

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Luka Komljenović

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Luka Komljenović

ANORGANSKI SASTOJCI U UGLJENU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof.dr.sc. Ankica Rađenović

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Prof.dr.sc. Damir Hršak, predsjednik

Prof. dr. sc. Ankica Rađenović, član

Izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić, član

Izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, zamjenski član

Sisak, rujan 2018.

## *ZAHVALA*

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Ankici Rađenović koja mi je svojim znanjem i stručnošću pomogla pri pisanju završnog rada. Svojim strpljenjem, savjetima te zalaganjem uistinu je poslužila kao primjer mentora kojega bih poželio svakom kolegi.

Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji, koji su me uvijek podržavali i motivirali na daljnji trud i rad i u teškim trenucima.

## SAŽETAK

Ugljen je heterogeni materijal sastavljen od organskih i anorganskih sastojaka. Anorganski sastojci u obliku minerala i organski vezanih anorganskih elemenata nalaze se u ugljenu kao elementi različitih masenih udjela i elementi u tragovima. Način pojavljivanja i vrste elementa u ugljenu su važan parametar o kojem ovisi ponašanje elemenata za vrijeme pretvorbe ugljena u druge oblike tvari i energije. Anorganski sastojci u ugljenu utječu na tehnološke parametre, okoliš, zdravlje ljudi i postupke recikliranja.

U ovom radu je dan pregled relevantne literature s općenitim informacijama o ugljenu, pojavnim oblicima, vrsti i sadržaju anorganskih elemenata u ugljenu, načinima njihovog određivanja i utjecaju na okoliš.

Ugljen, kao važan izvor energije i sirovina za proizvodnju drugih ugljičnih materijala i plinova i dalje će se koristiti zbog relativno velikih rezervi. Međutim, postoji sukob između potreba za povećanjem korištenja ugljena s jedne strane i manjeg onečišćenja s druge strane.

**Ključne riječi:** ugljen, anorganski sastojci, način određivanja, okoliš

## **Inorganic ingredients in coal**

### **ABSTRACT**

Coal is a heterogeneous material composed of organic and inorganic constituents. Inorganic ingredients in the form of minerals and organo-bound inorganic elements are found in coal as elements of different weight ratios and trace elements. The appearance and type of elements are an important parameter that depends on the behavior of elements during the conversion of coal to other forms of matter and energy. Inorganic ingredients influence on the technological parameters, environment, human health and recycling processes.

This paper presents a review of relevant literature with general information on coal, appearance forms, type and content of inorganic elements, methods of their determination and their impact on the environment.

Coal as an important source of energy and raw materials for the production of other carbon materials and gases will continue to be used because of relatively large reserves. However, there is a conflict between the need to increase coal use on the one hand and lower pollution on the other.

**Key words:** coal, inorganic ingredients, determination methods, environment

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Postanak ugljena.....	3
3. Pojavni oblici, vrste i sadržaj elemenata u ugljenu .....	5
3.1. Metalni sastojci .....	5
3.2. Elementi u tragovima .....	9
3.3. Sumpor u ugljenu .....	10
4. Određivanje anorganskih elemenata u ugljenu .....	11
5. Anorganski sastojci ugljena u okolišu.....	12
5.1. Onečišćenje zraka.....	12
5.1.1. Učinak staklenika .....	13
5.1.2. Kisele kiše .....	14
5.1.3. Lebdeće čestice .....	15
5.2. Onečišćenje voda.....	15
5.3. Onečišćenje tla .....	16
5.4. Mogućnosti smanjenja negativnog utjecaja ugljena na okoliš .....	17
6. Zaključak .....	20
7. Literatura .....	21

## 1. Uvod

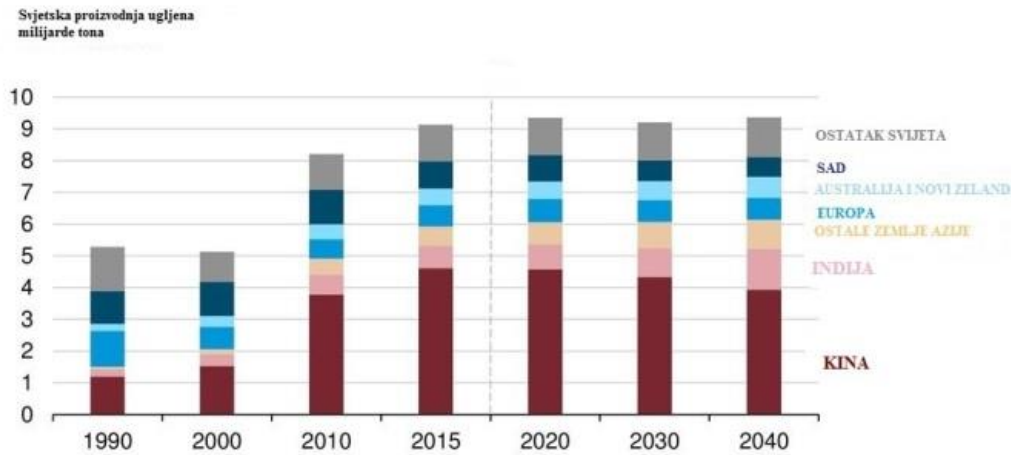
Ugljen je prirodno čvrsto fosilno gorivo koje se nalazi u različitim dubinama Zemljine kore, gdje je pokriveno sedimentnim slojevima tvoreći goleme naslage. Pripada skupini kaustobiolita, stijena organskog podrijetla koje mogu gorjeti. Tijekom dugog vremenskog razdoblja, pod povišenim tlakovima i temperaturama, iz biljne tvari migriraju drugi kemijski elementi te dolazi do koncentriranja ugljika, koji je glavni nositelj toplinske vrijednosti ugljena. Pretežito je sastavljen od ugljika (C), vodika (H) i kisika (O), ali sadrži gotovo sve elemente periodnog sustava. Na slici 1 je prikaz elemenata u sastavu ugljena (ugljik-crno; vodik-crveno, sumpor-žuto, željezo-zeleno) [1,2].



Slika 1. Prikaz elemenata u sastavu ugljena [2]

Njegovo korištenje seže u daleku prošlost, a i danas je najčešće korištena energetska sirovina. Prema World Coal Association (WCA), ugljen daje oko 29% ukupne primarne energije u svijetu omogućavajući proizvodnju gotovo 41% svjetske električne energije [3]. Za oko 70% proizvodnje čelika u svijetu potreban je ugljen kao ključni sastojak. Ovakvu poziciju ugljenu omogućava njegova količina, cijena i široka distribucija širom svijeta.

Zalihe ugljena se procjenjuju na oko 869 milijardi tona, koliko imaju danas funkcionalni rudnici [4]. Procjenjuje se kako SAD imaju i najveće svjetske zalihe ugljena koje se procjenjuju na oko 237 milijardi tona. Sa oko 157 milijardi tona, Rusija je druga u svijetu po zalihama, a više od pola su površinskog kopa. Kina ima treće zalihe ugljena u svijetu sa oko 114,5 milijardi tona, ali je najveći proizvođač ugljena u posljednje tri decenije. U Europi najveće zalihe ugljena su u Njemačkoj, Poljskoj, Slovačkoj i Velikoj Britaniji. U Hrvatskoj je poznato nekoliko lokacija, u Posavini i u Zagorju, na kojima se svojedobno pridobivao smeđi ugljen i lignit. Također su poznati istarski ugljenokopi kamenog ugljena.



