

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

SIMONA ŠTRIGA

MOGUĆNOSTI EKSPLOATACIJE NIKLA UZ POMOĆ BILJAKA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

SIMONA ŠTRIGA

MOGUĆNOSTI EKSPLOATACIJE NIKLA UZ POMOĆ BILJAKA

ZAVRŠNI RAD

KANDIDAT:

SIMONA ŠTRIGA

MENTOR:

doc.dr.sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ

VARAŽDIN, 2016.

Zadatak završnog rada:

## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Mogućnosti eksploatacije nikla uz pomoć biljaka

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Aleksandre Anić Vučinić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 30.06.2016.

Simona Štriga  
(Ime i prezime)

17247710376  
(OIB)

---

(Vlastoručni potpis)

## ***Sažetak***

Simona Štriga

### Mogućnosti eksploatacije nikla uz pomoć biljaka

Fitorudarenje nikla ekološki je prihvatljiva i ekonomski isplativa metoda dobivanja ovog vrijednog metala čije su primjene brojne. Nikal se zahvaljujući dobrim svojstvima legura u kojima je sadržan koristi za proizvodnju više od tristotinjak tisuća proizvoda. Fitoremedijacija se smatra „zelenom“ metodom za uklanjanje teških metala iz tla jer nasuprot konvencionalnim, fizikalnim i kemijskim metodama, pruža brojne prednosti; jeftinija je, jednostavnija, uklopljiva u krajobraz i ekološki prihvatljivija od konvencionalnog rudarenja jer ne utječe na iskoristivost i plodnost tla, već ga povećava unošenjem organske tvari te može pomoći u prevenciji erozije i ispiranja teških metala u vode ili druge sastavnice okoliša. Metoda je ekonomski isplativa što pokazuje činjenica da troškovi fitoremedijacije ne prekoračuju 5 % troškova konvencionalnih metoda.

Mogućnosti eksploatacije nikla ovise o više faktora, a to su: fitoakumulacijske mogućnosti biljaka, koncentracija nikla u tlu i biljkama, godišnja proizvodnja biomase, proizvodnja i uporaba energije od spaljivanja te cijena metala na svjetskoj razini, što predstavlja najvažniji faktor.

#### **Ključne riječi:**

*fitorudarenje, nikal, isplativost, fitoremedijacija, fitoakumulacija*

## SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Nikal.....	2
2.1.1. Načini eksploatacije nikla uz pomoć biljaka.....	2
2.2. Fitoremedijacija nikla.....	4
2.3. Fitoakumulacija nikla.....	6
2.3.1. Biljke hiperakumulatori .....	6
2.3.2. Fitorudarenje .....	8
2.3.2.1. Prednosti i ograničenja fitorudarenja .....	9
3. EKONOMSKI ASPEKTI EKSPLOATACIJE NIKLA POMOĆU BILJAKA .....	10
3.1. Mogući model ekonomski isplativog fitorudarenja .....	11
3.2. Ekonomska procjena fitorudarenja nikla .....	13
3.2.1. Fitoakumulatori nikla .....	13
3.2.2. Ostali čimbenici važni za ekonomsku isplativost fitorudarenja nikla.....	16
4. ZAKLJUČAK .....	23
POPIS LITERATURE .....	24
POPIS SLIKA .....	25
POPIS TABLICA .....	26
POPIS KRATICA KORIŠTENIH U RADU.....	27

### ***Zahvala***

Najveće hvala, nažalost, prerano preminulom doc. dr. sc. Dinku Vujević što me je uopće zainteresirao za ovu temu te na svim njegovim korisnim savjetima i idejama.

Hvala doc. dr. sc. Aleksandri Anić Vučinić što je preuzela mentorstvo čime sam mogla zadržati temu ovog završnog rada.

Veliko hvala i asistentici Ivani Melnjak na usrdnom ispravljanju i vođenju sastavljanja cjelokupnog rada.

## 1. UVOD

Teški metali prisutni u okolišu važna su sirovina za metalurgiju – granu inženjerstva koja se bavi proizvodnjom metalnih legura, a samim time njihova eksploatacija, obrada, oplemenjivanje i oblikovanje predstavljaju važan aspekt gospodarskog razvoja. Pod nazivom „teški metali” podrazumijevaju se kemijski elementi čija je gustoća veća od 5 g/cm<sup>3</sup>. U teške metale ubrajaju se: kadmij (Cd), krom (Cr), živa (Hg), olovo (Pb), nikal (Ni) i drugi.

Neki od njih neophodni su za pravilno funkcioniranje živih organizama, a njihov manjak dovodi do pojave različitih bolesti. Ipak, pojam „teški metal” u većini slučajeva asocira na onečišćivalo životne sredine ljudi i ostalih živih organizama. Izvlačenjem teških metala iz ruda i njihovim korištenjem u različitim sferama života modernog društva dolazi do njihovih emisija u okoliš. Nakon toga oni se akumuliraju u tlu i vodama zbog ne razgradivosti što posljedično vodi do onečišćenja hranidbenog lanca.

Teški metali u okoliš dopijevaju prirodnim procesima ili antropogenim aktivnostima, a izuzetno su važni kao sirovina. Lista sastavljena od predmeta i proizvoda za čiju su proizvodnju potrebni teški metali gotovo je beskonačna. Nikal se, primjerice, nalazi u brojnim predmetima koji se koriste u svakodnevnom životu kao što su oprema za spremanje hrane, medicinska oprema, kovanice, mobiteli i prometala te u zgradama i postrojenjima za proizvodnju energije. U svakodnevnoj je uporabi oko tri tisuće legura koje sadrže nikal, a koriste se u elektronici i pomorskom inženjerstvu. [1]

Klasično rudarenje, kao metoda dobivanja ruda iz kojih se izvlače korisni materijali veoma je okolišno, ekonomski i energetske agresivno, a i opasno po život ljudi koji se njime bave. Novija, ekološki i ekonomski prihvatljiva metoda je fitoremedijacija, metoda kojom biljke iz onečišćenih tala „rudare” teške metale, samim time čiste i rasterećuju tlo, a i pribavljaju sirovine. Metoda ima brojne, kako ekološke, tako i ekonomske prednosti nad klasičnim rudarenjem.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Nikal

Nikal, koji je kemijski element desete skupine periodnog sustava elemenata, srebrnastobijela je, blistavo-sjajna i tvrda kovina. Ima svojstvo plastičnosti, žilav je i teško taljiv metal. Pronađen je u metalnim artefaktima starim više od dvije tisuće godina, a prvi ga je identificirao i izolirao kao kemijski element švedski kemičar Axel Cronstedt 1751. godine. U 19. stoljeću nikal se uglavnom upotrebljavao kao sirovina za proizvodnju novčića (SAD, Švicarska), dok se u novije vrijeme nikal koristi u proizvodnji više od tristo tisuća proizvoda zahvaljujući dobrim svojstvima legura koje sadrže nikal kao što su otpornost na koroziju i visoke temperature. 65 % proizvedenog nikla koristi se u proizvodnji nehrđajućeg čelika, 20 % u proizvodnji legura za aeronautičku i vojnu industriju, oko 9 % u gradnji kemijskih postrojenja te preostalih 6 % u proizvodnji novčića, baterija, elektroničkih proizvoda i hibridnih automobila.

