УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
МАШИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Загорка М. Брат

МОДЕЛИРАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ МЕШАВИНА ЛИГНИТА СА БИОМАСОМ И ОТПАДОМ

Докторска дисертација

Београд, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Zagorka M. Brat

MODELLING OF LIGNITE, BIOMASS AND WASTE BLENDS PYROLYSIS PROCESS KINETICS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Ментори докторске дисертације:

др Драгослава Стојиљковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Небојша Манић, редовни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

Чланови Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

др Александар Јововић, редовни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Владимир Јовановић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Милош Радојевић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Бојан Јанковић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке „Винча“

др Милан Вујановић, ванредни професор
Универзитет у Загребу, Факултет за стројарство и бродоградњу

Датум одбране: _____

ЗАХВАЛНИЦА

Након година учења, рада, истраживања и доношења добрих и лоших одлука, приведен је крају и овај рад који посвећујем свом детету Михаилу. Надам се да ће га једнога дана мотивисати и помоћи му да изабере свој прави пут.

Посебну захвалност дугујем својој менторки, проф. др Драгослави Стојиљковић, на саветима, великом стрпљењу и разумевању, чиме је дала значајан допринос развоју овог истраживања, као и мом личном развоју на професионалном плану.

Такође, захвалност изражавам и свом ментору, проф. др Небојши Манићу, који својим залагањем и несебичним дељењем знања доприноси унапређењу квалитета рада својих кандидата, студената и Катедре за технологију материјала.

И на крају, хвала мојим родитељима, Славици и Миловану, на безрезервној подршци, као и супругу Марку на стрпљењу и жељи да се и овај рад приведе крају.

МОДЕЛИРАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ МЕШАВИНА ЛИГНИТА СА БИОМАСОМ И ОТПАДОМ

САЖЕТАК

Актуелна енергетска ситуација у земљи и свету, односно пораст потрошње примарне енергије и емисија GHG из индустријских постројења, као и растуће доступне количине отпада произведене по глави становника, представљају проблеме који захтевају спровођење истраживања у овој области и налажење оптималних решења. Као једно од потенцијалних решења, намеће се употреба отпада различитог порекла за замену дела фосилних горива за сагоревање у постојећим ложиштима енергетских постројења, чиме се остварује енергетска транзиција са фосилних горива на обновљиве изворе енергије. Увођењем отпада у процесе ко-сагоревања утиче се на смањење емисије GHG која потиче од самосталног сагоревања фосилних горива и смањење доступних количина отпада чије трајно депоновање има знатан деградирајући утицај на животну средину. У оквиру ове докторске дисертације анализирана је могућност примене различитих врста отпада – талога кафе (SCG) као врсте отпадне биомасе и гранулата отпадних пнеуматика (WRG) у различитим масеним уделима за ко-сагоревање са лигнитима Костолачког и Колубарског угљоносног басена, применом различитих експерименталних метода за симулацију процеса споре и тренутне („флеш“) пиролизе – термогравиметријски анализатор (TGA) и реактор са усијаном мрежицом (WMR). На основу добијених резултата дефинисан је утицај врсте лигнита, врсте и масеног удела отпада, и примењене методе на синергетско деловање продуката и кинетичке параметре процеса пиролизе мешавина одређене применом различитих приступа – изоконверзионих метода без модела, односно експериментално валидираних формираних кинетичких модела. Дефинисани кинетички параметри применљиви су у инжењерској пракси за пројектовање реалних процеса пиролизе мешавина лигнита, биомасе и отпада као почетне фазе сагоревања.

Кључне речи: Лигнит, биомаса, отпад, мешавине, пиролиза, TGA, WMR, хемијска кинетика, моделирање
Научна област: Машинско инжењерство
Ужа научна област: Технологија материјала

MODELLING OF LIGNITE, BIOMASS AND WASTE BLENDS PYROLYSIS PROCESS KINETICS

ABSTRACT

Actual situation in the country and the world power generation sector, i.e. increase in primary energy consumption, increase in GHG emission from industrial plants, as well as an increase in available waste amount produced per capita, represent problems which require additional research in that field and proposing of an optimal solutions. Use of different waste types intended for partial substitution of fossil fuels for co-combustion in existing fossil fuel-fired power plants can be considered as one of potential solutions, which enables energetic transition from fossil fuels to the waste, influences lowering of GHG emission originating from fossil fuel combustion, as well as lowering of available waste amount which permanent disposal has significant impact on the environment. In the scope of this doctoral dissertation, two different waste types were analysed – spent coffee groud (SCG) as a waste biomass and waste rubber granulate (WRG), in different concentrations for co-combustion with lignites from Kostolac and Kolubara coal basins, using different experimental methods for slow and flash pyrolysis process simulatons – Thermogravimetric analysis (TGA) and Wire mesh reactor (WMR). Based on the given results, the following has been defined: influence of the lignite type, waste type and concentration, and applied method on sinergetic effect and pyrolysis process kinetic parameters determined on the basis of two different approaches – isoconversional „model-free“, i.e. experimentally validated „model-based“ kinetic models. Defined kinetic parameters could be used in engineering practise for real pyrolysis process design of the lignite and biomass or blends as a begining of the combustion phase.

Key words:	Lignite, biomass, waste, blends, pyrolysis, TGA, WMR, chemical kinetics, modelling
Scientific field:	Mechanical engineering
Scientific subfield:	Technology of materials

С А Д Р Ж А Ј

1. УВОД 1

ЛИТЕРАТУРА

2. УЗОРЦИ 6

2.1. Угаљ 7

2.1.1. Лигнит 9

2.1.1.1. Карактеристике лигнита експлоатисаних у Републици Србији 10

2.2. Биомаса и отпад као замена дела примарног горива у процесима ко-сагоревања 13

2.2.1. Биомаса 13

2.2.1.1. Хемијски састав биомасе 14

2.2.1.2. Хемијски састав и особине зелене кафе и SCG 17

2.2.2. Гума 23

2.2.2.1. Хемијски састав WT 23

2.2.2.2. Термичке особине и техничка анализа WT 26

2.2.3. Мешавине лигнита са другим материјалима 28

2.2.3.1. Мешавине лигнита и SCG 30

2.2.3.2. Мешавине лигнита и WRG 31

ЛИТЕРАТУРА

3. ПИРОЛИЗА 32

3.1. Процес пиролизе 32

3.1.1. Пиролиза угља 32

3.1.2. Пиролиза биомасе 36

3.1.3. Пиролиза WT 42

3.2. Методе за испитивање процеса пиролизе 46

3.2.1. Термогравиметријска анализа (TGA) 47

3.2.2. Реактор са усијаном мрежицом (WMR) 47

3.3. Хемијска кинетика процеса пиролизе 48

3.3.1. Теоријске основе 48

3.3.1.1. Хемијска кинетика хомогених реакција 52

3.3.1.2. Хемијска кинетика хетерогених реакција 52

3.3.1.3. Кинетички модели за реакције материјала у чврстом стању 52

3.3.1.4. Кинетичка анализа неизотермских експеримената 57
3.3.1.5. Изоконверзионе методе 59
3.3.1.6. Хемијска кинетика паралелних реакција 60
3.3.1.7. Хемијска кинетика узастопних реакција 60
ЛИТЕРАТУРА
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСПИТИВАЊА 62
4.1. Узорци 62
4.2. Методе 62
4.2.2. Техничка анализа 62
4.2.2. TG и DTG анализа 63
4.2.2.1. TGA угља 66
4.2.2.2. TGA компоненти биомасе 66
4.2.2.3. TGA WT и компоненти WT 68
4.2.2.4. TGA/DTG анализа мешавина 70
4.2.3. Реактор са усијаном мрежицом – WMR 71
ЛИТЕРАТУРА
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА 74
5.1. Техничка и елементарна анализа 74
5.2. Анализа параметара процеса пиролизе узорака KSL, KLB, SCG и WRG појединачно, и ко-пиролизе њихових мешавина применом лабораторијске инсталације – Термогравиметријски анализатор (TGA/DTG) 79
5.2.1. TGA и DTG анализа појединачних узорака KSL, KLB, SCG и WRG 79
5.2.2. TGA и DTG анализа мешавина KSL, KLB, SCG и WRG 86
5.2.3. Анализа реактивности и синергетског деловања компоненти мешавина лигнита, SCG и WRG током процеса ко-пиролизе 90
5.2.3.1. Анализа реактивности 91
5.2.3.2. Анализа синергетског деловања на основу резултата TG анализе 95
5.2.3.3. Анализа синергетског деловања на основу резултата кинетичке анализе 109
5.3. Анализа параметара процеса пиролизе узорака KSL, KLB, SCG и WRG појединачно, и ко-пиролизе њихових мешавина применом Реактора са усијаном мрежицом (WMR) 121
5.3.1. Баждарење инсталације 122
5.3.2. Утицај изабране експерименталне методе, врсте лигнита, отпада и брзине загревања на принос волатила 121

5.3.2.1. Мешавине лигнита KSL и KLB са SCG 122
5.3.2.2. Мешавине лигнита KSL и KLB са WRG 123
5.3.3. Анализа синергетског деловања 125
5.3.4. Утицај изабране експерименталне методе, врсте лигнита, отпада и брзине загревања на кинетичке параметре процеса ко-пиролизе мешавина 127
ЛИТЕРАТУРА
6. МОДЕЛИРАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ 129
7. ЗАКЉУЧАК 135

САДРЖАЈ СЛИКА

Слика 1.1. а) Емисија GHG у свету у периоду 1990. – 2022; б) Емисија GHG у Србији и Црној Гори у периоду 1990. – 2022. 2

Слика 1.2. Енергетски биланс републике Србије за 2022. годину: а) Производња примарне енергије – план за 2022. годину; б) Бруто производња електричне енергије – план за 2022. годину 3

Слика 2.1. Карактеризација угљева (прилагођено) 7

Слика 2.2. Петрографски састав мрких угљева 8

Слика 2.3. Типични структурни модели угља различитог ранга 8

Слика 2.4. Трансформација лигнина у мрке угљеве и лигните 9

Слика 2.5. Структурни модел лигнита 9

Слика 2.6. Географски положај басена лигнита у Републици Србији 10

Слика 2.7. Прегледна карта Колубарског угљоносног басена 11

Слика 2.8. Положај и локација поља Костолачког угљеног басена 12

Слика 2.9. Развој биогорива из биомасе 13

Слика 2.10. Основне компоненте ћелијских зидова биљака 14

Слика 2.11. Структура макрофибрила 14

Слика 2.12. Структура молекула целулозе а) кристална; б) аморфна 15

Слика 2.13. Структура мономера целулозе 15

Слика 2.14. Основна структура различитих молекула хемицелулозе 16

Слика 2.15. Адлеров структурни модел лигнина 16

Слика 2.16. Врсте веза у структури лигнина 17

Слика 2.17. Структура зрна кафе 18

Слика 2.18. Шематски приказ поступка прераде кафе 19

Слика 2.19. Структура молекула а) мономанана, б) галактоманана, в) галактоглукоманана 21

Слика 2.20. Структура молекула арабиногалактана а) I б) II 22

Слика 2.21. Трансформација структуре полисахарида кафе током пржења 22

Слика 2.22. Екстракција латекса (локално становништво) 24

Слика 2.23. Хемијска структура мономера изопрена 24

Слика 2.24. Хемијска структура мономера а) BR, б) SBR 25

Слика 2.25. Молекуларна структура основних компоненти пнеуматика – а) мономери (ацис-1,4-изопрен, b цис-бутадиен, странс-бутадиен, dвинил-бутадиен, естирен), б) ланци полимера, в) структура NR, BR и SBR 26

Слика 2.26. Мешање горива на складишту 28
Слика 2.27. Технологије ко-сагоревања угља и биомасе 29
Слика 2.28. Смањење емисије SO_2 и NO_x из процеса ко-сагоревања биомасе и угља 30
Слика 2.29. Магнетна сепарација материјала 31
Слика 3.1. Фазе сагоревања честице угља 32
Слика 3.2. Модел реакција пиролизе угља 33
Слика 3.3. Пиролиза угља 34
Слика 3.4. Механизам пиролизе угља 35
Слика 3.5. Фазе пиролизе угља према мацелрној микроструктури 35
Слика 3.6. Пиролиза биомасе 36
Слика 3.7. Температуре разлагања биомасе и полисахарида хемицелулозе 36
Слика 3.8. Различити кинетички модели пиролизе биомасе 37
Слика 3.9. Модел разлагања целулозе 37
Слика 3.10. Пиролиза целулозе 38
Слика 3.11. Утицај а) температуре и б) протока N_2 на принос продуката пиролизе целулозе 38
Слика 3.12. Молекуларни продукти пиролизе целулозе 39
Слика 3.13. Утицај температуре на принос продуката пиролизе хемицелулозе 39
Слика 3.14. Принос типичних продуката пиролизе за различите врсте хемицелулозе 40
Слика 3.15. Утицај температуре на принос продуката пиролизе лигнина 41
Слика 3.16. Типични фенолни продукти пиролизе лигнина 41
Слика 3.17. Пиролиза WT 42
Слика 3.18. Механизам деволатилизације WRG (A – адитиви, CB – гасна чађ, ICP – међуфазни кондензовани продукти) 42
Слика 3.19. Утицај а) температуре, б) времена задржавања – на принос продуката пиролизе WT 44
Слика 3.20. Утицај температуре на принос продуката пиролизе NR 44
Слика 3.21. Утицај температуре на принос а) ароматичних и б) гасовитих продуката пиролизе WT 44
Слика 3.22. Класификација техника за термичку анализу 46
Слика 3.23. Концентрација реактаната и продуката у времену за хемијску реакцију $\boldsymbol{A \rightarrow B}$ 48
Слика 3.24. $\boldsymbol{\alpha(t)}$ – реакција: а) са убрзањем, б) са успорењем, в) аутокаталитичка 50
Слика 3.25. Зависност броја нуклеуса од времена 53
Слика 3.26. Лево - Зависност брзине хемијске реакције од времена; десно - Зависност степена конверзије од времена за различите кинетичке моделе (а) Аврами-Ерофеев и Проут-Томпкинс модел; б) Реакције контролисане померањем границе; в) Реакције n-реда; г) Дифузионе реакције) 56

Слика 3.27. Зависност степена конверзије (лево) и брзине хемијске реакције од температуре за различите кинетичке моделе 59
Слика 4.1. TG а) делови уређаја 63
Слика 4.1. TG б) лабораторијска инсталација 64
Слика 4.2. TG профил пиролизе угља 66
Слика 4.3. TG и DTG профили пиролизе а) целулозе; б) лигнина; в) хемицелулозе; г) полисахарида хемицелулозе и целулозе 67
Слика 4.4. Упоредни TG и DTG профили пиролизе целулозе, хемицелулозе (ксилозе) и лигнина 68
Слика 4.5. TG/DTG профили пиролизе пнеуматика 68
Слика 4.6. а) TG , б) DTG профили пиролизе NR 69
Слика 4.7. TG/DTG профили пиролизе а) BR и б) SBR 69
Слика 4.8. Лабораторијска инсталација – WMR – а) инсталација, б) напајање, в) реактор и управљачки систем, г) реактор 71
Слика 4.9. Кориснички интерфејс софтвера за управљање процесом пиролизе на WMR 72
Слика 4.10. Криве процеса ко-пиролизе мешавине KSL9-SCG1 73
Слика 5.1. Ван Кревеленов дијаграм 75
Слика 5.2. Техничка анализа узорака лигнита и SCG 77
Слика 5.3. Техничка анализа узорака лигнита и WRG 78
Слика 5.4. KSL – а) TG, б) DTG; KLB – в) TG, г) DTG 79
Слика 5.5. SCG – а) TG, б) DTG; WRG – в) TG, г) DTG 81
Слика 5.6. KSL – SCG: а) TG, б) DTG; KLB – SCG: в) TG, г) DTG 86
Слика 5.7. KSL – WRG – а) TG, б) DTG; KLB – WRG – в) TG, г) DTG 88
Слика 5.8 Дефинисање области процеса ко-пиролизе 92
Слика 5.9. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KSL9 – SCG1, б) KSL8 – SCG2 и в) KSL7 – SCG3 96
Слика 5.10. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KLB9 – SCG1, б) KLB8 – SCG2 и в) KLB7 – SCG3 97
Слика 5.11. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KSL9 – WRG1, б) KSL8 – WRG2 и в) KSL7 – WRG3 101
Слика 5.12. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KLB9 – WRG1, б) KLB8 – WRG2 и в) KLB7 – WRG3 102

Слика 5.13. Принос коксног остатка ($Y_{кокс.ост.}$) као функција процента намешавања отпада при малој брзини загревања 10 K/min: а) KSL-SCG и KSL-WRG; б) KLB-SCG и KLB-WRG 106

Слика 5.14. Зависност $E_a(\alpha)$ – (FR): а) SCG, KSL, KSL9-SCG1, KSL8-SCG2, KSL7-SCG3, б) SCG, KLB, KLB9-SCG1, KLB8-SCG2, KLB7-SCG3, в) WRG, KSL, KSL9-WRG1, KSL8-WRG2, KSL7-WRG3, г) WRG, KLB, KLB9-WRG1, KLB8-WRG2, KLB7-WRG3; Зависност $E_a(\alpha)$ – (KAS): д) SCG, KSL, KSL9-SCG1, KSL8-SCG2, KSL7-SCG3, ђ) SCG, KLB, KLB9-SCG1, KLB8-SCG2, KLB7-SCG3, е) WRG, KSL, KSL9-WRG1, KSL8-WRG2, KSL7-WRG3 и ж) WRG, KLB, KLB9-WRG1, KLB8-WRG2, KLB7-WRG3 110

Слика 5.15. Баждарење инсталације за спровођење процеса тренутне пиролизе узорака: а) SCG, б) WRG 121

Слика 5.16. Садржај волатила у различитим мешавинама лигнита KSL и KLB са SCG при различитим параметрима процеса пиролизе 122

Слика 5.17. Поређење резултата процеса деволатилизације спроведених применом експерименталне методе WMR и стандардног поступка – мешавине лигнита и SCG 123

Слика 5.18. Садржај волатила у различитим мешавинама лигнита KSL и KLB са WRG при различитим параметрима процеса пиролизе 123

Слика 5.19. Поређење резултата процеса деволатилизације спроведених применом експерименталне методе WMR и стандардног поступка – мешавине лигнита и WRG 124

Слика 5.20. Зависност приноса коксног остатка од врсте лигнита, количине SCG и температуре процеса ко-пиролизе: а) KSL-SCG; б) KLB-SCG 125

Слика 5.21. Одређивање кинетичких параметара процеса ко-пиролизе мешавина лигнита са биомасом и отпадом а) мешавине KSL, KLB са SCG; б) мешавине KSL, KLB са WRG 127

САДРЖАЈ ТАБЕЛА

Табела 2.1. Квалитативни показатељи угља у Колубарском басену по пољима 11

Табела 2.2. Квалитативни показатељи угља Костолачког басена (коп Дрмно) 12

Табела 2.3. Параметари елементарне анализе угља Костолачког басена (коп Дрмно) 12

Табела 2.4. Хемијски састав зелене кафе (%m/m, db) 18

Табела 2.5. Хемијски састав SCG према различитим изворима 20

Табела 2.6. Минералошки састав SCG према различитим изворима 20

Табела 2.7. Поређење резултата техничке анализе WT за различите типове возила 27

Табела 3.1. Кинетички модели коришћени за дефинисање хемијске кинетике реакција између материја у чврстом стању 50

Табела 3.2. Закони брзине нуклеације при разлагању материја у чврстом стању 53

Табела 3.3. Карактеристике криве $\boldsymbol{\alpha(t)}$ – Слика 3.26. 56

Табела 4.1. Узорци мешавина 62

Табела 4.2. Напон P2 [%] у зависности од температуре деволатилизације 72

Табела 5.1. Резултати техничке и елементарне анализе чистих узорака лигнита и отпада 74

Табела 5.2. Резултати техничке анализе мешавина лигнита и SCG 76

Табела 5.3. Резултати техничке анализе мешавина лигнита и WRG 77

Табела 5.4. Карактеристичне температуре процеса ко-пиролизе лигнита и SCG 87

Табела 5.5. Карактеристичне температуре процеса ко-пиролизе лигнита и WRG 89

Табела 5.6. Фактор пиролизе (PF) дефинисан за посматране температурске области I и II, при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min) 93

Табела 5.7. Синергетска анализа KSL-SCG и KLB-SCG мешавина приказана преко описних параметара током процеса ко-пиролизе 98

Табела 5.8. Синергетска анализа KSL-WRG и KLB-WRG мешавина приказана преко описних параметара током процеса ко-пиролизе 103

Табела 5.9. Вредности SBR за мешавине KSL-SCG, KLB-SCG, KSL-WRG и KLB-WRG 107

Табела 5.10. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке SCG, KSL и KSL – SCG 111

Табела 5.11. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке WRG, KSL и KSL – WRG 112

Табела 5.12. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке SCG, KLB и KLB – SCG 113

Табела 5.13. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке WRG, KLB и KLB – WRG 114

Табела 5.14. Зависност температуре и степена конверзије 115
Табела 5.15. Вредности SF за мешавине KSL-SCG и KLB-SCG и различите температуре процеса ко-пиролизе 126
Табела 5.16. Кинетички параметри процеса тренутне пиролизе мешавина лигнита KSL, KLB са SCG и WRG 128
Табела 6.1. Кинетички модели процеса пиролизе лигнита KSL и KLB 130
Табела 6.2. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KSL9-SCG1 131
Табела 6.3. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KLB9-SCG1 132
Табела 6.4. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KSL9-WRG1 и KLB9-WRG1 133

1. УВОД

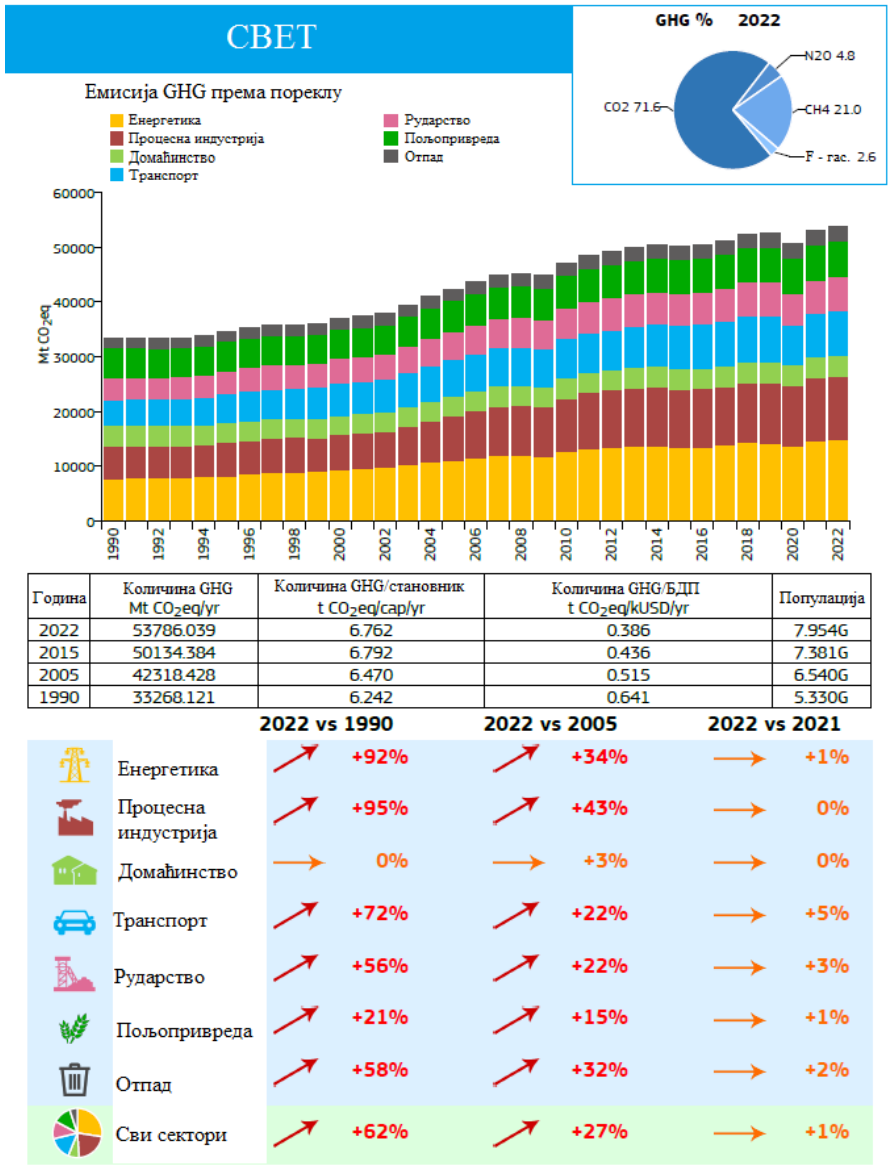
Повећање броја становника у свету и раст животног стандарда са развојем технологије доводе до константног раста потреба за обезбеђивањем довољне количине енергије. Почеци у области индустрије и даљи привредни и економски развој везани су за примену фосилних горива као познатих конвенционалних примарних извора енергије. Такав тренд одржан је до данашњих дана, када се упоредо са применом постојећих постројења на фосилна горива, врше обимна истраживања у области алтернативних извора енергије како би се обезбедиле дугорочне растуће потребе за енергијом и смањио утицај употребе фосилних горива на животну средину. Еванс и коаутори навели су да услове за разматрање горива алтернативних фосилним горивима, у погледу испуњења бројних захтева попут високе топлотне моћи, одговарајућег хемијског састава, одговарајућих физичких и механичких особина, цене, ефикасности, емисије гасова стаклене баште (*Greenhouse Gases* – GHG), расположивости, могућности испуштања у земљиште и воду, социјалних утицаја, итд. [1].

Према Јованчићу и коауторима, енергетика Републике Србије развијана је у односу на доступне процењене резерве лигнита у басенима Ковин, Костолац, Колубара, Сјеница и Косово, при чему око 75 % расположивих резерви припада басену Косово, док је остатак подељен између басена Колубара – 14 %, Костолац – 3.3 %, Сјеница и Ковин заједно – 2.7 %. Басен Ковин представља наставак басена Костолац, где река Дунав представља природну границу [2]. Планирање у енергетици РС у овом тренутку базира се на процењеним резервама без басена Косово.

Еколошке аспекте експлоатације лигнита разматрали су Зековић и коаутори, при чему је дефинисано највећи утицај на животну средину дају отворени копови и технолошки процеси термоелектрана, емитовањем у атмосферу, деградацијом земљишта и загађењем вода. Емисије CO_2 и SO_2 повећане су 8 до 12 пута услед недостатака постројења за одсумпоравање, док су емисије честица повећане 11 до 70 пута, у зависности од старости постројења и ефикасности електростатичких филтера. Осим емисије у ваздух, рударске активности, постројења и депоније деградирају пољопривредно обрадиво земљиште (приближно 3000 ha у басену Костолац и 6200 ha у басену Колубара) [3].

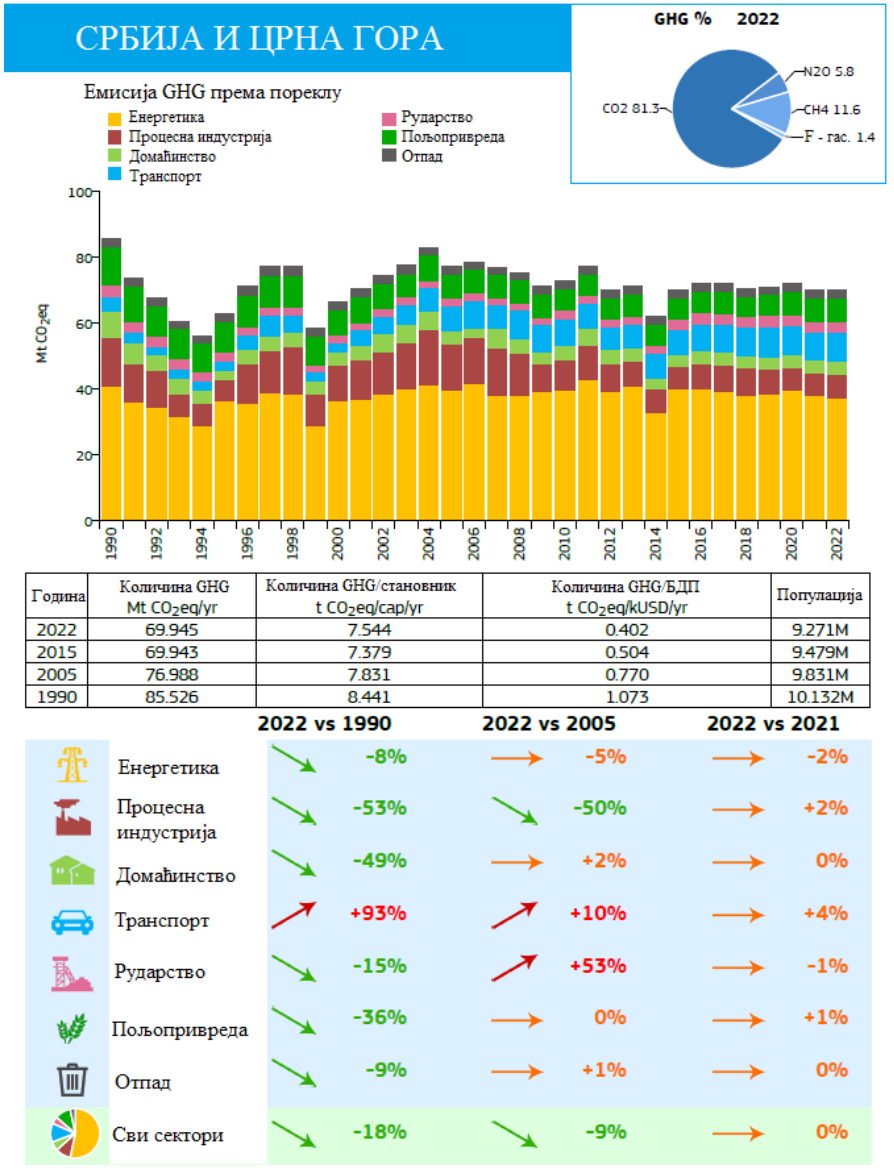
Европска комисија објавила је Референтни документ за најбоље расположиве технике за енергетску ефикасност [4], којим се дефинисано да се на смањење глобалног загревања услед емисије GHG и побољшање одрживости, може се утицати повећањем енергетске ефикасности која такође представља важан фактор у управљању изворима енергије и одрживим развојем, и има значајну улогу у смањењу зависности потрошача од примарних извора енергије. Уштеда енергије се сматра најбржим, најефикаснијим и најекономичнијим начином за смањење емисије GHG, као и побољшање квалитета ваздуха.

Према извештајима Канцеларије Европске уније, доступним на основу резултата истраживања Крипа и коаутора, преглед емисија GHG у периоду 1990.-2022. година, у свету и Републици Србији и Црној Гори посматрано укупно, приказан је на Сликама 1.1 а) и б). Доступни резултати јасно показују највећи утицај енергетског сектора у региону на емисију GHG (CO_2, N_2O, CH_4, F – гасови на бази флуора) у односу на остале могуће изворе GHG – процесна индустрија, домаћинства, транспорт, рударство, пољопривреда и отпад. Такође, јасно је уочљив и утицај економских прилика на удео приказаних извора GHG у региону у посматраном временском периоду [5].



Година	Количина GHG Mt CO_2eq/yr	Количина GHG/становник t CO_2eq/cap/yr	Количина GHG/БДП t CO_2eq/kUSD/yr	Популација
2022	53786.039	6.762	0.386	7.954G
2015	50134.384	6.792	0.436	7.381G
2005	42318.428	6.470	0.515	6.540G
1990	33268.121	6.242	0.641	5.330G

	2022 vs 1990	2022 vs 2005	2022 vs 2021
Енергетика	↗ +92%	↗ +34%	→ +1%
Процесна индустрија	↗ +95%	↗ +43%	→ 0%
Домаћинство	→ 0%	→ +3%	→ 0%
Транспорт	↗ +72%	↗ +22%	→ +5%
Рударство	↗ +56%	↗ +22%	→ +3%
Пољопривреда	↗ +21%	↗ +15%	→ +1%
Отпад	↗ +58%	↗ +32%	→ +2%
Сви сектори	↗ +62%	↗ +27%	→ +1%

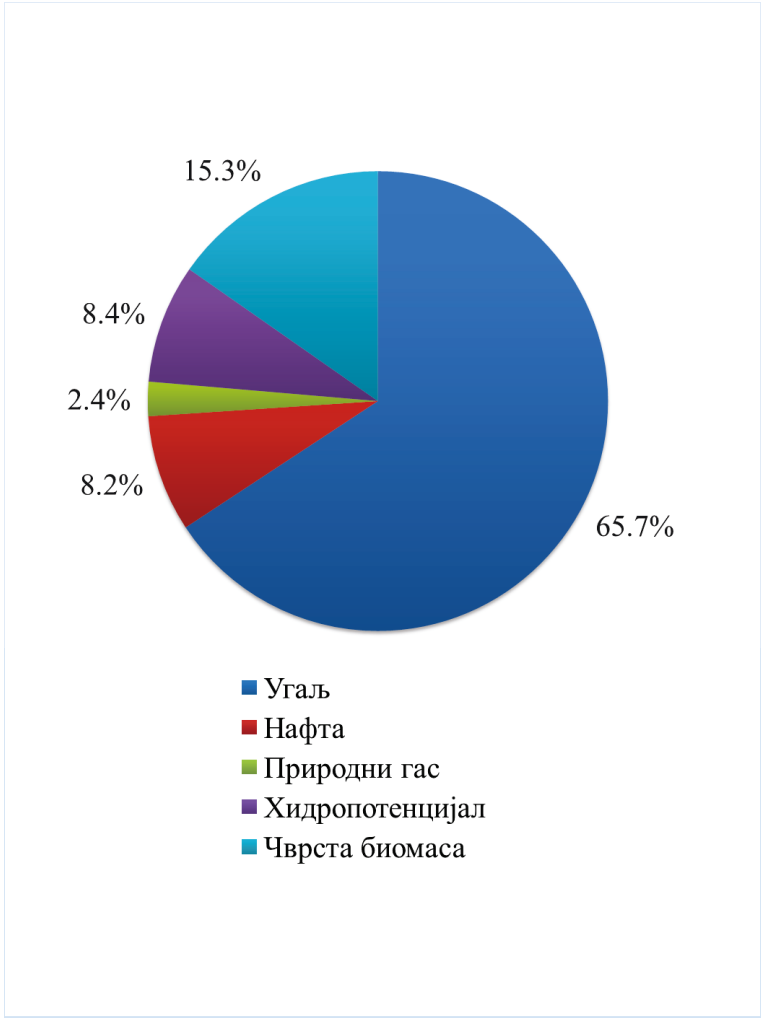


Година	Количина GHG Mt CO_2eq/yr	Количина GHG/становник t CO_2eq/cap/yr	Количина GHG/БДП t CO_2eq/kUSD/yr	Популација
2022	69.945	7.544	0.402	9.271M
2015	69.943	7.379	0.504	9.479M
2005	76.988	7.831	0.770	9.831M
1990	85.526	8.441	1.073	10.132M

	2022 vs 1990	2022 vs 2005	2022 vs 2021
Енергетика	↘ -8%	→ -5%	→ -2%
Процесна индустрија	↘ -53%	↘ -50%	→ +2%
Домаћинство	↘ -49%	→ +2%	→ 0%
Транспорт	↗ +93%	↗ +10%	→ +4%
Рударство	↘ -15%	↗ +53%	→ -1%
Пољопривреда	↘ -36%	→ 0%	→ +1%
Отпад	↘ -9%	→ +1%	→ 0%
Сви сектори	↘ -18%	↘ -9%	→ 0%

a) *b)*

Слика 1.1. а) Емисија GHG у свету у периоду 1990. – 2022; б) Емисија GHG у Србији и Црној Гори у периоду 1990. – 2022. [5]



a)



b)

Слика 1.2. Енергетски биланс Републике Србије за 2022. годину: а) Производња примарне енергије – план за 2022. годину; б) Бруто производња електричне енергије – план за 2022. годину [6]

Према информацијама доступним у Енергетском билансу Републике Србије за 2022. годину [6], енергетски потенцијал Републике Србије чине обновљиви и необновљиви извори примарне енергије са процењеним количинама приказаним на Слици 1.2 а). Производња електричне енергије у Републици Србији се у највећем делу врши у термоелектранама које сагоревају лигнит (65.23 %) – Слика 1.2 б), а који у структури домаћих угљева учествује са 99 %. Од укупне домаће производње лигнита, 96 % утроши се за производњу електричне енергије у термоелектранама.

Због великих процењених доступних количина, упоредо са повољним термичким карактеристикама у погледу вредности топлотне моћи које одговарају вредностима топлотних моћи мрких угљева и нулте емисије CO_2, као потенцијално решење разматра се употреба биомасе за ко-сагоревање у енергетици. Формирањем одговарајућих мешавина горива различитог хемијског састава и порекла, очекује се остваривање вишеструких бенефита у погледу добијања горива бољих карактеристика у односу на карактеристике примарног горива, уштеду у потрошњи примарног горива, смањење емисије гасова стаклене баште, решавање проблема управљања отпадом, итд. Са друге стране, Сами и коаутори дефинисали су да је, осим претпостављених предности, потребно анализирати и додатне захтеве попут развоја инфраструктуре, повећања трошкова експлоатације и складиштења, утицаја на технолошке параметре процеса сагоревања, конструкционе карактеристике ложишта услед ниских температура топљења пепела и различитог минеролошког састава, као и могућности појаве нискотемпературске корозије [7].

Једну од врста отпадне биомасе доступне у све већим количинама са растом броја становништва и повећањем потрошње кафе, представља отпадни талог кафе (*Spent Coffee Ground* – SCG). SCG представља нуспроизвод након индустријске или домаће екстракције чврстих честица присутних у прженим и млевеним зрнима кафе, који чине фине честице за високим садржајем влаге. Марти и коаутори навели су да на сваку тону произведене сирове кафе преостане 650 kg SCG [8], односно Осорио-Арлас и коаутори да на сваки килограм инстант кафе преостане 2 kg SCG [9]. Негативна својства овог једињења у погледу тешко разградивог органског састава, склоности ка формирању самозапаљивих једињења у случају неодговарајућег депоновања дефинисали су Тодака и коаутори [10], као и недозвољених емисија загађујућих једињења приликом самосталног сагоревања разматраних од стране Лимосија и коаутора [11], чине SCG врстом отпада која захтева проналажење одговарајућег решења у погледу управљања. Осорио-Арлас и коаутори навели су да примена оваквог отпада у енергетици захтева додатна разматрања у погледу расположивости, транспорта, складиштења и сушења, као и начина увођења у процес сагоревања. Од укупне количине нуспроизвода насталих у производњи кафе, SCG чини 45-50 %, док остатак чине пулпа, спољашња љуска и опна зрна кафе [9]. Дефиницију SCG као лигноцелулозне биомасе са својим физичким и хемијским особинама и карактеристикама које показује приликом процеса пиролизе дали су Ли и коаутори у оквиру [12], при чему су Канг и коаутори представили SCG као потенцијално погодно решење за примену у енергетици супституцијом дела примарног горива, с обзиром да при самосталном сагоревању у ложиштима малих пећи за грејање домаћинстава показује лоше особине у погледу повећаних емисија честица и гасова [13]. Типичан састав SCG дефинисали су Гирото и коаутори, а чине га хемицелулоза (30 до 40 %), лигнин (25 до 33 %), уља (10 до 20 %), целулоза (8.6 до 13.3 %), протеини (6.7 до 13.6 %) и полифеноли (2.5 %) [14].

Осим појединачних карактеристика биомасе, Куан и коаутори анализирали су и међудејство лигнита и коришћене биомасе у мешавинама приликом процеса ко-пиролизе, с обзиром да различита истраживања показују да може доћи до појаве синергетског или адитивног међудејства између продуката пиролизе за различите врсте биомасе [15]. Карактеристике процеса такође зависе и од количине биомасе у мешавини коришћеног угља и биомасе, што је према резултатима Муна и коаутора код лигнита нарочито изражено [16], при чему Варол и коаутори наводе да се са порастом концентрације отпада очекује повећање

реактивности мешавине и смањење емисије CO_2 [17]. Поред употребе биомасе за добијање енергије ко-сагоревањем у енергетским постројењима, разматра се и употреба отпадних пнеуматика (*Waste Tyre* – WT) чије су количине у сталном порасту због развоја саобраћаја и индустрије, као и непостојања одговарајућих прописа и нерегулисаног тржишта отпада у Републици Србији. Шарма и коаутори употребу WT за добијање енергије наводе као могући начин за управљање оваквом врстом отпада, чиме би се остварила уштеда у примени необновљивих извора енергије и добило гориво бољих особина у односу на примену чистог лигнита [18]. Састав анализираног гуменог гранулата отпадних пнеуматика (*Waste Rubber Granulate* – WRG) зависи од састава пнеуматика од кога се израђује. Типичан састав различитих типова WT доступан је у литератури, док основне компоненте у општем случају чине природна гума (*Natural Rubber* – NR), бутадиен гума (*Butadiene Rubber* – BR) и стирен-бутадиен гума (*Styren-Butadiene Rubber* – SBR). Предности примене WT показане су различитим истраживањима, при чему Шанг-Гуо и коаутори наводе побољшање реактивности мешавина у односу на сагоревање чистог лигнита [19], Сингх и коаутори позитиван утицај на смањење емисије азотних оксида из процеса ко-сагоревања са угљевима са ниским садржајем волатила [20], док су Гиере и коаутори разматрали проценат супституције одобрен законским прописима у погледу ограничења дозвољених нивоа емисије метала [21], а Квон и коаутори проценат угљоводоника, аромата и полицикличних ароматичних угљоводоника (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* – PAH) [22] из процеса ко-сагоревања у атмосферу. Поред наведеног, Мастрал и коаутори, разматрали су и синергетско деловање продуката ко-пиролизе појединачних компоненти мешавина [23].

