

# Spojevi sumpora u metalurškom koksu

---

Orašćanin, Semir

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:156352>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Semir Oraščanin

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Semir Oraščanin

Spojevi sumpora u metalurškom koksu

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Prof.dr.sc. Ankica Rađenović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić – predsjednik  
Prof.dr.sc. Ankica Rađenović – član  
Izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić – član  
Izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić – zamjenski član

Sisak, rujan 2018.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: SEHIR  
PREZIME: ORAŠČANIN  
MATIČNI BROJ: BH-2490/14

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

SPOJEVI SUMPORA U METALURŠKOM KOKSU

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 11. 09. 2018

ORAŠČANIN

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

## ZAHVALA

Posebna zahvala mentorici prof.dr.sc. Ankici Rađenović na uloženom trudu, vremenu i strpljenju prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci tijekom studiranja.

## Spojevi sumpora u metalurškom koksu

### SAŽETAK

Metalurški koks ima važnu ulogu u metalurgiji gdje se koristi kao gorivo, redukcijsko sredstvo i sredstvo za naugljičenje. U novije vrijeme je također važna sirovina za proizvodnju vrijednijih ugljičnih materijala. Metalurški koks je umjetno gorivo koje se dobiva iz ugljena kao prirodnog goriva postupkom koksiranja.

Spojevi sumpora su jedni od glavnih nepoželjnih sastojaka ugljena i metalurškog koksa, pridonose onečišćenju okoliša i poteškoćama pri njihovoj uporabi.

U ovom radu je dan pregled relevantne literature koja se odnosi na povezanost spojeva sumpora u ugljenu za koksiranje i metalurškom koksu, reakcijama spojeva sumpora tijekom procesa koksiranja, postupcima odsumporavanja i interakciji spojeva sumpora i okoliša s obzirom na to da su spojevi sumpora važni čimbenici onečišćenja okoliša i klimatskih promjena.

**Ključne riječi:** metalurški koks, ugljen, spojevi sumpora, okoliš

## **Sulfur compounds in metallurgical coke**

### **ABSTRACT**

Metallurgical coke plays an important role in metallurgy where it is used as a fuel, a reducing agent and a carburizer. Recently, it is also an important raw material for the production of more valuable carbon materials. Metallurgical coke is an artificial fuel obtained from coal as a natural fuel by the coking process.

Sulfur compounds are one of the major undesirable components of coal and metallurgical coke, contribute to environmental pollution and difficulties in their use.

This paper presents a review of relevant literature related to the connection of sulfur compounds to coking coal and metallurgical coke, sulfur compounds reactions during the coking process, desulphurization process and interactions between sulfur compounds and the environment where are sulfur compounds are important factors of environmental pollution and climate change.

**Key words:** metallurgical coke, coal, sulfur compounds, environment

## SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Ugljen - postanak, sastav i upotreba .....	2
3. Sastav i struktura ugljena za koksiranje.....	5
4. Spojevi sumpora u ugljenu.....	6
4.1. Anorganski sumporni spojevi .....	7
4.2. Organski sumporni spojevi .....	7
5. Koksiranje ugljena .....	8
5.1. Termokemijske promjene za vrijeme koksiranja ugljena .....	9
6. Reakcije spojeva sumpora za vrijeme pirolize ugljena.....	10
6.1. Reakcije anorganskih sumpornih spojeva.....	10
6.1.1. Reakcije željezo (II) disulfida ( $\text{FeS}_2$ ).....	10
6.1.2. Reakcije sumpornih spojeva s mineralnim tvarima .....	11
6.2. Reakcije organskih sumpornih spojeva .....	12
7. Uklanjanje sumpora iz ugljena i koksa .....	14
8. Svojstva metalurškog koksa.....	15
8.1. Kemijska svojstva koksa.....	15
8.2. Fizikalna svojstva koksa .....	16
8.3. Fizikalno-kemijska svojstva koksa .....	17
9. Spojevi sumpora ugljena i koksa u okolišu.....	18
9.1. Važnost efekta staklenika .....	18
9.2. Kisele kiše.....	20
9.3. Ugljen i zaštita okoliša.....	21
10. Zaključak.....	25
11. Literatura.....	26
ŽIVOTOPIS.....	28



## 1. Uvod

Iako je metalurški koks poznat čovjeku više od dva stoljeća, nema puno podataka o njegovoj proizvodnji kroz povijest [1].

Metalurški koks se proizvodi pirolizom mješavina ugljena za koksiranje u kojima dominira kameni ugljen. Pritom se odvija niz termokemijskih promjena u procesu karbonizacije ugljene mješavine bez prisutnosti zraka. U metalurškom koksu prisutni su razni anorganski spojevi, pa tako i sumporni, nastali transformacijom kristalnih i amorfnih minerala ugljena [2].

Za ocjenu kvalitete metalurškog koksa važan je sadržaj sumpora koji se ograničava na 1% s obzirom na njegovu upotrebu u metalurgiji željeza i čelika i kao goriva općenito. Dio sumpora se uklanja iz ugljena tijekom njegove pirolize dok 50-60% od ukupnog sadržaja ostaje u metalurškom koksu. Stoga je, pored sadržaja, važno poznavanje vrsta kemijskih spojeva sumpora u ugljenu za koksiranje. Tijekom pirolize ugljena izdvajaju se plinoviti produkti anorganskog sumpora ( $H_2S$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $SO_2$ ) i organski spojevi merkaptani iz smolnih spojeva dok glavina spojeva sumpora ostaje u karbonizatu-koksu [2,3].

Spojevi sumpora su značajni sastojci ugljena i metalurškog koksa jer pridonose onečišćenju okoliša i poteškoćama pri njihovoj uporabi. U procesu izgaranja sudjeluju organski sumpor i anorganski (sulfidni i disulfidni) dok sulfatni sumpor zaostaje u pepelu ugljena [4]. Nastali  $SO_2$  u atmosferi može doći u doticaj s površinski nastalim ozonom, uz ultraljubičasto zračenje, oksidirati u  $SO_3$ . Oba oksida sumpora reagiraju s vodom pri čemu nastaju  $H_2SO_3$  i  $H_2SO_4$ , glavne komponente kiselih kiša koje imaju štetno djelovanje na okoliš [5, 6].

U radu je dan pregled relevantne literature koja se odnosi na povezanost spojeva sumpora u ugljenu za koksiranje i metalurškom koksu, reakcijama spojeva sumpora tijekom procesa koksiranja, postupcima odsumporavanja i interakciji spojeva sumpora i okoliša s obzirom na to da su spojevi sumpora važni čimbenici onečišćenja okoliša i klimatskih promjena.

## 2. Ugljen - postanak, sastav i upotreba

Ugljen, kao vrsta fosilnog ili mineralnog goriva je sedimentna stijena nastala raspadanjem i kompakcijom biljne tvari u močvarama tijekom milijuna godina u anaerobnim uvjetima.

Dvije su faze nastanka ugljena [7,8]:

1. U prvoj fazi nakupljena organska tvar taloži se u slatkovodnim sredinama i redukcijskim uvjetima. Tada dolazi do truljenja organskih ostataka djelovanjem ograničene količine kisika i aerobnih bakterija, te gnjiljenja i raspadanja djelovanjem anaerobnih bakterija. Tako organski ostatci postupno prelaze u humusne tvari i treset.
2. Druga faza ili pougljenjivanje zbiva se nakon slijeganja tla i prekrivanja treseta nanosima pijeska i gline, pod utjecajem fizikalnih i kemijskih čimbenika (povišeni tlak i temperatura, djelovanje mineralnih primjesa, kemijski učinak plinova). Karbonizacija je proces pougljenjivanja kojim organska tvar prelazi u ugljen. To je proces redukcije i kompakcije u kojem se i dalje istiskuje voda, a treset počinje pretvorbu u lignit. Proces može biti brz ili polagan. Nastavkom dehidratacije stvara se smeđi, zatim kameni ugljen, a na kraju antracit i čisti grafit. Na slici 1 su prikazane vrste ugljena [9].



A) Lignit



B) Kameni ugljen



**C) Smedi ugljen**



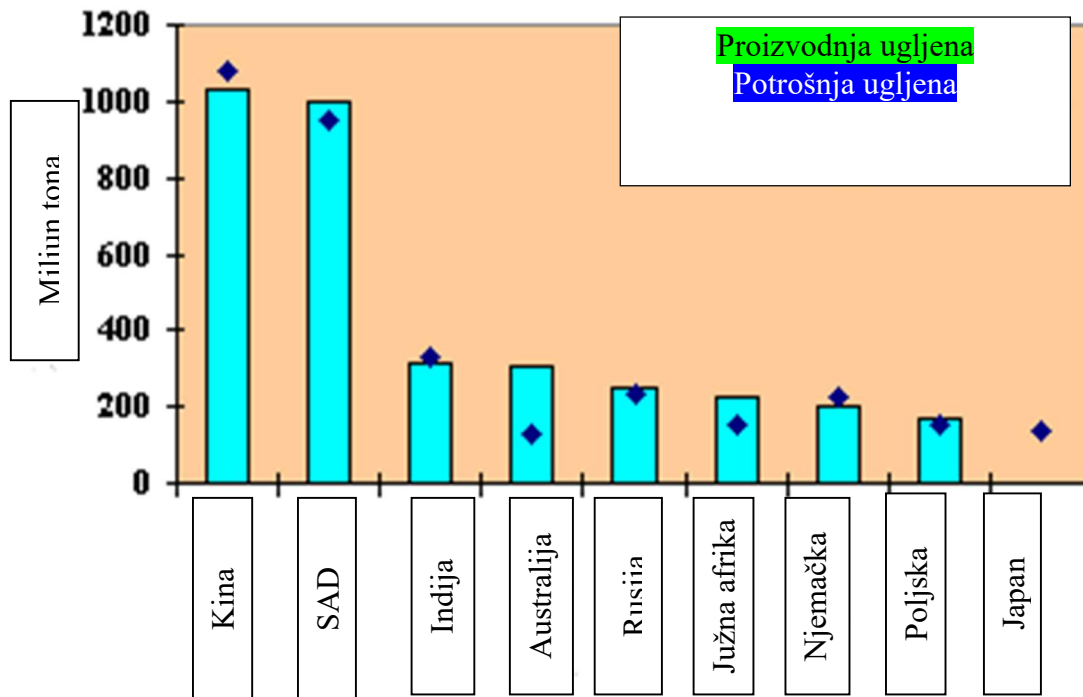
**D) Antracit**

**Slika 1. Vrste ugljena [9]**

Geološka starost smeđeg ugljena procjenjuje se približno na 10 do 50 milijuna godina, a kamenog na 250 do 300 milijuna godina. Najpogodnija geološka razdoblja za stvaranje ugljena bila su tercijar u eri kenozoika te donji perm i karbon u eri paleozoika. Tijekom obaju razdoblja vladala je vrlo topla i vlažna klima uz bujnu vegetaciju. U tercijaru to su bile četinjače, palme i listopadno drveće, a u karbonu goleme paprati [9].