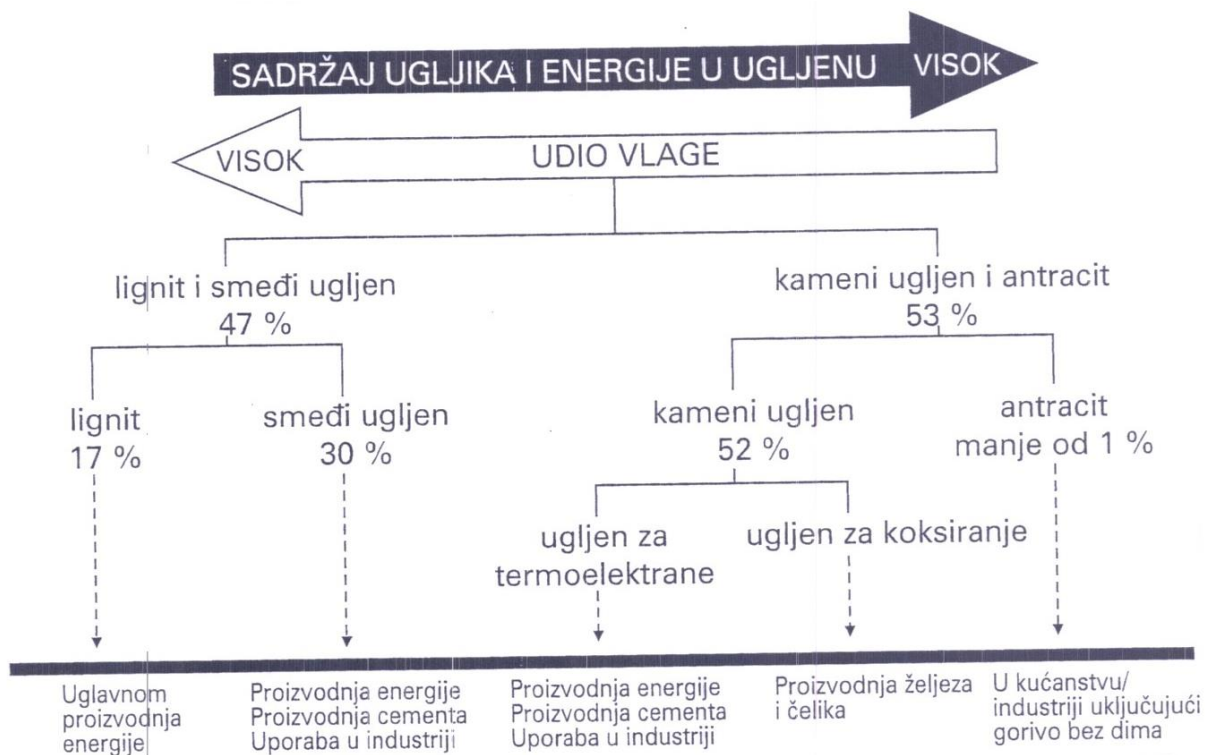
Slika 2. Svjetska proizvodnja ugljena do 2040. godine [5]

Početkom 20. stoljeća, procjene zaliha ugljena govorele su da ga ima za još 30 do 50 godina. Međutim, prema današnjim podacima o aktualnoj potrošnji, poznatim rezervama i uz uporabu suvremenih tehnologija vađenja ima ga za još 300 godina [1].

Iz slike 2 je razvidan trend proizvodnje ugljena u svijetu do 2040. godine. Kina ostaje vodeća zemlja u svijetu po proizvodnji ugljena.

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 [6].





Slika 3. Vrste ugljena, njihova zastupljenost i primjena [6]

U radu je dan pregled relevantne literature koja se odnosi na anorganske sastojke prisutne u ugljenu budući da su vrste i sadržaj anorganskih sastojaka pokazatelj kvalitete i uporabne vrijednosti ugljena, o njima ovisi pretvorba ugljena u druge oblike tvari i energije te utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi.

Unatoč mnogobrojnim kritikama zbog štetnog utjecaja na okoliš, ugljen je i dalje jedan od glavnih resursa na kojima se temelje gospodarstva u svijetu.

## 2. Postanak ugljena

Ugljen se dugo stvarao kroz geološku prošlost Zemlje. Biokemijski procesi u kopnenim slatkovodnim i močvarnim sredinama mogli su završiti potpunom razgradnjom organskih tvari biljne materije u plinove, vodu i manju količinu mineralnih tvari. U specifičnim uvjetima bez kisika, novonastala biljna materija postala je osnova za formiranje kaustobiolita, prvenstveno ugljena.

Prva faza u tom procesu je humifikacija koja predstavlja akumulaciju biljnog materijala i transformaciju u treset. Slijedi razlaganje treseta pod utjecajem aerobnih i anaerobnih bakterija, a rezultat je nakupljanje humusnih kiselina. Slijedeća faza je karbonifikacija [7, 8]. Pod tim pojmom se podrazumijeva ukupan preobražaj biljne materije, biokemijski (diageneza) i geokemijski (metamorfizam) sve do čistog ugljika. Ti procesi obuhvaćaju, pored nastanka treseta, stadije nastanka ugljena niskog ranga (lignita, smeđeg ugljena), ugljena srednjeg ranga (kamenog ugljena) i ugljena visokog ranga (antracita) te čistog grafita. Na slikama 4, 5 i 6 je prikazan izgled lignita, antracita i kamenog ugljena. Rezultati promjena se ogledaju u promjenama kemijskog sastava nagomilane organske materije pri čemu se smanjuju sadržaj kisika (O), vodika (H) i dušika (N), a povećava sadržaj

ugljika (C) [7]. Geološka starost smeđeg ugljena procjenjuje se približno na 10 do 50 milijuna godina, a kamenog na 250 do 300 milijuna godina.



**Slika 4. Lignit [9]**



**Slika 5. Antracit [10]**



**Slika 6. Kameni ugljen [11]**

Ugljen se uglavnom sastoji od organskih tvari poznatih kao macerali i anorganskih minerala u različitim omjerima. Maceral je za ugljen isto što i mineral za stijenu. Riječ maceral se koristi za opis mikroskopski raspoznatljivih organskih dijelova ugljena.

Ovisno o izvornom materijalu i uvjetima njegove transformacije u tresetnoj fazi stvaranja ugljena, glavne maceralne skupine su: vitrinit, egzinit i inertinit. Macerali vitrinitne skupine su nastali humifikacijom šumskih biljaka, kemijski se sastoji od prirodnih polimera,

celuloze i lignina. Vitrit sadrži više kisika od ostalih macerala i djeluje poput cementa koji okružuje ostale macerale i mineralne tvari [12]. Macerale egzozimske grupe čine spore, alge, smole, voskovi, masti i ulja, sadrže više vodika (H) od vitritita. Inertit je ostatak drvenastih i najotpornijih dijelova organske tvari u procesu nastanka ugljena.

### 3. Pojavni oblici, vrste i sadržaj elemenata u ugljenu

Način pojavljivanja, vrste elementa i njihov udio u ugljenu su važni parametri o kojima ovisi pretvorba ugljena u druge oblike tvari i energije. Ponašanje elementa, pak, utječe na tehnološke parametre uporabe ugljena, okoliš, zdravlje ljudi i postupke recikliranja.

Praktično svi elementi periodnog sustava se nalaze u ugljenu. Prema količini, ti elementi se mogu podijeliti u tri grupe: glavni elementi (C, H, O, N, S) čiji udio je iznad 1000 mg/kg, sporedni elementi koji uključuju mineralne tvari (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti i dr.) i halogene (F, Cl, Br, I) prisutne u rasponu od 100 do 1000 mg/kg te elementi u tragovima masenog udjela manjeg od 100 mg/kg [13].

Ugljeni obično sadrže 10-30% anorganskog materijala koji se sastoji od minerala glina, kvarcnog mulja i pijeska, čime doprinosi opterećenju emisija metala nakon izgaranja [3, 13, 14].

#### 3.1. Metalni sastojci

Metalne se primjese nalaze u ugljenu u obliku minerala, organometalnih kompleksa (helata) i raznih adsorbiranih specija na površini ugljena. S obzirom na način pojavljivanja, metali su u ugljenu prisutni kao sitnozrnati minerali donešeni vjetrom i vodom te istaloženi za vrijeme prvog stadija karbonifikacije ugljena (tzv. singenetski). Osim ovih, postoje metali koji su prisutni u obliku krupnozrnatih minerala koji ispunjavaju pukotine i naprsline u ugljenu, a nastali su taloženjem tijekom drugog stadija karbonifikacije (tzv. epigenetski) [15].

Više od stotinu različitih minerala i praktično svaki kemijski element je pronađen u ugljenu. Procjenjuje se kako je 25% mineralne tvari u ugljenu razvrstano u pet kategorija [16]:

1. minerali gline (alumosilikati) koji se uglavnom sastoje od: kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), ilita ( $\text{K}_{1-1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{0.57}\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ), montmorilonita ( $\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) i miješanih ilita i montmorilonita;

2. karbonatni minerali, uglavnom kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) i drugi različito miješani karbonati kalcija (Ca), željeza (Fe), magnezija (Mg) i mangan (Mn);

3. sulfidi i disulfidi, uglavnom pirit,  $\text{FeS}_2$  (kubični) i markazit  $\text{FeS}_2$  (rompski);

4. kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), slobodni i u silikatima;

5. sulfati, većinom prisutni kao željezo hidratizirani sulfati i miješani Na, K, Fe sulfati.

Gline, kvarc, pirit i različiti karbonati su dominantni minerali u većini ugljena. Minerali kao sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), pirotit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), troilit ( $\text{FeS}$ ), halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), galenit ( $\text{PbS}$ ), apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$ ), barit ( $\text{BaSO}_4$ ), monacit ( $\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$ , rutil ( $\text{TiO}_2$ ), cirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), ankerit ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ), olovo(II)-selenid ( $\text{PbSe}$ ) su manje prisutni u ugljenu.