Циљ ове докторске дисертације је дефинисање утицаја додавања SCG и WRG у мешавине са домаћим лигнитима Костолац и Колубара на реактивност, синергетско деловање и кинетичке параметре процеса ко-пиролизе одређених применом различитих експерименталних метода (термогравиметријска анализа или реактор са усијаном мрежицом), као и различитих кинетичких метода без модела и метода заснованих на моделу, који потичу од:

- врсте лигнита (Костолац или Колубара),
- врсте додатног материјала (SCG или WRG),
- количине додатног материјала (10, 20 и 30 %),
- брзине загревања, односно примењене експерименталне методе (спора пиролиза или тренутна - „флеш“ пиролиза).

Дефинисање кинетичких модела који описују анализиране процесе ко-пиролизе SCG, WRG и домаћих лигнита Костолац и Колубара врши се за потребе даљег моделирања процеса ко-пиролизе мешавина у реалним условима, односно дефинисање кинетичких параметара процеса ко-пиролизе као почетне фазе процеса ко-сагоревања у постојећим ложиштима енергетских постројења, у чему се огледа и значај резултата истраживања спроведених у оквиру ове докторске дисертације.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Evans, V.S., T.J.Evans, *Sustainability considerations for electricity generation from biomass.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**: p. 1419-1427.
2. P.Jovančić, M.T., D.Ivezic, *Serbian energy development based on lignite production.* Energy Policy, 2011. **39**: p. 1191-1199.
3. S.Zeković, T.M., *Comparative assessment of development risks in lignite basins of Danube region in Serbia.* International Journal of Energy and Environment, 2011. **5**(4).
4. *Reference Document on Best Available Techniques for Energy Efficiency*. February 2009, European Commission.
5. Crippa, M., Guizzardi, D., Pagani, F., Banja, M., Muntean, M., Schaaf E., Becker, W., Monforti-Ferrario, F., Quadrelli, R., Risquez Martin, A., Taghavi-Moharamli, P., Köykkä, J., Grassi, G., Rossi, S., Brandao De Melo, J., Oom, D., Branco, A., San-Miguel, J., Vignati, E., *GHG emissions of all world countries*. 2023, Publications Office of the European Union: Luxembourg.
6. *Energetski bilans Republike Srbije za 2022. godinu*. 2023, Ministarstvo rudardstva i energetike Republike Srbije.
7. M.Sami, K.A., M.Wooldridge, *Co-firing of coal and biomass fuel blends.* Progress in energy and combustion science, 2001. **27**: p. 171-214.
8. P.S.Murthy, M.M.N., *Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review.* Resources, Conservation and Recyclyng, 2012. **66**: p. 45-58.
9. J.Osorio-Arlas, S.D.-A., L.Cano, S.Zapata, M.Qulntero, H.Nunez, C.Ramirez, R.Simpson, O.Vega-Castro, *Sustainable Management and Valorization of Spent Coffee Grounds Through the Optimization of Thin Layer Hot Air-Drying Process.* Waste and Biomass Valorization, 2019: p. 5015-5026.
10. M.Todaka, W.K., H.Masamoto, M.Shigematsu, *Thermal analysis and dust explosion characteristics of spent coffee grounds and jatropha.* Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016. **44**: p. 538-543.
11. L.Limousy, M.J., P.Dutornie, N.Kraiem, M.Lajili, R.Said, *Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets.* Fuel, 2013. **107**: p. 323-329.
12. X.Li, V.S., T.Kan, *Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 79-87.
13. S.B.Kang, H.Y.O., J.J.Kim, K.S.Choi, *Characteristics of spent coffee grounds as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW).* Renewable energy, 2017. **113**: p. 1208-1214.
14. F.Girotto, A.P., R.Cossu, G.Elambo Nkeng, *The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation.* Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018. **20**: p. 695-701.
15. C.Quan, N.G., *Copyrolysis of biomass and coal: A review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergetic mechanisms.* BioMed Research International, 2016. **6**: p. 1-11.

16. C.Moon, Y.S., S.Ahn, T.Kim, G.Choi, D.Kim, *Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks.* Experimental Thermal and Fluid Science, 2013. **47**: p. 232-240.

17. M.Varol, A.T.A., B.Bay, H.Olgun, *Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis.* Thermochimica acta, 2010. **510**(1-2): p. 195-201.

18. V.K.Sharma, F.F., M.Mincarini, M.Berillo, G.Cornacchia, *Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment.* Applied Energy, 2000. **65**(1-4): p. 381-394.

19. L.Xiang-Guo, M.B.-g., X.Li, H.Zhen-wu, W.Xin-gang, *Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres.* Thermochimica Acta, 2006. **441**(1): p. 79-83.

20. S.Singh, W.N., B.M.Gibbs, P.T.Williams, *Waste tyre rubber as a secondary fuel for power plants.* Fuel, 2009. **88**(12): p. 2473-2480.

21. R.Giere, K.S., M.Blackford, *Chemical composition of fuels and emissions from a coal+tire combustion experiment in a power station.* Fuel, 2006. **85**(16): p. 2278-2285.

22. E.Kwon, M.J.C., *Investigation of Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) on Waste Tires and Chemical Analysis Including Light Hydrocarbons, Substituted Aromatics, and Polycyclic Hydrocarbon (PAH)*, in *15th North American Waste to Energy Conference*. 2007: Miami, Florida USA.

23. A.M.Mastral, R.M., M.S.Callen, T.Garcia, *Evidence of coal and tire interactions in coal-tire coprocessing for short residence times.* Fuel Processing Technology, 2001. **69**(2): p. 127-140.

2. УЗОРЦИ

Свако разматрање могућности примене одређеног материјала као горива за самостално сагоревање или замену дела примарног горива, односно ко-сагоревање са примарним горивом у ложиштима енергетских котлова, базира се на анализи основних карактеристика горива/отпада, као што су: хемијски састав горива/отпада (елементарна анализа), параметри техничке анализе (садржај влаге, волатила, пепела и фиксног угљеника) и термичке карактеристике (топлотна моћ).

Европска унија промовише три могућа система управљања отпадом: увођење одговорности произвођача[1], систем опорезивања и систем слободног тржишта [1]. Извештај Европске асоцијације за пнеуматике и гуму наводи да увођење одговорности произвођача даје задовољавајуће резултате, где се постиже не само 100 % рециклажа насталог отпада, већ и прогресивно смањење количина укупног отпада насталог последњих деценија [2]. Државе чланице ЕУ су слободне да изаберу један од наведених система управљања, док се у Републици Србији примењује систем слободног тржишта.

Управљање отпадом у Републици Србији регулисано је постојећим Законом о управљању отпадом [3], при чему је подела отпада у одговарајуће категорије извршена у оквиру Каталога отпада – Упутство за одређивање индексног броја [4].

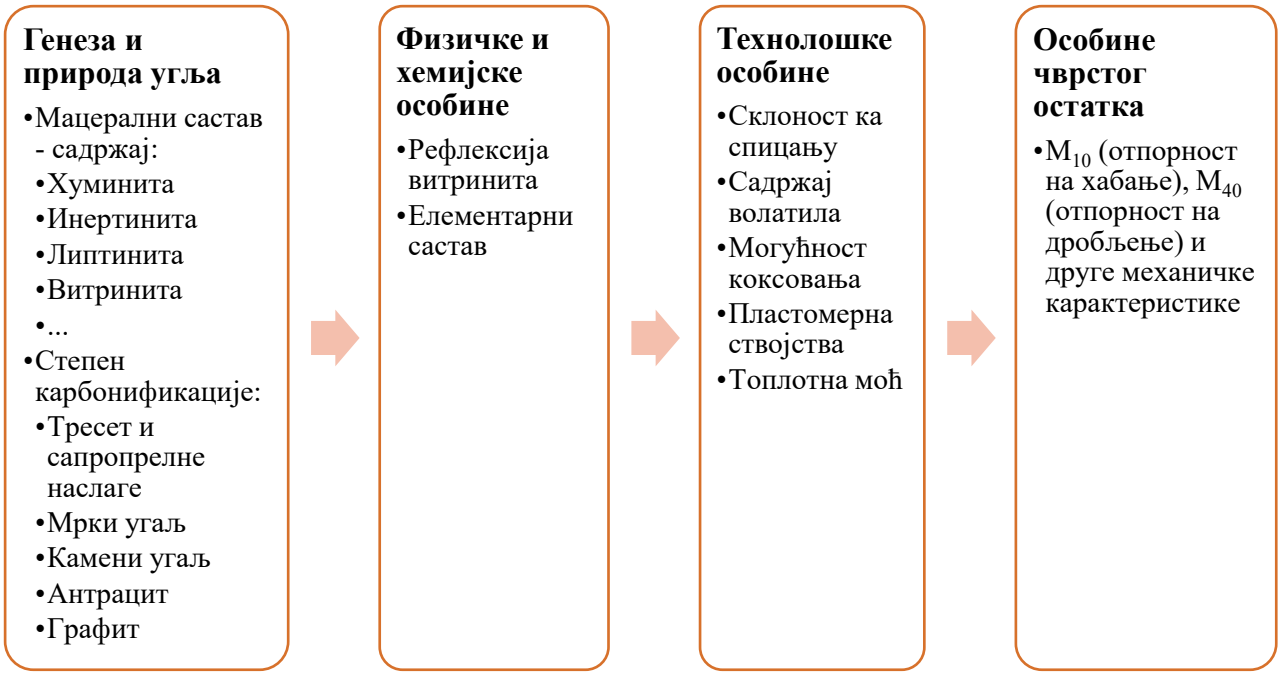
За замену дела примарног горива у процесима ко-сагоревања могу се користити биомаса и отпад одговарајућих карактеристика. Као потенцијално погодан материјал за замену дела примарног горива – лигнити Костолац (KSL) и Колубара (KLB) у оквиру истраживања спроведеног у овој дисертацији разматрани су расположиви полимерни материјали – SCG и WRG. Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада [5], SCG одговара индекс 02 01 03, дефинисан за групу отпада из пољопривреде, хортикултуре, аквакултуре, шумарства, лова и риболова и представља отпад од биљног ткива. Према истој подели, WRG одговара индексу 16 01 03, групи отпада која није посебно дефинисана у каталогу и потиче од одржавања возила.

[1] Одговорност произвођача за производ продужена је на период након коришћења гуме, при чему се произвођачем сматра власник бренда или увозник. Други начин регулисања, систем опорезивања, дефинише да је свака земља одговорна за повраћај и рециклажу искоришћених WT за возила што се финансира порезима на производњу гума за возила који се преноси на произвођача или корисника. Код система слободног тржишта, законодавство дефинише циљеве који треба да буду остварени (сви уговори се склапају по принципу слободног тржишта, и сви оператери у ланцу управљања отпадом поступају у складу са законом). Одлагање или прерада отпадне гуме одговорност је последњег корисника (1. *Revised technical guidelines for the environmentally sound management of used and waste pneumatic tyres*. 2011, Basel convention: Basel, Switzerland.).

2.1. Угаљ

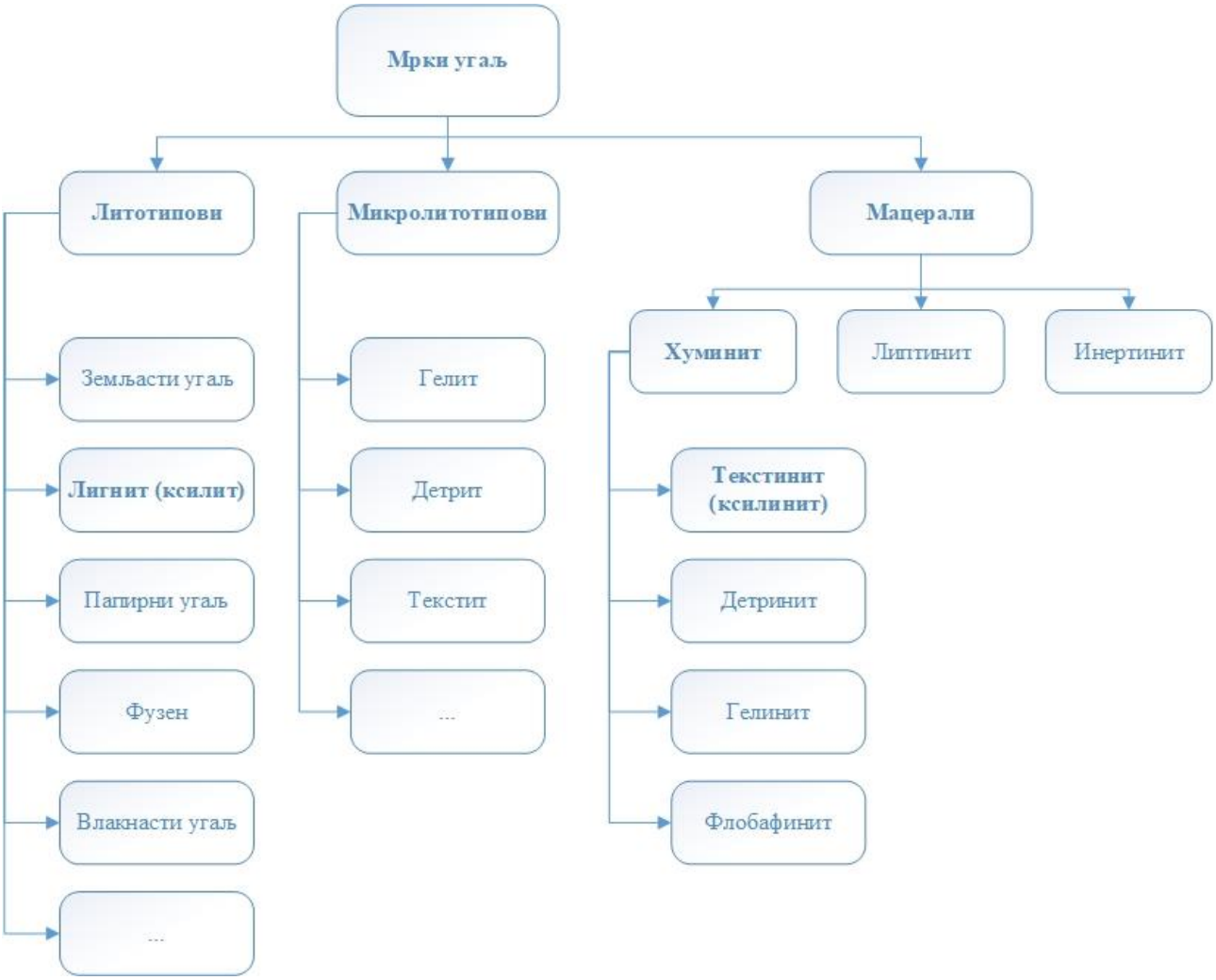
Дефиницију угља и петрографског састава поставио је Пантић у оквиру [6]: „*седиментна стена која може да гори, а настаје претежно од остатака копнених, а ређе и водених биљака од променљиве количине неорганске материје (< 50 %). Петрографски састав, хемијске и физичке особине угља зависе од природе првобитне биљне материје, количине неорганске материје и од врсте, интензитета и трајања биохемијских и геохемијских процеса који врше преображај ове материје.*“.

За потпуно дефинисање одређене врсте угља, потребно је познавати његове следеће карактеристике (Слика 2.1):

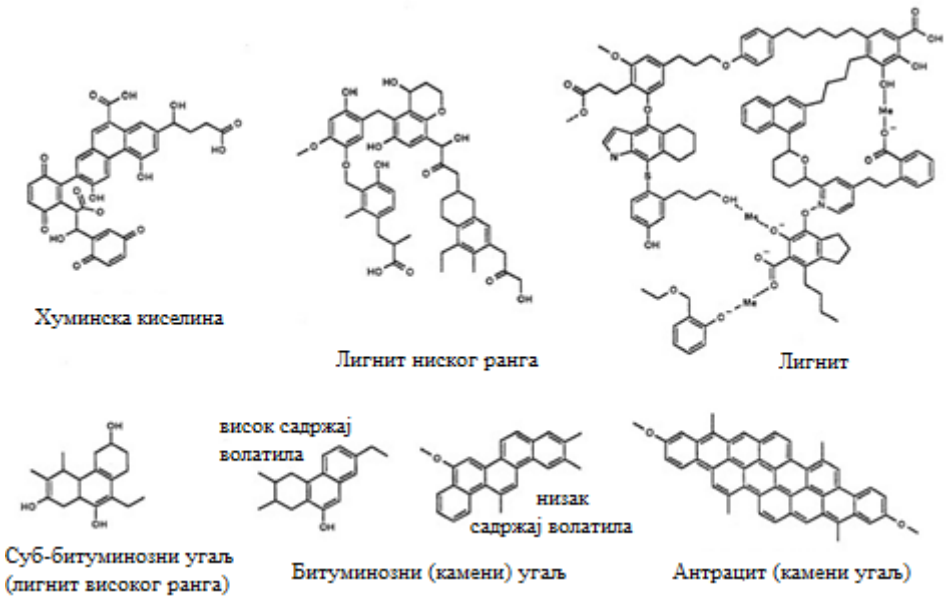


Слика 2.1. Карактеризација угљева (прилагођено) [6-8]

Структура угља одређена је његовим петрографским саставом, при чему основне компоненте угља чине литотипови, микролитотипови и мацерали (Слика 2.2). Садржај наведених основних компоненти угља разликује се за угљеве различитог ранга (Слика 2.3).



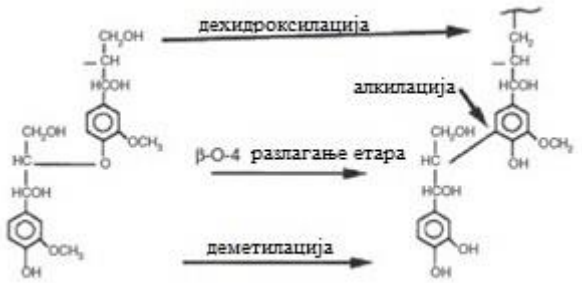
Слика 2.2. Петрографски састав мрких угљева [6]



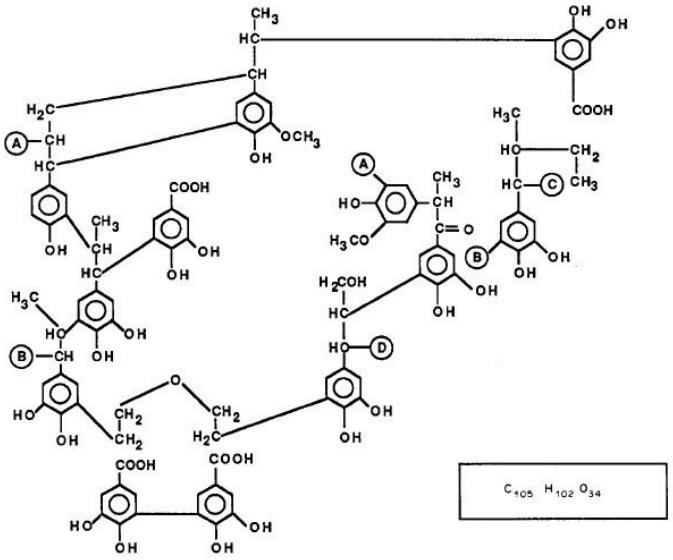
Слика 2.3. Типични структурни модели угља различитог ранга [9]

2.1.1. Лигнит

Пантић наводи опис лигнита као врсту мрких угљева који се у односу на остале разликују дрвенастом структуром, мањим садржајем угљеника, мањим количинама хуминских киселина и битумија, док се у лигнитима такође налази већи садржај целулозе, хемицелулозе и лигнина [6]. Приликом сушења, лигнити се разлажу на слојеве који одговарају годовима дрвета, док су комади дрвенасте масе међусобно повезани хумусном материјом. Дефиницију лигнита као прелазног облика између лигнина и суб-битуминозних угљева који чини мешавина различитих структура (Слика 2.4 и 2.5) наводи Харчер у оквиру [10].



Слика 2.4. Трансформација лигнина у мрке угљеве и лигните [11]



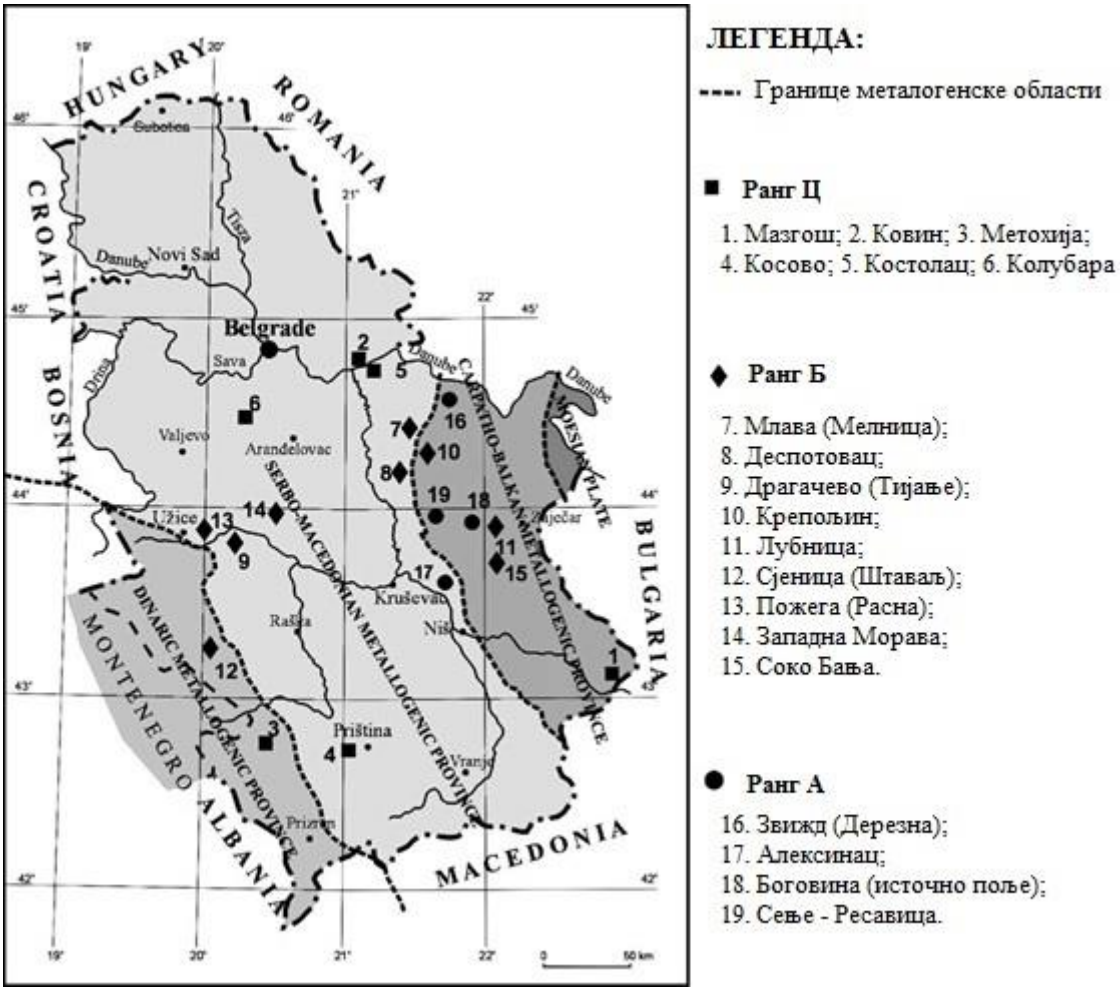
Слика 2.5. Структурни модел лигнита [10]

За дефинисање особина лигнита, потребно је узети у обзир различите петрографске компоненте које улазе у састав структуре. Животић у оквиру својих истраживања [12], наводи да лигнити Костолачког и Колубарског басена имају највећи садржај хуминита и нешто нижи садржај инертинита и липтинита. Приликом деволатилизације лигнита на различитим температурама уочавају се трансформације хуминита у витрините, односно мацерал камених угљева.

Карактеристике мацерала лигнита, у погледу класификације хуминита спровеле су Сукорова и коаутори [13], односно класификације липтинита Пикел и коаутори [14].

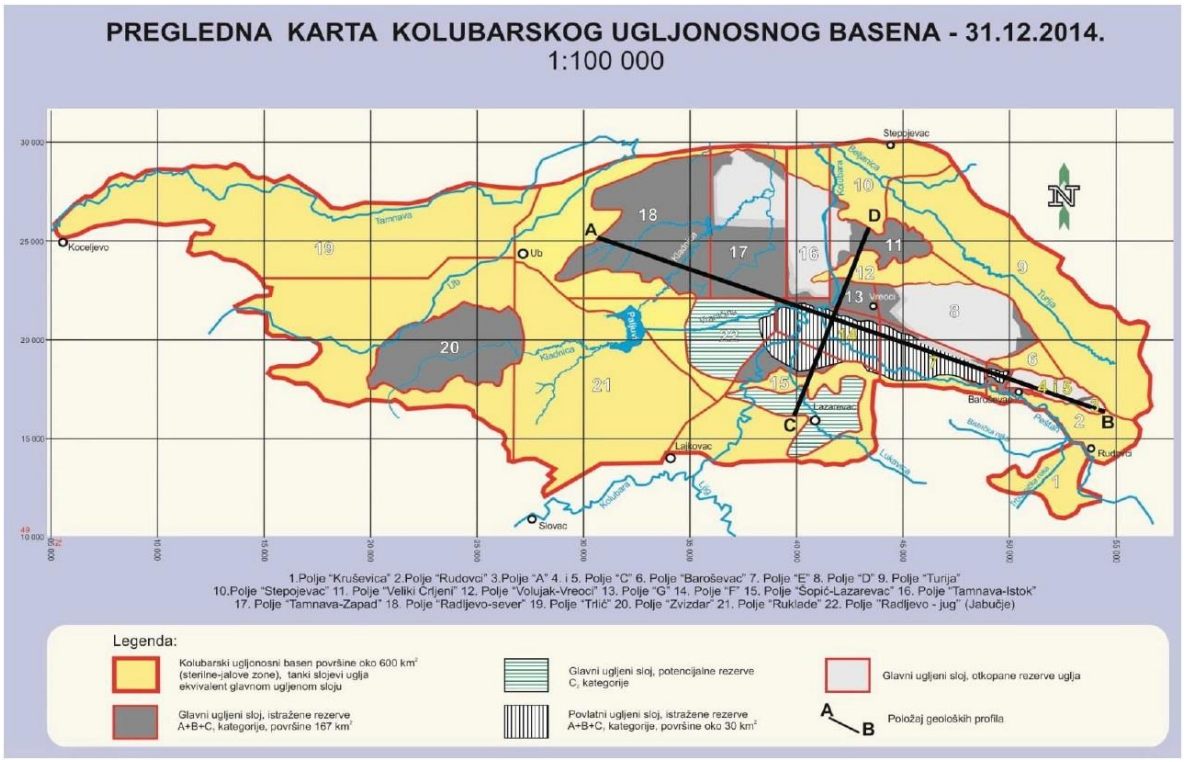
2.1.1.1. Карактеристике лигнита експлоатисаних у Републици Србији

Лигнити експлоатисани у Републици Србији могу се поделити на три категорије (Слика 2.6): ранг Ц (басени Костолац и Колубара обухваћени истраживањем у оквиру ове докторске дисертације), ранг Б и ранг А. У резултатима истраживања Ерцеговац и коаутора приказаним у [15] наведене су петрографске карактеристике различитих лигнита доступних у Републици Србији.



Слика 2.6. Географски положај басена лигнита у Републици Србији [15]

Према Студији дугорочног програма развоја експлоатације угља у Колубарском угљоносном басену [16], лигнит Колубарског басена (Слика 2.7) је фитогеног порекла, постао од специјалне групе биљака које чине вегетацију мочвара, где се могу издвојити зоне зељасте вегетације, шумске мочварне зоне и зоне жбунова која чини прелаз од шума са високим нивоом воде ка сувљим шумама и представљена је цветницама и папратима. Квалитативни показатељи угља у Колубарском басену по пољима приказани су у Табели 2.1. У оквиру Колубарског басена утврђена су три угљена слоја: подински, главни и повлатни, који у басену имају различито распрострањење, просторно залегање, геолошку грађу, као и остале геолошке карактеристике и услове за површинску експлоатацију угља.

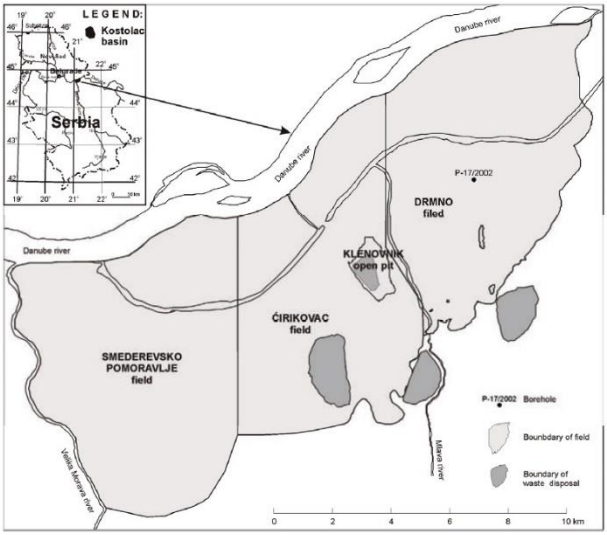


Слика 2.7. Прегледна карта Колубарског угљоносног басена [16]

Табела 2.1. Квалитативни показатељи угља у Колубарском басену по пољима [16]

Карактеристика	Поље Г	Радљево	Поље Е	Велики Црљени	Поље Д	Поље Ц	Тамнава западно поље	Поље Ф	Поље Шопић - Лазаревац	Поље Звиздар	Средње вредности
Влага [%m/m]	47,0	49,0	48,0	51,0	53,0	53,0	57,0	44,0	41,0	44,0	48,0
Пепео [%m/m]	15,0	16,0	15,0	13,0	14,0	12,0	18,0	20,0	27,0	19,0	17,0
Сумпор [%]	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,7	0,4	0,4	0,5	0,7	0,5
Саг.мат. [%m/m]	38,0	34,0	37,0	36,0	42,0	33,0	33,0	39,0	34,0	37,0	36,0
Гор.исп.мат. [%m/m]	23,0	21,0	22,0	21,0	25,0	21,0	20,0	23,0	21,0	23,0	22,0
Фиксни угљеник [%m/m]	15,0	13,0	15,0	15,0	18,0	13,0	13,0	16,0	13,0	14,0	14,0
Кокс [%m/m]	29,0	30,0	29,0	28,0	32,0	26,0	33,0	31,0	40,0	33,0	31,0
H_g [kJ/kg]	9700	8700	9600	9500	10900	8700	8700	10224	8600	9400	9369
H_d [kJ/kg]	8100	7200	8400	7900	9400	7800	7200	8824	7200	8000	7992

Ђоковић и коаутори навели су да Костолачки угљоносни басен чине копови Ћирковац, Дрмно и Смедеревско поморавље (Слика 2.8). Тренутно је у току експлоатација на копу Дрмно, на отвореном копу Ћирковац је експлоатација завршена, док је поље Смедеревско поморавље у фази истраживања [17]. Квалитативни показатељи угља Костолачког басена приказани су у Табелама 2.2 и 2.3.



Слика 2.8. Положај и локација поља Костолачког угљоносног басена [18]

Према интерном извештају ЕПС-а [19], угаљ лежишта Дрмно са својим хемијским и петрографским карактеристикама припада лигнитима са ниским степеном карбонификације и јасно уочљивом дрвенастом структуром, поседује значајан садржај ксилита, док је у одређеном делу развијен земљасти тип лигнита, тако да може прећи у угљевите глине. Дебљина слоја чистог ксилитског угља креће се од неколико cm до преко 1 m.

Табела 2.2. Квалитативни показатељи угља Костолачког басена (коп Дрмно) [19]

Слој	Параметар	Влага [%m/m]	Волатили [%m/m]	Пепео [%m/m]	Фиксни угљеник [%m/m]	H_g [kJ/kg]	H_d [kJ/kg]
II	Максимум	48,70	27,77	51,41	20,55	12405	10918
	Минимум	24,30	14,89	8,64	7,47	4017	3160
	Средња вредност	39,07	20,59	27,13	13,43	8515	7207
III	Максимум	52,60	32,04	46,30	25,43	15185	13611
	Минимум	27,67	13,64	5,70	7,65	5021	4114
	Средња вредност	40,88	23,77	18,41	16,95	10859	9434

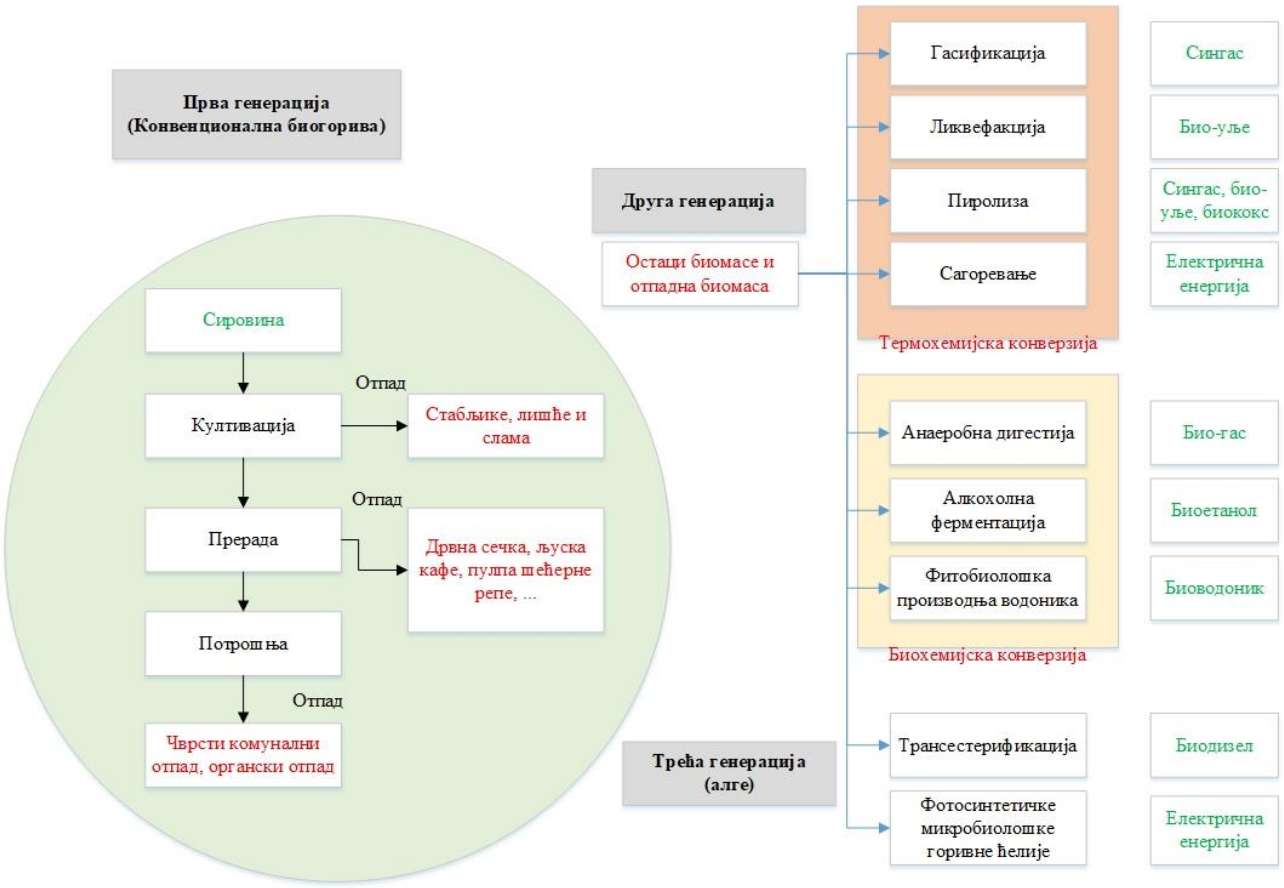
Табела 2.3. Параметари елементарне анализе угља Костолачког басена (коп Дрмно) [19]

Слој	Параметар	C [%]	H [%]	N+O [%]	N [%]	O [%]
II	Максимум	29,36	3,09	14,24	0,53	11,46
	Минимум	10,43	1,30	4,39	0,06	8,15
	Средња вредност	21,01	1,99	10,47	0,37	10,42
III	Максимум	36,42	3,36	17,23	0,93	13,41
	Минимум	13,38	0,78	5,73	0,02	5,72
	Средња вредност	26,67	2,34	11,11	0,34	9,52

2.2. Биомаса и отпад као замена дела примарног горива у процесима ко-сагоревања

2.2.1. Биомаса

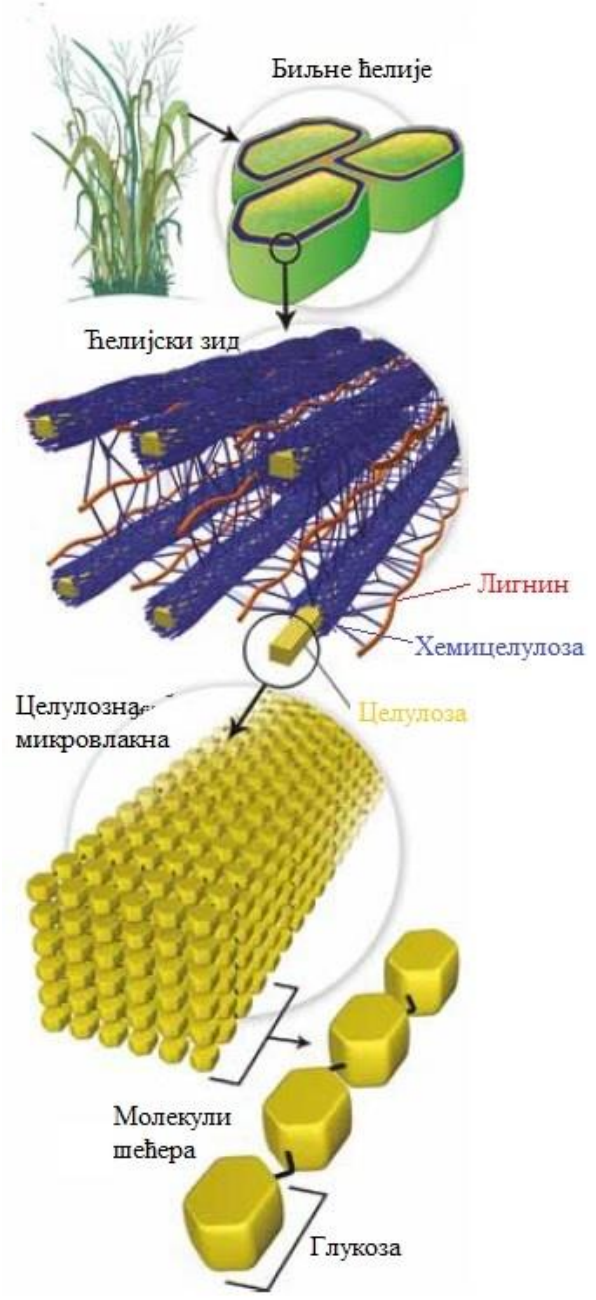
Производња биомасе кроз историју вршена је примарно за потребе обезбеђивања хране за људе и животиње. Развојем енергетике и широм употребом биомасе за производњу електричне енергије последњих деценија, повећавају се количине наменски гајене биомасе. Насупрот томе, остаци биомасе и отпадна биомаса који садрже одређени енергетски потенцијал, настају као нуспродукти гајења, прераде и потрошње биомасе намењене за исхрану. Поделу отпадне биомасе извршили су Ли и коаутори, при чему отпадна биомаса може бити подељена у три категорије: примарна, секундарна и терцијарна биомаса. Према овој подели, примарне остатке представљају остаци производње биомасе, седундарне остаци прераде, док терцијарне остатке представљају остаци коришћене биомасе који се могу представити и као комунални отпад [20]. Приказ поделе биомасе према категоријама и могућностима примене дат је на Слици 2.9.