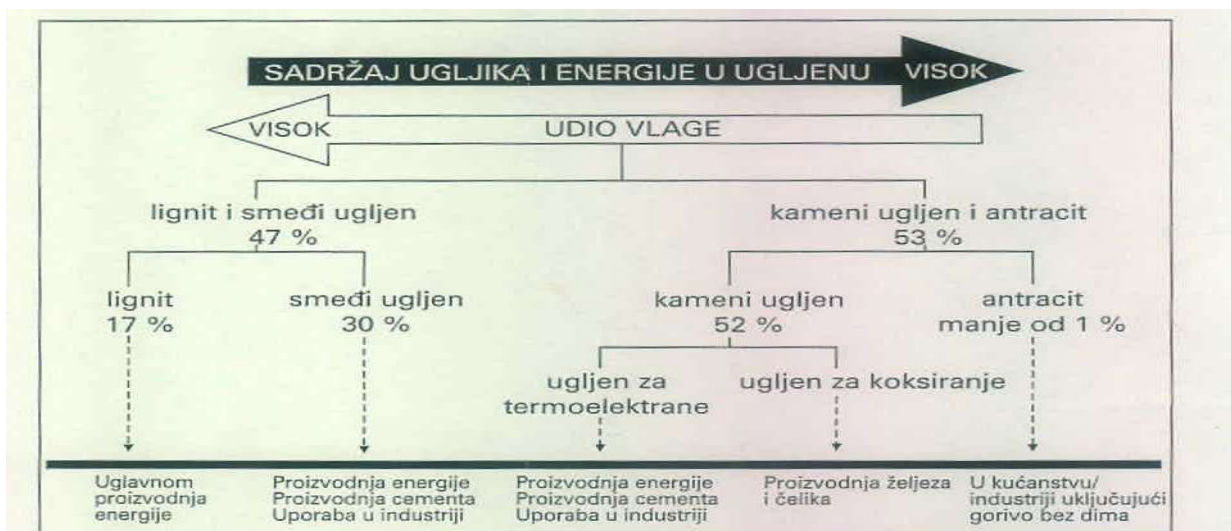
Ugljen je složena smjesa tvari koja se sastoji od različitih, većinom spojeva ugljika, ali i spojeva drugih elemenata. Organski spojevi su gorivi dio, a mineralne primjese i voda (vlaga) negorivi dio ugljena koji mu smanjuje ogrijevnu vrijednost. Ugljik je glavni sastavni element u ugljenu, maseni udio ugljika se povećava s njegovom starošću. Vodik u ugljenu može biti vezan s ugljikom u ugljikovodicima (slobodni vodik) ili vezan s vodom (vezani vodik). Što je veći stupanj pougljenjivanja, udio vodika i kisika je manji. Sumpor u ugljenu može biti organski i anorganski. Organski sumpor potječe od biljne protoplazme koja sadrži bjelančevine. Fosfor je u ugljenu zastupljen vrlo malo i pri izgaranju ostaje u pepelu [4,8].

Najveća proizvodnja i potrošnja ugljena u svijetu je u Kini i SAD čije gospodarstvo se temelji na fosilnim gorivima (slika 2) [10].



Slika 2. Proizvodnja i potrošnja ugljena u svijetu [10].

Osim kao gorivo u industriji i kućanstvu, ugljen ima široku primjenu, najviše u metalurgiji željeza i čelika zatim kemijskoj industriji i industriji cementa. Na slici 3 je prikazana povezanost vrsta ugljena, njihove zastupljenosti i upotrebe [7].



Slika 3. Vrste ugljena, njihova zastupljenost i primjena [7].

Upotreba kamenog ugljena ovisi o sastavu. Za proizvodnju električne energije u termoelektranama koriste se kameni ugljeni sa niskim udjelom mineralnih tvari i visokom ogrijevnom vrijednosti. Za proizvodnju metalurškog koksa koriste se kameni ugljeni s visokim udjelom taljivih macerala (više od 40% vitrinita), odgovarajućim sadržajem isparljivih tvari te niskim sadržajem sumpora i fosfora [7]. S obzirom na sadržaj isparljivih tvari, kameni ugljen može biti [4]:

- mršavi (10-19% isparljivih tvari)
- masni ili koksnii (19-35% isparljivih tvari)
- plinski (35-50% isparljivih tvari)

Najviše kamenog ugljena ima na teritoriju bivšeg SSSR-a, u SAD-u, Kini, Kanadi, Njemačkoj, Velikoj Britaniji i Poljskoj. Hrvatska je poznata po Istarskim ugljenokopima kamenog ugljena.

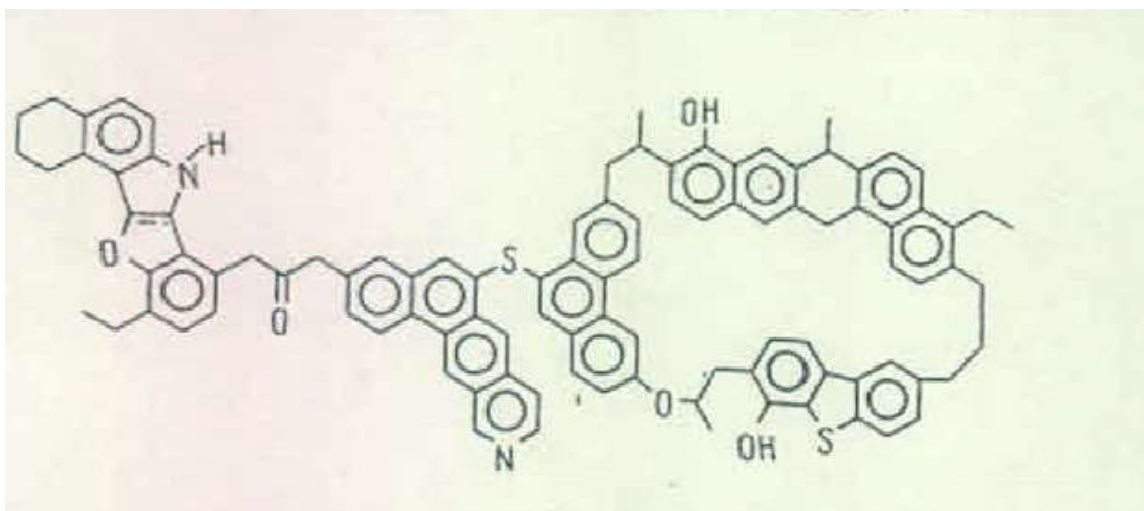
### 3. Sastav i struktura ugljena za koksiranje

Metalurški koks se dobiva iz kamenog ugljena odnosno mješavine ugljena za koksiranje (kameni ugljen, smeđi ugljen i lignit) u kojima dominira kameni ugljen, ugljen srednjeg stupnja metamorfizma. Sposobnost koksiranja ima samo koksnii ili masni kameni ugljen u kojem je sadržaj isparljivih tvari od 19-35% [4].

Ugljen sadrži pet osnovnih biogenih elemenata, a to su C, H, O, N i S. Ugljen za koksiranje sadrži 84 -91% C, 4 -4.5% H, 1 -1,5% N i 0,6 -0,9% organskog sumpora [11]. Spiro i Kosky [12], a zatim i Mathews i Chaffee[13] predlažu modele strukture kamenog ugljena čiju osnovu čini nekoliko aromatskih prstenova međusobno povezanih najčešće metilnom i eterskom grupom (Slika 4.). Kondenzacijom ovih prstenova nastaju blokovi aromatskih i hidroaromatskih struktura koje sadrže heteroatome (O, N, S) i različite funkcionalne grupe (karboksilna -COOH, hidroksilna - OH, karbonilna C=O).

Za vrijeme procesa karbonifikacije odvija se niz paralelnih reakcija kao što su [14]:

- Dekarboksilacija (izdvajanja CO<sub>2</sub>);
- Dehidratacija (izdvajanje H<sub>2</sub>O);
- Dealkilacija ili uklanjanje metilnih grupa u obliku metana;
- Dehidrogenacija i aromatizacija tj. izdvajanje H<sub>2</sub> iz naftenskih grupa uz transformaciju hidroaromatskih ili naftenskih prstenova u aromatske;
- Kondenzacija cikličkih sistema uz izdvajanje vodika, nastajanje direktnih C-C veza kao i novih prstenova vezanih uz postojeće.



Slika 4. Model strukture kamenog ugljena [12]

#### 4. Spojevi sumpora u ugljenu

Sumpor je najzastupljeniji heteroatom u ugljenu. Njegov sadržaj u ugljenima značajno varira ovisno o podrijetlu ugljena (rang i lokacija), ali najčešće se kreće od 0,5% do 5%. Ugljen s manje od 1% sumpora klasificira se kao ugljen s niskim udjelom sumpora; ugljen s 1% do 3% sumpora je srednje sumporni ugljen, a ugljen s  $\geq 3\%$  sumpora je ugljen s visokim udjelom sumpora. Poznata su nalazišta posebnih vrsta ugljena sa izuzetno visokim udjelima sumpora (4-11%) u kojima prevladava organski sumpor. Jedan od takvih je naš ugljen Raša (Istra) s 12-14% sumpora [15, 16].

Najviše se sumpora nalazi u maceralima vitrinitne grupe i za razliku od metala, raspodjela sumpora po pojedinim grupama macerala je homogena. Iako način ugradnje sumpora u ugljen još uvijek nije poznat, pretpostavka je da se to događa za vrijeme taloženja sedimenata i prvog stadija karbonifikacije (tzv. singenetski sumpor) [17]. Maceral je za ugljen isto što i mineral za stijenu. Riječ maceral se koristi za opis mikroskopski raspoznavljivih organskih dijelova ugljena. Vitrinit, egzinit i inertinit su glavne maceralne skupine ugljena.