Tablica 1. Minerali u ugljenu [16]

Grupe minerala	Prvi stadij karbonifikacije		Drugi stadij karbonifikacije	
	Singetska formacija (intimno srašteni)		Epigenetska formacija	
	Transportirano vodom ili vjetrom	Novoformirano	Naslage na pukotinama i šupljinama (grubo srašteni)	Transformacija singenetskih minerala (intimno povezani)
Minerali gline	kaolinit, ilit, minerali gline mješovite sktrukture, montmorilonit			ilit, klorit
Karbonati		siderit-ankerit  dolomit kalcit, ankerit siderit, kalcit	ankerit kalcit ankerit u fuzitu	
Sulfidi		piritne konkrecije melnikovit-pirit pirit u šupljinama (markazit) konkrecije FeS <sub>2</sub> CuFeS <sub>2</sub> – ZnS pirit u fuzitu	pirit markazit cinkov sulfid (sfalerit) olovni sulfid (galenit) bakarni sulfid	pirit nastao transformacijom singenetskih konkrecija FeCO <sub>3</sub>
Oksidi		hematit	getit, lepidokrokit (igličasta željezna ruda)	
Kvarc	zrna kvarca	kalcedoni i kvarc nastao atmosferskim utjecajem iz feldspata i liskunu	kvarc	
Fosfati	apatit	fosforit apatit		
Teški minerali i sporedni minerali	cirkon, rutil, turmalin ortoklas, biotit		kloridi, sulfati i nitrati	

U tablici 1 dan je pregled minerala u ugljenu. Mineralizacija ugljena je postepeni proces koji započinje nastankom sulfida, zatim silikata i na kraju karbonata.

Rezultati istraživanja Finkelmana i suradnika [17], koji se odnose na načine pojavljivanja elemenata u kamenom ugljenu (uključujući metale), prikazani su u tablici 2. Pionirom u tim istraživanjima smatra se Gluskoter, koji je sredinom sedamdesetih godina prošlog stoljeća zajedno sa suradnicima, sistematizirao rezultate istraživanja američkih ugljena [18].

Tablica 2. Način pojavljivanja elemenata u kamenom ugljenu [17]

<b>Elementi</b>	<b>Načini pojavljivanja</b>
Aluminij	90% silikat, 10% organska veza
Antimon	55% sulfid, 25% silikat, 10% monosulfid, 10% organska veza i / ili druga faza
Arsen	70% pirita, 15% gline, 15% monosulfida, organska veza i / ili druge faze
Barij u SAD-u	40% silikat, 15% karbonat, 45% barit, fosfat, organska veza
Barij izvan SAD-a	60% silikat, 15% karbonat, 25% barit, fosfat, organska veza
Berilij	60% silikat, 40% organski, oksihidroksid, ili glina
Brom	70% organski, 10% silikat, 20% organska veza
Kalcij	70% karbonat, 20% organski, 5% silikat, 5% fosfat itd.
Kadmij	65% monosulfida (uglavnom sfalerit), 25% pirit, 10% silikat
Cezij	100% silikat
Krom	75% silikat, 10% sulfid, 10% organska veza, 5% oksid
Kobalt	35% monosulfida, 20% silikat, 20% sulfida, 20% organska veza
Bakar	45% pirita, 30% halkopirita, 20% gline, 5% organska veza
Hafnij	70% cirkon, 25% glina, 5% druga faza
Željezo	50% sulfida (pirit), 25% karbonata, 20% silikata, 5% ostalo Napomena: australski ugljeni imaju više karbonatnog željeza i manje sulfidnog željeza.
Olovo	55% monosulfida (galena), 35% pirit, 5% silikat, 5% druga faza
Litij	90% silikat, 10% netopljive faze, organska veza
Magnezij	30% silikat, 25% kalcit, 25% ankerit /

	dolomit, 20% organska veza
Mangan (Sjeverna Amerika)	50% kalcita, 25% gline, 15% siderita, 10% organska veza
Mangan (izvan Sjeverne Amerike)	85% kalcit, 10% silikat, 5% organska veza
Živa	90% sulfida (primarno pirit), 10% svih ostalih oblika
Molibden	55% sulfid, 30% silikat, 15% karbonat, sulfat, organska veza
Nikal	30% gline, 25% pirita, 30% linaitne skupine i monosulfida, 15% organska veza, sulfati, karbonati
Fosfor	95% fosfata, 5% organska veza
Kalij	95% silikat
Elementi rijetkih zemalja	70% fosfata, 20% gline, 10% karbonata, organska veza
Teški elementi rijetkih zemalja	50% fosfata, 20% gline, 30% organska veza, karbonati
Rubidij	90% silikat, 10% druga faza
Skandij	90% silikata, 10% organska veza
Selen	70% sulfida i selenida, 30% organska veza, sulfida i selenida
Natrij	80% silikat (prvenstveno glina), 20% organska veza
Stroncij	50% fosfata, karbonata, 25% silikata, 25% organska veza
Tantal	75% oksida, 25% silikata
Titan	65% gline, 35% Ti-oksida
Volfram	50% sulfida, 35% silikat, 15% organska veza itd.
Uran	40% silikat, 30% netopivih minerala kao što su cirkon, 15% fosfata, 5% karbonata, 5% organska veza
Vanadij	65% silikata, vjerojatno glina, 35% organska veza, itd.
Cink	45% sfalerit, 30% pirit, 25% silikata
Cirkonij	70% cirkon, 25% glina, 5% druga faza

Udio metala i način njihovog vezanja često se jako razlikuje što zavisi o lokaciji pa čak i ležištu ugljena. Također se mijenja koncentracija metala na raznim dubinama unutar pojedinog ležišta što može ukazivati i na tektonske deformacije i okolinu pojedinog ležišta (more, nizine, rijeke, planine). Tako su rezultati ispitivanja metala u kanadskim ugljenim i njihove raspodjele unutar ležišta pokazali da se udio natrija (Na) jako smanjuje odozgo prema dolje unutar određenog ležišta dok sadržaj mangana (Mn) ostaje nepromijenjen. Povećani sadržaj natrija (Na) i bora (B) povezuje se s blizinom mora u okolini ležišta [16, 17].

Literaturni podaci ukazuju da metali prisutni u ugljenu utječu na njegovo ponašanje tijekom procesa pirolize i rasplinjavanja. Alkalijski metali nepovoljno utječu na proces

omekšavanja i bubrenja zrna koksirajućih ugljena za vrijeme primarne karbonizacije, dok su kalcij (Ca), magnezij (Mg), željezo (Fe), silicij (Si) i aluminij (Al) sasvim inertni. Mineralne tvari u ugljenu kataliziraju proces njegove hidrogenacije.

### 3.2. Elementi u tragovima

U ugljenu se također nalaze i mnogi elementi u tragovima. To su najčešće halkofilni elementi, metali koji imaju afinitet za stvaranje sulfida (As, Cd, Pb, Hg, Se) i litofilni elementi, koncentrirani u silikatima (K, Na, Ti, Zr, Y i dr.) [16].

Elementi u tragovima se koncentriraju prije, tijekom i nakon stvaranja ugljena. Različiti čimbenici utječu na sadržaj elementa u tragovima ugljena, uključujući koncentraciju elemenata u tragovima tijekom nakupljanja biljne tvari, njene degradacije, taloženja i faze diagenoze te naknadne mineralizacije [20].

Mogu biti povezani s određenim organskim grupama kao što su karboksilna (-COOH), fenolna i hidrosilna (-OH), merkapti (-SH) i imino (=NH) [19].

Također su asocirani s određenim kristalnim oblikom minerala koji se pojavljuje u različitim alotropskim modifikacijama. Na primjer, ustanovljeno je da pirit najčešće prate arsen (As), olovo (Pb), nikal (Ni), bakar (Cu) i mangan (Mn), a markazit arsen (As), bakar (Cu), nikal (Ni) i olovo (Pb). White i suradnici [21] tumače porijeklo elemenata u tragovima u sulfidima njihovim taloženjem pri čemu je ugljen medij na koji se talože sulfidi iz fluida bogatih metalima iz najbližih škriljaca i pješčenjaka. Palmer i Filby [22] su također istraživali povezanost pojedinih elemenata s odgovarajućim mineralima glina. Rezultati istraživanja su pokazali da su kalij (K), rubidij (Rb), cezij (Cs), skandij (Sc), barij (Ba), vanadij (V) i krom (Cr) najčešće vezani s dijelovima ilita dok je aluminij (Al) najčešće povezan s ilitom, kaolinitom i mekim glinama. Elementi rijetkih zemalja (La, Hf, Th, Ta, Ti, Ce, Sm, Es, Dy i Tb) vezani su na minerale, rutil i fosfate rijetkih zemalja (npr. monacit i cirkon). Neki metali, poput kobalta (Co) i mangana (Mn), su vezani i na pirit i na minerale glina [13].

