



PRIVREDNA KOMORA SRBIJE
CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY OF SERBIA

RUDARSTVO 2022

ODRŽIVI RAZVOJ U RUDARSTVU I ENERGETICI

ZBORNIK RADOVA



„ RUDARSTVO 2022“

13. simpozijum sa međunarodnim učešćem
- Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

“MINING 2022“

- 13st Symposium with international participation
- Sustainable development in mining and energy

ZBORNİK RADOVA

PROCEEDINGS

**Hotel „ Fontana “, Vrnjačka Banja
23. - 26. maj 2022.**

ZBORNİK RADOVA/ PROCEEDINGS

Organizatori:

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
Privredna komora Srbije

Izdavač / Publisher

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Urednik / Editor

Miroslav Ignjatović

Štampa / Printed by

Akadska izdanja

Tiraž / Copies

180

ISBN: 978-86-80420-25-7.

Beograd, 23 maj 2022

13. Simpozijum „Rudarstvo 2022“ ***Održivi razvoj u rudarstvu i energetici***

NAUČNI ODBOR

prof.dr Ljubiša Andrić, ITNMS, Beograd; dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; dr Dragan Radulović, ITNMS, Beograd; Prof. dr Neđo Đurić, Tehnički institut, Bjeljina; prof.dr Grozdanka Bogdanović, Tehnički fakultet; dr Dragana Jelisavac Erdeljan, MRE R. Srbije; dr Branislav Marković, ITNMS, Beograd; prof. dr Jovica Sokolović, Tehnički fakultet, Bor; prof.dr Predrag Jovančić, RGF, Beograd; dr Slavica Mihajlović, ITNMS, Beograd; dr Dragana Ranđelović, ITNMS, Beograd; dr Vladimir Jovanović, ITNMS, Beograd; Prof. Snežana Ignjatović, RGF, Beograd; dr Nevad Ikanović, JP Elektroprivreda BiH, prof.dr Omer Musić, RGG fakultet, Tuzla; dr Nataša Đorđević, ITNMS, Beograd; dr Zlatko Dragosavljević, rudnik GROT; dr Zajim Hrvat, JP Elektroprivreda BiH; Prof.dr Marina Dojčinović, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd; dr Edin Lapandić, JP Elektroprivreda BiH, dr Miro Maksimović, RiT „Ugljevik“, Ugljevik, dr Rada Krgović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Aleksandra Patarić, ITNMS, Beograd; dr Branko Petrović, JP EPS, Ogranak RB; Kolubara; mr Jadranka Vukašinović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; mr Šefik Sarajlić, RMU Đurđevik; dr Dimšo Milošević, RiT „Ugljevik“, Ugljevik; dr Milisav Tomić, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Halid Čičkušić, ZDR „Kreka“, BiH, dr Milica Vlahović, IHTM, Beograd; dr Sanja Martinović, IHTM, Beograd; mr Žarko Nestorović, JPEPS, Ogranak HE Đerdap

PROGRAMSKI ODBOR

dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; Milan Jakovljević, JP EPS; Danko Prokić, JP EPS; Andrea Radonjić, Rio Tinto; Jovica Radisavljević, Zijin Bor Copper doo Bor; Prof. dr Milanka Negovanović, RGF, Beograd; Branko Đukić, JP PEU, Resavica; Borivoje Stojadinović, IRM Bor; Ivan Filipov, rudnik Kovin; Drago Vasović, rudnik Veliki Majdan; Mr Šahbaz Lapandić, rudnik mrkog uglja Banovići

SADRŽAJ / CONTENTS:

Plenarna predavanja / Plenary Presentations

FITORUDARENJE NIKLA: RAZVOJ, METODE I MOGUĆNOST PRIMENE U SRBIJI Branislav Marković, Dragana Ranđelović, Gvozden Jovanović, Miroslav Sokić	5
NAUČNA STRUČNA VALIDACIJA BENTONITSKOG MINERALNOG RESURSA, NA OSNOVU FIZIČKO-HEMIJSKIH I MINERALOŠKIH ISPITIVANJA UZORKA BENTONITA IZ LEŽIŠTA „BIJELO POLJE“ – OPŠTINA BAR Dragan S. Radulović, Ljubiša Andrić, Branislav Ivošević, Dejan Todorović, Vladimir Jovanović, Sonja Milićević, Jelena Petrović	23
TEHNOLOŠKE KARAKTERISTIKE LIGNITA KOLUBARSKOG UGLJONOSNOG BASENA, SRBIJA Bogoljub Vučković, Dragana Životić, Biljana Radovanović	38
POBOLJŠANJE TEHNOLOGIJE PODVODNE EKSPLOATACIJE UGLJA NA RUDNIKU KOVIN Ivan Filipov	48
PRIMENA SAVREMENIH TEHNOLOGIJA KOD IZRADE VERTIKALNIH JAMSKIH PROSTORIJA-OKANA Duško Đukanović, Nemanja Đokić	59
PROIZVODNJA ČVRSTOG BIOGORIVA OD OTPADNE BIOMASE POSTUPKOM HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE Jelena Petrović, Marija Simić, Marija Ercegović, Marija Koprivica, Marija Kojić, Jelena Milojković, Jelena Dimitrijević	71
STRATEGIJA RUDARSKIH KOMPANIJA ZA VREME PANDEMIJE COVID-19 Slavica Miletić, Dejan Bogdanović, Miroslav Ignjatović, Emina Požega, Zdenka Stanojević Šimšić, Vesna Conić	77
TERMALNA ANALIZA MEHANIČKI AKTIVIRANOG NATRIJUM KARBONATA I NJEGOVE FAZNE PROMENE TOKOM VREMENA RELAKSACIJE Nataša Đorđević, Slavica Mihajlović, Sanja Martinović, Milica Vlahović	85
KARAKTERIZACIJA UZORKA HOLOVIM EFEKTOM I VAN DER PAUOVOM METODOM Emina Požega, Nikola Vuković, Danijela Simonović, Milijana Mitrović, Slavica Miletić, Miloš Janošević, Miomir Mikić	93
RECIKLAŽA OTPADA KOJI SADRŽI MATERIJALE NA BAZI KARBONATNIH MINERALNIH SIROVINA Slavica Mihajlović, Nataša Đorđević, Vladan Kašić, Vladimir Jovanović	107

Saopštenja / Contributions

PROCESNA ANALITIKA

Zorica Gojak 125

DEFINISANJE OPTIMALNE KONTURE POVRŠINSKOG KOPA ZAGRAĐE 5 KOD BORA

Daniel Kržanović, Radmilo Rajković, Miomir Mikić, Milenko Jovanović 118

OSKULTACIJA FLOTACIJSKIH JALoviŠTA

Sandra Milutinović, Ivan Svrkota, Ljubiša Obradović, Miomir Mikić 125

PRIMENA KOMBINOVANIH (HIBRIDNIH) MATERIJALA U GEOMEMBRANAMA

Milenko Jovanović, Daniel Kržanović, Radmilo Rajković, Miomir Mikić
Emina Požega 136

ANALYSIS OF STABILITY OF THE FINAL SLOPE OF THE OPEN PIT MINING SOUTH DISTRICT OF THE COPPER MINE MAJDANPEK IN THE NORTHWESTERN PART - LANDSLIDE ZONE

Radmilo Rajković, Daniel Kržanović, Miomir Mikić, Milenko Jovanović,
Emina Požega 144

REKULTIVACIJA SPOLJAŠNJEG ODLAGALIŠTA JALOVINE SARAKA POVRŠINSKOG KOPA „VELIKI KRIVELJ”, SRBIJA

Miomir Mikić, Milenko Jovanović, Radmilo Rajković, Igor Svrkota 152

REKULTIVACIJE ODLAGALIŠTA KONCENTRATA PIRITA, FLOTACIJSKOG JALoviŠTA I ODLAGALIŠTA NEUTRALIZACIONOG MULJA NA LOKACIJI ČUKARU PEKI, SRBIJA

Miomir Mikić, Sandra Milutinović, Milenko Jovanović, Daniela Urošević 170

MONITORING FORMIRANOG ODLAGALIŠTA U OTKOPANI PROSTOR PK KRAKU BUGARESKU CEMENTACIJA 1

Miomir Mikić, Emina Požega, Radmilo Rajković, Daniel Kržanović 188

BUĐUĆNOST UGLJA U ENERGETICI REPUBLIKE SRBIJE NAREDNIH DECENIJA

Mirko Ivković, Vladimir Todorović, Boban Branković, Zorica Ivković,
Dejan Dramlić 179