#### 4.1. Anorganski sumporni spojevi

Sumpor u ugljenu je u obliku anorganskih i organskih spojeva. Anorganski sumpor je najčešće ionski vezan u obliku disulfida  $\text{FeS}_2$  (kubični pirit i/ili rompski markazit). Pirit, koji je glavni mineral sumpora u ugljenu nalazi se u obliku slobodnih kristala, dok je markazit ugrađen u organsku tvar [17]. Ostali najzastupljeniji anorganski oblici sumpora su minerali [15,16]:

- sulfida: sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), galenit ( $\text{PbS}$ ), halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) i arsenopirit ( $\text{FeAsS}$ )
- sulfata: barit ( $\text{BaSO}_4$ ), gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kalcij sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) i sulfati željeza.

Također sumpor se može pojaviti i u elementarnom stanju kao posljedica oksidacije pirita, a ne kao izvorni sastojak u ugljenu. Općenito je elementarni sumpor prisutan u relativno malim količinama čak iu oksidiranim ugljenima. Elementarni sumpor u ugljenu postaje predmet istraživanja 60-tih godina prošlog stoljeća. Yurovski 1960. godine iznosi pretpostavku da je elementarni sumpor intermedijer između nastajanja pirita i organskih sumpornih struktura tijekom procesa geološke karbonizacije. Postojanost elementarnog sumpora povezana je s oksidacijom pirita budući da nije identificiran u neoksidiranom ugljenu. Oksidaciju pirita pospješuje vlažna atmosfera, a pritom nastaju elementarni sumpor i sulfat željeza. Elementarni sumpor ili polusulfidi mogu biti izvor nekih tiofenskih struktura u ugljenu [15].

#### 4.2. Organski sumporni spojevi

U organskim spojevima sumpor je kovalentno vezan s najmanje jednim atomom ugljika za ugljikovodičnu osnovu ugljena. Organski sumpor je u obliku alifatskih, aromatskih i heterocikličkih spojeva. Najmanje su stabilni alifatski spojevi koji pod utjecajem topline prelaze u stabilnije heterocikličke spojeve [18]. Najvažnije organske grupe spojeva prisutne u ugljenu su tiofeni, aromatski (aril) sulfidi, ciklički i alifatski sulfidi i tioli (aromatski i alifatski merkaptani) [19].

Prema Attaru [19], 40-70% sumpora u ugljenu za koksiranje je u obliku tiofena. Ostatak čine etil sulfidi, ciklički sulfidi i alifatski sulfidi u omjeru 3:2:1. Prisutnost disulfida i merkaptana u tim ugljenima je najmanja. Ugljeni nižeg ranga sadrže više nestabilnih organskih spojeva. O utjecaju temperature na stabilnost organskih spojeva više u poglavlju 5.

Budući da je organski sumpor dio makromolekularne strukture ugljena, ne može se izdvojiti i analizirati bez njezinog narušavanja. Sadržaj organskog sumpora se određuje iz razlike ukupnog sadržaja sumpora u ugljenu i sadržaja piritnog i sulfatnog sumpora [19].

## 5. Koksiranje ugljena

Koksiranje je postupak zagrijavanja mješavine ugljena za koksiranje bez prisutnosti zraka (piroliza) pri čemu nastaje koks kao karbonizat tj. čvrsti ostatak bogatiji na ugljiku u odnosu na početni materijal. Postupak se provodi u koksnim pećima (komorama); više koksnih peći čine tzv. koksne baterije. Između zidova dviju komora po čitavoj dužini raspoređeni su zagrijevni kanali u kojima se vrši izgaranje loživog plina, a nastala toplina se prenosi na ugljenu mješavinu kroz zidove peći. U procesu zagrijavanja ugljene mješavine bez prisutnosti zraka dolazi do složenih termokemijskih promjena organske materije u mješavini. Kao rezultat toga nastaju plinoviti produkti, a nakon 14 do 20 sati nastaje čvrsti ostatak- koks [1,20,21].

*Prvi stadij* odgovara zagrijavanju ugljene mješavine do 200 °C pri čemu se izdvajaju niskomolekularni plinovi (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O i dr.) i smanjuje se sadržaj OH i COOH grupa. Pri tome ne dolazi do vidljive destrukcije osnovne strukture makromolekula, ali ipak se dešavaju neka međumolekularna pregrupiranja o kojima ovisi daljnji tijek termokemijskih promjena.

*Drugi stadij* odgovara zagrijavanju od 200 do 350 °C kada još ne nastaje značajan gubitak mase, ali dolazi do oscilacija molekula što izaziva odcjepljenje H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub> molekula. U ovom stadiju dolazi do značajnih unutarnja molekularna pregrupiranja s naznakama stvaranja plastičnog stanja ugljene mješavine.

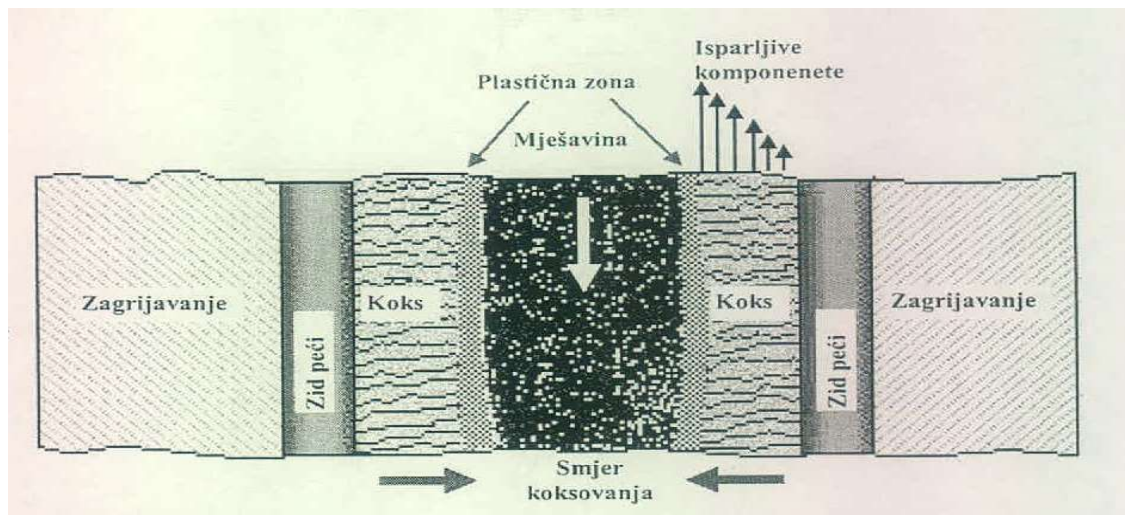
*Treći stadij* odgovara zagrijavanju od 350 do 475 °C. U tom temperaturnom intervalu dolazi do gubitka mase i promjene agregatnog stanja materije (iz rasutog stanja ona prelazi u plastično stanje i opaža se izdvajanje smolnih spojeva), ugljen postaje "tekući". Toplinska energija dovedena izvana troši se na kidanje kemijskih veza unutar osnovne strukture. Taj proces se provodi disocijacijom molekula, a rezultat toga su nove, manje molekule sposobne za prijelaz u plastično stanje. Ovisno o prirodi ugljena, stupnju njegove metamorfoze, intenzitet promjena i temperatura su različiti. Za stvaranje strukture koksa presudne su promjene koje se zbivaju u ovom stadiju koksiranja.

*Četvrti stadij* odgovara zagrijavanju od 450 do 600 °C i praćen je velikim smanjenjem mase mješavine zbog intenzivnog izdvajanja smolnih spojeva. Dolazi do ponovnog očvršćivanja plastične mase (resolidifikacije), velikog povećanja odnosa C : H, nastavlja se izdvajanje niskomolekularnih plinovitih spojeva. Ugljena mješavina prelazi iz plastičnog stanja u polukoks.

*Peti stadij* odgovara zagrijavanju od 500-550 °C do 1000 °C i karakterizira ga postepeno smanjenje mase na račun daljnjeg izdvajanja isparljivih spojeva, a najviše vodika. Kao rezultat izdvajanja vodika formiraju se aktivni centri koji nastaju zgušnjavanjem u čvrstoj fazi, nastavlja se povećanje odnosa C : H te nastaje koks.



Na slici 5 je prikazan prijelaz ugljene mješavine u koks za vrijeme koksiranja.



Slika 5. Prijelaz ugljene mješavine u koks za vrijeme koksiranja [1]

### 5.1. Termokemijske promjene za vrijeme koksiranja ugljena

Reakcije pirolize u procesu koksiranja počinju cijepanjem najslabije vezanih ugljikovih atoma i disocijacijom aromatskih prstenova nakon čega nastaju slobodni radikali [20,21]. Pritom najviše sudjeluju alifatski i eterski mostovi između aromatskih struktura molekula ugljena kao i vodikove veze između kiselih i bazičnih grupa koje sadrže heteroatome. Nakon toga dolazi do reakcija rekombinacije između manjih radikala i njihove reakcije s vodikom pri čemu, uz izdvajanje vode, nastaju male alifatske molekule kao što je metan. Istovremeno se zasićuju i radikali većih molekula dajući smole srednje molne mase. Najčešći donori vodika su naftenski spojevi čijim dehidriranjem nastaju stabilni aromatski spojevi. Posljednje su reakcije aromatizacije i kondenzacije pri kojima nastaje glavnina aromatskih ugljikovodika. Pritom se iz čestica ugljena oslobađa vodik i nastaju spojevi velikih molekularnih masa koji čine osnovu čvrstog produkta – koks [22].

Najvažnije reakcije u trećem stadiju procesa koksiranja, za koji je karakteristična pojava plastičnog stanja, su reakcije krekiranja i prijenosa vodika što je karakteristika upravo koksirajućih ugljena. U stanju maksimalne plastičnosti usporavaju se reakcije krekiranja, a napreduju reakcije polikondenzacije prisutnih molekula i nastaje tzv. mezofaza kao intermedijer između tekuće faze i čvrste faze. Stoga su promjene koje se zbivaju u tom stadiju najodgovornije za strukturu nastalog koks [23,24].

## 6. Reakcije spojeva sumpora za vrijeme pirolize ugljena

Sumpor koji ostaje u koksu, kao mogućoj sirovini ili jednoj od komponenata smjese za proizvodnju ugljičnih materijala, svakako je nepoželjan. Spojevi i udio sumpora u metalurškom koksu ovise o kemijskim oblicima i sadržaju sumpora u ugljenu te promjenama do kojih dolazi tijekom pirolize. Za vrijeme pirolize dolazi do djelomičnog odsumporavanja. Postojanost preostalih sumpornih spojeva pri visokim temperaturama tumači se stabilnošću kemijske veze atoma sumpora i ugljika u heterocikličkim prstenovima organskih spojeva.