U literaturi se nalaze brojni podaci o vrsti i količini metala i elemenata u tragovima koje sadrže ugljeni. Nasuprot tomu, vrlo malo je podataka o kemijskim oblicima u kojima su prisutni elementi, a što je važno radi boljeg razumijevanja njihovog ponašanja tijekom konverzije ugljena i njegovog korištenja. Metali, kao što su željezo (Fe), kalcij (Ca), cink (Zn), magnezij (Mg) i dr. pojavljuju se kao anorganski spojevi (oksidi, sulfidi, karbonati i silikati) dok su germanij (Ge), berilij (Be) i bor (B) najčešće organski vezani. Osim što se nalaze kao anorganski spojevi, vanadij (V) i nikal (Ni) su prisutni u ugljenu u obliku organskih kompleksa porfirina što upućuje na to da su vjerojatno vezani uz fenolne, karboksilne, amidne i sulfhidriksi funkcionalne skupine u organskim dijelovima ugljena [23].

U tablici 3. su navedeni elementi u tragovima koji dolaze u anorganskim spojevima (mineralima) u ugljenu.

Tablica 3. Elementi u tragovima u ugljenu [19]

Vrsta spoja	Mineralna skupina	Tip minerala	Elementi
Anorganski	Glineni minerali i feldspari	Kaolinit	Al, Ba, Bi, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y i rijetki zemljani elementi
		Montmorilonit	
	Željezni sulfidi	Pirit	As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti, W i Zn
		Sfalerit	
	Karbonati	Kalcit, Dolomit, Ankerit	Ca, Co i Mn
	Sulfati	-	Ba, Ca, Fe i S
Teški metali	Turmalin	B	
Organski	N, S, Be, B, Ge, V, Zr (B pokazuje djelomičnu povezanost s turmalinom u teškom dijelu, i V s glinenim mineralima).		

Elementi rijetkih zemalja se uglavnom nalaze u ugljenu kao elementi u tragovima. Uobičajeni način njihovog dobivanja je iz prirodnih izvora odnosno njihovih ruda. Radi se o složenim i skupim postupcima koje istovremeno prati veća količina opasnog otpada. U novije vrijeme pepeo, kao produkt izgaranja ugljena, se koristi kao sekundarna sirovina za dobivanje nekih elemenata rijetkih zemalja. Ugljeni s visokim sadržajem organskog sumpora (> 4%) obično sadrže veće koncentracije elemenata rijetkih zemalja i itrija (Y) [24]. Fiket i suradnici su proveli istraživanja koja se odnose na dobivanje itrija (Y) iz visokosumpornog ugljena iz našeg nalazišta u Raši (Istra) [25].

### 3.3. Sumpor u ugljenu

Iako sadržaj sumpora (S) u ugljenima značajno varira, uglavnom se kreće od 0,5 do 5%. Prema Chou [26] varijacije u sadržaju i obliku sumpora u ugljenu ovise o geološkim uvjetima postanka ugljena. Slijedom toga, sumpor u ugljenima biljnog podrijetla je glavni izvor sumpora u niskosumpornim ugljenima, dok je u ugljenima od srednje do visokogsadržaja sumpora ugljen podrijetlom iz morske vode pri čemu je većina sumpornih spojeva nastala redukcijom sulfat iona u sulfid ione. Do toga je došlo nakon djelovanja mikrobioloških procesa, a za vrijeme diagenese u kojem je treset pretvoren u humusni materijal.

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) sa 12-14% sumpora [27].

Sumpor se u ugljenu nalazi u dva osnovna oblika, kao anorganski i organski, a može se pojaviti i u elementarnom obliku. Anorganski je sumpor najčešće prisutan u ionskim



spojevima tipa disulfida, sulfida i sulfata dok je organski, dvovalentni sumpor vezan na ugljikovodičnu osnovu ugljena.

Anorganski sumpor je najčešće u obliku disulfida  $\text{FeS}_2$  (kubični pirit i/ili rompski markazit). Pirit, koji je glavni mineral sumpora u ugljenu se javlja u obliku slobodnih kristala, dok je markazit ugrađen u organsku tvar. Ostali najzastupljeniji anorganski oblici sumpora su minerali:

-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.

Ukoliko se sumpor nalazi kao elementarni, ne predstavlja izvorni sastojak u ugljenu već je nastao kao posljedica oksidacije pirita. Općenito, elementarni sumpor je prisutan u relativno malim količinama čak i u oksidiranim ugljenima.

Organski sumpor je u obliku alifatskih, aromatskih i heterocikličkih spojeva. Najvažnije organske grupe spojeva prisutne u ugljenu su tiofeni, aromatski sulfidi, ciklički i alifatski sulfidi i tioli (aromatski i alifatski merkaptani). Najmanje su stabilni alifatski spojevi koji pod utjecajem topline prelaze u stabilnije heterocikličke spojeve [23]. Aromatski spojevi koji sadrže sumpor (benzotiofen, dibenzotiofen i benzonafte) pronađeni su u bitumenskom ugljenu i antracitima, ali ne u lignitu. S tim u vezi, obilje raznih vrsta organskih sumpornih spojeva u ugljenu može biti povezano s rangom ugljena [23, 26].

Za razliku od anorganskog sumpora, kao što je pirit koji se može izolirati fizikalnim postupcima, organski sumpor je dio strukture ugljena i stoga se ne može ukloniti fizikalnim metodama. Organski sumpor u ugljenu se tradicionalno računa kao razlika između ukupnog sumpora i sadržaja piritnog i sulfatnog sumpora.

#### 4. Određivanje anorganskih elemenata u ugljenu

Poznavanje sadržaja i vrste kemijskih spojeva elemenata je od iznimne važnosti kod uporabe ugljena jer upravo oni utječu na iskorištenje i procjenu kvalitete ugljena, ali također mogu prouzročiti razne probleme kao što su taloženje na stjenkama ložišta, korozija postrojenja, oksidacija ugljena, ogrijevna vrijednost ugljena, onečišćenje okoliša i dr. [28].

Anorganski sastojci se koncentriraju u produktima izgaranja kao što su pepeo kao čvrsti ostatak, lebdeći pepeo, troska i plinoviti produkti (dimni plinovi).

Za kemijsku karakterizaciju ugljena određivanjem elemenata prisutnih u ugljenu primjenjuju se različite metode. Ne postoji jedna metoda za određivanje svih prisutnih elemenata u ugljenu. Nekoliko elemenata (npr. Cl, F, P) se određuje rutinski kemijskim metodama dok se većina određuje instrumentalnim metodama. Pri odabiru odgovarajuće metode uzima se u obzir njena točnost, ekonomičnost i brzina provedbe analize.

Najčešće korištene metode za određivanje sadržaja anorganskih sastojaka u ugljenu su [29]:

1. NAA (eng. Neutron Activation Analysis) – analiza aktivizacijom neutrona;
2. AAS (eng. Atomic absorption spectroscopy) ili atomska apsorpcijska spektroskopija.

Atomske spektroskopije baziraju se na tri procesa: atomskoj apsorpciji, atomskoj emisiji i atomskoj fluorescenciji;

3. ICP (eng. Inductively Coupled Plasma) induktivno spregnuta plazma i to često kao:
  - ICP-AES (eng. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) – induktivno spregnuta atomska emisijska spektroskopija
  - ICP-MS (eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) – induktivno spregnuta masena spektrometrija posebno za elemente u tragovima;
4. XRF (eng. X-ray Fluorescence) - rendgenska fluorescencija

Za određivanje kemijskih oblika anorganskih sastojaka u ugljenu najčešće se upotrebljavaju metode:

1. XRD (eng. X-ray diffraction analysis) – difrakcija rendgenskih zraka;
2. OM (eng. Optical microscopy) – optička mikroskopija;
3. SEM (eng. Scanning Electron Microscopy) – pretražna elektronska mikroskopija

Primjena metoda koje se temelje na mikroskopiji, osim kemičarima koji proučavaju ugljene, koristi i geolozima i geokemičarima.

## 5. Anorganski sastojci ugljena u okolišu

Nizom prirodnih i / ili antropogenih aktivnosti u okoliš dospijevaju opasne tvari koje mogu prouzročiti štetne učinke na zdravlje ljudi i okoliš.

