

# **RAZVOJ METODA ZA ANALIZU HALOGENIH ELEMENATA U ČVRSTIM UZORCIMA U ATMOSFERI KISEONIKA**

**Predavanje, master studije**

**dr Ljubiša Ignjatović, vanr. prof.**

# Sadržaj izlaganja

## UVOD

Objekt i cilj istraživanja

## TEORIJSKI DEO

O uglju

Značaj analize sadržaja halogenih elemenata u uglju

## EKSPERIMENTALNI DEO

I Razvoj metode za određivanje halogenih elemenata u uglju, sagorevanjem u atmosferi kiseonika primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna

II Optimizacija metode za određivanje halogenih elemenata u uglju primenom metodologije odgovora površine

III Analiza sadržaja halogenih elemenata u uzorcima uglja iz Kolubarskog basena i Kostolačkog basena

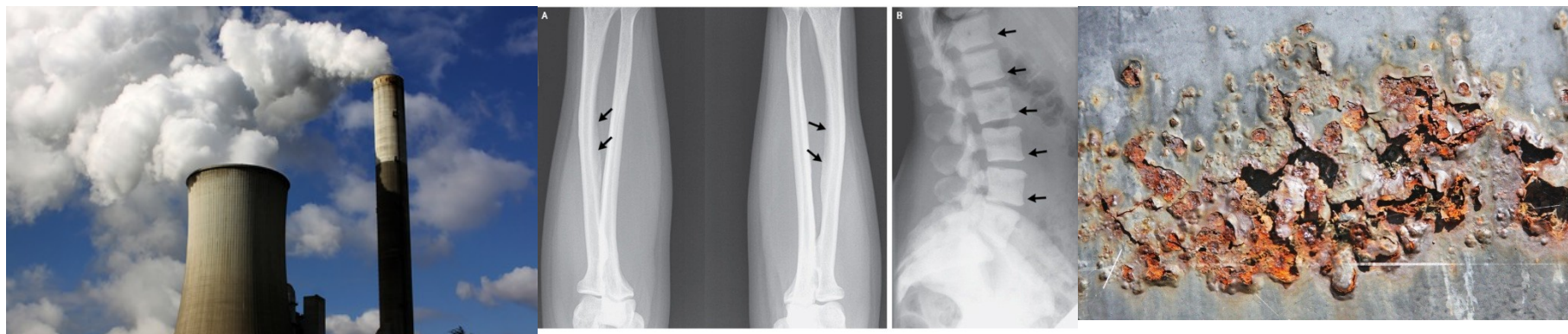
## ZAKLJUČAK

# UVOD

## Objekt ispitivanja

Halogeni elementi u uglju:

- uticaj na životnu sredinu
- uticaj na ljudsko zdravlje
- uticaj na tehničke karakteristike sistema (korozijska, odsumporavanje uglja)



# Naučni cilj

Objekt istraživanja su halogeni elementi u uglju, pa su u vezi s tim koncipirani zadaci koji su doveli do ostvarivanja naučnog cilja:

- da se utvrdi metodologija određivanja koja čini spregu metode za pripremu uzoraka uglja i instrumentalne tehnike za određivanje koncentracije anjona u vodenom rastvoru
- da se primenom statističkih metoda organizuju i izvedu eksperimenti, obrade i analiziraju dobijeni rezultati.
- Da se na osnovu rezultata preliminarne istraživanja, najznačajniji parametri detaljnije ispituju primenom metodologije odgovora površine.
- Da se izvrši validacija predložene metode za određivanje halogena sagorevanjem u kiseoničnoj bombi analizom internih referentnih uzoraka uglja i sertifikovanih referentnih ugljeva.
- Da se utvrde granica detekcije (*LOD*) i granica kvantifikacije (*LOQ*) određivanja halogena u uglju predloženom metodologijom.

# Aktueltost teme

ScienceDirect

JournalsBooks

Shopping cartSign inHelp

Search all fieldsAuthor nameJournal or book titleVolumeIssuePageAdvanced search

You have **Guest** access to ScienceDirect Find out more...

Search results: 3,743 results found for (halogen coal).

Save search alertRSS

PurchaseExport

RelevanceAll access types

Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion

ScienceDirect

JournalsBooks

Shopping cartSign inHelp

Search all fieldsAuthor nameJournal or book titleVolumeIssuePageAdvanced search

You have **Guest** access to ScienceDirect Find out more...

Search results: 3,348 results found for (fluorine coal).

Save search alertRSS

PurchaseExport

RelevanceAll access types

Chemical forms of the fluorine, chlorine, oxygen and carbon in coal fly ash and their correlations with mercury

ScienceDirect

JournalsBooks

Shopping cartSign inHelp

Search all fieldsAuthor nameJournal or book titleVolumeIssuePageAdvanced search

You have **Guest** access to ScienceDirect Find out more...

Search results: 11,855 results found for (chlorine coal).

Save search alertRSS

PurchaseExport

RelevanceAll access types

Chemical forms of the fluorine, chlorine, oxygen and carbon in coal fly ash and their correlations with mercury retention Original Research Article  
Journal of Hazardous Materials, Volume 301, 15 January 2016, Pages 400-406  
Shuang Deng, Yun Shu, Songgeng Li, Gang Tian, Jiayu Huang, Fan Zhang  
AbstractResearch highlightsPurchase PDF - \$41.95

Determination of chlorine in coal via the SrCl molecule using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis Original Research Article  
Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 114, 1 December 2015, Pages 46-50  
Éderson R. Pereira, Lucas M. Rocha, Heloisa R. Cadornim, Vanessa D. Silva, Bernhard Welz, Eduardo Carasek, Jailson B. de Andrade  
AbstractResearch highlightsPurchase PDF - \$35.95

Behavior of chlorine during co-carbonization of coal and chloride compounds in cokemaking process Original Research Article  
International Journal of Coal Geology, Volume 130, 15 August 2014, Pages 27-32  
Seiji Nomura  
AbstractResearch highlightsPurchase PDF - \$41.95

Refine filters

Year

Publication title

Topic

Refine filters

Year

Publication title

Topic

Refine filters

Year

Publication title

Topic

Refine filters

Year

Publication title

Topic

ELSEVIER

WebShop

Celebrate the publication of your paper...

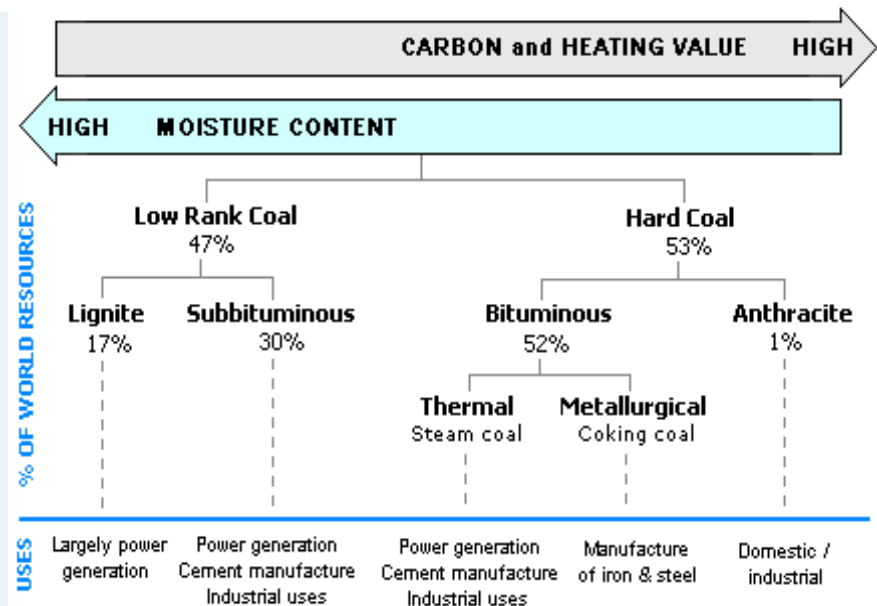
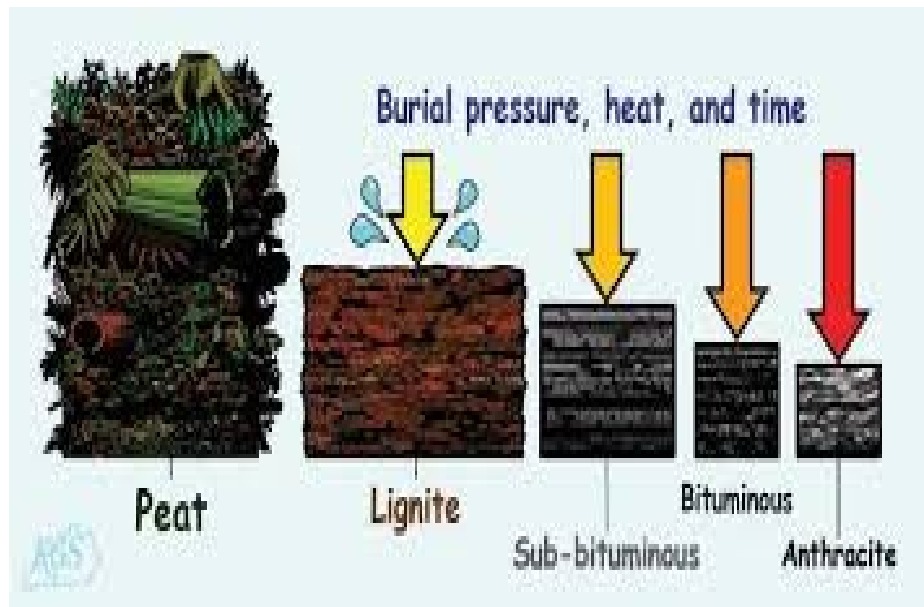
...with personalized reprints of your article, journal issues, and posters

Feedback

# Teorijski deo

## Ugalj:

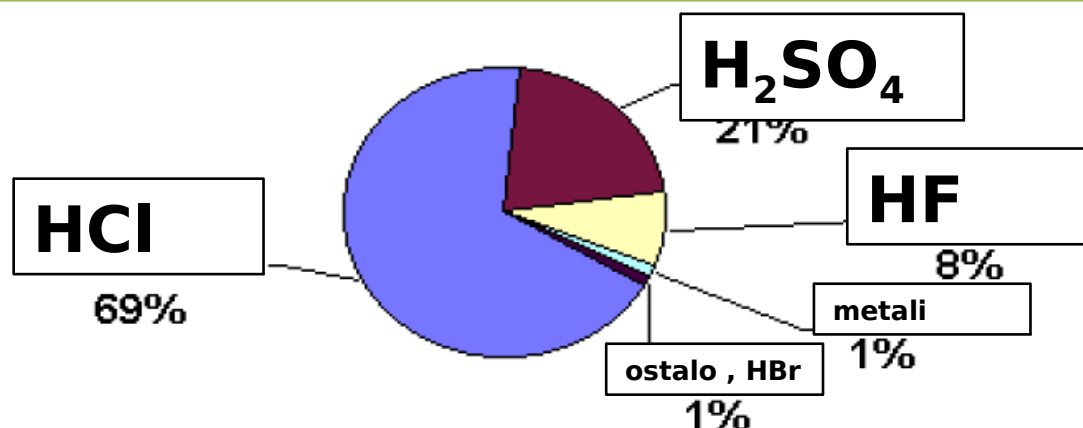
- Fosilno gorivo
- Svetske rezerve se procenjuju na 400 godina



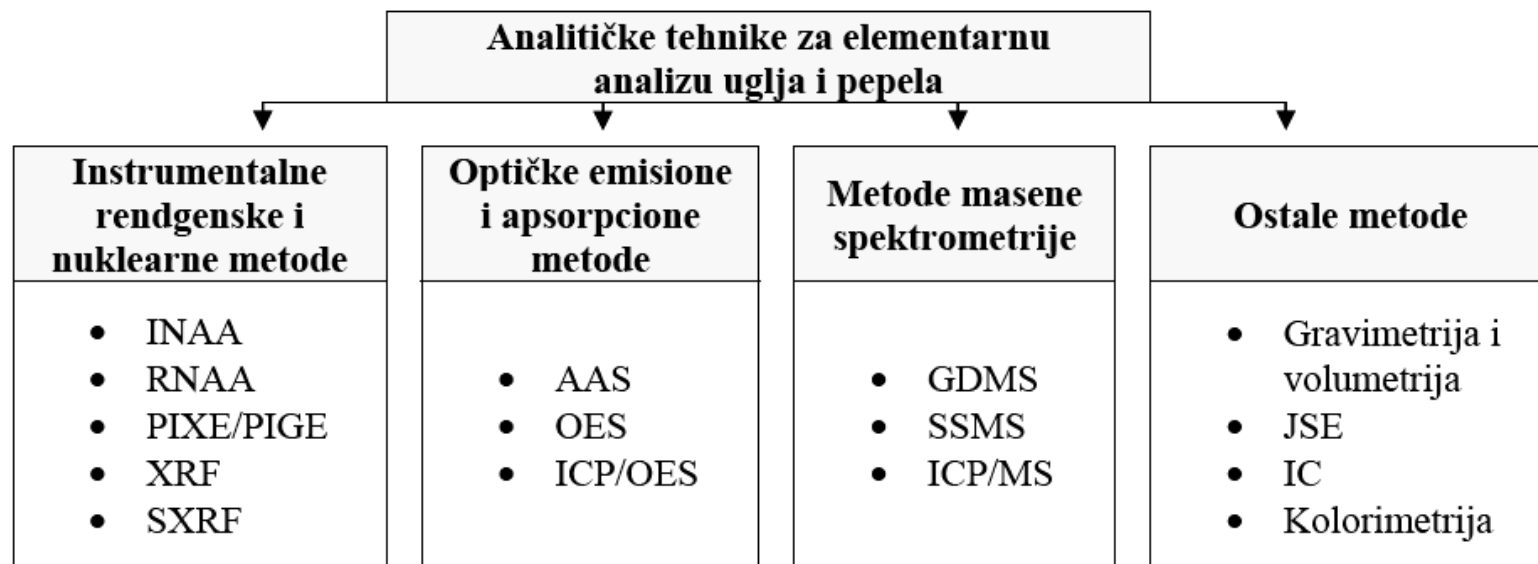
# Halogeni elementi u uglju

- U sastavu uglja učestvuju sa manje od 5 %
- Tokom sagorevanja uglja se uglavnom emituju u obliku HF, HCl, HBr
- HF i HCl (HAP - Hazardous Air Pollutants)

Koje toksične supstance emituju termoenergetska postrojenja?



