

**FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU
UNIVERZITET U BEOGRADU**

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

Beograd, 2016.

Ignjatović Ljubiša



Ugalj-prirodno fosilno gorivo, čvrsto mineralno gorivo.

U Zemljinoj kori se nalaze različite vrste ugljeva.

- ❖ **Genetska klasifikacija - humusne i sapropelne ugljeve**
- ❖ **Prema stepenu karbonifikacije – treset, mrke i kamene ugljeve**
- ❖ **Prema nameni - energetske, hemijsko-tehnološke i metalurške ugljevi.**

Najznačajnija ležišta uglja u Srbiji sadrže ugalj lignit, odnosno meki mrki ugalj koji predstavlja najveći mineralni kompleks naše Zemlje.

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

Lignitski ugalj se karaketriše visokim sadržajem vlage 34-35 %, sadržajem pepela od 9-21 % i sadržajem sumpora od 0,5 - 1 %, čak i iznad 1 %.

Eksploatacija lignitskog uglja izvodi se u Kolubarskom i Kostolačkom basenu za snabdevanje termoelektrana u Srbiji koje proizvode oko 62 % električne energije.

Ugalj se sastoji od organskog, sagorljivog dela, i neorganskog, mineralnog dela, koji se pri sagorevanju menja u ograničenoj meri i uglavnom zaostaje u vidu pepela.

C, H, O, S i N su glavni sastojci organske supstance.

MINERALNE PRIMESE

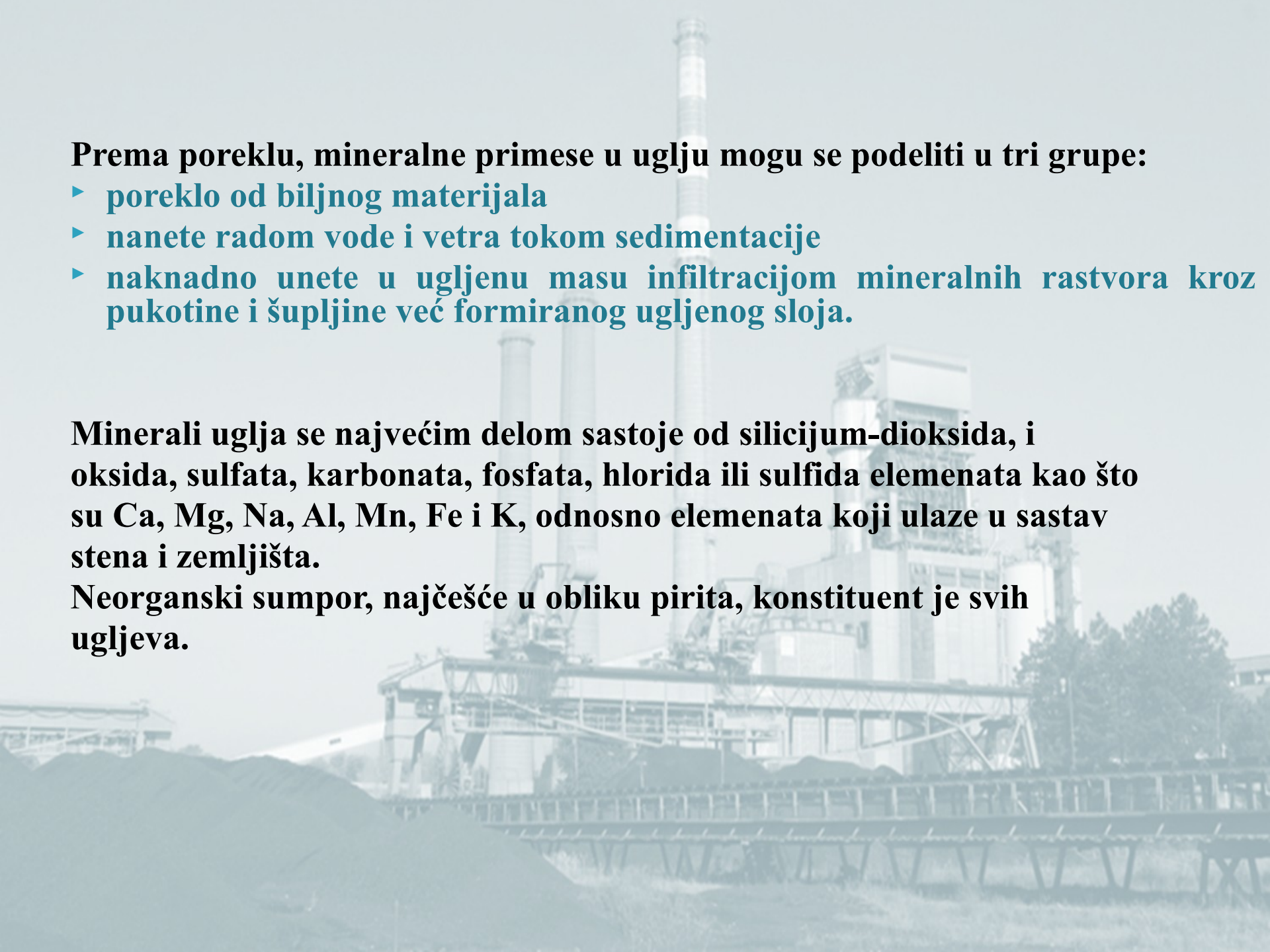
Mineralne prime, odnosno materije, definišu se kao neorganske supstance u uglju.

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 različitih tipova konstituenata:

- ▶ **Rastvorene soli i druge neorganske supstance u vodi smeštenoj u porama uglja.**
- ▶ **Neorganske elemente inkorporirane unutar organskih jedinjenja u maceralima uglja.**
- ▶ **Odvojene neorganske čestice (kristalne ili nekristalne).**

Sadržaj mineralnih primesa u ugljevima je obično manji od 50 % i predstavlja balast koji zaostaje pri sagorevanju kao pepeo.



Prema poreklu, mineralne primese u uglju mogu se podeliti u tri grupe:

- ▶ **poreklo od biljnog materijala**
- ▶ **nanete radom vode i vetra tokom sedimentacije**
- ▶ **naknadno unete u ugljenu masu infiltracijom mineralnih rastvora kroz pukotine i šupljine već formiranog ugljenog sloja.**

Minerali uglja se najvećim delom sastoje od silicijum-dioksida, i oksida, sulfata, karbonata, fosfata, hlorida ili sulfida elemenata kao što su Ca, Mg, Na, Al, Mn, Fe i K, odnosno elemenata koji ulaze u sastav stena i zemljišta.

Neorganski sumpor, najčešće u obliku pirita, konstituent je svih ugljeva.

Najvažnije komponente mineralne materije u ugljenim basenima

Minerali	Naziv	Hemijska formula
Gline	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Ilit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
	Hlorit	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})$
	Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{OH},\text{F})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$
	Montmorionit	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sulfidi	Pirit	FeS_2 (kubični)
	Maskasit	FeS_2 (ortorombični)
Karbonati	Kalcit	CaCO_3
	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Siderit	FeCO_3
Sulfati	Anhidrit	CaSO_4
	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hloridi	Halit	NaCl
	Silvit	KCl
Silikati	Kvarc	SiO_2
Oksidi	Hematit	Fe_2O_3
	Magnetit	Fe_3O_4
	Rutil	TiO_2
Fluoridi		$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$

SASTAV PEPELA

Hemijski sastav pepela zavisi od geoloških i geohemijskih faktora koji su usloveli postojanje ugljenog ležišta, uslova sagorevanja, efikasnosti i karakteristika sistema za sagorevanje.

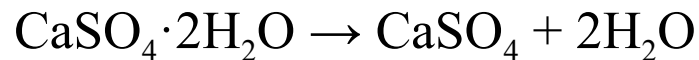
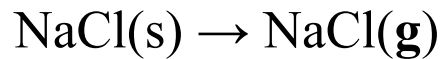
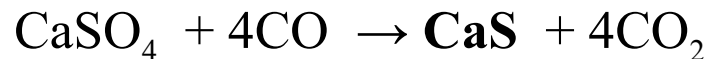
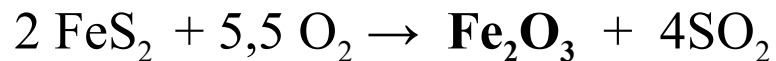
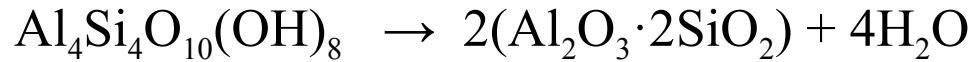
Po najčešće citiranoj klasifikaciji pepeo se deli na kiseli i bazni.

Kiseli pepeo nastaje sagorevanjem kamenih ugljeva, a bazni mrkih i lignita.

Po hemijskom sastavu, kod kiselog pepela preovlađuju SiO_2 (80-50 %) i Al_2O_3 (15-35 %), dok kod baznog pepela osnovnu komponentu čini CaO (20-50 %).

Elektrofilterski (leteći) pepeo, predstavljaju najsitnije klase, koje se iz kotla izdvajaju sa dimnim gasovima, a iz njega se elektrostatičkom separacijom u elektrofiltrima izdvaja ovaj pepeo, to je fin prah sastavljen od sfernih mikročestica koje uglavnom sadrže kvarc (SiO_2), mulit ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetit ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$).

Transformacije nekih mineralnih primesa tokom sagorevanja uglja mogu se predstaviti nekim od sledećih reakcija:



Tokom hlađenja gasa, nakon sagorevanja, isparljivi elementi se kondenzuju na površini

letećeg pepela i formiraju jedinjenja promenljive rastvorljivosti, obično na spoljašnjoj

površini čestice i najčešće se vezuju sa kalcijumom.

Elementi obogaćeni u središnjem delu čestica pepela nisu direktno izloženi ispiranju

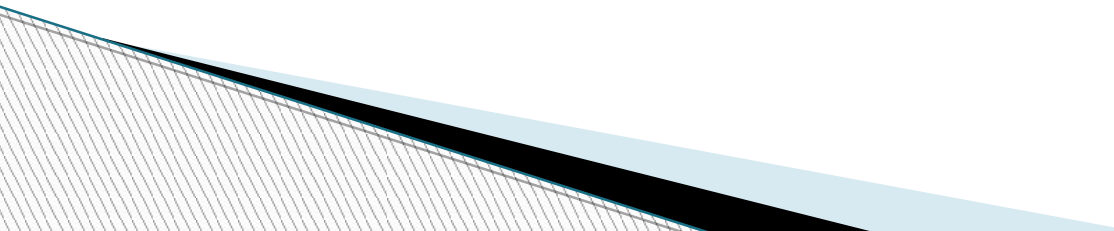
i zbog toga otpuštanje i oslobađanje je kontrolisano difuzijom, a takođe zavisi

Uticaj proizvodnje pepela na životni sredinu ima dva aspekta:

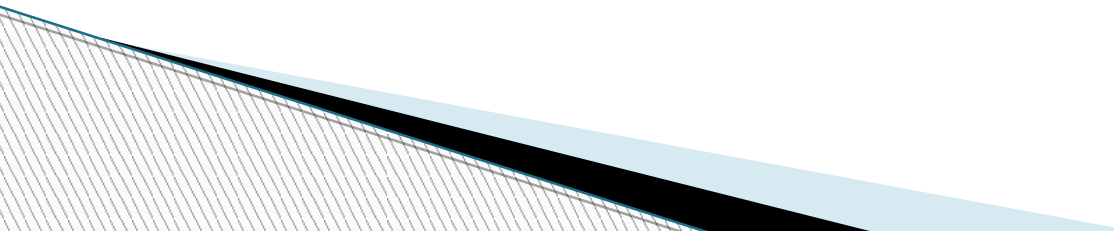
a) emisiju gasova i zagađenje vazduha

b) taloženje ogromnih količina pepela, uključujući ogroman problem deponija pepela, ispiranje mikroelemenata uključujući i toksične metale, i na taj način zagađenje zemljišta, kao atmosferskih, površinskih i podzemnih voda.

Informacije o nalaženju zagađivačkih elemenata u uglju su korisna radi predviđanja kako će se elementi ponašati prilikom ispiranja, sagorevanja, konverzije, kao i prilikom ispiranja produkata uglja u uslovima životne sredine.



Faktori koji utiču na ispiranje elemenata iz uglja i pepela i imaju uticaja na životnu sredinu

- ✓ **Mobilnost usled promene pH**
 - ✓ **Mobilnost usled promene redoks-potencijala.**
 - ✓ **Mobilnost usled jonske jačine**
 - ✓ **Mobilnost usled prisustva kompleksirajućeg sredstva.**
- 

Analitičke metode za određivanje neorganskih konstituenata u uglju

Podela analitičkih tehnika za određivanje neorganskih supstanci u uglju	
Metode za elementalnu analizu	- Rengenske i radijacione metode - Optičke emisije/adsorpcione metode - Masena spektrometrija - Ostale metode
Metode za mineraloška ispitivanja	- Rengenska difrakcija - Infracrvena spektrometrija - Normativna procena - Skenirajuća elektronska mikroskopija
Metode za specijaciju	- Metode za određivanje organskog afiniteta - Šeme izluživanja - Elektronske, jonske i rengenske mikroprobe - Rengenska apsorpciona spektroskopija

Podela tehnika elementalne analize uglja i pepela

Instrumentalne rengenske i nuklearne metode	- Neutron aktivaciona analiza (NAA) - Proton indukovana rengenska spektrometrija (PIXE) - Proton indukovana radijaciona spektrometrija (PIGE) - Rengenska fluorescentna spektrometrija (XRF) - Sinhrona XRF (SXRF)
Optičke emisije i apsorpcione metode	- Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) - Optičko emisiona spektrometrija (OES) - Indukovano spregnuta plazma - optičko emisiona spektrometrija (ICP-OES)
Metode masene spektrometrije	- Masena spektrometrija sa termalnim jonskim izvorom (GDMS) - Masena spektrometrija sa varničnim izvorom (SSMS) - Indukovano spregnuta plazma / Masena spektrometrija (ICP/MS)
Ostale metode	- Gravimetrija i volumetrija - Jon selektivne elektrode (JSE) - Jonska hromatografija (IC) - Kolorimetrija

Pregled metoda i tehnika za ekstrakciju elemenata iz uglja i pepela

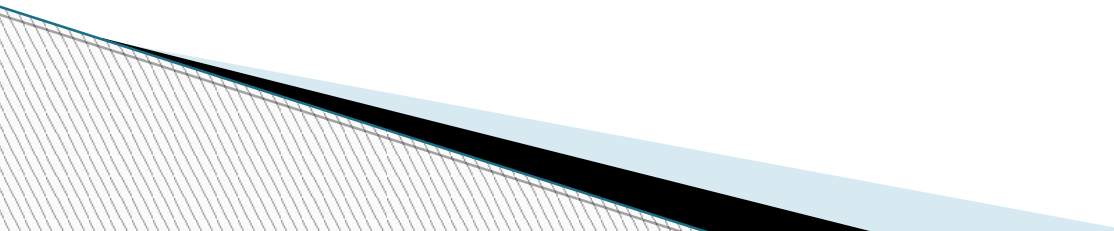
- ✓ jedno ekstrakciono sredstvo (single)
- ✓ procedure sekvencijalne ekstrakcije

Ekstrakciona sredstva

Ekstrakcija katjona:

- ✓ destilovana voda
- ✓ kisela ekstrakcija: HNO_3 , H_2SO_4 , HF , HClO_4 , HCl
- ✓ rastvori soli: CaCl_2 , MgCl_2 , NaNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Ekstrakcija anjona:

- ✓ destilovana voda
 - ✓ rastvori soli: amonijum-karbonat, amonijum-hidrogenkarbonat, amonijum-acetat, kalcijum-nitrat
- 

Za sve ekstrakcione procedure efikasnost ekstrakcije zavisi od:

- 1. Hemijske osobine ekstrakcionih sredstva,**
- 2. Primenjene procedure,**
- 3. Eksperimentalnih uslovi pod kojim se procedura sprovodi.**

U poslednje vreme se velika pažnja daje razvijanju i unapređenju tehnika ekstrakovanja, korišćenjem **veštačkih izvora energije, kao što su ultrazvuk i mikrotalasi**, a sve u cilju povećanja efikasnosti i skraćivanja vremena ekstrakcije.



SEKVENCIJALNA EKSTRAKCIJA

metoda kojom se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično asocirane frakcije teških metala iz istog uzorka geološkog materijala.