BUĐUĆNOST PODZEMNE GASIFIKACIJE UGLJA SA ASPEKTA ODRŽIVOG RAZVOJA

David Petrović, Duško Đukanović, Nemanja Đokić, Vladimir Todorović 190

ANALIZA REZERVI UGLJA PREDISPONIRANIH ZA SISTEM

PODZEMNE EKSPLOATACIJE U REPUBLICI SRBIJI

Ivković Zorica, Tošić Dražana, Dramlić Dejan 201

UTICAJ SLOŽENIH RUDARSKO- GEOLOŠKIH FAKTORA NA IZBOR NAČINA OTKOPAVANJA ŠIROKOČELNOM OTKOPNOM TEHNOLOGIJOM

Halid Čičkušić, Kenan Herco, Šefik Sarajlić 209

POSTUPAK IZRADE KVALITETNIH GEOLOŠKIH PODLOGA U SLUŽBI PRIMENJENE GEOLOGIJE, LEŽIŠTE UGLJA „POLJE G“, KOLUBARSKI UGLJONOSNI BASEN, SRBIJA

Slobodan Lalatović 220

ZNAČAJ I REALIZACIJA GEOLOŠKIH ISTRAŽIVANJA ZA IZGRADNJU TE “KOLUBARA B”	
Miodrag Kezović	233
DETALJNA ANALIZA PRVOG UGLJENOG SLOJA U DELU LEŽIŠTA “TAMNAVA-ZAPADNO POLJE”	
Miodrag Kezović	227
KOMPJUTERSKI SIMULACIONI MODEL DISKONTUNUALNOG SISTEMA EKSPLOATACIJE UGLJA NA POVRŠINSKIM KOPOVIMA	
Dimšo Milošević, Miro Maksimović	259
ODREĐIVANJE UKUPNE ŽIVE U UGLJU POMOĆU ANALIZATOR AMA-254	
Rada Krgović, Jadranka Todorović	269
PREGLED OSNOVNIH SIROVINA ZA PROIZVODNJU ČELIKA U SVIJETU U RAZDOBLJU OD 2000. DO 2022. GODINE	
Mirko Gojić, Stjepan Kožuh, Ivana Ivanić	294
KOMASACIJA I ODRŽIVO KORIŠĆENJE POLJOPRIVRENOG ZEMLJIŠTA	
Milan Trifković, Miroslav Kuburić, Jelena Tatalović, Žarko Nestorović	308
KOMPLEKSNOŠĆ SISTEMA ODVODNJAVANJA NA PK GACKO	
Aleksandar Ateljević, Dušan Nikčević, Nenad Lasica, Petar Marković, Ranko Stojanović	313
MODELIRANJE ZAGAĐENJA ZEMLJIŠTA U ZONI RUDNIKA SA POVRŠINSKOM EKSPLOATACIJOM LIGNITA, PRIMENOM DALJINSKE DETEKCIJE I GIS-a	
Milislav Tomić	325
POJAM, ZNAČAJ I NAČIN FORMIRANJA ORGANIZACIONE KULTURE U DELATNOSTI RUDARSTVA	
Blagoje Aleksić	334
PRIMENA ANTRACITA KAO TEHNOLOŠKE SIROVINE U SPECIJALNE NAMENE	
Bojana Maksimović, Branislav Stakić, Jovica Sokolović, Ivana Ilić	350
UNAPREĐENJE UPRAVLJANJA POMOĆNOM MEHANIZACIJOM NA PK „DRMNO“ PRIMENOM KONCEPTA PAMETNOG RUDARSTVA	
Filip Todorović, Goran Anđelić	357

FITORUDARENJE NIKLA: RAZVOJ, METODE I MOGUĆNOST PRIMENE U SRBIJI

**Branislav Marković*, Dragana Ranđelović, Gvozden Jovanović,
Miroslav Sokić**

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Apstrakt

*Razvoj industrije uticaće na potražnju i cenu nikla u narednim godinama, što otvara mogućnost za razvoj i primenu dodatnih načina njegove eksploatacije iz sekundarnih resursa. Fitorudarenje nikla je in situ tehnologija koja koristi biljke sa mogućnošću hiperakumulacije ovog elementa za njegovo uklanjanje iz subekonomskih ruda. Ova studija predstavlja analizu trenutno ustanovljenih metoda i postignutih rezultata u hidrometalurškim postupcima pri fitorudarenju nikla, kao i mogućnost da se na teritoriji Srbije razviju adekvatne metode i primeni ova tehnologija u praksi. Naša istraživanja su dokazala da je moguće sintetisati soli nikla iz hiperakumulatorske vrste *Odontarrhena muralis*, koja se od prirode javlja na ultramafitskim zemljištima u Srbiji. U preliminarnim istraživanjima na domaćoj populaciji vrste koristeći ustanovljene metode, usled objektivnih operativnih ograničenja i manje količine početne biomase dobijene su soli nikla čistoće 60% i 73%. Obimnija istraživanja, koja podrazumevaju veće količine početne biomase i namensku kultivaciju biljaka na odgovarajućim ultramafitskim zemljištima, neophodna su kako bi se mogle ispitati dodatne mogućnosti za proizvodnju nikla i široke lepeze niklovih produkata, kao i tehnološke aspekte ove proizvodnje sa posebnim naglaskom na održivost i zaštitu životne sredine. Imajući u vidu takve benefite, kao i činjenicu da je cena nikla u trendu porasta, fitorudarenje u budućnosti može imati značajniji udeo u proizvodnji metala nikla i njegovih soli.*

Cljučne reči: hiperakumulatori, tehnologija fitorudarenja, nikal, hidrometalurgija

1. UVOD

Produkcija metalčnih sirovina iz sekundarnih resursa privlači sve više pažnje u svetu jer omogućava zadovoljenje potreba za kritičnim resursima i omogućava primenu koncepta cirkularne ekonomije. Metode za ekstrakciju kritičnih sirovina iz sekundarnih resursa često su inovativne i "zelene" sa tendencijom da budu u što većoj meri održive i sa minimalnim uticajem na životnu sredinu. Fitorudarenje predstavlja jednu takvu *in situ* tehnologiju koja koristi biljke za uklanjanje metala iz subekonomskih ruda tj. ruda koje sadrže niže koncentracije elemenata od interesa da bi rudarenje klasičnim metodama bilo isplativo, koristeći sposobnost biljaka da akumuliraju metale u svojim organima. Fitorudarenje različitih elemenata poput Ag, Cd i Ni je trenutno u razvoju, a naročito je primenjivo u slučaju nikla, iz razloga što veliki broj biljaka sa sposobnošću akumulacije metala u visokim koncentracijama poseduje tu sposobnost upravo u odnosu na ovaj element [1]. Nikal je strateški dragoceni resurs jer se prevashodno koristi kao legirajuća sirovina za nerđajući čelik budući da mu daje plastičnost i čvrstoću potrebnu za deformaciju

u željene proizvode, a koristi se i kao legirajući element i za mesinge i bronz. Pored toga, nikal najveću primenu nalazi u okviru metalnih prevlaka-niklovanju, zbog svojih izuzetnih antikorozivnih karakteristika. Pored ove dve najrasprostranjenije primene, nikal se kao komponenta koristi i u baterijama, električnim vozilima, magnetima, i raznim drugim proizvodima. Svetska produkcija nikla dobijena rudarenjem procenjena je na 2.5 miliona tona u 2020. godini, dok je globalna potrošnja iznosila oko 2,44 miliona tona u istoj godini. Procenjuje se da će se potražnja za niklom uvećati na 3.18 miliona tona u 2022. godini. Pored povećane potrošnje, raste i cena nikla, pa je prosečna cena tone nikla u 2020. godini iznosila 13.787 američkih dolara, dok je u 2021. godine porasla na 18.500 američkih dolara [2].

Područja prirodno obogaćena niklom zauzimaju relativno velike površine u svetu – pretpostavlja se da je oko 1% ukupne zemljine površine prekriveno ultramafitima, geosistemima koji predstavljaju prirodni izvor nikla [3]. Primena fitorudarenja moguća je i na područjima rudnika nikla zaostalih nakon klasične eksploatacije [4], ili u serpentinitnim kamenolomima [5], što istovremeno predstavlja i jedan od načina biološke remedijacije i rehabilitacije ovih područja, kao i povećanja obima ekoloških usluga takvih predela.

