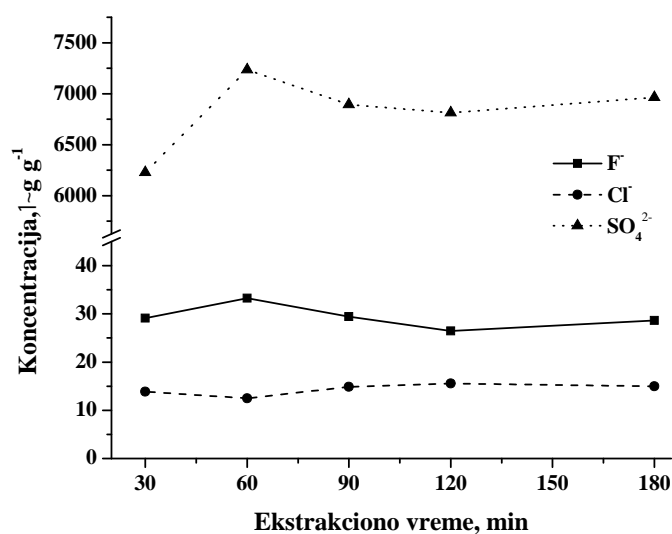
<b>Ekstrakciono vreme, min</b>	<b>Fluoridi</b>	<b>Hloridi</b>	<b>Sulfati</b>
<b>RE</b>			
30	29,12 ± 0,12	13,85 ± 0,26	6227 ± 56
60	33,26 ± 0,23	12,48 ± 0,02	7234 ± 74
90	29,42 ± 0,02	14,85 ± 0,31	6893 ± 49
120	26,48 ± 0,05	18,60 ± 0,42	6812 ± 68
180	28,66 ± 0,15	18,14 ± 0,01	6964 ± 32
<b>UE</b>			
10	30,38 ± 0,33	14,52 ± 0,28	6017 ± 69
20	27,31 ± 0,30	12,76 ± 0,22	6468 ± 30
30	29,62 ± 0,05	13,16 ± 0,28	5690 ± 16
40	29,62 ± 0,07	13,95 ± 0,15	7762 ± 22
50	30,68 ± 0,33	14,12 ± 0,10	7851 ± 26

Tabela 5.19. Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom jonske hromatografije u ekstraktu pepela dobijenom ekstrakcijom podpomognutom mikrotalasnim zračenjem na temperaturama od 50, 100 i 150 °C, izraženi  $\mu\text{g g}^{-1}$ )

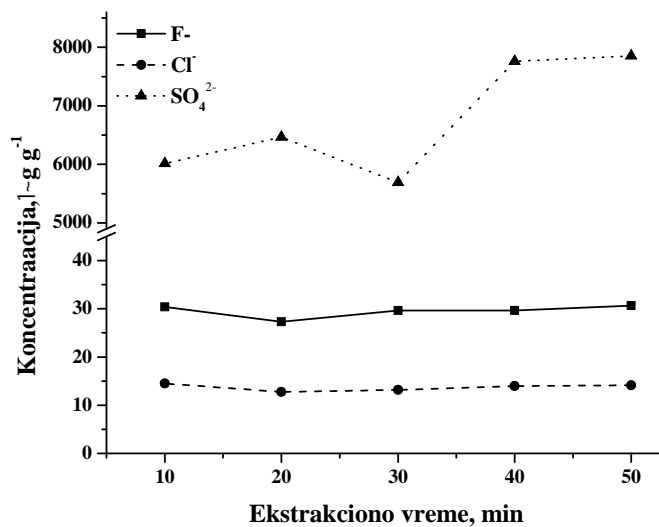
<b>Temperatura, °C</b>	<b>Fluoridi</b>	<b>Hloridi</b>	<b>Sulfati</b>
50	41,36 ± 0,25	35,48 ± 0,22	7731 ± 46
100	35,60 ± 0,19	22,94 ± 0,14	8043 ± 41
150	33,80 ± 0,31	19,54 ± 0,32	8164 ± 37

Ekstrakcija fluorida iz pepela primenom rotacione mikrotalasnice dala je rezultate, koji su u bliskim rezultatima dobijenim primenom ultrazvuka već u trajanju od 10 minuta (slika 5.40 i slika 5.41). Upotreba ekstrakcije potpomognute mikrotalasima na temperaturi od 50 °C ukazuje na značajan porast, od 1,5 puta količine ekstrahovanih fluorida (slika 5.42). Na 100 i 150 °C količina fluorida ekstrahovanog iz pepela je nešto niža od

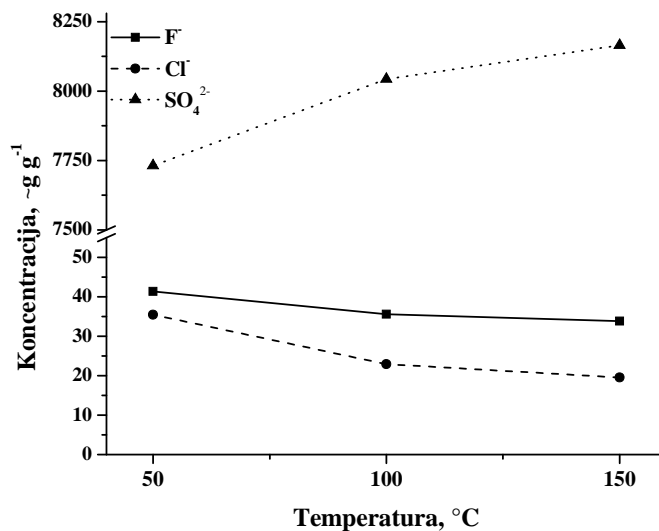
vrednosti dobijenih na temperaturi od 50 °C, ali su vrednosti ve e od koli ina dobijenih RE i UE. Smanjenje koncentracije fluorida se može pripisati isparljivosti halogenih elemenata na pove anoj temepraturi. Koncentracije fluorida u ekstraktima pepela su paralelno odre ene upotrebom jon selektivne elektrode i dobijeni rezultati ne odstupaju od prikazanih rezultati dobijenih na jonskom hromatografu. Tokom sagorevanja uglja fluorid jon isparava, i ve inom je zastupljen u parnoj fazi, pri emu se samo neznatne koli ine kondenzuju na esticama pepela. U dosadašnjim istraživanjima pokazano je da ispiranje fluorida ne zavisi od temeprature, i da se ispiranje pove ava kada su estice pepela manje (Izquierdo i Querol, 2012) i zaklju eno je da se fluor nalazi u obliku umereno rastvornih soli koje su utisnute na površini silkatnih estica. Ve a koli ina fluora se ekstrahuje pri vrednostima pH < 1 (Dreesen et al., 1977), dok je pri višim pH vrednostima fluor sorbovan na ne-kristalizovanom aluminijumu u pepelu. Važno je napomenuti da se tokom sagorevanja uglja, fluor i hlor izdvajaju u obliku hlorovodonika.