# Pregled metoda za analizu halogenih elemenata u uglju



Hemijske metode za pripremu uzoraka uglja:

- destilacija
- alkalno topljenje
- **pirohidroliza**
- **sagorevanje u kiseoničnoj bombi**

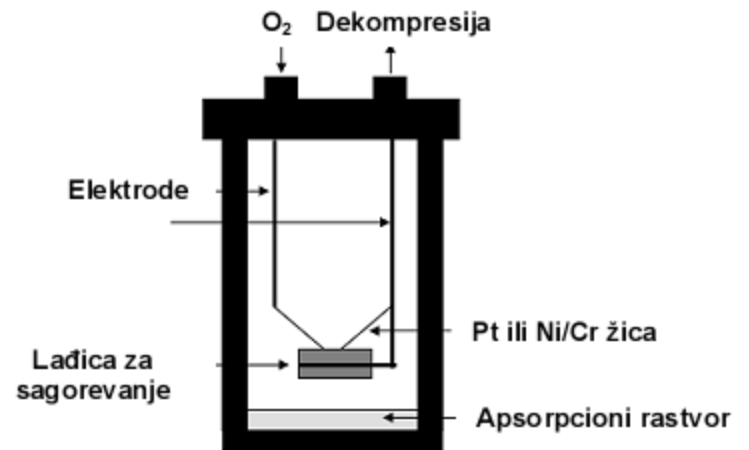
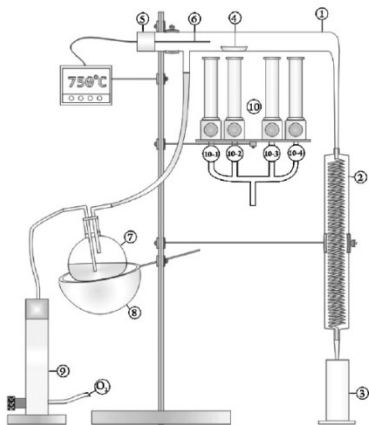


# Eksperimentalni deo

Određivanje halogena u uglju je sprega:

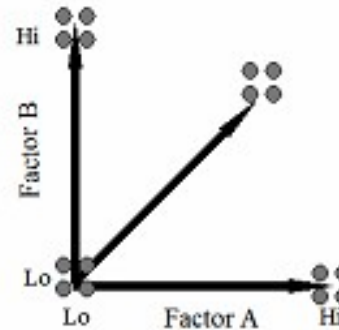
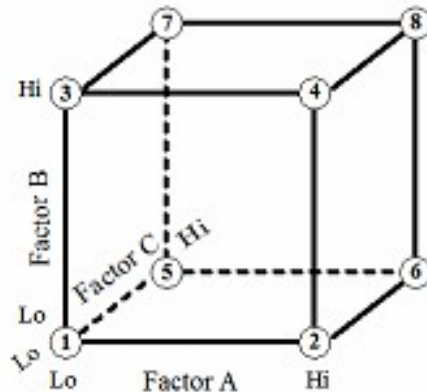
- adekvatnog izdvajanja ovih elemenata iz kompleksne čvrste matrice i prevođenja u vodeni rastvor:
  - pirohidroliza
  - sagorevanje u kiseoničnoj bombi, i
- merenja jonske koncentracije





# Eksperimentalni dizajn

Metodologija planiranja i izvođenja eksperimenata u cilju dobijanja što više informacija iz što manjeg broja eksperimenata



- Oblast u kojoj se ispituje uticaj jednog parametra treba da je što šira
- Omogućava da se selektuju najuticajniji parametri
- Kada se selektuju najvažniji parametri, oblast u kojoj se ispituje uticaj parametra se sužava i na kraju definišu optimumi

# Frakcionisani faktorijski dizajn

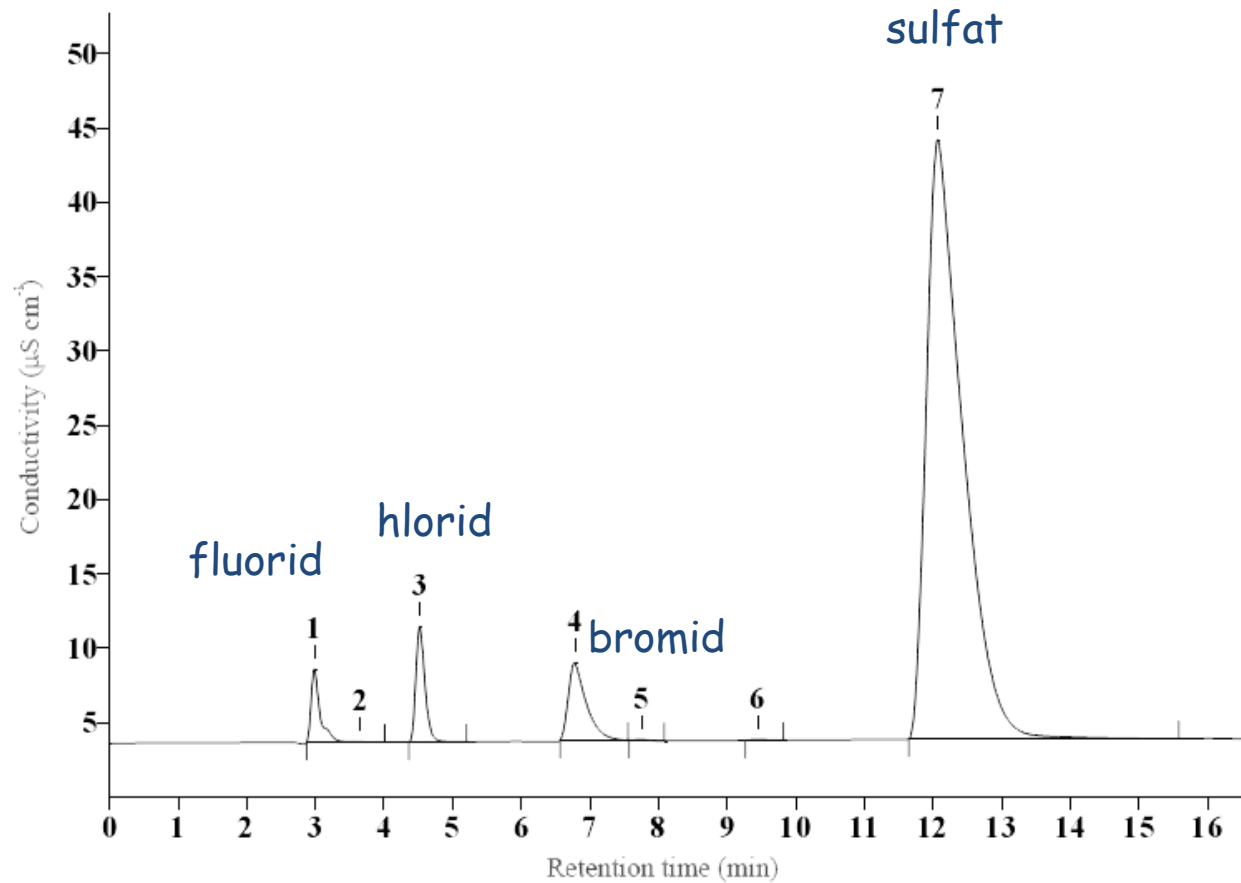
## Eksperimentalni faktori i njihovi nivoi

| No. | Faktor                      | Nivo -1 | Nivo +1                    |
|-----|-----------------------------|---------|----------------------------|
| 1   | $p(O_2)$ , atm              | 15      | 25                         |
| 2   | $m(V_2O_5)/m(\text{coal})$  | 0       | 0,5                        |
| 3   | Apsorpcioni rastvor         | $H_2O$  | $NaOH, 1 \text{ mol/dm}^3$ |
| 4   | $w(H_2O_2)$ , %             | 0       | 1                          |
| 5   | $t_{\text{hlađenja}}$ , min | 5       | 25                         |
| 6   | Pomoćno gorivo, $\mu L$     | 0       | 100                        |

Broj eksperimenata =  $2^{n-p}$

# Frakcionisani faktorijski dizajn, kodirane vrednosti

| Eksp. | $p(\text{O}_2)$ ,<br>atm | $\frac{m(\text{V}_2\text{O}_5)}{m(\text{coal})}$ | Apsorpcioni<br>rastvor | $w(\text{H}_2\text{O}_2)$ , % | $t_{\text{hladenja}}$ ,<br>min | Pomoćno<br>gorivo,<br>$\mu\text{L}$ |
|-------|--------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| P1    | 1                        | -1                                               | -1                     | 1                             | 1                              | 1                                   |
| P2    | 1                        | 1                                                | -1                     | -1                            | -1                             | 1                                   |
| P3    | 1                        | 1                                                | 1                      | -1                            | 1                              | -1                                  |
| P4    | -1                       | -1                                               | -1                     | -1                            | -1                             | -1                                  |
| P5    | -1                       | -1                                               | -1                     | 1                             | -1                             | 1                                   |
| P6    | -1                       | -1                                               | 1                      | -1                            | 1                              | 1                                   |
| P7    | 1                        | 1                                                | -1                     | 1                             | -1                             | -1                                  |
| P8    | 0                        | 0                                                | 0                      | 0                             | 0                              | 0                                   |
| P9    | -1                       | 1                                                | 1                      | -1                            | -1                             | -1                                  |
| P10   | 1                        | 1                                                | 1                      | 1                             | 1                              | 1                                   |
| P11   | -1                       | -1                                               | 1                      | 1                             | 1                              | -1                                  |
| P12   | -1                       | 1                                                | -1                     | -1                            | 1                              | 1                                   |
| P13   | -1                       | 1                                                | 1                      | 1                             | -1                             | 1                                   |
| P14   | 0                        | 0                                                | 0                      | 0                             | 0                              | 0                                   |
| P15   | -1                       | 1                                                | -1                     | 1                             | 1                              | -1                                  |
| P16   | 1                        | -1                                               | 1                      | 1                             | -1                             | -1                                  |
| P17   | 1                        | -1                                               | -1                     | -1                            | 1                              | -1                                  |
| P18   | 1                        | -1                                               | 1                      | -1                            | -1                             | 1                                   |
| P19   | 0                        | 0                                                | 0                      | 0                             | 0                              | 0                                   |