Fitorudarenje nikla zasniva se na upotrebi detektovanih biljnih vrsta sa mogućnošću hiperakumulacije ovog elementa - sposobnosti biljke da ga akumulira u svojim organima u količini od preko 0,1% (1000 ppm) suve mase [6], i to prvenstveno u svojim nadzemnim delovima. Oko 500 biljnih vrsta sa mogućnošću hiperakumulacije nikla otkriveno je do sada u svetu [7]. Pored vrsta karakterističnih za područja sa umerenom i mediteranskom klimom, u novije vreme aktuelno je i istraživanje hiperakumulatorskih vrsta koje rastu u tropskom pojasu. U najpoznatije hiperakumulatore nikla spadaju vrste: *Rinorea bengalensis* [8], *Thlaspi goesigense* [9], *Berkheya coddii* [10], *Alyssum bertolonii* [11], *Odontarrhena muralis* syn. *Allysum murale* [12], *Blepharidium guatemalense* [13] i druge. Metoda fitorudarenja nikla registrovana je kao međunarodni patent [14], a danas je prerasla u tehnologiju koja se može komercijalno primenjivati. Da bi ova praksa mogla biti ekonomski isplativa i primenjiva u praksi, pored odabira vrsta morala se izvršiti i optimizacija tehnologija za gajenje biljaka na način koji bi omogućio maksimalnu akumulaciju nikla uz dobijanje visokih prinosa biomase u različitim prirodnim uslovima. Iz ovog razloga, danas je u upotrebi i termin "agrorudarenje", koji naglašava neophodnost primene specifičnih agrotehničkih mera u cilju dobijanja biomase pogodna za ekstrakciju nikla. Na teritoriji Evrope realizovano je nekoliko projekata koji su imali za cilj da dokažu izvodljivost čitavog ciklusa fitoremedijacije nikla. LIFE program Evropske komisije finansirao je u periodu od 2016-2021. godine projekat pod nazivom AGROMINE [15], u okviru koga su na teritoriji Albanije, Austrije, Grčke, Španije i Francuske formirane površine pod zasadam vrste *Odontarrhena muralis*, kako bi se u različitim klimatskim i zemljišnim

uslovima evaluirao čitav ciklus proizvodnje – od semena do gotovog proizvoda. Projekat AGRONICKEL u okviru programa Evropske komisije za održivu i rezilijentnu poljoprivredu realizovan je u periodu od 2016-2019. godine na temu razvoja fitorudarenja na ultramafitskim staništima u Evropi, sa ciljem iznalaženja održivijih agronomskih praksi kao i optimalne upotrebe energije tokom ciklusa proizvodnje nikla iz biomase gajenih biljaka [16].

Nekim od najznačajnijih koraka u praksi fitorudarenja do danas se smatraju:

1. Izbor područja za fitorudarenje, na kome se određena količina nikla mora nalaziti u biodostupnim oblicima, odnosno onim koje biljka može usvojiti;
2. Izbor odgovarajuće biljne vrste –hiperakumulatora nikla prilagođene podneblju, edafskim faktorima i klimatskim uslovima, a koja može razviti znatnu količinu biomase;
3. Pronalaženje odgovarajućih agrotehničkih mera za konkretno područje i biljnu vrstu (gustina sadnje, vrsta đubriva, količina đubriva; eventualna primena namenskih preparata poput helata ili niskomolekularnih organskih kiselina u svrhu pospešivanja akumulacije metala), kako bi se dobio što veći prinos biomase i nikla po hektaru;
4. Žetva nadzemnih delova biljke u određeno vreme i u određenom stadijumu razvoja biljke;
5. Odgovarajući tretman biomase u svrhu dobijanja nikla i produkata koji sadrže nikl.

Ispitivanja na oglednim poljima na teritoriji Albanije pokazale su da biomasa vrste *Odontarrhena muralis* može akumulirati do 112 kg Ni/ha godišnje [17], dok su istraživanja na teritoriji USA utvrdila da ista vrsta može akumulirati do 400 kg Ni/ha godišnje [18]. Sadržaj nikla u biomasi vrste *Phyllanthus rufuschaneyi* iz tropskog pojasa u Maleziji na oglednim poljima iznosi oko 250 kg Ni/ha godišnje [19]. Treba imati u vidu da bez obzira na još uvek visoku cenu procesa, fitorudarenje u predstojećim godinama, upareno sa korišćenjem energije sagorevanja biomase i korišćenjem nusproizvoda, može uzeti većeg udela u proizvodnji metalnog nikla i njegovih soli, budući da je trenutna cena nikla na istorijskom maksimumu sa trendom daljeg porasta.

Pored iznalaženja odgovarajućih područja, vrsta i agronomskih praksi, drugi deo metode obuhvata iskorišćenje metala iz dobijene biomase različitim metalurškim postupcima. Razvijeno je nekoliko puteva dobijanja različitih produkata nikla: metala, soli i katalizatora [4]. Treba napomenuti da su pored ekstrakcije nikla (Ni) fitorudarenjem urađene i studije slučaja za bakar (Cu) i kobalt (Co) [20], selen (Se) [21], talijum (Tl) i druge plemenite metale [22], mangan (Mn) [23], arsen (As) [24], kadmijum (Cd) i cink (Zn) [25], kao i elemente retkih zemalja [26].

Ekstrakcija Ni iz hiperakumulirajućih biljaka, hiperakumulatora (HA), može se vršiti pirometalurškim ili hidrometalurškim postupkom. Hidrometalurški put se pokazao

kao obećavajući jer pruža mogućnost rafinacije i uklanjanja neželjenih elemenata. Takođe, nusproizvodi pri hidrometalurškim tehnologijama se mnogo lakše vraćaju nazad u proces, nalaze novu upotrebu ili deponuju prema zakonskim propisima u poređenju sa pirometalurškim tehnologijama. Osim toga, po samoj prirodi procesa klasične pirometalurške tehnologije usled sagorevanja ostavljaju veći ugljenični otisak na životnu sredinu u odnosu na hidrometalurške postupke.

Istraživanja pirometalurškog pristupa svodila su se na direktnu zamenu niklonosnih ruda biomasom hiperakumulirajućih biljaka. Chaney i saradnici [1] su biorudu direktno topili u elektrolučnoj peći s namerom da dobiju metalni nikal, dok su Li i saradnici [27] biorudu koristili za topioničko dobijanje feronikla. Ovakav pristup nije zaživeo usled toga što biorude u sebi nose nečistoće (kao što su Cl i P) koje se razlikuju od nečistoća klasičnih ruda nikla. Dobar primer je fosfor, čiji povećani sadržaj otežava defosforizaciju u konvertoru pri proizvodnji čelika i dovodi do defekata pri zavarivanju nerđajućih čelika.

Istraživanja hidrometalurških postupaka razvila su se u dva pravca, jedan da se HA biomasa osuši, usitni i kao takva koristi kao sirovina za luženje, i drugi da se samlevena masa sagori u pepeo i onda taj pepeo nakon ispiranja i prečišćavanja koristi kao sirovina za luženje.

Prvi pravac, kao "superzelenu" alternativu drugom pravcu, istraživali su Mathilde i saradnici [28] ispitivajući dve vrste HA biomasa (*Alyssum murale* i *Rinorea bengalensis*) luženjem vodom na 20° C. Ideja je bila da se Ni izdvoji selektivnim taloženjem nikalhidroksida, ali se eksperimentalno pokazao neuspešnim jer se nikal unutar organskog kompleksa vezao za jači ligand nego što su istraživači pretpostavili. Dok je Zhang Xin [29] pristupio ekstrakciji Ni iz biomase HA *A. murale* na više načina: luženje dejonizovanom vodom pri 100° C na grejnoj ploči, luženje u ultrazvučnom kupatilu pri 80° C i luženje u autoklavu pri 143° C i 3 bara. Primećeno je da nema značajnih razlika u stepenu izluženja Ca, Fe, K, Mg i Ni luženjem na grejnoj ploči i luženjem u ultrazvučnom kupatilu, dok je pri luženju u autoklavu stepen izluženja nikla veći, ali nije dovoljan da opravda poskupljenje koje traži takva tehnologija. U cilju dobijanja NiS iz izluženog Ni ključalom vodom, dodavan je Na₂S·9H₂O. Da bi se omogućilo razbijanje organskih liganada i time razdvojila biljna materija od NiS dodavana je 0.05 molarna H₂SO₄.

Drugi pravac se pokazao mnogo efikasniji, pa su iz njega proizašla brojna istraživanja u cilju poboljšanja efikasnosti procesa. Budući da je naredni korak nakon usitnjavanja HA biomase sagorevanje do pepela, potrebno je odrediti optimalnu temperaturu i vreme sagorevanja u cilju postizanja adekvatnog sastava pepela pri prelasku Ni u neorgansko stanje.

Po pitanju temperature i vremena Zhang i saradnici [30] su zaključili da je temperatura od 550° C dovoljna za uklanjanje ugljenika i da se na tim temperaturama izbegava isparljivost metala, ne samo Ni nego i drugih koji bi bili štetni po životnu sredinu. Optimalno vreme sagorevanja u funkciji prevođenja celokupne početne količine suve biomase HA u pepeo varira u odnosu na primenjenu peć i uslove sagorevanja.

Sagorevanje pepela u poluindustrijskim uslovima je ispitano od strane Houzelot i saradnika [31], gde je sagorevano 7kg suve HA biomase tokom sat vremena. Prosečna temperatura sagorevanja bila je 900° C, što je znatno više od 550° C, predloženu od strane Zhang i saradnika [30], koju su Houzelot i saradnici ispitivali kao referentu temperaturu. Iako se kvantitet i kvalitet dobijenog pepela na tim temperaturama razlikovao, nakon ispiranja i luženja to nije uticalo na iskorišćenje nikla iz pepela. Vaughan i saradnici [32] su ispitivali uticaj termičke obrade pepela u redukcionoj atmosferi CO/Ar pri temperaturama od 700° C i 950° C na dva sistema luženja Ni, rastvorima H₂SO₄ i NH₄OH. Zapažen je pozitivan uticaj tretmana na 700° C na oba sistema luženja, dok je tretman na 950° C dao nepoželjne rezultate pri luženju rastvorom H₂SO₄ i jedva primetno poboljšanje luženjem sa NH₄OH.