Aktivnosti vezane za ugljen kao što su pridobivanje, priprema, transport, skladištenje i korištenje ugljena povezane su sa različitim onečišćujućim tvarima [28]. Ugljen, zbog svog sastava i načina korištenja, proizvodi tri različite vrste onečišćujućih tvari, plinovite, tekuće i čvrste, koje općenito zahtijevaju sasvim različite preventivne ili meliorativne mjere. Ti onečišćivači štetno djeluju na procese u atmosferi, vodi i tlu, kao i na sve organizme, što dovodi do degradacije ekosustava. S obzirom na primarno mjesto onečišćenja, razlikuju se onečišćenje zraka, onečišćenje voda i onečišćenje tala [30].

### 5.1. Onečišćenje zraka

Izgaranjem ugljena u okoliš dospijevaju različiti potencijalno toksični anorganski i organski spojevi u smjesi stakleničkih plinova kao i razni elementi u tragovima te pepeo.

Primarni onečišćivači zraka su ugljikov (II) oksid (CO), ugljikov (IV) oksid (CO<sub>2</sub>), dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>), sumporov (IV) oksid (SO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>) i drugi isparljivi ugljikovodici te čvrste čestice ili kapljice u zraku (dim, prašina, čađa i dr.). Osnovne posljedice onečišćenja zraka su pojava učinka staklenika (globalno zagrijavanje), stvaranje ozonskih rupa, kisele kiše i promjena klime.

Protokol iz Kyota i Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime doneseni u prosincu 1997. godine sadrže pravno obvezujuće emisijske ciljeve za zemlje u razdoblju 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].

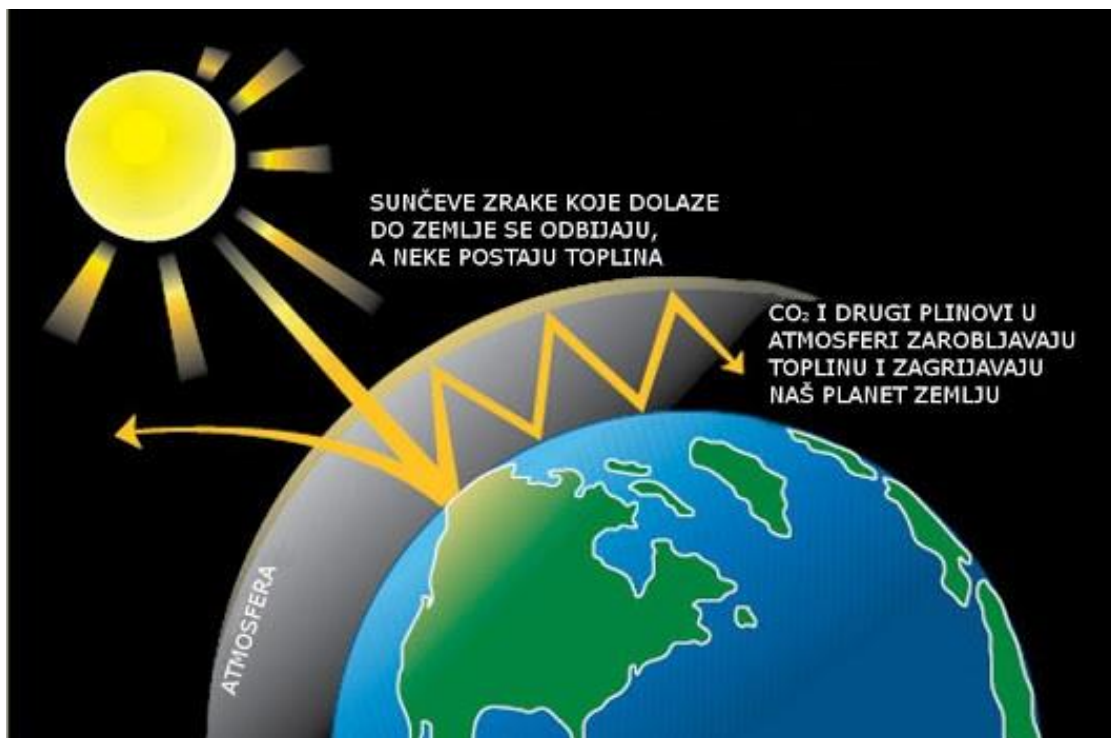
Među 190 onečišćujućih tvari prisutnih u zraku ubrajaju se arsen (As), antimon (Sb), berilij (Be), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), klor (Cl), fluor (F), živa (Hg), mangan (Mn),

nikal (Ni), olovo (Pb), selen (Se), kojima uvelike doprinosi korištenje ugljena, zajedno sa radinuklidima i radonom (Rn) [28].

Onečišćenje zraka ima akutni i kronični učinak na zdravlje ljudi, koji utječu na niz različitih sustava i organa. To se kreće od manjih iritacija gornjeg dišnog sustava do kroničnih bolesti dišnog sustava i srca, raka pluća, akutnih respiratornih infekcija kod djece i kroničnog bronhitisa kod odraslih, otežavajući već postojeću bolest srca i pluća ili astmatičnih napadaja. Osim toga, kratkoročne i dugoročne izloženosti također su povezane s preuranjenom smrtnošću i smanjenjem očekivanog životnog vijeka [33, 34].

### 5.1.1. Učinak staklenika

Posljedica povećane emisije ugljikovog (IV) oksida ( $\text{CO}_2$ ) i metana ( $\text{CH}_4$ ) i drugih stakleničkih plinova u atmosferu, naročito iz industrijskih postrojenja je globalno zagrijavanje. To je naziv za povećanje prosječne temperature Zemljine atmosfere i oceana. Od ukupne količine Sunčeve svjetlosti koja dopiye do Zemlje, 30% reflektira se natrag u svemir. Ostalih 70% apsorbiraju tlo, zrak i oceani te tako dolazi do zagrijavanja Zemljine površine i atmosfere. Kako se Zemljina površina i zrak zagrijavaju, tako emitiraju toplinsko zračenje koje najvećim dijelom završava u svemiru, što omogućava hlađenje Zemlje. Dio tog toplinskog zračenja Zemlje zaustavljaju vodena para, ugljikov (IV) oksid ( $\text{CO}_2$ ) i drugi plinovi u atmosferi i vraćaju ga na Zemlju. Taj proces omogućava povoljne životne uvjete, jer bi bez njega prosječna temperatura na površini Zemlje bila znatno niža (oko  $-18^\circ\text{C}$ ) nego što jest ( $+15^\circ\text{C}$ ). Dakle, ugljikov (IV) oksid ( $\text{CO}_2$ ) ima važan pozitivan utjecaj na temperaturu i život na Zemlji [1]. Ako se koncentracija stakleničkih plinova znatno poveća, većina Zemljina toplinskog zračenja neće se emitirati u svemir. Staklenički plinovi imaju sposobnost zarobljavanja topline u Zemljinoj atmosferi te dolazi do pojave sada već neželjenog zagrijavanja, tzv. "efekta staklenika", slika 7 [32].



Slika 7. Efekt staklenika [32]