Slika 5.40 Zavisnost ekstrahovane koli ine anjona iz pepela od ekstrakcionog vremena pri primeni ekstrakcije podpomognute rotacionim mu kanjem.



Slika 5.41 Zavisnost ekstrahovane koli ine anjona iz pepela od ekstrakcionog vremena pri primeni ekstrakcije podpomognute dejstvom ultrazvu nih talasa.

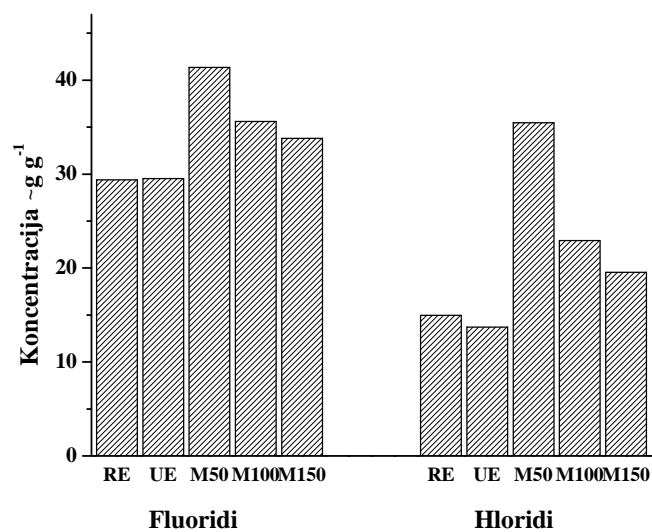


Slika 5.42 Zavisnost ekstrahovane koli ine anjona iz pepela od ekstrakcione temperature pri primeni ekstrakcije podpomognute mikrotalasnim zra enjem.

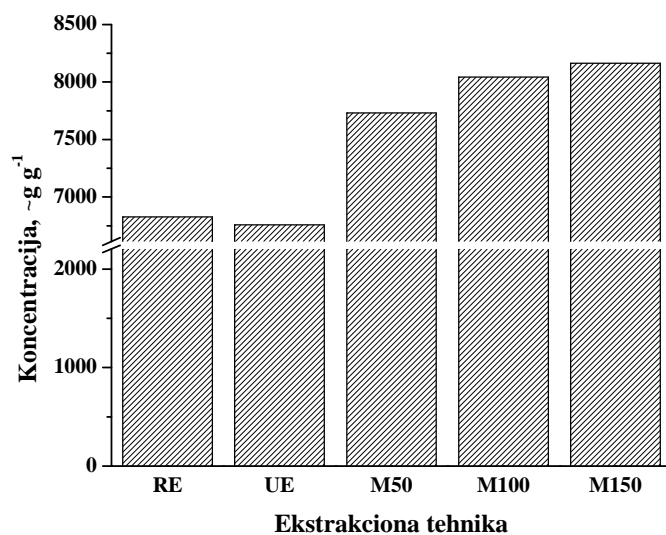
Ekstrakcija jona hlorida iz pepela upotrebom ultrazvuka pokazala je najveće u količinu ekstrahiranih jona nakon 10 minuta, posle 30 minuta pokazala je osetan pad do uspostavljanja ravnotežne koncentracije nakon 40 i 50 minuta od dejstva ultrazvuka (slika 5.40 i 5.41). U odnosu na ekstrakciju ultrazvukom, upotreba rotacione mušalice za ekstrakciju hloridnih jona pokazala je veću efikasnost i dobijena je 1,25 puta veću vrednost. Najveća količina hlorida je ekstrahirana nakon rotacionog mušanja od 120 minuta. Srednja vrednost ekstrahiranih jona hlorida upotrebom mikrotalasne digestije na temperaturi od 50 °C je 2,5 puta veću a u odnosu na vrednosti dobijene metodama RE i UE. Na temperaturi od 100 i 150 °C rezultati ukazuju na smanjenje koncentracije ekstrahiranih hloridnih jona u odnosu na vrednost dobijenu M50 tehnikom (slika 5.42). Sagorevanjem uglja, elementarni hlor uestuje u reakcijama aromatične supstitucije, koje dovode do nastajanja hlorfenola, nepoželjnih jedinjenja životne sredine. Sa obzirom da isparava u obliku hlorovodonika, i da se dominantno nalazi u organskoj asocijaciji, male količine hloru u pepelu su i otkrivane. Dobijeno je 12,48 do 35,48 µg hloru po gramu pepela, a sa slike 5.42 uočava se opadanje količine ekstrahiranog hloru sa povećanjem temperature.

Količina sulfatnih jona ekstrahiranih iz pepela ekstrakcijom podpomognutom rotacionim mušanjem je bila približno prosečnoj količini ekstrahiranih sulfatnih jona na različitim vremenima uz pomoć ultrazvuka. Posle 30 minuta dejstvom ultrazvuka došlo je do osetnog pada ekstrahirane količine sulfata, a potom na 40 i 50 minuta do naglog porasta. Hemijski efekti ultrazvuka ne proizilaze iz direktne interakcije zvuka sa molekulskim vrstama. Prolaskom zvuka kroz tečnost, dolazi do oblikovanja, porasta i na kraju nastajanje mehurova. Primetne varijacije u ekstrahiranim količinama tokom UE su najverovatnije posledica naizmeničnih procesa adsorpcije i desorpcije do kojih dolazi pod uticajem ultrazvuka. Pri tumačenju rezultata treba uzeti u obzir i da se ekstrakcija anjona i katjona odvija istovremeno, pri čemu zbog velike količine različitih jona u ekstraktu može doći do reakcija taloženja. Takođe, prisustvo velikog broja različitih jona u ekstraktu utiče na stvaranje novih uslova za adsorpciju. Pri mikrotalasnoj digestiji jona sulfata, sa povećanjem koncentracije dolazi do povećanja ekstrahirane količine sulfatnih jona (slika 5.42).