Termodinamička ispitivanja sagorevanja koja su izvršili Cassayre i saradnici [33] pokazala su da je glavni neorganski subsistem prisutan u biomasi HA nikla CaO-NiO-K₂O, kao i to da se Ni nakon sagorevanja uvek vezuje u formi čestica NiO. Čestice NiO, međutim, mogu biti pomešane sa MgO u formi čvrstih rastvora. Ovo su potvrdili Vaughan i saradnici [32], koji su pri svojim istraživanjima pronašli Ni vezan u formi NiO, NiO_{0.97}, MgNiO₂ i Mg_{0.4}Ni_{0.6}O u pepelu malezijskih HA *Rinorea bengalensis* i *Phyllanthus securinoides*. Kao i kod sagorevanja svih biomasa biljnog porekla u pepelnim ostacima preovlađuju elementi Ca i K, u obliku raznih jedinjenja, pretežno karbonata (K₂CO₃, CaCO₃, K₂Ca(CO₃)₂). Kako bi se smanjila količina kiseline potrebne za luženje, prvo se pristupa ispiranju kako bi se uklonile soli rastvorne u vodi. Ovakvo ispiranje vodom pokazalo se prvenstveno efikasno za uklanjanje K soli (K₂CO₃, K₂SO₄ i KCl), što su potvrdila različita istraživanja [34,32,35]. Najveću koncentraciju u rastvoru nakon ispiranja pepela ima K₂CO₃ koji se u narednim koracima može koristiti za đubrenje zemljišta ili za taloženje Ni(OH)₂, kao što su predložili Vaughan i saradnici [32].

Po pitanju luženja ispitivani su raznovrsni sistemi za ekstrakciju Ni iz pepela HA. Losfeld i saradnici [36] su lužili pepeo rastvorom HCl a dobijeni Ni²⁺ joni korišćeni su kao katalizator za proizvodnju Luisovih kiselina. Barbaroux i saradnici [34], kasnije i Zhang i saradnici [35] kao sredstvo za luženje koristili su rastvor H₂SO₄ za dobijanje soli ANSH (Ni(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O), dok su Vaughan i saradnici [32] ispitivali efektivnost H₂SO₄, HNO₃, HCl, limunske kiseline, NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, sircetne kiseline i jabučne kiseline na izdvajanje Ni iz male količine (2g) pepela HA. Iako im je glavni fokus rada bio luženje rastvorom H₂SO₄ i sinteza Ni(OH)₂ iz lužnog

rastvora, Vaughan i saradnici [32] su zaključili da su jake kiseline pokazale najbolji učinak pri izdvajanju Ni redom: $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{sirćetna/limunska/jabučna} > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Glavni cilj hidrometalurškog postupka jeste da se dobije koncentrovan lužni rastvor niklovih jona odakle se dalje može pristupiti dobianju široke lepeze proizvoda bilo metalnog Ni ili niklovih soli. Barbaroux i saradnici [37] i Ghorbani i saradnici [38] pokazali su da je dobijanje metalnog Ni elektrodepozicijom ekonomski neisplativ postupak jer zahteva korišćenje Cyanex 272, skupog oblika fosforne kiseline koji selektivno izdvaja Ni iz lužnog rastvora.

Zhang i saradnici [35] su se nadovezali na metodologiju razvijenu od strane Barbaroux i saradnici [34] i unapredio proces sinteze soli amonijumnikalsulfateksahidrata (ANSH) unevši inovacije poput dvostepenog ispiranja pepela HA, smanjenja vremena luženja na 2h i zamene NaOH sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za neutralizaciju lužnog rastvora. ANSH je so koja se koristi za niklovanje i čija cena zavisi od čistoće soli, 100g soli čistoće $\geq 98\%$ iznosi €46.80, dok cena 25g soli čistoće 99.999% iznosi €110.00 [39].

Vaughan i saradnici [32] su mišljenja da je takav proces suviše zahtevan jer traži dodatne korake prečišćavanja lužnog rastvora natrijum fluoridom (NaF) i višestepene rekristalizacije ANSH kako bi se postigla visoka čistoća soli. Takođe ističe da je, uprkos tome što je ANSH skupa komponenta njeno tržište malo, stoga je razvio grub postupak sinteze $\text{Ni}(\text{OH})_2$ koji ima mnogo širu primenu. Iako Zhang-ov i Vaughan-ov postupak imaju dosta sličnosti, Vaughan-ov postupak je jedinstven po tome što se iskorišćava koncentrovani rastvor K_2CO_3 koji nastaje pri ispiranju pepela umesto klasičnih baza NaOH i MgO koje se koriste za taloženje pri industrijskoj proizvodnji $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Zhang Xin [29] potvrđuje da se iz lužnog rastvora NiSO_4 može izdvojiti ili ANSH ili $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ali i to da se nikal-hidroksid kao polazna sirovina može dalje prerađivati u druge korisne soli nikla poput nikal-sulfamata ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) ili nikal-citrata ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$). On takođe predlaže alternativni postupak sinteze ANSH sa nikal-sulfidom (NiS) kao međuproizvodom, tako da se iz lužnog rastvora prvo istaloži NiS i profiltrira, te se dalje oksiduje vodonik peroksidom (H_2O_2) nazad u čistiji rastvor NiSO_4 iz koga se može taložiti ANSH ili bilo koja druga niklova so.

2. POTENCIJAL HA IZ SRBIJE ZA FITORUDARENJE - EKSPERIMENTALNI DEO

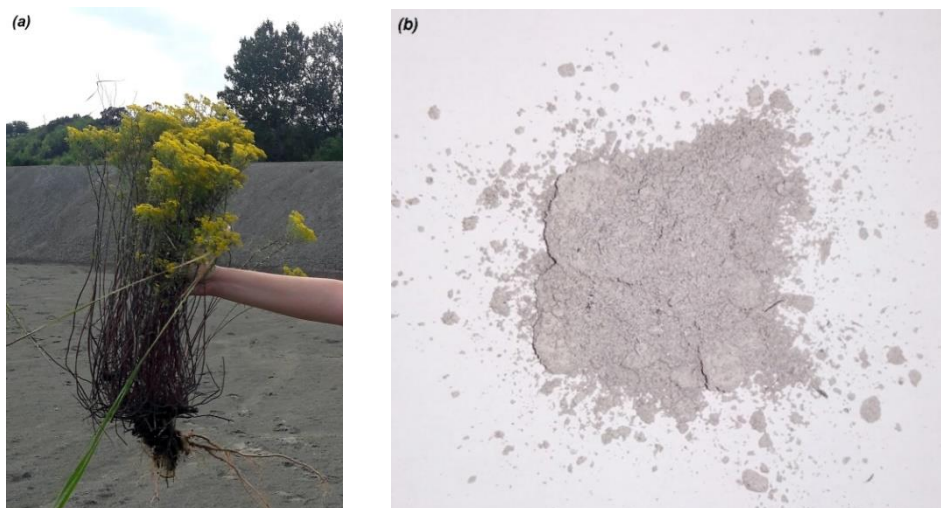
Odontarrhena muralis (syn. *Alyssum murale*) je jedna od najpoznatijih vrsta hiperakumulatora Ni i kao takva korišćena je za ispitivanje isplativosti i uticaja fitorudarenja u pojedinim delovima Evrope, kako zbog visoke produkcije biomase, tako i mogućnosti da raste u različitim uslovima sredine [17]. Istraživanja Tumi i saradnika [40] pokazuju da populacije *Odontarrhena muralis* sa ultramafitskih

staništa u Srbiji pokazuju izrazitu sposobnost fitoakumulacije nikla (i do 6,793 mg·kg⁻¹ u nadzemnom delu, a do 13,160 mg·kg⁻¹ u listovima) i da su kao takve pogodne za korišćenje u svrhe ekstrakcije ovog elementa. Tokom leta jula 2019 HA biljna vrsta *O. muralis* je uzorkovana je sa ultramafitskog lokaliteta planine Maljen, Tometino polje, (slika 1a). Uzorci HA su sušeni na vazduhu do konstantne težine i njihova ukupna suva masa pre sagorevanja iznosila je 1205,63g. Sagorevanje je vršeno u elektrootpornoj peći za žarenje (Nabertherm Muffle Furnace L3/11/B410, Germany) na celoj biljci u četiri serije, a izgled dobijenog pepela je prikazan na slici 1b. Temperatura sagorevanja je bila 550° C a vreme 4h. Sve četiri serije pepela su sjedinjene i njegova masa je iznosila 91,62g što je sniženje od 93% od početne mase (tabela 1) koje je u skladu s literaturnim vrednostima [29].