Nikal se u prirodi pojavljuje u obliku oksida, sulfida i silikata, a nalazišta ruda koje sadrže nikal nalaze se u 23 zemlje svijeta, dok u eksploataciji i obradi prednjače Ruska Federacija, Kanada, Australija, Indonezija, Kuba, Kina, Južnoafrička Republika, Kolumbija, Grčka i Brazil. [3]

Biljke apsorbiraju nikal iz tla, dok životinje hraneći se biljkama unose nikal u svoje organizme. Ljudi konzumiraju biljke i životinje te na taj način unose nikal u organizam. Sadržaj nikla u hrani povezan je s koncentracijom nikla u tlu. Koncentracija nikla u tlu ovisi o više čimbenika tj. o: vrsti tla (tla sa serpentinom sadržavaju često visoke koncentracije nikla), suvremenoj poljoprivrednoj proizvodnji (pesticidi i gnojiva), onečišćenosti tla otpadnim vodama i otpadom te udaljenosti od metalurških postrojenja.

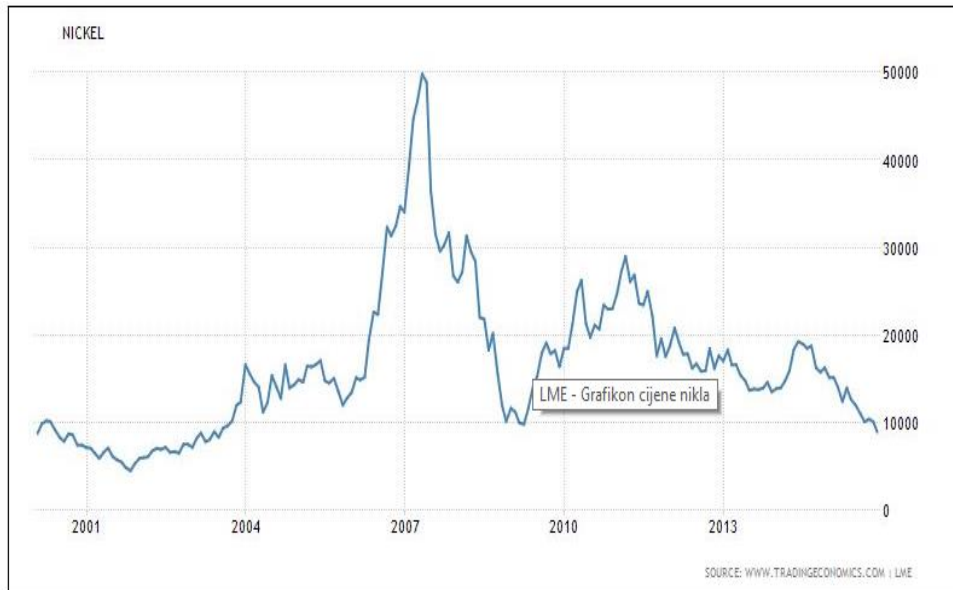
Nikal u hrani može dovesti do različitih bolesti kao što je alergijski dermatitis poznat kao niklov svrbež, a udisanje nikla dovodi do respiratornih problema te raka sinusa, nosa, grla, pluća i želuca. [4]

Cijena nikla na svjetskom tržištu u 2015. godini iznosila je 8.200,00 \$/t, što predstavlja pad u odnosu na prijašnje godine, a varijacija cijene nikla na globalnoj razini prikazana je na slici 1. gdje je na osi apscisa prikazano vrijeme u godinama, a na osi ordinata cijena jedne tone nikla u američkim dolarima.

### **2.1.1. Načini eksploatacije nikla pomoću biljaka**

Teški metali su kemijski elementi velike atomske mase i gustoće 5 puta veća od gustoće vode. Dijele se na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni teški metali su potrebni živim bićima za vršenje biokemijskih i psiholoških funkcija te su važni sastojci nekoliko enzima ključnih za izvođenje oksidacijsko – redukcijskih reakcija u organizimima. Neesencijalni teški metali su toksični i kancerogeni te mogu izazvati oštećenja DNA. Esencijalni mikroelementi su bakar, željezo, mangan, cink, molibden te nikal dok u neesencijalne spadaju kadmij, krom, olovo, živa i arsen.

Primjenjuju se u vrlo širokom rasponu, od kućanstava, medicine, poljoprivrede do industrijskih i tehnoloških procesa što uzrokuje sve veće emisije tih elemenata u okoliš, a samim time i dovodi do povećane brige oko njihovog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje. Teški metali prirodno su prisutni u litosferi, no većina onih koji predstavljaju opasnost po okoliš i zdravlje antropogenim su procesima dospjeli u okoliš. Najznačajniji prirodni procesi koji utječu na oslobađanje teških metala su vulkanska aktivnost, djelovanje atmosferilija na stijene te erozijski procesi. Antropogene aktivnosti koje dovode do oslobađanja teških metala u okoliš su rudarenje, taljenje, korištenje pesticida, odlaganje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, industrijski procesi obrade metala u rafinerijama, izgaranje ugljena, proizvodnja nafte i rad postrojenja na nuklearni pogon. [2]



Slika 1. Grafički prikaz varijacije cijene nikla na svjetskom tržištu od 2001. - 2015. godine [5]

## 2.2. Fitoremedijacija nikla

Fitoremedijacija je postupak korištenja biljaka i pripadajućih mikroorganizama u smanjenju koncentracije ili toksičnih učinaka onečišćivala u okolišu. Sam pojam spoj je grčke riječi *phyto* što znači biljka i latinske riječi *remedium* što znači ispraviti ili otkloniti štetu. Fitoremedijacija se može koristiti za uklanjanje teških metala i radionuklida, kao i za organska onečišćivala poput polinuklearnih aromatskih ugljikovodika, polikloriranih bifenila i pesticida. To je relativno nova metoda koja se intenzivnije istražuje posljednja dva desetljeća, a ideju je razvio dr. Rufus L. Chaney 1983. godine. Fitoremedijacija se smatra „zelenom“ metodom za uklanjanje teških metala iz tla, jer nasuprot konvencionalnim, fizikalnim i kemijskim metodama, pruža brojne prednosti. Fizikalne i kemijske metode uključuju smrzavanje, spaljivanje, iskopavanje, ispiranje i skrućivanje *in situ* što je često vrlo skupo, tehnološki zahtjevno i dovodi do promjena svojstava i prirodne mikroflore tla. S druge strane, fitoremedijacija je jeftinija, jednostavnija, krajobrazno uklopivija i ekološki prihvatljivija jer ne utječe na iskoristivost i plodnost tla, već ga povećava unošenjem organske tvari te može pomoći u prevenciji erozije i ispiranja teških metala u vode ili druge sastavnice okoliša.