Srednje vrednosti rezultata dobijenih anjona korišćenih ekstrakcionih tehnika su prikazane na slikama 5.43 i 5.44.

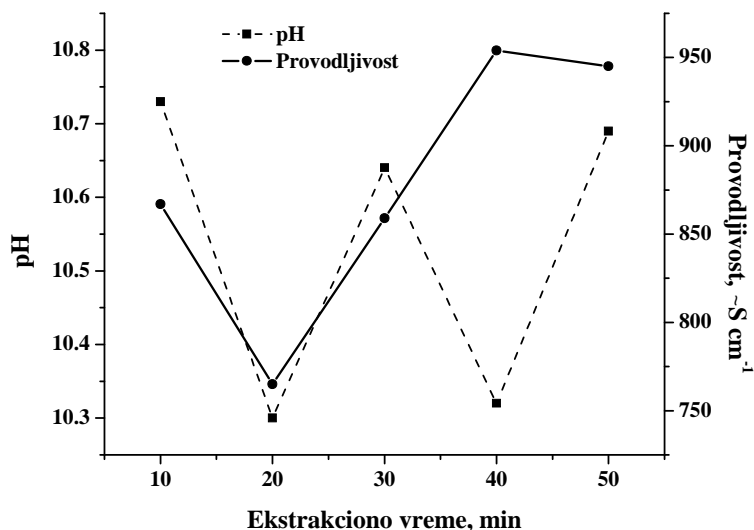


Slika 5.43 Prikaz odnosa koli ina ispitivanih fluoridnih i hloridnih jona (prose ne koli ine dobijene RE, UE, M50, M100 i M150)



Slika 5.44 Prikaz odnosa koli ina ispitivanih sulfatnih jona (prose ne koli ine dobijene RE, UE, M50, M100 i M150)

Nakon primene ultrazvuka ekstraktima je izmerena pH vrednost i elektri na provodljivost na temperaturi od 25 °C (slika 5.45). Za ispitivane ekstrakte pepela dobijena je pH vrednost u opsegu od 10,30 do 10,73 i ukazuje na veliki alkalitet pepela.



Slika 5.45 Promena pH vrednosti i elektri ne provodljivosti sa vremenom ekstrakcije podpomognute dejstvom ultrazvu nih talasa

Znatno manja pH vrednost izmerena je u ekstraktima uglja nakon ekstrakcije ultrazvukom: pH vrednost je bila u opsegu od 6,29 do 6,80. Manja pH vrednost ekstrakata uglja u odnosu na ekstrakte pepela je uslovljena i znatno manjom koli inom ekstrahovanih sulfatnih jona iz uglja u odnosu na pepeo: od najmanje 2 do najviše 4 puta je manja koli ina sulfatnih jona iz ekstrakata uglja. Razlog tome je oksidacija sulfita i sulfida do sulfata sagorevanjem uglja. Pri tuma enju rezultata treba uzeti u obzir i da se ekstrakcija anjona i katjona odvija istovremeno, pri emu zbog velike koli ine razli itih jona u ekstraktu može do i do reakcija readsorpcije i kompleksiranja katjona i anjona, odnosno gra enja nerastvornih kompleksa.



## 6. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja prikazanog u ovoj disertaciji bio je primena tri različite ekstrakcione tehnike za ekstrakciju uglja iz Kostolskog basena i elektrofilterskog pepela dobijenog sagorevanjem ispitivanog uglja. Izvedena su tri različita ekstrakcionja: rotaciono mu kanje (rotaciona ekstrakcija RE), i ekstrakcionje podpomognuto vešta kim izvorima energije: ultrazvu nih (ultrazvu na ekstrakcija, UE) i mikrotalasa talasa (mikrotalasa ekstrakcija). Navedene ekstrakcija su izvedene u destilovanoj vodi. Sa obzirom da se mikrotalasa ekstrakcija pokazala kao najefikasnija, u daljem radu je koriš ena nakon svakog faze modifikovane BCR ekstrakcione procedure.

Primenom ekstrakcionih sredstava rastu e ekstrakcione mo i, rastvorene su specifi no asocirane frakcije elemenata i to u prvoj fazi jonoizmenjiva ki i karbonatno vezana frakcija, u drugoj frakcija elementa vezana za okside mangana, u tre oj modifikovanoj po Försteru rastvoreni su amorfn oksidi gvož a, u etvrtoj elementi vezani za organsku supstancu i sulfide i u poslednjoj fazi silikatni matriks. Razmatranja u navedenim fazama omogu ila su sagledavanje asocijacije elemenata, kao i ispitivanje mobilnosti elemenata u datim uzorcima.

Detaljnomo analizom zaklju eno je:

- Sa obzirom je mobilnost konstituentnih i zaga iva kih elemenata iz uglja i pepela ispitana pri različitim vremenima primenom RE i UE, utvr eno je da vreme trajanja ekstrakcije sa produžavnjem ekstrakcije (za RE nakon 120 minuta i UE nakon 30 minuta) nema zna ajnog uticaja na pove anje ekstrakovanih koli ina katjona i anjona iz uglja i pepela. Generalno, primena RE se pokazala efikasnijom metodom za odre ivanje konstituentnih, dok se primena UE bila efikasnija za ekstrakcionje zaga iva kih elemenata.
- U primenjenim ekstrakcijama efikasnost primenom RE i UE je bila približno ista, osim u sli aju ekstrakcije olova iz pepela gde se RE pokazala kao najefikasnija metoda od sve tri koriš ene ekstrakcione tehnike. Kod aluminijuma je ekstrakcija jona dobijenih rotacionim mu kanjem dala ve u koli inu ekstrahovanih jona od 1,7 puta u odnosu na koli inu dobijenu ekstrakcijom u ultrazvu noj kadi.