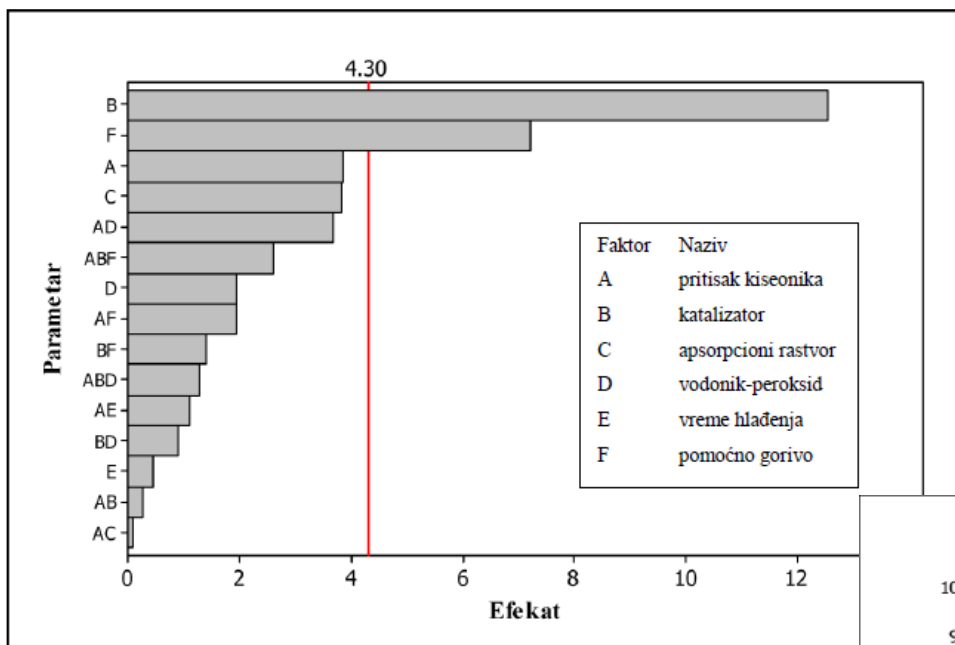


MINITAB



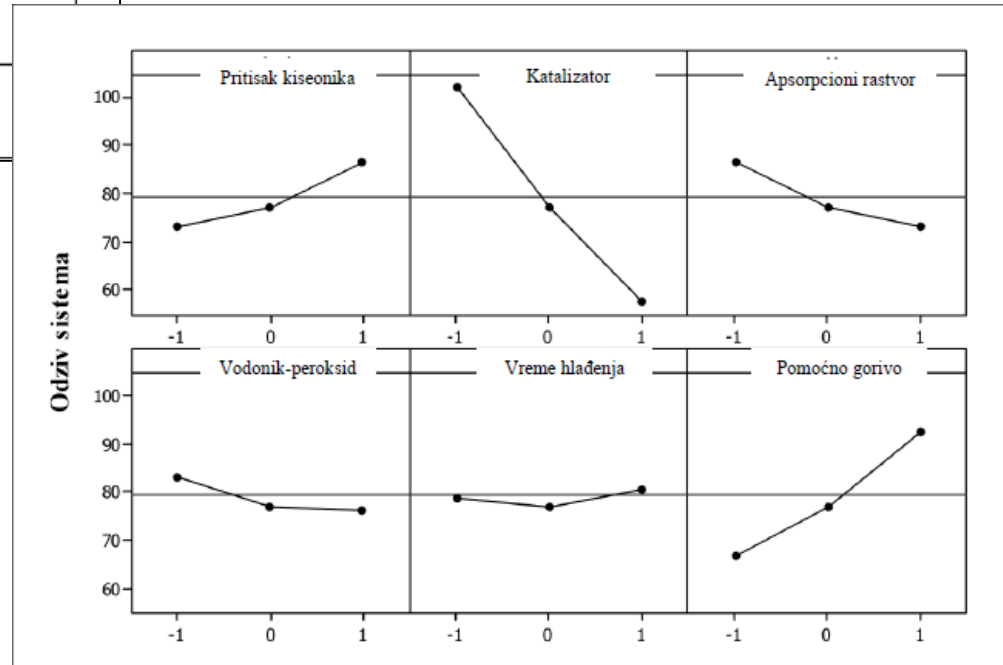
Pareto grafik  
Grafik glavnih efekata  
Grafik interakcije  
parametara  
ANOVA

# Određivanje fluora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-JSE

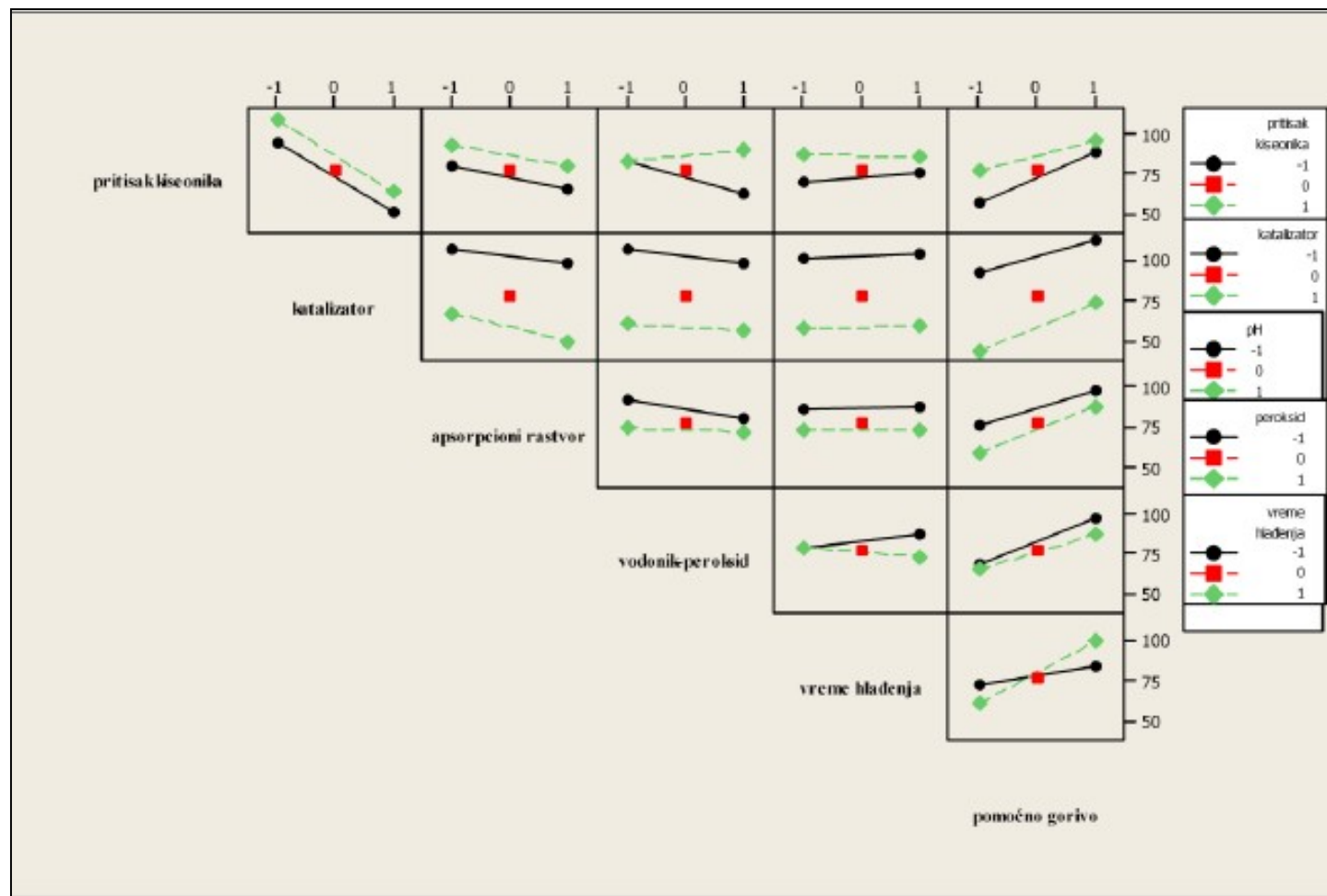


Pareto-grafik određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE

Grafik glavnih efekata određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE



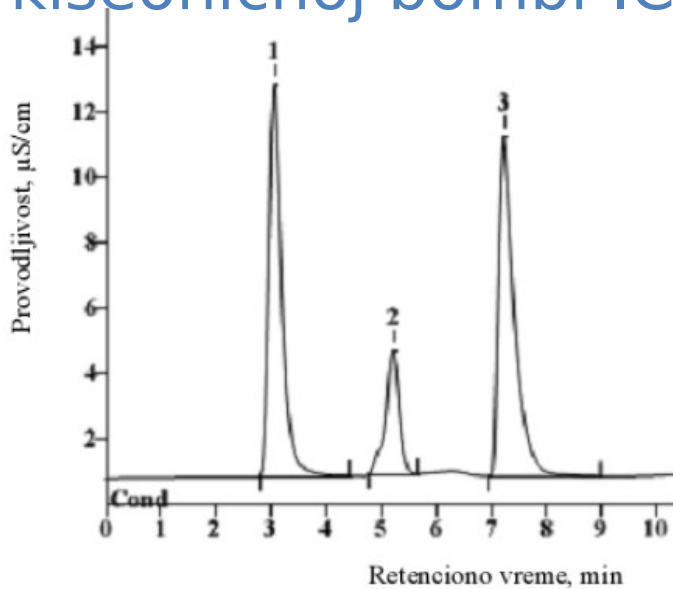
# Određivanje fluora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-JSE



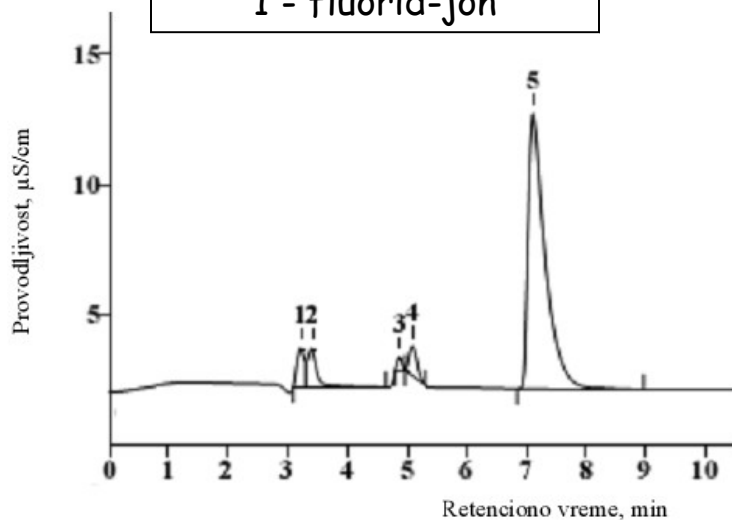
Dijagram interakcije parametara određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE