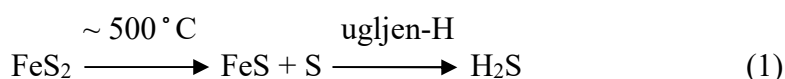
Za vrijeme pirolize ugljena dolazi do reakcija u kojima sudjeluju anorganski i organski spojevi sumpora. Ove reakcije se odnose na sistem ugljen-plin, a omogućuju preraspodjelu sumpora između produkata pirolitičkih procesa. Pri tome se čvrste tvari mogu razložiti, a njihova površina može reagirati s plinom koji u reakcijskom sistemu djeluje kao prenositelj sumpornih spojeva i predstavlja medij za odvijanje kemijskih reakcija. Najvažniji sudionici ovih grupa reakcija su željezo (II) sulfid, različiti organski spojevi koji sadrže sumporne skupine te mineralne komponente ugljena [16].

U nastavku će se dati pregled najvažnijih reakcija anorganskih i organskih spojeva sumpora u ugljenu za vrijeme njegove pirolize.

### 6.1. Reakcije anorganskih sumpornih spojeva

#### 6.1.1. Reakcije željezo (II) disulfida (FeS<sub>2</sub>)

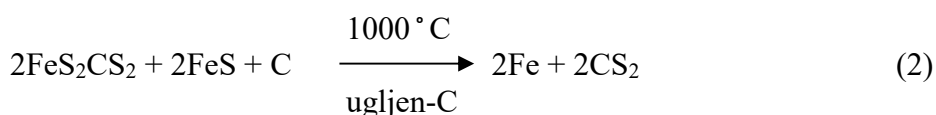
U ovim reakcijama sudjeluju modifikacije željezo (II) disulfida (FeS<sub>2</sub>): pirit, markazit i pirotin. Prema Khanu [25], FeS<sub>2</sub> se na temperaturi od oko 500 °C, razlaže na nehlapljivi FeS i sumpor koji s ugljikovodičnom masom ugljena daje H<sub>2</sub>S prema jednadžbi:



Promjene do kojih dolazi ne mogu se opisati jednostavno koristeći jednadžbu (1) s obzirom da na brzinu ove reakcije utječu i ostali parametri koji prate razlaganje FeS<sub>2</sub>.

Sumpor koji nastaje termičkim razlaganjem pirita teži ka polimerizaciji dajući molekule oblika S<sub>n</sub>. Pri nižim temperaturama molekule sumpora uglavnom su u obliku S<sub>8</sub> i S<sub>6</sub>, a pri višim temperaturama u obliku molekula S<sub>4</sub> i S<sub>2</sub>.

Pri povišenim temperaturama FeS<sub>2</sub> se može reducirati ugljikom prema reakciji:



Reakcija redukcije FeS<sub>2</sub> do sulfida je spora do 800 °C dok je temperatura od 1000 °C dovoljna za redukciju do metalnog željeza [26].

U prisutnosti organskih spojeva pirit se reducira do sulfida već u temperaturnom području od 230-370 °C što je znatno niža temperatura od one kod koje pirit reagira s plinom. Reakcija između pirita iz ugljena i vodika iz ugljena.

Rezultati istraživanja materijalne bilance sumpora u ugljenu i koksu pokazali su da se dio pirita reducira do metalnog željeza na temperaturi nižoj od 700 °C. Prema tome, ugljikovodični materijal je vrlo reaktivan jer reducira pirit prije vodika ili njegovih radikala [18].

FeS<sub>2</sub> također reagira s ugljikovodicima poput C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> i dr. dajući CS<sub>2</sub>, tiofene i druge spojeve.

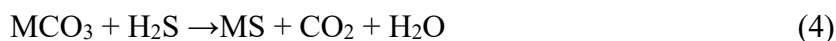
### 6.1.2. Reakcije sumpornih spojeva s mineralnim tvarima

S obzirom na reaktivnost prema sumpornim spojevima, minerali u ugljenu mogu biti [19] :

- a) Inertni ( rutil TiO<sub>2</sub>, kvarc SiO<sub>2</sub>);
- b) Minerali koji kataliziraju promatrane reakcije (minerali glina);
- c) Minerali koji aktivno sudjeluju u reakcijama sa sumpornim spojevima (pirit FeS<sub>2</sub>, pirotin Fe<sub>1-x</sub>S, troilit FeS, anhidrit CaSO<sub>4</sub>, gips CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, kalcit CaCO<sub>3</sub>, aragonit CaCO<sub>3</sub>, siderit FeCO<sub>3</sub>).

Oksidi i karbonati metala u ugljenu reagiraju lako sa H<sub>2</sub>S dajući odgovarajuće sulfide koji ostaju u čvrstoj fazi i čine dio ukupnog sumpora u koksu. Smatra se da je relativno velika reaktivnost osnovnih minerala prema H<sub>2</sub>S jedan od glavnih uzroka zadržavanja sumpora u koksu.

Reakcije osnovnih minerala ugljena i vodik sulfida se mogu prikazati jednadžbama :



gdje M predstavlja dvovalentni kation kao što su Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>. Rezultati ispitivanja su pokazali da se ove reakcije zbivaju na granici plin-čvrsta faza. Pri raspadu karbonata na površini čvrste faze nastaje CO<sub>2</sub>. Razlaganje FeCO<sub>3</sub> je gotovo potpuno na oko 500 °C, MgCO<sub>3</sub> se razlaže na 700 °C dok CaCO<sub>3</sub> otpušta CO<sub>2</sub> pri temperaturi od oko 800 °C. Ispod 600 °C reakcija H<sub>2</sub>S s kalcitom, aragonitom i montmorilonitom se zaustavlja nakon razlaganja 5-25% materijala [19].

Toplinsko razlaganje pirita ovisi o plinskoj fazi koja ga okružuje. Rezultati ispitivanja u vakuumu su pokazali da se pri 350 °C pirit raspada na FeS<sub>2-x</sub> (gdje je 0.1 < x < 0.3) a tek na temperaturi od 640-670 °C na FeS. U prisutnosti CO<sub>2</sub>, razlaganje pirita se zaustavlja ispod 600 °C nakon što se oko 30 % materijala raspalo. U atmosferi vodika, redukcija pirita do sulfida se zaustavlja ispod 550 °C nakon što se 24% materijala raspalo. Reakcije hidrodesulfurizacije pirita su spore budući da ovise o difuziji vodika kroz čvrstu fazu koja je spora.

## 6.2. Reakcije organskih sumpornih spojeva

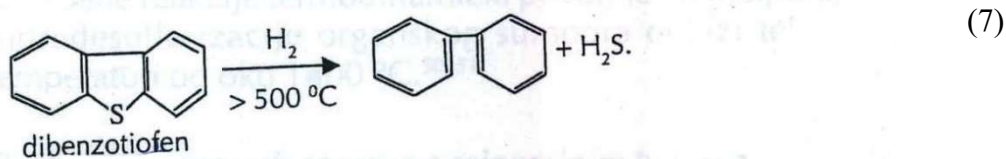
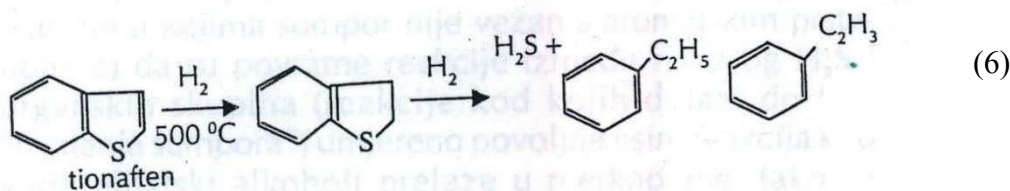
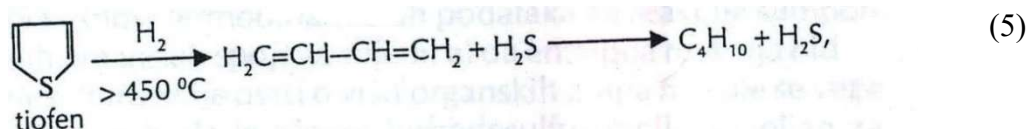
Najvažnije grupe sumpornih organskih spojeva su [19,25]:

1. Tiofeni, heteroaromatski spojevi sa sumporom kao dijelom aromatskog prstena;
2. Aril sulfidi, spojevi u kojima je sumpor vezan na aromatski prsten;
3. Ciklički sulfidi odnosno spojevi u kojima je sumpor dio nearomatskog prstena;
4. Alifatski sulfidi;
5. Aril i alifatski merkaptani (tioli).

Attar [19] je proučavao reakcije organskog sumpora na model sistemima pretpostavljajući slično ponašanje u uvjetima pirolize ugljena. Pri tome su, osim reakcije organskih sumpornih spojeva (tiofeni, sulfidi, disulfidi, merkaptani) s vodikom, vodik sulfidom i polimernim sumporom, moguće i reakcije spojeva nastalih njihovim toplinskim razlaganjem.

### Reakcije tiofena

Tiofeni su vrlo stabilni sve do 950 °C kada dolazi do njihovog raspada čiji su produkti male molekule kao što su sumpor, vodik sulfid, ugljik, eten. Reakcijom s vodikom sumpor iz tiofena prelazi u H<sub>2</sub>S prema sljedećim jednadžbama:



Tiofeni mogu nastati reakcijom sumpora ili vodik sulfida s organskim molekulama kao i reakcijom organskih molekula s piritom. Mineralne tvari u ugljenu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  mogu katalizirati reakcije nastajanja tiofena.

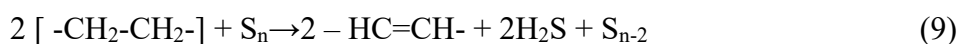
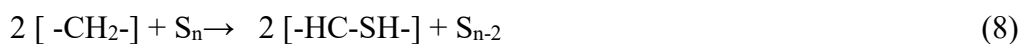
### **Reakcije merkaptana, sulfida i disulfida**

Merkaptani su ugljikovodični spojevi koji sadrže karakterističnu  $-\text{SH}$  skupinu i mogu biti alifatskog, arilnog i mješovitog tipa. Disulfidi i merkaptani su nestabilni i sporo se razlažu na  $\text{H}_2\text{S}$  i nezasićene spojeve s tim da je raspad disulfida reverzibilna reakcija. Merkaptani se mogu reducirati s  $\text{H}_2$  u  $\text{H}_2\text{S}$  i ugljikovodike, a kisik ih zatim oksidira do disulfida. Kisik može oksidirati disulfide sve do sulfonske kiseline [18].