Metoda je ekonomski isplativa što pokazuje činjenica da troškovi fitoremedijacije ne prekoračuju 5 % troškova konvencionalnih metoda, a isplativost se očituje i u

eksploatiranju sirovina s velikom tržišnom vrijednosti kao što su zlato, nikal i talij te u povećavanju plodnosti tla za uzgoj različitih usjeva. [6]

U tablici 1. navedene su različite metode fitoremedijacije.

Tablica 1. Metode fitoremedijacije s kratkim opisom metode [6]

Fitoakumulacija	Postupak kojim biljka apsorbira onečišćivala korijenom i premješta ih i akumulira u svoje nadzemne dijelove.
Fitofiltracija	Postupak uklanjanja onečišćivala iz otpadnih voda pomoću biljaka.
Fitostabilizacija	Postupak korištenja biljaka u stabilizaciji onečišćivala u tlu i smanjenju njihove mobilnosti – prevencija emisija u podzemne vode ili hranidbene lance.
Fitovolatilizacija	Postupak kojim biljka apsorbira onečišćivalo iz tla i pretvara ga u volatilne (hlapljive) spojeve te ispušta u atmosferu.
Fitodegradacija	Postupak kojim biljka iz tla uklanja organska onečišćivala uz pomoć enzima te ih svojim metabolizmom razgrađuju na manje opasne tvari („zelena jetra“ okoliša).
Rizodegradacija	Razgradnja organskih onečišćivala u rizosferi (prostor 1 mm oko korijena biljaka) uz stimulaciju mikroorganizama.
Fitodesalinizacija	Postupak kojim biljka uklanja soli iz tla

## 2.3. Fitoakumulacija nikla

Fitoakumulacija (fitoekstrakcija, fitoapsorpcija) je proces kojim biljka apsorbira onečišćivače iz tla ili voda, premješta ga i akumulira u nadzemne dijelove. To premještanje temeljni je biokemijski proces poželjan za uspješnu fitoakumulaciju, jer žetva korijenskih dijelova biljaka generalno nije izvodljiva. Fitoakumulacija se izvodi kroz nekoliko koraka koji su navedeni i opisani u tablici 2.[7]

Tablica 2. Faze fitoakumulacije s kratkim opisima [7]

Faze fitoakumulacije	Opis
1. Oslobođanje metala iz tla	Zakiseljavanje rizosfere Izlučivanje liganda Sudjelovanje mikroorganizama
2. Apsorpcija u korijen i transport u nadzemne dijelove biljke	Metali ulaze u korijen kroz prostore između stanica ili kroz membranu endoderme korijena
3. Preraspodjela i detoksikacija metala	Metali se akumuliraju u prostore gdje ne štete vitalnim funkcijama biljke (vakuola)

### 2.3.1. Biljke hiperakumulatori

Biljke za svoj rast i razvoj trebaju makro i mikro nutrijente. Makronutrijenti se dijele na primarne kao što su dušik, fosfor i kalij te sekundarne, kalcij i magnezij. Mikronutrijenti potrebni biljci su elementi poput željeza, mangana, cinka, bakra i nikla. To su, dakle, tvari koje su biljci potrebne u manjim količinama, no neke biljne vrste imaju posebno visoku toleranciju na specifične elemente. Biljke koje imaju izraženu mogućnost akumulacije metala (mogućnost akumulacije većih količina od ostalih) nazivamo hiperakumulatori. To svojstvo vjerojatno je prirodni obrambeni mehanizam za obranu od predatora ili evolucijska prilagodba za mogućnost preživljavanja pojedinih biljnih vrsta na staništima s visokom koncentracijom metala. Biljke hiperakumulatori imaju zajednička obilježja:

- posjeduju biokoncentracijski faktor veći od 1 (omjer koncentracije metala u biljnom tkivu i koncentracije metala u tlu) te
- visoku toleranciju na prisustvo metala.

Većina hiperakumulatora sposobna je akumulirati samo jednu vrstu metala, no postoje i oni koji mogu akumulirati više različitih metala.

Hiperakumulatori akumuliraju i do tisuću puta veće količine metala od ostalih fitoakumulatora, što je prikazano u tablici 3. na primjeru nekoliko različitih metala, odnosno njihovih koncentracija u masi suhe biljne tvari. U današnje vrijeme hiperakumulatorima se nazivaju biljke koje sadrže 1000 (i više) miligrama metala po kilogramu biljnog tkiva.

Tablica 3. Koncentracije pojedinih metala u „običnim“ biljkama i u hiperakumulatorima [7]

<b>Metal</b>	<b>„Obična biljka“ (mg/kg)</b>	<b>Fitoakumulator (mg/kg)</b>
Nikal	10	10.000-40.000
Cink	400	10.000-50.000
Bakar	25	1.000-12.500
Kobalt	5	1.000-10.000
Krom	5	1.000-2.500

Ovisno o vrsti metala, postoji različiti broj biljnih porodica koje su sposobne akumulirati ih u većim količinama. U tablici 4. prikazan je broj poznatih hiperakumulatora za pojedine metale te najpoznatije porodice hiperakumulatora. [7]

Tablica 4. Porodice i broj poznatih hiperakumulatora za pojedine metale [7]

<b>Metal</b>	<b>Broj hiperakumulatora</b>	<b>Porodice u kojima su pronađeni hiperakumulatori</b>
Kadmij	1	Krstašice
Kobalt	26	Usnače, Medićolike
Bakar	24	Šiljovke, Usnače, Trave, Medićolike
Mangan	11	Zimzelenovke, lat. <i>Cunoniaceae</i> , lat. <i>Proteaceae</i>
Nikal	290	Krstašice, lat. <i>Cunoniaceae</i> , Mlječikovke, lat. <i>Flacourtiaceae</i> , Ljubičevke
Selenij	19	Mahunarke
Cink	16	Krstašice, Ljubičevke

### 2.3.2. Fitorudarenje

Fitoakumulacijom biljke akumuliraju metale u svom tkivu i čiste onečišćena tla, no postavlja se pitanje što učiniti s tim biljkama nakon žetve. Jedno od mogućih rješenja je tretirati tu masu kao opasni otpad i na propisan način je odložiti. No, ekološki prihvatljivije i ekonomski isplativije rješenje je fitorudarenje, odnosno rudarenje pomoću biljaka. Ta metoda je „zelena“ alternativa klasičnom rudarenju koje je energetska, ekonomski i ekološki agresivno te je moguće dobiti sirovine koje imaju tržišnu vrijednost i tako ih ekonomski iskoristiti i ponovno uporabiti.