# Određivanje fluora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

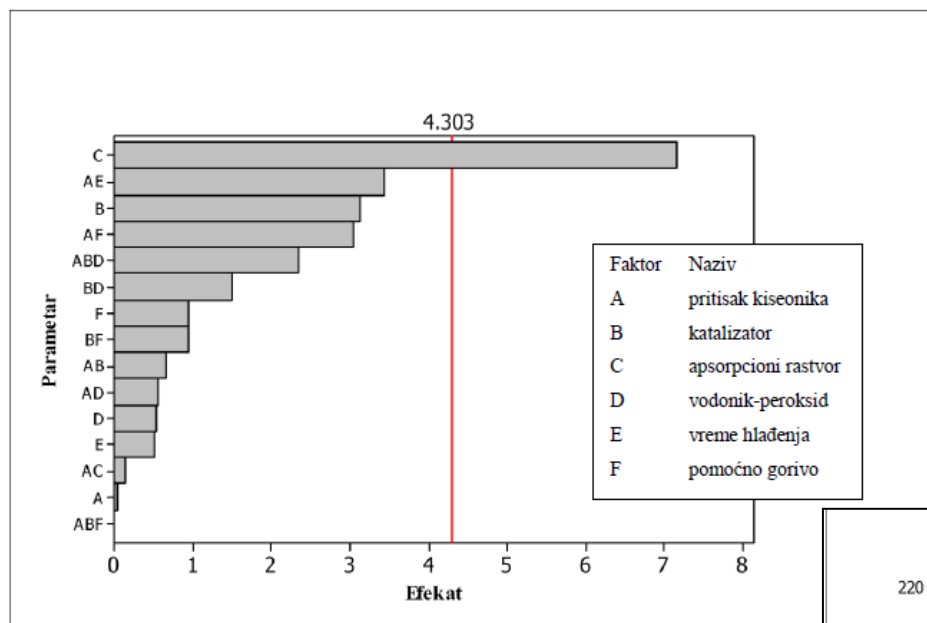


1 - fluorid-jon



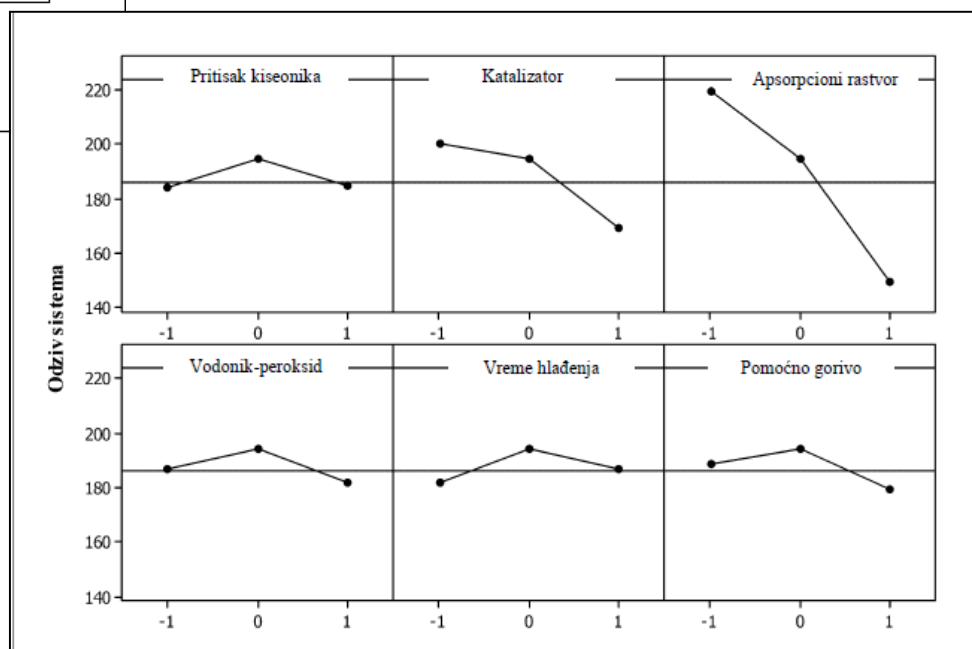
| Eksp. | $\gamma(\text{F})$ , mg/kg |      |
|-------|----------------------------|------|
|       | JSE                        | IC   |
| 1     | 123                        | 84,3 |
| 2     | 94                         | 123  |
| 3     | 58                         | 111  |
| 4     | 102                        | 82,1 |
| 5     | 34                         | 81,6 |
| 6     | 40                         | 89,7 |
| 7     | 50                         | 85,8 |
| 8     | 75                         | 136  |
| 9     | 86                         | 119  |
| 10    | 59                         | 146  |
| 11    | 105                        | 163  |
| 12    | 69                         | 153  |
| 13    | 103                        | 94,0 |
| 14    | 78                         | 110  |
| 15    | 37                         | 139  |
| 16    | 109                        | 125  |
| 17    | 81                         | 114  |
| 18    | 83                         | 107  |
| 19    | 121                        | 114  |

# Određivanje hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

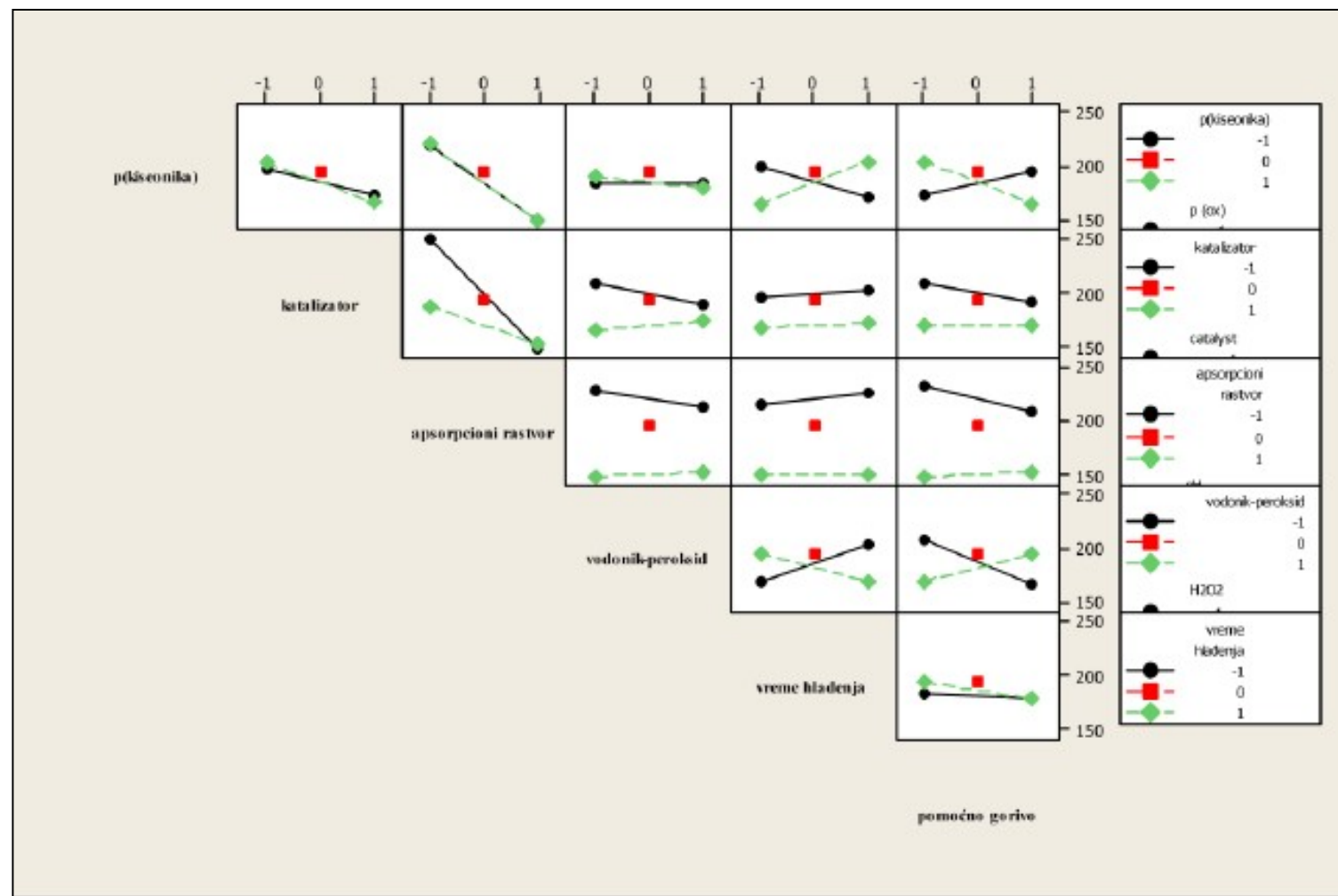


Pareto-grafik određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

Grafik glavnih efekata određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC



# Određivanje hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC



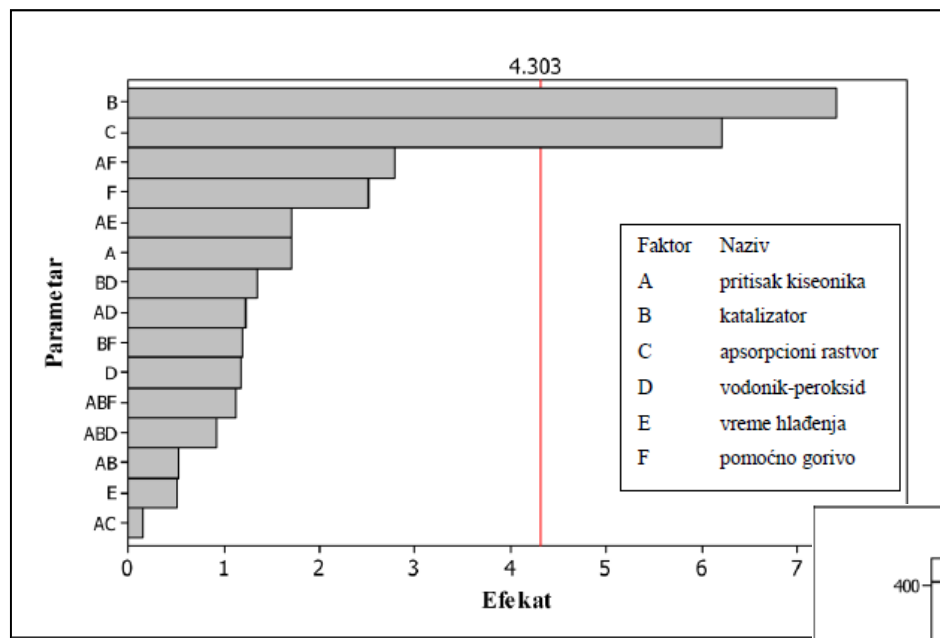
Dijagram interakcije parametara određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

## Određivanje ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

Rezultati dobijeni primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna:

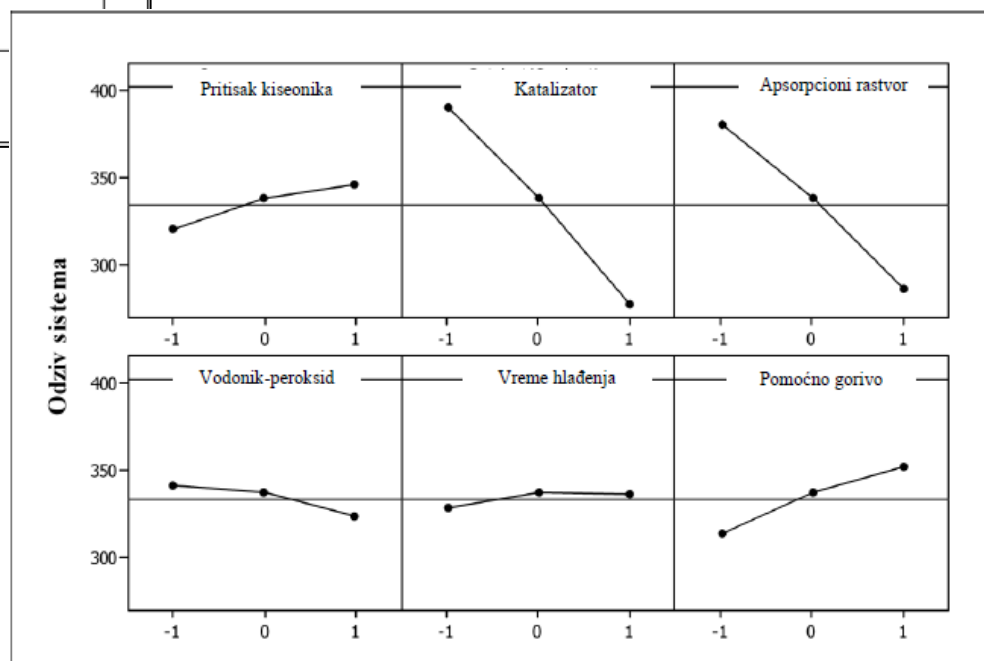
- ukazali su da prisustvo katalizatora i povećanje pH vrednosti apsorpcionog rastvora, na negativan način utiču na ekstrakciju halogenih elemenata iz uglja sagorevanjem u kiseoničnoj bombi.
- uočeno je da kada je ispitivana vrednost ostalih parametara postavljena na srednji nivo, koncentracija hlorid-jona u ispitivanom rastvoru je i najviša.
- izdvajanje fluora iz uglja pri sagorevanju u kiseoničnoj bombi raste sa povećanjem pritiska kiseonika i sa povećanjem količine dodatog pomoćnog goriva.
- kako bi se utvrdili optimalni uslovi koji bi omogućili istovremeno određivanje fluora i hlora, analizirani su ukupni halogeni u uglju.