U ugljenu se nalaze aril, ciklički i alifatski sulfidi te mješoviti sulfidi, a predstavljaju stabilniji oblik sumpornih spojeva u odnosu na merkaptane. Aril sulfidi su uglavnom vrlo stabilni zbog blizine sumpora u aromatskom prstenu. Alifatski sulfidi su nestabilni i raspadaju se na nezasićene spojeve i  $\text{H}_2\text{S}$ . Većina alifatskih sumpornih spojeva se razlaže kod temperature od oko  $500^\circ\text{C}$ . Ciklički sulfidi su stabilniji od alifatskih, ali manje stabilni od aromatskih sulfida.

### **Reakcije organskih spojeva, S, $\text{H}_2$ i $\text{H}_2\text{S}$**

Ispod  $200^\circ\text{C}$  sumpor reagira s ugljikovodicima stvarajući C-S veze. Kod viših temperatura prevladavaju reakcije dehidrogenacije. Slijedećim jednadžbama prikazane su reakcije između elementarnog sumpora i ugljena :



$\text{H}_2\text{S}$  može reagirati s nezasićenim ugljikovodicima dajući merkaptane prema jednadžbi:



$\text{H}_2\text{S}$  također može zamijeniti hidroksilnu skupinu u ugljikovodičnoj osnovi prema reakciji:



Važna reakcija u plinskoj fazi je reakcija između vodik sulfida i ugljik (IV) oksida budući da je nastali plin,  $\text{CS}_2$  jedan od glavnih produkata pirolize ugljena koji sadrže sumpor.

Do potpune hidrodesulfurizacije organskog sumpora dolazi tek pri temperaturi od oko  $1400^\circ\text{C}$  [18].

## 7. Uklanjanje sumpora iz ugljena i koksa

Sumpor iz ugljena i koksa se može ukloniti fizikalnim, kemijskim i biološkim postupcima [26-29].

*Fizikalim postupcima* uklanja se anorganski sumpor, a kemijskim i biološkim postupcima uklanja se i organski sumpor iz ugljena. Fizikalne metode temelje se na fizikalnim svojstvima tvari kao što su gustoća, površinska svojstva čestica, električna vodljivost, magnetska svojstva, a najčešće se primjenjuju usitnjavanje i prosijavanje te flotacija i aglomeracija.

*Kemijski postupci* desulfurizacije provode se kemijskom obradom ugljena za koksiranje i koksa. Najčešća sredstva su lužine NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, kiseline HNO<sub>3</sub>, HCl te soli nekih metala (najčešće željeza, kalcija i natrija). Ti postupci se temelje na redoks reakcijama, a može se provoditi uz CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> vodenu paru i amonijak kao reducense te kisik iz zraka kao oksidans. Kemijsko odsumporavanje ima dva osnovna nedostatka, često je skupo i utječe na promjenu svojstava ugljena (npr. nepovoljno djeluje na sposobnost koksiranja ugljena).

*Biološki postupci* desulfurizacije ugljena intenzivnije se primjenjuju u zadnjih 30-ak godina. Njihovom primjenom uklanja se najveći dio anorganskog (piritnog) i dio organskog sumpora. Pritom se ne utječe na uporabna svojstva ugljena, a postupak je jeftiniji od kemijskog odsumporavanja.

Najjednostavniji način uklanjanja sumpora iz ugljena je njegova dugotrajnija izloženost na zraku tzv. provjetravanje što je ustvari oksidacija te se može smatrati najjednostavnijim načinom kemijske desulfurizacije ugljena.

Jedan od efikasnih načina uklanjanja sumpora iz koksa je njegova visokotemperaturna obrada tj. zagrijavanje na visokim temperaturama (iznad 2000°C) u inertnoj atmosferi pri čemu ujedno dolazi do sređivanja strukture koksa budući da su to temperature kristalizacije i grafitizacije koksa. Rezultati istraživanja Rađenović i suradnika [24] su pokazali da se do 1600°C izdvaja 75% sumpora iz koksa u obliku sulfida ili elementarnog sumpora.

## 8. Svojstva metalurškog koksa

Kvaliteta koksa se određuje na temelju njegovih sljedećih svojstava [1,4]:

### 8.1. Kemijska svojstva koksa

Kemijski sastav koksa se procjenjuje na temelju elementarnog sastava (C,H,O,N i S) i kemijskog i mineraloškog sastava pepela.

U praksi se koristi termin tehnički sastav koksa, koji se primjenjuje za metaluršku karakterizaciju vrijednosti koksa. Kod ove analize daju se sljedeći podatci: %  $C_{\text{fix}}$ , % pepeo, % isparljive tvari, %S i % vlage. Što je %  $C_{\text{fix}}$  veći to je metalurška vrijednost koksa veća. U praksi  $C_{\text{fix}}$  se kreće u intervalu od 84 do 89%.  $C_{\text{fix}}$  ovisi od sadržaja pepela, isparljivih tvari i sumpora.

*Pepeo koksa* ovisi o sadržaju pepela u ugljenu. Sadržaj pepela u koksu kreće se od 8 do 11%. U pepelu koksa nalazi se 35 do 45%  $\text{SiO}_2$ , 20 do 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 do 25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 do 8  $\text{CaO}+\text{Mg}$ , 2 do 3%  $\text{SO}_3$ , 0,3 do 0,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 2 do 3%  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ . Sadržaj pepela u koksu utječe na primjensku i ekonomsku vrijednost koksa. Naprimjer, povećanje 1% pepela u koksu povećava potrošnju koksa za 1,5 do 2,0% i smanjuje proizvodnost visoke peći za 1,5 do 2,0%. Za metaluršku karakterizaciju koksa važan je sadržaj alkalijских oksida ( $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ) u pepelu koksa zbog nepovoljnog utjecaja na tehnologiju visoke peći i problema koncentracije istih u peći.

*Sumpor* u metalurškom koksu se nalazi kao elementarni, sulfidni, sulfatni i organski. Sulfidnog sumpora ima približno 20 do 30% od ukupnog sumpora u koksu i većinom su to različiti metalni sulfidi. Vrlo je mali udio elementarnog i sulfatnog sumpora (oko 0,02 do 0,05%). Glavna sumporna komponenta koksa je sumpor koji je vezan za ugljikovodične spojeve u koksu ili je njihov dio pa je 70 do 80% organski vezanog sumpora u koksu. Sadržaj i vrste spojeva sumpora u koksu ovise o sadržaju i vrsti spojeva sumpora u ugljenu premda tijekom procesa koksiranja dolazi do djelomičnog odsumporavanja. Tiofeni, ciklički i aril sulfidi najznačajniji su predstavnici organskih spojeva sumpora u koksu. Sumpor koji se nalazi unutar ugljikovodičnog prstena tiofena kemijski i termodinamički je stabilniji u odnosu na atom sumpora vezan na aromatsku jezgru aril spojeva. Stoga je disocijacija ovih sumpornougljičnih struktura u koksu moguća tek na visokim temperaturama (2100-2200°C) [29].

Sadržaj sumpora u koksu je važan pokazatelj njegove kvalitete, ne samo za primjenu metalurškog koksa u proizvodnji željeza i čelika, već sadržaj sumpora predstavlja bitan parametar njegove kvalitete kao ugljičnog materijala. Poznato je njegovo negativno djelovanje na strukturu koksa, posebno ukoliko je prebrzo izdvajanje sumpora pri određenim temperaturama. Posljedica toga su smanjenje gustoće, čvrstoće, električne i toplinske vodljivosti uz pojavu veće poroznosti i sklonosti ka stvaranju pukotina u ugljičnom produktu (tzv., *puffing* “).

Budući da je 60 do 90% od ukupnog sumpora kod proizvodnje čelika dospijeva sa koksom, isti je značajan element za ocjenu metalurške i ekonomske vrijednosti koksa. Kod povećanja sumpora u koksu, potrebna je bazičnija troska ili veća količina, jer oboje povećavaju potrošnju koksa. Povećanjem sadržaja sumpora u koksu za 0.1% potrošnja koksa kod proizvodnje čelika se povećava za 1,5 do 1,8 %.

*Isparljivih tvari* u koksu ima 0,5 do 1,2%. Prosječan sastav isparljivih komponenti je: 50% CO, 30% H<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub> i 3% N<sub>2</sub>. Kod ocjene metalurške vrijednosti koksa, isparljive tvari su važan pokazatelj stupnja prepečenosti. Viši sadržaj pokazuje da koksiranje nije dovedeno do kraja, što će se održavati na mehaničke osobine koksa, dok niži sadržaj ukazuje na prepečenost, što također smanjuje čvrstoću koksa, zbog povećanja pukotina.

*Vlaga koksa* zavisi od načina gašenja. Kod mokrog gašenja kreće se od 2 do 5%, kod suhog od 0,2 do 0,4%. Kod ocjene sadržaja vlage u koksu manje je važna njena vrijednost, ali je važnija ravnomjernost. Npr. obzirom da se koks u pojedine peći dozira sa konstantnom masom, svaka neravnomjernost u sadržaju vlage povlači promjenu količine suhog koksa i time toplinskog i temperaturnog rada peći, što se odražava na neravnomjernost tehnološkog rada što za posljedicu ima varijaciju kemijskog sastava produkta (sirovo željezo, čelik).

## 8.2 Fizikalna svojstva koksa

Fizikalno-mehanička ocjena kvalitete koksa procjenjuje se na osnovu:

- mehaničkih svojstava,
- poroznosti,
- nasipne mase,
- granulometrijskog sastava.

Mehanička svojstva koksa karakteriziraju sljedeći parametri:

1. Čvrstoća na pritisak: (I<sub>40</sub>, M<sub>40</sub>): 45 < I<sub>40</sub> < 55,
2. Čvrstoća na abraziju: (I<sub>10</sub>, M<sub>10</sub>): 18 < I<sub>10</sub> < 20,
3. Faktor stabilnosti, tvrdoća faktor, JIS Test ( DI<sup>150</sup><sub>15</sub>, DI<sup>30</sup><sub>15</sub>) i
4. Čvrstoća na pritisak nakon reakcije: CSR > 55 ( visoko kvalitetan metalurški koks).