Fitorudarenje je *in situ* metoda za uklanjanje metala iz sub – ekonomskih ruda tj. ruda koje sadržavaju manje koncentracije poželjnih sastojaka da bi klasično rudarenje bilo isplativo te za uklanjanje metala iz onečišćenih mjesta. Fitorudarenju se pridaje sve veća važnost iz tri razloga:

1. povećani socio – okolišni pritisak zbog utjecaja klasičnog rudarenja na okoliš,
2. nemogućnosti isplativog dobivanja metala trenutno dostupnom tehnologijom iz ruda s niskim sadržajem metala i
3. zbog konkurentne, visoke cijene metala na globalnom tržištu.

### **2.3.2.1. Prednosti i ograničenja fitorudarenja**

Fitorudarenje je eko prijateljska, estetski i krajobrazno ugodna i nedestruktivna te vizualno nenapadna metoda rudarenja i dobivanja vrijednih sirovina. Učinkovitija je, čišća, pokretana Sunčevom energijom i uporabljiva *in situ* bez negativnih utjecaja na tlo kao što su nepovratne promjene njegovih svojstava i prirodne mikroflore. Također, jeftinija je, nerizična, dolazi se do sirovina s tržišnom vrijednošću kao što su zlato, talij i nikal, a i održivo se upravlja tlama popravljanjem svojstava za uzgoj usjeva s većom tržišnom vrijednošću.

Utjecaj fitorudarenja na okoliš je minimalan iz više razloga. Rudarenje biljkama pogodnije je od klasičnog, jer za razliku od klasičnog rudarenja ne uzrokuje erozijske procese. Sirovina dobivena fitorudarenjem ne sadrži sumpor i njeno taljenje potražuje manje količine energije od klasičnih rudnih masa te se njihovom preradom u atmosferu ne oslobađaju štetni sumporni oksidi koji mogu dovesti do stvaranja kiselih kiša. Bio – rude sadrže uglavnom veću količinu metala od ruda dobivenih konvencionalnim rudarenjem te je za njihovo skladištenje potrebno manje prostora zbog manje gustoće istih. Također, fitorudarenje je metoda za pročišćavanje i oporavak tala opterećenih toksičnim metalima čime ona postaju pogodna za rast vegetacije, poljoprivrednu proizvodnju ili šumarstvo. Biljke hiperakumulatori su jeftine i obnovljive te je izvor energije za ovaj proces uglavnom Sunčeva svjetlost.

Uz brojne prednosti, fitorudarenje ima i neke nedostatke. Sezonski je i klimatološki uvjetovano i ovisi o različitim faktorima kao što su: pH vrijednosti tla, sadržaj vlage, temperatura i aktivnosti u području rizosfere. Metali, da bi ih biljke mogle apsorbirati moraju biti u blizini biljnih korijena što je otežavajući faktor, jer hiperakumulatori



uglavnom imaju plitko korijenje, sporo rastu i imaju mali biljni organizam što rezultira dobivanjem male količine biomase koja se kasnije može energetski iskoristiti. [7]

### **3. EKONOMSKI ASPEKTI EKSPLOATACIJE NIKLA POMOĆU BILJAKA**

Isplativost fitorudarenja ovisi o nekoliko aspekata, a to su:

1. sadržaj metala u tlu i biljkama,
2. proizvodnja biomase na godinu,
3. proizvodnja i uporaba energije od spaljivanja te
4. cijena metala na svjetskoj razini, što predstavlja najvažniji faktor.

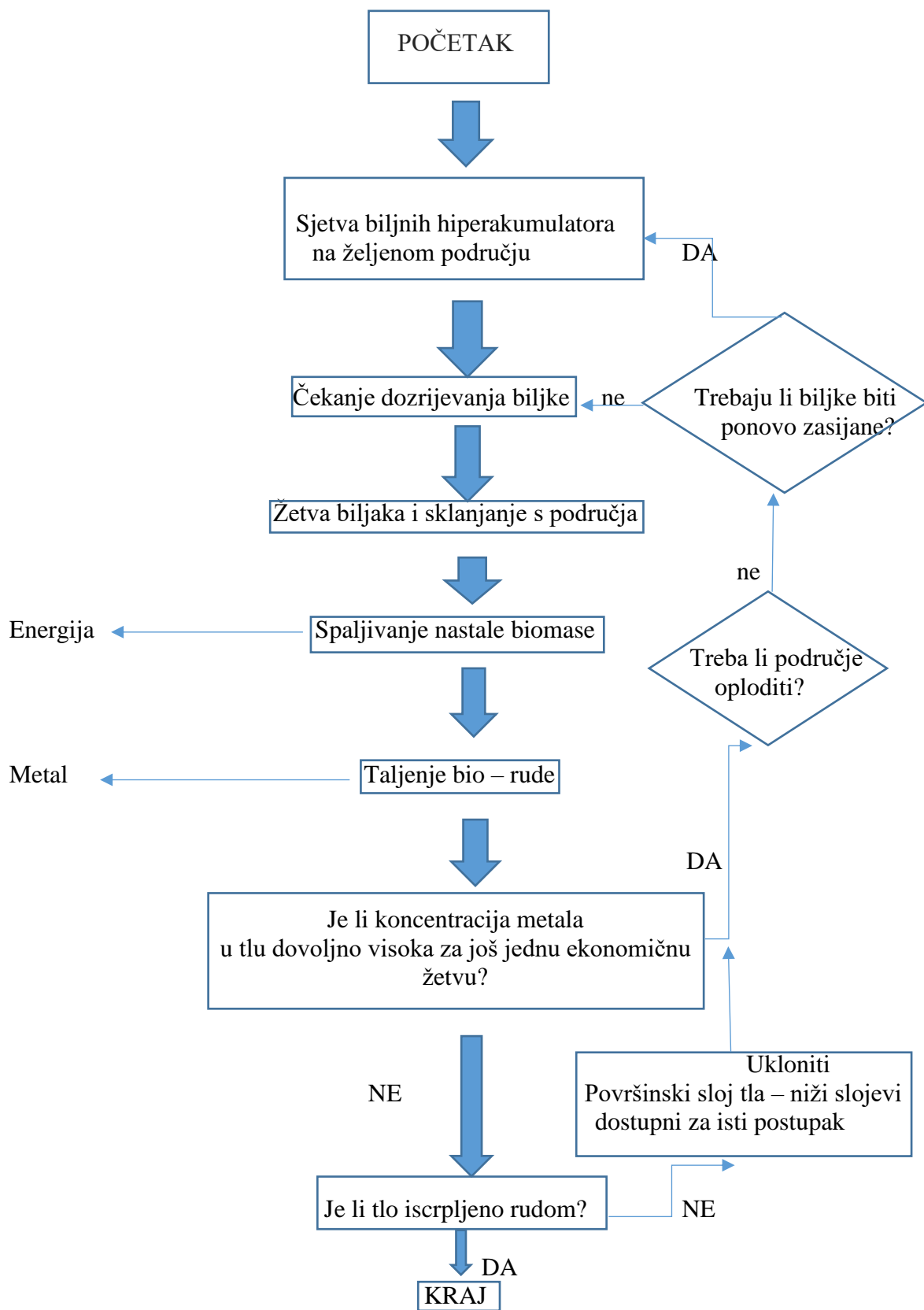
Najisplativiji metali za fitorudarenje su zlato, talij, kobalt i nikal zbog njihove visoke cijene na tržištu. Isplativost ovisi i o kombinaciji spomenutih faktora, jer, primjerice, cijena uranija je visoka, no količina koju biljke mogu akumulirati je mala pa s ekonomske strane fitorudarenje takvih metala nije isplativo. Nasuprot tome, cijena mangana je niska, ali su količine koje se mogu fitoakumulirati velike pa je fitorudarenje isplativo. No, cijena metala ne bi trebala biti presudni faktor za odlučivanje o isplativosti fitorudarenja. Ona nije konstantna, već varira na mjesečnoj razini, ali se određeni metali mogu akumulirati u biljkama, biljke se skupiti i spaliti te se pepeo koji sadrži metale može skladištiti i čuvati dok cijena ne poraste i postane prihvatljiva kako bi ekonomičnost cijelog postupka bila na razini.