- Ekstrakcija podpomognuta dejstvom mikrotalasa pri razli itim temperaturama, odnosno 50, 100 i 150 °C (M50, M100 i M150 respektivno) dala je linearni porast ekstrahovanih koli ina elemenata sa pove anjem temperature ekstrakcije.
- Važni neorganski anjoni u uglju i pepelu, fluoridi, hloridi i sulfati su prona eni kao konstituenti, koji su i od interesa za životnu sredinu. Varijacije u ekstrahovanim koli inama, upotrebom razli itih ekstrakcionih metoda, bile su minimalne kod fluoridnih jona i upotrebe RE metode.
- Ekstrakcija elemenata u vodi na 150 °C rezultuje u najve em pove anju ekstrahovanih koli ina aluminijuma, mangana i naro ito gvož a u odnosu na RE i UE. Pove anjem temperature od 50 °C na 100 °C primenom mikrotalase ekstrakcije gvož a iz uglja ekstrahovana je 5 puta ve e koli ine, a pove anjem temperature na 150 °C ekstrahovana koli ina gvož a je bila 16 puta ve a od koli ine ekstrahovane na 50 °C.
- Paraleleno koriš enje savremenih tehnika kao što su: ICP-OES i IC za odre ivanje Na, K, Ca i Mg pokazalo je dobro slaganje rezultata, kao i koriš enje ISE za odre ivanje koncentracije fluorida i CRM, koji su potvrdili ta nost i preciznost metode.
- Mikrotalasa sekvencijalna ekstrakcija je bila najefikasnija na 150 °C. Ekstrakcijom Ca i Mg iz uglja najve a koli ina je o ekivano ekstrahovana u prvoj fazi razaranjem karbonata, dok je u tre oj fazi ovih elemenata nije bilo. Ve a koli ina arsena iz uglja ekstrahovana je u tre oj i etvrtoj fazi na temperaturi od 50 °C, drugoj, tre oj i etvrtoj fazi na temperaturi od 100 °C i u drugoj fazi na temperaturi od 150 °C. U petoj fazi ekstrakcije arsena skoro da i nije bilo, a razlog je njegova isparljivost.
- Primenom mikrotalase sekvencijalne ekstrakcije iz pepela najve a koli ina K i Na ekstrahovana je u petoj fazi razaranjem silikatnog matriksa.
- Rezultati sekvencijalne ekstrakcije iz uglja i pepela, su upore eni sa rezultatima ukupne koli ine elemenata dobijenih standardnom ASTM D 6349-01 metodom, Najmanji recovery je postignut za konstituentne elemente uglja, odnosno Al, K i Na, a najbolji za As, Be, Ca i Mn. Mikrotalasa ekstrakcija pepela na 50 °C pokazala je slaganje sa rezultatima ASTM metode izme u 9 i 98,5 %, na 100 °C je izme u 17 i 87 %, i o ekivano na 150 °C je bio najve i procenat slaganja, odnosno izme u 24 i 91 %.
- Kao što je o ekivano, za ekstrakciju svih elemenata, pove anje temperature sekvencijale mikrotalasa potpomognute ekstrakcije, na 150 °C dovodi do pove anja raspoloživosti, odnosno mobilnosti elemenata u fazama I, II i III, u pore enju sa

koli inom mobilnih na 50°C, ali je i dalje evidentno znatno prisustvo elemenata u fazama IV i V. Znatno udeo analiziranih elemenata je pronađen u rezidualnoj frakciji. Prisustvo Fe u drugoj fazi sekvencijalne ekstrakcije uglja je indikator amorfno, visoko mobilnog hidratisanog gvožđa. Otkriveno je prisustvo gvožđa iz uglja u fazi III prilikom ekstrakcije amornih i kristalnih oksida i najveća količina gvožđa je ekstrahovana tokom ove faze, dok je porastom temperature na 100 i 150°C, postao dominantan element u fazi V.

- Najveći deo gvožđa iz pepela ekstrahovan je u trećoj fazi sekvencijalne ekstrakcije što ukazuje da je dominantno prisutan u obliku amornih oksida. Razaranjem oksida gvožđa iz pepela u trećoj fazi ekstrakcije oslobođena je najveća količina zagađujućih elemenata.

- Cilj rada je bio da se pokaže da su ekstrakcione procedure u analiza uglja i pepela važne iz naučnih i praktičnih razloga i da se za ispitivanje asocijacije elemenata u odgovarajućim fazama i mobilnosti elemenata, simuliranjem i ubrzavanjem uslova životne sredine uspešno može koristiti primena mikrotalasa.

## 7. LITERATURA

Adamidou, K., Kassoli-Fournaraki, A., Fillipidis, A., Christanis, K., Adamatidou, E., Tsikritzis, L., Patrikaki, O., *Fuel* 86 (2007) 2502-2508.

Agemian, H., Chan, A.S.Y., *Analyst*, 101 (1976) 761-767.

Aksoy, D.O., Aytar, P., Topta, Y., Cabuk, A., Koca, S., Koca, H., *Fuel* 132 (2014) 158-164.

AOAC Guidelines for Single-Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals (2012) *Official Methods of Analysis*, 19th Ed.,

Ardrey, R.E., *Liquid chromatography*, John Wiley and Sons, Chichester, 2003.

Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B., Mohl, C., *Science of the Total Environment* 181 (1996) 147-159.

Ashman, P.J., Mullinger, P.J., *Fuel* 84 (2005) 1195-1205.

ASTM Standard test method for chlorine in coal, D 2361-02, 2002.

ASTM Standard test method for determination of major and minor in coal, coke, and solid residues from combustion of coal and coke by ICP-AES, D 6349-01, 2002.

ASTM Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method, D 3761-96, 2002.

Barona, A., Romero, F., Elejalde, C., *Journal of the Hazardous Materials*, 42 (1995) 289-301.

Bayat, O., *Fuel* 77 (1998) 1059-1066.

Bhattacharyya, S., Donahoe, R.J., Patel, D., *Fuel* 88 (2009) 1173-1184.

Bibak, A., *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 25 (1994) 19-20.

Bibak, A., Moeberg, J.P., Borggaard, O.K., *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B: Soil and Plant Science*, 44 (1994) 208-213.