Ekstrakcione procedure: 3 do 8 ekstrakcionih koraka

Varijabilnost u primenjenim šemama → nemoguće uporediti podatke o sadržaju frakcija metala dobijenih u različitim istraživanjima.

Analiza poistovećivanjem fazne pripadnosti nekog metala sa pripadnošću nekom supstratu, odnosno tipu ostvarene veze.

Prednosti omogućava predviđanje mobilnosti metala u kraćem i dužem vremenskom periodu.

Cilj određivanje mobilnosti teških metala u geološkom materijalu i definisanje njihovih supstrata.

Uobičajena podela na faze, poređana po redosledu po kojima se ove faze u toku izvođenja sekvencijalne ekstrakcije najčešće i izoluju izgleda ovako:

Izmenljiva faza - ekstrahuju se najmobilniji, izmenljivi metali, koriste se rastvori neutralnih soli: NH_4OAc , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , KNO_3 . upotreba kiselina (CH_3COOH) - povećani afinitet H^+ jona za mnoga izmenjiva mesta rastvara karbonate.

“Lako reducibilna“ faza - oksida mangana, slabo amorfni hidratizirani oksidi Fe, koristi se slabo redukciono sredstvo hidroksilamin-hlorhidrat

“Umereno reducibilna“ faza - razaranje amorfni i delimično kristalizovanih hidratiziranih oksida gvožđa, koristi oksalna kiselina.

Organsko-sulfidna faza - razara organska supstanca i prisutni sulfidni minerali, pri čemu se oslobađaju kompleksirani metalni joni, koristi se kiseli rastvor H_2O_2 na povišenoj T.

Rezidualna faza - obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih strukturno inkorporirane metalne jone, koriste se koncentrovane mineralne kiseline ili njihove smeše.

Sekvencijalna ekstrakcija, Tessier ekstrakciona procedura.

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

Sekvencijalna ekstrakcija, BCR ekstrakciona procedura.

Faze elemenata	Vreme	Temperatura	Ekstrakciono sredstvo
Izmenjiva	16 h	$22 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstantno mućkanje	$0,11 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$
Vezana za Fe i Mn okside	16 h	$22 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstantno mućkanje	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH = 2 (HNO_3)
Organski vezana	1h 1 h 1 h 16 h	sobna T, povremeno mućkanje $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zagrevanje $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $22 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstantno mućkanje	$8,8 \text{ mol/dm}^3$, pH = 2-3 smanjiti zapreminu na manje od $3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ smanjiti zapreminu na 1 cm^3 $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{OAc}$, pH = 2 (HNO_3)

PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

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

- ▶ unapređenje metoda za određivanje sadržaja jona u uglju i pepelu metodama IC i ICP-OES,**
- ▶ korišćenje ultrazvuka i mikrotalasa za povećanje efikasnosti metoda ekstrakcije jona iz uzoraka uglja i pepela, pre svega u smislu skraćivanja vremena ekstrakcije,**
- ▶ poređenje metoda ekstrakcije primenom: rotacionog mućkanja, ultrazvuka i mikrotalasa,**
- ▶ razumevanje procesa koji se odvijaju između tečne i čvrste faze i koji utiču na mobilnost jona,**
- ▶ uvođenje modifikovane sekvencijalne BCR ekstrakcione procedure za ekstrakciju konstituentnih i zagađivačkih elemenata iz uglja i pepela,**
- ▶ primenu mikrotalasa pri sekvencijalnoj ekstrakciji uglja i pepela i ispitivanje efekta energije mikrotalasa na efikasnost sekvencijalne ekstrakcije,**
- ▶ ispitivanje uticaja promene temperature mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije na mobilnost metala,**
- ▶ poređenje rezultata unapređene sekvencijalne analize sa rezultatima dobijenim ASTM standardnom metodom za određivanje ukupne količine elemenata u uglju i pepelu.**

OPIS EKSPERIMENTA

☐ *Ekstrakcija potpomognuta mućkanjem*

Ekstrakcioni uslovi: maseni odnos 1g/10 ml, vreme ekstrakcije: 30, 60, 90, 120 i 180 minuta

I ciklus po tri uzorka sa po pet ponavljanja → za određivanje anjona

II ciklus po tri uzorka sa po pet ponavljanja → za određivanje katjona

☐ *Ekstrakcija potpomognuta dejstvom ultrazvuka*

Ekstrakcioni uslovi: maseni odnos 1g/10 ml, vreme ekstrakcije: 10, 20, 30, 40 i 50 minuta

I ciklus po tri uzorka sa po pet ponavljanja za određivanje anjona

II ciklus po tri uzorka sa po pet ponavljanja → za određivanje katjona

→

☐ *Ekstrakcija potpomognuta sistemom za mikrotalasnu digestiju*

Ekstrakcioni uslovi: maseni odnos 1g/10 ml, temperatura ekstrakcije: 50, 100 i 150 °C, vreme trajanja ekstrakcije (na radnoj temepraturi) isnosilo je 15 minuta

I ciklus po tri uzorka sa po pet ponavljanja za određivanje anjona

II ciklus po tri uzorka sa po pet ponavljanja → za određivanje katjona

→

Procedura modifikovane mikrotalasne sekvencijalne BCR ekstrakcije, na T 50, 100 i 150 °C

Faze elemenata	Vreme (min)	Način tretiranja	Količina	Ekstrakciono sredstvo
Izmenjiva	15	Mikrotalasna digestija	40 cm ³	0,11 mol/dm ³ CH ₃ COOH
„lako reducibilna“, Mn oksidi, delimično amorfni hidratizani oksidi Fe i karbonatna faza	15	Mikrotalasna digestija	40 cm ³	0,1 mol/dm ³ NH ₂ OH·HCl, pH = 2, (HNO ₃)
„umereno reducibilna“, amorfni i slabo kristalizovani hidratizani oksidi Fe	15	Mikrotalasna digestija	40 cm ³	0,2 mol/dm ³ amonijum - oksalat / 0,2mol/dm ³ oksalna kiselina, pH = 3 (Forstner)
Organski vezana organsko – sulfidna	60	sobna T, povremeno mućkanje 85 °C zagrevanje 85 °C Mikrotalasna digestija	10 cm ³	8,8 mol/dm ³ H ₂ O ₂ , pH = 2-3; smanjiti zapreminu na manje od 3 cm ³ H ₂ O ₂ smanjiti zapreminu na 1 cm ³ 1 mol/dm ³ NH ₄ OAc, pH = 2 (HNO ₃)
	60		10 cm ³	
	60		50 cm ³	
Rezidualna	15	Mikrotalasna digestija	10 cm ³	Aqua regia, HNO ₃ /HCl, 3 : 1 (ISO 11466)

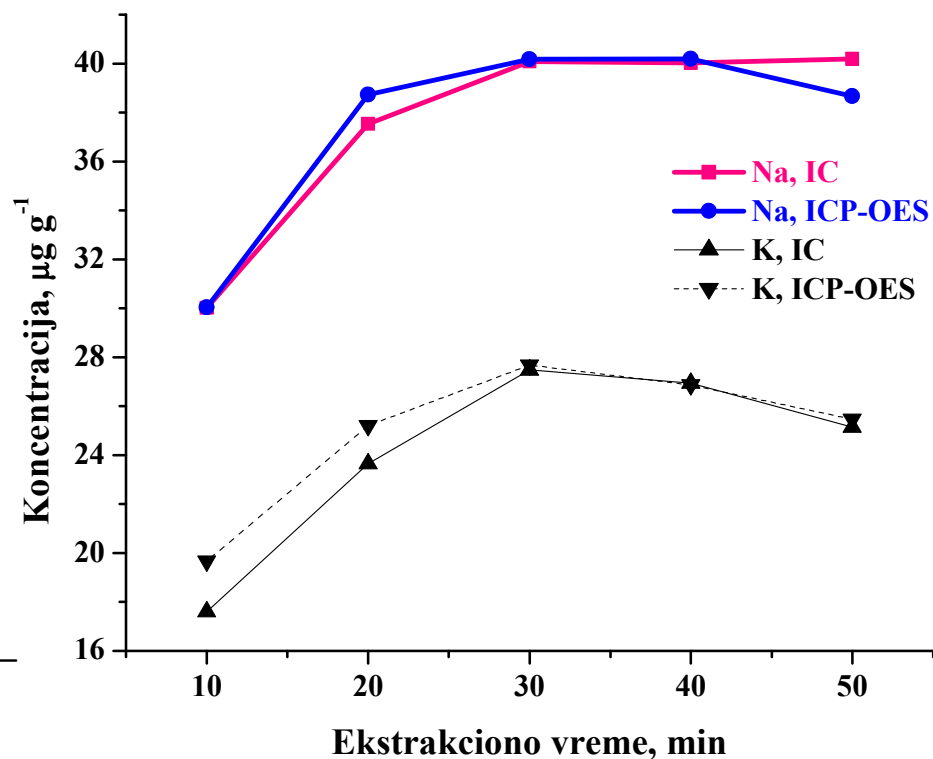
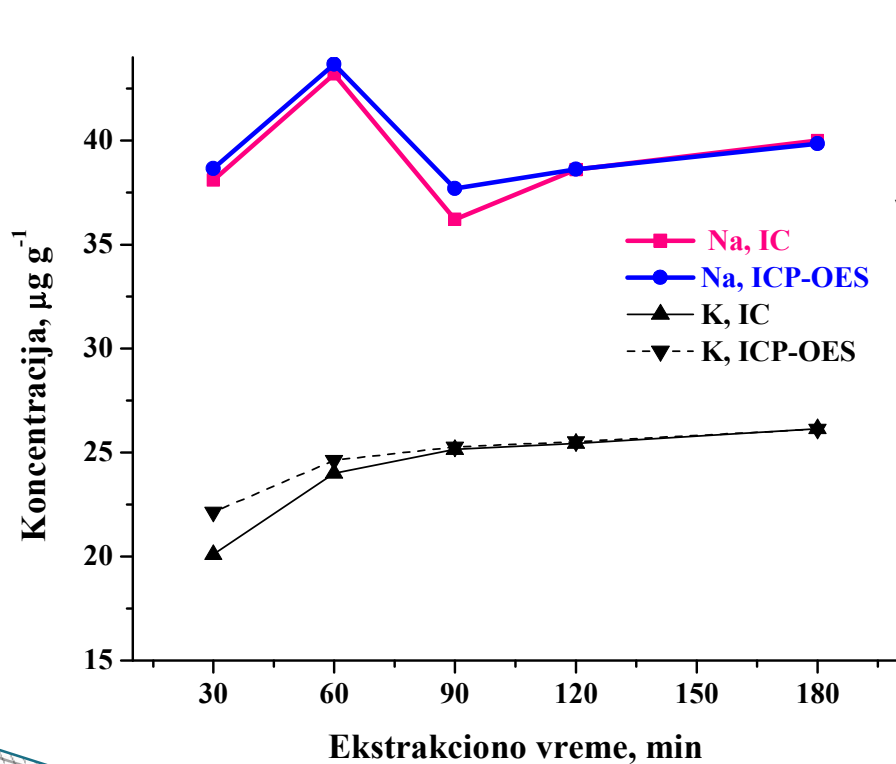
- ❖ Koncentracije **katjona** su određene metodom indukovano spregnute plazme optički emisije spektrometrije (ICP-OES)
 - Određen je sadržaj: Al, K, Ca, Mg i Na, Fe i Mn
 - As, Be, Co, Cd, Cr, Sb, Ni, Pb, Se, Hg
- ❖ Koncentracije sledećih katjona: **Ca, Mg, K i Na** su određene metodom jonske hromatografije (IC).
- ❖ Koncentracije **anjona** određene su metodom jonske hromatografije.
 - Koncentracije fluorida su paralelno određene i proverene upotrebom jon selektivne elektrode.



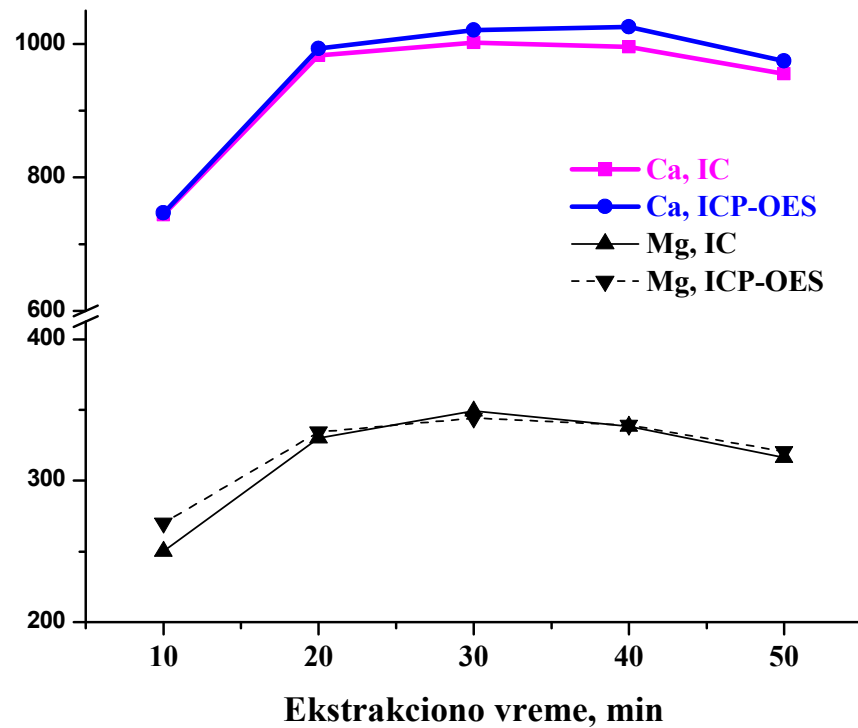
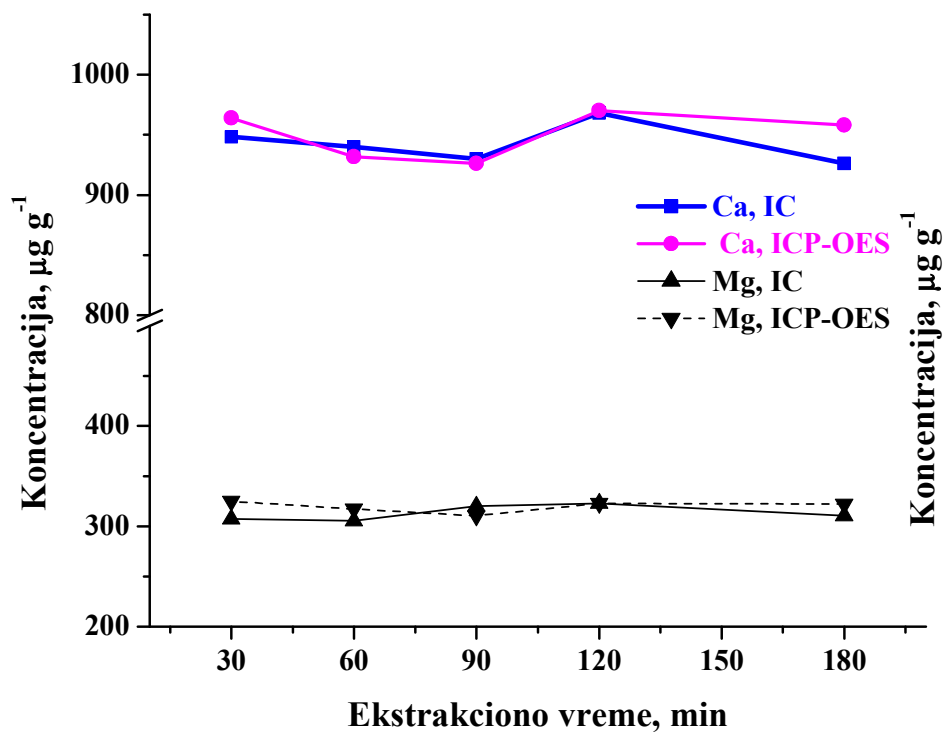
Pregled sprovedenih istraživanja