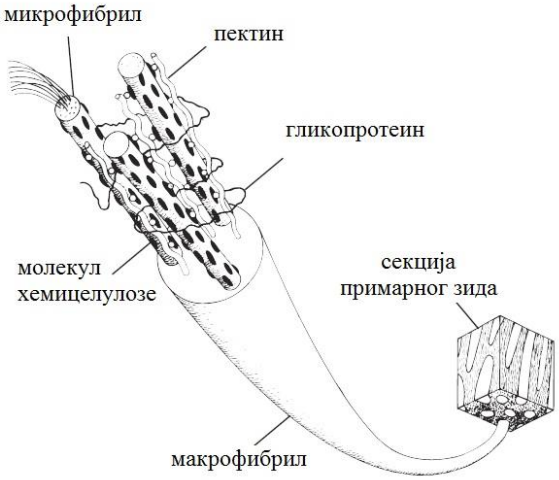
Слика 2.9. Развој биогорива из биомасе [20]

2.2.1.1. Хемијски састав биомасе

Основне компоненте биомасе чине целулоза, хемицелулоза и лигнин који чине око 80% суве масе. Појединачну заступљеност ових једињења анализирали су Шебинг и коаутори при чему је утврђено да се количина раликује за различите врсте биомасе, као и у оквиру различитих делова појединачне биљке [21]. Поред различитих количинских односа целулозе, хемицелулозе и лигнина, Паули и коаутори наводе да у оквиру једне врсте биомасе могу бити заступљени и различити типови хемицелулозе и односи мономера лигнина, као и међу ћелијама истог типа [22].



Слика 2.10. Основне компоненте ћелијских зидова биљака [23]

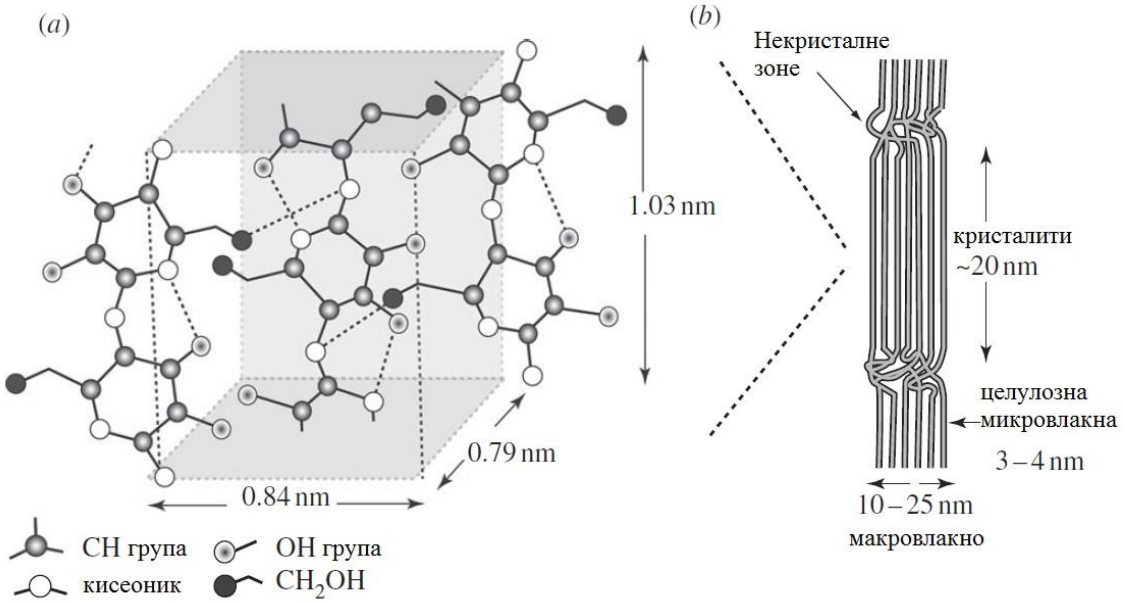


Слика 2.11. Структура макрофибрила [24]

Шебинг и коаутори дефинисали су елементарни састав лигноцелулозне биомасе коју чине C, H, O, N, P и S. Најзаступљенији елементи C, H и O углавном потичу из целулозе, хемицелулозе и лигнина, док преостали елементи потичу из мање заступљених једињења [21].

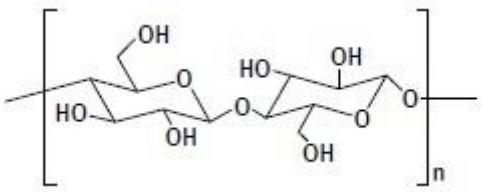
❖ Целулоза

Дефиницију целулозе као основног структурног влакна у ћелијском зиду биљке навео је Гибсон [24]. У оквиру ћелијског зида, намена целулозе је ојачавање матрице хемицелулозе и лигнина или пектина. Молекули целулозе су распоређени тако да фирмирају микровлакна која груписана чине макрофибриле (Слика 2.10) у матрици са хемицелулозом и лигнином или пектином (Слика 2.11). Структура појединачног молекула целулозе приказана је на Слици 2.12, где су приказани молекули кристалне (а) и аморфне зоне (б).



Слика 2.12. Структура молекула целулозе а) кристална; б) аморфна [24]

Према структури, целулоза представља ланац полисахарида састављен од 7000-15000 мономера глукозе (Слика 2.13).



Слика 2.13. Структура мономера целулозе [25]

Ванг и коаутори дефинисали су хемијску формулу целулозе у облику $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n представља степен полимеризације [25].

❖ Хемицелулоза

Гибсон наводи да хемицелулоза представља једну од основних градивних компоненти ћелијског зида биомасе. Према својој структури, хемицелулоза је полимер састављен од кратких ланаца аморфних полисахарида са 500-3000 мономера са киселим групама [24], док Ванг и коаутори дефинишу поделу на четири основне класе (Слика 2.14) са различитим типовима полисахарида – ксилоза, маноза, галактоза и арабиноза [25].

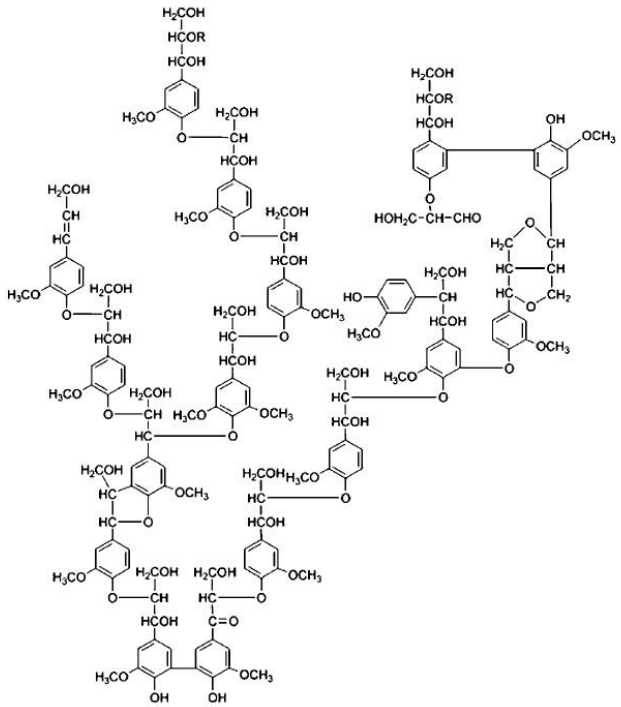


Слика 2.14. Основна структура различитих молекула хемицелулозе [25]

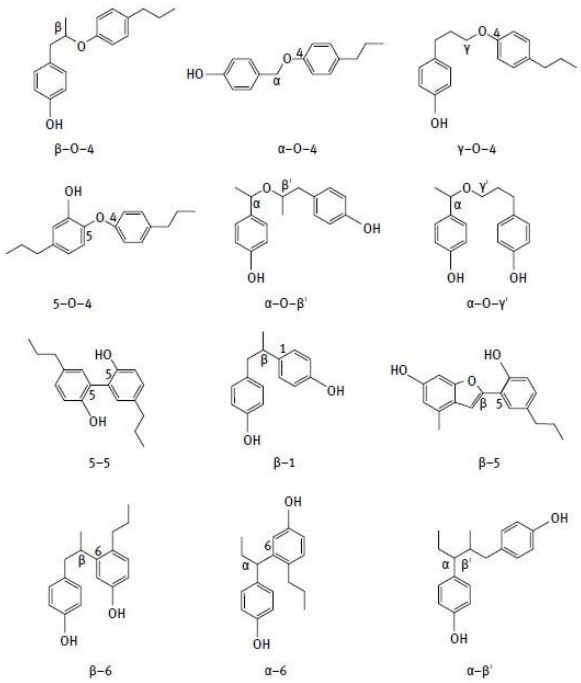
Растворљивост хемицелулозе у води такође је једна од анализираних особина, при чему Хеинц наводи нерастворљивост хемицелулозе као једну од њених основних карактеристика [26], док резултати истраживања која су спровели Ванг и коаутори наводе да степен растворљивости зависи од степена полимеризације и броја ланаца, при чему мањи степен полимеризације и већи број ланаца мономера повећавају растворљивост хемицелулозе у води [25].

❖ Лигнин

Поред целулозе и хемицелулозе, Гибсон је описао и лигнин као један од најраспрострањенијих полимера, који са целулозом и хемицелулозом гради секундарни зид ћелија биљака и помаже интегритет матрице целулоза-хемицелулоза-пектин [24]. Структура лигнина је веома комплексна и зависи од његовог порекла. Најкомплетнији структурни модел лигнина дефинисао је Адлер 1977. године (Слика 2.15), док су врсте веза између различитих компоненти лигнина приказане на Слици 2.16.



Слика 2.15. Адлеров структурни модел лигнина [27]



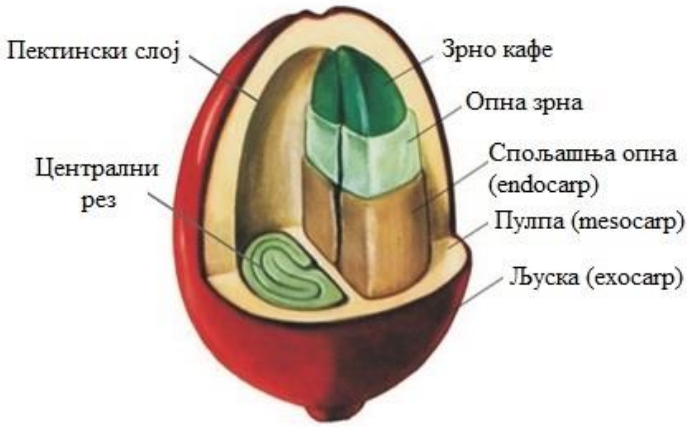
Слика 2.16. Врсте веза у структури лигнина [25]

Од приказаног структурног модела лигнина зависе његове термодинамичке особине. Састав и количину лигнина у биљкама у зависности од ботаничке врсте дефинисали су Гарсија Калво-Флорес и коаутори. Код четинара, лигнин представља око 30 % укупне масе, док је код листопадног дрвећа заступљен са 20-25 %. Код зељастих биљака присутан је у мањим количинама [27]. Поред наведеног, Шебинг и коаутори дефинисали су и карактеристично већу топлотну моћ лигнина у односу на целулозу и хемицелулозу, што потиче од већег садржаја угљеника у њему [21].

2.2.1.2. Хемијски састав и особине зелене кафе и SCG

Фламент у Хемији укуса кафе [28] наводи предање према коме је *„кафа откривена случајно у Јемену када су пастири, тражећи начин да остану будни како не би пропустили време за молитву, приметили да њихово стадо коза остаје будно и активно током целе ноћи хранећи се црвеним бобицама. Бобице су и сами пробали и схватили да више неће имати проблем изостајања са молитви.*“.

У истој литератури [28], Фламент такође наводи да су по питању врста највише заступљене *Coffea arabica* која за узгајање захтева веће надморске висине, добро наводњавање и дренажу, и *Coffea canephora (robusta)* која се највише производи у Африци. За употребу се користи унутрашње зрно кафе, док остатак представља отпад (Слика 2.17). Типичан хемијски састав зелене кафе дат је у Табели 2.4.



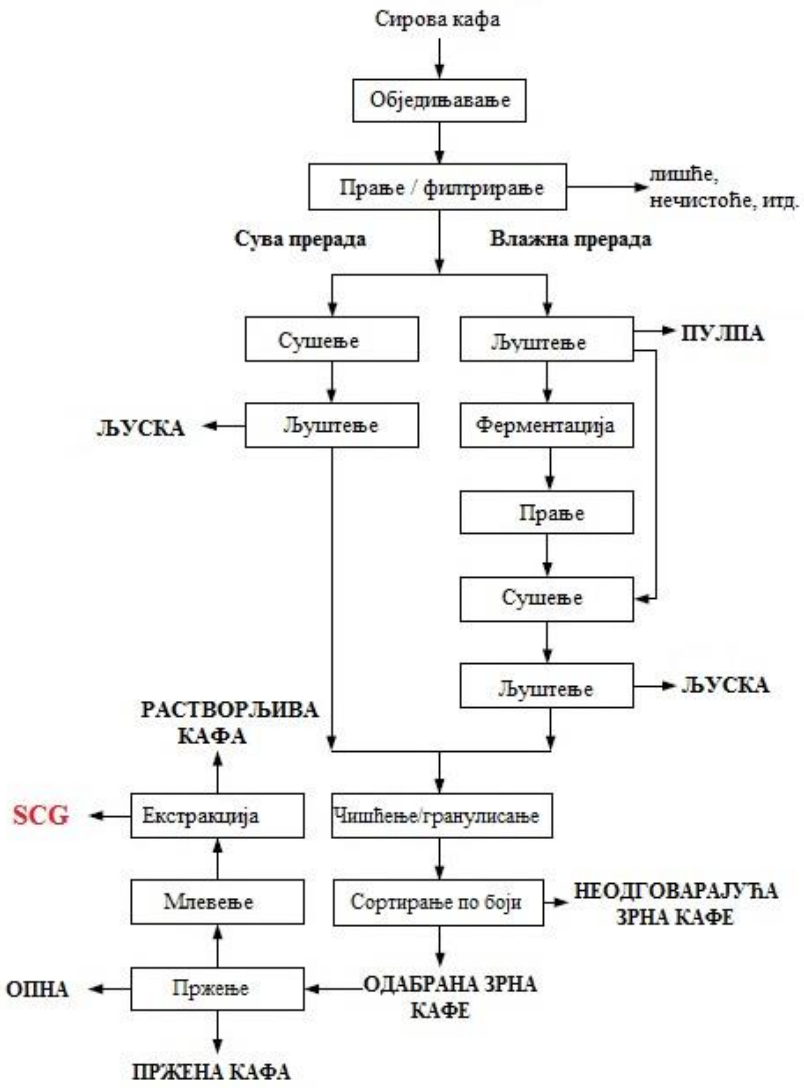
Слика 2.17. Структура зрна кафе [29]

Табела 2.4. Хемијски састав зелене кафе (%m/m, db)[30]

Компонента	***Arabica***	***Robusta***	**Састав**
Растворљиви угљени хидрати	9-12,5	6-11,5	
Моносахариди	0,2-0,5		Фруктоза, галактоза, арабиноза (у траговима)
Олигосахариди	6-9	3-7	Сукроза (> 90 %), рафиноза (0-0,9 %), стахиоза (0-0,13 %)
Полисахариди	3-4		Полимери галактозе (55-65 %), арабинозе (20-35 %), манозе (10-20 %), глукозе (0-2 %)
Нерастворљиви полисахариди	46-53	34-44	
Хемицелулоза	5-10	3-4	Полимери галактозе (65-75 %), арабинозе (25-30 %), манозе (0-10 %)
Целулоза, β (1-4) манан	41-43	32-40	
Киселине и феноли			
Испарљиве киселине	0,1		
Неиспарљиве алифатске киселине	2-2,9	1,3-2,2	Лимунска киселина, јабучна киселина, кининска киселина
Хлорогена киселина	6,7-9,2	7,1-12,1	Моно-, дикафеоил-, ферулска киселина
Лигнин	1-3		
Липиди	15-18	8-12	
Восак	0,2-0,3		
Уље	7,7-17,7		Масне киселине: 16:0 и 18:2 (9,12)
N једињења	11-15		
Слободне амино киселине	0,2-0,8		Амино киселине: Glu, Asp, Asp-NH_2
Протеини	8,5-12		
Кафеин	0,8-1,4	1,7-4,0	Трагови теобромина и теофилина
Тригонелин	0,6-1,2	0,3-0,9	
Минерали	3-5,4		
db – dry basis (у апсолутно сувој маси)			

Стабилност наведених једињења анализирали су Мусато и коаутори у оквиру [30], при чему је наведено да је само кофеин термостабилан, док се остала једињења даљим пржењем могу разложити или трансформисати у реактивне продукте.

Карактеристике отпада насталог у процесима производње и потрошње кафе зависе од карактеристика основне градивне материје, као и примењених поступака у фази производње (Слика 2.18) финалног производа.



Слика 2.18. Шематски приказ поступка прераде кафе [31]

У оквиру истог истраживања [30], Мусато и коаутори навели су дефиницију SCG као лигноцелулозног остатка фине гранулације који настаје преливањем кафе врелом водом, при чему добија високи проценат влаге (80-85 %). Типичан састав SCG приказан је у Табели 2.5.

На основу података приказаних у Табелама 2.4 и 2.5, закључује се да су полисахариди основне компоненте кафе и SCG. Основни градивни елементи хемицелулозе SCG су полисахариди галактозе, арабинозе и манозе, док је ксилоза ретко заступљена у траговима или није присутна. Симоес, Мореира и коаутори навели су да структура полимера SCG зависи од степена пржења зелене кафе [32, 33].

Табела 2.5. Хемијски састав SCG према различитим изворима [34-36]

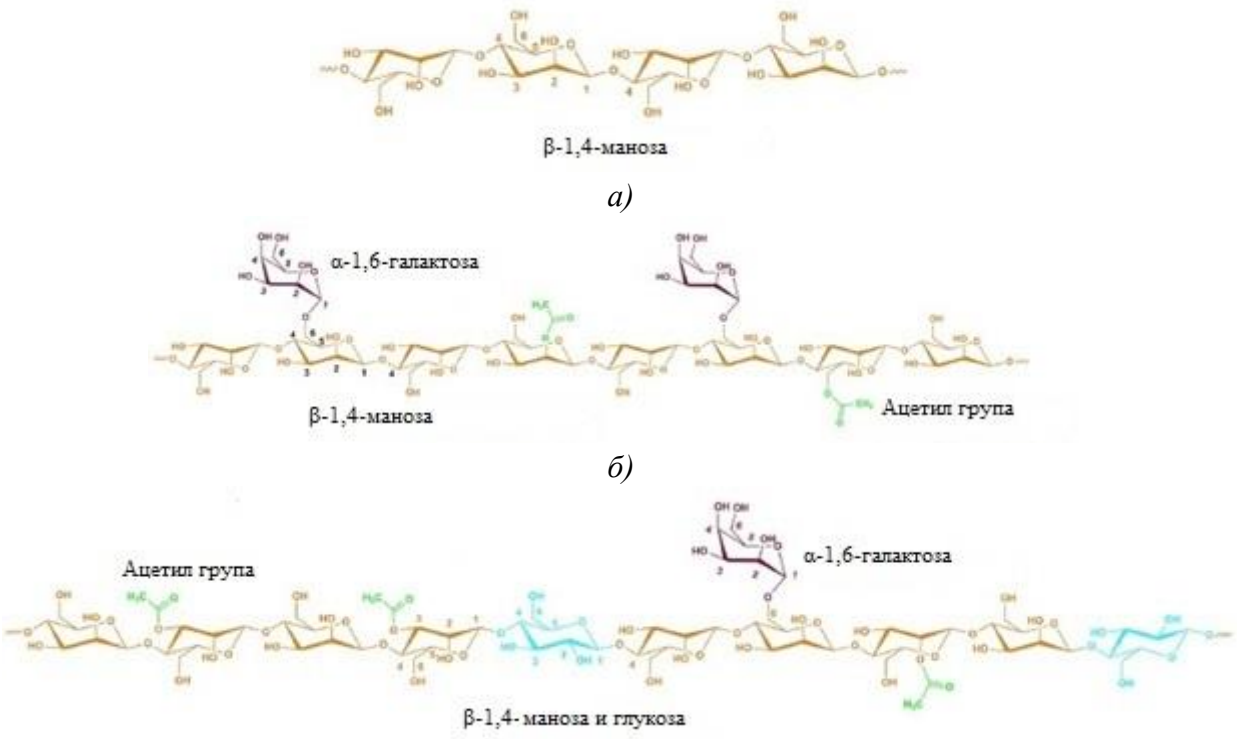
Компоненте	**Садржај (g/kg) db**		
	[34]	[35]	[36]
Целулоза (глукоза)	8,6	12,4 ± 0,79	24,3
Хемицелулоза	36,7	39,1 ± 1,94	24,8
Ксилоза	није одређена	није одређена	-
Арабиноза	1,7	3,6 ± 0,52	-
Галактоза	13,8	16,43 ± 1,66	-
Маноза	21,2	19,07 ± 0,85	-
Лигнин	-	23,90 ± 1,70	13,5
Нерастворљиви	-	17,59 ± 1,56	-
Растворљиви	-	6,31 ± 0,37	-
Протеини	13,6	17,44 ± 0,10	-
Пепео	1,6	1,3 ± 0,10	-
Масти	-	2,29 ± 0,30	-
Азот	-	2,79±0,10	3,4
Однос C/N	-	16,91±0,10	17,29
Укупна дијетална влакна	-	60,46±2,19	-
Нерастворљива	-	50,78±1,58	-
Растворљива	-	9,68±2,70	-

Табела 2.6. Минералошки састав SCG према различитим изворима [34, 35]

Хемијски елемент	**Концентрација (mg/kg) db**	
	[34]	[35]
K	3549,0	11700 ± 0,01
Ca	777,4	1200 ± 0,00
Mg	1293,3	1900 ± 0,00
S	-	1600 ± 0,00
P	1475,1	1800 ± 0,00
Fe	118,7	52,00 ± 0,50
Al	279,3	22,30 ± 3,50
Sr	-	5,90 ± 0,00
Ba	-	3,46 ± 0,05
Cu	32,3	18,66 ± 0,94
Na	-	33,70 ± 8,75
Mn	40,1	28,80 ± 0,70
B	-	8,40 ± 1,10
Zn	15,1	8,40 ± 0,20
Co	-	15,18 ± 0,05
I	-	<0,10
Ni	-	1,23 ± 0,59
Cr	-	<0,54
Mo	-	<0,08
Va	-	<0,29
Pb	-	<1,60
Se	-	<1,60
Ga	-	<1,47
Sn	-	<1,30
Cd	-	<0,15

Приказан минералошки састав у Табели 2.6 показује да пепео SCG има највећи садржај калијума, као и зелена кафа, а потом фосфора, магнезијума и калцијума. Могуће начине управљања овом врстом отпада описали су Гирото и коаутори [34] и Стилианоу и коаутори [37].

Класификацију хемицелулозе SCG у тип манана (галактоманани и глукоманани – Слика 2.19) и арабиногалактана навео је Меиси [31], што је у складу са подацима у Табели 2.5. Редгвел и коаутори дефинисали су структуру арабиногалактана (Слика 2.20) као сложене полисахариде хетерогене и променљиве структуре чије промене значајно утичу на физичко-хемијске особине полимера [38].

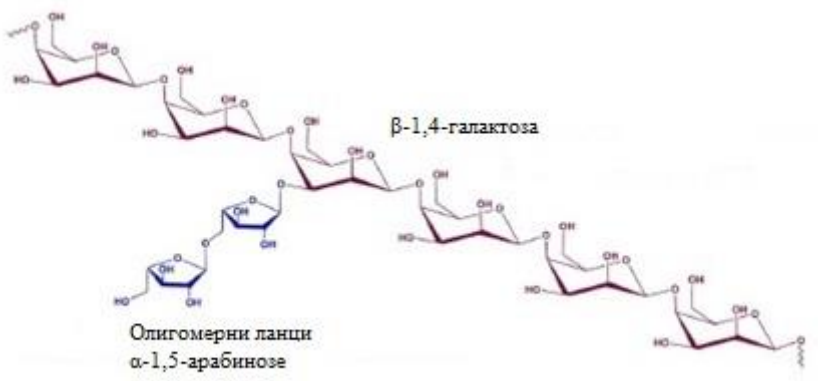


а)

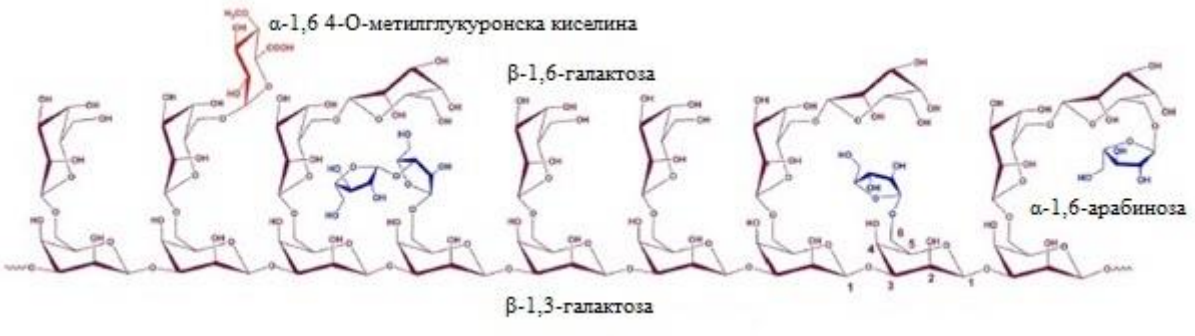
б)

в)

Слика 2.19. Структура молекула а) мономанана, б) галактоманана, в) галактоглукоманана [39]



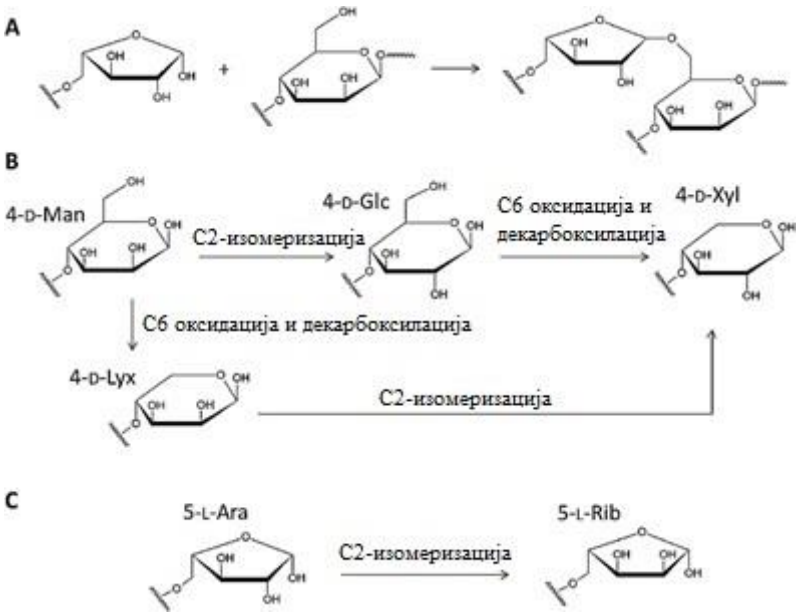
а)



б)

Слика 2.20. Структура молекула арабиногалактана а) I б) II [39]

Симоес и коаутори наводе да садржај градивних полисахарида у SCG зависи од степена термичке обраде зелене кафе, при чему се код јаче пржене кафе мења структура и садржај галактоманана повећава, независно од врсте кафе [32]. Различити механизми трансформација градивних полисахарида приликом термичке обраде кафе приказане су на Слици 2.21.



Слика 2.21. Трансформација структуре полисахарида кафе током пржења [32]

Према подацима у Табели 2.6, најзаступљенији елемент у SCG су калцијум и калијум. Ванг и коаутори наводе да калцијум у биомаси, који даје чврстоћу основној материји, показује велику стабилност приликом пиролизе где се задржава у чврстом остатку пиролизе, док калијум присутан у биомаси приликом пиролизе тежи формирању гасне фазе. [25] Са друге стране, Гупта и коаутори наводе да калцијум као минерална примеса у гориву има негативан утицај на топлотну моћ горива тако што се енергија троши на разлагање карбоната:

$$C_aCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} C_aO_{(s)} + CO_{2(g)} \uparrow \tag{2.1}$$

при чему се снижава топлотна моћ горива [40]. На температурама до 500 ºC ослобађа се органски калијум из биомасе услед термичке нестабилности, док се на температурама изнад 500 ºC ослобађа неорганski калијум услед повећања притиска водене паре. С обзиром да у узорцима SCG није забележено присуство хлора, Ванг и коаутори наводе да се очекује емисија калијума у форми KOH, односно KCl у мешавинама са лигнитима који садрже Cl [25]. Додатно, Тилман и коаутори наводе потребу за одговарајућим регулисањем процеса како би се умањила појава зашљакивања испаривачких површина котла које потиче од једињења алкалних метала [41]. Поред наведеног, Тодака и коаутори показали су да је при употреби SCG потребно водити рачуна и о његовој експлозивности [42].

2.2.2. Гума

Највећа количина отпадне гуме потиче од пнеуматика возила. Према доступним подацима, приближно пет милиона тона WT, односно 2 % укупног отпада настане сваке године, што представља значајан проблем за системе управљања отпадом. Одлагање WT представља комплексан проблем због њихове високе хемијске, биолошке и физичке отпорности. Поред тога, Синг и коаутори наводе да WT представља велику опасност за настанак пожара и висок степен загађења земљишта, вода и атмосфере [43]. Управљање WT одређено је Директивом ЕУ 2000/53/ЕС [44].

Приближно 80 % масе аутомобилских и 75 % масе камионских пнеуматика чине мешавине полимера. Базел конвенција о контроли прекограничног кретања опасног отпада и његовог одлагања у оквиру „Техничког упутства за идентификацију и управљање коришћеним пнеуматицима“ наводи да је састав пнеуматика за возила различитих произвођача веома сличан [45]. Такође, Евопска асоцијација за пнеуматике и гуму у оквиру документа „Отпадни пнеуматици – Вредан извор са растућим потенцијалом“ наводи да према хемијском саставу, WT чине мешавине синтетичке и природне гуме, којима се додају одређене количине адитива за побољшање перформанси, трајности и безбедности. Као адитиви користе се минерална уља, ојачавајуће испуне (*Carbon black* – у даљем тексту гасна чађ, и силика) и агенси за вулканизирање (сумпор) који делују као катализатори за убрзавање процеса вулканизације [2]. Осим тога, Торета и коаутори показали су да се при употреби WT за добијање енергије, утицај нехомогености састава умањује млевењем гума до одређене величине гранулације [46].

2.2.2.1. Хемијски састав WT

- **Природна гума**

Примарни извор природне гуме (NR) је биљка бразилски каучуковац, латинског назива *Hevea Brasiliensis* (Слика 2.22). У свету се налази више од 50 врста ове биљке, што објашњава постојање разлика у структурама природних гума у употреби.



Слика 2.22. Екстракција латекса (локално становништво) [47]

Ваитерс опсисује NR као производ широке примене који карактеришу велика способност еластичне деформације (истезање и савијање), велика водоотпорност и специфичне физичке особине. Настаје из процеса полимеризације мономера изопрена (Слика 2.23), при чему се формирају ланци полиизопрена који гуми дају особину високе затезне чврстоће, еластичности и отпорности на смицање. У поређењу са синтетичком гумом добијеном полимеризацијом изопрена коју карактерише мала чврстоћа, NR је подложна кристализацији на ниским температурама и под оптерећењем [48].



поли-цис-1,4-изопрен

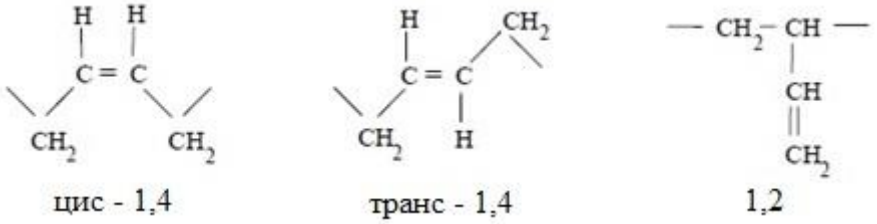
Слика 2.23. Хемијска структура мономера изопрена [49]

Такође, у истој литератури [48], Ваитерс наводи да примена NR показује добре механичке особине, флексибилност и еластичност, као и задовољавајућу отпорност на ударе и увијање. У поређењу са осталим термопластичним материјалима, NR се може прерађивати на нижим температурама. Негативне аспекте NR представљају мала отпорност на оксидацију, радијацију и велике групе хемикалија и солвената услед своје незасићене структуре.

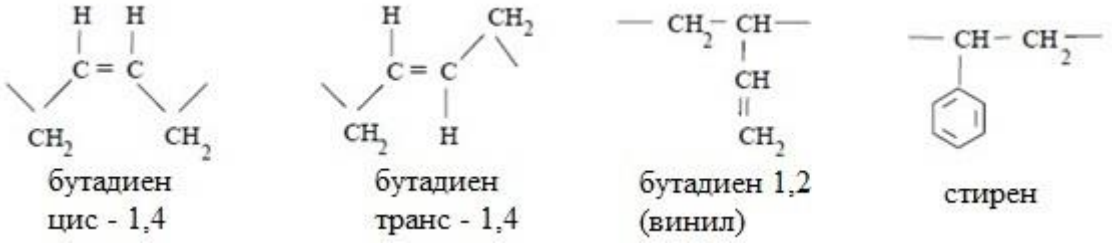
❖ **Синтетичка гума**

За разлику од NR, синтетички еластомери за опште намене се израђују са побољшаним карактеристикама као што су отпорност на температуре, замор и контакт са природним елементима. У индустрији пнеуматика, најширу примену налази кополимер стирен-бутадиена (SBR) због веће отпорности на абразију и снижених трошкова производње. SBR је мешавина приближно 75 % бутадиена (BR) и 25 % стирена (SR) код којих су појединачни молекули везани тако да формирају кополимере (Слика 2.24 и 2.25). Поред особина сличних NR, SBR је ослабљен угљоводоничним уљима и временом деградира услед деловања кисеоника и озона из атмосфере. Велики недостатак SBR је мала чврстоћа без ојачања испунама (нпр. гасна чађ), мала еластичност и мала отпорност на смицање која је нарочито изражена на повишеним

температурама. Ове особине одговорне су за тип и количину специфичних мешавина гуме коришћених за производњу пнеуматика. Код специјалних пнеуматика намењених за камионе и авионе проценат SBR се може значајно смањити услед потребе за већом отпорности на топлоту (у појединим случајевима користи се 100 % NR за најтеже услове рада). Наведене карактеристике синтетичке гуме описао је Ваитерс у оквиру [48].

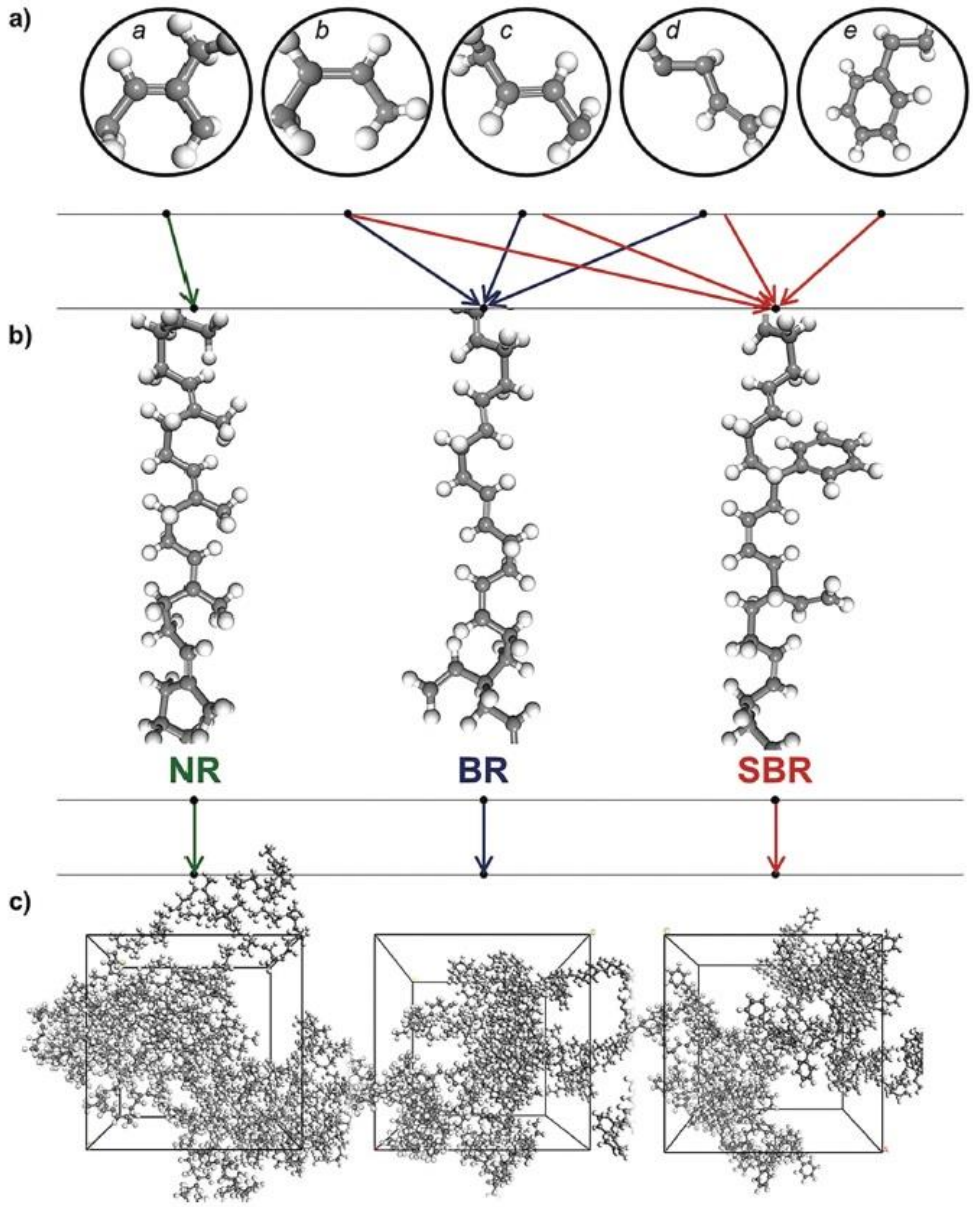


а)



б)

Слика 2.24. Хемијска структура мономера а) BR, б) SBR [49]



Слика 2.25. Молекуларна структура основних компоненти пнеуматика – а) мономери ([a]цис-1,4-изопрен, [b] цис-бутадиен, [c]транс-бутадиен, [d]винил-бутадиен, [e]стирен), б) ланци полимера, в) структура NR, BR и SBR [50]

2.2.2.2. Термичке особине и техничка анализа WT

Базел конвенција о контроли прекограничног кретања опасног отпада и његовог одлагања у оквиру „Техничког упутства за идентификацију и управљање коришћеним пнеуматицима“ [45] наводи да просечна топлотна моћ пнеуматика за возила износи 32 до 34 MJ/kg. Једна тона WT еквивалентна је тони квалитетног угља или 0.7 тона уља за ложење. За производњу пнеуматика и њихових градивних елемената троше се значајне количине енергије:

- Гасна чађ – 93 MJ/ kg,
- Процесно уље – 42 MJ/ kg,
- Еластомери – 56 MJ/ kg.

Пнеуматици за возила показују неповољне особине код паљења. Температура паљења може бити између 33 ºC и 350 ºC, док до појаве самопаљења не може доћи. На температури 650 ºC пнеуматици потпуно сагоревају, при чему остају пепео и шљака.

WT налази примену у бројним гранама индустрије где се користи као сировина у свом финалном облику, или спаљује за потребе добијања енергије:

- Електролучне пећи у челичанама – употреба исечене гуме као замене за антрацит (1,7 kg исечене отпадне гуме = 1 kg антрацита). Предност ове примене је искоришћење и угљеничног и челичног садржаја гума;
- Добијање енергије – предности гуме су приближна топлотна моћ као код квалитетних угљева, мања емисија метала, остатак спаљивања се може користити као сировина за друге намене (нпр. индустрија цемента);
- Термоелектране – отпадна гума као гориво за сагоревање.

Ру и коаутори наводе да се употребом WT за добијање енергије смањује запремина отпада који је потребно одложити. Супротно коксу угља, кокс настао сагоревањем WT нема топлотну моћ. При употреби WT за ко-сагоревање у ложиштима котлова на угаљ, потребно је претходно млевење до спрашеног стања [51].

Одговарајућим регулисањем процеса током комбинованог сагоревања WT и фосилних горива могуће је одржавати емисије загађујућих једињења у атмосферу у прописаним границама. Осим у индустријским постројењима, спаљивање WT у домаћинствима дозвољено је уколико је технички изводљиво, где претходно наведено „Техничко упутство за идентификацију и управљање коришћеним пнеуматицима“ [45] не препоручује намешавање више од 10 % гуме у основно гориво коришћено за грејање домаћинства како се не би угрозио рад пећи.

Као и код фосилних горива и биомасе, за процену погодности примене WT за ко-сагоревање са фосилним горивима потребно је претходно дефинисање њених карактеристика. У том циљу спроводе се елементарна и техничка анализа WT. Резултати спроведених анализа WT за различите типове возила наведени су у Табели 2.7.