Bilski, J., Mclean, K., McLean, E., Soumaila, F., Lander, M., *International Journal of Environmental Science* 1 (2011) 1040-1053.

Blissett, R.S., Rowson, N.A., *Fuel* 97 (2012) 1-23.

Bojarska, K., Bzowski, Z., Proc 12th Annu Int Pittsburgh Coal Conf., Pittsburgh (1995) 511-6.

Boruvka, L., Kozak, J., Kristoufkova, S., Chemicke Listy, 91 (10) (1997) 868-870.

Bou-Raad, M., Hobday, M.D., Rix, C.J., Fuel 79 (2000) 1185-1193.

Bukhari, S.S., Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S., Fuel 140 (2015) 250-266.

Burns, D.T., Maitin, B.K., Analyst 108 (1983) 452-456.

Buschamann, J., Kappeler, A., Lindauer, Kistler, D., Berg, M., Sigg, L., Environmental Science & Technology, 40 (19) (2006) 6015-6020.

Buykx, S.J., van den Hoop, M.A.G.T., de Joode, P., Journal of Environmental Monitoring, 6 (2004) 552-558.

Calmano, W., Förstner, U., The Science of the Total Environment 28 (1983) 77-90.

Canepari, S., Cardarelli, E., Ghighi, S., Scimonelli, L., Talanta 66 (2005) 1122-1130.

Cappuyns, V., Swennen, R., Niclaes, M., Journal of Geochemical Exploration, 93 (2) (2007) 78-90.

Chakravarty, S., Mohanty, A., Banerjee, A., Tripathy, R., Mandal, G.K., Basariya, M.R., Sharma, M., Fuel 150 (2015) 96-101.

Chang, C.Y., Wang, C.F., Mui, D.T., Chiang, H.L., Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 578-587.

Chao, T.T., Journal of Geochemical Exploration, 20 (2) (1984) 101-135.

Chin, Y.P., Alken, G., O'Loughlin, Environmental Science and Technology, 28 (11) (1994) 1853-1858.

Conrad, V.B., Brownlee, W.D., Analytical Chemistry, 60 (1988) 365-369.

Cummings, J., Shah, K., Atkin, R., Moghtaderi, B., Fuel 143 (2015) 244-252.

Dang, Z., Liu, C., Haigh, M., Environmental Pollution, 118 (3) (2002) 419-426.

Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M., Garden, L.M., Analytica Chimica Acta 363 (1998) 45-55.

Dean, R.J., Methods for Environmental Trace Analysis, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.

Dean, R.J., Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, John Wiley & Sons, 2005.

Deli , D., Neorganska hemiska tehnologija, Nolit, Beograd, 1958.

Doyle, C.A., Doray, J.D., Reversed-phase HPLC: Preparation and characterization of stationary phases, Marcel Dekker, New York, 1999.

Dreesen, D.R., Gladney, E.S., Owens, J.W., Perkins, B.L., Environmental Science and Technology, 11 (10) (1977) 1017-1019.

Duchesne, J., Reardon, E.J., Waste Management 19 (1999) 221-231.

Dudas, M.J., Environmental Science & Technology, 15 (79) (1981) 840-843.

Dutta, B.K., Khanra, S., Mallick, D., Fuel 88 (2009) 1314-1323.

Eith, C., Kolb, M., Seubert, K.H., Viehweger, Practical liquid chromatography, 2002.

Fabian ska, M.J., Preis, L.L., Stypa, R.G., Fuel 94 (2012) 586-595.

Fatoba, O.O., Petrik, L.F., Gitari, W.M., Iwuoha, E.I., Journal of Environmental Science and Health, 46 (2011) 1648-1666.

Filqueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., J. Environ. Monit., 4 (2002) 823-85.

Finkelman, R.B. Fuel Processing Technology 39 (1994) 21-34.

Finkelman, R.B., U.S. Geological Survey Open File Report, No. OFR-81-99, (1981) 301.

Flores, É.M.M., Mesko, M.F., Moraes, D.P., Pereira, J.S.F., Mello, P.A., Barin, J.S., Knapp, G., Analytical Chemistry 80 (2008) 1865-1870.

Flues, M., Sato, I.M., Scapin, M.A., Cotrim, M.E.B., Camargo, I.M.C., Fuel 103 (2013) 430-436.

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., Salmons, W., Sediments and Water Interactions, Chapter 31 1986.

Förstner, U., Ahlf, W., Chairman, W., Kersten, M., 5-th International Symposium on River Sedimentation, Karlsruhe, 1992.

Förstner, U., Chairman, W., 5-th International Symposium on River Sedimentation, Karlsruhe, 1992.

Förstner, U., Chairman, W., Hong, J., Kersten, M., 5-th International Symposium on River Sedimentation, Karlsruhe, 1992.

Förstner, U., *Hydrobiologia* 91 (1982) 269-284.

Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Rasmussen, P., *Progress in Energy and Combustion Science*. 20 (1994) 115-138.

Freitag, R., *Modern advances in chromatography*, Springer, Wien, New York, 2002.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., *Geochemica et Cosmochimica Acta* 43 (7) (1979) 1050-1090.

Fruchter, J.S., Rai, D., Zachara, J.M., *Environmental and Science Technology*, 24 (1990) 1173-1179.

Funatsuki, A., Takaoka, M., Oshita, K., Takeda, N., *Analytical Sciences*, 28 (2012) 481-490.

Golda, M., Janas, A., Olsewska, D., *Fuel Processing Technology*, 92 (2011)1230-1236.

Goodarzi, F., *Int. J. Coal Geol.* 8 (1987) 247-68.

Gristafe, D.A., Angino, E.E., Smith, S.M., *Applied Geochemistry* 3(6) (1988) 601-608.

Grove, J.H., Fowler, C.S., Sumner, M.E., *Soil Science Society of America Journal*, 46 (1) (1982) 32-38.

Gržeti , I., Ghariani, R.A.H., *J. Serb. Chem. Soc.*, 73 (2008) 923-934.

Gupta, S.K., Aten, C., *Inaternational Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51 (1993) 25-46.

Gupta, S.K., Chen, K.Y., *Environmental Chemistry Letters*, 10 (2) (1975) 129-58.