# Određivanje ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

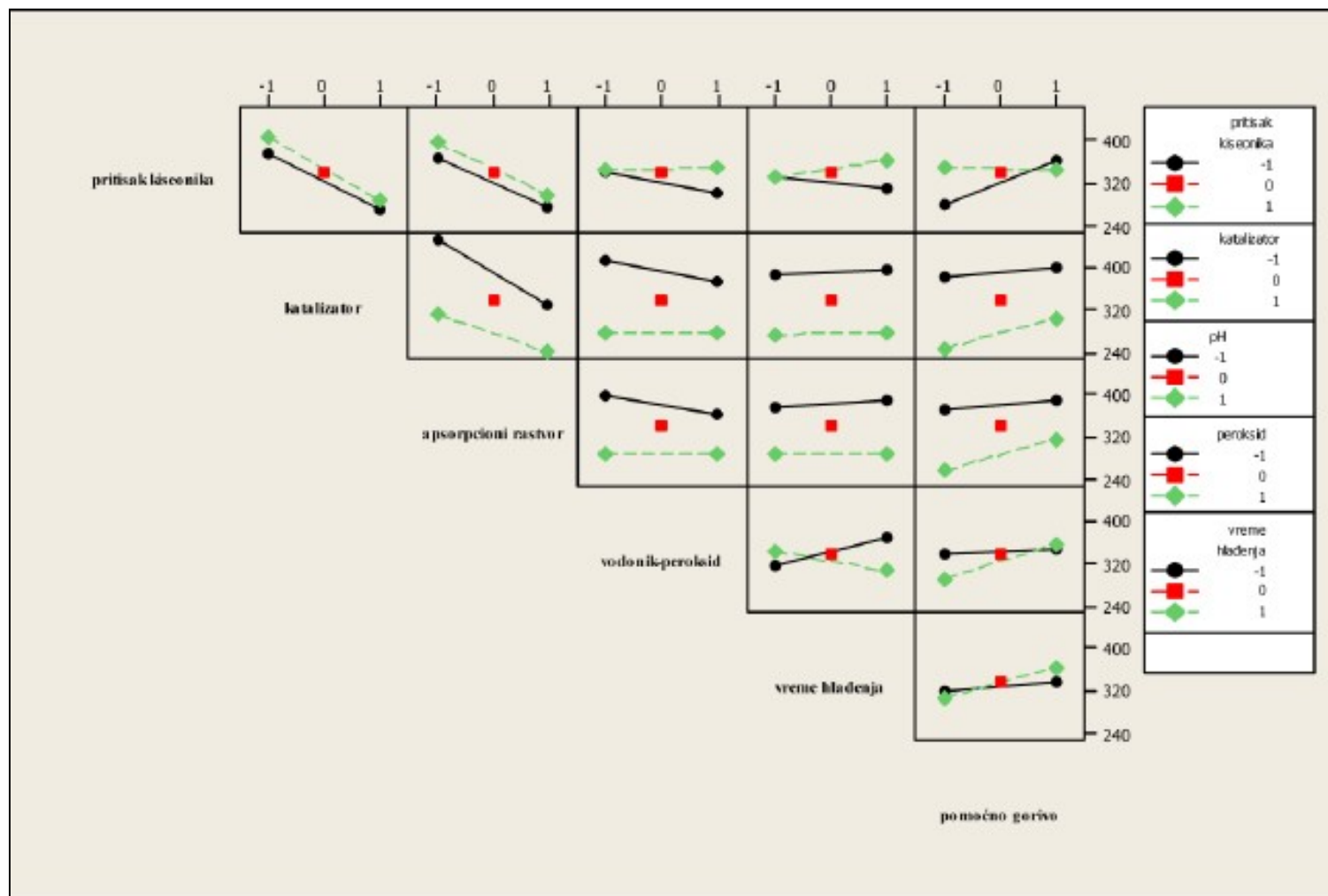


Pareto-grafik određivanja ukupnih halogena sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

Grafik glavnih efekata određivanja ukupnih halogena sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC



# Određivanje ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

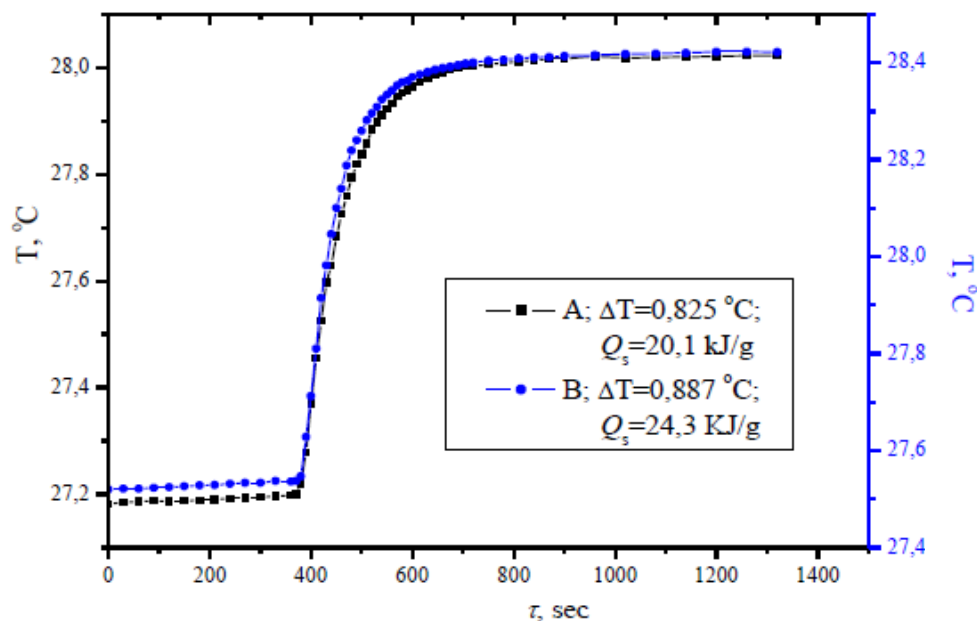


Dijagram interakcije parametara određivanja ukupnih halogena sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

# Optimizacija i validacija analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju

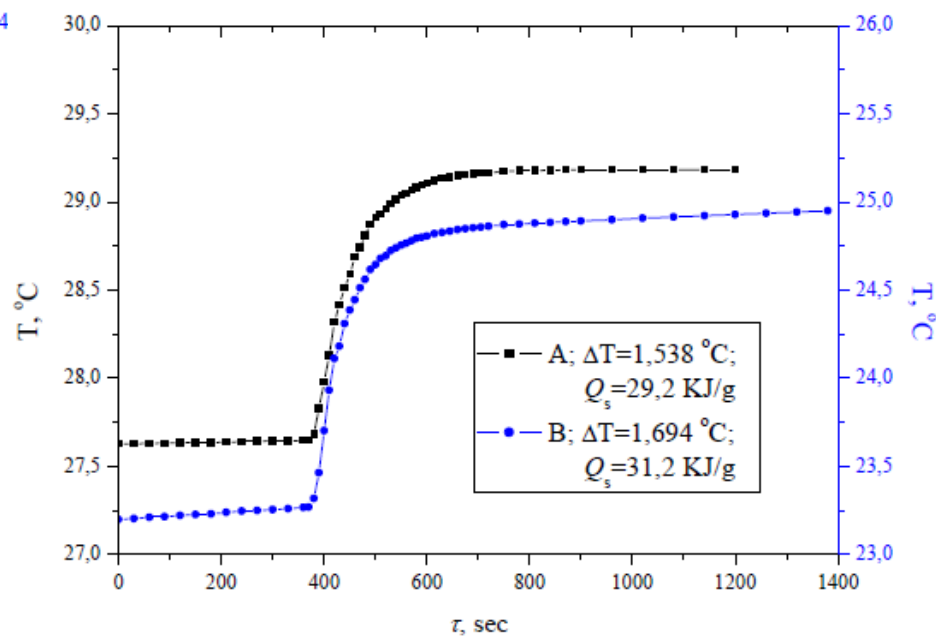
| Faktor                                                       | Uticaj                                                                                      | Izabrana vrednost              |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Pritisak kiseonika                                           | Povećava izdvajanje halogena                                                                | Dodatno ispitivanje            |
| Katalizator                                                  | Smanjuje izdvajanje halogena                                                                | X                              |
| Apsorpcioni rastvor                                          | Koncentracija halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru se smanjuje sa povećanjem pH vrednosti | H <sub>2</sub> O               |
| Vodonik-peroksid                                             | Povećanjem sadržaja iznad 0,5 % smanjuje se koncentracija halogenid-jona                    | w = 0,5 %                      |
| Vreme hlađenja                                               | Hlađene duže od 15 min nema uticaja                                                         | t <sub>hlađenja</sub> = 15 min |
| Pomoćno gorivo                                               | Povećava izdvajanje halogena                                                                | Dodatno ispitivanje            |
| Ispitivana metoda nije pogodna za određivanje broma u uglju. |                                                                                             |                                |

# Optimizacija i validacija analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju



Promena temperature u kalorimetru sa vremenom za početni pritisak kiseonika u bombi: A) 1,5 MPa (eksperiment 2), B) 2,5 MPa (eksperiment 11)

Promena temperature u kalorimetru sa vremenom za početni pritisak kiseonika u bombi: A) 1,5 MPa (eksperiment 13), B) 2,5 MPa (eksperiment 4), i uz dodatak pomoćnog goriva





# Optimizacija i validacija analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju

Metodologija odgovora površine  
(*engl.*-Response Surface Methodology, RSM)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon$$

$\beta_0$  - konstanta;

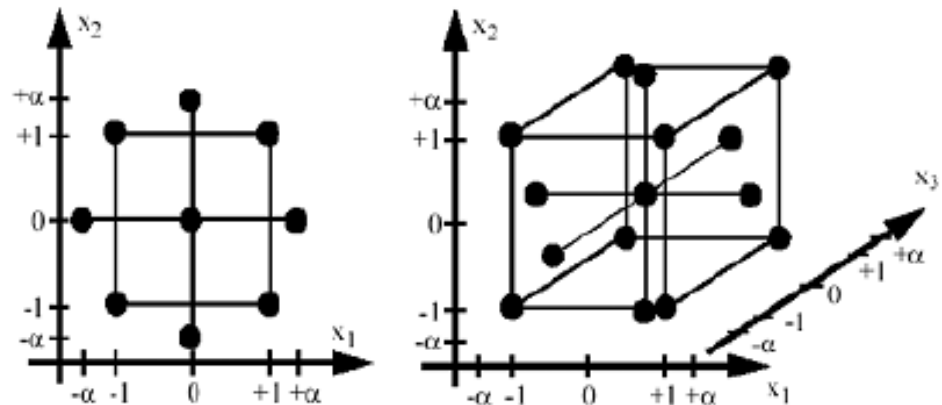
$\beta_i$  - linearni koeficijent;

$\beta_{ij}$  - koeficijent interakcija;

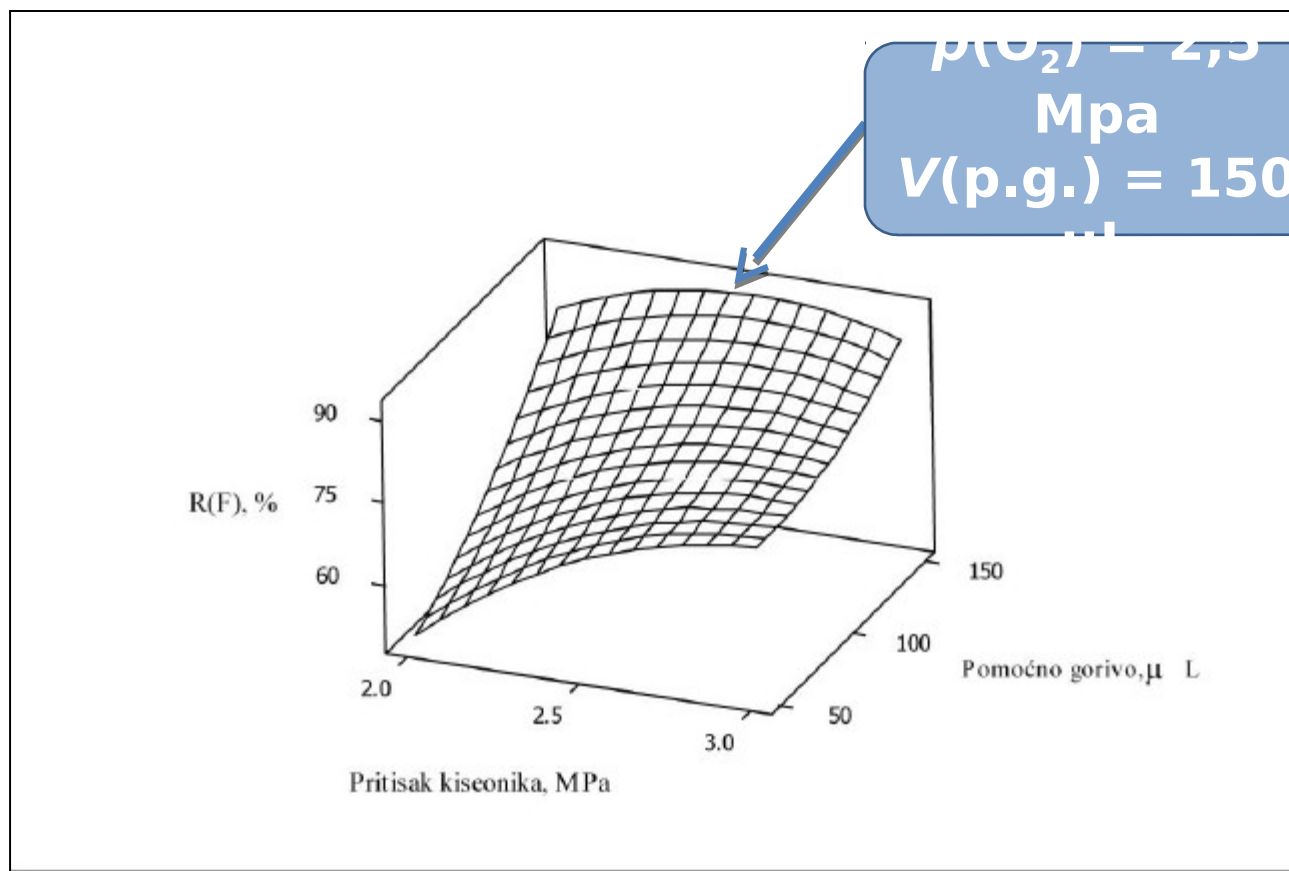
$\beta_{ii}$  - koeficijenti kvadratnog parametra.