Табела 2.7. Поређење резултата техничке анализе WT за различите типове возила [52-59]

		Литература							
Техничка анализа (%)	Тип пнеум.	[52]	[53]	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]
Влага (%m/m)	*LVT*	0,55	1,5	1,80	-	-	-	-	-
	MVT	-	-	1,53	1,31	1,3	1,6	-	-
	HVT	-	-	1,60	-	-	1,4	1,89	0,64
Волатили (%m/m)	*LVT*	62,00	55,20	64,50	-	-	-	-	-
	MVT	-	-	56,72	62,32	62,2	58,2	-	-
	HVT	-	-	68,43	-	-	66,1	59,86	63,26
Пепео (%m/m)	*LVT*	18,73	21,00	7,40	-	-	-	-	-
	MVT	-	-	15,32	10,21	7,1	18,9	-	-
	HVT	-	-	5.67	-	-	5	13,33	5,39
Фиксни угљеник (%m/m)	*LVT*	18,72	22,30	26,30	-	-	-	-	-
	MVT	-	-	26,43	26,26	29,4	21,3	-	-
	HVT	-	-	24,30	-	-	27,5	24,92	30,72

Где су:
LVT – лака возила (мотоцикли и бицикли);
MVT– средње тешка возила (путнички аутомобили);
HVT – тешка возила (камиони и аутобуси).

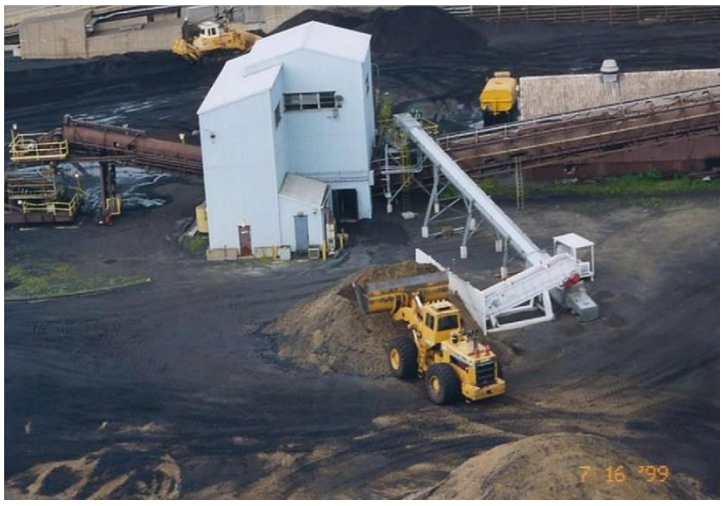
2.2.3. Мешавине лигнита са другим материјалима

За потребе смањења зависности од примарних фосилних горива, смањења емисије у атмосферу и решавања проблема управљања растућим количинама отпада који захтева одређени третман и средства, разматра се коришћење отпада за замену дела примарног фосилног горива у процесима ко-сагоревања у ложиштима постојећих енергетских постројења.

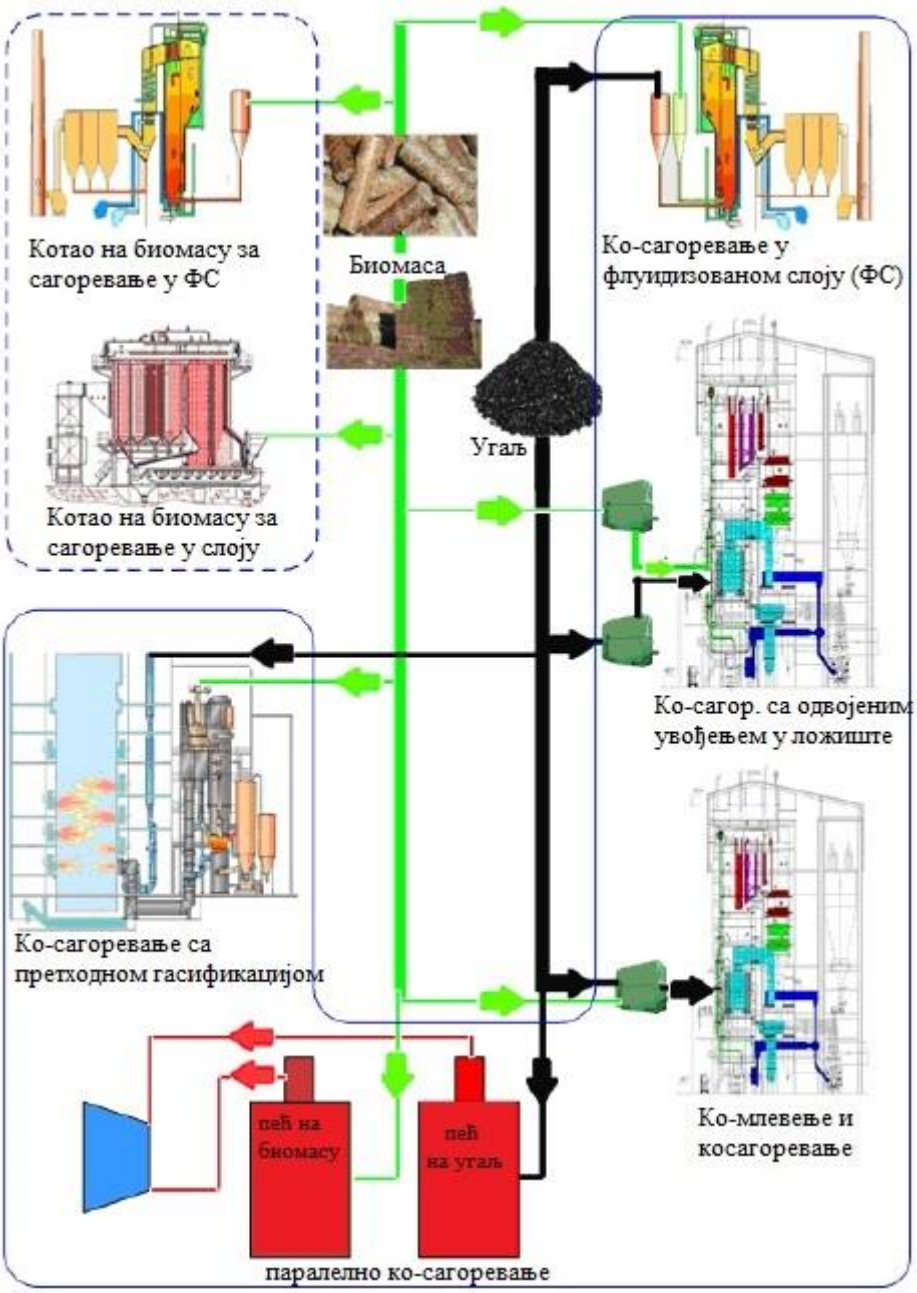
Тилман и коаутори наводе да мешање чврстих горива подразумева формирање довољно хомогених мешавина две или више чврстих материја намењених за сагоревање у котловима [41], при чему материје за намешавање могу бити угљеви истог или сличног ранга, угљеви различитог ранга, угаљ и биомаса, отпадна биомаса, зељасти усеви, отпад житарица, фекалије из животињског узгоја као и индустријски отпад прераде биомасе. Мешавине, такође, могу да чине угаљ и широк опсег индустријских материјала и отпада, попут петро-кокса, угљене прашине, комуналног отпада (*Refuse-derived fuel* - RDF, отпадни папир, пластика), WT, одређене врсте опасног отпада, итд. Значајно за избор горива за намешавање је познавање дела процеса у ком ће се одвијати намешавање, расположивих типова механичких система за намешавање, постојећих регулационих система за намешавање, као и дефинисање потребних измена опреме на постројењу.

Формирање мешавина може се вршити на складишту или ван постројења уз транспорт до постројења. Такође, може се спровести на транспортерима горива до горионика или друге опреме.

Најчешћи начин намешавања горива је директно на складишту (Слика 2.26) и погодан је за мешање угља и отпадне гуме, али није погодан за мешавине угља и отпадне биомасе. Такође, проблем овог начина намешавања представљају високи инвестициони трошкови или повећање обима посла и смањење тачности услед смањења степена аутоматизације процеса за потребе снижења инвестиционих трошкова. Други проблем код мешања горива на складишту је накнадно заједничко млевење, где се различити материјали мељу до различитих гранулација чиме се услед даљег филтрирања мења однос масених удела компоненти излазне мешавине. Начини мешања и ко-сагоревања биомасе и угља приказани су на Слици 2.27.



Слика 2.26. Мешање горива на складишту [41]

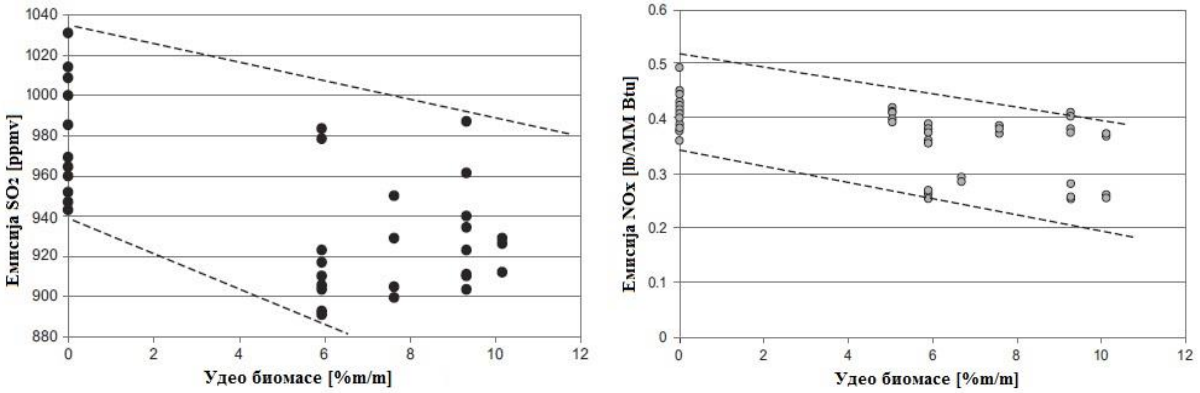


Слика 2.27. Технологије ко-сагоревања угља и биомасе [60]

Други начин мешања представља мешање горива у самом ложишту, при чему се различита горива одвојено припремају и независно уводе у ложиште. Овај начин мешања је препоручен у случају мешавина угља и биомасе који се не могу мешати на складишту због присуства влаге.

2.2.3.1. Мешавине лигнита и SCG

Елементарни састав биомасе показује нижи садржај сумпора и азота у односу на садржај наведених елемената код лигнита. Заменом дела лигнита биомасом омогућава се снижавање емитованих количина SO_2 и NO_x. На Слици 2.28. приказана су остварена смањења емисије SO_2 и NO_x повећањем масеног удела биомасе у мешавинама, за различита постројења за ко-сагоревање угља и биомасе. Сами и коаутори у оквиру [61] наводе очекивано смањење емисије термичког NO_x услед снижавања температура за одвијање процеса сагоревања мешавина, као и могућност регулисања емисије оптимизацијом доведене количине ваздуха за ко-сагоревање у односу на сагоревање чистог угља. Регулисање емисије приликом одвојеног увођења биомасе и лигнита у ложиште може се постићи подешавањем висине на којој се врши увођење биомасе у зону пламена одређене температуре.



Слика 2.28. Смањење емисије SO_2 и NO_x из процеса ко-сагоревања биомасе и угља [41]

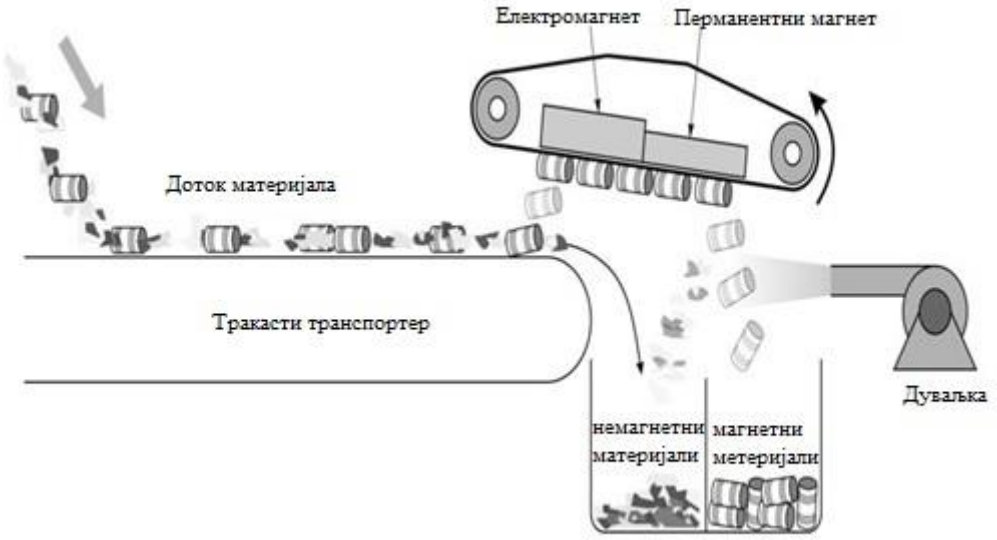
Поред смањења емисија, увођењем биомасе у процес ко-сагоревања очекује се остваривање економских ефеката услед уштеде у примени фосилних горива, као и решавање проблема управљања отпадом. Постојећи резултати техно-економске анализе ко-сагоревања биомасе и угља у термоелектранама коју су спровели Де и коаутори доступни у оквиру [62], наводе да инвестициони трошкови код увођења биомасе у процес сагоревања највише зависе од начина увођења горива у ложиште и највиши су у случају одвојеног увођења, при чему се увођењем биомасе у процес ко-сагоревања незнатно смањује ефикасност котла, док није уочен значајан утицај на укупан капацитет постројења.

Формирање мешавина биомасе и угља могуће је директно на тракастом транспортеру пре млина или у ложишту при чему се биомаса и угаљ у ложиште уводе одвојено (Слика 2.28). Формирање мешавина на складишту могуће за мале количине биомасе (< 5 %) анализирао је Тилман у оквиру [63]. Резултати анализе коју су спровели Ал-Мансур и коаутори за различита постројења за ко-сагоревање угља и биомасе [64], наводе као најефикаснији начин индиректно ко-сагоревање (одвојено увођење горива) а затим следе директно ко-сагоревање у спрашеном стању и флуидизованом слоју, при чему је сагоревањем у флуидизованом слоју показана могућност примене широког опсега различитих врста горива са малим емисијама.

Сами и коаутори наводе да се предност примене SCG огледа и у његовој гранулацији, где није потребна потрошња додатне енергије за његово превођење у спрашено стање и не утиче на повећано хабање млинова, што према [61] представља отежавајућу околност при употреби других врста коришћене биомасе чија фиброзна структура отежава млевење биомасе до предвиђених гранулација угља. Тилман препоручује да се при формирању мешавина на транспортерима, ограничи количина биомасе од 5 % до 10 % [63, 65] услед њеног утицаја на процес млевења угља, што се може елиминисати применом SCG која је већ у спрашеном стању. За формирање мешавина са већим процентима биомасе Сами и коаутори препоручују одвојено увођење биомасе и угља у ложиште котла [61].

2.2.3.2. Мешавине лигнита и WRG

WT намењени за ко-сагоревање са лигнитима деле се у три групе - са челиком, без челика и гумени гранулат. WRG који се користи за ко-сагоревање пролази кроз магнетни сепаратор са циљем одстрањивања заосталог челика из WRG Слика 2.29).



Слика 2.29. Магнетна сепарација материјала [66]

У оквиру резултата постојећих истраживања [41] Тилман и коаутори су показали да ко-сагоревањем угља и WT у концентрацији до 5 % не долази до снижавања капацитета котла ни постројења, не ремети се рад котла, не повећава се коефицијент вишка ваздуха и постиже се снижење емисије NO_x до 8 %, при чему карактеристике пепела нису показале значајне промене. Употребом WT повећава се ефикасност котла услед веће вредности топлотне моћи и нижег садржаја влаге. Додатно, иста истраживања су показала да је потребно млевење WT испод гранулације 25 mm, како би се избегло зачепљивање млинова и жлебова на транспортерима угља независно од количине WT, односно независно млевење WT и увођење у процес иза млинова.

Ко-сагоревањем угља и WT очекује се повећање емисије SO_2, што представља ограничавајући фактор за употребу већих количина WT у процесима ко-сагоревања. У оквиру својих истраживања [67], Гиере и коаутори дефинисали су врсте и карактеристике честица (*Particulate Matter* – PM) у форми сулфата које се емитују из процеса ко-сагоревања угља и WT у термоелектранама.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Revised technical guidelines for the environmentally sound management of used and waste pneumatic tyres*. 2011, Basel convention: Basel, Switzerland.
2. *End of life of tyres – A valuable resource with growing potential*. 2011, European Tyre & Rubber Association Brussels.
3. *Закон о управљању отпадом* ("Сл. гласник РС", бр. 36/2009, 88/2010, 14/2016, 95/2018 - др. закон и 35/2023).
4. *Каталог отпада – Упутство за одређивање индексног броја*. 2010, Република Србија, Министарство животне средине и просторног планирања, Агенција за заштиту животне средине: Београд.
5. *Правилник о категоријама, испитивању и класификацији отпада*. ("Сл. гласник РС", бр. 56/2010, 93/2019 и 39/2021).
6. Н.Пантић, П.Н., *Угаљ*. 1973, Београд: Научна књига.
7. M.Košina, *Scientific Classification of Bituminous Coals.* International Journal of Coal Geology, 1987. **8**(3): p. 233-246.
8. E.N.Stepanov, D.A.M., O.V.Chuikina, L.V.Shebunova, *Methods of Determining Coke Quality.* Coke and Chemistry, 2011. **54**(12): p. 450-452.
9. R.M.Fakoussa, M.H., *Biotechnology and microbiology of coal degradation.* Applied Microbiology and Biotechnology, 1999. **52**: p. 25-40.
10. P.G.Harcher, *Chemical structural model for coalified wood (vitrinite) in low rank coal.* Advances in Organic Geochemistry, 1990. **16**(4-6): p. 959-968.
11. I.Suarez-Ruis, J.C.C., *Applied Coal Petrology – The role of Petrology in Coal Utilization*. 2008: Elsevier Ltd.
12. M.Životić, *Behaviour of domestic lignites from Kolubara and Kostolac mines during thermal decomposition process*, in *Faculty of Mechanical Engineering*. 2018, University of Belgrade: Belgrade.
13. I.Sykorova, W.P., K.Christanis, M.Wolf, G.H.Taylor, F.Dlores, *Classification of huminite – ICCP System 1994.* International Journal of Coal Geology, 2005. **62**(1-2): p. 85-106.
14. W.Pickel, J.K., S.Kalaitzidis, K.Christanis, B.J.Cardott, M.Misz-Kennan, S.Rodrigues, A.Hetschel, M.Hamor-Vido, P.Crosdale, N.Wagner, *Classification of liptinite – ICCP System 1994.* International Journal of Coal Geology, 2017. **169**: p. 40-61.
15. M.Ercegovac, D.Ž., A.Kostić, *Genetic-industrial classification of brown coals in Serbia.* International Journal of Coal Geology, 2006. **68**(1-2): p. 39-56.
16. *Studija - Dugoročni program razvoja eksploatacije uglja u Kolubarskom ugljonosnom basenu* 2015, Centar za površinsku eksploataciju: Beograd.
17. N.Đoković, D.M., D.Životić, A.Bechtel, R.F.Sachsenhofer, V.Matić, L.Glamočanin, K.Stojanović, *Petrographical and organic geochemical study of the lignite from the Smederevsko Podunavlje field (Kostolac Basin, Serbia).* International Journal of Coal Geology, 2018. **195**: p. 139-171.

18. K.Stojanović, D.Ž., A.Šajnović, O.Cvetković, H.P.Nytoft, G.Scheeder, *Drmno lignite field (Kostolac Basin, Serbia): origin and palaeoenvironmental implications from petrological and organic geochemical studies.* Journal of Serbian Chemical Society, 2012. **77**(8): p. 1109-1127.
19. *Interni izveštaj*. 2020, EPS.
20. S.Y.Lie, R.S., K.W.Chew, C.H.Tan, R.Krishnamoorthy, D.T.Chu, P.L.Show, *Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies.* BMC Energy, 2019. **1**(4): p. 22.
21. Z.Xuebing, W.L., Y.Deng, J.Zhu, *Lignocellulosic Biomass-Energized Fuel Cells: Cases of High-Temperature Conversion*. 2016: Thermal Science and Energy Engineering Collection.
22. M.Pauly, K.K., *Plant cell wall polymers as precursors for biofuels.* Current Opinion in Plant Biology, 2010. **13**(3): p. 304-311.
23. *Biomass in the energy industry – An introduction*. 2014: Energy Bioscience Institute.
24. L.J.Gibson, *The hierarchial structure and mechanics of plant materials.* Journal of the Royal Society Interface, 2012. **9**: p. 2749-2767.
25. S.Wang, Z.L., *Pyrolysis of Biomass*. Green Alternative Energy Resources. Vol. 1. 2017.
26. T.Heinze, *Polysaccharides I – Structure, characterization and use*. Advances in Polymer Science. Vol. 186. 2005: Springer-Verlag.
27. F. Garcia Calvo-Flores, J.A.D., *Lignin as Renewable Raw Material.* ChemSusChem, 2010. **3**(11): p. 1227-1235.
28. I.Flament, *Coffee Flavor Chemistry*. 2002: John Wiley & Sons Ltd.
29. in *https://essense.coffee/wp-content/uploads/2019/06/coffee-cherry-anatomy.png*.
30. S.I.Mussatto, E.M.S.M., S.Martins, J.A.Teixeira, *Production, Composition and Application of Coffee and Its Industrial Residues.* Food Bioprocess Technology, 2011. **4**(5): p. 661-672.
31. J.L.Massey, *Cofee – Production, Consumption and Health Benefits*. 2016: Nova Science Publishers Inc.
32. J.Simoes, E.M., F.M.Nunes, M.Rosario, M.Domingues, M.A.Combra, *Thermal stability of spent coffee ground polysaccharides: Galactomannans and arabinogalactans.* Carbohydrate Polymers, 2014. **101**: p. 256-264.
33. A.S.P.Moreira, J.S., A.T.Pereira, C.P.Passos, F.M.Nunes, M.Rosario, M.Domingues, M.A.Coimbra, *Transglycosylation reactions between galactomannans and arabinogalactans during dry thermal treatment.* Carbohydrate Polymers, 2014. **112**: p. 48-55.
34. F.Girotto, A.P., R.Cossu, G.Elambo Nkeng, *The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation.* Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018. **20**: p. 695-701.
35. S.I.Mussatto, L.M.C., J.P.A.Silva, I.C.Roberto, J.A.Teixeira, *A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds.* Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(2): p. 368-374.
36. L.F.Ballesteros, J.A.T., S.I.Mussato, *Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin.* Food and bioprocess technology, 2014. **7**: p. 3493-3503.
37. M.A.Stylianou, A.A., M.Omirou, I.Vyrides, I.M.Ioannides, G.Maratheftis, D.A.Fasoula. *Potential environmental applications of spent coffee grounds*. 2017. Athens.
38. R.J.Redgwell, D.C., M.Fischer, P.Nicolas, L.B.Fay, *Coffee bean arabinogalactans: acid polymers covalently linked to protein.* Carbohydrate Research, 2002. **337**(3): p. 239-253.

39. X.Zhou, W.L., R.Mabon, L.J.Broadbelt, *A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis.* Energy Technology, 2017. **5**: p. 52-79.
40. R.P.Gupta, T.F.W., L.Baxter, *Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion*. 1999, New York: Kluwer Academic / Plenum publishers.
41. D.A.Tillman, D.N.B.D., N.Stanley Harding, *Solid Fuel Blending: Principles, Practices, and Problems*. 2012: Elsevier Inc.
42. M.Todaka, W.K., H.Masamoto, M.Shigematsu, *Thermal analysis and dust explosion characteristics of spent coffee grounds and jatropha.* Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016. **44**: p. 538-543.
43. S.Singh, W.N., B.M.Gibbs, P.T.Williams, *Waste tyre rubber as a secondary fuel for power plants.* Fuel, 2009. **88**(12): p. 2473-2480.
44. *Directive 2000/53/EC End-of life vehicles*. 2000, European Parlament and of the Council.
45. *Basel convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal „Technical guidelines on the identification and management of used tyres“*. 1999: Basel, Switzerland.
46. V.Torreta, E.C.R., M.Ragazzi, E.Trulli, I.A.Istrate *Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review.* Waste Management, 2015. **45**: p. 152-160.
47. in *https://cdn.britannica.com/s:700x500/21/75921-050-A34DC6E2/Latex-rubber-tree.jpg*.
48. M.C.Wyters, *Advances in Materials Science Research*. 2012, Nova Science Publishers, Inc.
49. *Rubber Chemistry*. 2007: Matador Rubber s.r.o.
50. M.S.Ru, H.G.K., H.Y.Kim, K.S.Min, H.J.Kim, H.M.Lee, *Prediction of the glass transition temperature and design of phase diagrams of butadiene rubber and styrene-butadiene rubber via molecular dynamics simulations.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**: p. 16498-16506.
51. N.K.Dutta, P.P.D.N.R.C., *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials*. 2010, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology Ltd.
52. D.Pradhan, R.K.S., *Thermal Pyrolysis of Bicycle Waste Tyre Using Batch Reactor.* Internation Journal of Chemical Engineering and Application, 2011. **2**(5): p. 332-336.
53. M.R.Islam, M.S.H.K.T., H.Haniu, *Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **82**(1): p. 96-109.
54. R.K.Singh, B.R., A.Jana, S.Mondal, B.Jana, A.Kumar Sadhukhan, P.Gupta, *Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. **135**: p. 379-389.
55. Y.M.Chang, *On pyrolysis of waste tire: degradation rate and product yields.* Resources, Conservation and Recycling, 1996. **17**(2): p. 125-139.
56. A.M.Cunliffe, P.T.W., *Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998. **44**(2): p. 131-152.
57. G.Mazloom, F.F., F.Khorasheh, *Kinetic modeling of pyrolysis of scrap tires.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **84**(2): p. 157-164.
58. S.Mondal, R.K.S., B.Bhattacharya, B.Ruj, A.K.Sadhukhan, P.Gupta, *Pyrolysis of Heavy Vehicle Tyre Waste for Production of Valuable Products*, in *Global Waste Management*. 2017: PJTSA University, Hyderabad, India.

59. N.Akkouche, M.B., K.Loubar, S.Awad, M.Tazerout, *Heating rate effects on pyrolytic vapors from scrap truck tires.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017. **123**: p. 419-429.

60. W.Xu, Y.N., H.Tan, D.Wang, W.Du, S.Hui, *A New Agro/Forestry Residues Co-Firing Model in a Large Pulverized Coal Furnace: Technical and Economic Assessments.* Energies, 2013. **6**(9): p. 4377-4393.

61. M.Sami, K.A., M.Wooldridge, *Co-firing of coal and biomass fuel blends.* Progress in energy and combustion science, 2001. **27**: p. 171-214.

62. S.De, M.A., *Impact of cofiring biomass with coal in power plants – A techno-economic assessment.* Biomass and Bioenergy, 2009. **33**(2): p. 283-293.

63. D.A.Tillman, *Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences.* Biomass and Bioenergy, 2000. **19**(6): p. 365-384.

64. F.Al-Mansour, J.Z., *An evaluation of biomass co-firing in Europe.* Biomass and Bioenergy, 2010. **34**(5): p. 620-629.

65. D.Tillman D, E.H., *Biomass cofiring: update 2002*. 2003: Palo Alto.

66. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment*. 2018.

67. R.Giere, M.B., K.Smith, *TEM Study of PM2.5 Emitted from Coal and Tire Combustion in a Thermal Power Station.* Environmental Science & Technology, 2006. **40**(20): p. 6235-6240.

3. ПИРОЛИЗА

Процес пиролизе представља критичну фазу у процесима термалне конверзије, укључујући коксовање, сагоревање и гасификацију. У процесу сагоревања, током фазе пиролизе врши се термичко разлагање горива пре појаве паљења.

Карактеристике процеса пиролизе зависе од хемијског састава и структуре горива, при чему различите врсте показују различито понашање. Понашање мешавина није могуће предвидети на основу познавања карактеристика компоненти које се користе за припрему мешавина, јер не постоји могућност примене принципа адитивности. Из наведеног разлога, пре формирања мешавина различитих врста горива, потребно је анализирати узајамни утицај компоненти на понашање мешавина у процесу пиролизе. Поред дефинисања хемијског састава компоненти, за процес пиролизе може се дефинисати и кинетички модел који описује понашање мешавина у предвиђеним условима и чија се потврда врши на основу резултата спроведених експерименталних испитивања.

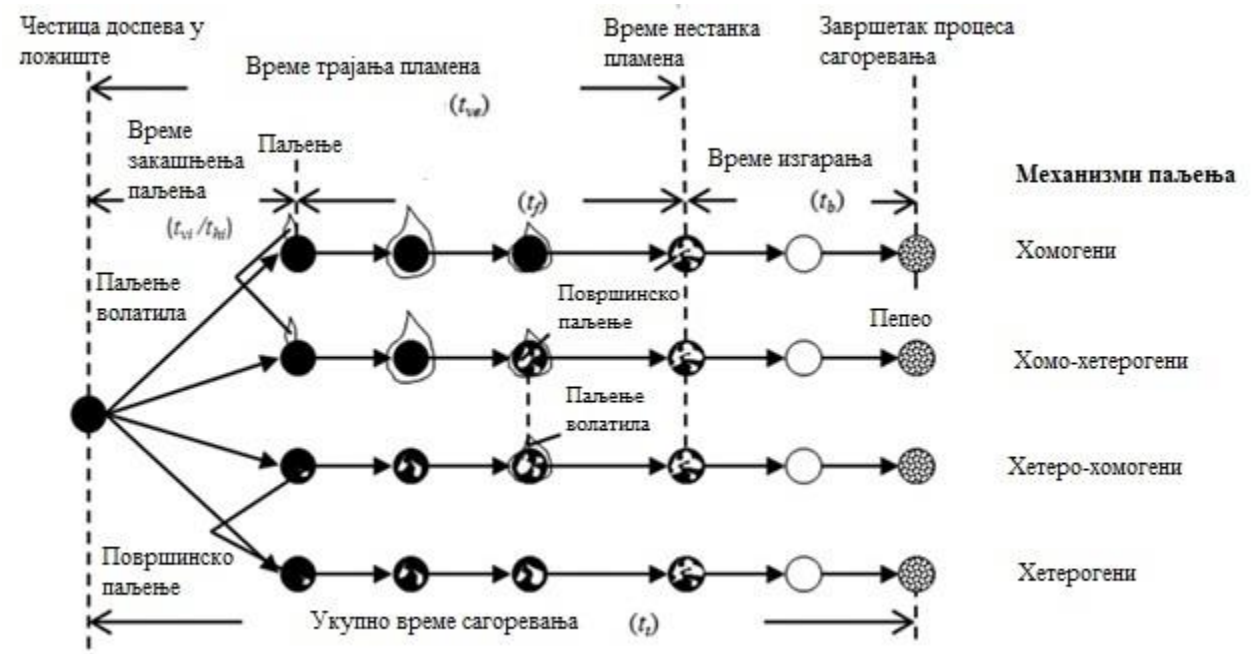
3.1. Процес пиролизе

Истраживањима је показано да карактеристике процеса пиролизе зависе од врсте горива, односно његовог хемијског састава. Из наведеног разлога, детаљна анализа процеса пиролизе у оквиру ове дисертације биће спроведена за појединачне компоненте анализираних мешавина:

- пиролиза угља;
- пиролиза биомасе;
- пиролиза гуме.

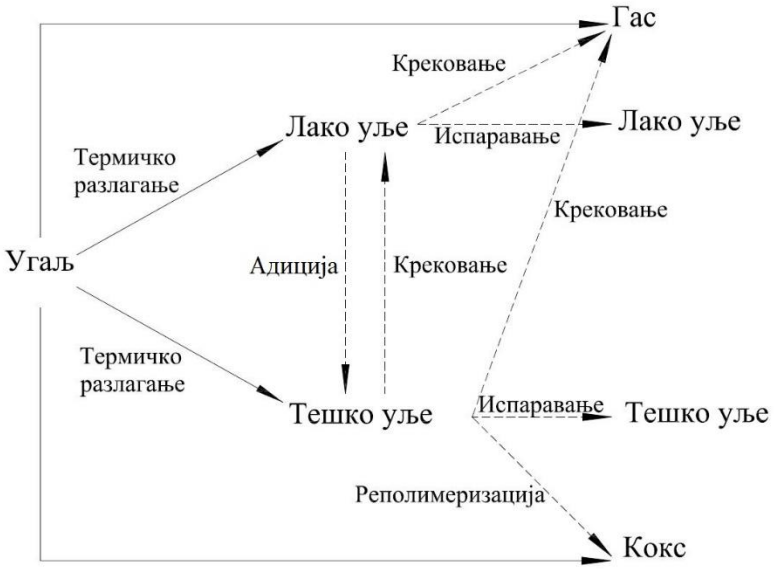
3.1.1. Пиролиза угља

Фазе сагоревања честице угља приказане су на Слици 3.1, при чему процесу деволатилизације угља одговара температурски опсег 200 до 900 ºC.

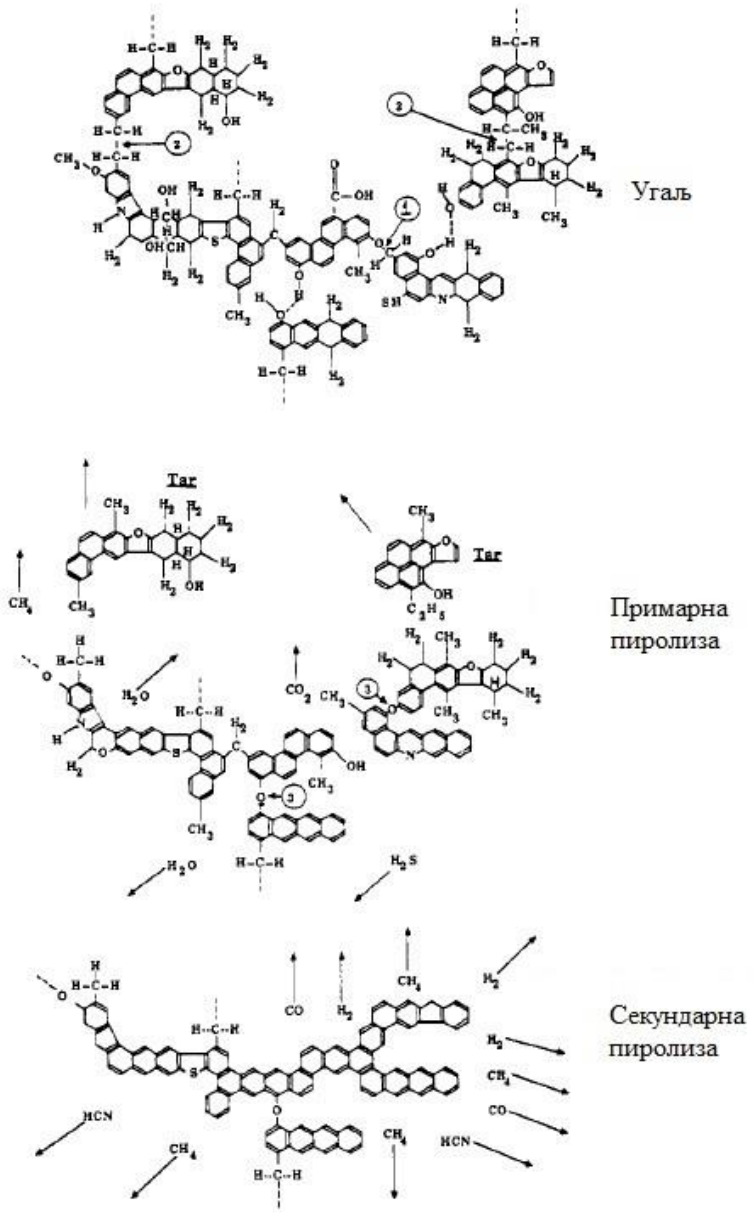


Слика 3.1. Фазе сагоревања честице угља [1]

Пиролиза лигнита одвија се кроз низ паралелних и узастопних хемијских реакција разлагања (Слика 3.2) при одређеном температурском режиму (на одређеној температури и при одређеној брзини загревања). Термичким разлагањем лигнита настају гасовити продукти, течни продукти разлагања (тар) у облику лаког и тешког уља, као и чврсти продукти (кокс). Лако уље реакцијом адиције прелази у тешко уље, док се крековањем тешког уља формира лако уље. Даљим крековањем лаког уља настају гасовити продукти, док реполимеризацијом тешког уља настаје кокс.



Слика 3.2. Модел реакција пиролизе угља [2]

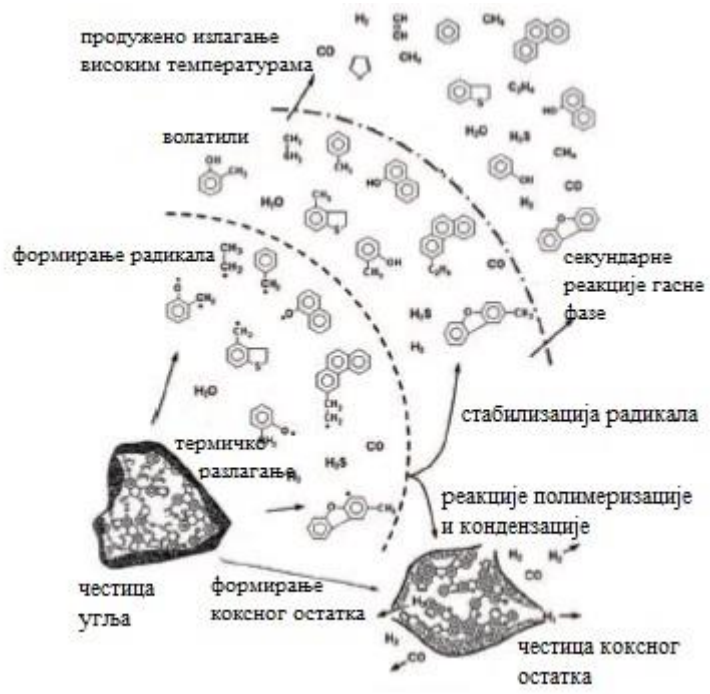


Слика 3.3. Пиролиза угља [3]

Механизме пиролизе угља дефинисао је Рађеновић [4], на следећи начин:

- Прекидање веза између прстенова, уз формирање група радикала;
- Парцијално засићење радикала водоником уз формирање метана, других алифатичних једињења и воде која дифундује из честица угља;
- Истовремена сатурација радикала већих молекула за настајање тара (средње моларне масе), дифузија из честица угља;
- Кондензација супстанци веће моларне масе до настанка кокса, уз елиминацију водоника који се ослобађа из честица угља у виду гаса.

Упрошћени механизам пиролизе угља приказан је Слици 3.4, где су приказане описане фазе формирања радикала, деволатилизације, полимеризације и кондензације, формирање кокса, као и секундардне реакције које се одвијају на повишеним температурама и као резултат настаје ослобађање гасовитих продуката.



Слика 3.4. Механизам пиролизе угља [5]

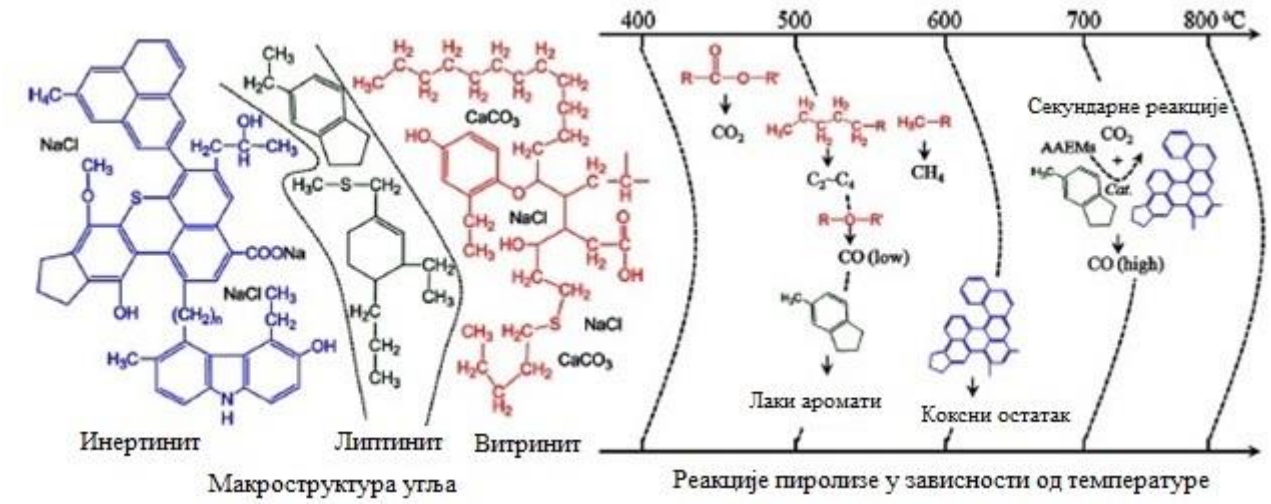
За анализу процеса пиролизе угља може се користити двостепени модел [6]:

$$\text{Угаљ} \xrightarrow{k_1} \text{Метапласт}$$

$$\text{Метапласт} \xrightarrow{k_2} \text{Полу} - \text{кокс} + \text{Примарни волатили}$$

$$\text{Полу} - \text{кокс} \xrightarrow{k_3} \text{Кокс} + \text{Секундарни волатили}$$

Продукти пиролизе угља и његова термичка стабилност зависе од мацералног састава, при чему су Лин и коаутори показали да највећу стабилност поседује инертинит, потом литпинит и најмању витринит (Слика 3.5) [7]. Витринит као мацерал одговара стадијуму каменог угља, док је Животић у резултатима истраживања [8] доказао његово присуство приликом процеса деволатилизације лигнита Костолачког и Колубарског угљоносног басена.