Iskustva iz svjetske prakse pokazuju da se upotrebna vrijednost koksa najviše procjenjuje pomoću parametara mehaničke čvrstoće. Pod čvrstoćom koksa se podrazumijevaju dva pokazatelja: čvrstoća ka drobljenju, koja se ocjenjuje pomoću ostataka krupnih komada u bubnju poslije mehaničkog tretiranja (M<sub>40</sub> i M<sub>25</sub>) i sklonost abraziji koja se ocjenjuje po količini ostvarenog sitnog koksa klase < 10 mm, parametar M<sub>10</sub>.

*Poroznost koksa* ima utjecaj na mehaničku otpornost i reaktivnost. Poželjno je da poroznost koksa bude od 45 do 55%.

*Nasipna masa* je važan pokazatelj za ocjenu propusnosti plinova i za kvalitetan koks ona iznosi 450 do 470 kg/m<sup>3</sup>.

*Granulometrijski sastav* koksa utječe na formiranje plinske propusnosti u peći. Dobra propusnost peći se postiže ujednačenim granulometrijskim sastavom koksa (> 40 mm).



### 8.3. Fizikalno-kemijska svojstva koksa

Osnovna fizikalno-kemijska svojstva koksa su:

- reaktivnost,
- temperatura zapaljenja i
- ogrijevna vrijednost.

*Reaktivnost koksa* ocjenjuje se na temelju njegove kemijske aktivnosti pri reakcijama sa kisikom, CO, H<sub>2</sub>O i drugim reagirajućim tvarima. Što je veći sadržaj metala i nemetala (naročito spojeva sumpora) u koksu, to je veća njegova reaktivnost.

*Temperatura zapaljenja koksa*, ovisi o reaktivnosti i o sadržaju isparljivih tvari u koksu i iznosi 650 – 700 °C.

*Ogrijevna vrijednost koksa*, ovisi o njegovom sastavu, sadržaju pepela i vlazi i kreće se od 28 do 34 MJ/kg.

## 9. Spojevi sumpora ugljena i koksa u okolišu

### 9.1 Važnost efekta staklenika

Efekt staklenika ima veliku važnost za život na Zemlji. Zahvaljujući njemu srednja temperatura površine zemlje iznosi oko  $+15^{\circ}\text{C}$ , a bez efekta staklenika ta bi temperatura iznosila oko  $-18^{\circ}\text{C}$ . Efekt prirodnog staklenika je posljedica djelovanja nekih plinova koji zadržavaju Sunčevu energiju koja se reflektira od površine Zemlje. Dodatni efekt staklenika može dovesti do prekomjernog zagrijavanja površine Zemlje i poremećaja klimatske ravnoteže (globalnog zatopljenja) te dovesti do promjene i smanjenja poljoprivredne proizvodnje, pretvaranja umjerenih područja u pustinju, otapanje polarnog leda i porast razine mora, širenja novih bolesti i niza drugih teških problema [30].



Slika 6. Ispuštanje stakleničkih plinova u atmosferu [32]

Protokol iz Kyota i Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime doneseni u prosincu 1997. godine sadrže pravno obvezujuće emisijske ciljeve za zemlje u razoblju nakon 2000. godine. Prema tom dokumentu, industrijski razvijene države i države tranzicijskog gospodarstva moraju ostvariti ukupno smanjenje emisije od 2008. Do 2012. godine za najmanje 5% u odnosu na razinu iz 1990. godine [31].

Prema Protokolu iz Kyota prisutnost sljedećih plinova zahtijeva poduzimanje konkretnih mjera kako bi im se koncentracija u atmosferi smanjila: ( $\text{CO}_2$ ), ( $\text{SO}_2$ ), ( $\text{CH}_4$ ), ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ( $\text{SF}_6$ ), (HFC), (PFC).

Prirodni staklenički plinovi su  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{N}_2\text{O}$ . Oni nastaju i troše se u prirodnim procesima i ako nema utjecaja čovjeka, njihova koncentracija u atmosferi uglavnom ostaje u stabilnim granicama. To je posljedica djelovanja prirodnih retroaktivnih i kontrolnih mehanizama u interakciji izvora i prirodnih apsorpcijskih sustava kao što su oceani, tlo i vegetacija. Ravnoteža se održava jer se s povećanjem koncentracije nekog plina povećava i brzina njegove apsorpcije u prirodnim apsorpcijskim sustavima tako da se koncentracija uvijek održava u određenom intervalu vrijednosti. Svake se godine milijarde tona ugljika sadržanog u atmosferi u obliku  $\text{CO}_2$  apsorbira u njegovim prirodnim sustavima kao što su hidrosfera i biosfera, čime se dijelom neutralizira i  $\text{CO}_2$  koji nastaje kao rezultat čovjekova djelovanja.

Plin koji danas izaziva najveću zabrinutost u smislu pojačanja efekta staklenika u atmosferi je CO<sub>2</sub>. Glavni problem u svezi CO<sub>2</sub> je naglo povećanje njegove koncentracije u atmosferi koje je započelo s industrijskom revolucijom oko 1750. godine i ubrzanom potrošnjom fosilnih goriva, a naročito ugljena.

Neki staklenički plinovi poznati su kao indirektni ili pokretački. Oni ne doprinose neposredno stvaranju efekata staklenika, ali mogu zbog fotokemijskih reakcija kisik iz zraka pretvoriti u ozon, O<sub>3</sub> koji je staklenički plin. Najvažniji indirektni staklenički plinovi su (NO<sub>x</sub>), (CO), (SO<sub>2</sub>) i nemetanski plinoviti organski spojevi. Glavni izvor svih tih plinova su procesi izgaranja. Na slici 6 prikazano je ispuštanje stakleničkih plinova u atmosferu [32].

SO<sub>2</sub> nastaje izgaranjem sumpora koji se nalazi i u ugljenu i u koksu. SO<sub>2</sub> nije direktni staklenički plin, a njegov se pokretački potencijal još istražuje. Na temelju nekih saznanja razvidno je kako SO<sub>2</sub> reagira s raznim oksidansima koji nastaju u fotokemijskim procesima tvoreći aerosol koji zaustavlja direktno sunčevo zračenje pa potencijalno ima rashlađujuće djelovanje. Riječ je o jednome prirodnom mehanizmu suprotnog djelovanja u odnosu na efekt staklenika. Podatci o unosu SO<sub>2</sub> u atmosferu i o njegovu djelovanju na klimu još su nedovoljni pa je teško izraditi modele i točno utvrditi stvarno djelovanje SO<sub>2</sub> na zatopljenje. Ali, zato je potpuno jasna uloga SO<sub>2</sub> u stvaranju kiselih kiša, pa je uklanjanje SO<sub>2</sub> vrlo važan ekološki zahvat u procesima izgaranja goriva koje sadrže sumpor [31].

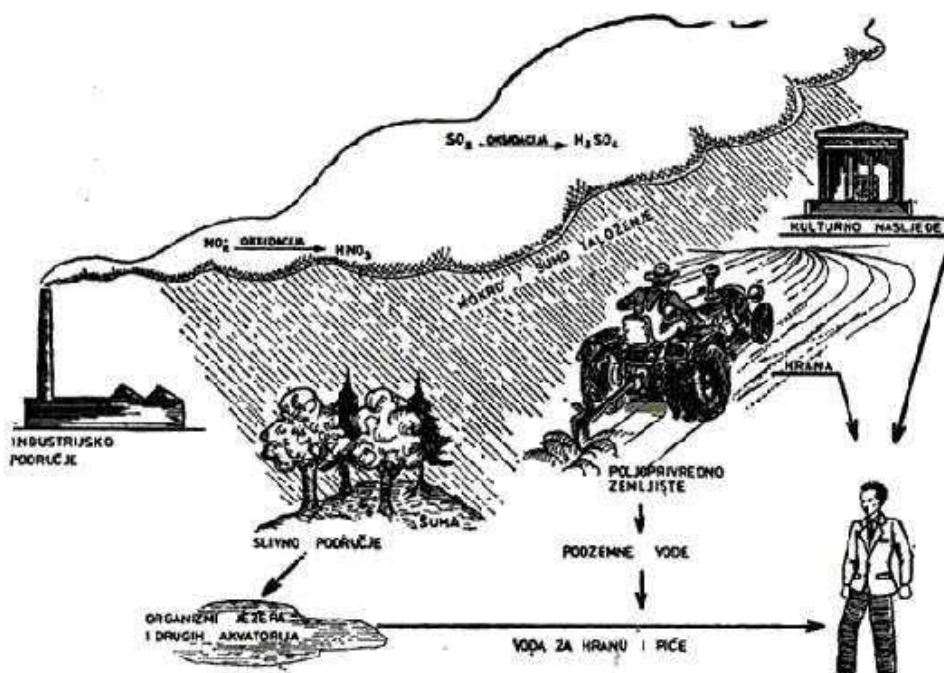
Općenito uzevši, saznanja o točnoj ulozi i utjecaju ozona i plinova pokretača u stvaranju efekta staklenika još su aproksimativna zbog čega su i dalje predmetom znanstvenih istraživanja.

Najveći uzrok globalnog zatopljenja je korištenje fosilnih goriva (uglavnom nafta i ugljen). Smanjenje korištenja fosilnih goriva trenutno je vrlo teško izvedivo zbog stalnog rasta gospodarstva i stalne potrebe optimizacije proizvodnje, a sama optimizacija znači smanjenje ulaganja u čiste i obnovljive izvore energije jer su takvi izvori energije na početku u pravilu skuplji od fosilnih goriva. Trenutno najveći zagađivač atmosfere su Sjedinjene Američke Države, a slijede ih Kina i Rusija. Tradicionalno oslanjanje SAD-a na fosilna goriva stvorilo je jake lobije koji svojim djelovanjem sputavaju razvoj novih izvora energije, a Kina je na drugom mjestu zbog izrazitog gospodarskog rasta u posljednjih nekoliko godina i tradicionalnog oslanjanja na ugljen kao primarni izvor energije [10].

Drugi, ali ne manje važan uzrok globalnog zagrijavanja je uništavanje šuma. Šume su bitne za održavanje normalne razine stakleničkih plinova zbog postupka fotosinteze. Biljke prilikom postupka fotosinteze uzimaju CO<sub>2</sub> iz atmosfere, a ispuštaju kisik natrag u atmosferu i time direktno utječu na razinu stakleničkih plinova u atmosferi. S druge strane samo spaljivanje šuma ima dvostruko negativan učinak: spaljivanjem se oslobađa velika količina CO<sub>2</sub>, a smanjena površina šuma ima manju sposobnost apsorpcije tog istog CO<sub>2</sub>. Zbog stalnog povećanja broja ljudi na Zemlji potrebno je i više hrane, pa se zbog toga radi deforestacija šuma u korist širenja obradivih površina za stočarstvo i poljoprivredu. Najviše uništavanja šuma u korist poljoprivrede i stočarstva događa se u Južnoj Americi tako da se krči Amazonska prašuma koja se smatra "plućima svijeta".