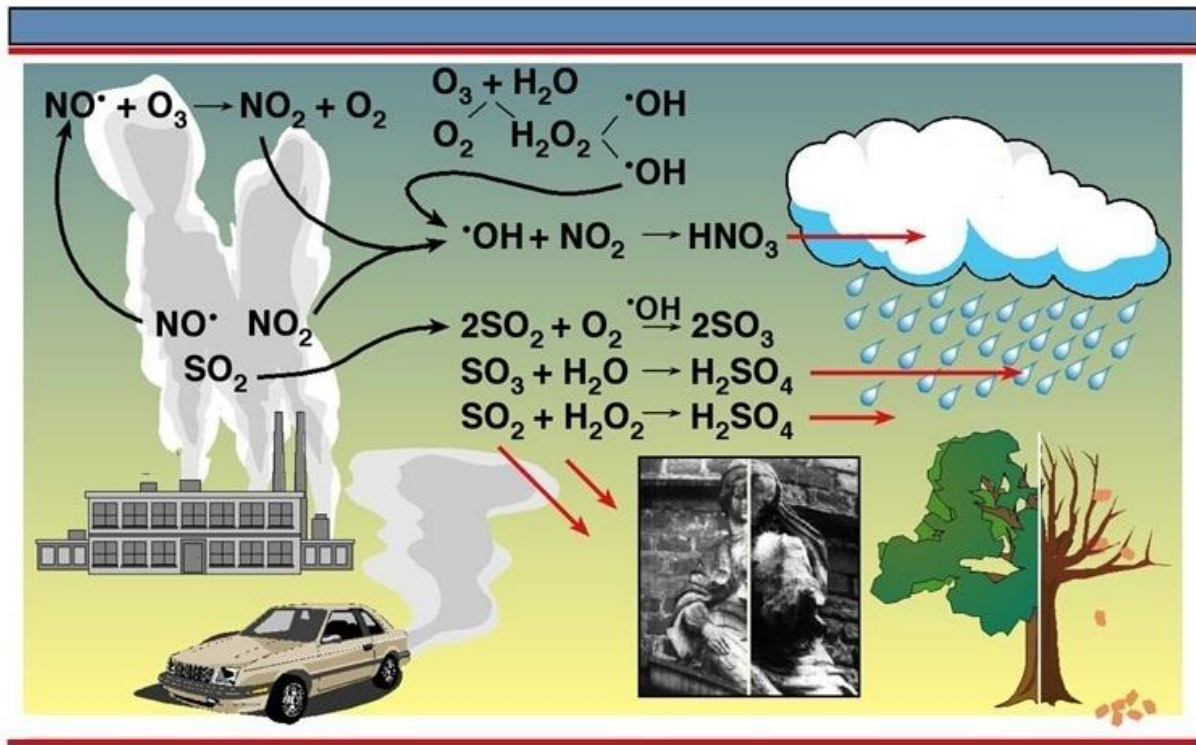
Globalno zagrijavanje je ekološki problem koji utječe na život na Zemlji. Staklenički plinovi ostaju u atmosferi dugo, vjerojatno desetljećima. Posljedice globalnog zagrijavanja osjećaju se svakodnevno, a osim porasta temperature, dolazi do promjena u biološkim procesima, topljenja ledenih santi, podizanja razine mora, promjene staništa biljaka i životinja uslijed adaptacije na nove klimatske uvjete i drugo. Promatrajući posljedice klimatskih promjena, opstanak je biljnih i životinjskih vrsta, a samim time i čovjeka, ugrožen. Stoga je neophodno da čovječanstvo svojim odgovornim ponašanjem prema okolišu, štednjom energije i vode, pridonese usporavanju neželjenih klimatskih promjena i zaštiti okoliša.

### 5.1.2. Kisele kiše

Kisela kiša opisuje bilo koji oblik padalina s visokim razinama nitratne ( $\text{HNO}_3$ ) i sulfatne ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kiseline.

Vegetacija i eruptirajući vulkani oslobađaju neke kemikalije koje mogu uzrokovati kisele kiše, ali većina kiselih kiša pada zbog ljudskih aktivnosti. Najveći krivac je izgaranje fosilnih goriva od ugljena u elektranama, tvornica i automobila. Kada ljudi spaljuju fosilna goriva, u atmosferu se oslobađaju dušični oksidi ( $\text{NO}_x$ ). Ovi plinovi reagiraju s vodom, kisikom i drugim tvarima kako bi nastale blage otopine sulfatne ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i nitratne ( $\text{HNO}_3$ ) kiseline [33].

Kisele kiše se šire vjetrom kroz atmosferu i preko stotinu kilometara. Kada kisela kiša dosegne Zemlju, ona teče preko površine u vodu za otjecanje, ulazi u vodene sustave i potone u tlo, slika 8 [33].



Slika 8. Kisele kiše [33]

### 5.1.3. Lebdeće čestice

Tijekom izgaranja ugljena, mineralne tvari ostaju u pepelu, čiji dio je lebdeći pepeo koji se ispušta u atmosferu kao čestice suspendirane u dimnim plinovima, a dio toga je donji pepeo uklonjen iz peći. Količina, raspodjela veličine čestica i svojstva lebdećeg pepela izravno su povezane s primijenjenom tehnikom izgaranja i sastavom ugljena. Procjenjuje se kako izgaranjem nastaje 70 do 90% lebdećeg pepela, a 10 do 30% ostaje kao donji pepeo.

Ispitivanja temeljena na izgaranju ugljena u elektranama pokazuju selektivno odvajanje elemenata u pećima za izgaranje u sljedećim skupinama [28]:

Elementi I. skupine kao što su aluminij (Al), barij (Ba), kalcij (Ca), cerij (Ce), cezij (Cs), željezo (Fe), kalij (K), magnezij (Mg), mangan (Mn) i torij (Th), ostaju kondenzirani na temperaturi izgaranja ugljena i podijeljeni jednako između lebdećeg pepela i donjeg pepela.

Elementi II. skupine poput kadmija (Cd), bakra (Cu), olova (Pb), antimona (Sb), selena (Se) i cinka (Zn) su isparljivi i zbog toga će se iscrpjeti iz troske i donjeg pepela i kondenzirati na manjim česticama lebdećeg pepela.

Elementi III. skupine, kao što su brom (Br), živa (Hg) i jod (I), vrlo su isparljivi i uglavnom ostaju u plinovitoj fazi.

Emisija lebdećeg pepela u atmosferu može uzrokovati niz ekoloških i zdravstvenih problema ljudi. Emitirane čestice uglavnom su promjera <1 mikrometra jer su čestice veće veličine učinkovito uklonjene kontrolnim uređajima. Takve male čestice mogu inhalirati ljudi zbog čega se stvaraju poteškoće dišnog sustava. Lebdeće čestice mogu smanjiti vidljivost, a disperzija i taloženje ovih čestica također mogu imati štetne učinke na tlo i vodu. Istjecanje čestica može dovesti do neprihvatljivih i čak opasnih razina onečišćenja podzemnih voda i visoke koncentracije elemenata kao što su arsen (As), berilij (Be), kadmij (Cd), krom (Cr), fluor (F), živa (Hg), olovo (Pb), selen (Se) i stroncij (Sr).

Uran koji postoji u ugljenu kao silikatni i oksidni mineral također predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš. Nakon izgaranja ugljena, silikatni ostaje u donjem pepelu i troski dok oksidni isparava i kasnije se kondenzira na česticama prašine [28].

## 5.2. Onečišćenje voda

Onečišćenje voda je svako kvalitativno i kvantitativno odstupanje od normalnog i prirodnog kemijskog, fizičkog i biološkog sustava i kvalitete, koje ima neželjene posljedice na zdravlje živih organizama, ekosustav i gospodarstvo [30].

Izvori onečišćenja voda mogu biti komunalne otpadne vode (rabe se u kućanstvima, za higijenske potrebe), industrijske otpadne vode (onečišćenje različitim metalima, kemikalijama, gumom, plastikom itd.), poljoprivredne otpadne vode (onečišćene mineralnim gorivima, pesticidima i mineralnim uljima) te ostale otpadne vode (energetska postrojenja i rudnici) [30].

U podzemnim vodama i vodotocima završava velika količina otpadnih voda iz poljoprivrede i industrije kojima se u okoliš unose metali, ostaci pesticida, lijekovi, boje, deterdženti itd., od kojih je mali broj razgradljiv dok većinu čine biološki nerazgradljive tvari [35].

Gotovo da ne postoji medij, pa tako niti voda, koje ne sadrži teške metale, kao što je olovo (Pb), živa (Hg) i kadmij (Cd), koji se najčešće akumuliraju i vrlo toksično djeluju na žive organizme [35].

Olovo (Pb) se u okolišu nalazi od najranije povijesti, te je opći metabolički otrov, a toksični reprodukcijski učinci na sisavce, uključujući ljude, najčešće su posljedica visokih razina izloženosti pri akcidentalnim otrovanjima ili zbog profesionalne izloženosti. U današnje doba, izloženost olovu je u okolišu moguća zbog oslobađanja olova iz prirodnih izvora, a još više zbog ljudskih djelatnosti kao što je industrija, loženje naftom i ugljenom, uporaba olovnih boja itd. Unošenje olova u organizam može se dogoditi uzimanjem nečiste vode i hrane, a posljedice su višestruke jer napada mnoge organe te se prenosi krvlju i raspoređuje u krv, bubrege, jetru, kosti i ostala tvrda tkiva [35].

Kadmij (Cd) je metal bez fiziološke uloge kod ljudi, ali s dokazanim brojnim toksičnim učincima unutar organizma. U okoliš dolazi najviše iz antropogenih izvora, prije svega emisijom iz industrijskih izvora uključujući izgaranje ugljena, od obrade otpada te obogaćivanja tla kanalizacijskim muljem i fosfornim gnojivom. Apsorbirani kadmij se u organizmu prenosi krvlju i raspoređuje se akumulirajući u bubrezima, mišićima i jetri [35].