ANALIZA UGLJA

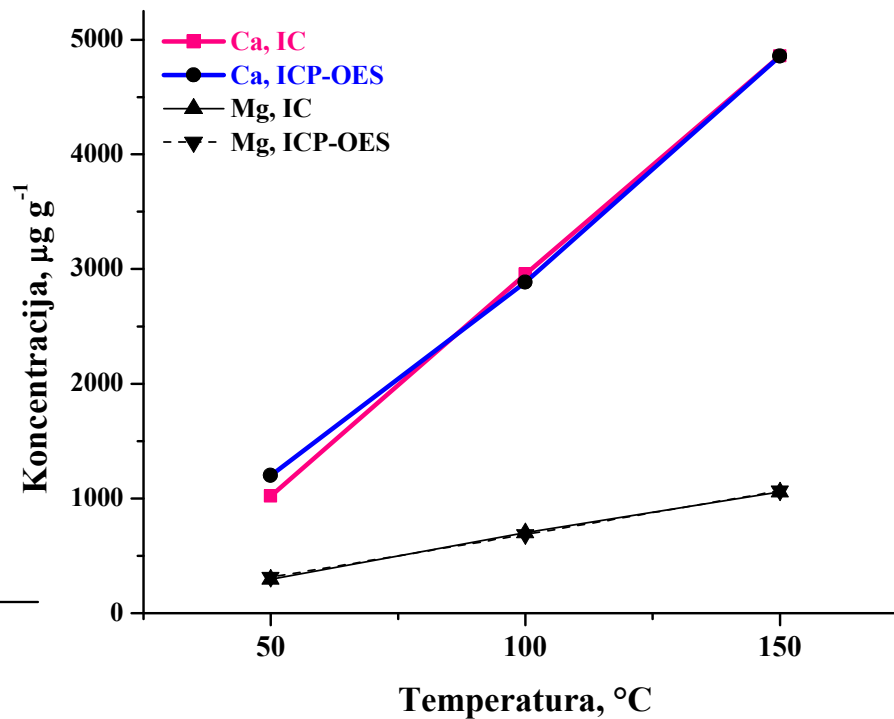
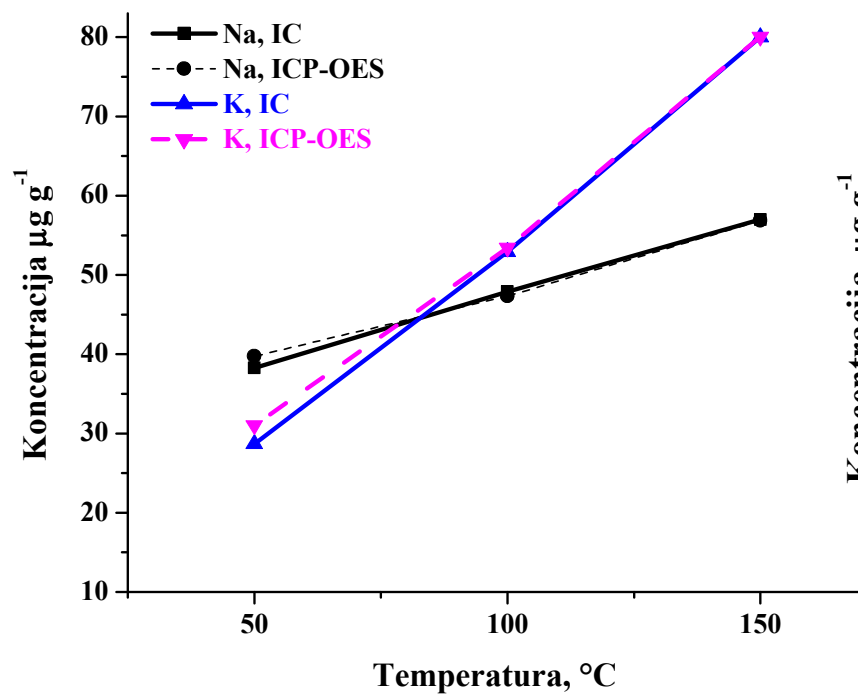
Jednostepena ekstrakcija katjona iz uglja



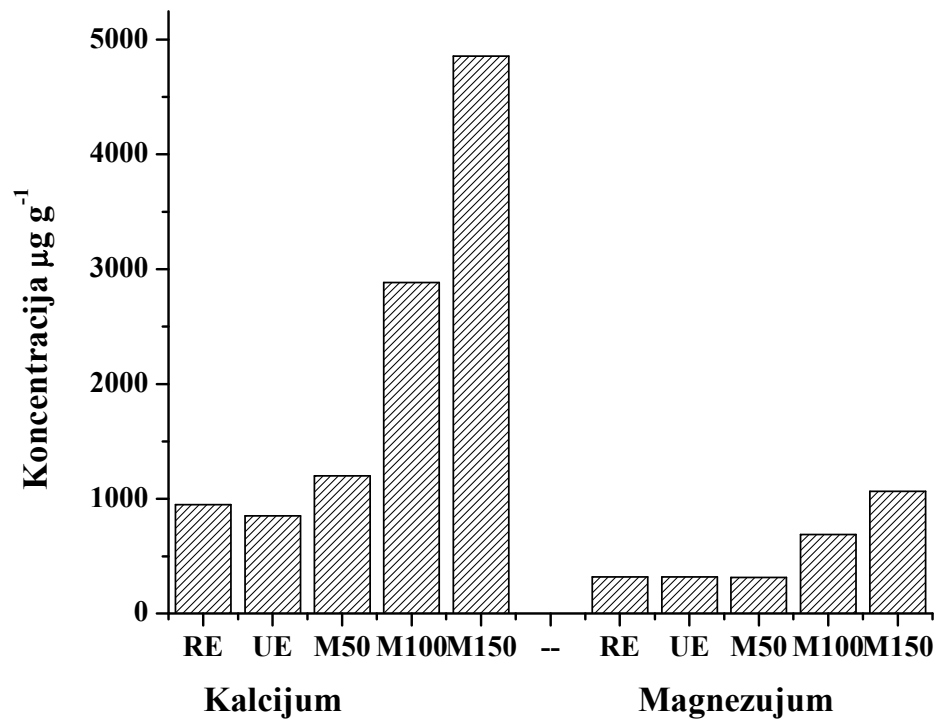
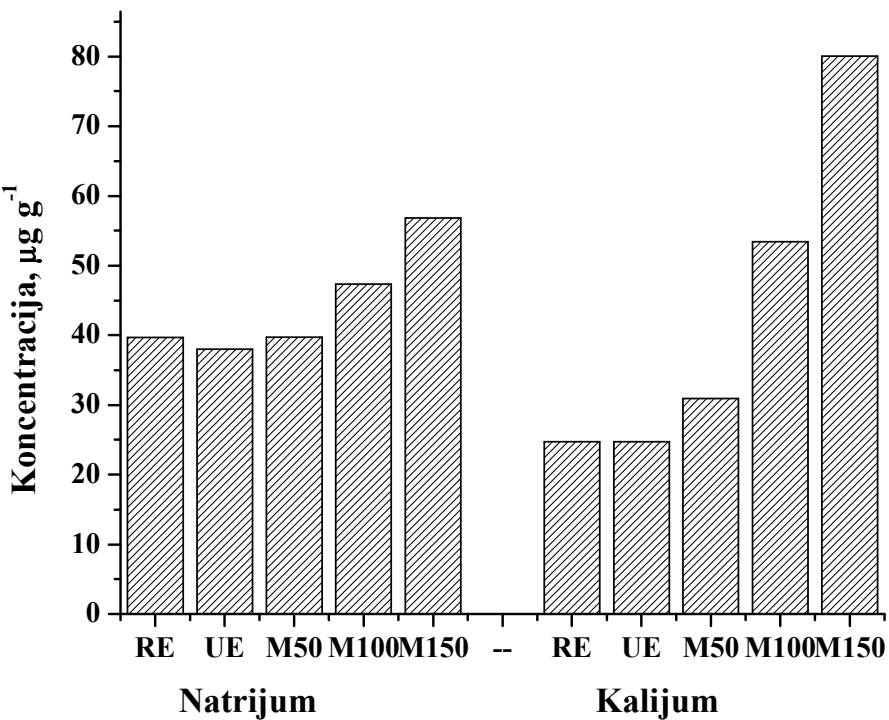
Rotaciona i ultrazvučna ekstrakcija uglja u vodi



Mikrotalasna ekstrakcija uglja u destilovanoj vodi



Poređenje ekstrahovanih količina elemenata korišćenjem različitih metoda



Na

K

Ca

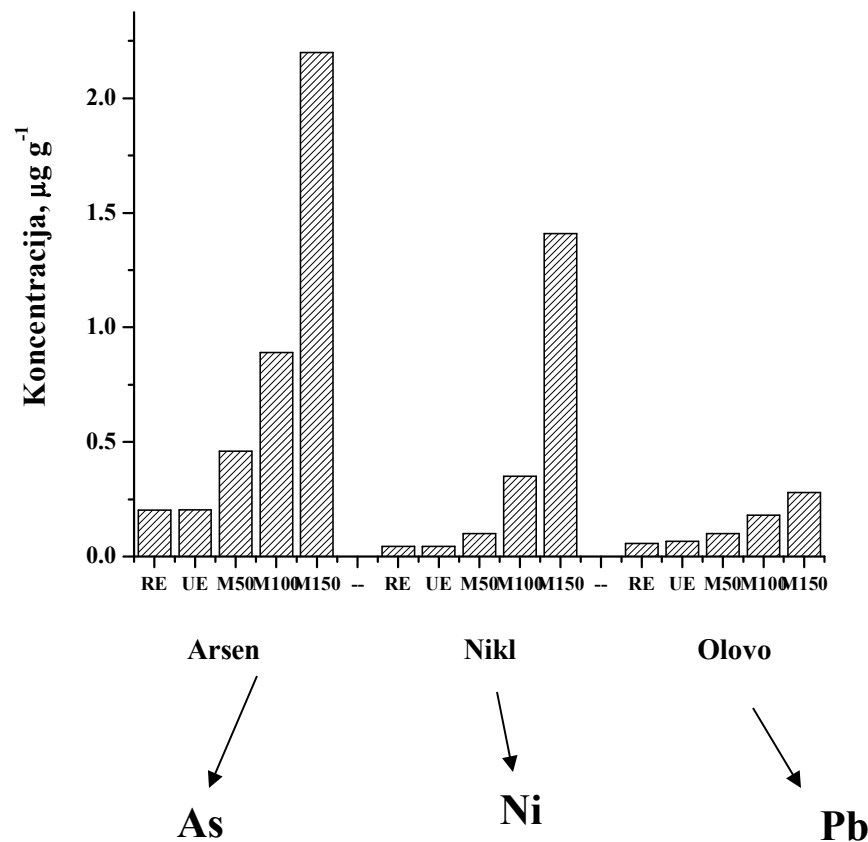
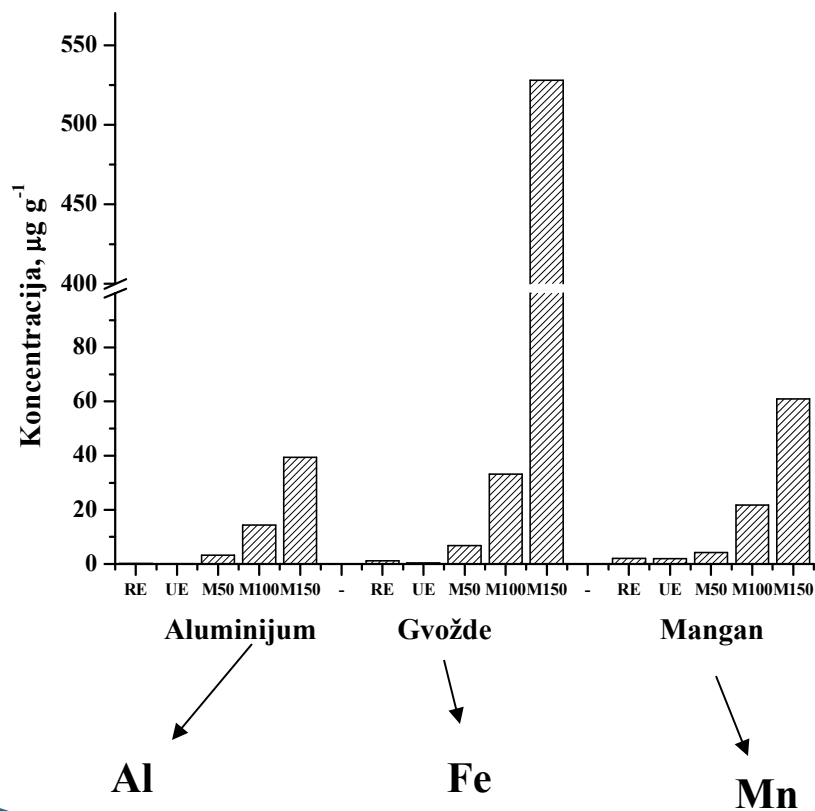
Mg

Rezultati određivanja koncentracije jona metodom ICP-OES u ekstraktu uglja dobijenom svakom od tri metode ekstrakcije ($\mu\text{g g}^{-1}$).

metoda	Al	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb
ROTACIONA EKSTRAKCIJA									
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
ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA									
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 EKSTRAKCIJA									
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

Ispod limita detekcije: Be, Sb, Se, Hg

- ❖ Prikaz odnosa količina ispitivanih jona u uglju ekstrahovanih svakom od tri ekstrakcione metode (upoređene su srednje vrednosti ekstrahovanih količina metodama koje koriste mućkalicu, ultrazvučnu kadu i metodom mikrotalasne digestije na temperaturama 50, 100 i 150 °C).



VALIDACIJA EKSTRAKCIONE METODE

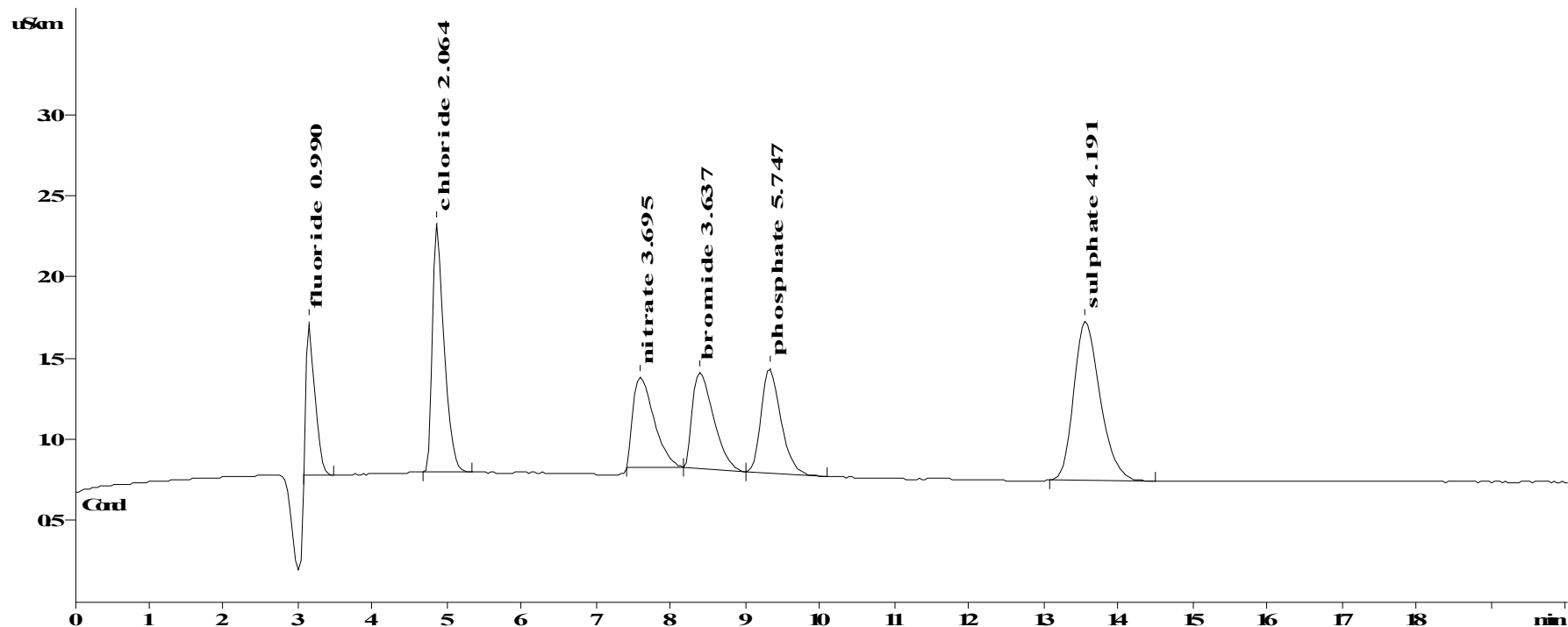
Upoređeni recovery za metodu standarnog dodatka nakon RE, UE i M150 sa kriterijumom prihvaljivosti za preciznost.