Слика 3.5. Фазе пиролизе угља према мацеларној микроструктури [7]

3.1.2. Пиролиза биомасе

Пиролизом биомасе изводи се конверзија биомасе у мање полимерне продукте или мања молекуларна једињења помоћу одређених хемијских реакција. Шематски приказ пиролизе биомасе приказан је на Слици 3.6.



Слика 3.6. Пиролиза биомасе [9]

Пиролизу биомасе описао је Басу у оквиру [10]:

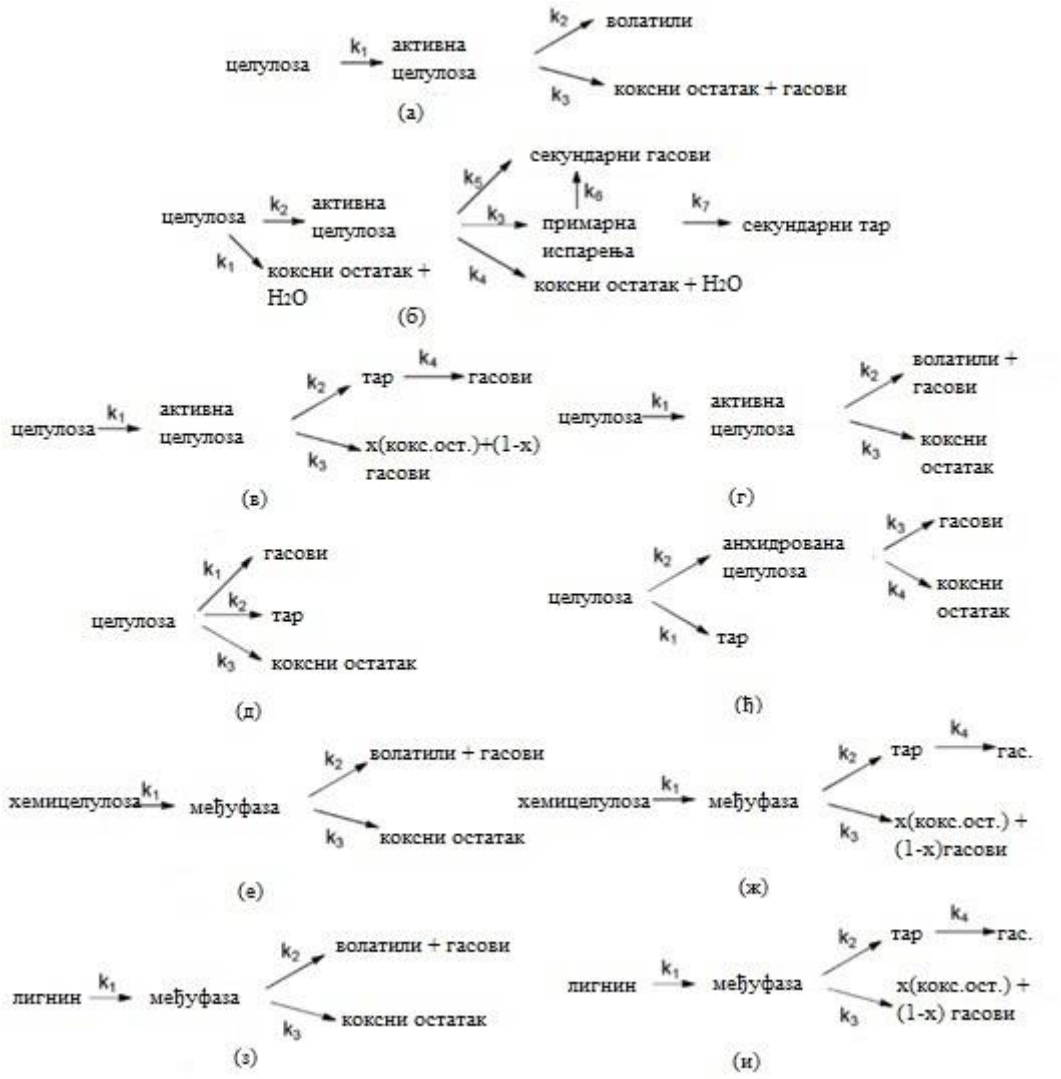
$$C_nH_mO_p(\text{биомаса}) \xrightarrow{\text{топлота}} \sum_{\text{течна фаза}} C_xH_yO_z + \sum_{\text{гасна фаза}} C_aH_bO_c + H_2O + C(\text{кокс})$$

Комплетан процес пиролизе биомасе, може се описати појединачним процесима пиролизе њених конститутивних полимера: целулозе, хемицелулозе и лигнина, узимајући у обзир њихове међусобне реакције током процеса. Термичка стабилност компоненти биомасе (Слика 3.7) зависи од њихове хемијске структуре при чему најмању термичку стабилност показује хемицелулоза, затим целулоза и највећу лигнин.



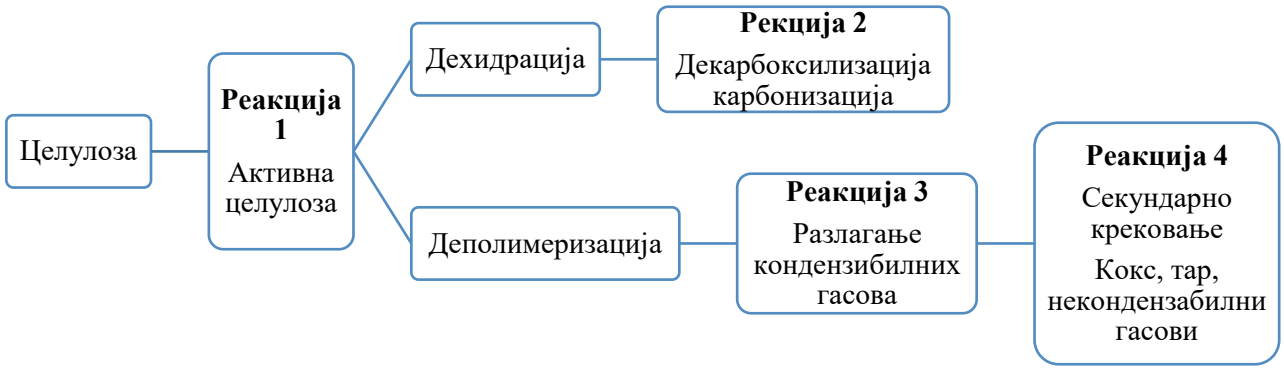
Слика 3.7. Температуре разлагања биомасе и полисахарида хемицелулозе [11]

Пиролизу SCG чине независне реакције разлагања њених појединачних компоненти – целулозе, хемицелулозе и лигнина. За описивање ових реакција различити аутори развили су више различитих модела једностепених и вишестепених реакција (Слика 3.8).

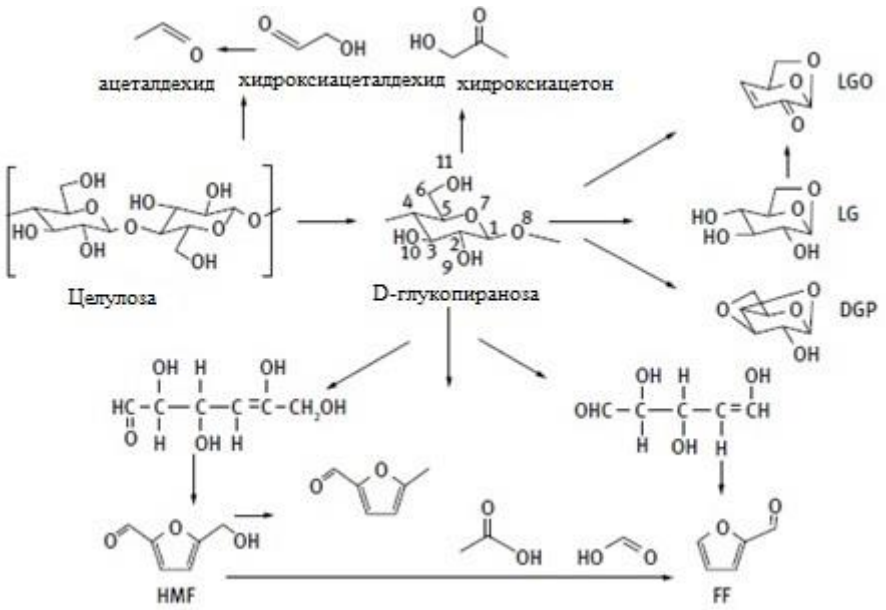


Слика 3.8. Различити кинетички модели пиролизе биомасе [12]

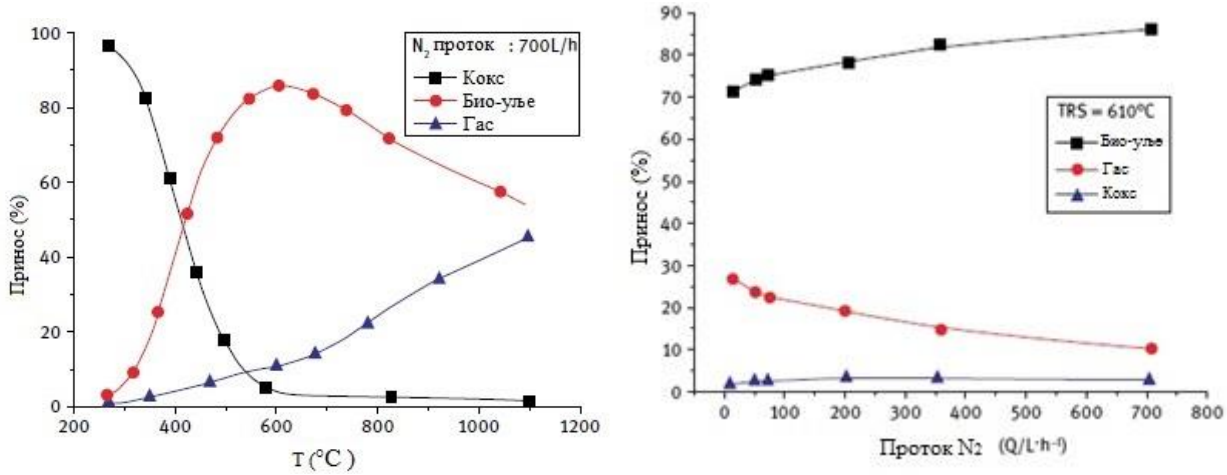
Пиролиза целулозе може се описати кинетичким моделом (Слика 3.9) који се сматра применљивим за све врсте биомасе. Фазе разлагања целулозе приказане су на Слици 3.10. Количина продуката пиролизе и заступљеност хемијских реакција разлагања приказаних на Слици 3.9 зависе од брзине загревања и дужине задржавања на максималној температури (Слика 3.11).



Слика 3.9. Модел разлагања целулозе [10]

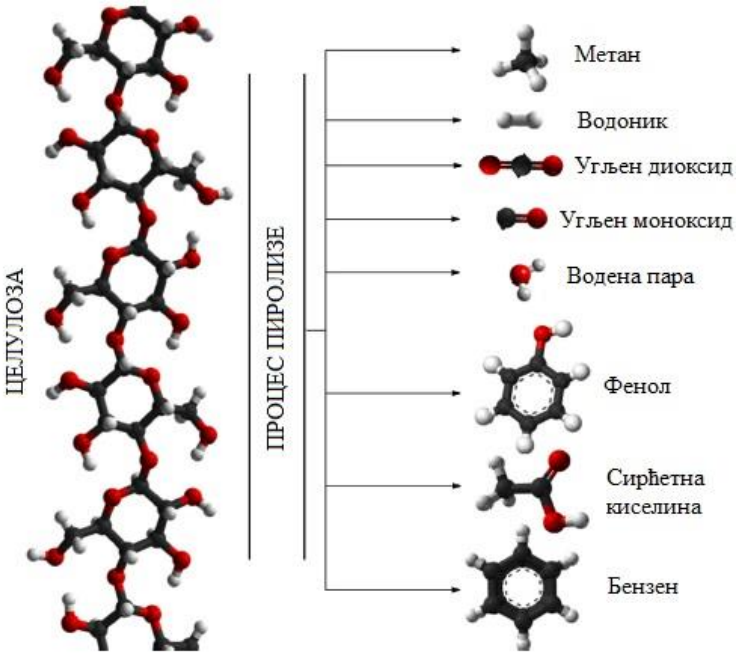


Слика 3.10. Пиролиза целулозе [13]



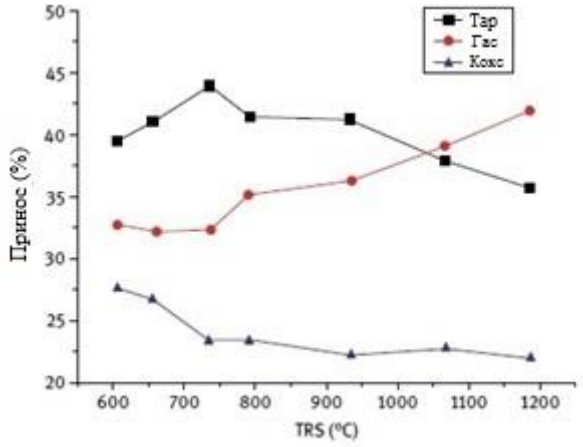
Слика 3.11. Утицај а) температуре и б) протока N_2 на принос продуката пиролизе целулозе [13]

Ванг и коаутори наводе да су најзаступљенији молекуларни продукти пиролизе целулозе (Слика 3.12) CO и CO_2, при чему до ослобађања CO долази на високим температурама или при дужем времену задржавања, док је принос CO_2 углавно присутан на ниским температурама. При високим температурама принос CO_2 је веома мали. Поред CO и CO_2, стварају се мале количине H_2, CH_4 и C_{2+} угљоводоника [13].



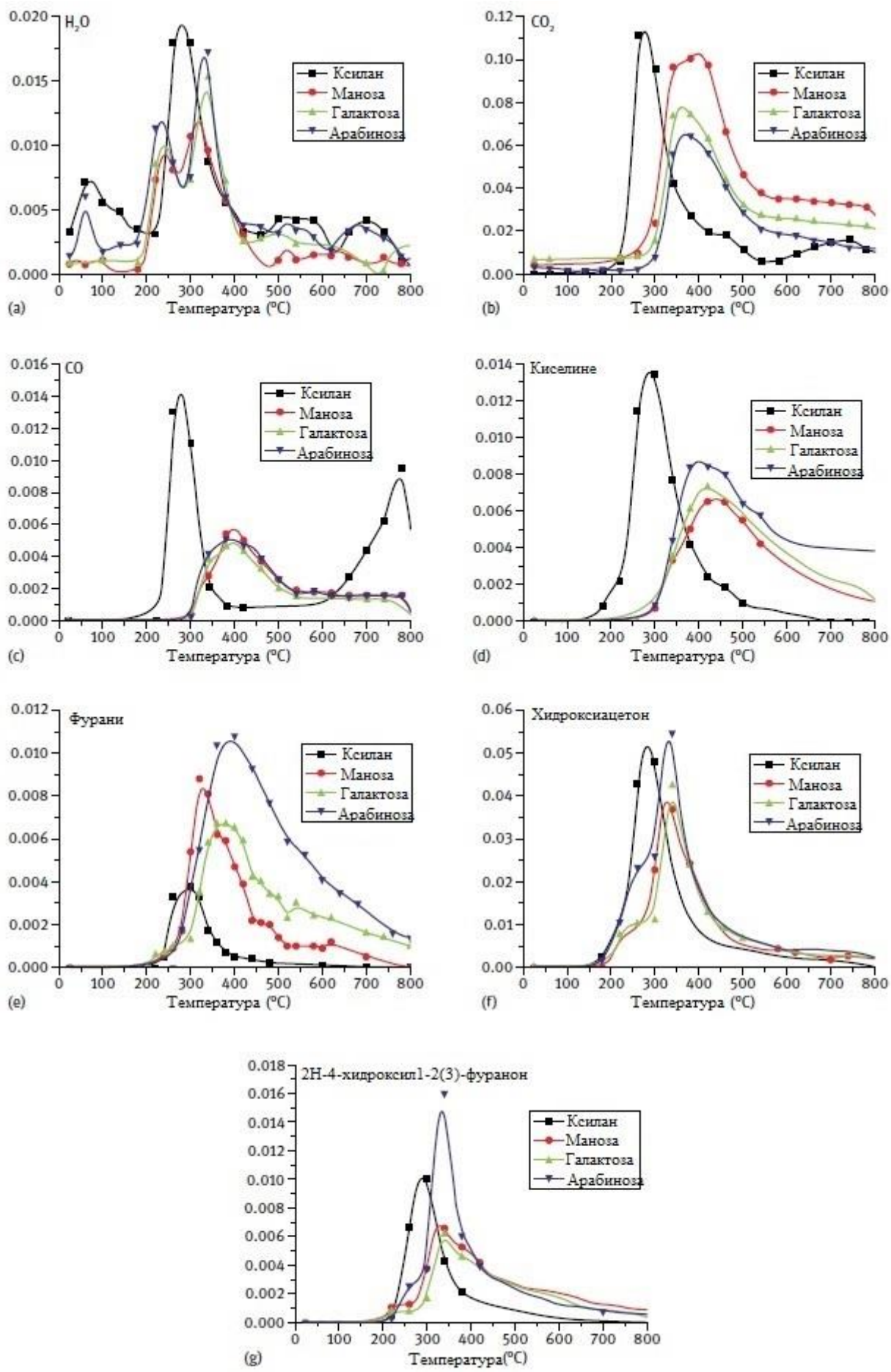
Слика 3.12. Молекуларни продукти пиролизе целулозе [10]

Пиролизом хемицелулозе, у поређењу са пиролизом целулозе, формира се више гаса, а мање тара и кокса. Гибсон је у оквиру својих истраживања показао да хемицелулоза подлеже брзом термичком разлагању које започиње на нижим температурама у односу на целулозу и лигнин [14], при чему различити полимери хемицелулозе показују различиту термичку стабилност (Слика 3.7). Количина продуката пиролизе хемицелулозе зависи од температуре (Слика 3.13) и времена задржавања које утиче на одвијање секундарних реакција волатила.



Слика 3.13. Утицај температуре на принос продуката пиролизе хемицелулозе [13]

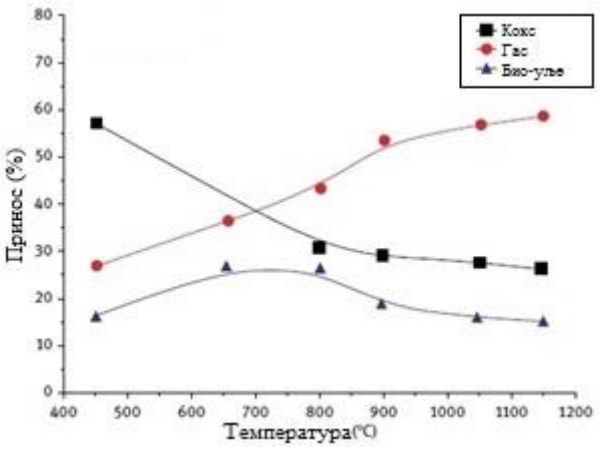
Пиролизом различитих типова хемицелулозе ослобађају се различите количине продуката (Слика 3.14), при чему су уочљиве значајне разлике у приносима за различите типове хемицелулозе. Највеће количине киселина, CO (у обилним количинама) и CO_2 ослобађају се пиролизом ксилозе, док се пиролизом арабинозе, манозе и галактозе ослобађају највеће количине фурана, хидроксиацетона и хидроксифуранона, док су приноси CO и CO_2 значајно нижи у односу на ксилозу, што је битно за предвиђање емисија насталих сагоревањем SCG.



Слика 3.14. Принос типичних продуката пиролизе за различите врсте хемицелулозе [13]

Ванг и коаутори [13], дефинисали су лигнин као високоразгранати нелинеарни полимер са различитим комбинацијама три типичне јединице мономера фенилпропана. Сложену структуру лигнина чине различите везе између јединица и различите функционалне групе повезане на бензенов прстен (Слика 2.15).

За разлику од целулозе и хемицелулозе, пиролиза лигнина одвија се у ширем темепературском опсегу 200-500 ºC са споријом разградњом која укључује три фазе – испаравање влаге, формирање главних продуката пиролизе и ослобађање гасова из секундарних реакција и даљег разлагања на температурама > 500 ºC. Продукте пиролизе лигнина чине пиролитичко уље, лаки гасови (CO, CO_2, H_2, CH_4) и кокс. Састав и количина продуката пиролизе лигнина зависе од температуре реакција (Слика 3.15) и времена задржавања. Типични продукти пиролизе лигнина приказани су на Слици 3.16.



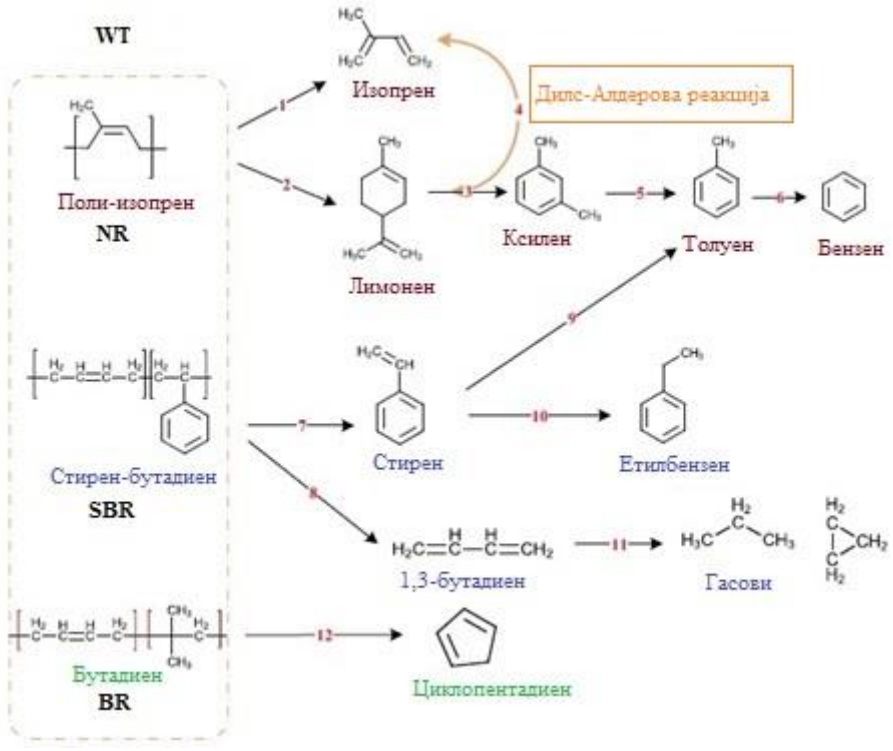
Слика 3.15. Утицај температуре на принос продуката пиролизе лигнина [13]



Слика 3.16. Типични фенолни продукти пиролизе лигнина [13]

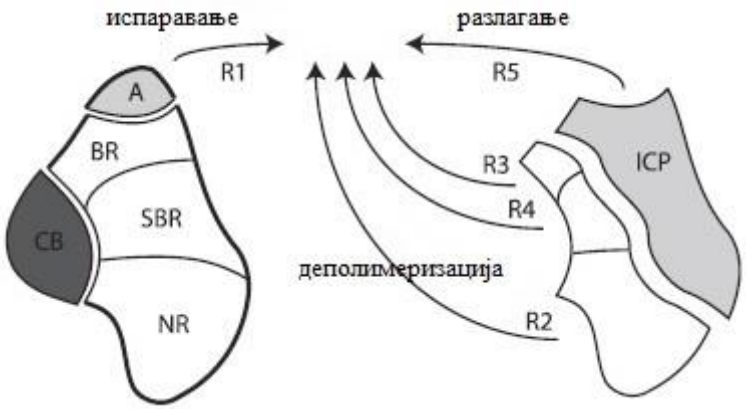
3.1.3. Пиролиза WT

Пиролиза WT подразумева разлагање њених компоненти које улазе у састав: уља, NR, SBR и BR у инертној атмосфери. Разлагање компоненти WT одвија се према шеми приказаној на Слици 3.17.



Слика 3.17. Пиролиза WT [15]

Разлагање WT приказано на Слици 3.17. обухвата различите фазе разлагања главних ланаца конститутивних полимера (NR, BR и SBR), деполимеризацију, циклизацију и разлагање продуката циклизације.



Слика 3.18. Механизам деволатилизације WRG (A – адитиви, CB – гасна чађ, ICP – међуфазни кондензовани продукти)[16]

Сенека и коаутори наводе да разлагање главних ланаца полимера и деполимеризација у целини представљају примарну пиролизу WT, док коначно разлагање продуката циклизације представља секундарну пиролизу и одвија се на високим температурама [17].

$A \xrightarrow{k_1} V_1 + R_1$	Разлагање главних ланаца	ПРИМАРНА ПИРОЛИЗА
$R_1 \xrightarrow{k_{2a}} V_2$	Деполимеризација	
$R_1 \xrightarrow{k_{2b}} R_2$		
$R_2 \xrightarrow{k_{2c}} V_3$		
$R_2 \xrightarrow{k_3} R_3$	Циклизација	
$R_3 \xrightarrow{k_4} V_4 + R_4$	Разлагање продуката циклизације	СЕКУНДАРНА ПИРОЛИЗА
$R_5 \xrightarrow{k_5} V_5 + R_{5A}$	Разлагање међуфазних продуката	

где је:
A – ланац мономера састојака WT (NR, BR, SBR);
R_1 – прва међуфаза (радикали);
V_1 – волатили;
V_2 – волатили;
R_2 – друга међуфаза (радикали);
V_3 – волатили;
R_3 – трећа међуфаза;
R_4 – финални продукти;
V_4 – волатили;

V_5 – волатили;

R_{5A} – гасови задржани у тару (у зависности од температуре).

Приказане фазе пиролизе WT могу се представити следећим механизмом [18]:

(R_1): $TA \xrightarrow{k_1} V + C$

(R_2): $R \xrightarrow{k_2} IA$

$IA \xrightarrow{k_{3a}} V + C$

(R_3): $IA \xrightarrow{k_{3b}} IB$

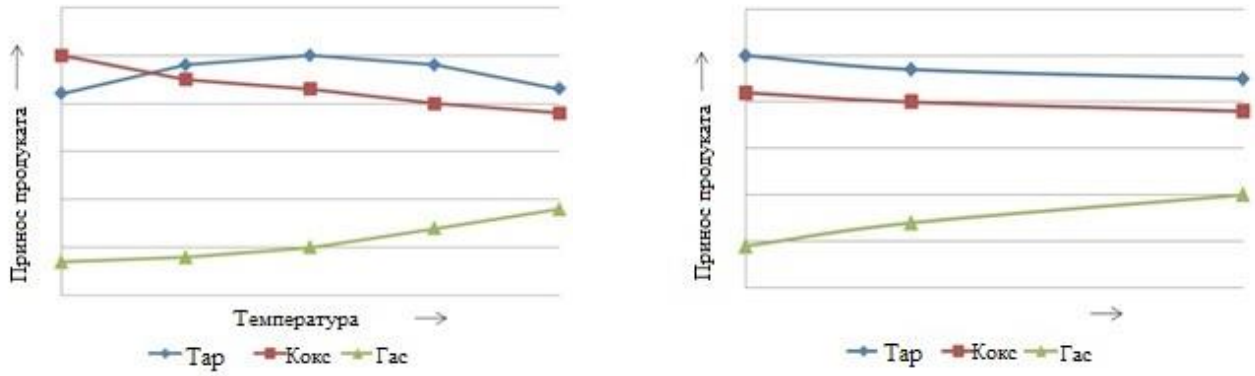
$IB \xrightarrow{k_{3c}} V + C$

Где је:
TA – органски адитиви;
V – волатили;
C – кокс;

IA, IB – међуфазе (краћи органски ланци).

Одређивање кинетичких параметара пиролизе WT симулиране применом термогравиметријске анализе (*Thermogravimetric analysis* – TGA), врши се применом изоконверзионих метода уз усвајање претпоставке да се разлагање WT одвија независним разлагањем њених појединачних компоненти (NR, BR и SBR). За одређивање E_a процеса брзе пиролизе симулираног применом реактора са усијаном мрежицом (*Wire Mesh Reactor* – WMR) коришћена је Аренијусова једначина, док је поступак пиролизе посматран као једностепени.

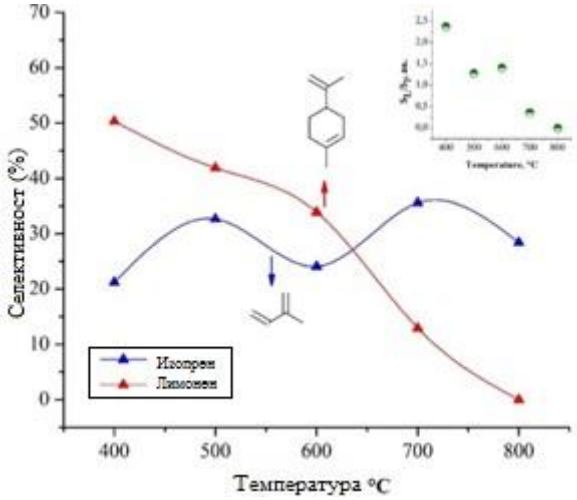
Лабаки у оквиру свог истраживања [19] даје детаљну анализу утицаја параметара процеса пиролизе на продукте пиролизе WT, са карактеризацијом чврстих, течних и гасовитих продуката. Зависност приноса продуката пиролизе WT од температуре и времена задржавања приказана је на Слици 3.19.



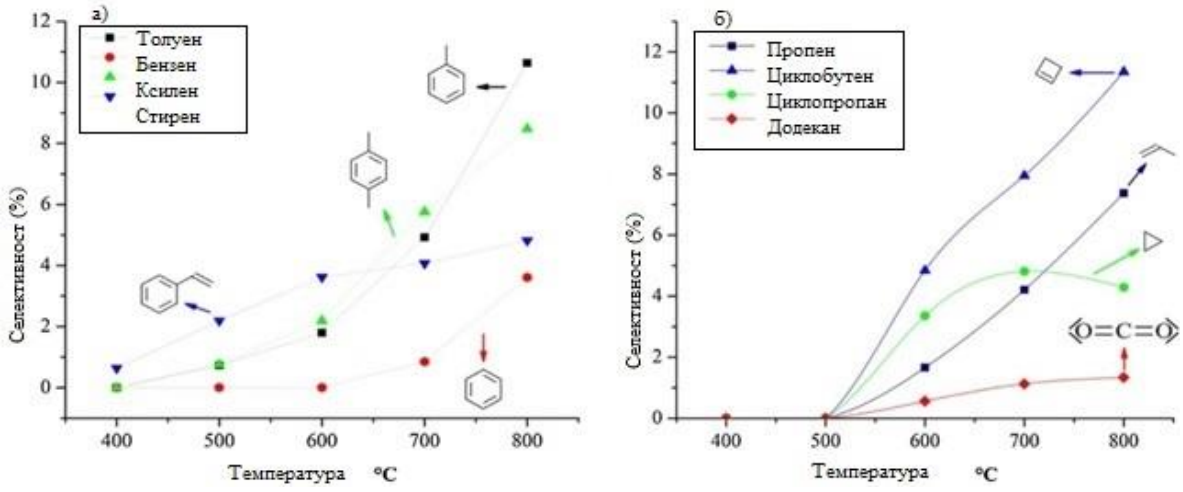
а) *б)*

Слика 3.19. Утицај а) температуре, б) времена задржавања – на принос продуката пиролизе WT [20]

Манерас и коаутори показали су да се главна разградња WT одвија на температурама испод 500 ºC, док се на вишим температурама одвијају секундардне реакције при којима се формирају циклична и ароматична једињења (Слика 3.20), чије концентрације зависе од температуре реакције (Слика 3.21). Информације о температурама ослобађања одређених једињења користе се за оптимизацију процеса [15].



Слика 3.20. Утицај температуре на принос продуката пиролизе NR [15]

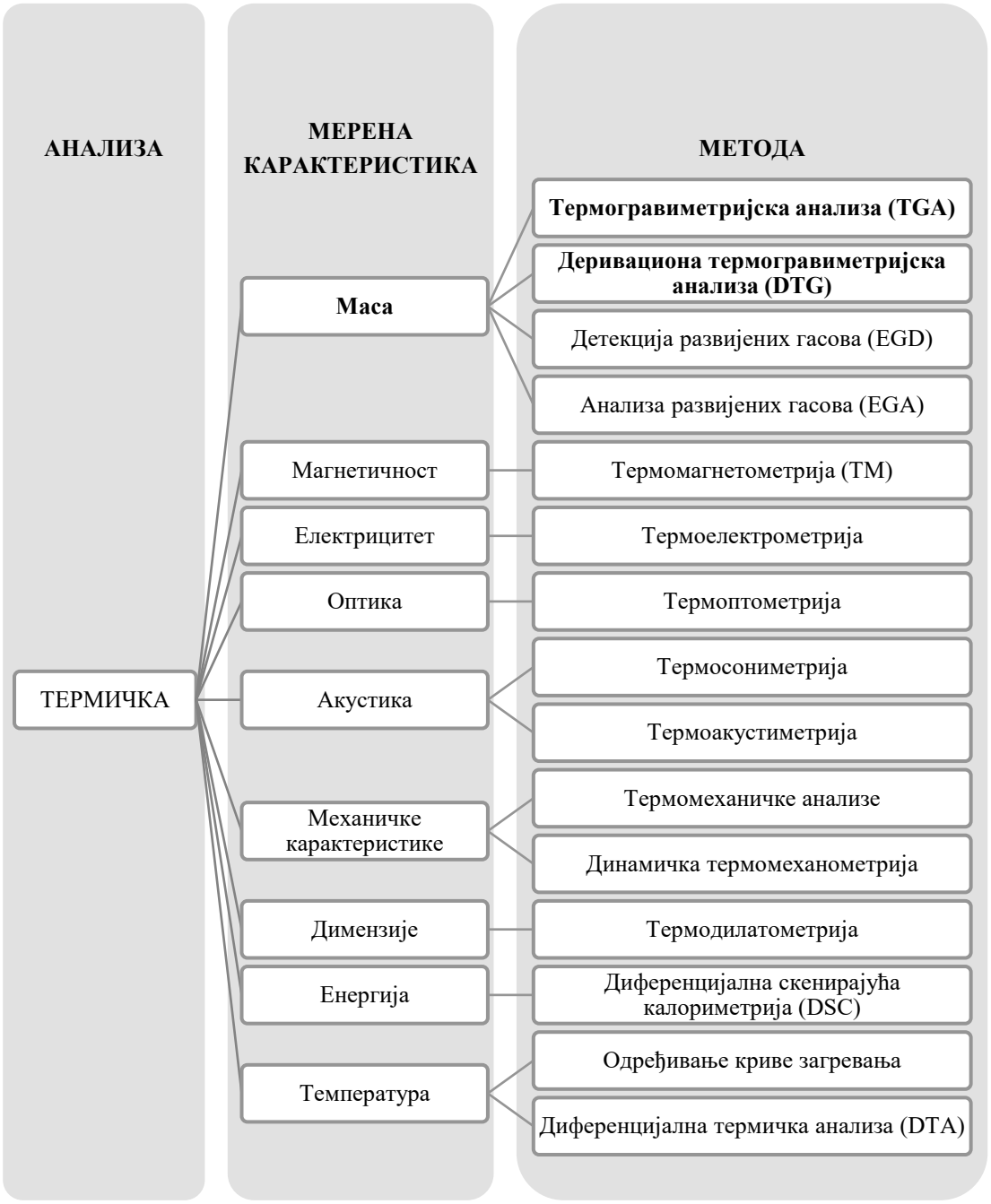


Слика 3.21. Утицај температуре на принос а) ароматичних и б) гасовитих продуката пиролизе WT [15]

Шанг-Гуо и коаутори наводе да се ко-сагоревањем угља и WT снижавају температуре сагоревања волатила у односу на угаљ, време одвијања процеса сагоревања се продужава у односу на угаљ и WT, као и да је присутна интеракција између угља и WT [21]. Са друге стране, резултати истраживања Кана и коаутора, спроведених за мешавине угља и биомасе, наводе да међудејство угља и биомасе може бити синергетско и адитивно, док обим интеракције продуката пиролизе зависи од типа, односа концентрација и брзине загревања. Са повећањем реактивности биомасе и сличности структуре угља и биомасе појачава се синергетско деловање, нарочито код великих брзина загревања [22].

3.2. Методе за испитивање процеса пиролизе

Поступак спровођења термичке анализе горива/отпада континуалним мерењем физичких или хемијских промена горива/отпада изложеног контролисаном температурском програму описао је Карпентер у оквиру [23]. Мерена промењљива може бити промена масе, температуре или димензије горива/отпада, топлотни флукс или нека друга величина – Слика 3.22.



Слика 3.22. Класификација техника за термичку анализу [23]

Термогравиметријске методе базирају се на промени масе узорака и представљају технику која налази широку примену за хемијске анализе и симулацију процеса пиролизе и сагоревања.

3.2.1. Термогравиметријска анализа (TGA)

Термогравиметријска анализа представља методу код које се мала количина спрашеног узорка загрева на високо прецизној ваги у одговарајућој атмосфери у неизотермском режиму са задатом брзином загревања. Промена масе узорка мери се у функцији температуре пећи, при чему је могуће одредити зависност промене масе у јединици времена. Ова метода користи се за анализу састава узорака и одређивање температурских опсега промене масе. При спровођењу TGA користе се мале брзине загревања (10, 15 и 20 K/min у оквиру ове докторске дисертације) за потребе моделирања кинетике процеса пиролизе, при чему је могуће применити доступне кинетичке моделе за описивање анализираних процеса и дефинисати кинетичке параметре процеса применљиве за услове реалних процеса са великим брзинама загревања.

Деривациона термогравиметријска анализа (*Derivative Thermogravimetric Analysis* - DTG) представља методу код које је брзина промене масе у времену функција температуре пећи. DTG криве у оквиру овог рада одређене су на основу резултата спроведених TGA и користе се за представљање профила деволатилизације и анализу реактивности процеса пиролизе.

3.2.2. Реактор са усијаном мрежицом (WMR)

Гавалас и Галагер су у оквиру својих истраживања дефинисали поступке за извођење тренутне брзе пиролизе применом лабораторијске инсталације реактор са усијаном мрежицом (WMR) [23, 24]. Основне карактеристике које представљају предност ове методе у односу на TGA, представљају велике брзине загревања (1 до 10^4 K/s) и кратко време задржавања у опсегу 0.1 до 1000 s и дуже, што одговара реалним условима сагоревања у ложиштима енергетских постројења. Недостатак ове методе је немогућност примене доступних кинетичких модела на процесе са великим брзинама загревања.

За потребе извођења ове експерименталне методе, мала количина фино самлевеног узорка (величине честица испод 150 μm), поставља се између слојева мрежице од нерђајућег челика и загрева у контролисаној атмосфери пуштањем електричне струје кроз мрежицу. При употреби мрежица од нерђајућег челика, остваривe су температуре до око 1100 °C, док је за остваривање виших температура (око 2000 °C), потребно користити мрежице од молибдена. Мрежица, фиксирана између две електроде, позиционирана је у заптивеном кућишту у одговарајућој атмосфери (азот, хелијум, вакуум), при чему се узорак позиционира на средини мрежице где је профил температуре релативно равномеран. У близини електрода температура је нижа услед губитака на кондукцију због чега је потребно позиционирање узорка у централној зони мрежице. За мерење температуре користи се термопар са брзим одзивом чији се врх поставља на месту узорка. При извођењу експеримента, полази се од претпоставке да температура честица одговара температури термопара повезаног на мрежицу у зони узорка. У реалним условима, пренос топлоте са мрежице на термопар је спор у условима вакуума, док је веома брз при атмосферским условима услед кондукције кроз гас. Величина узорка за анализу бира се тако да се минимизира ефекат нехомогености узорка и генерише довољна количина продуката за анализу. Употреба великог узорка може да проузрокује непоновљивост због могућег размештања честица по мрежици током загревања. Када се користи инертна атмосфера, инертни гас може прелазити преко или пролазити кроз мрежицу. Усмеравањем струје кроз мрежицу уз постојање одговарајућег регулационог система, брзина загревања, максимална температура и време задржавања се могу одвојено регулисати.

На крају експеримента, пепео и волатили могу бити прикупљени за мерења и даљу анализу. Укупна количина ослобођених волатила одређује се мерењем узорка (обично са мрежицом) пре и после мерења. У зависности од конструкције реактора, пиролиза се може спровести при атмосферском притиску, вакууму или високом притиску.

3.3. Хемијска кинетика процеса пиролизе

3.3.1. Теоријске основе

Галагер наводи да се кинетичка анализа хемијских реакција користи за дефинисање брзине хемијске реакције која задовољавајуће описује обим трансформација реактаната и формирања продуката у времену (Слика 3.23), при изотермском или неизотермском режиму [25].