Fitorudarenje je isplativije od konvencionalnog rudarenja što je vidljivo baš na primjeru nikla. Naime, klasično rudarenje, da bi bilo isplativo, izvodi se na rudama koje sadrže više od 30.000 mg/kg nikla, dok su za fitorudarenje dostatne količine od 1.000 mg/kg, a ultramafična i serpentinska tla na različitim svjetskim lokacijama sadrže između 1.000 i 7.000 mg/kg nikla. [7]

### **3.1.Mogući model ekonomski isplativog fitorudarenja**

Kako se u svakom tehnološkom postupku uvijek razmatraju različiti aspekti, tako je važan aspekt fitorudarenja i moguća ekonomska dobit, koja uz remedijaciju tla predstavlja i mogući „novi način“ rudarenja koji uključuje određeni novčani profit.

Model mogućeg sustava fitorudarenja te koraci njegovog provođenja prikazani su na sljedećoj slici (slika 2.)



Slika 2. Model sustava fitorudarenja [10]

Da bi proces fitorudarenja bio isplativ treba ispuniti nekoliko uvjeta i predvidjeti nekoliko koraka. Na željenom području gdje su koncentracije metala dovoljne za fitorudarenje treba posijati biljke koje imaju sposobnost hiperakumulacije teških metala te čekati njihovo dozrijevanje nakon čega slijedi žetva, uklanjanje dobivene biomase iz tog područja te njeno spaljivanje. Iz pepela se dobiva ruda. Upravo ta dva koraka, uporaba energije spaljivanja i proizvodnja rude, ključna su za ekonomsku dobit. Dobivena ruda ima svoju tržišnu vrijednost te se prodaje kao sirovina, a postupkom njenog dobivanja - spaljivanjem biomase nastala toplinska energija može se iskoristiti za proizvodnju električne energije koja se također može unovčiti. Nakon žetve ispituje se da li je koncentracija metala u tlu dovoljno velika za još jednu ekonomičnu žetvu te je li rudno tijelo iscrpljeno. Ukoliko je iscrpljeno, proces fitorudarenja se završava, a ukoliko je ruda prisutna u nižim slojevima tla, površinski dio se uklanja kako bi onaj niži postao dostupan za usjev i mogućnost fitorudarenja. [9]

### **3.2. Ekonomska procjena fitorudarenja nikla**

Isplativost fitorudarenja nikla ovisi najviše o potencijalnim fitoakumulatorima, dakle biljkama koje imaju sposobnost akumuliranja visokih koncentracija tog metala u svom organizmu te o cijeni nikla na svjetskom tržištu. Nije dovoljno samo pronaći potencijalnu fitoakumulacijsku biljku. Isplativost metode ovisi i o biljnoj prilagodbi na klimatske uvjete, o vrstama tla pogodnim za rast fitoakumulatora te o količini moguće biomase koja se može dobiti po hektaru pokošenog usjeva godišnje.

#### **3.2.1. Fitoakumulatori nikla**

Do danas je poznato oko tristotinjak fitoakumulatora nikla. Neki od njih su: *Berkheya coddii*, *Alyssum bertolonii* (gromotulja), *Hybanthus floribundus* (grmolika ljubica), *Stackhousia tryonii* prikazani na slikama 3. - 6.



Slika 3. *Berkheya codii*



Slika 4. *Alyssum bertolonii*



Slika 5. *Hybanthus floribundus*



Slika 6. *Stackhousia tryonii*

*Berkheya codii* može u prosjeku sadržavati oko 5.000  $\mu\text{g}$  nikla po gramu suhe tvari. Pogodna je za fitoremedijaciju u Sjedinjenim Američkim Državama, a u usporedbi s ostalima ima nekoliko prednosti:

- lako raste iz sjemena
- producira veći količinu biomase
- višegodišnja i samonikla biljka; nakon žetve može sljedeće godine ponovo narasti bez potrebe za sjetvom
- koncentracija nikla u biljnom tkivu značajno je povećana u sljedećoj generaciji u odnosu na prvu
- otporna je na hladne vremenske uvjete uključujući i temperature manje od 0 °C
- na mjestima s ostrim zimama može se uzgajati kao jednogodišnja biljka
- proizvodi sjeme spremno za sjetvu, a moguća je oplodnja vjetrom ili kukcima
- otporna je na napade insekata i patogenih organizama u tlu [9]

*Alyssum bertolonii* pogodna je za mediteranske krajeve jer dobro podnosi suhu klimu, a može sadržavati do 8.000 µg nikla u gramu suhe tvari.

Još jedna biljka koja raste na suhim tlima je i *Hybanthus floribundus*, a njenim spaljivanjem dobiva se do 23.000 µg nikla po gramu pepela.