## 9.2 Kisele kiše

1980-ih godina prošlog stoljeća počelo se govoriti o "kiseloj kiši". Kisela kiša je padalina zagađena sumpornim i dušičnim oksidima i drugim kemijskim spojevima.  $\text{SO}_2$  u atmosferi može doći u doticaj s površinski nastalim ozonom i, uz ultraljubičasto zračenje, oksidirati u  $\text{SO}_3$ . Oba oksida sumpora reagiraju s vodenom parom u atmosferi i vodom iz kišnih kapi pri čemu nastaju  $\text{H}_2\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , glavne komponente kiselih kiša koje imaju štetno djelovanje na okoliš zajedno sa nitratnom kiselinom. Sulfatna kiselina ima izrazito negativno djelovanje naročito na zelene biljke jer se njime remeti proces fotosinteze što ima za posljedicu oštećenja lišća što naknadno dovodi i do odumiranja šuma. Naime,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otapa biljkama hranjive tvari (prvenstveno kalcij) koje su im potrebne za izgradnju njihovih stanica, a također dospijevajući i u korijenje i lišće biljaka oštećuje njihova stanična tkiva [33].



Slika7. Shematski prikaz djelovanja kiselih kiša na okoliš i čovjeka [35]

Dok se normalna pH vrijednost kiše nalazi otprilike oko 5,5, pH vrijednost kisele kiše iznosi u prosjeku 4 do 4,5 [34]. To otprilike odgovara 40 puta većoj količini kiseline u odnosu na neopterećenu kišnicu. Ako pH vrijednost u inače jako čistim brdskim potocima i jezerima prijeđe u kiselo područje može doći do izumiranja riba i drugih organizama. Dospije li kisela kiša u tlo oslobađaju se teški metali koji mogu opteretiti podzemne vode, a time i pitku vodu. Na taj način se čovjek izlaže pojačanom unošenju teških metala u organizam. Na slici 7 je shematski prikaz djelovanja kiselih kiša na okoliš i čovjeka [35].

Glavnu odgovornost za opterećenja uzrokovana kiselim kišama snosi upotreba fosilnih goriva tj. termoelektrane, dim iz kućanstva i ispušni plinovi u prometu i općenito gospodarstva koja se temelje na upotrebi ugljena i ostalih fosilnih goriva te umjetnih goriva kao što je i metalurški koks. Jedan od najvećih izvora onečišćenja okoliša u industriji željeza i čelika predstavljaju postrojenja za proizvodnju metalurškog koksa. Svojim emisijama, prije svega u zrak i vode, opterećuju okoliš značajnim količinama SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, teških metala (Pb, Hg, Zn, Cd), cijanida kao i raznih toksičnih organskih spojeva [1].

### 9.3 Ugljen i zaštita okoliša

Većina ljudskih aktivnosti izaziva posljedice za okoliš kao i svi oblici energije uključujući obnovljivu energiju.

Industrija ugljena nastavlja poboljšavati zaštitu okoliša time što unapređuje učinkovitu uporabu ugljena te se dalje temeljito istražuju mogućnosti tehnološkog napretka.

Postoje tri važna osnovna pravca djelovanja [36]:

- a) Eliminiranje emisija onečišćujućih tvari kao što su čestice i oksidi sumpora i dušika. Veliki dio toga već je postignut i sada još više treba primjeniti već gotove tehnologije.
- b) Povećanje toplinskog učinka za smanjenje CO<sub>2</sub> i ostalih emisija po jedinici proizvedene električne energije. Već su postignuti veliki pozitivni učinci, a daljnji se potencijal može ostvariti.
- c) Eliminiranje CO<sub>2</sub> emisija. Razvoj „tehnologija bez emisija“ otpočeo je i vrlo brzo napreduje.
- d) Četvrto je područje potencijal kojega ugljen ima za osiguranje važnog izvora vodika za potpuno čiste buduće energetske sustave za stacionarne primjene i za primjene u transportu.

Najvažniji problemi vezani za zaštitu okoliša s kojima se ugljen suočava, priroda i status tehnoloških odgovora na ove probleme mogu se sažeti u tablici 1. Takvi izazovi nisu vezani samo uz ugljen. U tim izazovima svoje mjesto ima i metalurški koks budući da je njegovo dobivanje izravno povezano s ugljenom.

Tablica 1. Izazovi vezani za zaštitu okoliša [7]

<b>EKOLOŠKI IZAZOVI</b>	<b>TEHNOLOŠKA RJEŠENJA</b>	<b>STATUS</b>
<p><b>Emisije čestica</b> Primjerice, pepeo od izgaranja ugljena. Čestice mogu utjecati na ljudski dišni sustav, utjecati na lokalnu vidljivost i izazvati probleme s prašinom.</p>	<p>Elektrostatski taložnici i filtri od tkanine kontroliraju emisije čestica iz elektrana na ugljen. Kod obaju su učinkovitost uklanjanja veće od 99,5%.</p>	<p>Tehnološki razvijeni i široko se primjenjuju u razvijenim zemljama i u zemljama u razvoju.</p>
<p><b>Elementi u tragovima</b> Emisije elemenata u tragovima iz elektrana na ugljen obuhvaćaju Hg, Se i As koji su štetni za okoliš i za ljudsko zdravlje.</p>	<p>Uređaji za kontrolu čestica, izgaranje u fluidiziranom sloju, oprema za ubrizgavanje aktiviranog ugljika i za odsumporavanje može znatno smanjiti emisije elemenata.</p>	<p>Tehnološki razvijene, komercijalizirane i široko se primjenjuju u razvijenim zemljama. Kontrola NO<sub>x</sub> i tehnika odsumporavanja manje se primjenjuju u zemljama u razvoju, iako je njihova primjena u porastu, oni bi se mogli još šire upotrijebiti.</p>
<p><b>NO<sub>x</sub></b> Oksidi dušika, koji se skupno označuju s NO<sub>x</sub>, tvore se u procesu izgaranja gdje se upotrebljava zraki/ili gdje je dušik prisutan u gorivu. Oni mogu doprinijeti stvaranju smoga, površinskog ozona i kiše te su važni dio stakleničkih plinova.</p>	<p>Emisije NO<sub>x</sub> mogu se smanjiti uporabom plamenika s niskim NO<sub>x</sub>, naprednim tehnologijama izgaranja i tehnikama kao što su selektivna katalitička redukcija i selektivna nekatalitička redukcija, koje smanjuju emisije tretiranjem NO<sub>x</sub> u dimnom plinu. Više od 90% emisija NO<sub>x</sub> može se ukloniti s pomoću postojećih tehnologija.</p>	
<p><b>SO<sub>x</sub></b> Oksidi sumpora (SO<sub>x</sub>), uglavnom SO<sub>2</sub> proizvode se pri izgaranju sumpora koji se nalazi u ugljenima. Zbog emisija SO<sub>x</sub> mogu nastati kisele kiše i kiseli aerosoli.</p>	<p>Postoje tehnologije za minimiziranje SO<sub>x</sub> emisija, kao što su odsumporavanje dimnog plina i napredne tehnologije izgaranja. Emisije se mogu smanjiti za više od 90%, a u nekim slučajevima za više od 95%.</p>	
<p><b>Otpad od izgaranja ugljena</b> Otpad se u prvome redu sastoji od nesagorive mineralne tvari (pepela).</p>	<p>Otpad se može minimizirati i prije i tijekom izgaranja ugljena. Čišćenje ugljena prije izgaranja troškovno je vrlo racionalna metoda dobivanja visokokvalitetnog ugljena; ona smanjuje otpad elektrane i emisije SO<sub>x</sub>, a također povećava toplinsku učinkovitost. Otpad se može minimizirati i uporabom visokoučinkovitih tehnologija izgaranja ugljena- preostali se otpad zatim može preraditi u građevinske materijale.</p>	<p>Tehnologije su razvijene i stalno se poboljšavaju. Osviještenost o mogućnostima uporabe otpada elektrane (npr. letećeg pepela za proizvodnju cementa) u stalnom je porastu.</p>

<p><b>Smanjenje CO<sub>2</sub></b> CO<sub>2</sub> je važan staklenički plin; progresivno smanjenje CO<sub>2</sub> kod energije koja se dobiva iz fosilnih goriva bitan je element globalnog odgovora na rizike globalnog zatopljenja i promjene klime.</p>	<p>U kratkom do srednjem razdoblju mogu se postići znatna smanjenja intenziteta efekata staklenika kod proizvodnje energije iz ugljena (CO<sub>2</sub> po MWh proizvedene električne energije) i to povećanjem učinkovitosti izgaranja (MWh po toni utrošenog ugljena).</p>	<p>Učinkovitost proizvodnje energije iz ugljene prašine znatno je porasla tijekom drugog dijela 20. stoljeća. Tehnologija izgaranja cirkulirajućeg fluidiziranog sloja ima slične pozitivne strane kao i napredni proces izgaranja ugljene prašine te je dobro prilagođena zajedničkom spaljivanju ugljena s biomasom.</p>
<p><b>Eliminiranje CO<sub>2</sub></b> Eliminiranje emisija CO<sub>2</sub> iz energetske postrojenja koja se koriste fosilnim gorivima-uključujući proizvodnju iz ugljena-nudi mogućnost usklađivanja rastuće potrebe za energijom s dugotrajnim globalnim ciljem stabiliziranja koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi na prihvatljivoj razini.</p>	<p>Tehnologije bez emisija koje bi trebale omogućiti odvajanje i prikupljanje CO<sub>2</sub> iz proizvodnje energije iz fosilnih goriva i njegovo trajno skladištenje u geološke slojeve duboko ispod površine zemlje.</p>	<p>Razvijene su tehnologije odvajanja, prikupljanja i geološkog skladištenja CO<sub>2</sub> koje za sad nisu tehnički provedive, u prvome redu zbog cijene i potrebnog dodatnog utroška energije.</p>

Već priprema ugljena u obliku pranja ugljena igra važnu ulogu u smanjenju emisija iz elektrana na ugljen. „Čišćenje“ ugljena od jalovine može smanjiti udio pepela u ugljenu za više od 50%, smanjiti emisije SO<sub>2</sub> i poboljšati toplinske učinke (zbog čega snižavaju i emisije CO<sub>2</sub>).