$\varepsilon$  - rezidual koji se pripisuje eksperimentalnim rezultatima

Centralni kompozitni dizajn  
(*engl.*- Central composite design, CCD)

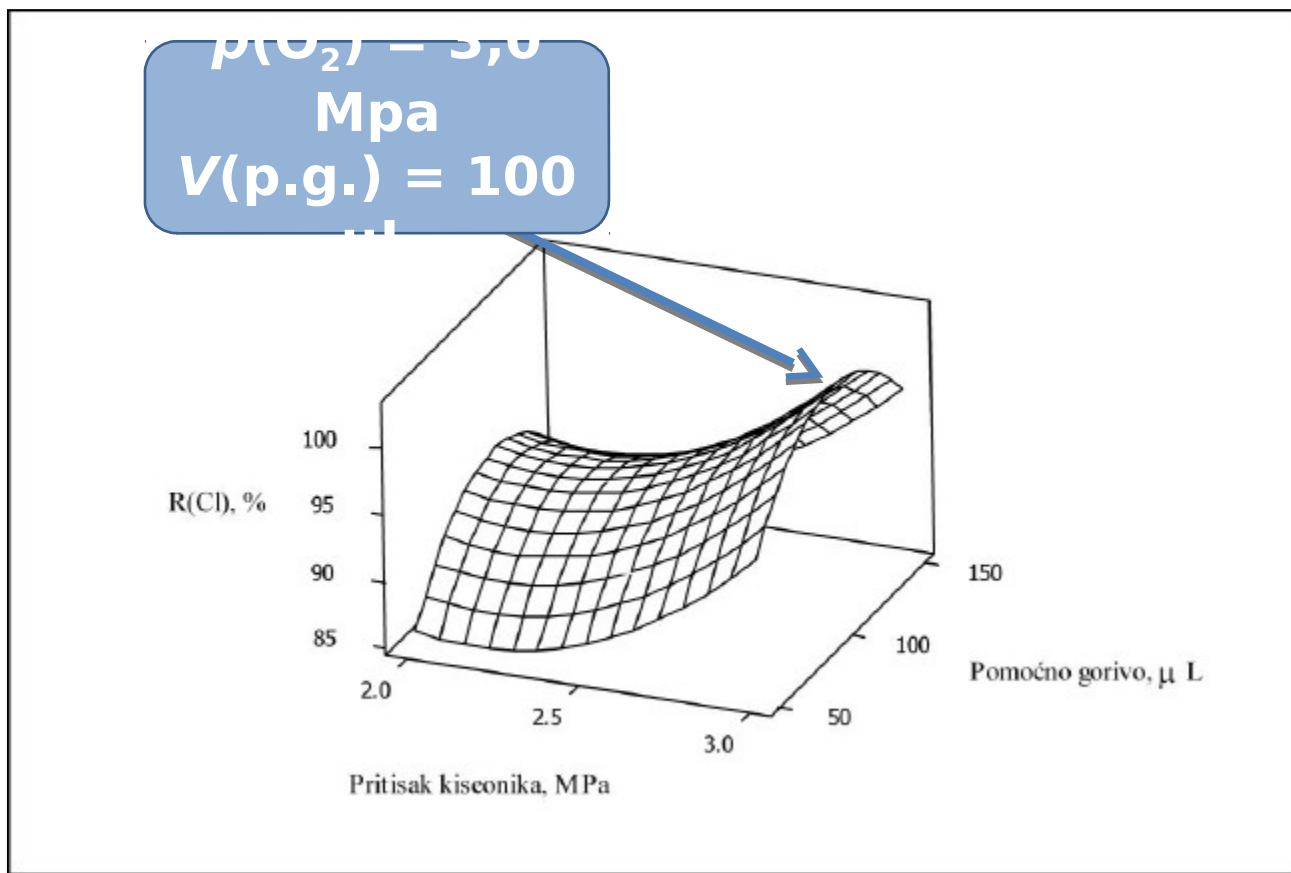


# Optimizacija određivanja fluora i hlora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi



Procenat izdvojenog fluora u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva

# Optimizacija određivanja fluora i hlora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi



Procenat izdvojenog hlora u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva

Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja:

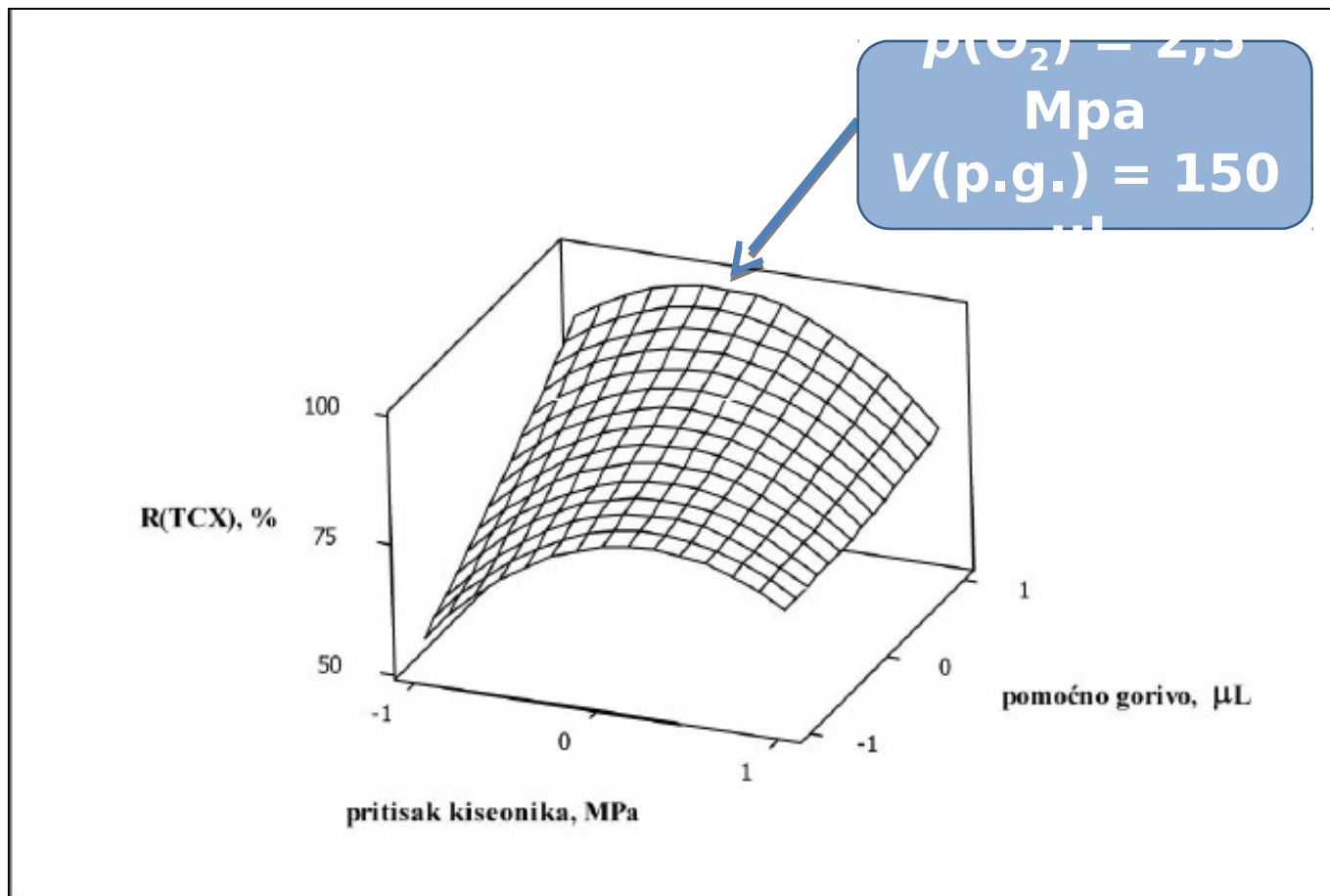
a) fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi/IC

| Član                                  | Koeficijent | Standardna greška koeficijenta, % | p-vrednost |
|---------------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------|
| Konstanta                             | 76,195      | 3,119                             | 0,000      |
| Pritisak kiseonika                    | 7,553       | 3,066                             | 0,043      |
| Pomoćno gorivo                        | 11,138      | 3,066                             | 0,008      |
| Pritisak kiseonika*Pritisak kiseonika | -5,966      | 4,519                             | 0,228      |
| Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo         | 3,661       | 4,519                             | 0,445      |
| Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo     | -5,372      | 3,755                             | 0,196      |

b) hlora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi/IC

| Član                                   | Koeficijent | Standardna greška koeficijenta, % | p-vrednost |
|----------------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------|
| Konstanta                              | 94,260      | 1,508                             | 0,000      |
| Pritisak kiseonika                     | 4,482       | 1,483                             | 0,019      |
| Pomoćno gorivo                         | 1,154       | 1,483                             | 0,462      |
| Pritisak kiseonika* Pritisak kiseonika | 3,663       | 2,185                             | 0,138      |
| Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo          | -6,113      | 2,185                             | 0,027      |
| Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo      | -0,220      | 1,816                             | 0,907      |

# Optimizacija određivanja ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi



Procenat izdvojenih ukupnih halogena u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva

# Optimizacija određivanja ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC

| Član                                  | Koeficijent | Standardna greška koeficijenta, % | p-vrednost |
|---------------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------|
| Konstanta                             | 87,231      | 1,50                              | 0,000      |
| Pritisak kiseonika                    | 1,433       | 1,494                             | 0,369      |
| Pomoćno gorivo                        | 9,433       | 1,494                             | 0,000      |
| Pritisak kiseonika*Pritisak kiseonika | -14,859     | 2,202                             | 0,000      |
| Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo         | 1,341       | 2,202                             | 0,562      |
| Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo     | -6,775      | 1,830                             | 0,008      |



Analytical Letters, 48:209–213, 2015  
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC  
DOI: 10.1080/00036817.2015.1000000



## Chromatography EXPERIMENTAL DESIGN OPTIMIZATION OF THE DETERMINATION OF TOTAL HALOGENS IN COAL BY COMBUSTION-ION CHROMATOGRAPHY

Ivana D. Stoković Igarić<sup>1</sup>, Antonije F. Ogić<sup>2,3</sup>  
Ivanika M. Igarić<sup>4</sup>, Zdravko N. Totović<sup>2,3</sup> and  
Ivanika V. Rajković<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Faculty of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

<sup>3</sup>Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

<sup>4</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

<sup>5</sup>Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Determination of total halogens in coal was investigated as a response function subjected to an experimental design. Experimental parameters were optimized by fractional factorial design and response surface methodology. Statistical design and analysis of variance were used to reduce the influence of the response function. The results showed that the most significant factors were the combustion temperature, the combustion time, and the combustion rate. The results showed that the most significant factors were the combustion temperature, the combustion time, and the combustion rate. The results showed that the most significant factors were the combustion temperature, the combustion time, and the combustion rate.