Слика 3.23. Концентрација реактаната и продуката у времену за хемијску реакцију $\boldsymbol{A \rightarrow B}$

За потребе кинетичке анализе изводе се експериментална испитивања – спора и тренутна пиролиза, и тако добијени експериментални подаци се пореде са вредностима добијеним теоријским кинетичким једначинама за одређивање једначине брзине која најпрецизније описује екпериментална мерења. Такође, Галагер даље у оквиру [25] наводи да се кинетичке анализе могу користити за предвиђање хемијске кинетике реакција описаних кинетичким моделом дефинисаним према резултатима спроведених експерименталних испитивања, а које се одвијају под условима који се разликују од услова експерименталних испитивања (различита брзина загревања, различити масени удели компоненти у мешавинама). Поузданост предвиђања зависи од вредности кинетичких параметара: E – енергија активације [kJ/mol], A – предекспоненцијални фактор [-] и $f(\alpha)$ (или $g(\alpha)$) – кинетичка функција, при чему је потребно да буду испуњени следећи услови:

- ✓ Неповратна хемијска реакција се јавља у првом степену хемијске реакције;
- ✓ Вредност енталпије реакције (првог реда) је мала како би се минимизирали ефекти самозагревања или самохлађења;
- ✓ Температурски опсег за наставак одвијања хемијске реакције спором али мерљивом брзином не треба да буде превише низак како би се избегле грешке приликом калибрисања инсталације;
- ✓ Не би требало да дође до реакције узорка са околном атмосфером;
- ✓ Реакција не би требало да зависи од методе припреме узорка, величине и распореда честица;
- ✓ Мерене промене које прате ток хемијске реакције (нпр. маса, количине насталих гасова, промена енталпије) треба да буду велике да би се омогућила употреба малих узорака (мерена променљива за потребе овог истраживања је маса).

С обзиром да није могуће испунити све од наведених захтева истовремено, бира се компромисно решење којим се постижу најоптималнији резултати.

Хемијску кинетику процеса деволатилизације описали су Вјазовкин и коаутори у оквиру [26], где је наведено да процес обухвата мерења и параметризацију брзина хемијских реакција одређених помоћу три главна параметра: температуре T, степена конверзије α и притиска P.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \tag{3.1}$$

Занемаривањем зависности од притиска, при h(P) = 1 (нормални услови, 0 ºC и 1 atm) добија се једначина у следећем облику:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{3.2}$$

Наведена једначина (3.2) користи се за описивање једностепене хемијске реакције.

Зависност брзине реакције од температуре приказана је константом хемијске реакције – $k(T)$, и зависности степена конверзије α од примењеног модела реакције - $f(\alpha)$. Температурска зависност брзине хемијске реакције приказује се Аренијусовом једначином:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \tag{3.3}$$

где су вредности Аренијусових параметара:

E – енергија активације – минимална количина енергије коју је потребно довести систему за одвијање хемијске реакције;

A – предекспоненцијални фактор – број ефективних судара хемијских врста који доводи до одвијања одговарајуће хемијске реакције у гасовитој, течној или чврстој фази.

Наведени параметри обезбеђују поуздану и широко применљиву методу за прецизно представљање кинетичких параметара, за поређење реактивности различитих система, као и за процену реактивности или стабилности на температурама ван интервала експерименталних испитивања.

Комбиновањем једначина 3.2 и 3.3 добија се једначина у следећем облику:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha) \tag{3.4}$$

Кинетичка анализа базира се на резултатима серије експерименталних испитивања и праћења реакција у функцији времена и температуре.

Осим количине продуката у времену, може се посматрати и брзина промене α у времену ($d\alpha/dt$) заједно са температуром реакције T. Дефинисање α у функцији мерених вредности захтева познавање стехиометријских реакција укључујући разматрање доприноса било ког процеса који се одвија истовремено или узастопно.

У случају примене TGA при неизотермском режиму, поред зависности од времена и термпературе, мери се и промена масе која се повезује са степеном конверзије α, у серијама различитих, константних брзина загревања β:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{3.5}$$

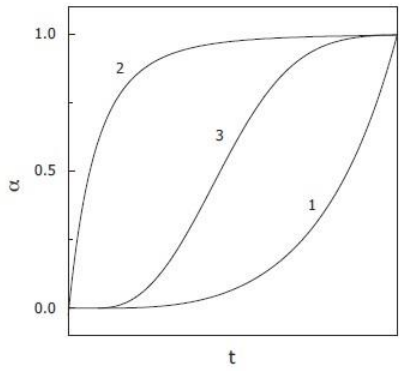
где су:

β – брзина загревања [K/min],

T – температура [ºC],

t – време [min].

Хемијске реакције могу се поделити на три основна типа – са убрзањем, са успорењем и аутокаталитичке, при чему се добијају карактеристични профили $\alpha(t)$ приказани на Слици 3.24.



Слика 3.24. $\boldsymbol{\alpha(t)}$ *– реакција: а) са убрзањем, б) са успорењем, в) аутокаталитичка [26]*

Табела 3.1. Кинетички модели коришћени за дефинисање хемијске кинетике реакција између материја у чврстом стању [26, 27]

Бр.	**Модел реакције**	**Код**	$\boldsymbol{f(\alpha)}$	$\boldsymbol{g(\alpha)}$
1	Модел Аврами-Ерофеева	A2	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
2	Модел Аврами-Ерофеева	A3	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
3	Модел Аврами-Ерофеева	A4	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
4	Проут-Томпкинс модел	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha(1-\alpha)]+c^{\alpha}$
5	Једнодимензионална дифузија	D1	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
6	Дводимензионална дифузија	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
7	Тродимензионална дифузија (Јандеров модел)	D3	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{-1}$	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2$
8	Тродимензионална дифузија (Гистлинг-Броунштајнов модел)	D4	$\frac{3}{2}\frac{1}{(1-\alpha)^{-1/3}-1}$	$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
9	Реакција нултог реда (Полани-Вингеров модел)	F0	1	α
10	Реакција првог реда	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
11	Реакција другог реда	F2	$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{(1-\alpha)}-1$
12	Реакција трећег реда	F3	$(1-\alpha)^3$	$1/2[(1-\alpha)^{-2}-1]$

Бр.	**Модел реакције**	**Код**	$\boldsymbol{f(\alpha)}$	$\boldsymbol{g(\alpha)}$
13	Степени закон	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
14	Степени закон	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
15	Степени закон	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
16	Степени закон	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
17	Реакција контролисана померањем границе (промена површине)	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
18	Реакција контролисана померањем границе (промена запремине)	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

Реакције са убрзањем представљају процесе код којих се брзина хемијске реакције повећава са повећањем степена конверзије и достиже максимум на крају процеса. Модели овог типа описују се следећом реакцијом:

$$f(\alpha) = n\alpha^{(n-1)/n} \tag{3.6}$$

где је n ред реакције и $n = const.$

Модели реакција са успорењем представљају процесе код којих брзина хемијске реакције максималну вредност узима на почетку реакције и смањује се са даљим растом степена конверзије. Модели овог типа описују се следећом реакцијом:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \tag{3.7}$$

Дифузиони модели (Табела 3.1) представљају класу реакција са успорењем.

Аутокаталитичке реакције представљају процесе код којих почетна и завршна фаза показују убрзање и успорење, тако да брзина достиже максимум на некој средњој вредности степена конверзије чему одговара Аврами-Ерофеев модел. Једначина која описује аутокаталитичке процесе је следећа:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{(n-1)}{n}} \tag{3.8}$$

Реакције са убрзањем и успорењем карактеристичне су за изотермске режиме, док реакције које се одвијају у неизотермским условима дефинишу криву $\alpha(t)$ која одговара аутокаталитичким реакцијама.

За поуздан метод може се усвојити онај који може да обухвати сва три типа хемијских реакција. Емпиријски модел за овакав случај дефинисан је следећом једначином:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^p \tag{3.9}$$

где су различити модели реакција обухваћени коефицијентима m, n и p.

Скраћени облик овог модела узима предпоставку да је $p = 0, m = 1$ и $n = 1$ при чему се добија једначина у следећем облику:

$$f(\alpha) = \alpha(1-\alpha) \tag{3.10}$$

3.3.1.1. Хемијска кинетика хомогених реакција

Кинетика хомогених реакција одређује се мерењем промена концентрација једног (или више) реактаната или продуката у времену, при константној температури. Брзине реакција се изражавају у следећем облику:

$$\text{Брзина} = k(t)f\ (\text{концентрација реактаната и/или продуката}), \qquad (T = const.)$$

3.3.1.2. Хемијска кинетика хетерогених реакција

За разлику од хомогених реакција, код хетерогених реакција хемијски идентичне компоненте реактанта могу поседовати различиту реактивност у зависности од њиховог положаја у узорку и начина припреме сваког појединачног узорка, што је карактеристично за чврсте материје код којих се хемијске промене дешавају углавном на површини кристала или регионима директног контакта између реактанта и продукта (површина реакције). Хемијске промене које се јављају у овој зони локално повећане реактивности, где се реактант налази у близини чврстог продукта, повећавају количину продуката. Мешање реактивног материјала са продуктима резултује повећањем површине реактант-продукт код материјала који није одреаговао, где се наведене површине на којима се одвијају реакције развијају у процесу нуклеације на површинама кристала у материјалу реактанта. С обзиром да реактивност површина остаје константна, брзина линеарног раста површине је константна у времену. Из наведеног разлога, брзина формирања продуката у оквиру реакција између чврстих материјала је директно пропорционална укупној површини реактант-продукт и једначине се могу извести из квантитативних претпоставки о промени њихове тродимензионалне геометрије током развоја површине.

3.3.1.3. Кинетички модели за реакције материјала у чврстом стању

❖ **Нуклеација**

Нуклеација се дефинише као успостављање нове дискретне честице у оквиру чврстог реактанта, при чему могу бити заступљена два типа хемијске промене: хемијска трансформација једне или више компоненти реактанта у компоненте продукта и рекристализација материјала који је одреаговао у решеткасту структуру продукта. Резултат нуклеације је генерисање активне површине реактант-продукт на којој се претежно одвијају реакције у току њеног даљег раста у оквиру непромењеног реактанта са растом нуклеуса. Како се реакције обично иницирају на малом броју локација нуклеација, може се закључити да је присутна значајна локално повећана реактивност. Кинетика комплетне реакције значајно зависи од могућности развоја нуклеуса.

Ако се претпостави да се нуклеација јавља произвољно на N_0 идентичних локација нуклеације распоређених по површинама кристала реактаната, брзина нуклеације може се записати као реакција првог реда:

$$\frac{dN}{dt} = k_N(N_0 - N) \tag{3.11}$$

где је N број нуклеуса присутан у тренутку времена t и k_N константа брзине нуклеације. Интеграцијом за $(N = 0, t = 0)$ добија се једначина у следећем облику:

$$N = N_0[1 - e^{-k_N t}] \tag{3.12}$$

Диференцирањем наведене једначине добија се једначина експоненцијалног закона нуклеације:

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 e^{-k_N t} \tag{3.13}$$

Када је вредност k_N велика, нуклеација је теоријски тренутна, $N = N_0$, и нема даљег развоја нуклеуса током одвијања наредних реакција. Када је вредност k_N мала, брзина нуклеације је приближно константна због броја локација, $(N_0 - N)$, који подлеже малој промени. Ово је познато као линеарни закон нуклеације:

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 t \tag{3.14}$$

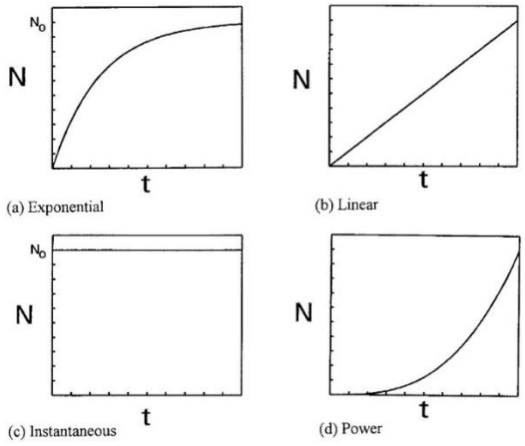
Према другим истраживањима, потребно је више различитих корака за генерисање раста нуклеуса, што резултује убрзаним процесом нуклеације познатим као степени закон нуклеације:

$$\frac{dN}{dt} = C\eta t^{\eta-1} \tag{3.15}$$

где је C константа реакције, а η емпиријска вредност. Различити закони нуклеације наведени су у Табели 3.2.

Табела 3.2. Закони брзине нуклеације при разлагању материја у чврстом стању [25]

Закон брзине	Брзина нуклеације dN/dt	Број нуклеуса N у тренутку времена t	η
Експоненцијални	$k_N(N_0 - N)$ $k_N N_0 e^{(-k_N t)}$	$N_0\left[1 - e^{(-k_N t)}\right]$	1
Линеарни	$k_N N_0$	$k_N N_0 t$	1
Тренутни	∞	N_0	0
Степени	$C\eta t^{\eta-1}$	Ct^{η}	>1 (2 или 3)
Гранање	$k_N N_0 e^{(k_2 t)}$	$(k_N N_0/k_2)[e^{k_2 t} - 1]$	-
N_0 – почетни број потенцијалних места нуклеације; N – број нуклеуса у тренутку времена t; dN/dt – брзина нуклеације; k_N – константа реакције нуклеације; $k_2 = k_B - k_T$ (k_B – константа реакције гранања; k_T – константа завршне реакције); C – константа; η – емпиријска вредност.			



Слика 3.25. Зависност броја нуклеуса од времена [25]

❖ Раст нуклеуса

Разлагање реактаната праћено је смањењем његове количине, заједно са појавом раздвајања услед тога што преостали продукти не заузимају потпуно запремину материјала реактанта. Растућа гранична површина сваког нуклеуса представља површину за одвијање реакције, где постоје одређена ограничења:

1. Коалесценција нуклеуса – губитак активне површине која се јавља при контакту реактивних зона два или више растућа нуклеуса;
2. Губљење места потенцијално погодних за развој нуклеуса – елиминација локација на којима се накнадно могу јавити нуклеуси растом постојећих нуклеуса;
3. Границе кристалне решетке – раст нуклеуса не може се остварити изван граница кристалне структуре, чиме се ограничава развој нуклеуса у близини граница честица реактаната. Облик и величина кристала утичу на кинетичко понашање.

Запремина продукта V у N хемисферичних простора радијуса $k_G t$ након времена t ће бити:

$$V = \left(\frac{2\pi N}{3}\right)(k_G t)^3 \tag{3.16}$$

при чему је експонент одређен бројем димензија у којима се одвија раст. Уколико се нуклеација наставља у току реакције, убрзање се приказује преко вредности η у Табели 3.2.

Степени закон се најчешће изражава на следећи начин:

$$\alpha^{\frac{1}{n}} = kt \tag{3.17}$$

где је $n = \eta + \lambda$ број димензија у којима расте нуклеус. Једначина са убрзањем може се користити само у раним фазама реакције када постоји претпоставка о неограниченом расту нуклеуса. Последично, преклапање суседних нуклеуса смањује допринос убрзања и доводи до успорења у наредним фазама реакције.

Укупна запремина продукта у тренутку времена t, $V(t)$, одређује се као сума запремина свих појединачних нуклеуса. Разлика може да се јави услед различитих тренутака настајања и даљег развоја различитих нуклеуса (линеарне димензије $r(t, t_j)$). Наведено се може записати на следећи начин:

$$V(t) = \sigma \int_0^t \left[\int_0^t r(t, t_j)\right]^{\lambda} \left[\frac{dN}{dt}\right]_{t=t_j} dt \tag{3.18}$$

где је σ фактор облика за раст нуклеуса. $V(t)$ може бити у вези са степеном конверзије у тренутку времена t, $\alpha = V(t)/V_f$, при чему је V_f коначна запремина која одговара завршетку хемијске реакције.

Наведена једначина може се интегралити према било ком закону раста нуклеуса за добијање брзине у облику $g(\alpha) = kt$ (Табела 3.1).

Карактеристика кинетике разлагања чврстих материја је да је брзина развоја површине за одвијање реакције константна:

$$\frac{dr}{dt} = k_G(t - t_0) \tag{3.19}$$

где је r линеарна димензија нуклеуса у тренутку времена t и k_G константа брзине раста нуклеуса формираног у тренутку t_0 након појаве реакције.

Након почетних одступања, раст нуклеуса у оквиру реактанта сматра се константним. Развој нуклеуса може бити једнодимензионалан, дводимензионалан и тродимензионалан, при чему се полази од претпоставке да се површине развијају једнаком брзином у свим правцима, стварајући хемисфере продуката и повећавајући зону активног контакта реактанта и продукта.

❖ Геометријски модели

Базирају се на почетној брзој нуклеацији преко целе или дела површине кристала. Мало растојање између нуклеуса резултује брзим генерисањем кохерентних зона реакције које се развијају према унутрашњости константном брзином (k_G) у одсуству дифузије. Развој брзо инициране реакције на свим површинама коцке са ивицом дужине a, према унутрашњости при константној брзини познат је као модел – Реакција контролисана померањем границе (промена запремине) (R3) у Табели 3.1.

❖ Модели базирани на аутокатализи

Брзина реакције заснива се на концепту гранања нуклеуса, аналогно реакцијама хомогених ланаца. Представљени модел познат је као модел B1 у Табели 3.1. Генерисање продуката на гранама нуклеуса помаже разлагању честица стварајући веће површине на којима се наставља разлагање.

❖ Дифузиони процеси код реакција чврстих фаза

Код дифузионих процеса, реакције чврстих фаза одвијају се на такав начин да се транспорт реактаната до места одвијања реакције, или продуката локалне хемијске реакције, контролише процесом дифузије. Дифузиони процеси, за које су одговарајући модели дефинисани у Табели 3.1, могу бити следећи:

- ✓ Брзина разлагања је регулисана у ограниченом опсегу чврстих материја код којих се реактивна структура одржава у оквиру радијантне зоне – модел D1;
- ✓ Брзина реакције са дифузијом пропорционална је количини присутног реактанта базираној на моделу D2;
- ✓ Реакције са ограниченом дифузијом се одвијају у сферичним честицама – модел D3;
- ✓ Уколико постоје разлике у моларним запреминама реактанта и продукта претпоставља се модел D4.

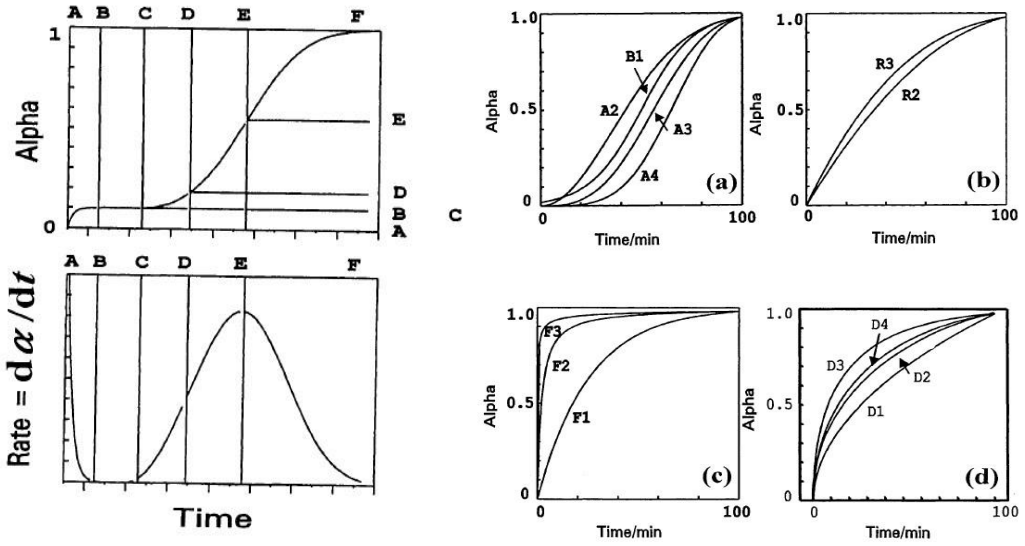
У овом кораку заступљене су две фазе – разлагање чврстих једињења контролисаном брзином ослобађања волатила и реакције између чврстих материја при чему се формира чврсти продукт, где се раст количине продуката одржава транспортом кроз гранични слој.

❖ Модели базирани на реду реакције

Једначине брзине базиране на реду хемијске реакције налазе широку примену у области термичких анализа. Једначина првог реда (модел F1) је приближно слична моделу Реакција контролисаних померањем границе (промена запремине), осим у завршним фазама када је степен конверзије α приближно једнак 1. При мерењу реактивности или поређењу особина сличних супстанци, једначина првог реда може бити коришћена као поуздана емпиријска метода мерења брзине. Реакције чврстог стања често одговарају кинетици првог реда, што представља један од облика Аврами-Ерофеев једначине (за $n = 1$), када модел A1 постаје идентичан моделу F1. Такво кинетичко понашање очекује се код разлагања финих честица где се нуклеација јавља произвољно и раст се не наставља изван индивидуалног нуклеуса.

❖ Изотемпературске реакције

Изотемпературска кинетика захтева познавање сета вредности степена конверзије α у функцији времена t, при константној температури T. Овако добијени резултати пореде се са моделима за реакције између чврстих стања наведеним у Табели 3.1, чиме се врши потврда кинетичког модела који одговарајуће описује хемијску реакцију.



Слика 3.26. Лево - Зависност брзине хемијске реакције од времена; десно - Зависност степена конверзије од времена за различите кинетичке моделе (а) Аврами-Ерофеев и Проут-Томпкинс модел; б) Реакције контролисане померањем границе; в) Реакције n-реда; г) Дифузионе реакције) [25]

Табела 3.3. Карактеристике криве $\boldsymbol{\alpha(t)}$ – Слика 3.26. [25]

A	Иницијално, релативно мало ослобађање гаса, често идентификовано као разлагање мање стабилног материјала на површини или нечистоћа. Посматра се као одвојени процес и има мали допринос (обично 1 до 3% укупног продукта) и треба да буде одузет пре кинетичке анализе наредне главне реакције.
B	Иницијални процес је изостављен, али је потребан период за појаву и раст нуклеуса пре почетка $\alpha(t)$ криве.
C	Брзи почетак реакције са убрзањем без периода индукције.
D и E	Тешке за одређивање. Може бити присутна кратка фаза са убрзањем пре почетка доминантне реакције или ванредно успорење процеса.
F	Представља завршетак реакције.

❖ Површина за одвијање реакције (гранични слој)

Улога површина за одвијање реакције између чврстих фаза и њихово понашање класификује се на основу физичко-хемијских промена које се јављају у оквиру активне зоне и које могу бити следеће:

- ✓ Чврсти продукти каталишу хемијске промене на површини реактант-продукт;
- ✓ Реакција испред растуће површине рекристализације доводи до стварања кристалне фазе продуката;
- ✓ Структура у којој су волатили привремено задржани као кондензовани или адсорбовани и која ствара сложену фазу, мења се од кристала реактанта до кристала продуката;
- ✓ Реакције се убрзавају када се интеркристалне силе олабаве при топљењу до настанка течне фазе у којој се могу јавити друге хемијске промене. Отопљена зона може бити локална и привремена;

- ✓ При одређеним брзинама хемијске реакције не генерише се остатак, нпр. приликом сублимације чврсте фазе.

❖ **Утицај величина честица**

Изводи једначина брзина базирају се на моделима реакција који разматрају промене у геометрији површина за одвијање хемијских реакција током њиховог раста у оквиру кристала једноставног облика – коцке или сфере, уз примену уведене претпоставке да све компоненте реактанта имају слично кинетичко понашање.

❖ **Остали фактори који утичу на кинетичко понашање**

Поред облика и величине честица, хемијских веза и процеса дифузије, на реалне системе могу утицати и додатни фактори попут фазног прелаза (нарочито топљење), абразија и друга оштећења површина кристала, нечистоће површина и зрачење. Локално окружење такође може утицати на хемијску реакцију, тако што метални држачи могу реаговати са неким реактантима као катализатори посматране хемијске реакције, или утицањем на интеракцију ослобођених волатила. Гасови присутни у атмосфери или преостали из претходног корака, могу се комбиновати са реактантом или продуктом. Претходни кораци могу такође утицати на величину честица и на тај начин контролисати кинетичко понашање у наредним фазама.

Моларна запремина чврстог продукта је обично мања од кристала реактанта из ког је формирана и због тога не може у потпуности испунити простор који је претходно заузимао реактант. Површина активног контакта може бити мања у поређењу са површином нуклеуса.

Напони могу резултовати дезинтеграцијом кристала реактанта тако да промене облик и величину активне површине у току одвијања хемијске реакције.

3.3.1.4. Кинетичка анализа неизотермских експеримената

Кинетичка анализа неизотермских експеримената врши се у циљу одређивања брзине хемијске реакције и Аренијусових параметара који најбоље описују посматране експерименте. Код ових експеримената температура се мења према предвиђеном програму, углавном линеарно у току времена. Вредности свих кинетичких параметара зависе од тачности мерења степена конверзије α, времена t и температуре T. Степен конверзије α треба да буде одређен за посматрану стехиометријску реакцију. Током неизотермских реакција, осим промене кинетичких параметара са временом и температуром, може доћи и до промена приноса продуката и секундарних реакција између продуката. Релативни приноси из повратних, истовремених и узастопних реакција ће такође варирати са температуром.

Почетна једначина за кинетичку анализу неизотермских реакција је:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} \tag{3.20}$$

Проблем код овог начина разматрања је што не разматра положај честица у узорку при чему ефекти преноса масе и топлоте нису узети у обзир.

Степен конверзије α одређује се преко промене масе измерене приликом експерименталних испитивања:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_b)}{(m_0 - m_c)} \tag{3.21}$$

где је:
m_0 – почетна маса узорка [mg];
m_b – маса узорка [mg] у тренутку времена t;
m_c – маса чврстог остатка након испитивања [mg].

Увођењем једначине (3.4) у претходну једначину, добија се следеће:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha) \tag{3.22}$$

где је $f(\alpha)$ кинетичка функција (Табела 3.1).

Раздвајањем променљивих добија се једначина у следећем облику:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} dT \tag{3.23}$$

Интегрaљењем претходне једначине добија се:

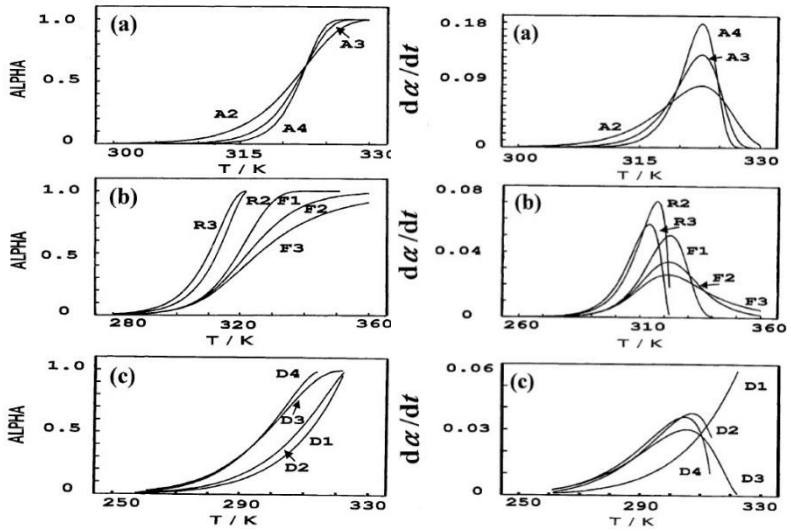
$$g(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_{T_0}^{T} \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} dT \tag{3.24}$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T} e^{\frac{-E}{RT}} dT \tag{3.25}$$

где је $g(\alpha)$ интегрални облик једначине засноване на моделу (Табела 3.1)

Чаи и коаутори наводе да приказане једначине полазе од предпоставке да је $E(\alpha) = const.$ у целом интервалу интегрaљења по dT (у једначини (3.24)), чиме се потврђује да постоји одступање када је $E(\alpha) \neq const.$ [28].

Функционална зависност степена конверзије и брзине хемијске реакције од температуре дата је на Слици 3.27.



Слика 3.27. Зависност степена конверзије (лево) и брзине хемијске реакције од температуре за различите кинетичке моделе [25]

3.3.1.5. Изоконверзионе методе

Галагер, Вјазовкин и коаутори у оквиру својих истраживања [25, 26] наводе да када је расположиво више од једног експерименталног резултата, непознате функције $f(\alpha)$ и $g(\alpha)$ могу бити елиминисане поређењем мерења спроведених за исте вредности α за два мерења при различитим условима. Ова метода за одређивање Аренијусових параметара базира се на општој једначини:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right) = \ln\big(A \cdot f(\alpha)\big) - \frac{E}{RT} \tag{3.26}$$

Вредности E и $A \cdot f(\alpha)$ су недвосмислено одређене, док вредност A зависи од изабраног модела $f(\alpha)$ што представља и недостатак овог модела. Поред наведеног, претпоставља се да је $f(\alpha)$ константно у целокупном опсегу промене α.

Изоконверзионе методе потичу од изоконверзионог принципа према коме је брзина хемијске реакције при константном степену конверзије функција једино температуре. С обзиром да је и $f(\alpha) = const.$ једначина која описује изоконверзиони принцип може се записати на следећи начин:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_\alpha}{R} \tag{3.27}$$

Методе које се базирају на диференцијалној једначини (3.22) могу се записати на више различитих начина:

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)/f(\alpha)\right] = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T} = y \tag{3.28}$$

Фридманова (FR) диференцијална изоконверзиона метода заснива се на следећој једначини:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \tag{3.29}$$

С обзиром да интегрални облик једначине која описује изоконверзиони принцип за процесе са константним брзинама загревања нема аналитичко решење, увођењем одговарајућих апроксимација, једначина која описује интегрални изоконверзиони принцип може се записати у следећим облицима:

Озава - Флин - Вол (OFW): $$\ln(\beta_i) = Const. - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (3.30)$$

Кисинџер - Акахира - Сунос (KAS): $$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = Const. - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (3.31)$$

3.3.1.6. Хемијска кинетика паралелних реакција

При кинетичкој анализи мешавина, Чаи и коаутори [28] полазе од предпоставке да се пиролиза компоненти мешавина одвија независно и истовремено. Такође, паралелним реакцијама разлагања једног реактанта може настати више продуката:

$$\frac{d\alpha_1}{dT} = \frac{A_1}{\beta} e^{\frac{-E_{a1}}{RT}} \cdot f_1(\alpha_1) \quad (3.32)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dT} = \frac{A_2}{\beta} e^{\frac{-E_{a2}}{RT}} \cdot f_2(\alpha_2) \quad (3.33)$$

$$l_1 + l_2 = 1 \quad (3.34)$$

$$\alpha = l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 \quad (3.35)$$

где је:
E_a- привидна енергија активације елементарних ступњева;
1,2 – индекс који се односе на реакције компоненти 1 и 2,
l_1 и l_2 – удео продуката прве и друге реакције у укупној реакцији.

3.3.1.7. Хемијска кинетика узастопних реакција

Вјазовкин, Чаи и коаутори су у оквиру својих истраживања [26, 28], дефинисали да се хемијски процес који се одвија кроз две узастопне хемијске рекације (вишестепене хемијске реакције) може описати на следећи начин:

$$A(s) \overset{k_1}{\rightarrow} B(s) + \nu_1 G_1(g) \quad (3.36)$$

$$B(s) \overset{k_2}{\rightarrow} C(s) + \nu_2 G_2(g) \quad (3.37)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T) f_1(\alpha_1) + k_2(T) f_2(\alpha_2) \quad (3.38)$$

где су A, B и C чврсте компоненте, а G_1 и G_2 гасовити продукти, k_1 и k_2 константе хемијске рекације за реакције (3.36) и (3.37). Поред наведеног, уведена је претпоставка да се обе реакције одвијају по моделу $f(\alpha) = 1 - \alpha$, и да је $\nu_1 M_1 = \nu_2 M_2$, где је M_i молекуларна маса гасовите компоненте G_i.

За неизотермске процесе са брзином загревања β, одговарајућа кинетичка једначина описаног процеса уз претпоставку да су k_1 и k_2 одређени Аренијусовом једначином, записује се у следећем облику:

$$\frac{d\alpha_1}{dT} = \frac{A_1}{\beta} e^{\frac{-E_{a1}}{RT}} \cdot (1 - \alpha_1) \tag{3.39}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dT} = \frac{A_2}{\beta} e^{\frac{-E_{a2}}{RT}} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \tag{3.40}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha_1}{dT} + \frac{d\alpha_2}{dT}\right) \tag{3.41}$$

где се индекси 1 и 2 односе на реакције (3.36) и (3.37).

ЛИТЕРАТУРА

1. Z.Zhang, M.Z., J.Li, K.Zhang, G.Xu, D.Zhang, *Experimental Study of Ignition and Combustion Characteristics of Single Particles of Zhundong Lignite.* Energy and Fuels, 2018. **32**(4): p. 4221-4226.
2. O.Kural, *Coal*. 1994, Istanbul: Istanbul Technical University.
3. P.R.Solomon, D.G.H., R.M.Carangelo, M.A.Serio, G.V.Deshpande, *General Model of Coal Devolatilization.* Energy & Fuel, 1988. **2**(4): p. 405-422.
4. A.Rađenović, *Pyrolysis of Coal.* Chemical Industry, 2006. **55**(7-8): p. 311-319.
5. M.Samer, *Pyrolysis*. 2017, IntechOpen.
6. E.M.Suuberg, *Rapid pyrolysis and hydropyrolysis of coal*. 1977, Massachusetts Institute of Technology.
7. X.Lin, M.L., S.Li, Y.Yang, X.Chen, B.Tian, Y.Wang, *The evolutionary route of coal matrix during integrated cascade pyrolysis of a typical low-rank coal.* Applied Energy, 2017. **199**: p. 335-346.
8. M.Životić, *Behaviour of domestic lignites from Kolubara and Kostolac mines during thermal decomposition process*, in *Faculty of Mechanical Engineering*. 2018, University of Belgrade: Belgrade.
9. D.Neves, H.T., A.Matos, L.Tarelho, A.Gomez-Barea, *Characterization and prediction of biomass pyrolysis products.* Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, 2011. **37**(5): p. 611-630.
10. P.Basu, *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction – Practical Design and Theory*. 2 ed. 2013: Academic Press.
11. X.Zhou, W.L., R.Mabon, L.J.Broadbelt, *A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis.* Energy Technology, 2017. **5**: p. 52-79.
12. S.Wang, G.D., H.Yang, Z.Luo, *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review.* Progress in Energy and Combustion Science, 2017. **62**: p. 33-86.
13. S.Wang, Z.L., *Pyrolysis of Biomass*. Green Alternative Energy Resources. Vol. 1. 2017.
14. L.J.Gibson, *The hierarchial structure and mechanics of plant materials.* Journal of the Royal Society Interface, 2012. **9**: p. 2749-2767.
15. T.Maneras, J.H., R.Romero, P.Osorio, L.E.Artega-Perez, *Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanism explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime.* Waste Management, 2020. **102**: p. 21-29.
16. B.Danon, J.G., *Determining rubber composition of waste tyres using devolatilization kinetics.* Thermochimica Acta, 2015. **621**: p. 56-60.
17. O.Senneca, P.S., R.Chirone, *A fast heating-rate study of the pyrolysis of scrap tyres.* Fuel, 1999. **78**(13): p. 1575-1581.
18. K.Y.Cheung, K.L.L., K.L.Lam, C.W.Lee, C.W.Hui, *Integrated kinetics and heat flow modelling to optimise waste tyre pyrolysis at different heating rates.* Fuel Processing Technology, 2011. **92**(5): p. 856-863.
19. M.Labaki, M.J., *Thermochemical conversion of waste tyres – a review.* Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**: p. 9962-9992.

20. N.Nkosi, E.M. *A Review and Discussion on Waste Tyre Pyrolysis and Derived Products*. in *World Congress on Engineering*. 2014. London, U.K.

21. L.Xiang-Guo, M.B.-g., X.Li, H.Zhen-wu, W.Xin-gang, *Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres.* Thermochimica Acta, 2006. **441**(1): p. 79-83.

22. C.Quan, N.G., *Copyrolysis of biomass and coal: A review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergetic mechanisms.* BioMed Research International, 2016. **6**: p. 1-11.

23. A.M.Carpenter, N.M.S., *Coal Combustion – Analysis and testing*. November 1993, London: IEA Coal Research.

24. G.R.Gavalas, *Coal Pyrolysis*. 1982: Elsevier Scientific Publishing Company.

25. P.K.Gallagher, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Vol. 1 Principles and practise. 1998: Elsevier Science B.V.

26. S.Vyazovkin, A.K.B., J.M.Criado, L.A.Perez-Maqueda, C.Popoescu, N.Sbirrazzuoli, *ICTAS Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data.* Thermochimica Acta, 2011. **520**(1-2): p. 1-19.

27. l.Fedunik-Hofman, A.B., S.W.Donne, *Kinetics of Solid-Gas Reactions and Their Application to Carbonate Looping Systems.* Energies, 2019. **12**(15): p. 2981-3015.

28. J.Cai, W.W., R.Liu, *Isoconversional Kinetic Analysis of Complex Solid-State Processes: Parallel and Succesive Reactions.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(49): p. 16157-16161.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСПИТИВАЊА

4.1. Узорци

За потребе замене дела лигнита коришћеног као примарно гориво за производњу енергије, изабране су две различите врсте полимерних материјала – SCG и WRG.

Анализа утицаја концентрације наведених материјала у мешавинама са лигнитима KSL и KLB, у поређењу са чистим узорцима лигнита, извршена је за дванаест припремљених различитих узорака мешавина масе 10 g, гранулације x < 0.25 mm, формираних на следећи начин:

Табела 4.1. Узорци мешавина

Узорак	Састав	Узорак	Састав
KSL9-SCG1	90% KSL – 10% SCG	KLB9-SCG1	90% KLB – 10% SCG
KSL8-SCG2	80% KSL – 20% SCG	KLB8-SCG2	80% KLB – 20% SCG
KSL7-SCG3	70% KSL – 30% SCG	KLB7-SCG3	70% KLB – 30% SCG
KSL9-WRG1	90% KSL – 10% WRG	KLB9-WRG1	90% KLB – 10% WRG
KSL8-WRG2	80% KSL – 20% WRG	KLB8-WRG2	80% KLB – 20% WRG
KSL7-WRG3	70% KSL – 30% WRG	KLB7-WRG3	70% KLB – 30% WRG

Из припремљеног узорка, издвајани су појединачни узорци одговарајућих маса за техничку (1g) и TGA анализу (20 mg), који су коришћени за даља експериментална испитивања.

Утицај концентрације посматран је кроз присуство или одсуство синергетског ефекта током процеса ко-пиролизе. Такође, анализом је обухваћен и утицај услова на микро нивоу (брзина загревања, маса узорка и величина честица) на процес ко-пиролизе, као и утицај преноса топлоте и масе на полазне материјале (реактанте) и реактивност формираних мешавина. Елементарна и техничка анализа лигнита, разматраних отпадних материјала и њихових мешавина, као и карактеризација процеса пиролизе/ко-пиролизе кроз анализу кинетичких параметара спроведена је применом TGA, DTG и WMR метода. Применом различитих кинетичких метода (примарно различитих изоконверзионих метода), одређена је вредност ефективне енергије активације која омогућава опис нивоа комплексности анализиране реакције. Резултати добијени у оквиру ове дисертације омогућавају дефинисање реалних услова ко-пиролизе мешавина лигнита и отпада у предвиђеним концентрацијама у оквиру постојећих енергетских постројења (котлова).

4.2. Методе

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације обухватила су методе техничке анализе горива за потребе одређивања састава анализираних материјала, одређивање топлотне моћи анализираних материјала, као и симулација поступака споре и тренутне пиролизе применом две различите лабораторијске инсталације: термогравиметријског анализатора (TGA метода) за симулацију поступка споре пиролизе, и реактора са усијаном мрежицом (WMR) за симулацију поступка тренутне пиролизе.