Koncentracija	Recovery limiti (AOAC), %	Recovery RE, %	Recovery UE, %	Recovery M150, %
0,01 %	85-110	93-103	96-98	93-104
10 µg g⁻¹	80-115	92-103	94-97	91-105
1 µg g⁻¹	75-120	92-104	90-106	91-106

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

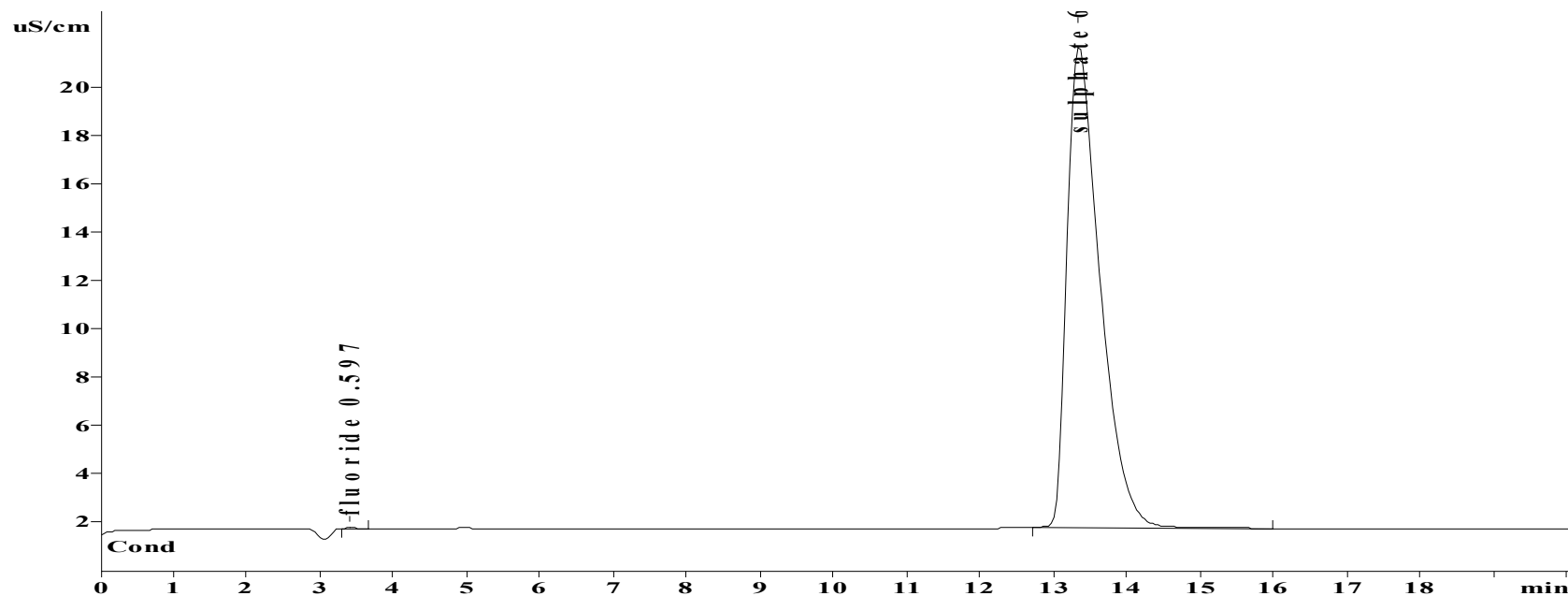
Element	Odsećak, cps	Nagib, cps dm ³ µg ⁻¹	<i>r</i>	LOD, µg/dm ³	LOQ, µg/dm ³
Al	298,6	5,01	0,9970	2,51	8,36
As	-0,87	1,11	0,9999	1,24	4,14
Be	7,32	3,11	0,9997	0,37	1,22
Ca	150,53	20,05	0,9993	0,72	2,4
Cd	15,39	37,84	0,9999	0,06	0,22
Co	2,31	15,88	0,9999	0,13	0,45
Cr	10,07	28,07	0,9999	0,33	1,09
Fe	20,58	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

Ekstrakcija anjona iz uglja



Hromatogram kalibracionog rastvora: 1-fluorid, 2-hlorid, 3-nitrat, 4-bromid, 5-fosfat, 6-sulfat.

Hromatogram razblaženog ekstrakta uglja dobijenog ekstrakcijom u ultrazvučnoj kadi nakon 20 minuta.



Retenciona vremena: fluorida 3,12 min; hlorida 4,70 min; sulfata 13,18 min.

Parametri kalibracionih krivih za neorganske anjone

Anjon	Reteniciono vreme, min	kalibracioni koeficijent		Relativna standardna devijacija, %
		k_1	$k_2 \cdot 10^{-3}$	
F^-	3,13	1,3645	-1,08	5,09
Cl^-	4,70	1,8153	-0,89	4,70
NO_3^-	7,65	4,1241	-1,59	0,05
Br^-	8,13	4,8293	-0,45	5,27
PO_4^{3-}	9,16	7,1190	-2,72	5,53
SO_4^{2-}	13,18	2,5673	-0,93	4,46

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

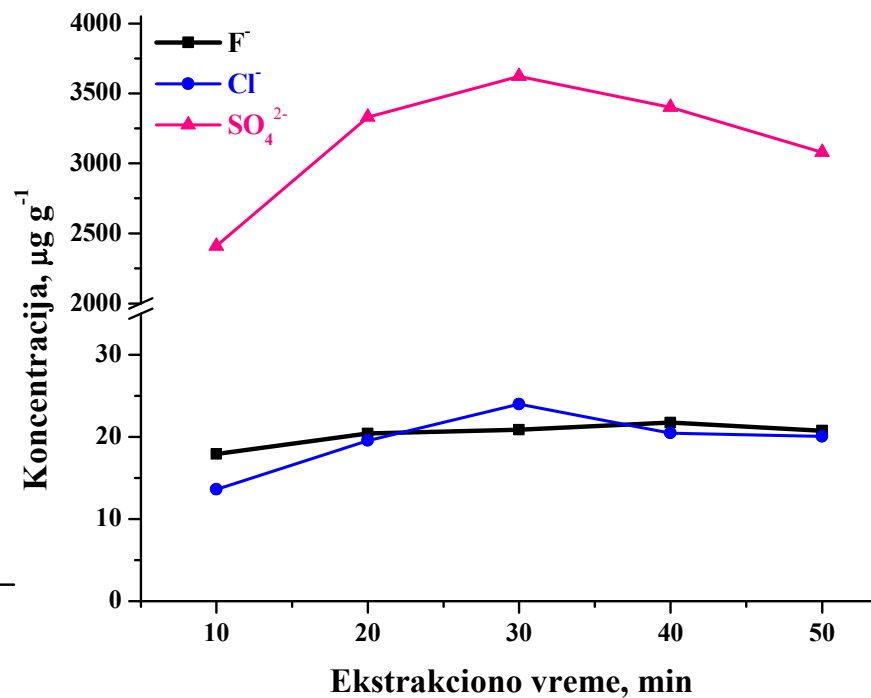
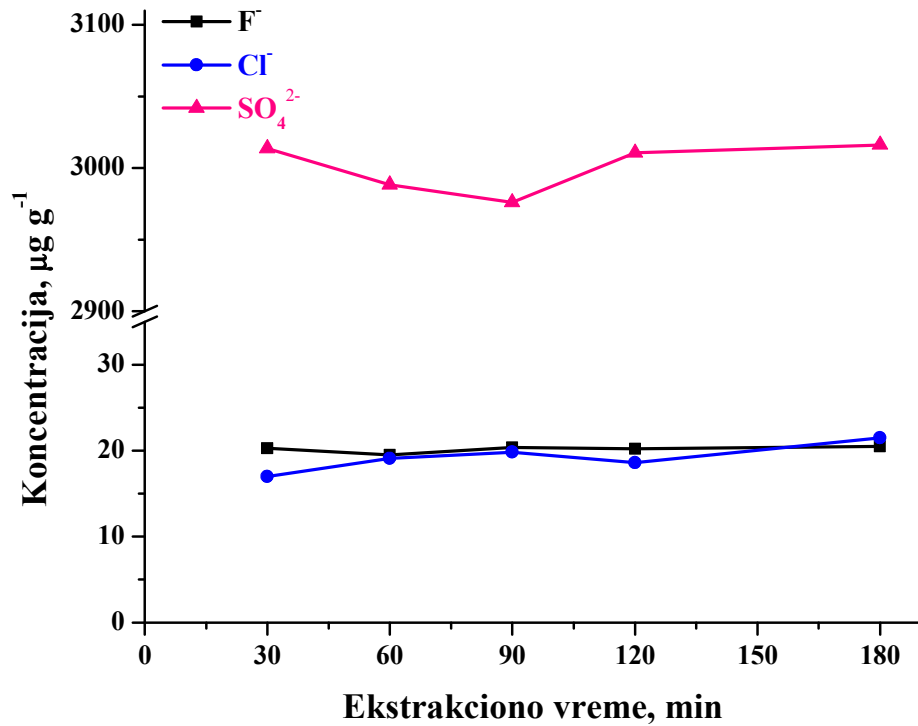
Limit detekcije (LOD) za određivanje hloridnih jona je $0,4 \mu g g^{-1}$, fluoridnih jona je $1,3 \mu g g^{-1}$ i sulfatnih jona je $0,022 \mu g g^{-1}$.

Limit kvantifikacije (LOQ) je: $1,32 \mu g g^{-1}$ za hloridne jone; $4,29 \mu g g^{-1}$ za fluoridne jone i $0,073 \mu g g^{-1}$ za sulfatne jone.

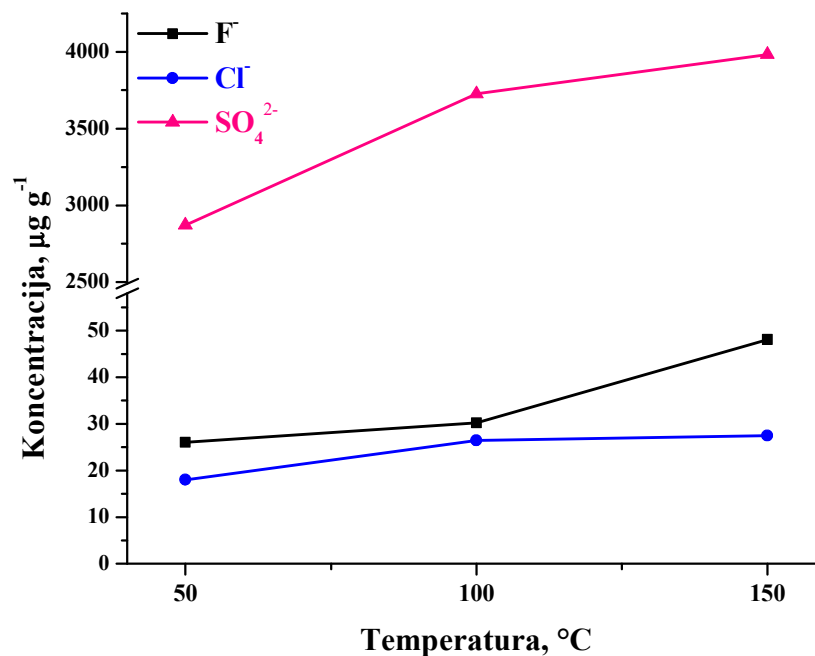
Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom IC u ekstraktu uglja

Ekstrakciono vreme, min	Fluoridi, $\mu\text{g g}^{-1}$	Hloridi, $\mu\text{g g}^{-1}$	Sulfati, $\mu\text{g g}^{-1}$
ROTACIONA EKSTRAKCIJA			
30	$20,30 \pm 0,57$	$17,00 \pm 0,76$	3014 ± 89
60	$19,50 \pm 0,13$	$19,08 \pm 0,12$	2822 ± 37
90	$20,36 \pm 0,18$	$19,82 \pm 0,02$	2976 ± 26
120	$20,20 \pm 0,01$	$18,60 \pm 0,42$	3011 ± 12
180	$20,50 \pm 0,05$	$21,49 \pm 0,01$	3016 ± 12
ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA			
10	$17,90 \pm 0,73$	$13,58 \pm 0,34$	2409 ± 89
20	$20,42 \pm 0,30$	$19,55 \pm 0,21$	3330 ± 30
30	$20,88 \pm 1,07$	$23,98 \pm 0,28$	3622 ± 16
40	$21,75 \pm 0,07$	$20,44 \pm 0,15$	3402 ± 22
50	$20,74 \pm 0,33$	$20,03 \pm 0,10$	3080 ± 76

Rotaciona i ultrazvučna ekstrakcija anjona iz uglja u vodi

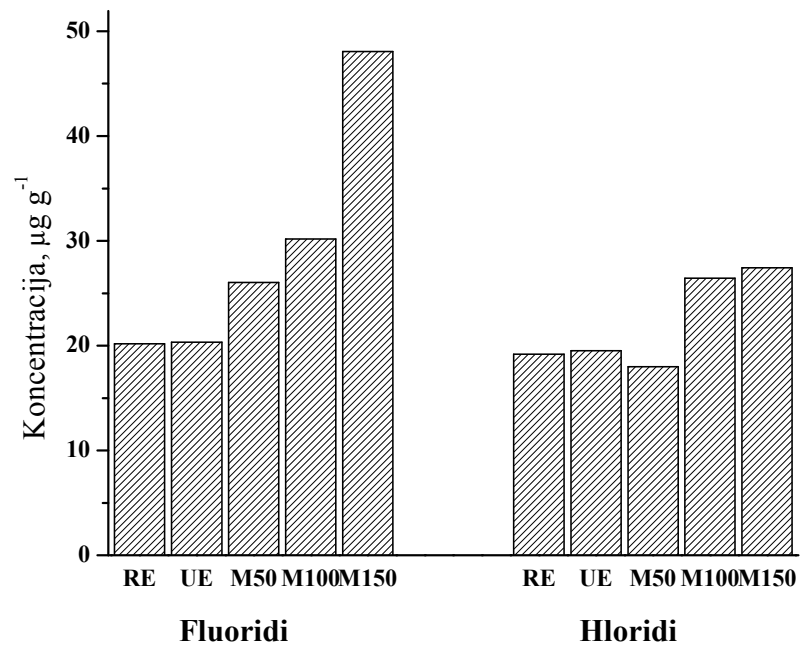


Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom IC u ekstraktu uglja dobijenom ekstrakcijom podpomognutom mikrotalasnim zračenjem



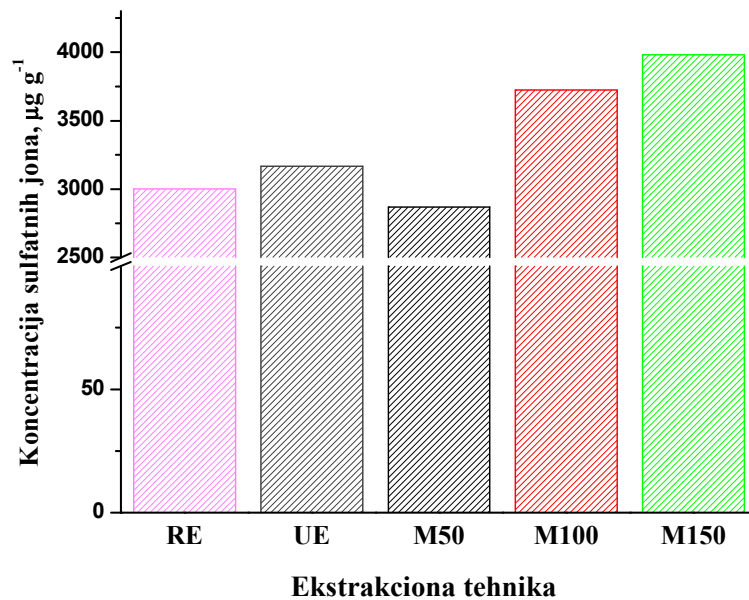
Temperatura, °C	Fluoridi, μg g ⁻¹	Hloridi, μg g ⁻¹	Sulfati, μg g ⁻¹
50	26,03 ± 0,55	17,99 ± 0,49	2870 ± 72
100	30,19 ± 0,28	26,44 ± 0,65	3725 ± 64
150	48,08 ± 0,32	27,44 ± 0,62	3982 ± 47