Tabela 1. Maseni bilans sagorevanja HA u pepeo

Seriya segorevanja	Prva	Druga	Treća	Četvrta	Ukupno
Masa suve biljke (g)	286,46	415,89	234,8	268,46	1205,63
Masa pepela (g)	23,07	27,56	18,84	22,15	91,62

Zarad boljeg praćenja procesa masa pepela je podeljena na dva dela, i oba su podvrgnuta procesu predloženom od strane Zhang i saradnika [35] što podrazumeva: dvostepeno ispiranje pepela dejonizovanom vodom u cilju uklanjanja rastvornih soli, luženje tako ispranog pepela u dvomolarnoj sumpornoj kiselini na 95° C tokom 2h, neutralizaciju lužnog rastvora uz uklanjanje železa dodatkom Ca(OH)₂, prečišćavanje neutralnog rastvora dodavanjem NaF zarad taloženja Mg i konačno kristalizacija ANSH dodavanjem amonijum sulfata u prečišćen rastvor.



Slika 1. Uzorak biljke *O. muralis* (a) i pepela njenog nadzemnog dela nakon sagorevanja (b).

Krajnji učinak eksperimenta je da je prva serija proizvela 7,3g ANSH 60% čistoće, i druga 5,2g ANSH 73% čistoće [41]. Pošto su rezultati druge serije eksperimenata publikovani [41], prikazivaće se i komentarisati sličnosti i razlike između dveju serija sa fokusom na poboljšanje procesa.

Kako bi se utvrdio uticaj sagorevanja na promenu sadržaja elemenata urađena je hemijska analiza na uzorku suve biljke i neispranog sirovog pepela. Pre analize nadzemni delovi biljke (list, cvet, stablo) su zajedno sprašeni radi homogenizacije. Sadržaji elemenata u suvoj sprašenoj biljci i pepelu dobijenom nakon njenog sagorevanja prikazani su u tabeli 2. Porast koncentracije elementa u pepelu je reda veličine 10 puta, što je u skladu s literaturnim podacima drugih istaživača raznih vrsta HA nikla [29,30,34,35].

Sadržaj hemijskih elemenata u suvoj biomasi, pepelu, ispranom pepelu, efluentima nakon ispiranja pepela, lužnom rastvoru pre i nakon prečišćavanja, kao i čvrstom ostatku nakon luženja određivan je metodom atomske apsorpcione spektrometrije, AAS (PinAAcle 900T PerkinElmer, Inc, Norwalk, CT, USA).

Tabela 2. Sadržaj elemenata u suvoj biljci i pepelu nakon sagorevanja [41].

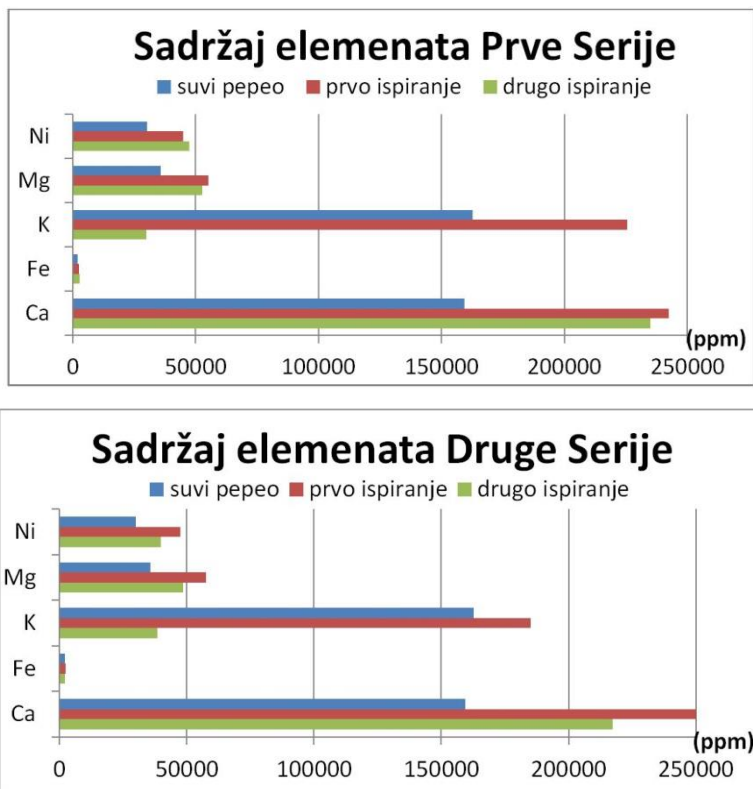
Sadržaj elemenata (ppm)	Suva biljka	Pepeo
Ni	2917	30100
Mg	3233	35900
K	13617	162600
Fe	102	2100
Ca	13000	159300

Pri ispiranju pepela na sobnoj temperaturi najveći gubitak mase je usled rastvaranja kalijumovih i kalcijumovih soli, a maseni bilans pri ispiranju prikazan je u tabeli 3. Maseni udeo pepela prilikom ispiranja dejonizovanom vodom iznosio je 20% bez obzira na korak ispiranja i probu, pošto je najoptimalniji odnos mešanja pri ovom procesu po Zhang i saradnicima [35] iznosio 1:4.

Tabela 3. Mase pepela po probama pre i nakon svakog koraka ispiranja.

Serija	Prva	Mas %	Druga	Mas %
Masa neispranog suvog pepela (g)	45	100	45	100
Masa pepela nakon prvog ispiranja (g)	32,96	73,2	33,54	74,5
Masa pepela nakon drugog ispiranja (g)	28,77	63,9	29,41	65,4

Hemijski elementi od značaja u ovom postupku su Ni, Mg, K, Fe i Ca, i promena njihovog sadržaja u pepelu prilikom ispiranja može se videti sa slike 2.



Slika 2. Promena sadržaja elemenata obe serije pepela prilikom ispiranja [41].

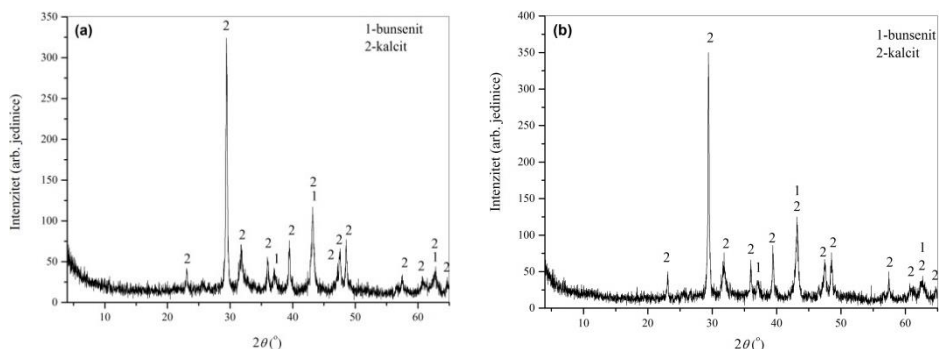
Posle prvog ispiranja koncentracija svih elemenata raste pošto pepeo znatno gubi na masi (tabela 3). U tabeli 4 dati su sadržaji elemenata u efluentima nakon prvog i drugog ispiranja za obe serije. Iz slike 2 i tabelle 4 može se uočiti da je ispiranje vodom najefikasnije kod uklanjanja K soli.

Tabela 4. Sadržaj elemenata u efluentima nakon prvog i drugog ispiranja za obe serije.

Sadržaj elemenata (ppm)	Prva serija		Druga serija [41]	
	Efluent prvog ispiranja	Efluent drugog ispiranja	Efluent prvog ispiranja	Efluent drugog ispiranja
Ni	1	0,6	1,2	0,7
Mg	17	26,15	11,75	26,35
K	26000	3400	27000	5670
Fe	0,51	1,05	0,58	0,23
Ca	9	9	11	9,5

Vrednost pH efluenta kod obe serije nakon prvog ispiranja iznosio je 11,28 dok je nakon drugog ispiranja bio oko 10,7 što su očekivane vrednosti shodno sadržaju alkalnih elemenata, naročito kalijuma. Pri ispiranju stoga nije bilo znatnih razlika između serija, što se može videti i iz XRD analiza obe serije, prikazanim na slici 3.

Rendgenska difrakciona analiza (XRD) korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710.