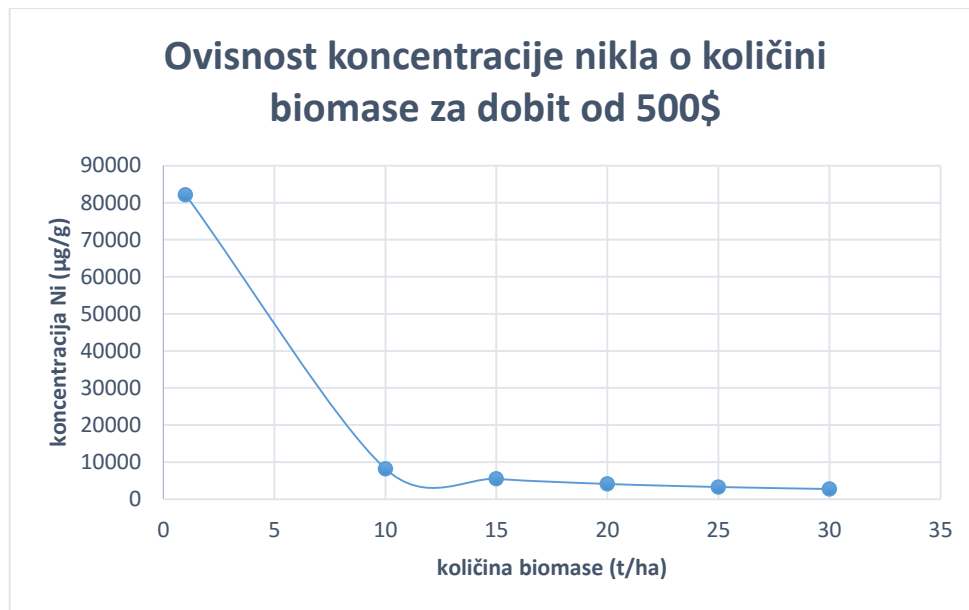
*Stackhousia tryonii* raste na serpentinastim tlima i može akumulirati do 41.300 µg/g s.t. nikla. [10]

Kao što je navedeno, dobit i ekonomska isplativost ovise i o količinama biomase koja se može dobiti košenjem odnosno žetvom površine od jednog hektara obrasle fitoakumulatorima. Odnos potrebne koncentracije metala u gramu suhe tvari i potrebne biomase, da bi se ostvarila dobit od 500 \$ po hektaru, s obzirom na cijenu tone metala na tržištu prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. Potrebne koncentracije metala ovisno o količini biomase potrebne za dobit od 500 \$ po hektaru [9]

		PROIZVODNJA BIOMASE (t/ha)					
Metal	\$/t	1	10	15	20	25	30
Platina	14.720.752,00	34	3,4	2,3	1,7	1,4	1,1
Zlato	11.040.564,00	45,3	4,6	3,1	2,2	1,8	1,5
Srebro	152.113,00	3.278,00	327	218	164	131	109
<b>Nikal</b>	<b>6.090,00</b>	<b>82.164,00</b>	<b>8.216</b>	<b>5.477</b>	<b>4.108</b>	<b>3.286</b>	<b>2.739</b>
Kadmij	3.750,00	133.333,00	13.333	8.889	6.667	5.333	4.444
Olovo	577,00	869.040	86.904	57.936	43.452	34.761	29.968

Iz tablice je vidljivo da su potrebne koncentracije to manje što je količina biomase veća, to jest da su vrijednosti obrnuto proporcionalne što je za primjer nikla prikazano na grafičkom prikazu 1.



Grafički prikaz 1. Ovisnost koncentracije nikla o količini biomase za dobit od 500 \$ [9]

### 3.2.2. Ostali čimbenici važni za ekonomsku isplativost fitorudarenja nikla

Da bi se procijenila izvodljivost fitorudarenja u obzir treba uzeti i tehnički i financijski model. Na sljedećem primjeru ispitana je ekonomska isplativost fitorudarenja nikla na području Australije.

Najvažniji koraci za ekonomski uspješno fitorudarenje su sljedeći:

1. pronaći i locirati tlo s dostatnim koncentracijama nikla
2. posijati biljnu vrstu koja je tolerantna na lokalne vremenske prilike, koja može rasti na tlima s povećanim sadržajem minerala te koja raste brzo s razvojem velikih količina biomase
3. kad je biljka blizu zrenja u tlo dodati kemijsku tvar koja će ubrzati oslobađanje metala u tlo i na taj način povećati akumulirane količine u biljno tkivo
4. žetva biljaka
5. dobiti nikal iz biomase (proces pirolize ili spaljivanje te taljenje pepela; proces iz kojeg se dobivena toplinska energija može iskoristiti za dobivanje električne struje).

Ekonomska održivost fitorudarenja nikla funkcija je više varijabli, što je prikazano sljedećom formulom:

$$V = A \int_0^t (C1 + C2 - P1 \times V1 - P2 \times V2) dt + \sum_{x=1, \dots, t} \int_0^x (C1 + C2 - P1 \times V1 - P2 \times V2) dt \times \frac{I}{100} \quad (1)$$

gdje je:

V	Trošak fitoekstrakcije
A	površina obrasla fitoakumulatorima (ha)
C1	trošak na sjetvu (\$/ha)
C2	trošak uzgoja (\$/ha)
P1	količina proizvedene biomase (t/ha)
V1	vrijednost biomase (\$/t)
P2	proizvodnja bio – rude (t/ha)
V2	vrijednost bio – rude (\$)
I	kamatna stopa (%)

Prvi korak zahtijeva ispitivanje troška sjetve kao funkcije vremena. Trošak sjetve izražen je kao kombinacija troška mehaničke pripreme tla i sijanja. Pretpostavljeno je da u mehaničku pripremu tla spada duboko oranje i kultivacija što je najčešće korišteni pristup za komercijalnu poljoprivrednu proizvodnju. Zajednički trošak pripreme tla i sjetve iznosi 1.450,00 \$ što daje:

$$C1 = 1450 * h \quad (2)$$

gdje je h broj žetvi godišnje.

Da bi se izračunao trošak uzgoja, u obzir se mora uzeti trošak monitoringa (praćenja stanja) koji je 30,00\$/ha, kemijskih tretiranja pesticidima što je 90,00 \$/ha i cijena kemijskih preparata koji potiču hiperakumulaciju što daje:

$$C2 = 30 + 90 * s + C_{chem} \quad (3)$$

gdje je s broj primjena kemikalija godišnje, a  $C_{chem}$  je cijena kemikalija za poticanje hiperakumulacije.