Poređenje efikasnosti ekstrakcionih metoda



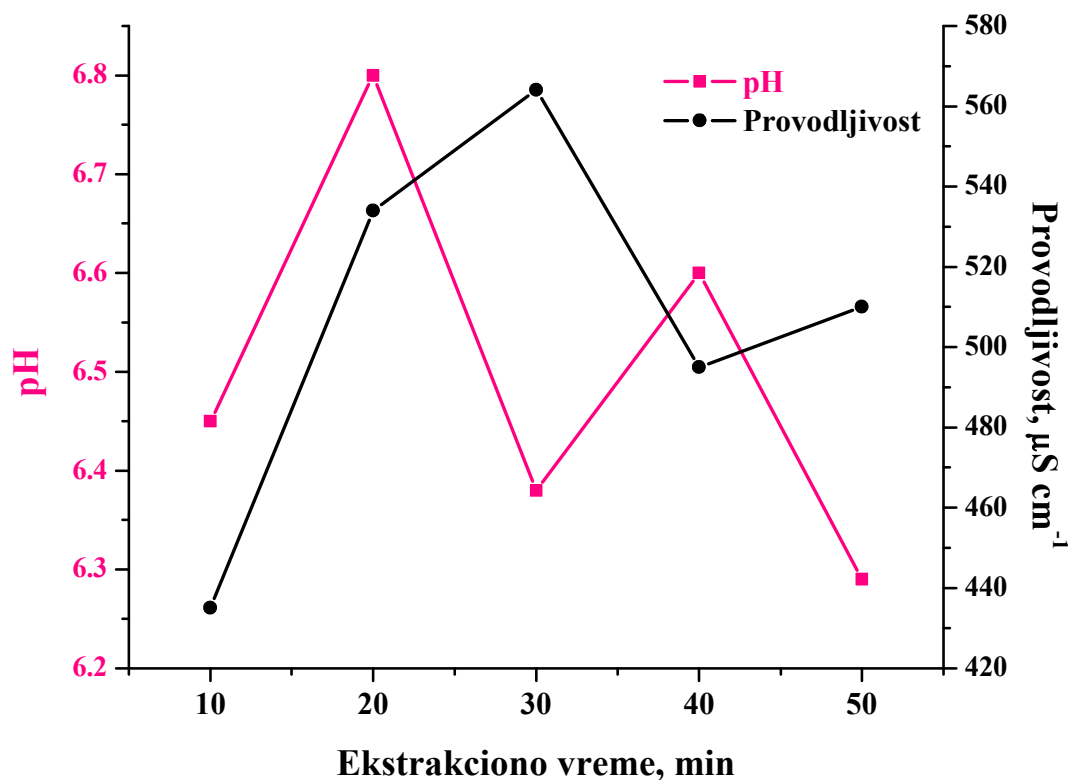
F⁻

Cl⁻



SO₄²⁻

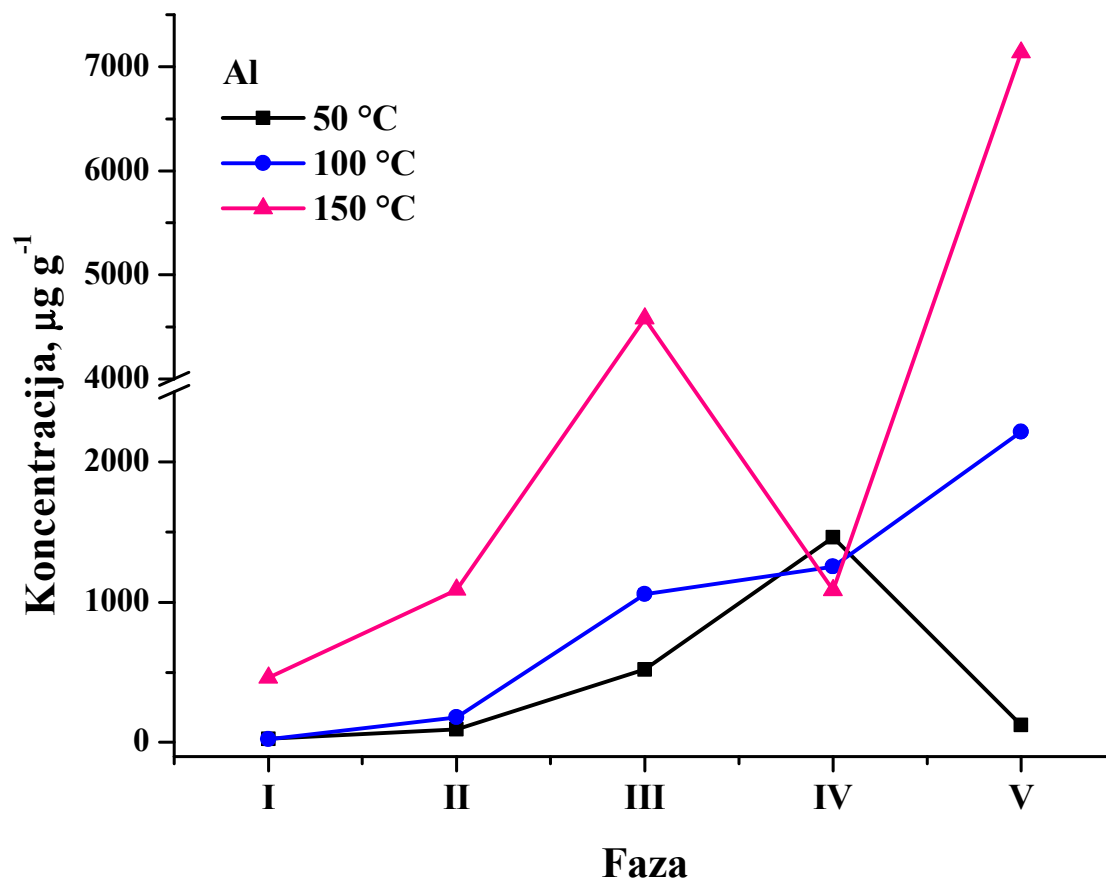
Promena pH vrednosti i električne provodljivosti sa vremenom ekstrakcije podpomognute dejstvom ultrazvučnih talasa.



Dobijena električna provodljivost je u opsegu od 435 do 564 $\mu\text{S cm}^{-1}$, a pH vrednost suspenzije uglja je između 6,29 i 6,80.

Modifikovana mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija uglja

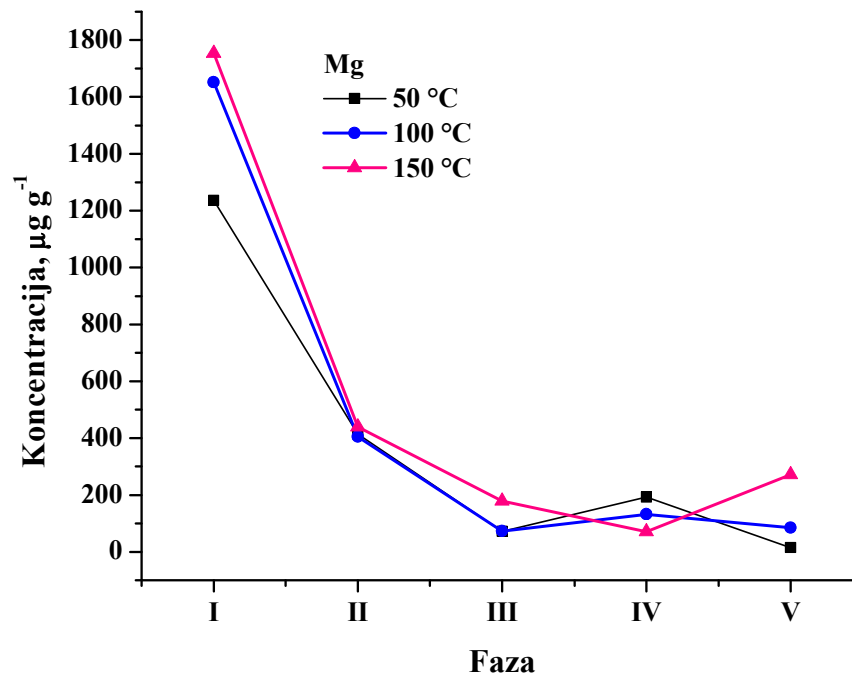
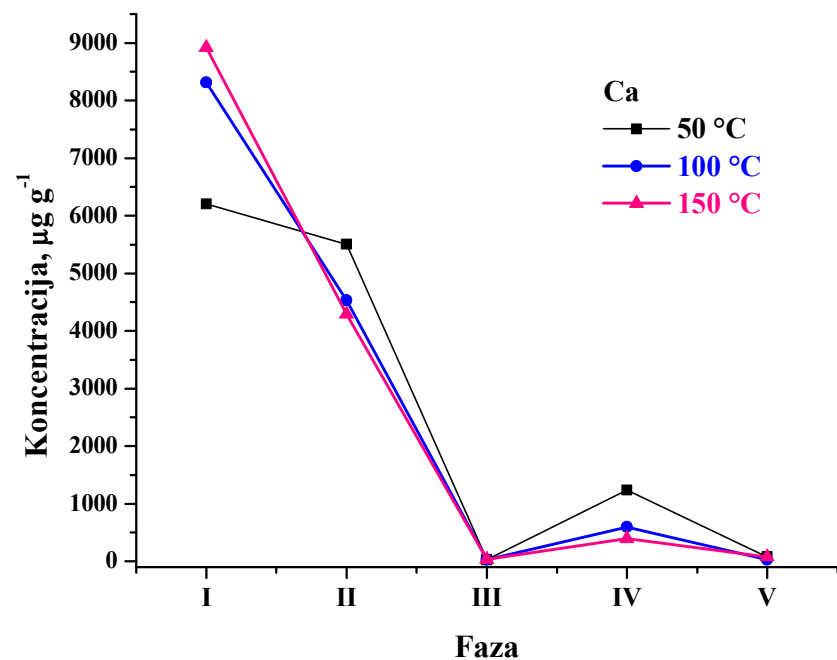
	t, °C	Izmenjiva Faza I, $\mu\text{g g}^{-1}$	Lako reducibilna Faza II, $\mu\text{g g}^{-1}$	Umereno reducibilan Faza III, $\mu\text{g g}^{-1}$	Organsko – sulfidna Faza IV, $\mu\text{g g}^{-1}$	Rezidualna Faza V, $\mu\text{g g}^{-1}$
Al	50	26,74	127,0	521,7	1462	124,8
	100	22,99	178,9	1056	1253	2213
	150	554,3	816,7	4581	1086	7138
Fe	50	51,55	2005	3535	5487	86,05
	100	237,5	4494	2049	4763	622,0
	150	1997	4379	2166	2599	2692
Mn	50	68,54	104,3	51,89	22,78	0,52
	100	111,3	132,7	15,34	10,19	1,69
	150	156,7	93,01	12,44	6,02	5,94



Količina dobijenog aluminijuma po fazama pri različitim temperaturama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije

	t, °C	Faza I, μg g ⁻¹	Faza II, μg g ⁻¹	Faza III, μg g ⁻¹	Faza IV, μg g ⁻¹	Faza V, μg g ⁻¹
Na	50	48,21	9,70	17,91	77,65	9,13
	100	51,80	10,17	12,06	65,31	13,57
	150	58,74	12,28	17,12	70,65	24,57
Mg	50	1236	589,3	72,01	192,9	14,94
	100	1651	407,6	72,53	132,1	85,05
	150	1754	439,3	178,3	71,09	271,3
Ca	50	6207	5507	26,30	1238	78,34
	100	8311	4531	27,43	596,6	29,95
	150	8920	4289	36,41	395,9	55,93
K	50	50,66	31,80	11,95	38,73	6,62
	100	69,56	26,31	11,57	64,70	49,30
	150	86,72	39,31	63,78	27,45	240,5

Količine ekstrahovanog kalcijuma i magnezijuma iz uglja po fazama sekvencijalne ekstrakcije pri različitim temperaturama



Procentualna zastupljenost elemenata iz uglja u različitim fazama

Element	t, °C	Faza I, %	Faza II, %	Faza III, %	Faza IV, %	Faza V, %
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
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
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

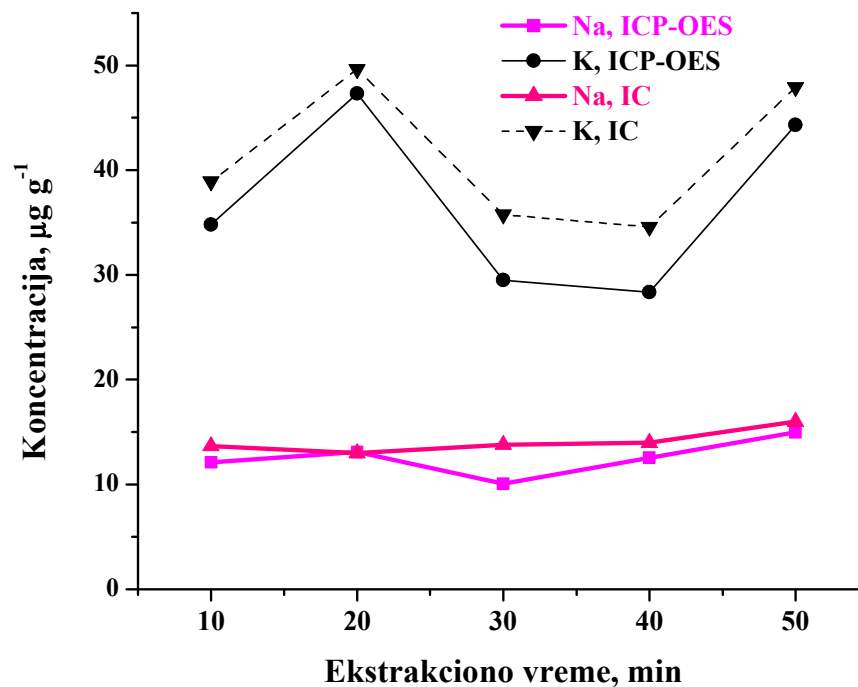
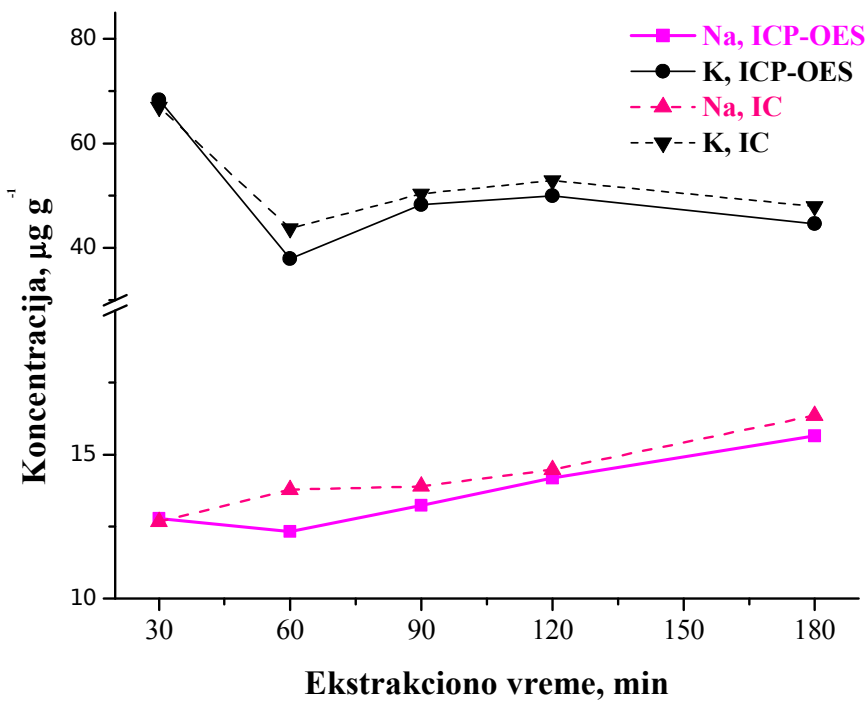
Rezultati standardne ASTM metode upoređeni sa rezultatima mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije i izraženi kao recovery