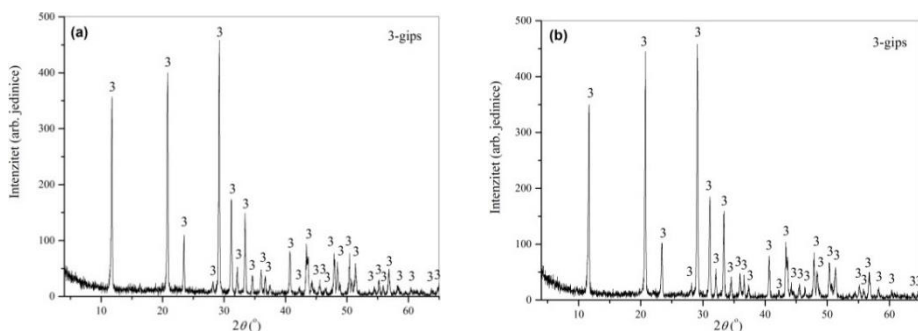
Slika 3. XRD difraktogrami ispiranog pepela: prve serije - (a) i druge serije - (b) [41].

Sa slike 3. se vidi da su rezultati kristalografskih ispitivanja metodom rendgenske difrakcione analize na polikristalnom uzorku (prahu/ispranom pepelu) utvrdili prisustvo minerala calcita (CaCO_3) u većoj meri, i minerala bunsenita (NiO) u manjoj meri. Kao što je navedeno ranije, luženje je vršeno u dvomolarnoj sumpornoj kiselinu na 95°C u trajanju od 2h. U tabeli 5. prikazani su dobijeni rezultati luženja za obe serije eksperimenata.

Tabela 5. Prikaz koncentracije elemenata u ispranom pepelu, lužnom rastvoru i čvrstom ostatku.

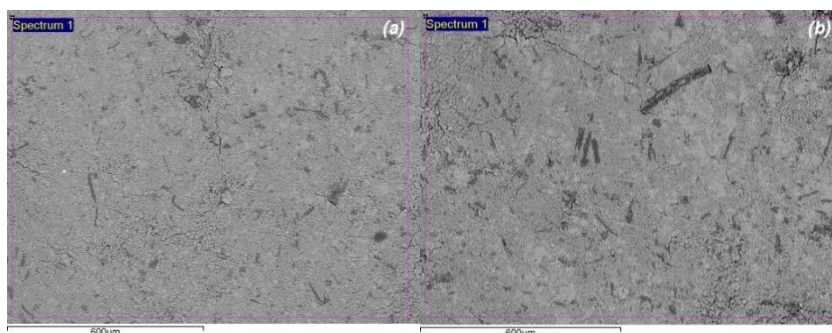
Sadržaj elemenata	Prva serija			Druga serija [41]		
	Isprani pepeo	Lužni rastvor	Čvrsti ostatak	Isprani pepeo	Lužni rastvor	Čvrsti ostatak
(ppm)						
Ni	47500	4500	2740	39980	8500	3990
Mg	52700	8100	3500	48500	15200	4600
K	30000	2585	1120	38500	3430	1320
Fe	2850	223	379	2220	262	342
Ca	235000	630	92300	217400	530	132200

Na slici 4. prikazani su rezultati XRD analiza čvrstih ostataka luženja za obe serije. Na osnovu pikova na oba difraktograma, može se zaključiti da je jedina prisutna faza u čvrstom ostatku pepela nakon luženja gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Slika 4. XRD diraktogrami čvrstog ostatka izluženog pepela: prve serije - (a) i druge serije - (b) [41].

Za praćenje morfoloških promena tretiranih uzoraka korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM JEOL JSM-6610LV) sa ugrađenim energijskim disperzionim spektrometrom (INCA EDS) za kvalitativnu analizu pojedinih faza. Prisustvo gipsa kao jedine prisutne faze u čvrstom ostatku potvrđuju i EDS analize obe serije izluženog pepela date u tabeli 6 i slici 5, te se može zaključiti da je sav Ni koji je bio vezan u obliku NiO unutar ispranog pepela izlužen. Detektovan Ni u čvrstom ostatku, prikazan u tabeli 5, je fino dispergovan kroz pepeo u malim količinama koje EDS i XRD ne mogu detektovati, jer se ne nalazi u kristalnom obliku. Nikal zaostao u čvrstom ostatku luženja verovatno je vezan jačim organskim ligandom čiju vezu sumporna kiselina nije razgradila.

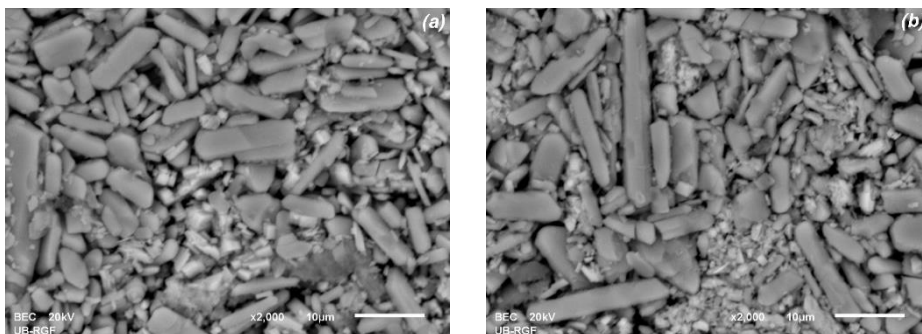


Slika 5. SEM-EDS mikrofotografije čvrstog ostatka izluženog pepela: prve serije (a) i druge serije (b) [41].

Tabela 6. Rezultati EDS spektra površina prikazanim na slici 5 za obe serije, sa stehiometrijski preračunatim kiseonikom.

Jedinjenja %	C	Si	S	Ca	Ni	Suma
Prva serija	40,15	1,12	38,42	20,31	0,00	100
Druga serija [41]	41,73	1,14	37,40	19,17	0,00	100

Treba naglasiti da, morfološki gledano, između struktura čvrstog ostatka prve i druge serije nema razlike, može videti sa SEM mikrofotografija prikazanim na sl. 6.



Slika 6. SEM mikrofotografije čvrstog ostatka izluženog pepela pri uvećanju 2000x: prve serije (a) i druge serije (b).

Nakon luženja sumpornom kiselinom sledi neutralizacija i prečišćavanje lužnog rastvora od železa suspenzijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji nije samo karakterističan za Zhang-ovu metodu [35] već ga je koristio i Vaughan u svojim istraživanjima [32]. Vaughan predlaže da se istaloženi gips nakon neutralizacije iskoristi zajedno sa viškom alkalnog efluenta ispiranja kao đubrivo na plantažama HA. Zhang naglašava da ukoliko se koristi 20% suspenzija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usled viskoznosti mešavine, nikal se zarobljava unutar taloga CaSO_4 i gubi iz lužnog rastvora, što može objasniti pad koncentracije Ni koji se vidi iz tabele 7 [35]. Naredni korak pošto se gips ukloni iz lužnog rastvora vakum pumpom je precipitacija Mg dodavanjem NaF u lužni rastvor. Kao što je diskutovano u predhodno objavljenoj studiji [41], tom prilikom nije uzeta u obzir prisutna količina Ca u lužnom rastvoru, koji ima veći afinitet za taloženje s NaF usled manjeg proizvoda rastvorljivosti, te stoga nije došlo do željene precipitacije Mg. Budući da hemijske analize atomskom apsorpcionom spektrometrijom zahtevaju značajni deo zapremine lužnog rastvora, analiza je rađena samo nakon oba koraka prečišćavanja (taloženje gipsa i precipitacije magnezijuma). Prisutna količina Ca u lužnom rastvoru pre precipitacije Mg sa NaF iz tog razloga nije uzeta u obzir i to će biti jedan od fokusa budućih istraživanja u cilju dobijanja soli povećane čistoće.

Tabela 7. Hemijski sastav elemenata u lužnom rastvoru nakon prečišćavanja za obe serije.

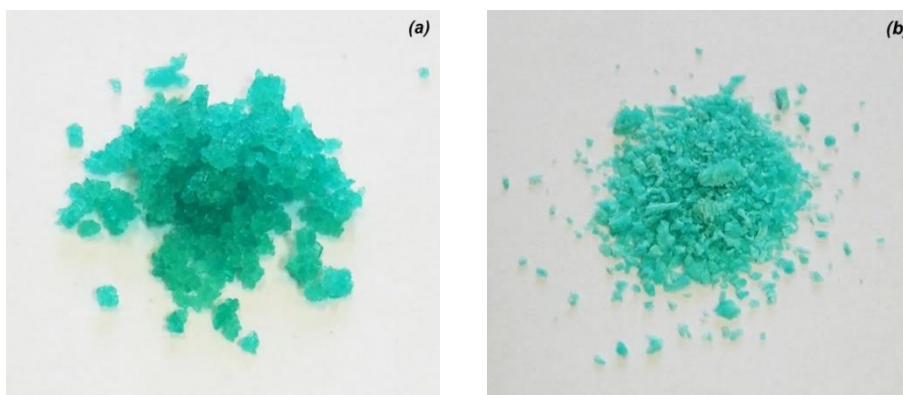
Sadržaj elemenata (ppm)	Prva serija		Druga serija [41]	
	Pre prečišćavanja	Nakon prečišćavanja	Pre prečišćavanja	Nakon prečišćavanja
Ni	4500	3800	8500	5400
Mg	8100	4770	15200	3960
K	2585	1920	3430	1580
Fe	223	203	262	174
Ca	630	430	530	120