Vrijednost biomase bazira se na energiji dobivenoj njenim spaljivanjem, za koju se pretpostavlja da je jednaka onoj dobivenoj spaljivanjem suhog drva što daje 15.500,00



MJ/t suhe mase. Uzimajući u obzir korisnost pretvaranja toplinske energije u električnu od 36 % i prosječnu dobit od 0,05 \$/ kWh vrijednost biomase je:

$$V1 = 215,00 (\$/t) \quad (4)$$

Gradijent koncentracije metala dan je izrazom:

$$\Delta[M]_z = \frac{1}{\rho_z} \int_0^t R_z T C \phi dt \quad (5)$$

gdje je:

$\Delta[M]_z$	koncentracija metala u tlu na dubini z (mg/kg)
$\rho_z$	zapreminska težina tla (kg/m <sup>3</sup> )
$R_z$	omjer korijenske gustoće (korijenska masa na dubini z / ukupna korijenska masa)
T	ukupna količina vode koju biljke upiju (L/god.)
C	koncentracija metala u otpoini tla (mg/L)
$\phi$	faktor korijenske apsorpcije
t	vrijeme (godina)

Uzimajući u obzir linearnu ovisnost između koncentracije metala u otopini tla i koncentracije koju biljke akumuliraju, faktor učinkovitosti  $\varepsilon$  uveden je za izražavanje promjena u koncentracijama metala u tlu naprema koncentracijama metala u pokošenoj biomasi.

$$\varepsilon = \frac{C_t}{C_0} \quad (6)$$

gdje je:

$C_t$  – trenutna koncentracija metala u otopini tla (mg/kg)

$C_0$  – početna koncentracija metala u otopini tla (mg/kg)

Vrijednost  $C_t$  dobiva se integriranjem izraza (5) uzimajući u obzir jednoliku koncentraciju metala po dubini korijenskog sustava biljaka što daje:

$$C_t = C_0 - \frac{TC_0\phi}{\rho_{\text{mean}}} dt \quad (7)$$

Izraz (7) uvrsti se u (6) i dobiva se:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T\phi t}{\rho_{\text{mean}}}$$

Vrijednost i proizvodnja bio – rude se može izraziti korištenjem faktora učinkovitosti kao:

$$C_3 = P_2 \times C_2 = 1000 \times \varepsilon \times C_{\text{metal}} \times M_{\text{biomass}} \times V_{\text{metal}} \quad (9)$$

gdje je:

$C_{\text{metal}}$  – koncentracija metala (kg/kg suhe biomase kod otopine tla koncentracije  $C_0$ )

$M_{\text{biomass}}$  – masa suhe biomase (t/ha)

$V_{\text{metal}}$  – cijena metala (\$/kg).

Kombinacijom svih funkcija izraženih od (2) do (9) dobiva se:

$$f(t) = \int_0^t (1450h) + (30 + 90s + C_{\text{chem}}) - 215P_1 - 1000 \times \varepsilon \times C_{\text{metal}} \times M_{\text{biomass}} \times V_{\text{metal}} \quad (10)$$

S pretpostavkom da se žetva obavlja jednom godišnje, a da se dva puta godišnje koriste herbicidi i kemijske tvari za poboljšavanje akumulacije metala u biljke, izraz (10) može biti pojednostavljen:

$$f(t) = \left[ \left( 1660C_{\text{chem}} - 215P1 - 1000 \left( 1 - \frac{T\phi}{p_{\text{mean}}} \right) \times C_{\text{metal}} \right. \right. \\ \left. \left. \times M_{\text{biomass}} \times V_{\text{metal}} \right) t \right]_0^t \quad (11)$$

Da bi se analizirala profitabilnost fitorudarenja nikla u Australiji uspoređeni su dobiveni rezultati tri studije. Cijena nikla je procijenjena na 60 AU\$/kg (prosjeak u ožujku 2007. godine). Na vlagu u tlu nije obraćana posebna pozornost pošto je kao fitoakumulator korištena *B. codii* koja je poznata po prilagodbi na suhu klimu. Količina dobivene biomase procijenjena je na 22 t/ha/žetva, a akumulacija nikla pomoću *B.codii* uzeta je kao proporcionalna vrijednost slobodnim koncentracijama nikla u tlu, a maksimalna akumulirana vrijednost ograničena je na 10 % dostupnih koncentracija.

Razmatrana su tri slučaja:

1. Akumulacija nikla *B. codii* bez upotrebe kelata i bez proizvodnje električne struje spaljivanjem biomase
2. Akumulacija nikla *B. codii* bez upotrebe kelata, no s proizvodnjom električne struje spaljivanjem biomase – uz pretpostavku da je slobodni nikel u ravnoteži s netopljivim niklom isplativost počinje padati nakon 18 uzastopnih žetvi, a nakon 34 postupak je neprofitabilan
3. Akumulacija nikla *B. codii* s upotrebom kelata i s proizvodnjom električne struje spaljivanjem biomase – upotreba tiosulfata akumulacija nikla povećava se tri puta uslijed smanjenja pH vrijednosti tla i povećanja sadržaja sumpora u tlu. Pretpostavka je da se dodaje 5 g/kg tiosulfata, a cijena tiosulfata iznosila je 0,25 US\$/kg.

Rezultati proračuna za pojedine slučajeve i iznosi profita prikazani su u tablicama 6., 7., i 8. Iz tablica se može zaključiti da je profit najveći u slučaju kada se akumulacija nikla provodi bez upotrebe kelata, što predstavlja dodatni trošak, a uz proizvodnju i uporabu energije dobivene spaljivanjem biomase. Bez iskorištavanja dobivene energije proces je najmanje ekonomski isplativ.

Tablica 6. Akumulacija nikla *B. codii* bez upotrebe kelata i bez proizvodnje električne struje spaljivanjem biomase – proračun profita

Trošak proizvodnje biomase	188 AU\$/ha
Trošak spaljivanja	3480 AU\$/ha
Trošak dobivanja nikla iz pepela	1721 AU\$/ha
<b>UKUPNI TROŠAK</b>	5651 AU\$/ha
Vrijednost rude	13.098 AU\$/ha
<b>PROFIT</b>	<b>7447 AU\$/ha/žetva</b>

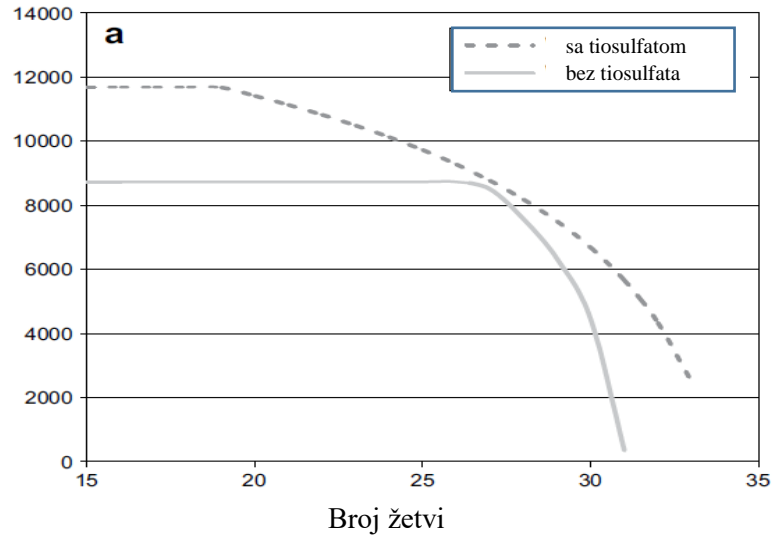
Tablica 7. Akumulacija nikla *B. codii* bez upotrebe kelata, no s proizvodnjom električne struje spaljivanjem biomase – proračun profita