4.2.1. Техничка анализа

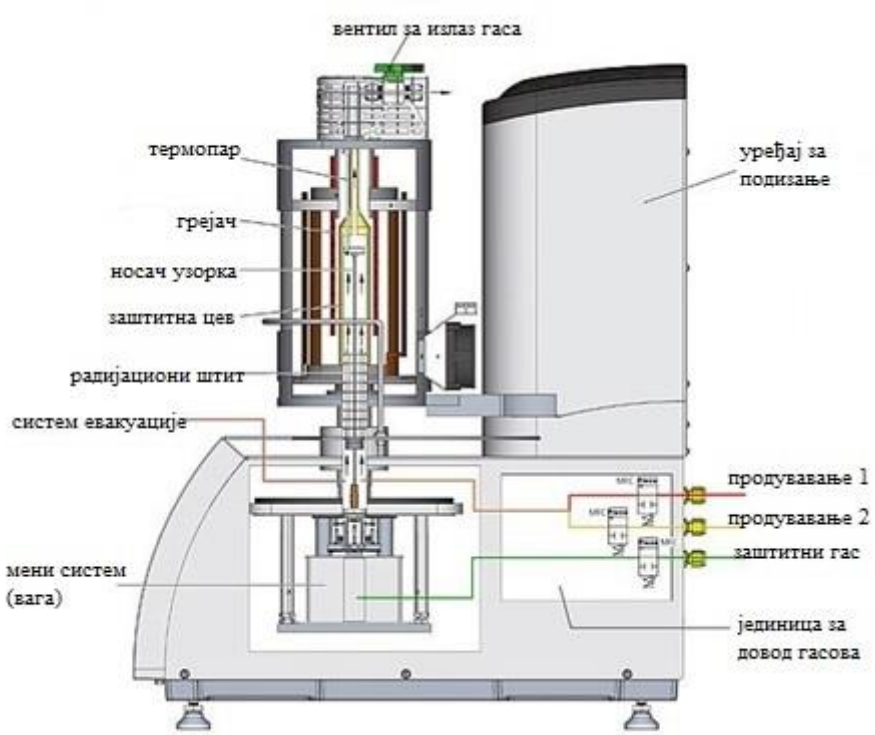
За потребе дефинисања карактеристика горива спроведена је техничка анализа припремљених аналитичких узорака лигнита, SCG, WRG и њихових мешавина применом важећих стандарда [1-7] за одређивање садржаја влаге, пепела, волатила, као и топлотне моћи горива. С обзиром да у односу на дефинисане концентрације лигнита, отпада и биомасе у

формираним мешавинама лигнит представља доминантно гориво, за техничку анализу мешавина коришћени су стандарди у употреби за ову врсту угља.

4.2.2. TG и DTG анализа

TG и DTG анализа спроведене су применом лабораторијске инсталације – TG анализатор типа NETZSCH STA 449 Jupiter F5 – Слика 4.1. Као носећи гас приликом испитивања коришћен је азот протока 50 ml/min, којим је омогућена инертна атмосфера и симулација процеса пиролизе.

Упутство за извођење TG експеримента дефинисао је Карпентер у оквиру [8], при чему је узорак горива масе 20 mg припремљен и самлевен до одговарајуће гранулације ($x < 0.25$ mm) у складу са стандардним поступком и мерен директно у TG држачу узорка. Избор величине честица код TG анализе је од великог значаја, при чему узорак мале масе (маса изражена у mg) омогућава веће брзине загревања и краће време анализе. Са друге стране, мали узорак може представљати проблем у погледу обезбеђења хомогености узорка. Измерени узорак у држачу је потом загреван у атмосфери азота до 110 °C великом брзином загревања и одржаван на овој температури у периоду од 10 min. Промена масе забележена у овој фази представља губитак влаге. Након ове фазе, температура се задатом брзином загревања (10, 15 и 20 K/min) подиже до максималне вредности (900 °C за лигните и 800 °C за мешавине) на којој се задржава у периоду од 10 min како би се одредио садржај волатила.



*Слика 4.**1**. TG а) делови уређаја [9]*



б)

Слика 4.1. TG б) лабораторијска инсталација

Услед разлика у брзинама загревања, садржај волатила добијен TG анализом може се разликовати у односу на садржај волатила одређен стандардним поступком. Мања маса узорка код TG анализе (20 mg) у односу на стандардне анализе (1 g) омогућава примену већих брзина загревања и скраћује време потребно за анализу, док се може јавити проблем нехомогености мешавина. Са мањом масом узорка смањује се прецизност TG анализе.

DTG анализа у инертној азотној атмосфери користи се за дефинисање процеса пиролизе горива при чему се дефинише крива која даје опис деволатилизације. Анализом добијених кривих, на основу позиција пикова одређује се температура разлагања материјала, на основу висине пикова брзина разлагања материјала, док површина испод криве показује количину материјала. Оцена профила пиролизе укључује различите карактеристичне температуре (*onset*–температура почетка реакције, *peak*–температура одвијања реакције, *endset*–температура завршетка реакције). За материјале који садрже влагу, уочљив је иницијални пик на температурама испод 100 °C, који представља губитак влаге. Степен реактивности горива оцењује се углавном према температури пика, тј. температури при којој се јавља највећа брзина промене масе, при чему вишој температури одговара нижа реактивност горива. Горива са већим брзинама промене масе на нижим температурама се лакше пале и сагоревају. Профили који се продужавају до веома високих опсега температуре су карактеристични за термички стабилне и слабо гориве материјале код којих је потребно дуже време сагоревања или више температуре. Површина испод главног пика је приближно пропорционална количини укупно ослобођене топлоте, односно топлотној моћи горива. Температура завршетка процеса пиролизе је температура на којој се завршава разградња материјала.

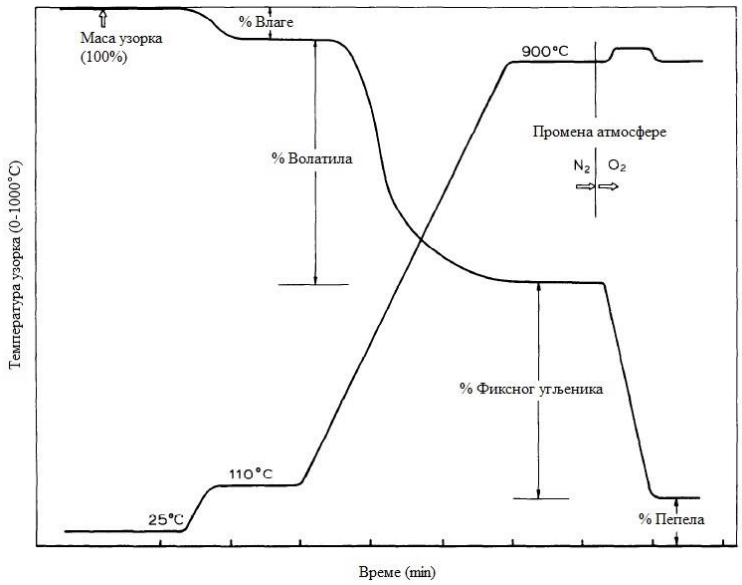
Осим наведеног, TG/DTG представљају емпиријске технике код којих реактивност процењена на основу резултата спроведених анализа зависи од услова испитивања и коришћене апаратуре, као и карактеристика испитиваног материјала, масе узорка, величине честица, брзине загревања, брзине и протока гаса за испирање и типа опреме.

Равномеран слој спрашеног узорка треба да буде припремљен због лоше кондуктивности материјала, при чему се посебна пажња захтева приликом припреме узорка како би се обезбедило да честице буду одговарајућих величина. Величина честица, облик и распоред могу утицати на резултате TG анализе ограничавањем брзине реакције и преноса топлоте који се јавља у узорку, док присуство великих честица може узроковати пораст температуре на којој долази до деволатилизације и завршетка процеса пиролизе. Са смањењем величина честица, цео профил пиролизе помера се ка нижим температурама при чему се повећава реактивност материјала. Такође, од великог значаја за процес деволатилизације је и утицај изабране брзине загревања.

Велико ограничење споре TG/DTG анализе је то што експериментални услови не симулирају реалне услове који се јављају у индустријским постројењима за сагоревање и не могу прецизно описати понашање горива у индустријском постројењу. Брзине загревања коришћене за неизотермску TG/DTG анализу су веома ниске (10 до 20 K/min) у поређењу са брзинама загревања у термоенергетским постројењима (до 1000 K/s). Мале брзине загревања користе се у циљу минимизирања термичке инерције TG система и обезбеђење равномерне брзине загревања честица, али могу омогућити одвијање секундарних реакција и појаве синергетског деловања.

У оквиру овог поглавља дефинисане су теоријске основе и поставке експерименталних испитивања анализираних чистих узорака лигнита, SCG и WRG, и њихових мешавина. Такође, дефинисане су и подлоге за анализу формираних мешавина на основу резултата различитих истраживања доступних у литературним изворима за спроведена термичка испитивања појединачних једињења анализираних компоненти мешавина (целулоза, различите врсте хемицелулозе, лигнин, NR, BR, SBR) за потребе извођења закључака.

4.2.2.1. TGA угља

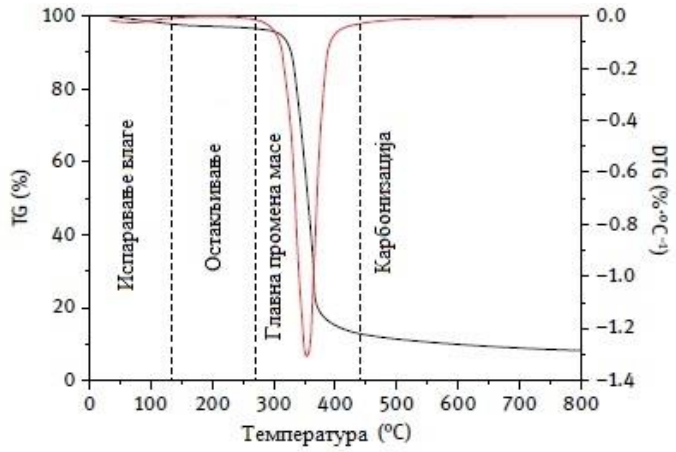


Слика 4.2. TG профил пиролизе угља [8]

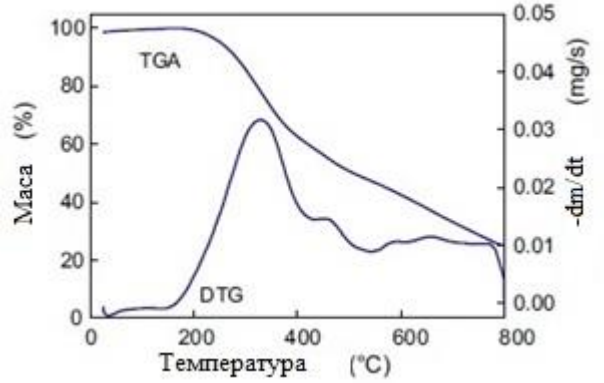
Приликом TG анализе узорака угља на кривој деволатилизације (Слика 4.2) уочавају се зоне издвајања влаге и волатила, док преостала маса узорка одговара маси фиксног угљеника и пепела. Заменом инертног гаса (азота) кисеоником након фазе деволатилизације, даља промена масе узорка одговарала би маси фиксног угљеника. Параметри техничке анализе одређени на овај начин показују већу прецизност и могу се разликовати у односу на параметре одређене стандардним поступцима јер се мерење изводи на једном узорку и смањује укупна грешка појединачних мерења. За потребе овог истраживања није вршено одређивање масе фиксног угљеника. Додатна истраживања препоручују се у циљу дефинисања зона разлагања одговарајућих мацерала лигнита.

4.2.2.2. TGA компоненти биомасе

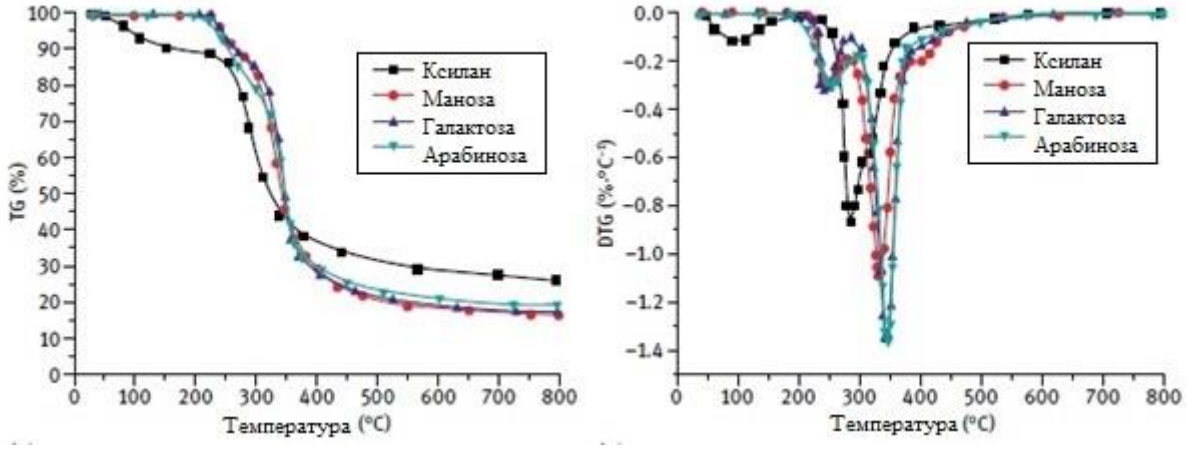
Ванг и коаутори су у оквиру својих истраживања [10] показали да се три основне компоненте биомасе приликом пиролизе (Слика 4.3) различито понашају. Пиролиза целулозе (Слика 4.3.а)) резултује ослобађањем кондензабилних гасова и не показује значајну зависност од брзине загревања, док се пиролизом хемицелулозе (Слика 4.3.в,г)) и лигнина (Слика 4.3.б)) углавном формира кокс при чему је уочена значајна зависност од брзине загревања, односно смањење приноса кокса са повећањем брзине загревања. Док се пиролиза хемицелулозе и лигнина одвија у широком опсегу температура и показује карактеристике пиролизе чврстих материја, пиролиза целулозе се одвија брзо, у уском опсегу темпреатура, са понашањем које одговара линеарним полимерима. Резултати доступних истраживања (Табеле 2.4 и 2.5) показују да у оквиру SCG ксилоза није садржана или је присутна у занемарљивим количинама, док су заступљене арабиноза, галактоза и маноза. Приликом пиролизе уочено је постојање интеракција између целулозе и преостале две компоненте биомасе на повишеним температурама, док интеракција између хемицелулозе и лигнина није било, при чему већи обим интеракција значи смањење приноса тара, односно повећање приноса кокса.



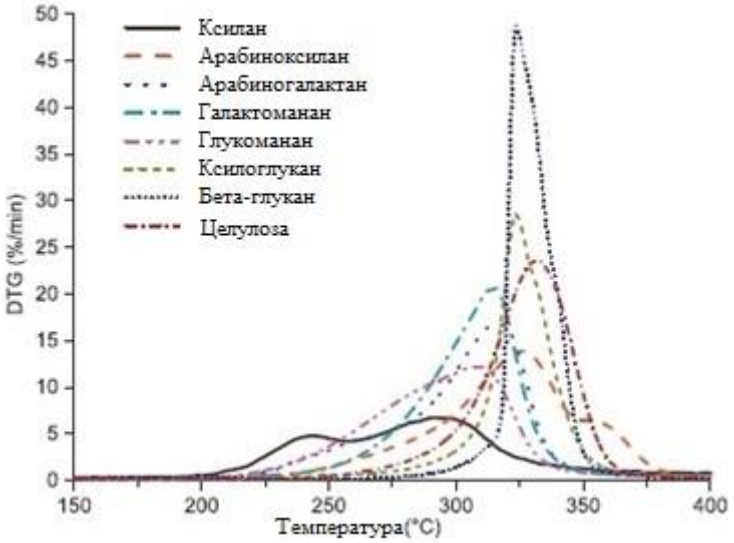
а)



б)

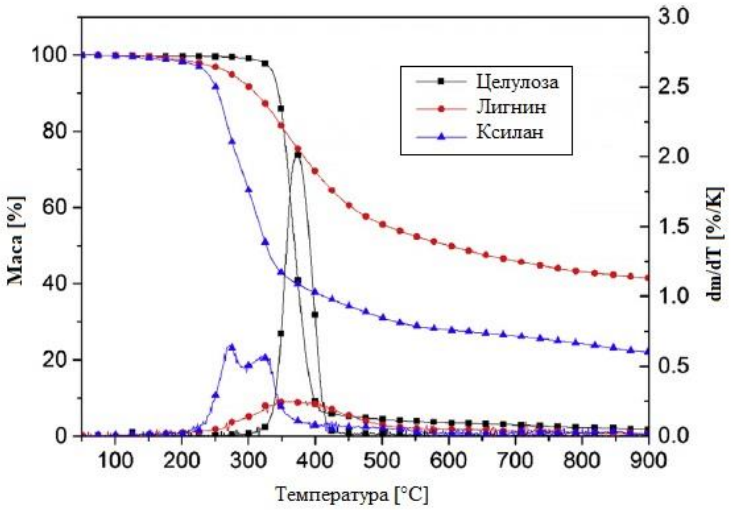


в)



г)

Слика 4.3. TG и DTG профили пиролизе а) целулозе [10]; б) лигнина[11]; в) хемицелулозе; г) полисахарида хемицелулозе и целулозе [12]



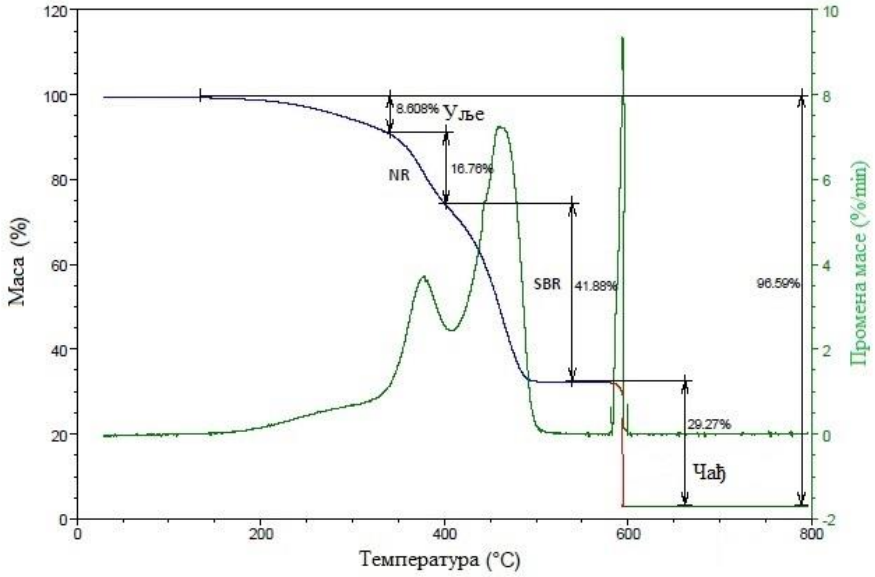
Слика 4.4. Упоредни TG и DTG профили пиролизе целулозе, хемицелулозе (ксилозе) и лигнина [13]

На процес пиролизе SCG као лигноцелулозне биомасе примењују се опште претпоставке и кораци дефинисани за пиролизу биомасе у општем случају (Слика 3.6), при чему се очекује добијање TG/DTG профила типичних за биомасу, са израженим зонама разлагања хемицелулозе, целулозе и лигнина у зависности од садржаја наведених компоненти (Слика 4.4).

4.2.2.3. TGA WT и компоненти WT

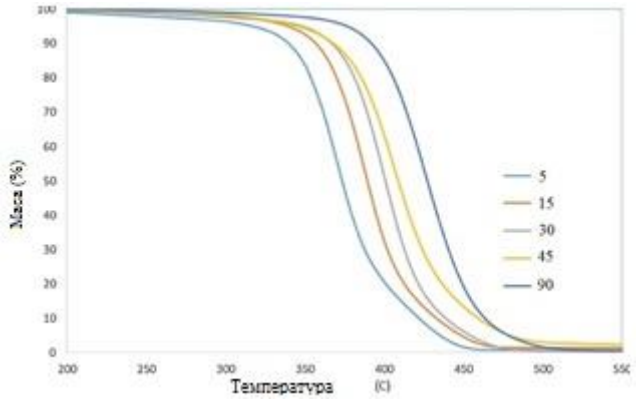
На типичном TG/DTG профилу изведеном за узорке припремљене млевењем WT (Слика 4.5), уочавају се зоне разлагања уља, NR и BR+SBR. Увођењем кисеоника на крају процеса пиролизе може се одредити количина чађи, што није обухваћено мерењима на узорцима WRG у оквиру овог истраживања.

Дута и коаутори наводе да температура која одговара највећем губитку масе у инертној атмосфери представља температуру разлагања, при чему виша температура разлагања представља већу термичку стабилност материјала [14].

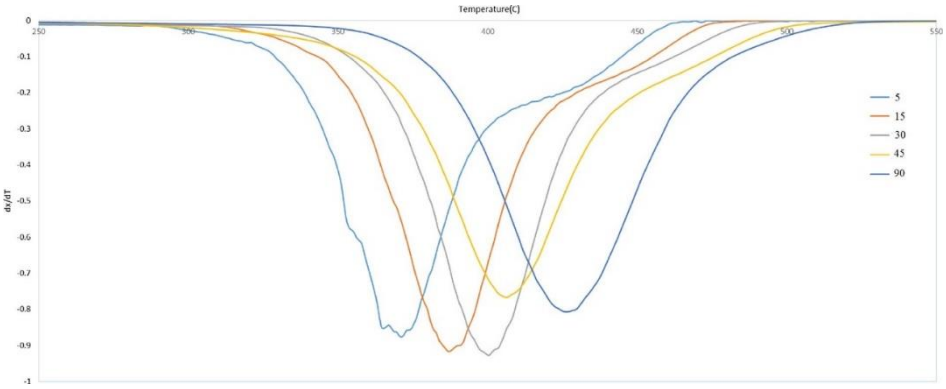


Слика 4.5. TG/DTG профили пиролизе пнеуматика [15]

На слици 4.6. приказани су профили пиролизе NR за различите брзине загревања. Саха и коаутори дефинисали су понашање BR и SBR приликом процеса пиролизе за различите брзине загревања (Слика 4.7) [16]. Уочено је да се са повећањем брзине загревања вредности *Onset* температура померају према вишим вредностима, као и да се SBR разлаже на вишим температурама у односу на BR, што се разликује у односу на резултате истраживања која су спровели Мартинез и коаутори [17].

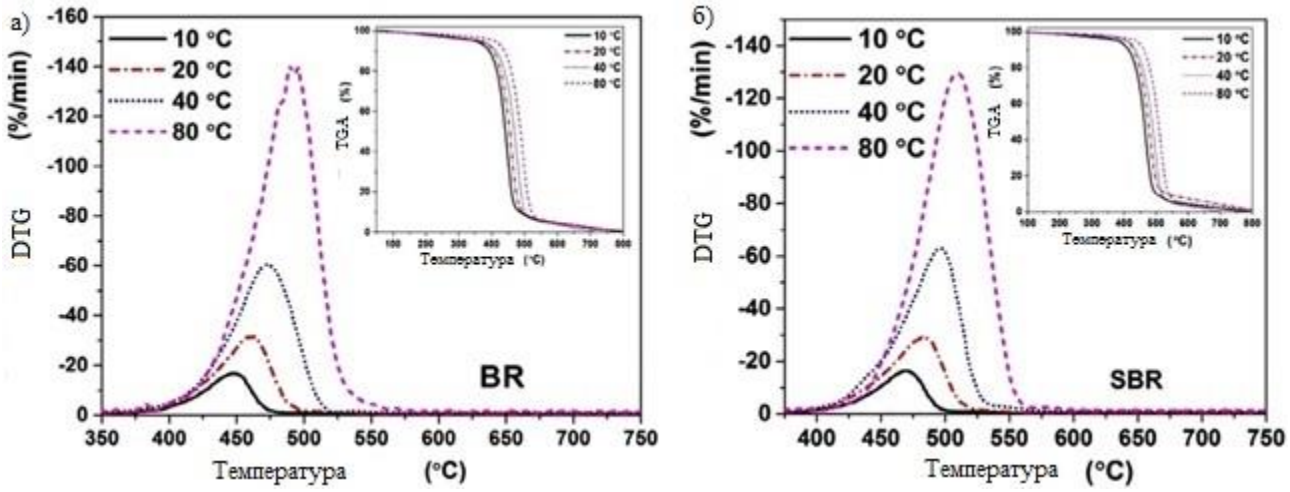


а)



б)

Слика 4.6. а) TG , б) DTG профили пиролизе NR [18]



Слика 4.7. TG/DTG профили пиролизе а) BR и б) SBR [16]

4.2.2.4. TG/DTG анализа мешавина

За пиролизу узорака лигнита, SCG и WRG, као и њихових мешавина, примењен је стандардни поступак TG/DTG анализе дефинисан за чисте узорке лигнита као доминантних компоненти формираних мешавина. TG и DTG профили дефинисани за добијене експерименталне резултате представљају комбинацију карактеристичних профила дефинисаних за појединачне компоненте мешавина лигнита и отпада. Експериментално истраживање спроведено је у циљу дефинисања понашања мешавина у предвиђеним условима.

Приликом пиролизе мешавина лигнита, SCG и WT, свака градивна компонента – мацерали лигнита, полимери целулозе, хемицелулозе и лигнина код SCG, као и полимери NR, BR и SBR код WT, пролази кроз унапред предвиђене кораке трансформације описане у тачкама 3.1.1, 3.1.2 и 3.1.3, при чему настају продукти пиролизе карактеристични за полазне материје. Трајање процеса пиролизе, тј. примењена метода пиролизе (спора или тренутна пиролиза) утиче на могућност одвијања секундарних реакција и појаву синергетског деловања између волатила различитих реактаната.

Задатак овог истраживања је дефинисање утицаја врсте и концентрације SCG и WRG у мешавинама са лигнитима на реактивност формираних мешавина и кинетичке параметре процеса пиролизе.

4.2.3. Реактор са усијаном мрежицом – WMR

Лабораторијску WMR инсталацију (Слика 4.8) чине реактор, инсталација за довод и одвод гаса са припадајућом арматуром, као и регулациони уређај за управљање арматуром и одговарајуће напајање. Према конструкцији, реактор представља цилиндричну посуду пречника 115 mm и дужине 120 mm, затворену равним прирубницама на дну и врху. Материјал омотача реактора и прирубница је нерђајући челик, док се заптивање на прирубним површинама остварује заптивачима од клингерита. На горњој прирубници реактора заварен је прикључак за повезивање на гасни хроматограф, док се на доњој прирубници налазе улази за термопар и напајање, као и улаз инертног гаса за испирање. Унутрашњост реактора чине електроде израђене од месинга, између којих се позиционира мрежица са узорком. Коришћена мрежица израђена је од нерђајућег челика са отворима величине 0.08 mm. Димензије савијене мрежице са узорком монтиране између електрода износе 10 x 50 mm. Термопар типа K (CrNi+AlNi) за мерење температуре узорка, монтиран је тако да се врх налази позициониран у узорку, док су крајеви извучени са горње стране мрежице где се врши повезивање са мерачем. Осим термопара, у унутрашњости реактора фиксиран је и термометар за мерење темепратуре средине у реактору у току мерења. Довод и одвод азота (инертни гас коришћен у експерименту) у реактор врши се гуменим цревима пречника 8 mm (за црево улазне струје), и 10 mm (за црево одводне струје гаса), при чему је потребна количина азота једнака двострукој запремини реактора на основу дефинисаног захтева за два испирања.



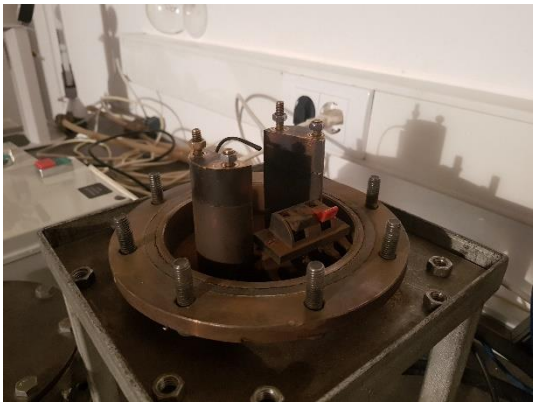
а)



в)



б)



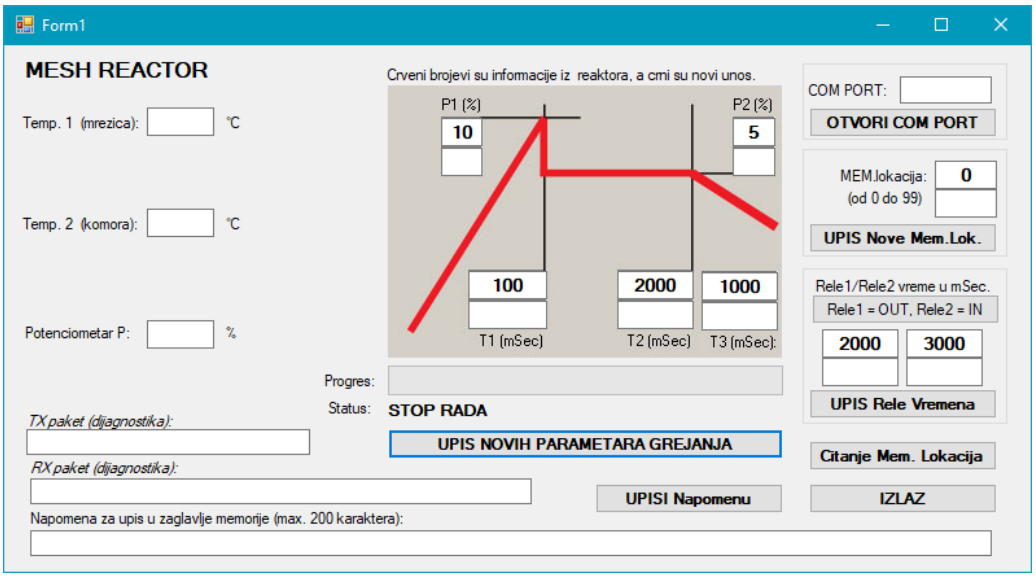
г)

Слика 4.8. Лабораторијска инсталација – WMR – а) инсталација, б) напајање, в) реактор и управљачки систем, г) реактор

Радни параметри процеса пиролизе (Табела 4.2) регулисани су применом посебно развијеног програма за потребе извођења експеримената на лабораторијској WMR инсталацији. Кориснички интерфејс програма приказан је на Слици 4.9.

Табела 4.2. Напон P2 [%] у зависности од температуре деволатилизације

Узорак	Температура [ºC]	500	700	900
KSL и KLB	Напон P2 [%]	20	26	31
SCG		21	25	28
WRG		*20*	*24*	*27*
Лигнити + SCG		24	28	32
Лигнити + WRG		24	28	32

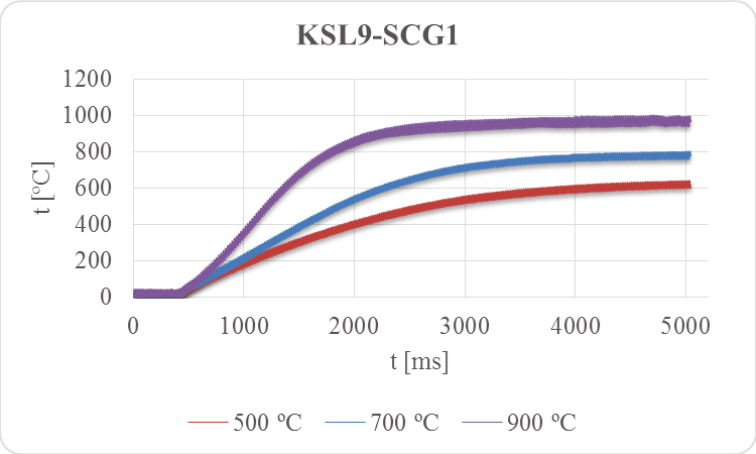


Слика 4.9. Кориснички интерфејс софтвера за управљање процесом пиролизе на WMR

Потребна константна брзина загревања, односно линеарни пораст температуре приказан на Слици 4.9 обезбеђује се одговарајућом константном улазном јачином струје која се регулише се променом напона преко потенциометара P1 [%]. Задавањем напона P1=65 и времена загревања T1(mSec)=100, дефинисана је брзина загревања узорака. Након достизања одговарајуће температуре, улазни напон се мења на P2 [%] (Табела 4.2) за потребе задржавања узорка и потпуне деволатилизације узорка на оствареној максималној температури током времена T2(mSec)=5000. Температура мрежице (узорка) приказана је у пољу Temp.1(mrezica) изражена у [ºC], док је температура околне атмосфере у реактору мерена у пољу Temp.2(komora). Хлађење реактора након времена T2 спроведено је природним путем, односно време T3(mSec) није дефинисано. Притисак у реактору коришћен за спровођење експеримента је атмосферски, ручно подешен преко одговарајућег манометра. Гранулација припремљених узорака лигнита, SCG, WRG и њихових мешавинаје $x < 0.25$ mm, док маса узорака за испитивање износи приближно 75 mg. Радни параметри изведеног процеса деволатилизације на WMR инсталацији дефинисани су у Табели 4.2. Наведене вредности напона P2 за одржавање на дефинисаним карактеристичним температурама деволатилизације одређене су експериментално.

Највеће ограничење примене ове методе представљају проблеми у преносу топлоте и као последица тога непрецизна температура узорка. Несигурна температура узорка је проблем код већине разматраних техника, укључујући и термогравиметријске анализаторе. Пренос топлоте између држача узорка и самог узорка код реактора са мрежицом може бити недовољно добар да би се избегле значајне температурске разлике под свим условима. Из наведеног разлога, температура термопара, чак иако даје прецизну температуру мрежице, може бити недовољно добар индикатор стварне температуре честице узорка. Ово може објаснити различита понашања забележена током пиролизе применом истих експерименталних услова. За проучавање кинетике и моделирање процеса пиролизе и потребно је прецизно мерење температуре узорка приликом загревања. Процес деволатилизације и састав волатила такође

су условљени преносом масе и топлоте и брзином секундарних реакција, као и врстом узорка, величином честица, брзином загревања и функцијом време-температура (максимална остварена температура узорка и време задржавања на максималној температури). Време задржавања на максималној темепратури је такође важно за температуре испод 1000 °C. Задржавање је неопходно како би се обезбедило довољно време за одвијање реакција формирања тара и омогућавање да узорак савлада отпор преносу топлоте преласком у термичку равнотежу са држачем узорка. Зависност промене температуре од времена приликом процеса ко-пиролизе мешавина за три различите температуре процеса, приказана је на Слици 4.10. Криве процеса ко-пиролизе мешавине KSL9-SCG1.



Слика 4.10. Криве процеса ко-пиролизе мешавине KSL9-SCG1

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brown coals and lignites – Determination of moisture content*, in *Indirect gravimetric method for moisture in the analysis sample*. 2014, Institut za standardizaciju Srbije.
2. *Brown coals and lignites – Determination of the volatile matter in the analysis sample*, in *Two furnace method*. 2013, Institut za standardizaciju Srbije.
3. *Solid mineral fuels – Determination of ash content*. 2010, Institut za standardizaciju Srbije.
4. *Solid biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method*, in *Moisture in general analysis sample*. 2017, Institut za standardizaciju Srbije.
5. *Solid biofuels – Determination of the content of volatile matter*. 2017, Institut za standardizaciju Srbije.
6. *Solid biofuels – Determination of ash content*. 2017, Institut za standardizaciju Srbije.
7. *Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value*. 2015, Institut za standardizaciju Srbije.
8. A.M.Carpenter, N.M.S., *Coal Combustion – Analysis and testing*. November 1993, London: IEA Coal Research.
9. GmbH, N.-G., *Simultaneous Thermal Analyzer – NETZSCH STA 449 Jupiter F5* in *https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/e/9/4/9/e949433ef171d7aca847c0a2b8ce7ed258737189/STA_449_F1_Jupiter_004-1000x667-1000x667.webp*, N.S.J. F5, Editor.
10. S.Wang, Z.L., *Pyrolysis of Biomass*. Green Alternative Energy Resources. Vol. 1. 2017.
11. H.Kawamoto, *Lignin pyrolysis reactions.* Journal of Wood Wcience, 2017. **63**: p. 117-132.
12. K.Werner, L.P., M.Brostrom, *Thermal decomposition of hemicelluloses.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 130-137.
13. J.Yu, N.P., J.Blamey, M.Millan, *Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass.* Fuel, 2017. **191**: p. 140-149.
14. N.K.Dutta, P.P.D.N.R.C., *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials*. 2010, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology Ltd.
15. *Car Tire Composition Analysis by TGA-FTIR*. 2014, Cambridge Polymer Group.
16. T.Saha, A.K.B., *High-temperature degradation of butadiene-based model elastomers by reactive molecular dynamics simulation.* Journal of Applied Polymer Science, 2020. **137**(16).
17. J.D.Martinez, N.P., R.Murillo, T.Garcia, M.V.Navarro, A.M.Mastral, *Waste tyre pyrolysis – A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **23**: p. 179-213.
18. Z.Tamri, A.V.Y., M.N.Haghighi, M.S.Abbas-Abadi, *The effect of temperature, heating rate, initial cross-linking and zeolitic catalyst as key process and structural parameters on the degradation of natural rubber (NR) to produce the valuable hydrocarbons.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. **134**: p. 35-42.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У оквиру ове дисертације спроведене су елементарне и техничке анализе материјала. Резултати спроведених анализа зааналитичке узорке (1 g) лигнита, отпада и дефинисаних мешавина (Табела 4.1) припремљених у складу са одговарајућим стандардима за различите врсте горива [1-7] приказани су у Табелама 5.1, 5.2 и 5.3.

Резултати истраживања која су спровели Животић и коаутори, показали су да се карактеристике лигнита KSL и KLB (класификованих у ранг меких мрких угљева) анализираних у склопу мешавина са биомасом и отпадом у оквиру ове докторске дисертације, разликују у погледу хемијског састава, при чему показују повећање приноса волатила са порастом температуре [8].

5.1. Техничка и елементарна анализа

Табела 5.1. Резултати техничке и елементарне анализе чистих узорака лигнита и отпада

	Узорак	KSL	KLB	SCG	WRG
Техничка анализа (%m/m)	Влага, (M_{od})[a]	8,32	7,19	10,33	0,64
	Волатили, (VM)[a]	59,55	62,33	70,30	56,98
	Пепео, (A)[a]	30,65	28,73	3,02	16,28
	Фиксни угљеник, (FC)[a]	1,48	1,75	16,35	26,10
	FC/VM	0,025	0,028	0,233	0,458
Доња топлотна моћ (MJ/kg)	H_d[b]	15,498	14,388	17,297	32,053
Елементарна анализа[c] (%)	C	67,69	67,18	52,75	76,26
	H	6,05	6,29	6,95	2,01
	O[d]	21,99	24,51	35,03	2,61
	N	1,14	0,88	2,25	0,66
	S	3,13	1,13	-	1,54
	H/C	1,065	1,116	1,570	0,314
	O/C	0,244	0,274	0,498	0,026

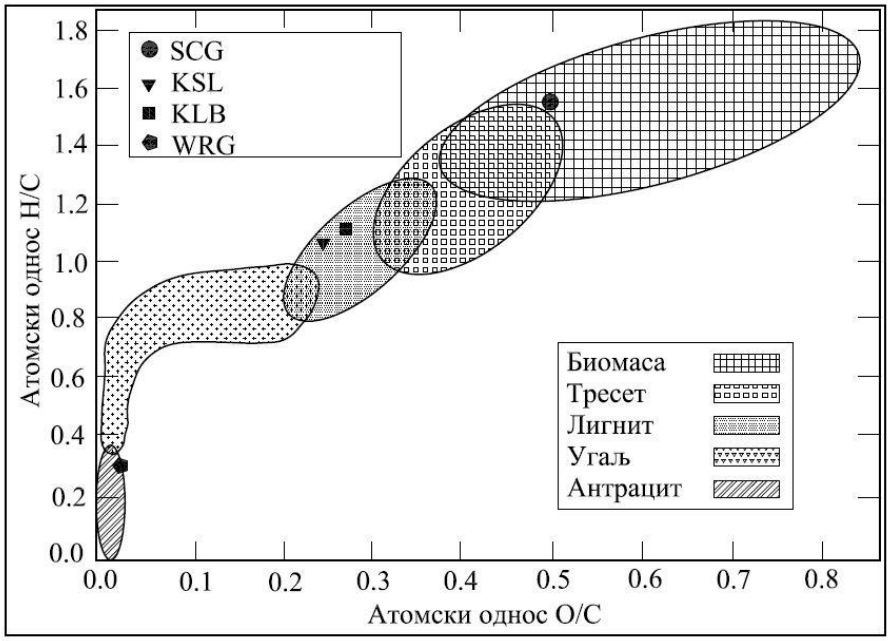
[a] аналитичка маса
[b] дефинисано на основу ISO 1928:2015 [7]
[c] на сувој основи
[d] на основу разлике

Лигнит KLB у односу на лигнит KSL има мањи садржај влаге и пепела, нижу вредност топлотне моћи, односно већи садржај волатила. Поредећи наведене параметре техничке анализе лигнита, може се закључити да лигнит KLB показује боље особине у односу на лигнит KSL. У односу на карактеристике узорака лигнита, разматрани узорци SCG и WRG показују значајно боље карактеристике у погледу веће вредности топлотне моћи, вишег садржаја волатила, као и нижег садржаја пепела, што их чини потенцијално погодним за даље разматрање замене дела лигнита у процесу ко-сагоревања (ко-пиролизе). У односу на лигните, садржај влаге у отпадној биомаси је већи, што потиче из поступка настајања SCG. Добијени резултати елементарне и техничке анализе SCG у складу су са резултатима истраживања која су спровели Вардон и коаутори [9].

Посматрајући резултате добијене анализом SCG, уочава се да су садржај влаге и волатила, као и доња топлотна моћ виши, док је садржај пепела нижи у односу на исте параметре дефинисане за анализиране лигните KSL и KLB (табела 5.1), што потиче од поступака прераде кафе (Поглавље 2 – Узорци, Тачка 2.2.1.2) и општих карактеристика биомасе (већи садржај кисеоника, односно мањи садржај минералних примеса). Осим садржаја влаге, чија је висока вредност карактеристична за биомасу, SCG показује боље остале особине у односу на лигните, што га чини погодним за анализу могуће употребе у енергетици за замену дела примарног горива у процесима ко-сагоревања.