Keywords: Chromatography, Experimental design, Response surface methodology, Total halogens

## INTRODUCTION

Halogenated compounds are found in coal, but great attention has been paid to their environmental and health impacts during coal processing (Dankowski, 2004; J. Chen et al., 2013). During coal combustion, fluorine generally is released as HF,

Received 1 November 2014; accepted 4 April 2015  
Address correspondence to Ivana D. Stoković Igarić, Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Belgrade, A-11000 Belgrade, Serbia. E-mail: iigari@agf.bg.ac.rs

Experimental design optimization of determination of total halogens in coal by combustion-ion chromatography

# Validacija određivanja halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Vrednosti parametara predložene metode

| Parametar                   | Vrednost         |
|-----------------------------|------------------|
| Pritisak kiseonika (MPa)    | 2,5              |
| $m(V_2O_5)/m(\text{uglja})$ | 0                |
| Apsorpcioni rastvor         | H <sub>2</sub> O |
| Vodonik-peroksid (%)        | 0,5              |
| Vreme hlađenja (min)        | 15               |
| Pomoćno gorivo (μL)         | 150              |

- Interni referentni ugljevi označeni kao EPS1 i EPS2
- sertifikovani referentni ugljevi BCR 460 i NIST 1632c

Tačnost:  $E_r$ , %

Preciznost (reproduktivnost):  
 $SD$ , mg/kg i  $RSD$ , %

$R$ , % (recovery)

# Validacija određivanja halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Rezultati određivanja, standardna devijacija, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi

| Uzorak        | $\gamma(\text{F}^-)$ , mg/kg |               | SD,<br>mg/kg | RSD, % | $E_r$ , % | R, % |
|---------------|------------------------------|---------------|--------------|--------|-----------|------|
|               | Referen<br>tna               | Izmere<br>na  |              |        |           |      |
| EPS1          | 167                          | 163 ±<br>9,14 | 7,40         | 4,52   | 2,40      | 97,6 |
| EPS2          | 150                          | 143 ±<br>4,20 | 3,40         | 2,34   | 4,70      | 95,3 |
| BCR460        | 225 ±<br>18                  | 246 ±<br>14,5 | 11,7         | 4,75   | 9,33      | 109  |
| NIST163<br>2c | 72,7 ± 6                     | 71 ±<br>1,75  | 1,41         | 2,00   | 2,34      | 98   |



# Validacija određivanja halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Rezultati određivanja, standardna devijacija, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi

| Uzorak        | $\gamma(\text{Cl}^-)$ , mg/kg |                | SD,<br>mg/kg | RSD,<br>% | $E_r$ , % | R, % |
|---------------|-------------------------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------|
|               | Referen<br>tna                | Izmeren<br>a   |              |           |           |      |
| EPS1          | 145                           | 139 ±<br>6,50  | 7,60         | 5,44      | 4,14      | 95,9 |
| EPS2          | 66                            | 68 ±<br>3,50   | 2,83         | 4,20      | 3,03      | 103  |
| BCR460        | 59 ± 18                       | 64 ±<br>4,20   | 3,40         | 5,23      | 8,50      | 108  |
| NIST163<br>2c | 1139 ±<br>41                  | 927 ±<br>12,12 | 9,76         | 1,05      | 18,61     | 81,4 |

Rezultati određivanja metodom standardnog dodatka, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost fluora i hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

| Uzorak                                         | Očekivana  | Izmerena           | <i>RSD</i> , % | <i>E<sub>r</sub></i> , % | <i>R</i> , % |
|------------------------------------------------|------------|--------------------|----------------|--------------------------|--------------|
| <b><math>\gamma(\text{F}^-)</math>, mg/kg</b>  |            |                    |                |                          |              |
| <b>EPS1 S1</b>                                 | <b>250</b> | <b>246 ± 16,26</b> | <b>5,32</b>    | <b>1,60</b>              | <b>98,4</b>  |
| <b>EPS1 S2</b>                                 | <b>334</b> | <b>339 ± 4,90</b>  | <b>1,16</b>    | <b>1,50</b>              | <b>102</b>   |
| <b>EPS2 S1</b>                                 | <b>225</b> | <b>241 ± 5,90</b>  | <b>1,96</b>    | <b>7,11</b>              | <b>107</b>   |
| <b>EPS2 S2</b>                                 | <b>300</b> | <b>296 ± 3,17</b>  | <b>0,86</b>    | <b>1,30</b>              | <b>98,7</b>  |
| <b><math>\gamma(\text{Cl}^-)</math>, mg/kg</b> |            |                    |                |                          |              |
| <b>EPS1 S1</b>                                 | <b>220</b> | <b>214 ± 6,50</b>  | <b>2,44</b>    | <b>2,73</b>              | <b>97,3</b>  |
| <b>EPS1 S2</b>                                 | <b>290</b> | <b>261 ± 18,5</b>  | <b>5,70</b>    | <b>10,0</b>              | <b>90,0</b>  |
| <b>EPS2 S1</b>                                 | <b>100</b> | <b>94 ± 4,02</b>   | <b>3,45</b>    | <b>6,00</b>              | <b>94,0</b>  |
| <b>EPS2 S2</b>                                 | <b>132</b> | <b>137 ± 10,7</b>  | <b>6,30</b>    | <b>3,80</b>              | <b>104</b>   |

Rezultati određivanja, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

| Uzorak  | $\gamma(\text{TCX}), \text{mg/kg}$ |            | <i>RSD</i> , % | <i>E<sub>r</sub></i> , % | <i>R</i> , % |
|---------|------------------------------------|------------|----------------|--------------------------|--------------|
|         | Očekivana                          | Izmerena   |                |                          |              |
| EPS1    | 457                                | 443 ± 10,5 | 1,90           | 3,06                     | 97           |
| EPS1 S1 | 670                                | 673 ± 25,6 | 3,10           | 0,45                     | 104          |
| EPS1 S2 | 934                                | 893 ± 24,0 | 2,16           | 4,40                     | 96           |
| EPS2    | 346                                | 334 ± 5,80 | 1,40           | 3,50                     | 97           |
| EPS2 S1 | 529                                | 544 ± 12,3 | 1,82           | 2,84                     | 103          |
| EPS2 S2 | 711                                | 689 ± 14,8 | 1,73           | 3,09                     | 97           |

Određivanje ukupnih halogena u uzorcima sertifikovanih ugljeva

| Uzorak        | TCX (mg/kg)    |                | <i>RSD</i> , % | <i>E<sub>r</sub></i> , % | <i>R</i> , % |
|---------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|--------------|
|               | Očekiva<br>na  | Izmeren<br>a   |                |                          |              |
| BCR<br>460    | 479 ±<br>19,7  | 523 ±<br>24,9  | 3,83           | 9,20                     | 109          |
| NIST<br>1632c | 1283 ±<br>41,6 | 1138 ±<br>24,7 | 1,74           | 11,3<br>0                | 87           |

# Validacija određivanja sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Ponovljivost, relativna standardna devijacija i pojavljivost određivanja sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

| Uzorak     | <i>w</i> (S), % |                | <i>RSD</i> , % | <i>E<sub>r</sub></i> , % | <i>R</i> , % |
|------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------------|--------------|
|            | Očekivana       | Izmerena       |                |                          |              |
| EPS1       | 0,72            | 0,765 ± 0,0483 | 5,63           | 6,25                     | 106          |
| EPS2       | 1,95            | 2,04 ± 0,0610  | 3,00           | 4,61                     | 105          |
| BCR 460    | /               | 0,765 ± 0,0118 | 1,60           | /                        | /            |
| NIST 1632c | 1,462±0,05<br>1 | 1,563 ± 0,0500 | 2,64           | 6,90                     | 107          |

# Procena granice detekcije i granice kvantifikacije određivanja halogena i sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Na osnovu standardne devijacije određivanja jonskom hromatografijom i nagiba kalibracione krive izračunate su:

granice detekcije (*engl.*-limit of detection, LOD)

granice kvantifikacije (*engl.*-limit of quantification, LOQ)

Granice detekcije i granice kvantifikacije za određivanje halogena i sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

| Jon         | IC (mg/dm <sup>3</sup> ) |        | Element | Sagorevanje u<br>kiseoničnoj bombi<br>(mg/kg) |       |
|-------------|--------------------------|--------|---------|-----------------------------------------------|-------|
|             | LOD                      | LOQ    |         | LOD                                           | LOQ   |
| Fluorid-jon | 0,0040                   | 0,0126 | Fluor   | 0,40                                          | 1,26  |
| Hlorid-jon  | 0,0084                   | 0,0279 | Hlor    | 0,84                                          | 2,79  |
| Bromid-jon  | 0,0320                   | 0,1068 | Brom    | 3,20                                          | 10,68 |
| Sulfat-jon  | 0,0065                   | 0,0216 | Sumpor  | 0,22                                          | 0,72  |



# Određivanje fluora i hlora u uzorcima uglja sa kopova Kolubare i Kostolca

Rezultati određivanja sadržaja fluora, hlora i sumpora u uzorcima uglja iz Kolubarskog i Kostolačkog basena

| Kolubara | $\gamma(\text{F})$ ,<br>mg/kg | $\gamma(\text{Cl})$ ,<br>mg/kg | $w(\text{S})$ ,<br>% | Kostolac | $\gamma(\text{F})$ ,<br>mg/kg | $\gamma(\text{Cl})$ ,<br>mg/kg | $w(\text{S})$ ,<br>% |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 1        | 219                           | 203                            | 0,67                 | 1        | 98,0                          | 61,6                           | 1,30                 |
| 2        | 259                           | 112                            | 1,58                 | 2        | 105                           | 145                            | 0,98                 |
| 3        | 234                           | 82,5                           | 1,01                 | 3        | 316                           | 105                            | 1,48                 |
| 4        | 64,7                          | 145                            | 0,92                 | 4        | 85,0                          | 21,5                           | 1,90                 |
| 5        | 157                           | 54,5                           | 1,12                 | 5        | 101                           | 27,1                           | 2,10                 |
| 6        | 72,0                          | 186                            | 0,78                 | 6        | 247                           | 40,7                           | 1,71                 |
| 7        | 120                           | 234                            | 0,86                 | 7        | 153                           | 21,0                           | 1,85                 |
| 8        | 235                           | 147                            | 0,82                 | 8        | 193                           | 102                            | 1,71                 |
| 9        | 46,3                          | 272                            | 0,75                 | 9        | 67,5                          | 104                            | 2,10                 |
| 10       | 464                           | 245                            | 1,44                 | 10       | 80,0                          | 20,8                           | 1,84                 |

# Doprinos istraživanja

- razrada i utvrđivanje metoda i postupaka primenom statističkog pristupa u cilju određivanja anjona sa većom osetljivošću
- Predložena metoda za analizu sadržaja halogena u uglju, validirana je sa aspekta tačnosti i ponovljivosti rezultata
- Određene su granice detekcije i granice kvantifikacije
- Osim za analizu halogenih elemenata, predložena metoda se može uspešno primeniti i za određivanje ukupnog sadržaja sumpora u uglju.



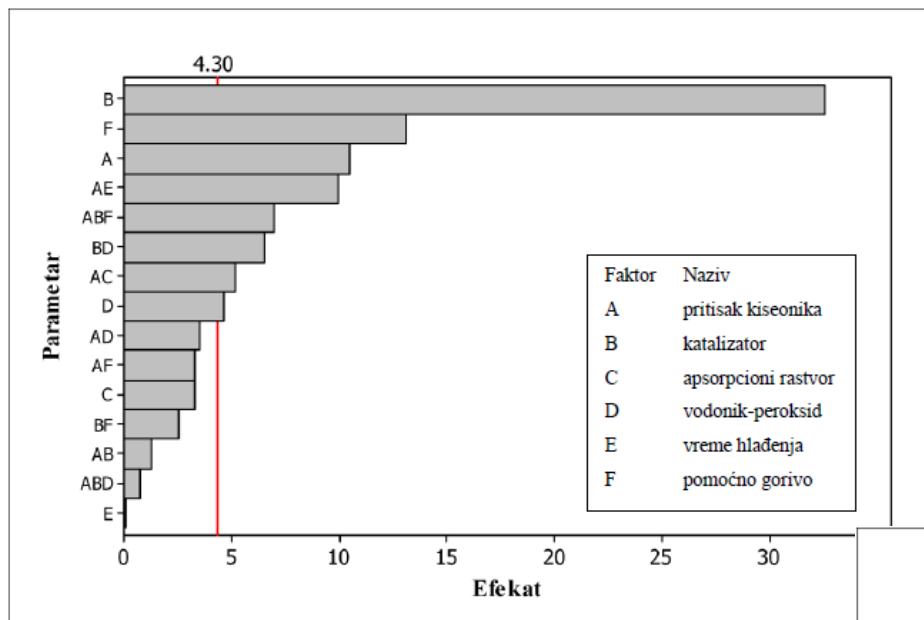
# ZAKLJUČAK

- Primijenjena je metoda sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi za izdvajanje halogena iz kompleksne čvrste matrice uglja, a koncentracija jona merena potenciometrijski jon-selektivnom elektrodom (za fluorid-jon) i jonskom hromatografijom.
- Eksperimentalna istraživanja i analiza rezultata su izvršeni primenom statističkog pristupa, koristeći dizajn eksperimenata (FFD, RSM).
- Definisanjem grupnog parametra - ukupni halogeni u uglju, omogućeno je određivanje optimalnih uslova za analizu halogena u uglju sagorevanjem u atmosferi kiseonika.
- Sagledavanje značaja i uticaja halogena na životnu sredinu, kao posledica upotrebe uglja u industriji.