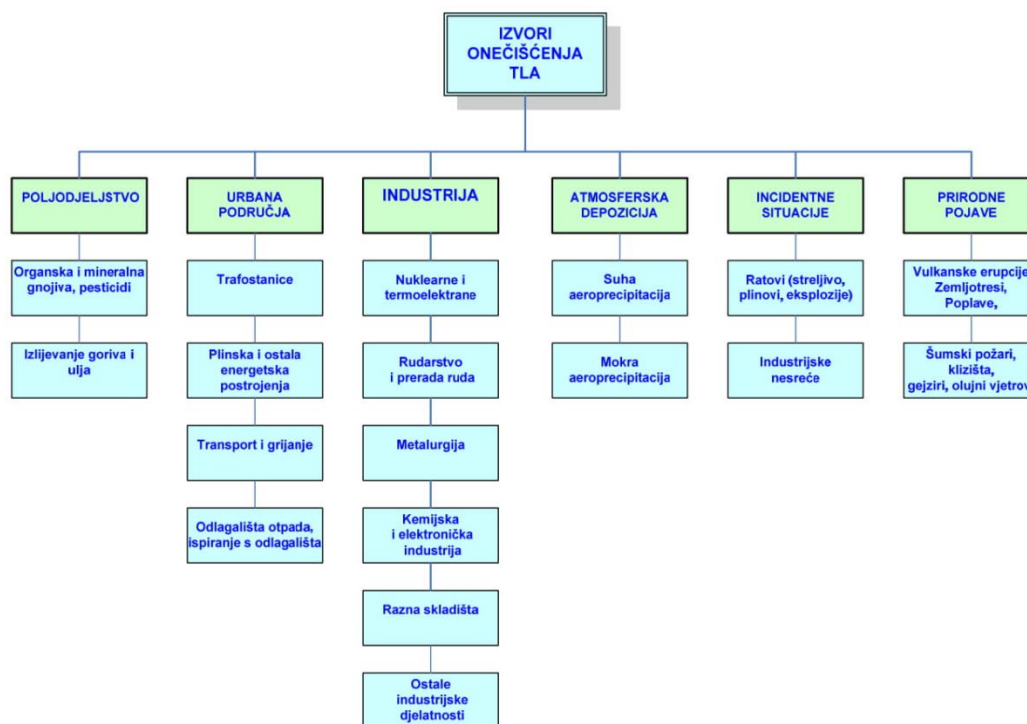
Arsen (As) predstavlja veliki problem, jer je pogubniji za organizam od olova i kadmija. Pojava u vodi je posljedica prirodnih procesa kao što je otapanje stijena koje sadrže u sebi arsen, biološke i vulkanske aktivnosti, a njegovi antropogeni izvori su rudarstvo, fosilna goriva i pesticidi. Dugotrajna konzumacija vode s povišenom koncentracijom arsena uzrokuje kardiovaskularna oboljenja, povišeni krvni tlak i srčani udar dok dugotrajno korištenje veće koncentracije može urokovati rak kože, pluća, bubrega i mjehura [35].

### 5.3. Onečišćenje tla

Tlo je osnova pri proizvodnji hrane i biomase, zadržava, čuva i dijelom pretvara veliku količinu minerala, ugljika, organske tvari, vode, energije i kemijskih tvari iz prirode i drugih izvora, kao prirodni filter čuva čistoću podzemnih voda, stanište je velikog broja raznolikih živih organizama, podloga na kojoj se odvijaju mnoge ljudske aktivnosti, element krajobrazu i kulturne baštine te izvor sirovina [30].

Budući da je tlo dinamičan sustav, onečišćujuće tvari u tlu ne nalaze posljednje odredište te nastavljaju svoje širenje u okoliš. Neke biljke imaju mogućnost akumuliranja iz tla onih metala koji su esencijalni za njihov rast i razvoj kao što su željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), magnezij (Mg), molibden (Mo), nikal (Ni), dok su neke druge biljke sposobne iz tla akumulirati i druge teške metale poput kadmija (Cd), kroma (Cr), olova (Pb), kobalta (Co), srebra (Ag), selena (Se) i žive (Hg) [35].

S obzirom na toksičnost ovih metala za biljku, pretjerana akumulacija u biljkama može biti fitotoksična, uzrokovati poremećaje ishrane, čime se smanjuje fotosinteza, inhibira disanje biljke, priječi sorpcija železa kao esencijalnog elementa itd. Međutim ta sposobnost biljke praktično se koristi za čišćenje tla od teških metala. Naime neke biljke toleriraju povišene koncentracije teških metala [35]. Onečišćenje tla privlači sve veću pozornost s obzirom na činjenicu da njegovo oštećenje, onečišćenje i uništavanje može kao posljedicu imati negativne učinke i na ostale dijelove ekosustava kao npr. hidrološki režim okoliša, raznolikost biljnih i životinjskih vrsta i zdravlje čovjeka. Na slici 9 je dan pregled izvora onečišćujućih tvari koje dospijevaju u tlo [36].



Slika 9. Izvori onečišćujućih tvari koje dospjevaju u tlo [36]

Najčešće tvari koje onečišćuju tlo su: krute čestice različitog kemijskog sastava, kao što su prašina i čađa, amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i njegovi spojevi, sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kloridna kiselina ( $\text{HCl}$ ), fluoridna kiselina ( $\text{HF}$ ), cijanovodik ( $\text{HCN}$ ), vodik sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ), oksidi ugljika, teški metali ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{As}$  i  $\text{V}$ ) i njihovi spojevi [35].

Teški metali su izuzetno rizične tvari ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$  i  $\text{Zn}$ ). Ukupan sadržaj teških metala dobar je indikator mogućih problema u tlu. Jako su rasprostranjeni u okolišu, a cjelokupan iznos emisije u okoliš prije ili kasnije završi u tlu. Porijeklo teških metala u tlu može biti prirodno ili antropogeno. Emisije iz antropogenih izvora poput industrije, poljoprivrede, industrijskog i gradskog otpada, sredstva za zaštitu bilja povećavaju prisutne razine teških metala u okolišu. Zračne i vodene struje prenose ih na velike udaljenosti od izvora, dolazeći u tlo i biljke, a prehrambenim lancem dospijevaju i u životinje te u konačnici i u čovjeka. Povišena koncentracija teških metala može biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja (npr. alergije) [37].

#### 5.4. Mogućnosti smanjenja negativnog utjecaja ugljena na okoliš

Najvažniji problemi važni za zaštitu okoliša s kojima se ugljen suočava, priroda i status tehnoloških odgovora na ove probleme mogu se sažeti u tablici 4, uz napomenu da takvi izazovi nisu vezani samo uz ugljen.

Industrija ugljena nastavlja poboljšavati zaštitu okoliša time što unapređuje njegovu učinkovitu uporabu uz intenzivna istraživanja i primjenu novih tehnologija. Primjenjuju se i razvijaju tehnologije poznate po zajedničkim nazivom čiste tehnologije ugljena (engl. clean coal technologies, CCT) [6].

Tablica 4. Izazovi vezani za zaštitu okoliša [6]

<b>Ekološki izazov</b>	<b>Tehnološki utjecaj</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 zrak i/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</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>



	učinkovitost. Otpad se može minimizirati i uporabom visokoučinkovitih tehnologija izgaranja ugljena- preostali se otpad zatim može preraditi u građevinske materijale.	
<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.	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).	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.
<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.	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.	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.

Emisije čestica, mogu se smanjiti pomoću elektrostatskih filtara, filtara 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 SO<sub>x</sub> upotrebljavaju desulfurizaciju u peći, a za smanjenje emisija NO<sub>x</sub> opremu za niskotemperaturno izgaranje i za denitrifikaciju te dvostupanjske ciklone i elektrostatski filtar za smanjenje ispuštanja prašine. Smanjene su emisije NO<sub>x</sub> za 70%, emisije SO<sub>x</sub> za 54%, a emisije čestica za 50%. Poboljšanjem učinkovitosti od 11% smanjenje su i emisije CO<sub>2</sub>.

## 6. Zaključak

Ugljen, kao najvažniji izvor energije na svijetu i važna komponenta za dobivanje ugljičnih materijala i plinova i dalje će imati široku primjenu u budućnosti zbog relativno obilnih rezervi.

Anorganski sastojci u obliku minerala i organski vezanih anorganskih elemenata nalaze se u ugljenu kao elementi različitih masenih udjela i elementi u tragovima. Anorganski sastojci u ugljenu imaju značajan utjecaj na gotovo sve aspekte konverzije i uporabe ugljena. Poznavanje udjela, raspodjele i afiniteta anorganskih elemenata jedan je od glavnih čimbenika koji utječu na njihovu transformaciju i izdvajanje tijekom procesa konverzije ugljena. Postoje mnoge tehnike i instrumentalne metode dostupne za analizu elemenata u ugljenima i njihovim proizvodima.