Završni korak eksperimentalnog postupka je taloženje ANSH dodavanjem amonijum sulfata, gde je prva serija proizvela 7,3g ANSH 60% čistoće (Ni:

87,73±0,84 mg/g), a druga 5,2g ANSH 73% čistoće (Ni: 109,67±1,04 mg/g) (Tabela 8). Čistoća ANSH soli se računa u odnosu na teorijsku koncentraciju nikla očekivanu u soli. Poređenja radi, Zhang je iz biomase *O.murale* sintetisao ANSH 99.1% čistoće (Ni: 149.13±1.06 mg/g) [35], dok je Barbaroux sintetisao ANSH 88.8% čistoće (Ni: 132±3.13 mg/g) [34]. Sadržaj hemijskih elemenata u soli ANSH određivan je metodom optičko emisijne spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom, ICP-OES (Spectro Genesis). Razlika u masi time i u čistoći je do odnosa Mg i Ni u prečišćenom lužnom rastvoru, što se vidi iz tabele 7. Magnezijum je konkurent niklu pri kristalizaciji $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jer se taloži u obliku MgNH_4PO_4 . Pošto prva serija ima veću koncentraciju Mg od Ni u rastvoru, razumno je da će istaložiti veću masu ANSH ali manje čistoće, što podržava i to da kristali ANSH prve serije imaju pet puta više P (Tabela 8). Razlika u čistoći evidentna je i vizuelno što se može primetiti sa slike 7.

Tabela 8. Sadržaj elemenata kristalisane soli ANSH za obe serije.

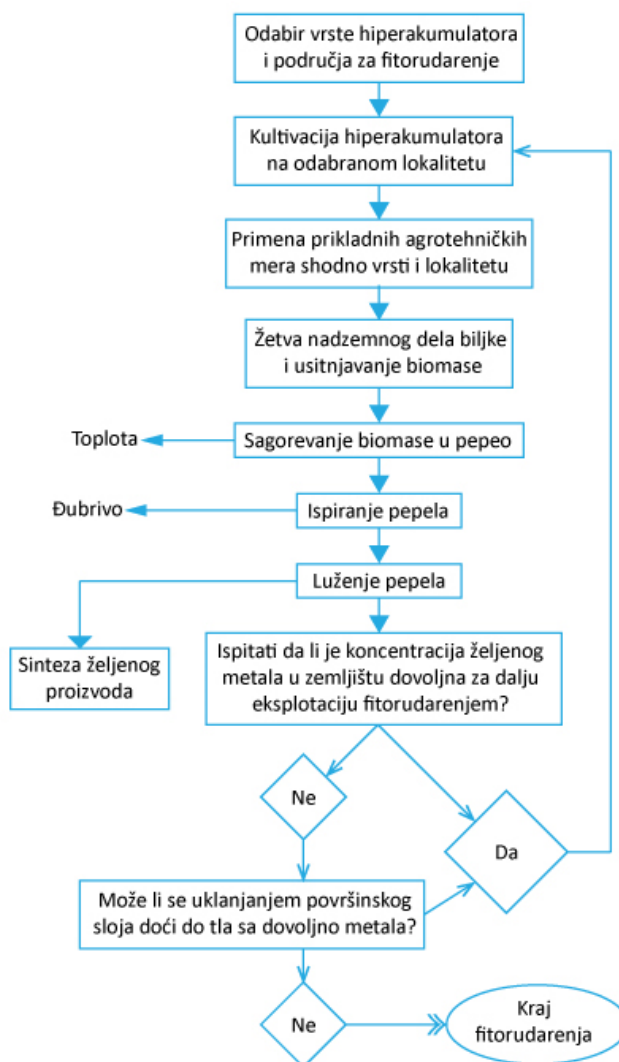
Koncentracija elemenata (mg/g)	Ca	Fe	K	Mg	Ni	P	Zn	Na
Prva serija	0,74 ±0,10	0,44 ±0,24	24,61 ±0,54	19,39 ±0,44	87,73 ±0,84	1,81 ±0,14	0,74 ±0,24	10,72 ±0,26
Druga serija [41]	<0,01	0,35 ±0,25	24,49 ±0,54	20,87 ±0,44	109,67 ±1,04	0,34 ±0,06	0,97 ±0,22	0,06 ±0,002



Slika 7. Kristali soli ANSH prve (a) i druge serije (b).

Obe serije luženja uprkos nižoj čistoći sintetisane soli u odnosu na literaturne podatke pokazale su da HA koje rastu na ultramafitskom zemljištu Srbije imaju potencijal za fitorudarenje Ni. Dalja ispitivanja kretala bi se u pravcu optimizacije i izbora najefektivnijeg hidrometalurškog postupka dobijanja lužnog rastvora nikalsulfata iz koga se može dalje dobiti široka lepeza proizvoda: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiS, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ograničavajući faktor naših istraživanja bila je mala količina polazne biomase. To je uticalo na

nemogućnost izrade većeg broja serija eksperimenata s reproduktivnim rezultatima, na šta su nas upućivali rezultati prve i druge serije koji se značajno razlikuju. Mala količina početnog uzorka i velika potrošnja na prateće analize tokom eksperimenta daju neadekvatnu sliku prinosa finalne soli ANSH. Usled ovoga, bili smo primorani da naša istraživanja usmerimo na najzastupljeniju metodu u literaturi, a to je Zhang-ov metod [35]. Budući da su ova ispitivanja na samom početku, fokus narednih istraživanja obuhvatiće primenu i optimizaciju drugih tehnologija sa različitim ciljevima kako bi se stvorila kompletna slika mogućnosti i perspektiva fitorudarenja nikla u Srbiji. Na slici 8 dat je predlog opšteg modela procesa fitorudarenja hidrometalurškim postupkom.



Slika 8. Opšti model fitorudarenja hidrometalurškim postupkom.

3. ZAKLJUČAK

Ova studija predstavlja preliminarnu analizu do sada ustanovljenih metoda i postignutih rezultata u hidrometalurškim postupcima pri fitorudarenju nikla, kao i mogućnosti Srbije da se svojim prirodnim, geološkim i tehnološkim resursima uključi u rastući trend istraživanja biotehnologije fitorudarenja kao oblasti u razvoju koja se brzo širi na zemlje sveta koje imaju uslove za rast i uzgoj u prvom redu autohtonih hiperakumulirajućih vrsta biljaka. Naša istraživanja su dokazala da je moguće sintetisati soli nikla iz vrste *O. Muralis*, HA nikla, koja raste na ultramafitskom zemljištu Srbije. Usled operativnih ograničenja pri primeni tehnološkog postupka i manje količine početne biomase, dobijene su soli nikla čistoće 60% i 73%, što je nešto niže u odnosu na literaturne podatke. Od ukupne biomase koja je iznosila 1205g suve biljke sintetisano je 12,5g soli ANSH kao finalnog proizvoda.

Stoga, ozbiljnija istraživanja šireg karaktera trebaju biti preduzeta kako bi se otkrio pravi potencijal HA koji rastu u Srbiji i time mogućnosti da Srbija postane ozbiljan akter po pitanju istraživanja u oblasti fitorudarenja, poput susednih zemalja u regionu (Grčka, Albanija) koje imaju uslove za razvoj ove tehnologije. Da bi se to postiglo potrebno je prikupiti neuporedivo više polazne biomase, razmotriti mogućnosti kultivacije HA na lokalitetima ultramafitskog zemljišta Srbije uz primenu specifičnih agrotehničkih mera koje pospešuju usvajanje nikla u nadzemnu biomasu, dodatno ispitati sve moguće proizvode koji mogu nastati od HA i tehnologije izrade koje ih prate (sagorevanje, termička obrada pepela, prečišćavanje lužnog rastvora i prerada finalnog proizvoda) kao i potražnju za tim proizvodima prvo u Srbiji pa u regionu, i uz to posebni osvrt posvetiti održivom razvoju i zaštiti životne sredine. Takođe, treba imati u vidu da bez obzira na visoku cenu procesa, fitorudarenje u predstojećim godinama može uzeti značajni udeo u proizvodnji metala nikla i njegovih soli, budući da je trenutna cena nikla na istorijskom maksimumu sa trendom daljeg porasta.

Zahvalnica

Sredstva za realizaciju istraživanja obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ugovor br. 451-03-68/2022-14/200023).