Sve veća upotreba ugljena u svijetu je od vitalnog značaja za potrebe energetske subjekata i industrije među kojima je najznačajnija industrija željeza i čelika. Međutim, usprkos ogromnim rezervama, ugljen sadrži znatne količine sumpora, dušika i minerala koji stvaraju pepeo, uključujući određene količine toksičnih elemenata kao što su živa, berilij i arsen. Tijekom izgaranja i konverzije ugljena u okoliš dopijevaju oksidi sumpora i dušika, čestice i spojevi toksičnih metala te čine opasnost po zdravlje zbog onečišćenja atmosferskog i prehranbenog lanca. Osim što uzrokuju onečišćenje okoliša, minerali koji stvaraju pepeo također uzrokuju probleme zagrijavanja kotla, koroziju, trošenje opreme i troškove zbrinjavanja otpada. Stoga gospodarstva koja ovise o ugljenu, moraju svoje probleme svesti na minimum tako da ugljen prije izgaranja dobro očiste te da kontroliraju produkte izgaranja.

Emisije čestica, mogu se smanjiti pomoću elektrostatskih filtera, filtera od tkanine, mokrih četki za čestice i sustava za filtriranje vrućih plinova. Elektrostatski filtri pomoću električnog polja stvaraju naboj na česticama u dimnom plinu i tako da se čestice skupljaju na kolektorskim pločama. Filtri od tkanine prosijavanjem skupljaju čestice iz dimnog plina na čvrsto tkanoj tkanini. Obje te vrste filtra mogu ukloniti više od 99% emisija čestica.

Razvijen je čitav niz naprednih tehnologija koje se i dalje poboljšavaju radi smanjenja emisija onečišćujućih tvari i radi poboljšanja učinka elektrana na ugljen. Npr. izgaranje fluidiziranog sloja u različitim oblicima može smanjiti SO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> za 90% ili više. U sustavima s izgaranjem fluidiziranog sloja ugljen gori u sloju zagrijanih čestica koje su

raspršene u zraku koji se giba. Postrojenja za smanjenje emisija  $\text{SO}_x$  upotrebljavaju desulfurizaciju u peći, a za smanjenje emisija  $\text{NO}_x$  opremu za niskotemperaturno izgaranje i za denitrifikaciju te dvostupanjske ciklone i elektrostatski filter za smanjenje ispuštanja prašine. Smanjene su emisije  $\text{NO}_x$  za 70%, emisije  $\text{SO}_x$  za 54%, a emisije čestica za 50%. Poboljšanjem učinkovitosti od 11% smanjenje su i emisije  $\text{CO}_2$ .



## 10. Zaključak

Spojevi sumpora su važni čimbenici kvalitete metalurškog koksa. Sumpor se u metalurškom koksu nalazi kao elementarni, sulfidni, sulfatni i organski. Sulfidnog sumpora ima približno 20 do 30% od ukupnog sadržaja sumpora u koksu i većinom su to različiti metalni sulfidi. Vrlo je mali udio elementarnog i sulfatnog sumpora (oko 0,02 % do 0,05%). Glavna sumporna komponenta koksa je sumpor koji je vezan za ugljikovodične spojeve u koksu ili je njihov dio zbog čega je 70 do 80% organski vezanog sumpora u koksu. Tiofeni, ciklički i aril sulfidi najznačajniji su predstavnici organskih spojeva sumpora u koksu.

Sadržaj i vrste spojeva sumpora u koksu ovise o sadržaju i vrsti spojeva sumpora u mješavini ugljena za koksiranje. Za vrijeme pirolize mješavine ugljena za koksiranje u postupku koksiranja dolazi do kemijskih reakcija u kojima sudjeluju anorganski i organski spojevi sumpora. Pritom se dio sumpora izdvaja dok ostali dio prelazi u druge vrste spojeva sumpora. Procjenjuje se kako 50-60% od ukupnog sadržaja sumpora prisutnog u mješavini ugljena za koksiranje ostaje u karbonizatu - metalurškom koksu. S obzirom na upotrebu u metalurgiji, sadržaj sumpora se ograničava na 1%.

Izgaranjem ugljena i koksa u okoliš dospijevaju različiti potencijalno toksični anorganski i organski spojevi u smjesi stakleničkih plinova zatim brojni elementi u tragovima i pepeo. Posljedice onečišćenja zraka su pojava učinka staklenika, stvaranje ozonskih rupa, kisele kiše i promjena klime. Bez obzira na to, mnoge od industrijskih grana nastavit će trošiti sve veće količine ugljena i koksa uslijed čega će se produbljivati sukob između zahtjeva za povećanjem njihove upotrebe na jednoj i smanjenja zagađenja okoliša na drugoj strani. Primjena i razvoj naprednih tehnologija prvenstveno u preradi i korištenju ugljena (tzv. tehnologija čistog ugljena) će doprinijeti smanjenju štetnog utjecaja na okoliš.

## 11. Literatura

1. S. Muhamedagić, A. Mahmutović, Metalurški koks-proizvodnja i primjena, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2012.
2. M. Legin, A. Rađenović, Ugljični materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2002.
3. T. Maffei, S. Sommariva, E. Ranzi, T. Faravelli, A predictive kinetic model of sulfur release from coal, *Fuel* 91 (2012) 213-223.
4. M. Kundak, A. Rađenović, Goriva i izgaranje, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
5. <https://e-kako.geek.hr/drustvo/kako-nastaju-kisele-kise/> (06.06.2018.)
6. S. E. Manahan, Environmental Chemistry, Ninth Edition, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2009.
7. A. Višković, B. Softić, S. A. Živković, Ugljen: sigurna energija, Graphis, Zagreb, 2011.
8. S. N. Pantić, P. Nikolić, Ugalj, Naučna knjig, Beograd, 1973.
9. [http://geol.pmf.hr/~jsremac/predavanja/primijenjena\\_paeontologija/11\\_fosilna\\_goriva.pdf](http://geol.pmf.hr/~jsremac/predavanja/primijenjena_paeontologija/11_fosilna_goriva.pdf) (03.06.2018.)
10. <http://www.izvorienergije.com/ugljen.html> (20.08.2018.)
11. S. Jasienko, The nature of coking coal, *Fuel* 57 (1978) 131-146.
12. C.Z. Spiro, P.G. Kosky, Space-filling models for coal. 2. Extension to coals of various ranks, *Fuel* 61 (1982) 1080-1084.
13. J. P. Mathews, A.L. Chaffee, The molecular representations of coal – A review, *Fuel* 96 (2012) 1-14.
14. R. Loison, P. Foch, A. Boyer, Coke, Quality and production, Butterworths, London, 1989.
15. C. L. Chou, Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins, *International Journal of Coal Geology*, 100 (2012) 1-13.
16. G. Medunić, A. Rađenović, M. Bajramović, M. Švec, M. Tomac, Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal?, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 31 (2016) 3, 27-45.
17. Stach's textbook of coal petrology, sec.edition, Gebrüder Barntreger, Berlin- Stuttgart, 1975.
18. W.H. Calkins, The chemical forms of sulfur in coal: a review, *Fuel* 73 (1994) 475-484.
19. A. Attar, Chemistry, Thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A Review, *Fuel* 57 (1978) 201-212.
20. A. Rađenović, Pyrolysis of coal, *Kemija u industriji*, 55 (2006) 7-8, 311-319.
21. S. P. Rodkin, A. N. Kazačkov, Termičeska destrukcija uglej, *Koks Himija*, (1988) 12, 2-5.
22. H. Jüngten, Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal, *Fuel* 63 (1984) 731-737.
23. L. Lazarov, O termohimičeskih prevrašenijah v plastičeskoj zone uglej, *Koks Himija* (1983) 2, 13-18.
24. S. Gornostayev, J. Harkki, O. Kerkkonen, Transformation of pyrite during formation of metallurgical coke, *Fuel* 88 (2009) 2032–2036.
25. M. Rashid Khan, Prediction of sulphur distribution in products during low temperature coal pyrolysis and gasification, *Fuel* 88 (1989) 1439-1449.
26. <http://www.eolss.net/sample-chapters/c08/e3-04-02-04.pdf> (28.05.2018.)
27. [http://journals.bg.agh.edu.pl/GORNICTWO/2006-03-1/GG\\_2006\\_3-1\\_04.pdf](http://journals.bg.agh.edu.pl/GORNICTWO/2006-03-1/GG_2006_3-1_04.pdf) (28.05.2018.)

28. A. Demirbas, M. Balat, Coal desulfurization via different methods, Energy Source,26 (2004) 6, 541-550.
29. A. Rađenović, M. Legin-Kolar, D. Ugarković, Metallurgical coke microconstituents: their transformation and separation during heat treatment to 2400 °C, Fuel, 75(1996) 613-616.
30. Đ. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić, Goriva i maziva, Veleučilište V. Gorica, V. Gorica, 2012.
31. G. Piani, A. Višković, B. Saftić, Protokol iz Kyota, Ostvarenje i budući razvoj, zakonodavstvo, strategije, tehnologije, Graphis, Zagreb, 2011.
32. [http://www.izvorienergije.com/energija\\_i\\_ekologija.htm](http://www.izvorienergije.com/energija_i_ekologija.htm) (27.08.2018.)
33. <https://ypte.org.uk/factsheets/acid-rain/forests> (27.08.2018.)
34. <https://www.ekologija.com.hr/kisele-kise/> (27.08.2018.)
35. <http://ekokutak.pondi.hr/KiseleKise.htm> (27.08.2018.)
36. Word Energy, technology and climate policy Outlook, European Commission-WETO-EC DG Research, Brusseles, 2003.

# ŽIVOTOPIS

## Osobni podatci

Ime i prezime: Semir Oraščanin

Datum i mjesto rođenja: 08. siječanj 1996., Sisak

Adresa: Petrinjska ulica lijevi odvojak 7,44000 Sisak

Telefon: 091/95-84-794

E-mail: [semirorascanin2907@gmail.com](mailto:semirorascanin2907@gmail.com)

## Obrazovanje

2002. – 2010. – Osnovna škola „Braća Bobetko“

2010. – 2014. – Ekonomska škola Sisak, ekonomist

2014. – 2018. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

## Vještine

Strani jezik: engleski i njemački

Rad na računalu

B kategorija

## Ostalo

Aktivni igrač i trener u „NK Metalac“ i „MNK Siscia“