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

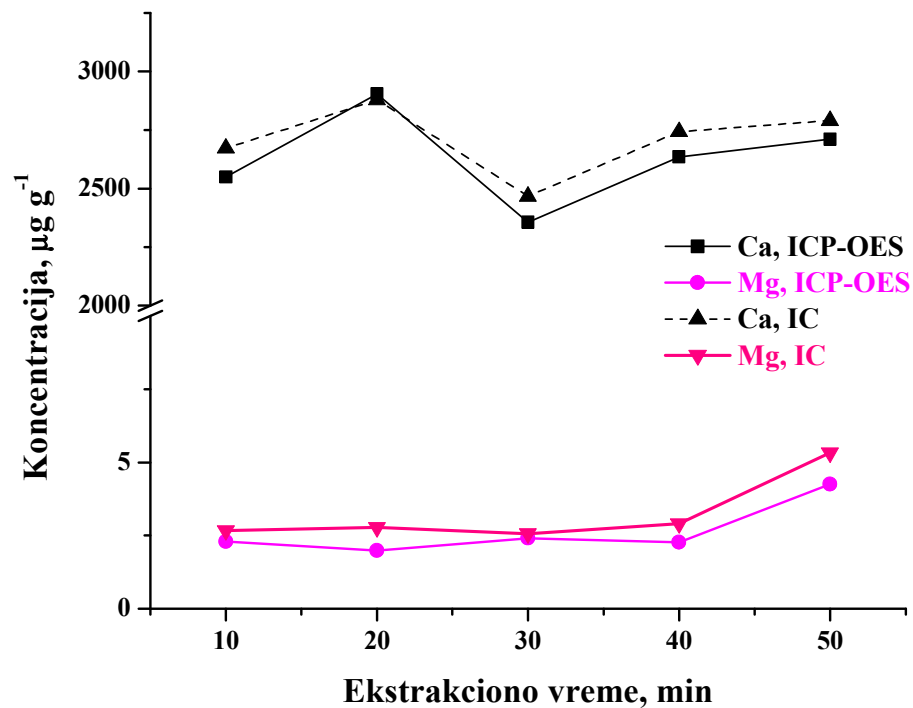
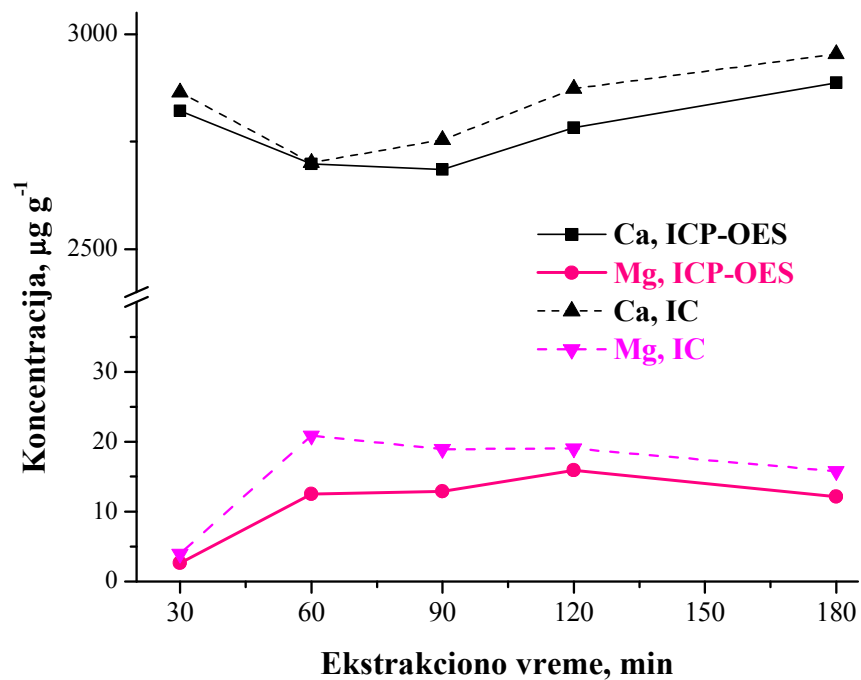
Ispod limita detekcije: Sb, Se, Hg

ANALIZA PEPELA

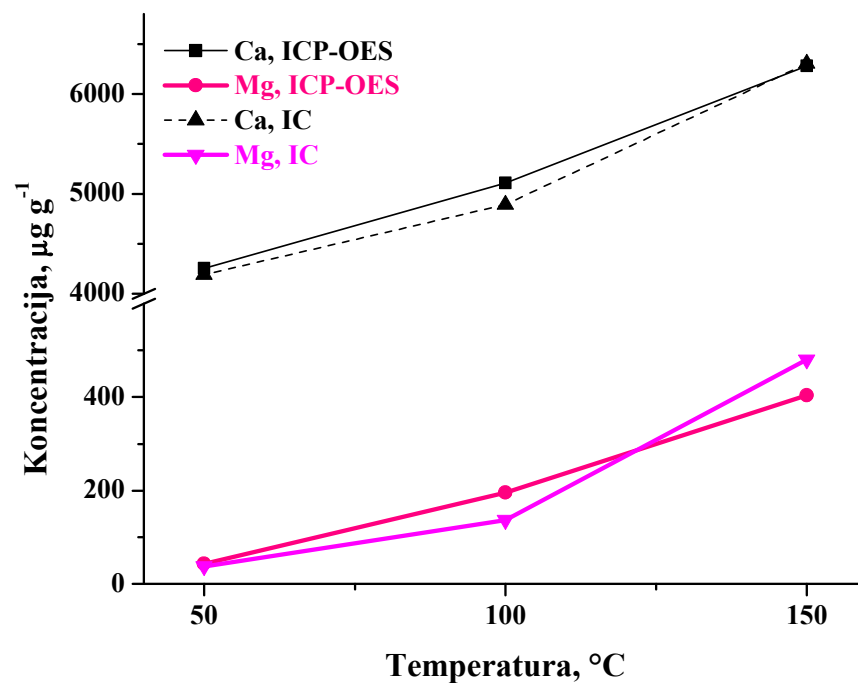
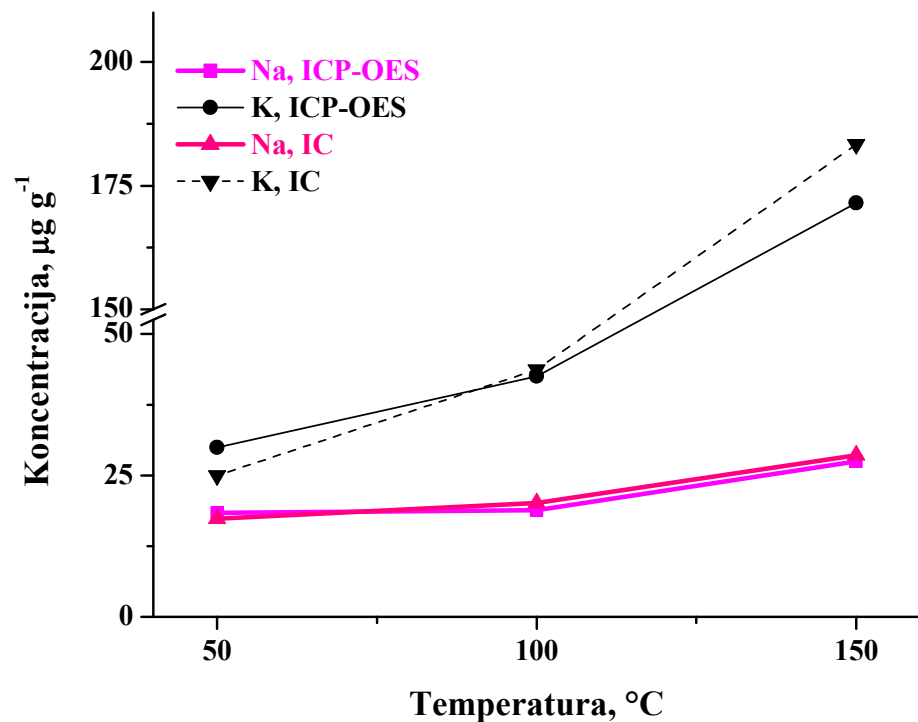
Jednostepena ekstrakcija katjona iz elektrofilterskog pepela



Rotaciona i ultrazvučna ekstrakcija pepela u vodi



Mikrotalasna ekstrakcija pepela u destilovanoj vodi



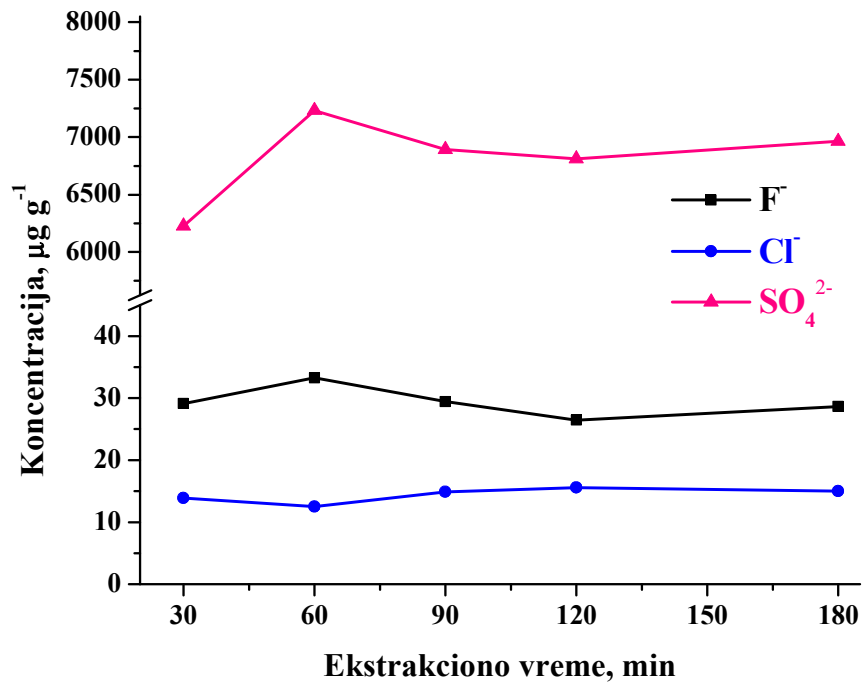
Rezultati određivanja koncentracije jona metodom ICP-OES u ekstraktu pepela dobijenom svakom od tri metode ekstrakcije ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Metoda	Al	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb
ROTACIONA EKSTRAKCIJA									
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
ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA									
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
MIKROTALASNA EKSTRAKCIJA									
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

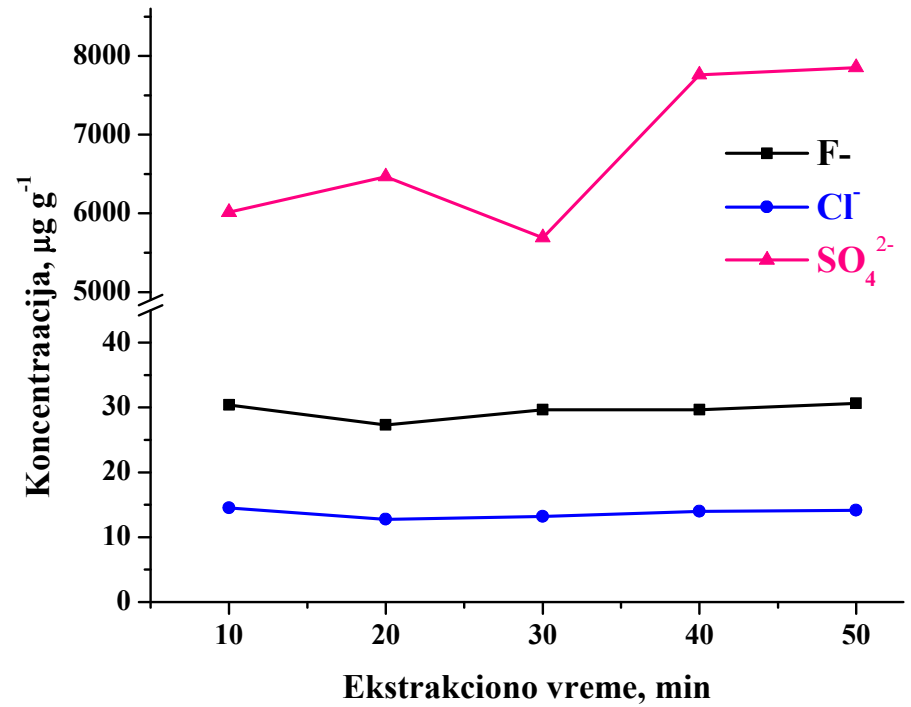
Ekstrakcija anjona iz elektrofilterskog pepela

Ekstrakciono vreme, min	Fluoridi, $\mu\text{g g}^{-1}$	Hloridi, $\mu\text{g g}^{-1}$	Sulfati, $\mu\text{g g}^{-1}$
ROTACIONA EKSTRAKCIJA			
30	$29,12 \pm 0,12$	$13,85 \pm 0,26$	6227 ± 56
60	$33,26 \pm 0,23$	$12,48 \pm 0,02$	7234 ± 74
90	$29,42 \pm 0,02$	$14,85 \pm 0,31$	6893 ± 49
120	$26,48 \pm 0,05$	$18,60 \pm 0,42$	6812 ± 68
180	$28,66 \pm 0,15$	$18,14 \pm 0,01$	6964 ± 32
ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA			
10	$30,38 \pm 0,33$	$14,52 \pm 0,28$	6017 ± 69
20	$27,31 \pm 0,30$	$12,76 \pm 0,22$	6468 ± 30
30	$29,62 \pm 0,05$	$13,16 \pm 0,28$	5690 ± 16
40	$29,62 \pm 0,07$	$13,95 \pm 0,15$	7762 ± 22
50	$30,68 \pm 0,33$	$14,12 \pm 0,10$	7851 ± 26

Ekstrakcija anjona iz elektrofilterskog pepela

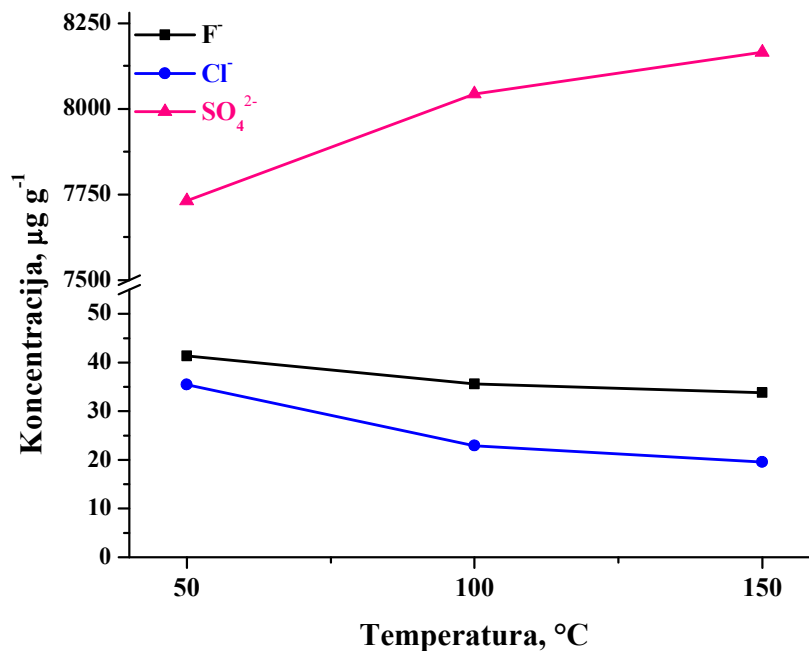


RE



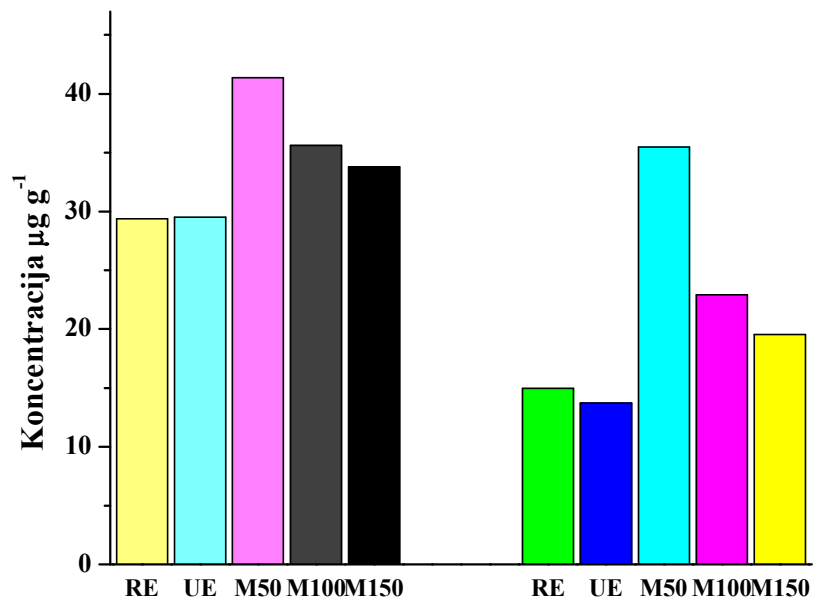
UE

Rezultati određivanja koncentracije anjona metodom IC u ekstraktu pepela dobijenom ekstrakcijom podpomognutom mikrotalasnim zračenjem



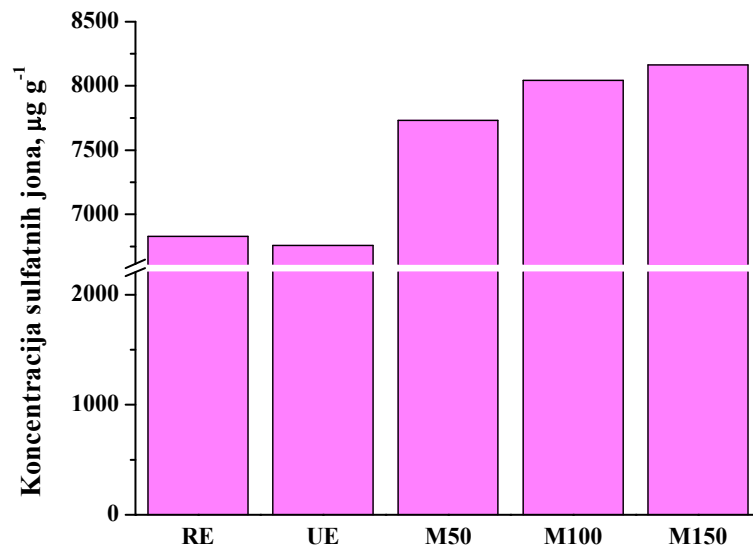
Temperatura, °C	Fluoridi, μg g ⁻¹	Hloridi, μg g ⁻¹	Sulfati, μg g ⁻¹
50	↑ 41,36 ± 0,25	↑ 35,48 ± 0,22	7731 ± 46
100	35,60 ± 0,19	22,94 ± 0,14	8043 ± 41
150	33,80 ± 0,31	19,54 ± 0,32	8164 ± 37 ↓

Upoređene srednje vrednosti ekstrahovanih količina metodama koje koriste mućkalicu, ultrazvučnu kadu i metodom mikrotalasne digestije na temperaturama 50, 100 i 150 °C.