Hall, G.E.M., Vaive, J.E., MacLaurin, A.I., *Journal of the Geochemical Expolaration*, 56 (1996) 23-36.

Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 835–855.

Hassett, D.J., Pflughoeft-Hassett, D.F., Heebink, L.V., *Fuel* 84 (2005) 1378-1383.

Huggins, F.E., Huffman, G.P., *Int. J. Coal Geol.* 58 (2004) 193-204.

Huggins, F.E., *International Journal of Coal Geology* 50 (2002) 169-214.

Huggins, F.E., Shah, N., Huffman, G.P., Kolker, A., Crowley, S., Palmer, C.A., Finkelman, R.B., *Fuel Processing Technology*, 63 (2000) 79-92.

Ikävalko, E., Laitinen, T., Revitzer, H., *Fresenius J Anal Chem* 363 (1999) 314-316.

Ilander, A., Väisänen, A., *Analytica Chimica Acta* 602 (2007) 195-201.

Ilander, A., Väisänen, A., *Ultrason. Sonochem.*, 16 (2009) 763-768.

Ilic, M., Cheeseman, C., Sollars, C., Knight, J., *Fuel* 82 (2003) 331-336.

Isabel, S.R., *Organic Petrology: An Overview*, ISBN 978-953-307-800-7, 2012.

Iwashita, A., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Fujita, Y., Yamashita, T., *Fuel* 85 (2006) 257-263.

Iwashita, A., Sakaguchi, Y., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Kambara, S., *Fuel* 84 (2005) 479-485.

Iyer, R., *Journal of Hazardous Materials B93* (2002) 321-329.

Izquierdo, M., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Alvarez, E., Antenucci, D., Nugteren, H., Luna, Y., Fernández-Pereira, C., *Fuel* 87 (2008) 1958-1966.

Izquierdo, M., Querol, X., *International Journal of Coal Geology* 94 (2012) 54-66.

Jamali, M.K., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Jalbani, N., Kandhro, G.A., Shah, A.Q., Baig, J.A., *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1157-1164.

Jankowski, J., Ward, C.R., French, D., Groves, S., *Fuel* 85 (2006) 243-256.

Jackson, P.E., *Ion Chromatography in Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.

Jegadeesan, G., Al-Abed, S.R., Pinto, P., *Fuel* 87 (2008) 1887-1893.

Jones, J.M., Kubacki, M., Kubica, K., Ross, A.B., Williams, A., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 502-511.

Jones, K.B., Ruppert, L.F., Swanson, S.M., *Int. J. Coal Geol.*, 94 (2012) 337-348.

Kalembkiewicz, J., Sołtys, E., *Polish Journal of Environment Studies* 14 (2005) 593-598.

Kargi, F., Robinson, J.M., *Appl. Environ. Microb.*, 44 (1982) 878-883.

Karimipour, S., Gerspacher, R., Gupta, R., Spiteri, R.J., *Fuel* 103 (2013) 308-320.



Kazi, T.G., Jamali, M.K., Kazi, G.H., Arain, M.B., Afridi, H.I., Siddiqui, A., *Anal Bioanal Chem* 383 (2005) 297-304.

Kersten, M., Kriews, M., Förstner, U., *Marine Chemistry* 36 (1991) 165-182.

Kim, A.G., *Fuel* 85 (2006) 1403-1410.

Kim, A.G., Hesbach, P., *Fuel* 88 (2009) 926-937.

Kukier, U., Ishak, C.F., Sumner, M.E., Miller, W.P., *Environmental Pollution* 123 (2003) 255-266.

Laban, K.L., Atkin, B.P., *Fuel* 79 (2000) 173-180.

Laban, K.L., Atkin, B.P., *International Journal of Coal Geology* 41 (1999) 351-369.

Larsen, S., Widdowson, A.E., *Journal of Soil Science*, 22 (1971) 210-221.

Lee, S., Spears, D.A., *Applied Geochemistry* 12 (1997) 367-376.

Lei, Z., Wu, L., Zhang, Y., Shui, H., Wang, Z., Pan, C., Li, H., Ren, S., Kang, S., *Fuel* 95 (2012) 630-633.

Levinson, A.A., *Introduction to Exploration Geochemistry*. Applied Publishing Ltd., Wilmette III., 2nd ed. 1980.

Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., *Tetrahedron* 57 (2001) 9225-9283.

Lokeshappa, B., Dikshit, A.K., *International Journal of Environmental Science and Development* 3 (2012) 43-48.

Lund, W., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337 (1990) 557-564.

Madzivire, G., Petrik, L.F., Gitari, W.M., Ojumu, T.V., Balfour, G., *Minerals Engineering* 23 (2010) 252-257.

Matusiewicz, H., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 8 (1980) 227-233.

McMaster, M.C., *HPLC*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.

Mermet, J.M., Otto, M., Widmer, H.M., *Analytical chemistry*, Wiley-VCH, Verlag, 1998.

Mesko, M.F., Hartwing, C.A., Bizzi, C.A., Pereira, J.S.F., *International Journal of Mass Spectrometry* 307 (2011) 123-126.

- Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W., Soil Science Society of America Journal 50 (2002) 598-601.
- Moreno, N., Querol, X., Andrés, J.M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, Janssen-Jurkovicová, M., Jones, R., Fuel 84 (2005) 1351-1363.
- Nadkarni, R.A., Pond, D.M., Analytica Chimica Acta 146 (1983) 261-266.
- Nageswara, Rao, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36 (2005) 1512-1523.
- Narukawa, T., Takatsu, A., Chiba, K., Riley, K.W., French, D.H., J Environ Monit 7 (2005) 1342-1348.
- Nash, K., Fried, S., Friedman, A.M., Sullivan, J.C., Environmental Science and Technology 15 (7) (1981) 834-837.
- Nikolić, P., Dimitrijević, D., Ugalj Jugoslavije, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 1991.
- NordTest Technical Report TR 569 "Internal Quality Control" – vodič za hemijske laboratorije, 2008.
- Novák, J., Kozler, J., Janoš, P., Jeřáková, Tokarova, V., Madronová, L., Reactive and Functional Polymers 47 (2) (2001) 101-109.
- Özkök, E., Davis, A.P., Asce, F., Aydilek, A.H., Asce, M., J. Environ. Eng., 139 (2013) 1397-1405.
- Pandey, S.K., Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering and Technology 3 (2014) 921-937.
- Parat, C., Leveque, J., Dousset, S., Chaussod, R., Andreux, F., Analytical and Bioanalytical Chemistry 376 (2003) 243-247.
- Pavlović, A.S., Cook, J.M., Renton, J.J., Proc. International Conference on Coal Science, Düsseldorf 7-9, 9 (1981) 828-834.
- Peng, B., Wu, D., Lai, J., Xiao, H., Li, P., Fuel 94 (2012) 629-631.
- Petit, M.D., Rucandio, M.I., Analytical Chimica Acta 401 (1999) 283-291.
- Pickering, W.F., Ore Geology Reviews 1 (1986) 83-146.
- Polic, P.S., Ilic, A.R., Popovic, A.R., Handb Environ Chem, 5 (2005) 61-110.