**HVALA NA PAŽNJI**

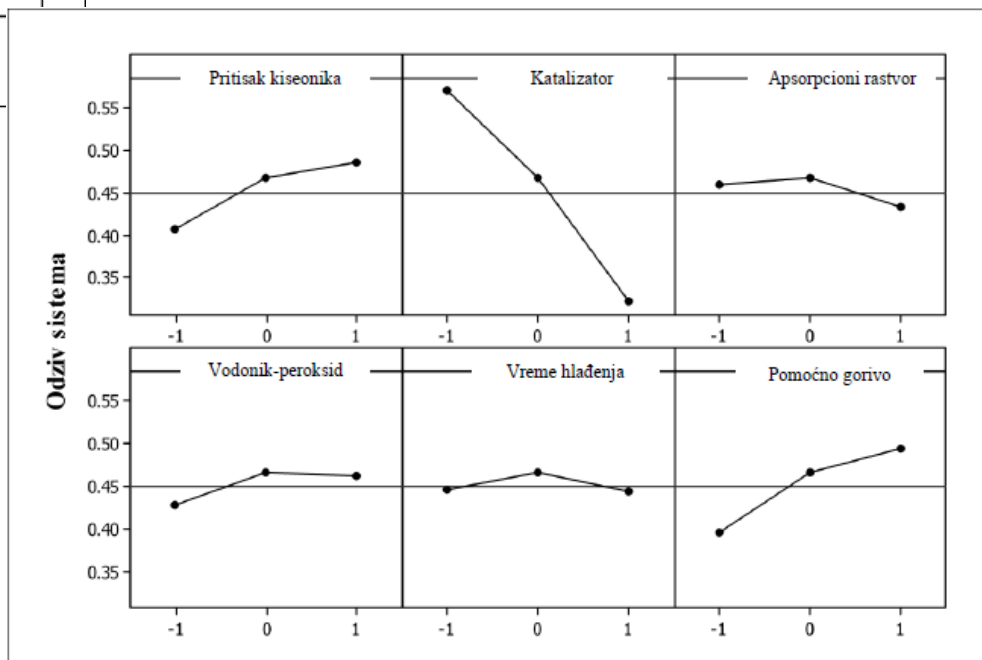


# Određivanje sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

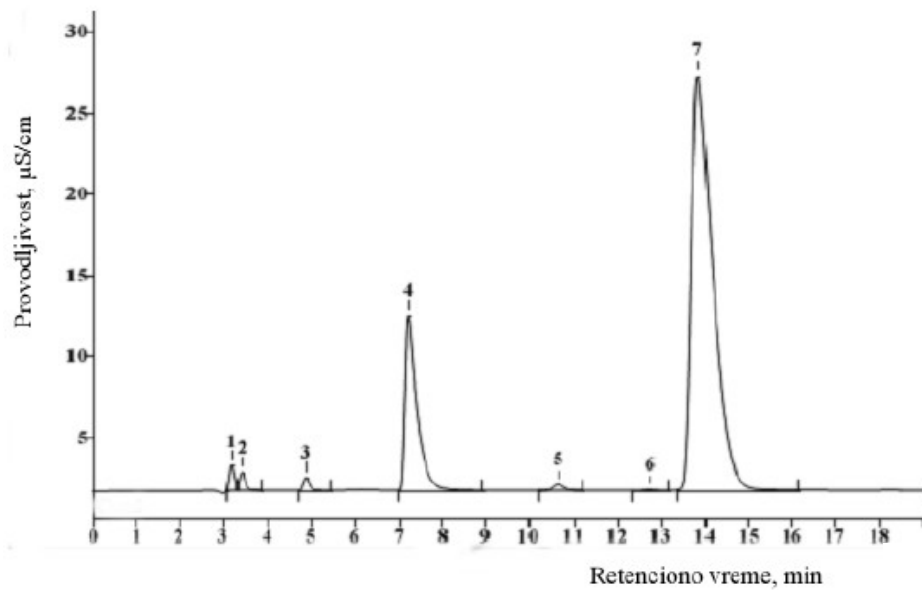


Pareto-grafik određivanja sumpora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

Grafik glavnih efekata određivanja ukupnih halogena sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

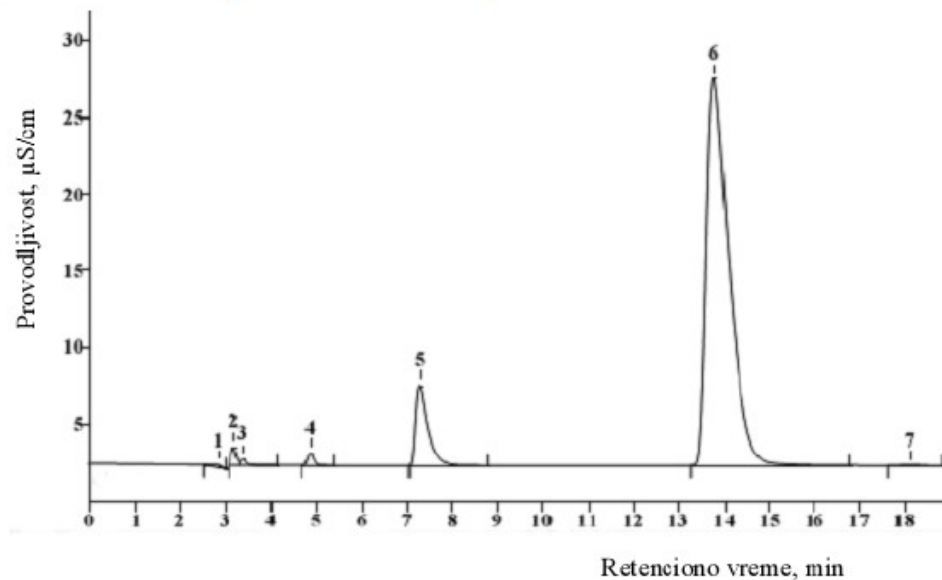


# Određivanje sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

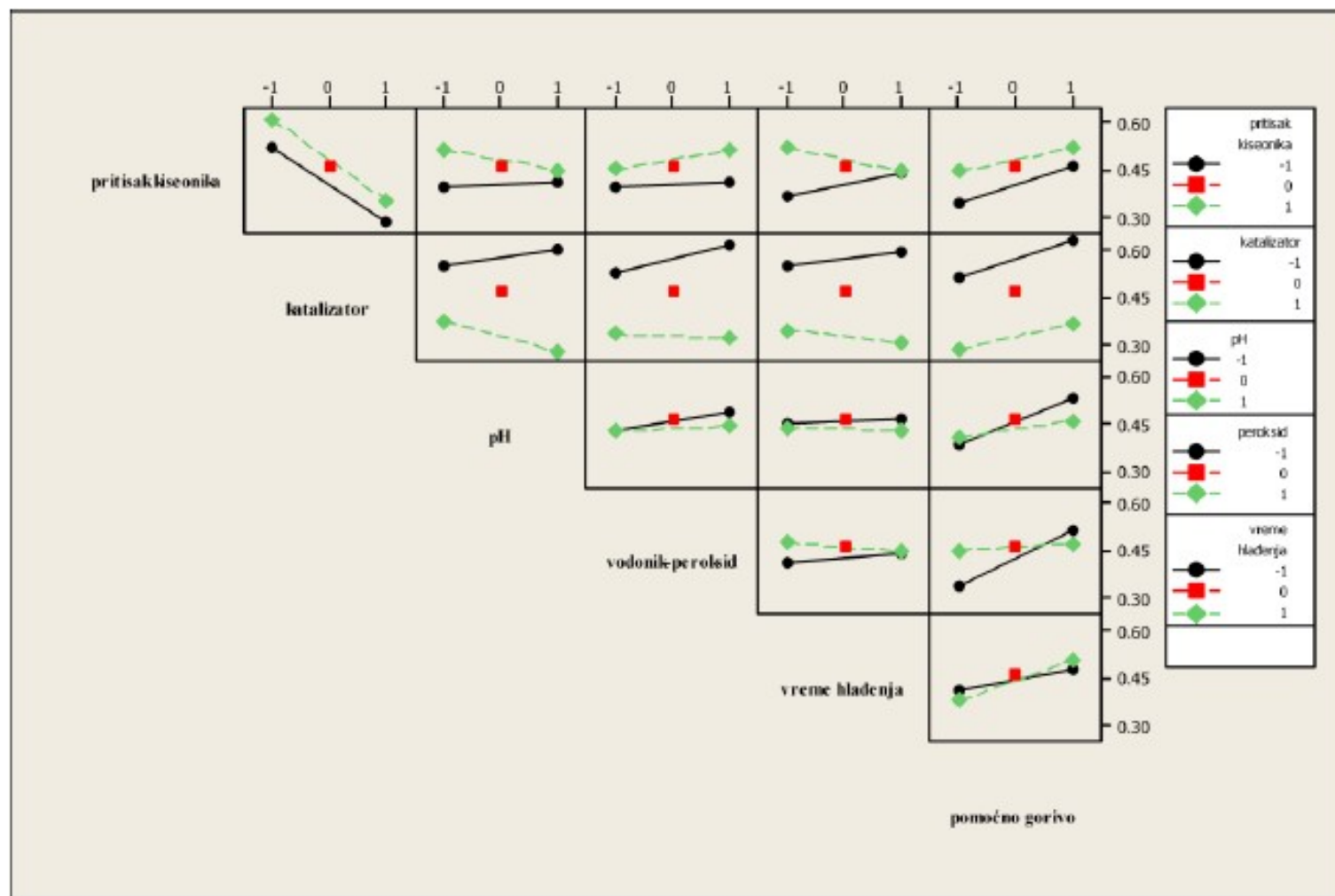


5 - sulfit-jon  
7 – sulfat-jon

6 - sulfat-jon

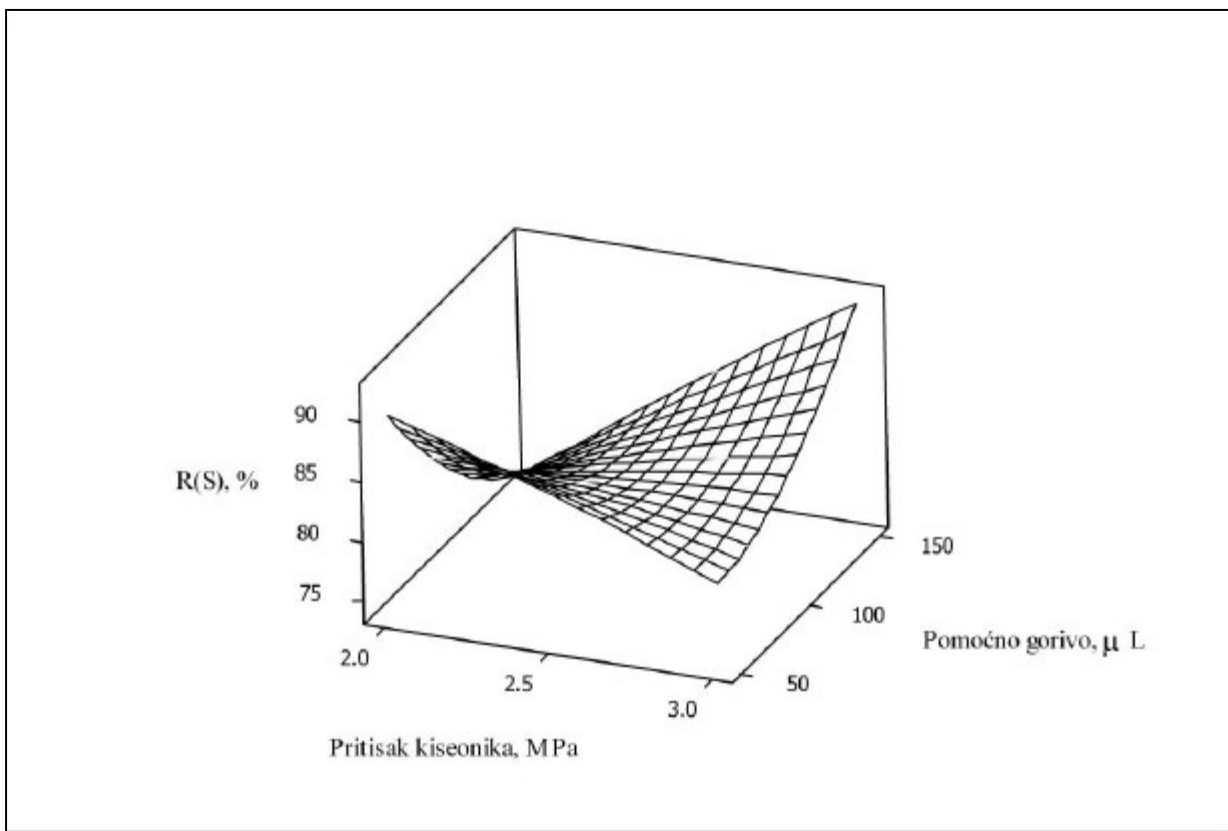


# Određivanje sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC



Dijagram interakcije parametara određivanja sumpora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

# Optimizacija određivanja sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi



Procenat izdvojenog sumpora u  
zavisnosti od pritiska kiseonika i  
pomoćnog goriva