Fluoridi

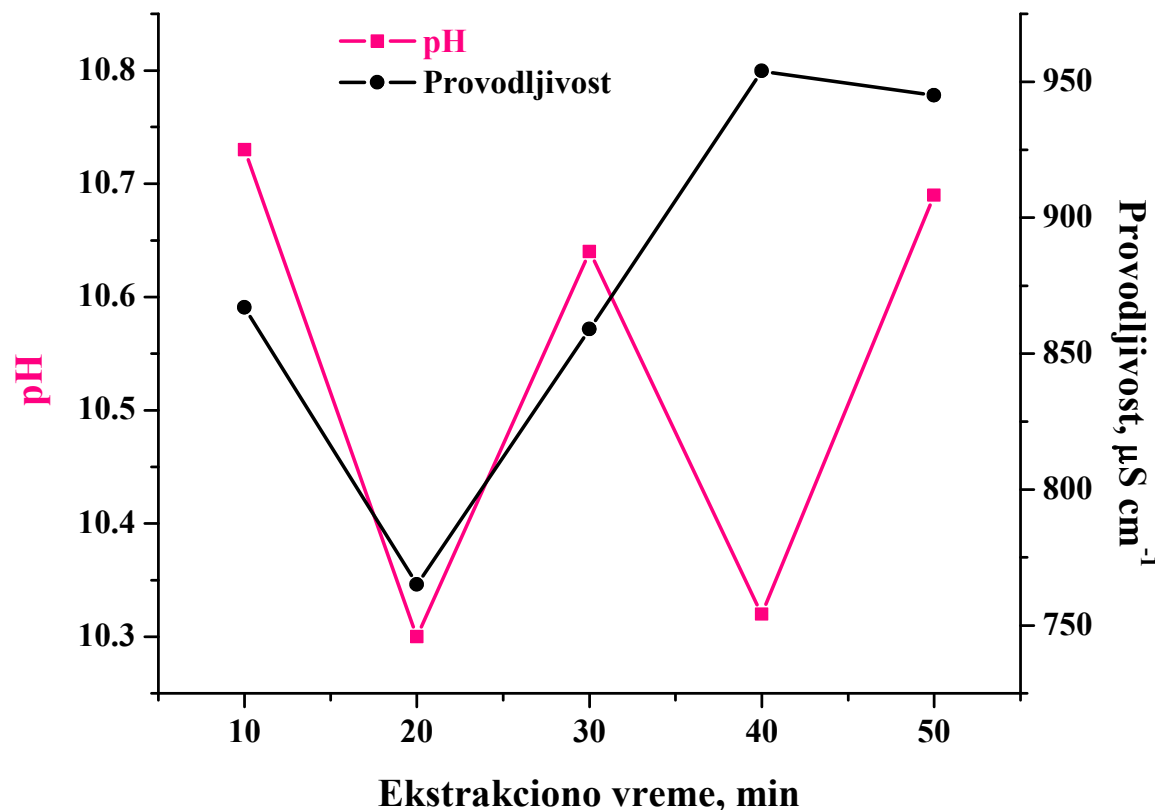
Hloridi



Ekstrakciona tehnika



Promena pH vrednosti i električne provodljivosti suspenzije pepela sa vremenom ekstrakcije podpomognute dejstvom ultrazvučnih talasa



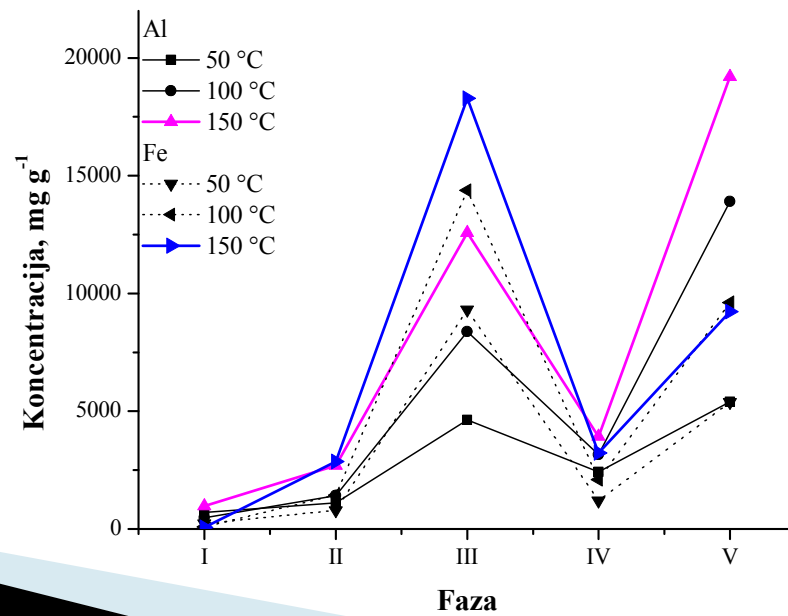
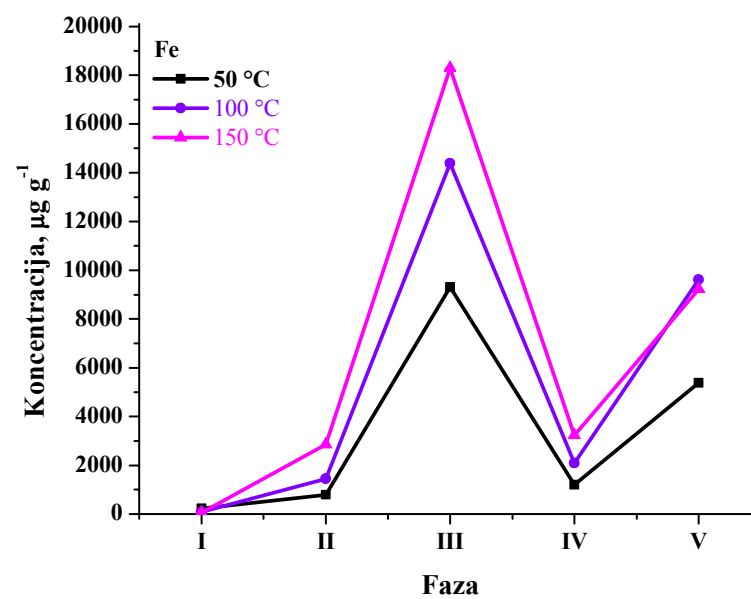
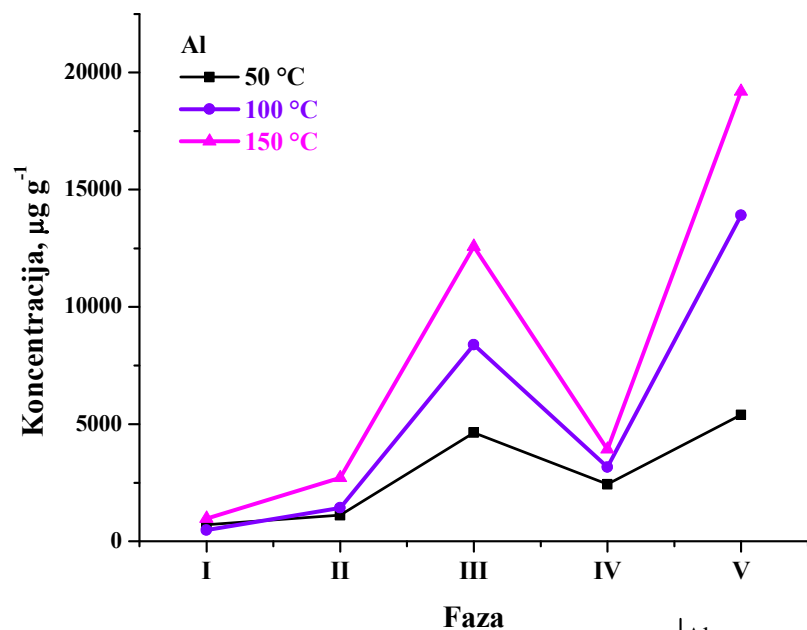
pH vrednost je u opsegu od 10,30 do 10,73 i ukazuje na veliki alkalitet pepela



Modifikovana mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija elektrofilterskog pepela

Koncentracije elemenata su izražene u $\mu\text{g g}^{-1}$

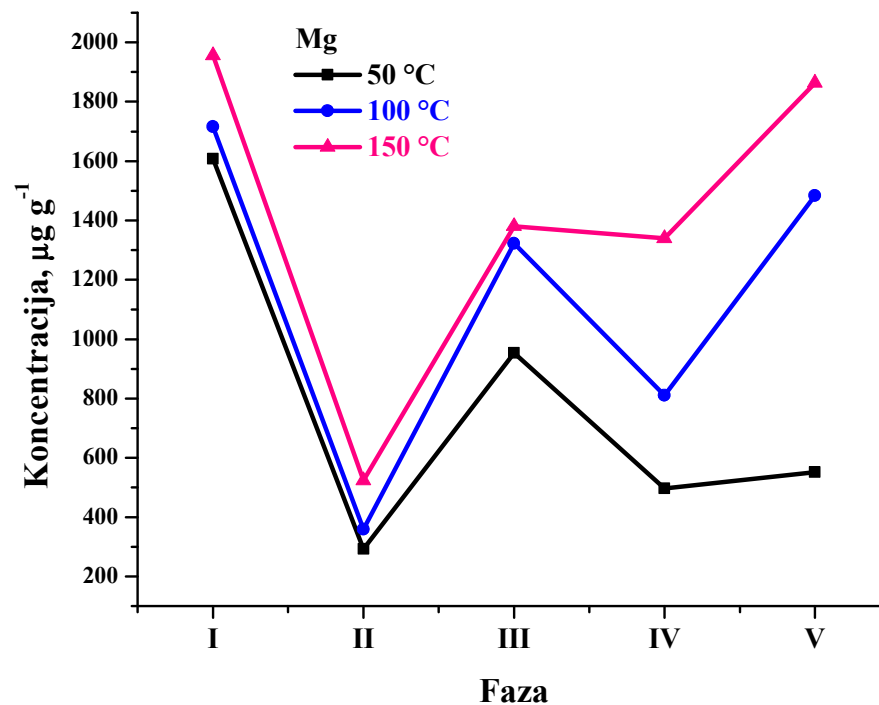
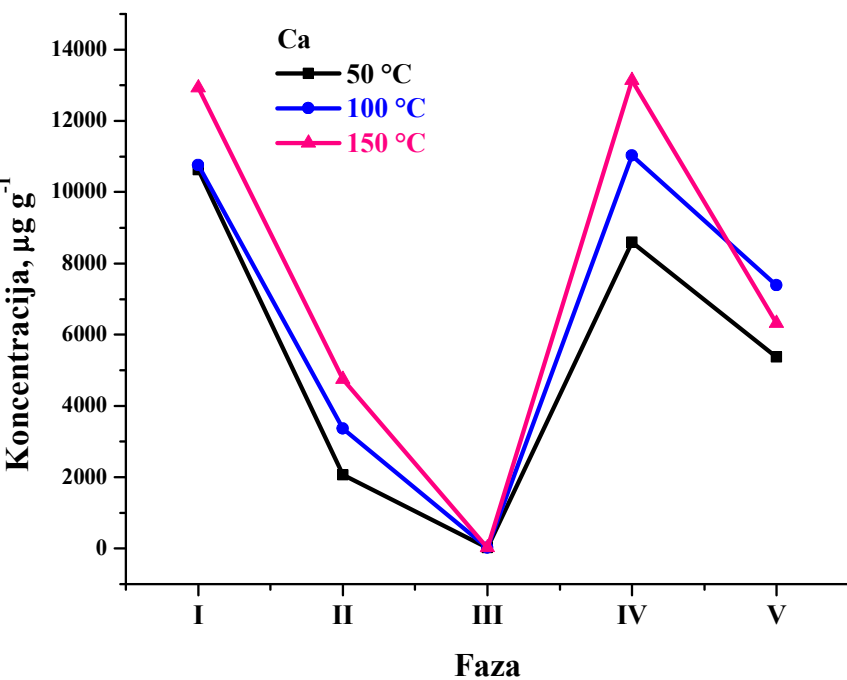
	t, °C	Faza I,	Faza II,	Faza III	Faza IV	Faza V
Al	50	702,0	1110	4637	2423	5398
	100	466,9	1422	8380	3158	13904
	150	971,1	2700	12579	3916	19201
Fe	50	227,9	790,8	9310	1206	5382
	100	84,61	1445	14379	2090	9614
	150	61,32	2863	18287	3235	9232
Mn	50	30,58	12,66	97,67	89,83	73,83
	100	30,29	24,88	121,0	140,6	101,9
	150	46,50	40,13	130,4	189,0	79,19