Pontes, F.V.M., Mendes, B.A.O., de Souza, E.M.F., Ferriera, F.N., de Silva, L.I.D., Carneiro, M.C., Monteiro, M.I.C., de Almeida, M.D., Neto, A.A., Vaitsman, D.S., *Analytica Chimica Acta* 659 (2010) 55-59.

Popovi , A., Djordjevi , D., Poli , P., *Environment International* 26 (2001) 251-255.

Pozar, D.M., *Microwave Engineering*, John Wiley & Sons, USA, 1998.

Prietzl, J., Hirsch, C., *European Journal of Soil Science.*, 51 (2000) 323

Querol, X., Klika, Z., Weiss, Z., Finkelman, R.B., Alastuey, A., Juan, R., López-Soler, A., Plana, F., Kolker, A., Chenery, S.R.N., *Fuel* 80 (2001) 83-96.

Quispe, D., López, R.P., Silva, L.F.O., Nieto, J.M., *Fuel* 94 (2012) 495-503.

Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Sanchez J.F.L., *Water Air Soil Pollut* 189 (2008) 291-333.

Reid, M.K., Spencer, K.L., Shotbolt, L., *J Soils Sediments* 11 (2011) 518-528.

Rizzi, A., *Handbook of HPLC*, H.M. Widmer Ed, Plenum Press , London, 2001.

Rodushin, I., Axelsson, M.D., Burman, E., *Talanta* 51 (2000) 742-759.

Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, J.S., *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press, New York, N.Y. 2 nd ed. 1979.

Rouessac, F., Rouessac, A., *Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.

Sager, M., *Accreditation and Quality Assurance*, 4 (1999) 299-306.

Samanli, S., *Fuel* 90 (2011) 659-664.

Sauve, S., McBride, M.B., Hendershot, W.H., *Environmental Pollution*, 98 (2) (1997) 149-155.

Schramel, O., Michalke, B., Kettrup, A., *Science of the Total Environment*, 263 (1-3) (2000) 11-22.

Senior, C.L., Zeng, T., Che, J., Ames, M.R., Sarofim, I., Huggins, F.E., Shah, N., Huffman, G.P., Kolker, A., Mroczkowski, S., Palmer, C., Finkelman, R., *Fuel Processing Technology* 63 (2000) 215-241.

Smeda, A., Zyrnicki, W., *Microchemical Journal* 72 (2002) 9-16.

Smichowski, P., Polla, G., Gómez, D., Espinosa, A.J.F., López, A.C., *Fuel* 87 (2008) 1249-1258.

- Soon, Y.K., Bates, T.E., *Journal of the Soil Science*, 33 (1982) 477-488.
- Spears, D.A., *Fuel* 114 (2013) 31-37.
- Stach, E., Mackowsky, M., Teichmuller, M., Taylor, G., Chandra, D., Teichmuller, R., *Textbook of Coal Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin- Stuttgart, 1982.
- Stalovi , B., or evi , S., *MD-Medical Data* 5 (2013) 53-57.
- Staniši , S.M., Ignjatovi Lj.M., Manojlovi , D.D., Doj inovi , B.P., *Central European Journal of Chemistry* 9 (2011) 481-491.
- Stercheman, T., Gomez, A., Ciesielski, H., *Science of the Total Environment*, 179 (1996) 63-69.
- Suárez-Ruiz, I., *Organic Petrology: An Overview*, 2012.
- Suslick, K.S., *Applications of Ultrasound to Materials Chemistry*, 1995.
- Swaine, D.J., *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.
- Swaine, D.J., *Trace element in Coal*, London: Butterworth; 1990.
- Švábová, M., Weishauptová, Z., P íbyl, O., *Fuel* 90 (2011) 1892-1899.
- Taylor, G.H. Teichmuller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., *Organic petrology*, Gebrüder Borntraeger. Berlin, 1998.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., *Analytical Chemistry* 51 (1979) 844-850.
- Theis, T.L., Padgett, L.E., *J Water Pollut Control Fed* 55 (1983) 1271-1279.
- Tipping, E., *Geochimica et Cosmochimica Acta*) 45 (2) (1981) 191-199.
- Tokalio lu, ., Kartal, ., Birol, G., *Turkish Journal of Chemistry*, 27 (2003) 333-346.
- Tombácz, E., Libar, Z., Illés, E., Majzik, A., Klumpp, E., *Organic Geochemistry* 35 (3) (2004) 257-267.
- Tomeczek, J., Palugniok, H., *Fuel* 81 (2002) 1251-1258.
- Uçurum, M., *Fuel* 88 (2009) 1460-1465.
- Ure, A.M., *Science of the Total Environment*, 178 (1996) 3-10.
- Varma, A.K, Kumar,M., Saxena, K., Sarkar, A., Banerjee, K., *Fuel* 128 (2014) 199-209.
- Vitorovi , D., Jovan i evi , B., *Osnovi organske geohemije*, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, 2005.