U budućnosti, mnoge od industrijskih grana nastavit će trošiti sve veće količine ugljena. Međutim, postoji sukob između zahtjeva za povećanjem uporabe ugljena na jednoj i smanjenja zagađenja okoliša na drugoj strani. Emisije onečišćujućih tvari, kao posljedica korištenja ugljena, mogu uzrokovati ozbiljne okolišne i zdravstvene rizike pa je to važno pitanje s aspekta zaštite okoliša. Razvoj i primjena naprednih tehnologija u preradi i korištenju ugljena čine ugljen izvorom sigurne energije u globalnim razmjerima.

## 7. Literatura

1. Đ. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić, Goriva i maziva, Veleučilište V. Gorica, V. Gorica, 2012.
2. <http://www.izvorienergije.com/ugljen.html> (28.05.2018.)
3. G. Medunić, Ž. Kuharić, A. Krivohlavek, Ž. Fiket, A. Rađenović, K. Gödel, Š. Kampić, G. Kniewald, Geochemistry of Croatian superhigh-organic- sulphur Raša coal, imported low-S coal, and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage, and mushroom specimens, *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, **18** (2018)1/2, 13-21.
4. <http://poslovnisvijet.ba/ko-su-najveci-proizvodaci-uglja/> (28.05.2018.)
5. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/> (07.07.2018.)
6. A. Višković, B. Softić, S. A. Živković, *Ugljen: sigurna energija*, Graphis, Zagreb, 2011.
7. N. Pantić, P. Nikolić, *Ugalj*, Naučna knjiga, Beograd, 1973.
8. <http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/II%20semestar/Lezista%20mineralnih%20sirovin%20i%20osnovi%20petrografije/Predavanja/Predavanja%20ugalj%20RO.pdf> (13.06.2018.)
9. [https://www.google.hr/search?q=lignit&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUK EwjV1N3Y5\\_3bAhUShqYKHVFzDoAQ\\_AUICigB&biw=1680&bih=917#imgdii=9wwDvTlwvMBwAM:&imgcr=d3JPRqEod1XvSM](https://www.google.hr/search?q=lignit&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUK EwjV1N3Y5_3bAhUShqYKHVFzDoAQ_AUICigB&biw=1680&bih=917#imgdii=9wwDvTlwvMBwAM:&imgcr=d3JPRqEod1XvSM) (13.06.2018.)
10. [https://www.google.hr/search?q=antracit&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUK EwiAxdvs6P3bAhXUhqYKHSjXBVkQ\\_AUICigB&biw=1680&bih=868#imgcr=AshxfjZIPBh45M](https://www.google.hr/search?q=antracit&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUK EwiAxdvs6P3bAhXUhqYKHSjXBVkQ_AUICigB&biw=1680&bih=868#imgcr=AshxfjZIPBh45M) (13.06.2018.)
11. [https://www.google.hr/search?q=kameni+ugljen&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjb-J2k6P3bAhWGWSwKHRn6CHoQ\\_AUICigB&biw=1680&bih=868#imgcr=nfNIUw d3V7CpZM](https://www.google.hr/search?q=kameni+ugljen&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjb-J2k6P3bAhWGWSwKHRn6CHoQ_AUICigB&biw=1680&bih=868#imgcr=nfNIUw d3V7CpZM) (13.06.2018.)
12. J. G. Speight, *Coal-Fired Power Generation Handbook*. Scrivener Publishing LLC, Salem, 2013.
13. M. Xu, R. C. Yan, C. Zheng, Y. Qiao, J. Han, C. Sheng, Status of trace element emission in a coal combustion process: a review, *Fuel Processing Technology* **85** (2003) 215–237.
14. S. Dai, X. Yan, C. R. Ward, J. C. Hower, L. Zhao, X. Wang, L. Zhao, D. Ren, R. B. Finkelman, (2016): Valuable elements in Chinese coals: a review, *International Geology Review*, <http://dx.doi.org/10.1080/00206814.2016.1197802>.
15. J. Tomczek, H. Palugniok, Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion, *Fuel* **81** (2002) 1251-1258.
16. Stach's textbook of coal petrology, sec.edition, Gebrüder Barntreger, Berlin-Stuttgart, 1975.
17. R. B. Finkelman, C. A. Palmer, P. Wang, Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal, *International Journal of Coal Geology*, **185** (2018) 138-160.
18. H. J. Gluskoter, R. R. Ruch, W. G. Miller, R. A. Cahill, G. B. Dreher, and J. K. Kuhn, Trace elements in coal: occurrence and distribution, 499 Illinois State geological survey circular, 155.
19. F. Vejehati, Z. Xu, R. Gupta, Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review, *Fuel* **89** (2010) 904–911.
20. L. B. Clarke, L. L. Sloss, Trace elements -emissions from coal combustion and gasification, IEA Coal Research, London 1992.

21. R. N. White, J. V. Smith, D. A. Spear, M. L. Rivers, S. R. Sutton, Analysis of iron sulphides from UK coal by synchrotron radiation X-ray fluorescence, *Fuel* **68** (1989) 1480-1486.
22. C. A. Palmer, R. H. Filby, Distribution of trace elements in coal from the Powhatan No. 6 mine, Ohio, *Fuel* **63** (1984) 318-328.
23. A. Rađenović, Inorganic Constituents in Coal, *Kemija u industriji* **55** (2006) 2, 65–71.
24. S. Dai, I. T. Graham, C.R. Ward, A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal, *International journal of coal geology*, **159** (2016) 82-95.
25. Ž. Fiket, G. Medunić, M. Furdek Turk, G. Kniewald, Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia), *International journal of coal geology*, **194** (2018) 1-10.
26. C. L. Chou, Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins, *International Journal of Coal Geology*, **100** (2012) 1-13.
27. 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) 27-45.
28. O. Kural, *Coal, Resources, Properties, Utilization, Pollution*, Istanbul Technical University, Istanbul, 1994.
29. J. G. Speight, *Handbook of coal analysis*, John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2005.
30. <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-preddiplomskog-studija/UVOD%20U%20EKOLOGIJU-%20INTERNET.pdf/view>(31.08.2018.)
31. G. Piani, A. Višković, B. Saftić, *Protokol iz Kyota, Ostvarenje i budući razvoj, zakonodavstvo, strategije, tehnologije*, Graphis, Zagreb, 2011.
32. [https://www.google.hr/search?biw=1680&bih=913&tbm=isch&sa=1&ei=0hmIW\\_O4HuX2qwH\\_obqoBg&q=efekt+staklenika&oq=efekt+staklenika&gs\\_l=img.3..35i39k1j0i24k118.154808.157607.0.157781.16.16.0.0.0.137.1506.1j12.13.0....0...1c.1.64.img..3.13.1506...0j0i67k1j0i30k1.0.32Ao1VnZ0QE#imgrc=MfycbeAzTE0A7M](https://www.google.hr/search?biw=1680&bih=913&tbm=isch&sa=1&ei=0hmIW_O4HuX2qwH_obqoBg&q=efekt+staklenika&oq=efekt+staklenika&gs_l=img.3..35i39k1j0i24k118.154808.157607.0.157781.16.16.0.0.0.137.1506.1j12.13.0....0...1c.1.64.img..3.13.1506...0j0i67k1j0i30k1.0.32Ao1VnZ0QE#imgrc=MfycbeAzTE0A7M):(30.08.2018.)
33. <http://old.iupac.org/didac/Didac%20Eng/Didac03/Content/L03.htm> (30.08.2018.)
34. M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution* **151** (2008) 362-367.
35. <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/ekotoksikologija/view>(31.08.2018.)
36. I. Kisić, *Sanacija onečišćenog tla*, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012.
37. <https://repositorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv:261/preview>(31.08.2018.)

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Luka Komljenović

Datum i mjesto rođenja: 19. studeni 1994., Sisak

Adresa: Augusta Cesarca 115, 44000 Sisak

Telefon: 098/91-25-744

E-mail: [luka.komljenovic1@gmail.com](mailto:luka.komljenovic1@gmail.com)

### Obrazovanje

2001. – 2009. – Osnovna škola Viktorovac Sisak

2009. – 2013. – Tehnička škola Sisak, tehničar za računalstvo

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

### Vještine

Strani jezik: Engleski jezik

Rad na računalu

Vozačka dozvola: B kategorija

### Ostalo

Aktivni igrač hokeja na ledu, član KHL Sisak