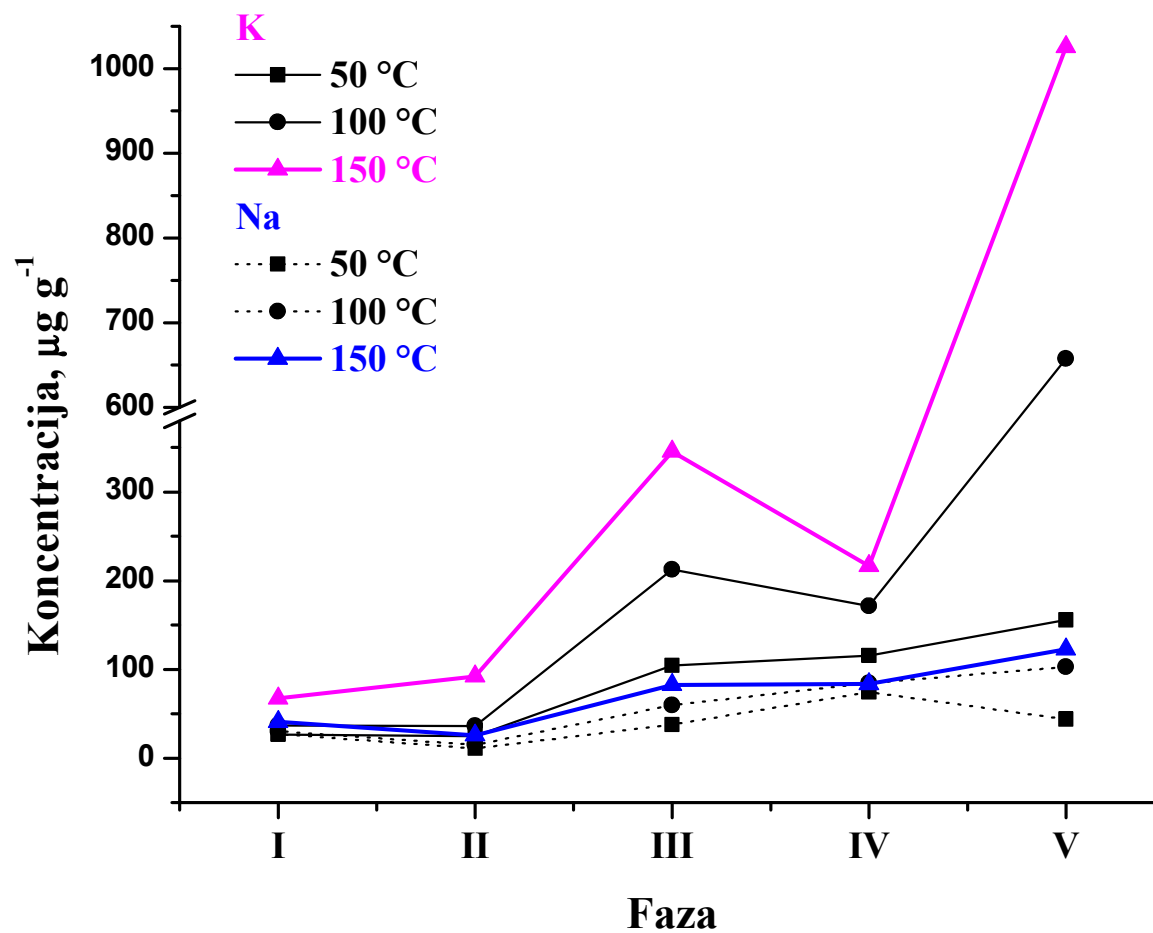


Koncentracije elemenata su izražene u $\mu\text{g g}^{-1}$

	t,°C	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V
Ca	50	10627	2065	18,62	8595	5369
	100	10754	3362	21,86	11022	7384
	150	12929	4747	18,93	13132	6318
Mg	50	1608	292,2	952,1	497,0	551,2
	100	1715	359,1	1323	810,6	1484
	150	1956	523,9	1380	1340	1864
Na	50	26,73	11,12	37,70	74,59	43,78
	100	30,22	14,86	59,83	84,32	103,1
	150	40,85	25,91	82,52	83,34	122,8
K	50	26,52	24,49	104,4	115,7	155
	100	36,93	36,24	212,3	171,3	657,4
	150	67,43	91,93	345,7	216,5	1025

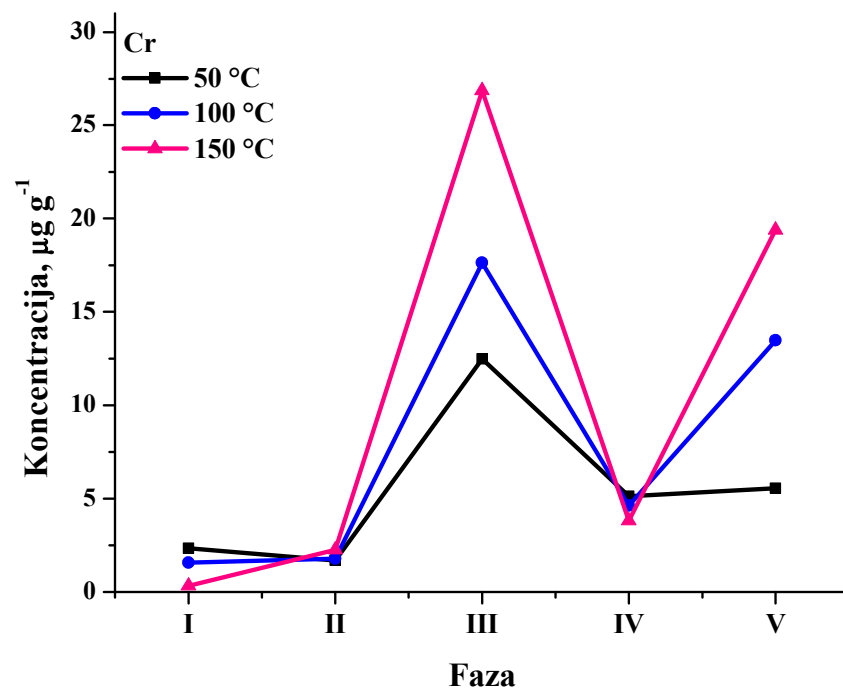
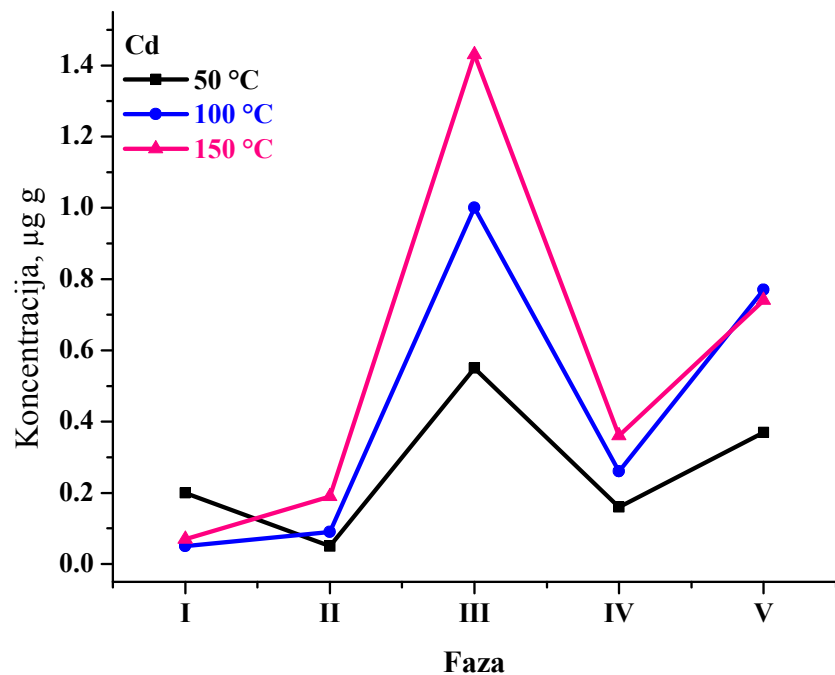
Količine ekstrahovanog kalcijuma i magnezijuma iz pepela po fazama sekvencijalne ekstrakcije pri različitim temperaturama



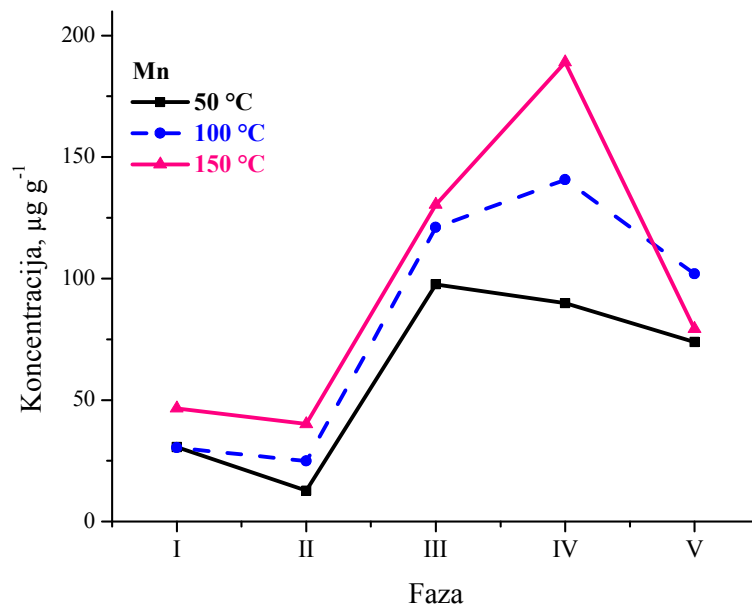
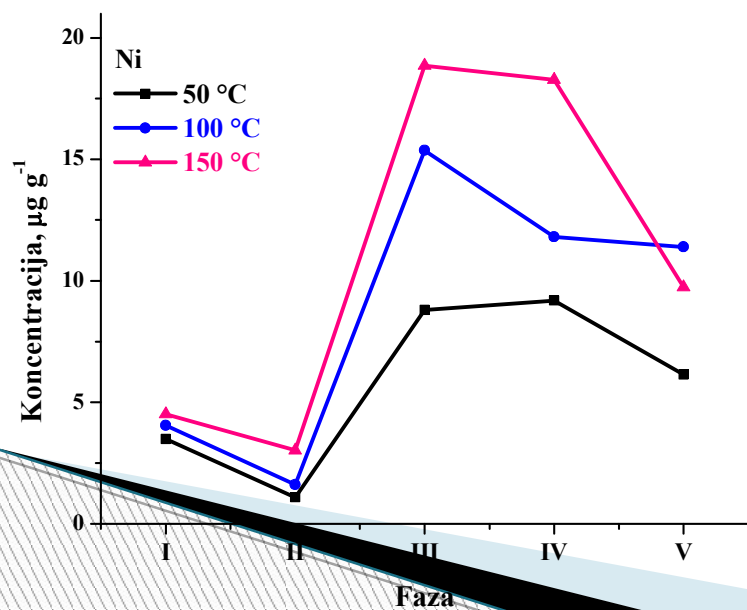
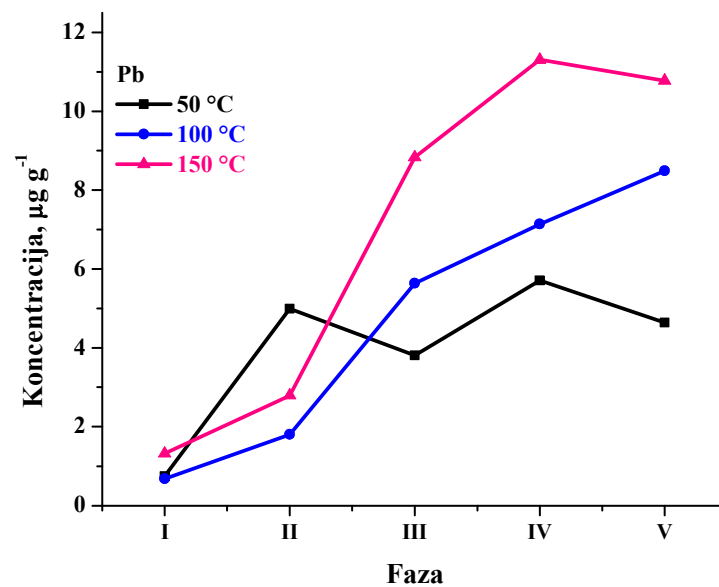
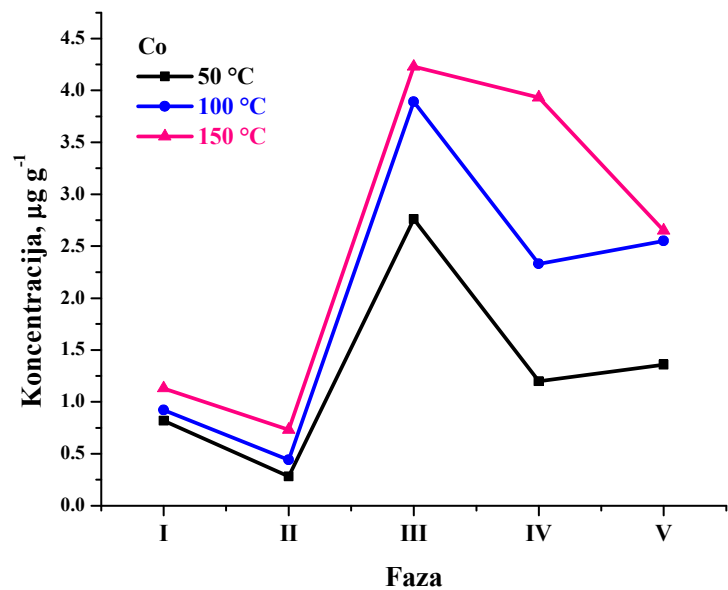


Količina dobijenog kalijuma i natrijuma iz pepela po fazama pri različitim temperaturama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije

Element	t, °C	Faza I, %	Faza II, %	Faza III, %	Faza IV, %	Faza V, %
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
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
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
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



Količina dobijenog kadmijuma i hroma iz pepela po fazama pri različitim temperaturama mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije



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

ZAKLJUČCI:

Jednostepene ekstrakcije uglja i elektrofilterskog pepela

- Sa obzirom je mobilnost konstituentnih i zagađivačkih elemenata iz uglja i pepela ispitana pri različitim vremenima primenom RE i UE, utvrđeno je da vreme trajanja ekstrakcije sa produžavnjem ekstrakcije (za RE nakon 120 minuta i UE nakon 30 minuta) nema značajnog uticaja na povećanje ekstrahovanih količina katjona i anjona iz uglja i pepela.
- Primena RE se pokazala efikasnijom metodom za određivanje konstituentnih.
- U primenjenim ekstrakcijama efikasnost primenom RE i UE je bila približno ista, osim u sličaju ekstrakcije olova iz pepela gde se RE pokazala kao najefikasnija metoda od sve tri korišćene ekstrakcione tehnike.
- Kod aluminijuma je ekstrakcija jona dobijenih rotacionim mućkanjem dala veću količinu ekstrahovanih jona od 1,7 puta u odnosu na količinu dobijenu ekstrakcijom u ultrazvučnoj kadi.

- Ekstrakcija podpomognuta dejstvom mikrotalasa pri različitim temperaturama, odnosno 50, 100 i 150 °C dala je linearni porast ekstrahovanih količina elemenata sa povećanjem temperature ekstrakcije, osim za ekstrakciju florida i hlorida iz pepela.
- Ekstrakcija elemenata u vodi na 150 °C rezultuje u najvećem povećanju ekstrahovanih količina aluminijuma, mangana i naročito gvožđa u odnosu na RE i UE. Povećanjem temperature od 50 °C na 100 °C primenom mikrotalasne ekstrakcije gvožđa iz uglja ekstrahovana je 5 puta veće količine, a povećanjem temperature na 150 °C ekstrahovana količina gvožđa je bila 16 puta veća od količine ekstrahovane na 50 °C.
- Važni neorganski anjoni u uglju i pepelu, fluoridi, hloridi i sulfati su pronađeni kao konstituenti, koji su i od interesa za životnu sredinu. Varijacije u ekstrahovanim količinama, upotrebom različitih ekstrakcionih metoda, bile su minimalne kod fluoridnih jona i upotrebe RE metode.
- Paraleleno korišćenje savremenih tehnika kao što su: ICP-OES i IC za određivanje Na, K, Ca i Mg pokazalo je dobro slaganje rezultata, kao i korišćenje ISE za određivanje koncentracije fluorida i CRM, koji su potvrdili tačnost i preciznost metode.

ZAKLJUČCI:

Mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije uglja i pepela

- **Mikrotalasna sekvencijalna ekstrakcija je bila najefikasnija na 150 °C. Ekstrakcijom Ca i Mg iz uglja najveća količina je očekivano ekstrahovana u prvoj fazi razaranjem karbonata, dok je u trećoj fazi ovih elemenata nije bilo. Veća količina arsena iz uglja ekstrahovana je u trećoj i četvrtoj fazi na temperaturi od 50 °C, drugoj, trećoj i četvrtoj 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 mikrotalasne sekvencijalne ekstrakcije iz pepela najveća količina K i Na ekstrahovana je u petoj fazi razaranjem silikatnog matriksa.**
- **Kao što je očekivano, za ekstrakciju svih elemenata, povećanje temperature sekvencijale mikrotalasno potpomognute ekstrakcije, na 150 °C dovodi do povećanja raspoloživosti, odnosno mobilnosti elemenata u fazama I, II i III, u poređenju sa količinom 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 amornog, visoko mobilnog hidratisanog gvožđa. Očekivano je prisustvo gvožđa iz uglja u fazi III prilikom ekstrakcije amornih i slabo 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 amorfnih i kristalizovanih oksida. Razaranjem oksida gvožđa iz pepela u trećoj fazi ekstrakcije oslobođena je najveća količina zagađivačkih elemenata.
- Rezultati sekvencijalne ekstrakcije iz uglja i pepela, su upoređeni sa rezultatima ukupne količine 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. Mikrotalasna ekstrakcija pepela na 50 °C pokazala je slaganje sa rezultatima ASTM metode između 9 i 98,5 %, na 100 °C je između 17 i 87 %, i očekivano na 150 °C je bio najveći procenat slaganja, odnosno između 24 i 91 %.
- Cilj je bio da se pokaže da su ekstrakcione procedure u analiza uglja i pepela važne iz naučnog 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.

Hvala na pažnji