Trošak proizvodnje biomase	188 AU\$/ha
Trošak dobivanja nikla iz pepela	1721 AU\$/ ha
<b>UKUPNI TROŠAK</b>	1910 AU\$/ha
Vrijednost rude	13098 AU\$/ha
Vrijednost el. struje	350 AU\$/ha
<b>PROFIT</b>	<b>11538 AU\$/ha/žetva</b>

Tablica 8. Akumulacija nikla *B. codii* s upotrebom kelata i s proizvodnjom električne struje spaljivanjem biomase – proračun profita

Trošak proizvodnje biomase	188 AU\$/ha
Trošak dobivanja nikla iz pepela	1721 AU\$/ ha
Trošak dodavanja tiosulfata	2966 AU\$/ha
<b>UKUPNI TROŠAK</b>	4875 AU\$/ha
Vrijednost rude	13098 AU\$/ha
Vrijednost el. struje	350 AU\$/ha
<b>PROFIT</b>	<b>8573 AU\$/ha</b>

Kako je spomenuto, profit ovisi o broju žetvi, a njihova grafička ovisnost prikazana je na slici 7. Vidljivo je da povećanjem broja žetvi profit opada, zbog iscrpljenosti tla rudom pri čemu se profit može povećati korištenjem kelata, u ovom slučaju tiosulfata, čime se pospešuje uklanjanje metala iz tla. [10]



Slika 7. Ovisnost profita fitorudarenja nikla o broju žetvi [10]

#### 4. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme, kada je rast populacije sve brži, a potreba za korištenjem teških metala sve veća, raste i njihova prisutnost u okolišu. Jedni su od glavnih onečišćivala životne sredine, a u okoliš dopijevaju prirodnim i antropogenim aktivnostima. Mnogi od njih esencijalni su nutrijenti za rast i razvoj živih bića, a koriste se u svim sferama modernog društva, od kućanstava, preko medicine, do elektroindustrije i robotike.

Kako potražnja za njima sve više raste, tako se i sve više razmatraju alternativne mogućnosti konvencionalnog rudarenja. Jedna od njih je fitorudarenje, odnosno rudarenje pomoću biljaka. Razmatrajući ekonomske i ekološke aspekte fitorudarenja nikla dolazi se do zaključka da je fitorudarenje uz pomoć fitoakumulatora ekološki prihvatljiva i ekonomski isplativa metoda. Ima minimalan utjecaj na okoliš – potrebna energija dobiva se iz Sunca, spaljivanjem biomase toplinska energija se može iskoristiti za proizvodnju električne, nema negativnih utjecaja na tlo i njegovu mikrofloru, štoviše njome se tlo pročišćava i rasterećuje od teških metala koji su u nedostatnim koncentracijama za klasično okolišno i energetske iscrpno rudarenje.

Ekonomska dobit fitorudarenja ovisi o cijenama nikla na globalnom tržištu, koja je posljednjih godina u padu, no, dobivena ruda može se odložiti i spremati do trenutka kada cijene nikla opet ne počnu rasti.

## POPIS LITERATURE

[1]

<https://www.nickelinstitute.org/NickelUseInSociety/AboutNickel/WhereWhyNickelIsUsed.aspx>  
datum pristupa: 29.02.2016.

[2] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/> , datum pristupa: 01.03.2016.

[3]

<https://www.nickelinstitute.org/NickelUseInSociety/AboutNickel/WhereWhyNickelIsUsed.aspx>  
datum pristupa: 01.03.2016.

[4] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3667300/>, datum pristupa: 01.03.2016.

[5] <http://e-metallicus.com/hr/metal/ostali-metali/cijena-nikla-na-najnižoj-vrijednosti-u-posljednjih-12-godina.html>, datum pristupa: 26.05.2016.

[6] Hazrat A, Ezzat K, Sajad M A. Review; Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*. 2013. 91 pp. 870-878.

[7] Sheoran V, Sheoran A S, Poonia P. Phytomining: A review. *Min.Eng.* 2009. 22, pp. 1007–1019.

[8] Lakshmi K, Davis Clements L. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass.Bioenerg.* 2003. 24, pp. 69 – 79.

[9] Brooks R, Chambers M, Nicks L J, Robinson B. Phytomining. *Els.Sci.* 1998. 9(3), pp. 352-369.

[10] Harris A T, Naidoo K, Nokes J, Walker T, Orton F.  
Indicative assessment of the feasibility of Ni and Au phytomining in Australia.  
*J.Clean.Prod.* 2009. 17, pp. 194–200.

## **POPIS SLIKA**

**Slika 1.** *Grafički prikaz varijacije cijene nikla na svjetskom tržištu od 2001. - 2015. godine*

**Slika 2.** *Model sustava fitorudarenja*

**Slika 3.** *Berkheya codii*

**Slika 4.** *Alyssum bertolonii*

**Slika 5.** *Hybanthus floribundus*

**Slika 6.** *Stackhousia tryonii*

**Slika 7.** *Ovisnost profita fitorudarenja nikla o broju žetvi*



## **POPIS TABLICA**

**Tablica 1.** *Metode fitoremedijacije s kratkim opisom metode*

**Tablica 2.** *Faze fitoakumulacije s kratkim opisima*

**Tablica 3.** *Koncentracije pojedinih metala u „običnim“ biljkama i u hiperakumulatorima*

**Tablica 4.** *Porodice i broj poznatih hiperakumulatora za pojedine metale*

**Tablica 5.** *Potrebne koncentracije metala ovisno o količini biomase potrebne za dobit od 500 \$ po hektaru*

**Tablica 6.** *Akumulacija nikla B. codii bez upotrebe kelata i bez proizvodnje električne struje spaljivanjem biomase – proračun profita*

**Tablica 7.** *Akumulacija nikla B. codii bez upotrebe kelata, no s proizvodnjom električne struje spaljivanjem biomase – proračun profita*

**Tablica 8.** *Akumulacija nikla B. codii s upotrebom kelata i s proizvodnjom električne struje spaljivanjem biomase – proračun profita*

## **POPIS KRATICA KORIŠTENIH U RADU**

s.t. – suhe tvari