- Wang, B., Peng, Y., Fuel 109 (2013) 309-315.
- Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Talanta 68 (2006) 1584-1590.
- Wang, J., Tomita, A., Fuel 77 (1998) 1747-1753.
- Wang, S., Li, L., Zhu, Z.H., Journal of Hazardous Materials B139 (2007) 254-259.
- Wang, T., Wang, J., Tang, Y., Shi, H., Ladwig, K., Energy & Fuels 23 (2009) 2959-2966.
- Wang, Y., Forssberg, E., Microwave assisted comminution and liberation of minerals. Mineral Processing on the Verge of the 21st Century. Rotterdam, 2000.
- Ward, C.R., French, D., Jankowski, J., Dubikova, M., Li, Z., Riley, K.W., International Journal of Coal Geology 80 (2009) 224-236.
- Ward, C.R., International Journal of Coal Geology 50 (2002) 135-168.
- Welz, B., Lepri, F.G., Araujo, R.G.O., Ferreira, S.L.C., Huang, M.D., Okrus, M., Becker-Ross, H., Anal. Chim. Acta., 647 (2009) 137-148.
- Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., Jiang, G., Environmental International 30 (2004) 769-783.
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P., Int. J. Coal Geol., 62 (2005) 107-134.
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P., Int. J. Coal Geol., 67 (2006) 127-144.
- Yun-Chaun, G., Qin-Fen, G., Ming-Xing, S., Zhi-Xiu, Z., Zong-Hong, C., Chinese Journal of Analytical Chemistry 35 (2007) 1175-1178.
- Zhang, L., Takanohashi, T., Kutsuna, S., Saito, I., Wang, Q., Nimomiya, Y., Fuel 87 (2007) 2628-2640.
- Zhao, Y.P., Tian, Y.J., Ding, M., Dou, Y.Q., Wei, X.Y., Fan, X., He, X.F., Zong, Z.M., Fuel 148 (2015) 120-126.
- Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C., International Journal of Analytical Chemistry, Review Article, 2010.
- Životić, D., Gržetić, I., Simić, V., Popović, V., Milićević, V., Rud., Geolog. i Metal. 59 (2008) 1.

## PUBLIKACIJE PROISTEKLE IZ OVOG RADA

### D1. Radovi u međunarodnim naučnim časopisima (M23)

1. S. M. Staniši , Lj. M. Ignjatovi , I. Anđelkovi , M.C. Stevi , **A.M. Tasi** , M. Savić Biserić , „Ultrasound-assisted extraction of matrix elements and heavy metal fractions associated with Fe, Al and Mn oxyhydroxides from soil“, J. Serb. Chem. Soc., **77** (9) (2012), 1287-1300.
2. **A.M.Tasi** , I.D. Sredović Ignjatovi , Lj.M. Ignjatovi , I.B. Anđelkovi , M.P. Antić , Lj.V. Rajaković , „Investigation of different extraction procedures for the determination of major and trace elements in coal by ICP-AES and ion chromatography“, J. Serb. Chem. Soc. **81** (4) (2016), 403-417 (JSCS-4856)
3. **A.M. Tasi** , I.D. Sredović Ignjatovi , Lj.M. Ignjatovi , M.A. Ilić , M.P. Antić , „Comparison of sequential and single extraction in order to estimate environmental impact of metals from fly ash“, J. Serb. Chem. Soc. (2016), doi: 10.2298/JSC160307038T

### D2. Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34)

1. S.M. Staniši , Lj.M. Ignjatovi , M.M. Marković , U.D. Jovanović , **A.M. Tasi** , „Comparison of conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods for anion determination in soil sample“, Euroanalysis 16, Septembar 11-15, 2011, Abstracts (pdf), p.549.

### **D3. Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u celini (M63)**

1. S. Staji , **A. Tasi** , Lj. Ignjatovi , „Uslovi izokratskog eluiranja dvovalentnih katjona“, 5. simpozijum „Hemija i zaštita životne sredine“ sa meunarodnim učešćem, 27-30. maj 2008, Tara, Knjiga radova, str. 64-65. ISBN 978-86-7132-037-5

## BIOGRAFIJA

Aleksandra (Mihail) Tasiro ena je 06.04.1979. godine u Pirotu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 1998. godine. Diplomirala je 2007. godine. Diplomске akademske studije-masera na Fakultetu za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu pod naslovom *Hromatografsko praenjenje uklanjanja fenola iz otpadnih voda* odbranila je 2008. godine. Od 2015. godine zaposlena je na Naučnom Institutu za veterinarsvo Srbije, u Beogradu.

Učestnik je projekta br 172030 pod nazivom: *Primena unapređenih oksidacionih procesa i nanostrukturisanih oksidnih materijala za uklanjanje zagađivača iz životne sredine, razvoj i optimizacija instrumentalnih tehnika za praenjenje efikasnosti.*

Tasi Aleksandra koautor je 4 naučna rada, od toga 3 naučna rada u međunarodnim časopisima (M23) i 2 saopštenja na domaćim i međunarodnim skupovima.

Odlukom Vea naučnih oblasti prirodnih nauka, na zahtev Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, data joj je saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom „Unapređenje metoda ekstrakcije i određivanja konstituentnih i zagađivačkih elemenata u uglju i elektrofilterskom pepelu“, mentora dr Ljubiše Ignjatovića, vanrednog profesora Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i dr Mališe Anrića, redovnog profesora Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани Tasić Aleksandra

број индекса 2008/0314

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Унапређење метода екстракције и одређивања конституентних и загађивачких елемената у угљу и електрофилтерском пепелу

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09.06.2016.

  
\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Тасић Александра

Број индекса 2008 / 0314

Студијски програм \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Наслов рада Унапређење метода екстракције и одређивања конституентних и  
загађивачких елемената у угљу и електрофилтерском пепелу

Ментор др Љубиша Игњатовић и др Малиша Антић

Потписани Тасић Александра

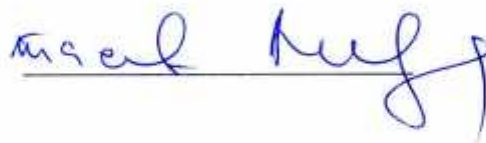
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронско  
верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног  
репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звањ  
доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбран  
рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталн  
библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у  
Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 09.06.2016



### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

---

Унапређење метода екстракције и одређивање конституентних и загађивачких елемената у угљу и електрофилтерском пепелу

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 09.06.2016