Literatura

- [1] Chaney, R. L., Baker, A., Morel, J.L. (2018): The long road to developing phytomining/agromining, In: Agromining: Farming for Metals; Extracting Unconventional Resources Using Plants (eds. Van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A., Morel, J.L.), Springer Nature, Switzerland, pp 1-17.
- [2] (https://www.statista.com/topics/1572/nickel/#topicHeader_wrapper)

- [3] Kierczak, J., Pietranik, A., Pędziwiatr, A. (2020): Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: a review. *Science of The Total Environment*, 755(1): 142620.
- [4] Losfeld, G., Escande, V., Jaffré, T., l'Huillier, L., Grison, C. (2012): The chemical exploitation of nickel phytoextraction: An environmental, ecologic and economic opportunity for New Caledonia. *Chemosphere*, 89 (7): 907 - 910.
- [5] Cerdeira-Pérez A., Monterroso C., Rodríguez-Garrido B., Machinet G., Echevarria G., Prieto-Fernández Á., Kidd P.S. (2019): Implementing nickel phytomining in a serpentine quarry in NW Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 197: 1-13.
- [6] Brooks, R. R., Lee, J., Reeves, R. D., Jaffré, T. (1977). Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 49–57.
- [7] Deng, THB., Van der Ent, A., Tang, YT. *et al.* Nickel hyperaccumulation mechanisms: a review on the current state of knowledge. *Plant Soil*, 423: 1–11 (2018).
- [8] Fernando, E.S., Quimado, M., Doronila, A. (2014): *Rinorea niccolifera* (Violaceae), a new, nickel-hyperaccumulating species from Luzon Island, Philippines, *PhytoKeys*, 37:1-13.
- [9] Lombi E., Zhao F.J., Dunham, S.J., McGrath, S.P. (2000): Cadmium accumulation in populations of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi goesingense*. *New Phytologist*, 145: 11–20.
- [10] Robinson, B.H., Brooks, W, Howes, A., Kirkman, J., Gregg, P. (1997): The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining, *Journal of geochemical exploration*, 60 (2): 115-126.
- [11] Brooks, R., Robinson, R., Howes, A., Chiarucci, A. (2001): An evaluation of *Berkheya coddii* Roessler and *Alyssum bertolonii* Desv. for phytoremediation and phytomining of nickel, *South African Journal of Science*, 97 (11): 558-561.
- [12] Bani, A., Echevarria, G., Sulçe, S., Morel, J.L., Mullai, A. (2007): In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant Soil*, 293: 79–89 (2007).
- [13] Dulce Navarrete Gutiérrez, Philip Nkrumah, Antony van der Ent, Joseph Pollard, Alan Baker, et al.. The potential of *Blepharidium guatemalense* for nickel agromining in Mexico and Central America. *International Journal of Phytoremediation*, Taylor & Francis, 2021, 23 (11), pp.1157-1168.
- [14] Chaney, R., Angle, J.S., Li, Y-M. (1997): Method for phytomining of nickel, cobalt and other metals from soil, Worldwide application Patent, University of Maryland College Park, United States as Represented by the Secretary of Agriculture , Publication of WO1998008991A1
- [15] (https://webgate.ec.europa.eu/life/publicWebsite/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=5759)
- [16] (<https://projects.au.dk/facceturplus/research-projects-1st-call/agronickel/>)
- [17] Bani, A. Guillaume, E., Xin, Z., Emile, B., Baptiste, L., Jean Louis, M., Marie-Odile, S. (2015): The effect of plant density in nickel-phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. *Australian Journal of Botany*, 63: 72-77.
- [18] Chaney, R. L., J. S. Angle, C. L. Broadhurst, C. A. Peters, R. V. Tappero, and D. L. Sparks.(2007), Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. *Journal of Environmental Quality* 36(5):1429–1433.

- [19] Nkrumah, P.N., Tisserand, R., Chaney, R.L., Baker, A.J.M., Louis, J., Goudon, R., Erskine, P.D., Echevarria, G., Van Der Ent, A. (2019): The first tropical 'metal farm': some perspectives from field and pot experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 198: 114–122.
- [20] Michel-Pierre Faucon, Olivier Pourret, and Bastien Lange, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 233-240.
- [21] Maria Clemencia Zambrano, Linxi Yuan, Xuebin Yin and Gary Banuelos, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 241-252.
- [22] Brett Robinson and Chris Anderson, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 253-262.
- [23] Chuan Wu and Shengguo Xue, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 263-274.
- [24] Tongbin Chen, Mei Lei, Xiaoming Wan, Xiaoyong Zhou, Jun Yang, Guanghui Guo, and Wen Cai, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 275- 282.
- [25] Longhua Wu, Pengjie Hu, Zhu Li, Tong Zhou, Daoxu Zhong, and Yongming Luo, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 283 -296.
- [26] Chang Liu, Ming Yuan, Wen-Shen Liu, Mei-Na Guo, Hermine Huot, Ye-Tao Tang, Baptiste Laubie, Marie-Odile Simonnot, Jean Louis Morel, and Rong-Liang Qiu, Springer International Publishing AG (2018) A. van der Ent et al. (eds.), *Agromining: Farming for Metals*, *Mineral Resource Review* pp 297 -308.
- [27] Li YM, Chaney R, Brewer E, Roseberg R, Angle JS, Baker AJM, Reeves R, Nelkin J (2003) Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil* 249:107–115.
- [28] Mathilde Guilpain, Baptiste Laubie, Xin Zhang, Jean Louis Morel, Marie-Odile Simonnot. 2018. Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching. *Hydrometallurgy* 180: 192–200.
- [29] Zhang X. Hydrometallurgical process for the valorization of nickel contained in hyperaccumulating plants. Thesis. Lorraine, 344 France: Université de Lorraine; 2014 <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751083>.
- [30] Zhang, X., Houzelot, V., Bani, A., Morel, J.L., Echevarria, G., Simonnot, M.O., 2014. Selection and combustion of Ni-hyperaccumulators for the phytomining process. *Int. J. Phytorem.* 16, 1058–1072.
- [31] Houzelot V, Laubie L, Pontvianne S, Simonnot M-O (2017) Effect of up-scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agromining. *Chem Eng Res Des* 120:26–33.
- [32] Vaughan J, Riggio J, Van der Ent A, Chen J, Peng H, Harris H (2016) Characterisation and hydrometallurgical processing of nickel from tropical phytomined bio-ore. *Hydrometallurgy* 169:346–355.
- [33] Cassayre, Laurent and Hazotte, Claire and Laubie, Baptiste and Carvalho, W.M. and Simonnot, Marie- Odile Combustion of nickel hyperaccumulator plants investigated by experimental and thermodynamic approaches. (2020) *Chemical Engineering Research and Design*, 160. 162- 174. ISSN 0263-8762.

- [34] Barbaroux R, Plasari E, Mercier G, Simonnot M-O, Morel JL, Blais JF (2012) A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. *Sci Total Environ* 423:111–119.
- [35] Zhang X, Laubie B, Houzelot V, Plasari E, Echevarria G, Simonnot M-O (2016) Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process. *Chem Eng Res Des* 106:26–32.
- [36] Losfeld G, Escande V, Vidal de La Blache P, L’Huillier L, Grison C (2012) Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for Friedel–Crafts alkylation and acylation. *Catal Today* 189:111–116.
- [37] Barbaroux R, Mercier G, Blais JF, Morel JL, Simonnot MO, Bani A. A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. *Sep Purif Technol* 2011;83:57–65.
- [38] Ghorbani M, Dolati AG, Afshar A. Electroplating of Ni–Fe alloys in the presence of complexing agents. *Russ J Electrochem* 2002;38:1173–7.
- [39] Sigma-Aldrich, S. (2018). Ammonium Nickel(II) Sulfate Hexahydrate. Available online at: <https://www.sigmaaldrich.com> (Mart 2022).
- [40] Tumi, A., Mihailović, N., Gajić, B., Niketić, M., Tomović, G. (2012): Comparative Study of Hyperaccumulation of Nickel by *Alyssum murale* s.l. Populations from the Ultramafic of Serbia, *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(6):1855-1866.
- [41] Marković, B., Ranđelović, D., Jovanović, G., Tomović, G., Jakovljević, K., Mišljenović, T., & Sokić, M. (2021). Extraction of ammonium nickel sulfate hexahydrate by hydrometallurgical process from the hyperaccumulating plant *Odontarrhena muralis*—case study from Serbia. *Hemijska industrija*, 75(5), 285-296.

**СИМПОЗИЈУМ са међународним учешћем "Рударство" (13 ;
2022 ; Врњачка Бања)**

Održivi razvoj u rudarstvu i energetici : zbornik radova / 13. simpozijum sa međunarodnim učešćem "Rudarstvo 2022" = Sustainable development in mining and energy : proceedings = 13th Symposium with International Participation "Mining 2022", Vrnjačka Banja 23. - 26. maj 2022. ; [organizatori Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina [i] Privredna komora Srbije] ; [urednik, editor Miroslav Ignjatović]. - Beograd : Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 2022 (Beograd : Akademska izdanja). - 282 str. : ilustr. ; 25 cm

Tiraž 180. - Bibliografija uz većinu radova. - Abstracts.

ISBN 978-86-80420-25-7

а) Рударство -- Зборници б) Животна средина -- Заштита --
Зборници

COBISS.SR-ID 66165513



2022.