Посматрајући резултате спроведених анализа за WRG, уочавају се нижи садржаји влаге, волатила и пепела и већа вредност топлотне моћи у односу на исте параметре одређене за чисте узорке лигнита KSL и KLB, што потиче од карактеристика компоненти WRG, односно већег садржаја минералних примеса (адитива) и угљеника. Добијени резултати, осим садржаја сумпора одређеног елементарном анализом, показују да се WRG може посматрати као потенцијално погодан отпад за замену дела примарног горива у процесима ко-сагоревања.

Класификација свих анализираних узорака горива извршена је применом Ван Кревеленовог дијаграма (слика 5.1) на основу одређених атомских односа H/C и O/C, при чему је потврђена класификација анализираних узорака угља KSL и KLB у групу лигнита, SCG у групу биомасе, док атомски односи O/C и H/C за WRG одговарају истим атомским односима за антрацит.



Слика 5.1. Ван Кревеленов дијаграм

Анализирајући резултате елементарне анализе и израчунате атомске односе, уочава се да SCG има највећи однос H/C (= 1,570, Табела 5.1 и Слика 5.1) у поређењу са другим горивима, што показује да SCG има већу енергетску ефикасност и тенденцију снижавања емисије CO_2 током његове термохемијске конверзије (нпр. процеса сагоревања). Са друге стране, узорак WRG показује намање вредности атомских односа O/C и H/C, што је блиско повезано са малим садржајем водоника (H) и кисеоника (O) (Табела 5.1), позиционирајући га на крајњу леву страну Ван Кревеленовог дијаграма (Слика 5.1), односно у зону антрацита. Као што се може видети, SCG поседује веће садржаје угљеника (C), водоника (H) и кисеоника (O) у поређењу са лигнитима, што такође резултује већом вредности топлотне моћи. Истовремено, лигнит KSL карактерише већи садржај сумпора (=3,13) и азота (=1,14), што наводи на потребу

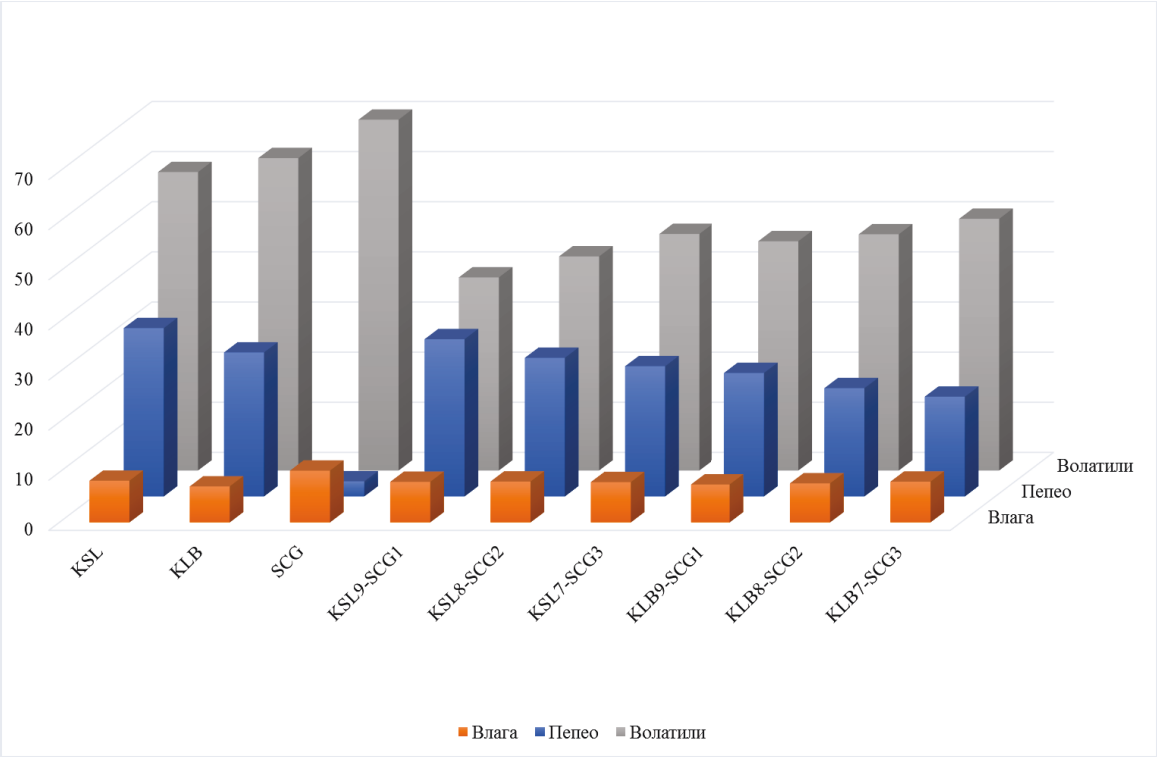
анализирања емисије SO_x и NO_x из процеса сагоревања. Поред тога, највећи садржај кисеоника у SCG може да узрокује већу термичку реактивност у односу на друге узорке горива.

Табела 5.2. Резултати техничке анализе мешавина лигнита и SCG

	Узорак	KSL9-SCG1	KSL8-SCG2	KSL7-SCG3	KLB9-SCG1	KLB8-SCG2	KLB7-SCG3
Техничка анализа (%m/m)	Влага, $(M_{od})^a$	8,10	8,16	8,05	7,58	7,80	8,14
	Волатили, $(VM)^a$	38,53	42,72	47,20	45,75	47,13	50,22
	Фиксни угљеник, $(FC)^a$	21,99	21,46	18,76	22,03	23,46	21,73
	Пепео, $(A)^a$	31,38	27,66	25,99	24,64	21,61	19,91
	FC/VM	0,571	0,502	0,397	0,481	0,498	0,433
Доња топлотна моћ (MJ/kg)	$H_d{}^b$	14,226	14,662	15,412	16,350	16,138	15,993
[a] аналитичка маса [b] дефинисано на основу ISO 1928:2015 [7]							

Поређењем резултата техничке анализе мешавина лигнита и SCG (Табела 5.2) са резултатима техничке анализе чистих урозака лигнита и SCG (Табела 5.1), као и анализом дијаграма приказаног на Слици 5.2, може се уочити да се увођењем SCG у мешавине са оба лигнита смањује укупан принос волатила. Смањење укупног приноса волатила Биађини и коаутори објаснили су присуством секундарних реакција, односно синергетским деловањем између ослобођених гасова насталих пиролизом лигнита и SCG [10]. Принос волатила зависи од концентрације SCG у дефинисаним мешавинама, при чему се са повећањем концентрације повећава и принос волатила. Такође, са повећањем концентрације SCG у мешавинама, снижава се садржај пепела, што одговара приближавању карактеристикама биомасе.

Увођењем SCG у мешавине са лигнитима, садржај влаге се снижава код мешавина са лигнитом KSL, односно повећава код мешавина са лигнитом KLB. Такође, са порастом концентрације SCG, уочава се даље повећање садржаја влаге за обе мешавине. Са порастом концентрације SCG у мешавини са лигнитом KSL, топлотна моћ се повећава, док је код мешавина са лигнитом KLB уочено смањење топлотне моћи са порастом концентрације SCG што Демирбас у оквиру својих истраживања повезује са порастом садржаја влаге [11] и садржаја лигнина у мешавинама [12]. Поред тога, Гупта и коаутори наводе претпоставку да на топлотну моћ мешавина утиче и садржај калцијума у SCG, снижавањем топлотне моћи мешавина услед потрошње енергије на разлагање карбоната [13], за шта су потребна даља истраживања.



Слика 5.2. Техничка анализа узорака лигнита и SCG

Осим потребе за разумевањем индивидуалних карактеристика SCG, потребно је анализирати и интеракцију између лигнита и SCG током процеса ко-сагоревања, с обзиром да резултати истраживања која су спровели Куан и коаутори показују да је могуће остварити и адитивно и синергетско деловање између компоненти мешавина за различите врсте биомасе [14]. Поред тога, Мун и коаутори наводе да карактеристике процеса зависе од концентрације биомасе у мешавинама са угљевима, што је посебно изражено код лигнита [15], где се очекује пораст реактивности са порастом концентрације биомасе, односно снижење емисије CO_2 према претпоставкама коју су дефинисали Варол и коаутори [16]**.** Добијени резултати показују да су потребна даља истраживања у циљу провере синергетског деловања реалним процесима пиролизе, с обзиром на уочено синергетско деловање које се јавља при малим брзинама загревања дефинисаним за спровођење TGA.

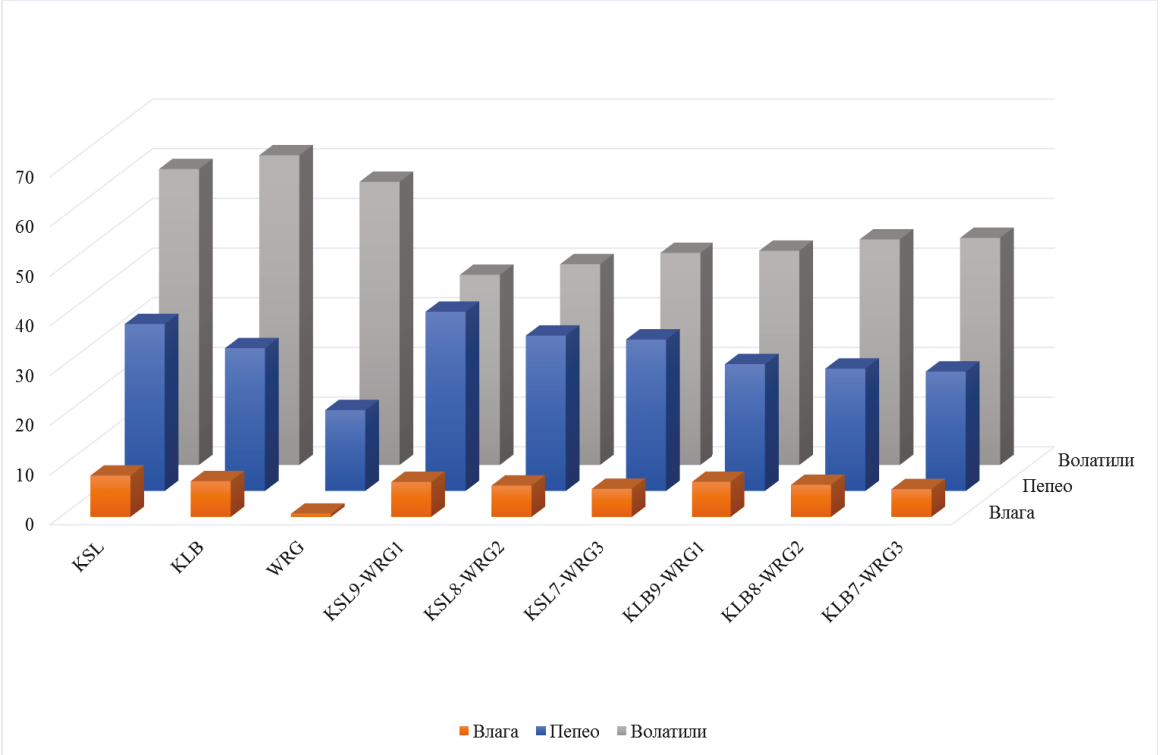
Табела 5.3. Резултати техничке анализе мешавина лигнита и WRG

	Узорак	KSL9-WRG1	KSL8-WRG2	KSL7-WRG3	KLB9-WRG1	KLB8-WRG2	KLB7-WRG3
Техничка анализа (%)	Влага, $(M_{od})^a$	7,04	6,31	5,65	7,06	6,45	5,58
	Волатили, $(VM)^a$	38,28	40,41	42,67	43,11	45,39	45,71
	Фиксни угљеник, $(FC)^a$	18,61	22,02	26,85	24,30	23,54	24,68
	Пепео, $(A)^a$	36,07	31,26	30,48	25,53	24,62	24,03
	FC/VM	0,486	0,545	0,629	0,564	0,519	0,540
Доња топлотна моћ (MJ/kg)	$H_d{}^b$	16,839	17,050	19,330	17,997	20,075	21,052

[a] аналитичка маса
[b] дефинисано на основу ISO 1928:2015 [7]

Поређењем резултата техничке анализе мешавина (Табела 5.3) са резултатима техничке анализе чистих узорака лигнита и отпада (Табела 5.1), као и графичког приказа на Слици 5.3, уочава се повећање вредности доње топлотне моћи код мешавине са обе врсте лигнита, односно смањење приноса волатила, садржаја пепела и влаге са одступањем у садржају пепела код узорка KSL9-WRG1, што одговара приближавању карактеристикама WRG. Доња топлотна моћ мешавина виша је од вредности топлотне моћи лигнита, што потиче од већег садржаја угљеника (C) и мањег садржаја влаге у WRG и анализираним мешавинама.

Укупан принос волатила мешавина за обе врсте лигнита је снижен у односу на принос волатила код чистих узорака лигнита и WRG, на рачун повећаног приноса чврстог остатка, што се може објаснити присуством секундарних реакција између волатила појединачних компоненти мешавина на високим температурама. Добијени резултати у складу су са резултатима сличних истраживања која су спровели Онаи и коаутори [17]. Такође, са порастом концентрације WRG (20 и 30 %) у мешавинама, уочава се даљи пораст приноса волатила и смањење садржаја пепела. Садржај волатила у мешавинама са лигнитом KLB је већи у односу на садржај волатила у мешавинама са лигнитом KSL, садржај влаге је приближно истих вредности, док је садржај пепела у мешавинама са лигнитом KLB нижи у односу на садржај пепела у мешавинама са лигнитом KSL. Добијени резултати показују да мешавине задржавају особине лигнита као доминантних компоненти у мешавинама.



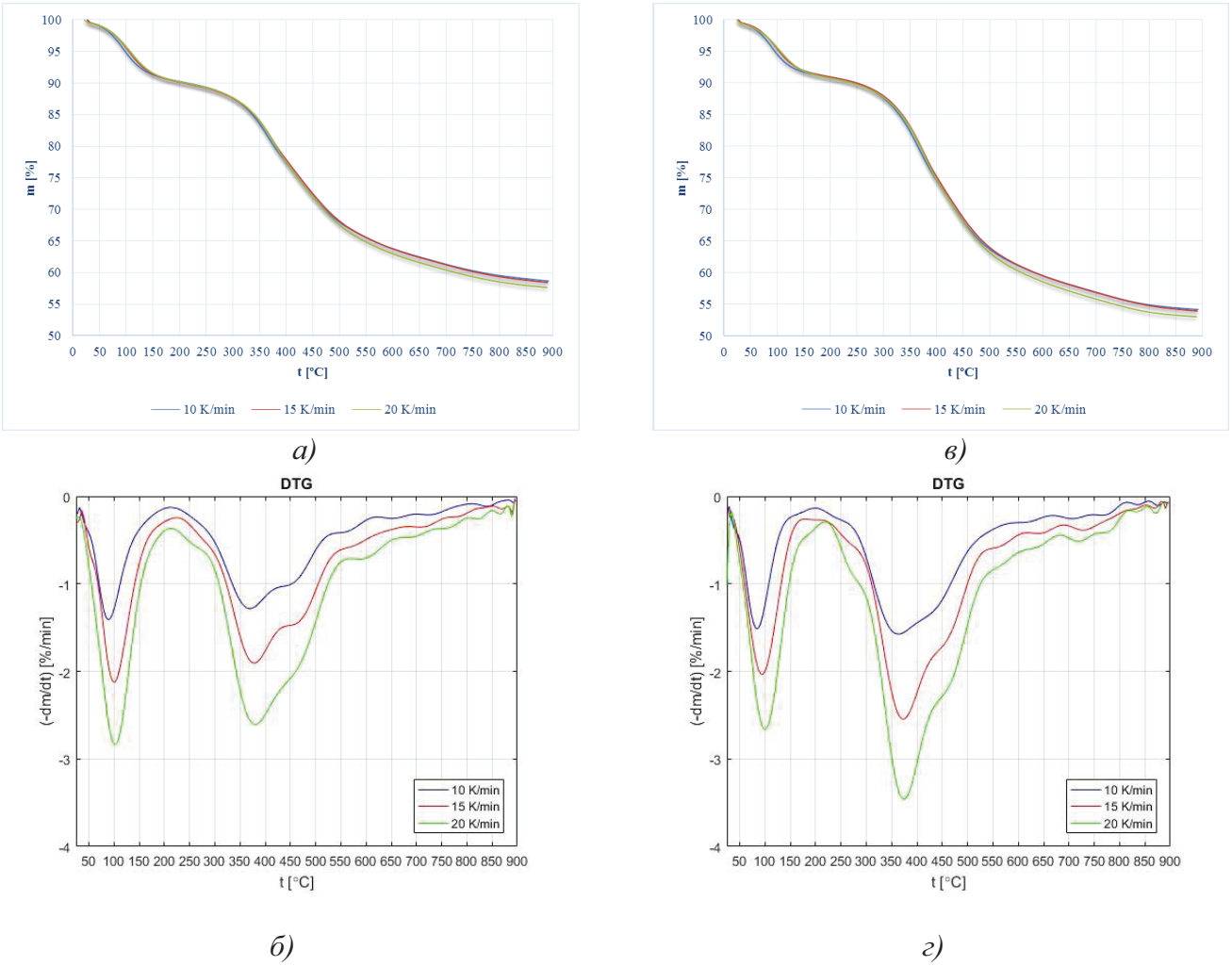
Слика 5.3. Техничка анализа узорака лигнита и WRG

5.2. Анализа параметара процеса пиролизе узорака KSL, KLB, SCG и WRG појединачно, и ко-пиролизе њихових мешавина применом лабораторијске инсталације – Термогравиметријски анализатор (TGA / DTG)

TGA и DTG анализа процеса пиролизе аналитичких узорака лигнита KSL и KLB, SCG, WRG, као и њихових мешавина у дефинисаним односима (Табела 4.1) спроведена је у циљу дефинисања утицаја врсте лигнита (KSL и KLB), врсте и концентрације намешане компоненте (SCG, WRG) на укупан принос волатила и карактеристичне температуре процеса пиролизе при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min) у инертној азотној атмосфери азота (висока чистоћа 99,995 % N_2), применом NETZSCH STA 449 Jupiter F5 уређаја за спровођење симултаних термичких анализа (метода и инсталација описане у Тачки 4.2.2).

5.2.1. TGA и DTG анализа појединачних узорака KSL, KLB, SCG и WRG

TGA и DTG анализа процеса пиролизе за аналитичке узорке лигнита KSL и KLB спроведена је у циљу дефинисања утицаја врсте лигнита на укупан принос волатила, као и карактеристичне температуре процеса за дефинисане брзине загревања (10, 15 и 20 K/min). TGA и DTG профили за лигните KSL и KLB приказани су на Слици 5.4 а) до г).

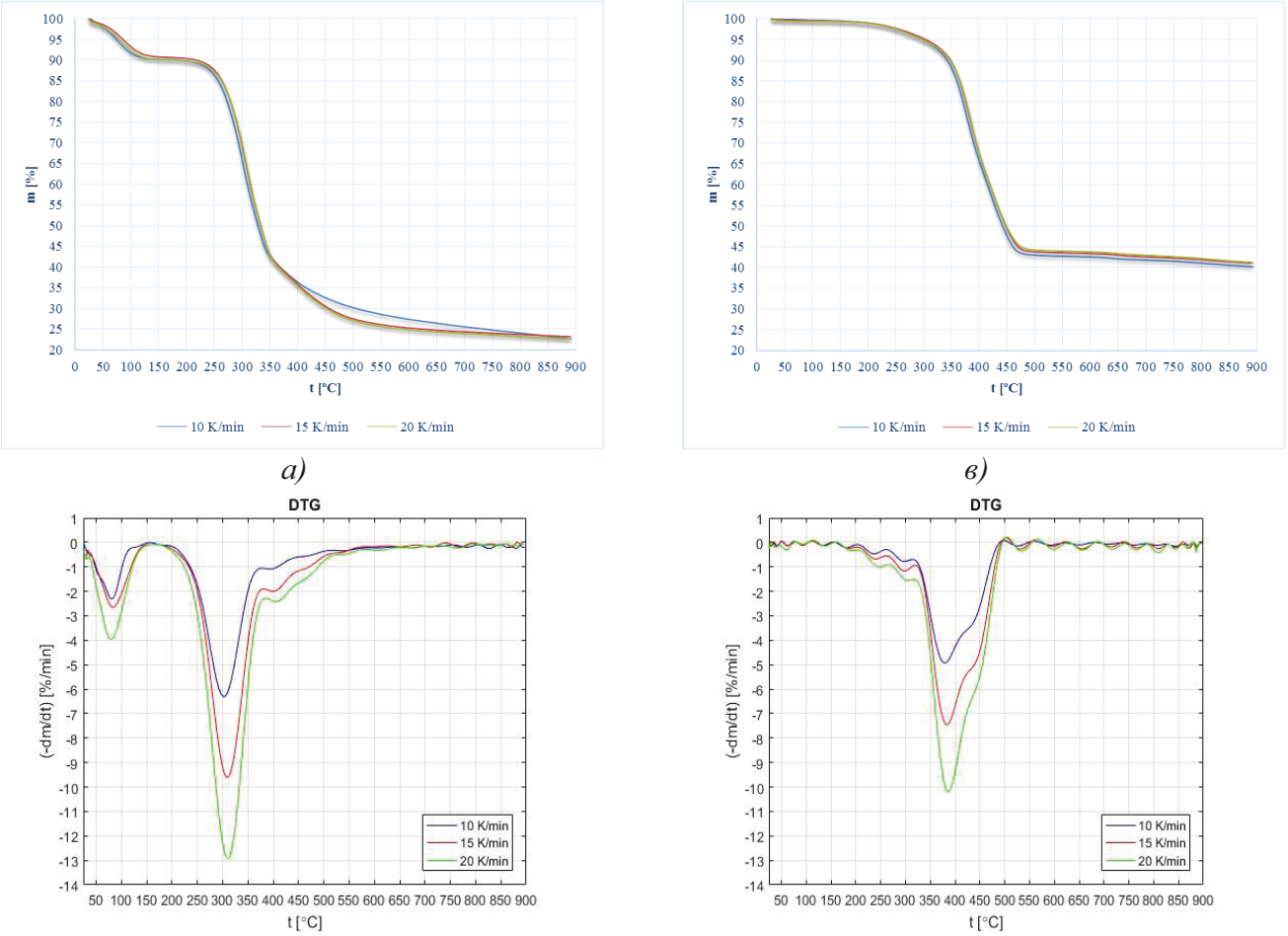


Слика 5.4. KSL – а) TG, б) DTG; KLB – в) TG, г) DTG

Превојне тачке на Слици 5.4 б) означавају границе издвајања влаге (грубе и хигроскопске) и г) зоне издвајања волатила. Са повећањем брзине загревања уочава се пораст приноса волатила код обе врсте лигнита, при чему је за исте услове принос волатила код лигнита KLB већи, док укупан принос волатила не показује значајну зависност од брзине загревања, али утиче на састав волатила и коксног остатка. DTG крива показује да се разлагање лигнита KLB одвија на вишим температурама у односу на лигнит KSL, посебно у зонама температура $T > 600$ ºC, где се то може повезати са већим садржајем фиксног угљеника (Табела 5.1). Анализом приказаних DTG кривих, узимајући у обзир да је висина пика директно пропорционална реактивности узорка, а да је температура пика обрнуто пропорционална реактивности, уочава се већа реактивност лигнита KLB у односу на лигнит KSL. Добијене DTG криве одговарају литературним изворима где се наводи да се при разлагању лигнита, након издвајања влаге коме одговара први пик на оба дијаграма (на температури ≈100 ºC, Слика 5.4 б) и г)) појављују два пика која одговарају испаравању лаких волатила у опсегу температура 250 до 500 ºC (већи пик), и издвајање тара и угљоводоника на температурама од 500 до 775 ºC (мањи пик). Ове промене повезане са разлагањем угљоводоника и ослобађањем секундарних гасова на температурама вишим од 640 ºC који потичу од кондензације тежих ароматичних једињења и такође воде формирању коксног остатка описали су Серио, Чеилан и коаутори у оквиру својих истраживања [18, 19].

Максималне температуре процеса пиролизе лигнита KSL нису значајно мање у односу исте темпратуре за лигнит KLB (Табела 5.4). Добијени резултати показују да се са порастом брзине загревања максималне температуре померају према вишим вредностима температура (363,5 ºC до 377,7 ºC код лигнита KSL, и 366,7 ºC до 378,7 ºC код лигнита KLB), чиме се одлаже реакција и продужава време трајања реакције код оба лигнита. Са повећањем брзине загревања, хемијске реакције процеса пиролизе одвијају се у краћем временском периоду, што за последицу има повећање температуре за одвијање процеса, тј. почетак реакције се одлаже и трајање процеса пиролизе продужава. Температуре почетка и завршетка деволатилизације показују да се процес деволатилизације лигнита KSL одвија у ширем опсегу температура у односу на лигнит KLB. Профили пиролизе и карактеристичне температуре DTG криве одговарају резултатима истраживања лигнита која су навели Хејдари и коаутори [20].

На Слици 5.5. а) до г) приказани су TG и DTG профили процеса пиролизе SCG и WRG при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min).



а) *в)*

б) *г)*

Слика 5.5. SCG – а) TG, б) DTG; WRG – в) TG, г) DTG

Истраживања која су спровели Јанг и коаутори су показала да се пиролиза целулозе одвија као ендотермна реакција, док се пиролиза хемицелулозе и лигнина одвија као егзотермна реакција на температурама нижим од 500 ºC [21]. Реакција пиролизе одвија се у опсезима температура карактеристичним за компоненте биомасе, односно 220 до 315 ºC за хемицелулозу, 315 до 400 ºC за целулозу и 160 до 900 ºC за лигнин (Слика 5.5 а) и б)). Такође, добијени резултати експерименталних испитивања који показују да се разлагање лигнина одвија у широком температурском опсегу што потиче од његове сложене хемијске структуре, у складу су са резултатима приказаним доступним литературним изворима.

Хемијски састав SCG варира од узорка до узорка, али су вредности углавном приближне. Податке техничке и елементарне анализе за различите узорке SCG приказали су Ли и коаутори у оквиру [22], док су његове основне компоненте и минераледефинисали Силва и коаутори у [23], односно масти, протеине, кафеин, итд. Гирото и коаутори у [24]. Такође, Јанг и коаутори наводе да се садржај хемицелулозе значајно разликује у различитим узорцима SCG [25]. На приказаном TG профилу, Слика 5.5 а), уочљиве су зоне издвајања влаге, хемицелулозе, целулозе и лигнина. Приказане зоне испаравања влаге и деволатилизације у температурском опсегу од 200 до 800 ºC одговарају резултатима техничке анализе приказаним у Табели 5.2. Такође, уочава се да брзина загревања нема значајног утицаја на укупан принос волатила на крају процеса пиролизе што одговара резултатима истраживања која су спровели Кан и коаутори [26], односно да брзина загревања више утиче на карактеристике волатила и насталог коксног остатка у сагласности са резултатима које наводе Ванг и коаутори [27].

Анализом DTG криве на Слици 5.5 б), уочава се да се са порастом брзине загревања процес помера према вредностима виших температура, при чему расте максимална температура процеса пиролизе (301,8 ºC до 309,3 ºC, Табела 5.4). Ову појаву Ванг и коаутори наводе као уобичајену код пиролизе биомасе код које мала топлотна проводљивост доводи до успоравања дифузије при већим брзинама загревања [27]. На карактеристичним кривама разлагање хемицелулозе је најизраженије, што према Неруефату и коауторима потиче од њене реактивности, односно разлике њене хемијске структуре у односу на целулозу и лигнин [28]. Најизраженији пик на температурама 300ºC до 310ºC представља преклапање пикова који одговарају главној фази разградње компоненти хемицелулозе (претпоставка глукоманана и галактоманана, што је у складу са резултатима које наводе Вернер и коаутори [29], а која је према Мусату и коауторима у укупној маси заступљена до 45 % [30]) и целулозе. Други пик на дијаграму представља преклапање појединачних пикова осталих једињења хемицелулозе и лигнина као основних компоненти биомасе. Ванг и коаутори наводе да већа реактивност хемицелулозе у односу на целулозу потиче од њене аморфне структуре и нижег степена полимеризације у односу на целулозу [31] шти чему се према Ради и коауторима разлагањем хемицелулозе и целулозе ослобађају се волатили, док се пиролизом лигнина формира чврсти остатак [32]. На основу приказаних DTG профила може се закључити да SCG показује већу термохемијску реактивност у односу на лигните, што је и очекивано с обзиром на познато понашање биомасе у сличним условима.

На TG и DTG профилу, Слика 5.5 в) и г), уочљива је једна главна зона разлагања компоненти WRG (NR, BR, SBR), док издвајање влаге због малог садржаја није посебно изражено (Табела 5.1). У зони температура 250 до 500 ºC уочљиво је нагло смањење масе узорка, при чему укупан принос волатила не показује значајну зависност од примењене брзине загревања и одговара подацима доступним у литератури.

Типичан састав различитих типова пнеуматика доступан је у литератури, при чему приказане разлике могу утицати на могућност примене отпадних пнеуматика услед различитог понашања материјала. Милотић наводи да понашање WRG зависи од хемијског састава, при чему је познато да постоје битне разлике у хемијском саставу различитих врста отпадних пнеуматика [33]. Резултати техничке анализе WRG наведени у Табели 5.1, одговарају резултатима Синга и коаутора за отпадне аутомобилске пнеуматике (MVT), где се наводе различити састави и понашање у процесу пиролизе отпадних пнеуматика за различите категорије возила (LVT – гуме за бицикле и мотоцикле чији су резултати углавном обухваћени истраживањима у доступној литератури; MVT – аутомобилске гуме; HVT – гуме за аутобусе и камионе), са израженим одступањем у садржају пепела (7,4 % код LVT, 15,32 % код MVT и 5,67% код HVT) [34], која потичу од удела различитих компоненти као што су адитиви који нису биоразградиви. Такође, уочава се да пораст брзине загревања не утиче значајно на принос волатила, али веома утиче на карактеристике коксног остатка што је у складу са резултатима које су приказали Јан и коаутори [35]. Према Лопезу, Куеку, Сингу и коауторима, процес пиролизе WRG одвија се у опсегу температура од приближно 250 ºC до 550 ºC, при чему се на температурама од 250 ºC до 380 ºC разлажу уља, пластификатори и адитиви, док се разлагање NR, SBR и BR одвија без или уз мале међусобне интеракције у складу [36, 37] у опсегу температура 380 ºC до 550 ºC [38]. Принос волатила износи око 55 %, што одговара резултатима истраживања која су спровели Јума и коаутори [39].

Анализом DTG криве на Слици 5.5 в), уочавају се три зоне разлагања, где се са порастом брзине загревања процес пиролизе помера према вредностима виших температура (максимална температура од 377,4 ºC до 385,7 ºC, Табела 5.5), при чему се снижава реактивност и продужава време трајања реакције, што је у складу са резултатима које наводи Чанг у [40], односно што према Хајдарију и коауторима зависи и од гранулације честица [41].

Реактивност WRG већа је од реактивности лигнита, али мања од реактивности SCG. Наиме, у температурском опсегу 350 – 485 ºC (Слика 5.5 г)), приказани пик одговара преклапању реакција разлагања компоненти WRG (NR, BR, SBR), при чему најизраженији пик (на темпретури ≈390 ºC) одговара разлагању природне гуме. Такође, уочава се да температуре приказаних пикова одговарају резултатима истраживања која су спровели Конеса и коаутори за максималне температуре разлагања NR, SBR и BR, и које зависе од њихових концентрација унутар WRG [42].

Додатно, поредећи DTG криве лигнита (Слика 5.4 б) и г)) и узорака SCG и WRG (Слика 5.5 б) и г)), може се закључити да брзина загревања утиче на њихов облик. Наиме, при малим брзинама загревања, узорци имају дуже време задржавања што омогућава пренос топлоте унутар честица. При већим брзинама загревања, време задржавања је кратко и не омогућава равномерно преношење топлоте унутар честица, што резултује повећаним температурама пикова и мање израженим пиковима на DTG дијаграму. Наведено може бити разлог ужег опсега температура при великим брзинама загревања, односно ширег опсега температура одвијања реакција при малим брзинама загревања.

❖ **Опште поређење резултата TGA и DTG за појединачне компоненте мешавина:**

Анализом кривих TG и DTG приказаних на Сликама 5.4 и 5.5, може се закључити следеће:

- Иницијална промена масе на температури око 100 ºC одговара дехидрацији узорака. Пикови који одговарају испаравању влаге израженији су за узорке лигнита KSL и KLB (Слика 5.4 б) и г) у односу на узорке SCG (Слика 5.5 б)), док се код WRG такав пик не уочава због малог садржаја влаге;

- Процес пиролизе SCG (Слика 5.5 б)) разликује се у односу на лигните KSL и KLB (Слика 5.4 б) и г)) са два карактеристична пика. Први пик код разлагања SCG који одговара температури од приближно 310 ºC приписује се разлагању целулозе и хемицелулозе, док други пик на температури приближно 425 ºC одговара разлагању лигнина. Како целулозу граде линеарни ланци полимера са јаким везама, хемицелулоза је аморфне структуре са слабим молекуларних везама и њено разлагање почиње на нижим температурама (у опсегу 200 – 275 ºC). Добијени резултати су у складу са резултатима истраживања која су спровели Накви, Куреши и коаутори [43, 44]. Насупрот томе, код лигнита је уочљив један велики пик у опсегу температура 250 ºC и 600 ºC. Последња фаза одговара карбонизацији лигнита и отпада у инертној атмосфери.

- С обзиром да су за истраживање коришћене честице величина < 250 μm, могу се користити резултати истраживања која су спровели Милер и Белан [45] и који показују да се код честица величине 100 – 1000 μm могу занемарити дифузиони ефекти током процеса пиролизе, тако да је процес кинетички контролисан. Критична величина честица се смањује са порастом температуре пиролизе при одржавању режима са малим отпором преносу топлоте. У општем случају, тела са малим отпорима имају Биотов број (Bi) много мањи од 1 (< 0,10), док тела са великим отпорима имају Bi већи од 1. Посматрајући режиме код честица са малим отпорима преносу топлоте, појава и ограничење преноса топлоте у самој честици биомасе могу се сматрати занемарљивим. При великим брзинама загревања, Мани и коаутори износе да наведено не мора да важи [46]. Наиме, при великим брзинама загревања повећава се производња коксног остатка, што се може применити на пиролизу SCG, а посматрајући завршне температуре процеса пиролизе – Слика 5.5. а) и в) посебно је изражено у случају разлагања WRG. Наведено је потврђено сличним истраживањима која су спровели Идрис, Скодрас и коаутори [47, 48]. При малим брзинама загревања, разлагање чврстих честица горива јавља се постепено и ефикасније него у случају великих брзина загревања, што води већој промени масе у виду деволатилизације. Такође, Идрис и коаутори наводе да се при великим брзинама загревања, разлагање чврстих честица горива у продукте јавља на вишим температурама

због мањег преноса топлоте услед раста температурског градијента у оквиру саме честице [47]. У складу са резултатима које наводе Шен и коаутори [49], ограничења у преносу топлоте могу се минимизирати при већим брзинама загревања, узрокујући повећање реактивности, што је образложено у оквиру овог истраживања (максималне брзине деволатилизације повећавају се са повећањем брзине загревања). Хајкири-Ачма и коаутори [50] наводе да се овај тренд може приписати отпорности на пренос масе или топлоте унутар честице биомасе што се може избећи при великим брзинама загревања, а што је супротно доступним резултатима истраживања Идриса и коаутора која сугеришу да се већи температурски градијенти добијају при већим брзинама загревања што доводи до веће отпорности на пренос топлоте [47]. Такође је важно нагласити да су максималне брзине процеса пиролизе приказане на Сликама 5.5. б) и г) много веће при брзини загревања 20 K/min у поређењу са брзинама реакције оствареним при брзини загревања 10 K/min. Из наведеног разлога, а на основу резултата приказаних на Слици 5.5 и у Табелама 5.4. и 5.5, може се потврдити да веће брзине процеса пиролизе омогућавају брже одвијање конверзије, али при високим температурама и брзини загревања 20 K/min у поређењу са брзином загревања 10 K/min с обзиром да је пренос топлоте мање ефикасан и да се разлагање чврстих честица јавља на вишим температурама.

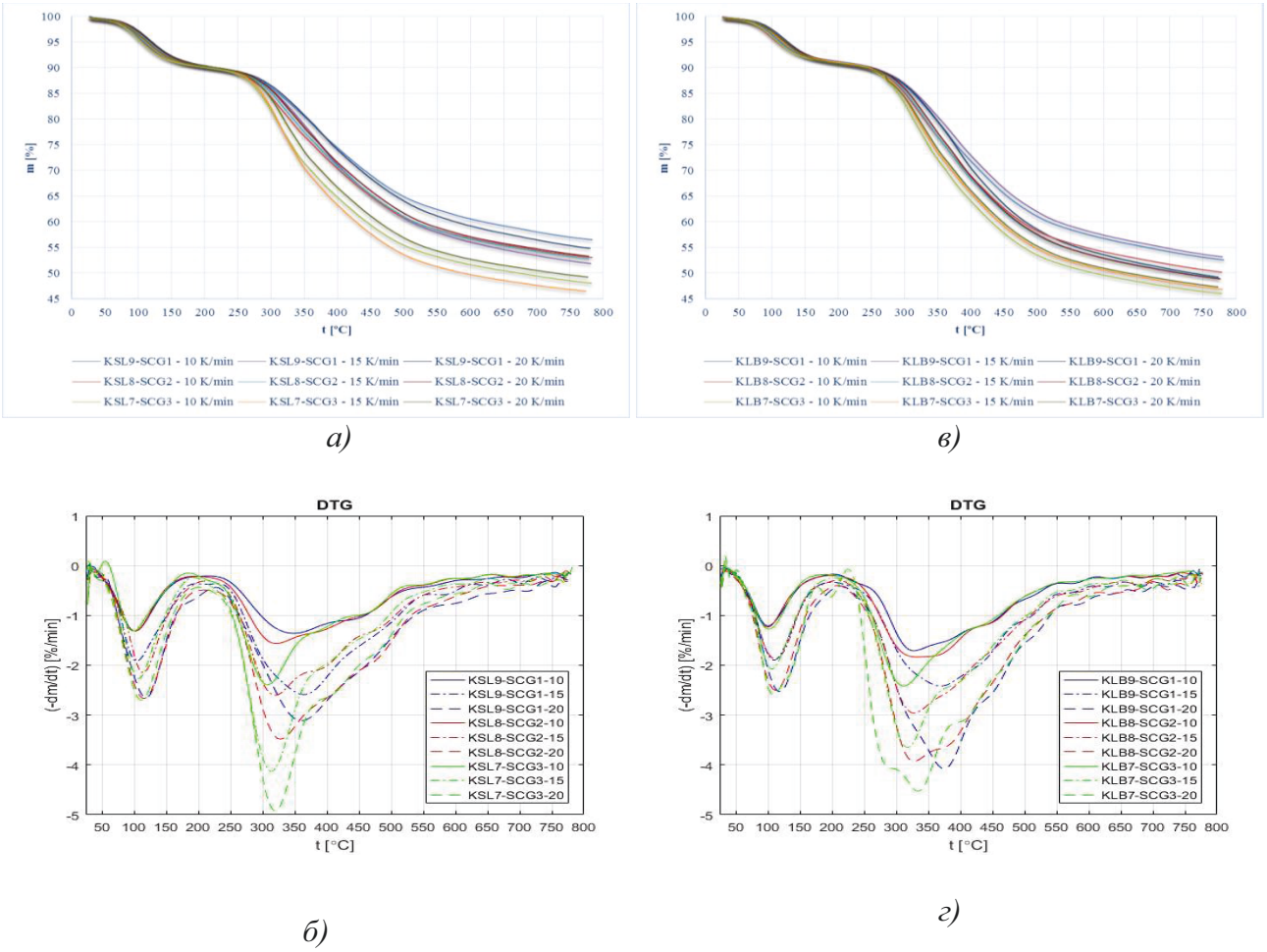
- Додатно, ограничења у преносу масе такође постају значајна са порастом брзине загревања и величине узорака. Мани и коаутори [46] наводе да разлагање узорака пшеничне сламе масе 5, 15, и 20 mg величине честица 325 μm, при различитим брзинама загревања 5, 10, 15 и 20 K/min, са повећањем масе узорака и брзине загревања, резултује порастом приноса коксног остатка. Са повећањем масе и величине узорка, процес деволатилизације постаје сложенији, уз ограничено одвијање процеса дифузије. Наведено доводи до успоравања процеса деволатилизације. Термичко разлагање је у том случају ограничено преносом масе, уместо кинетички контролисаног процеса. У оквиру истраживања у овој дисертацији, маса узорака је одржавана на вредности око 20 mg (коришћена је већа маса узорка), али су коришћене честице мање величине у односу на претходно наведене случајеве из доступних истраживања. На основу резултата која је дао Бесинг у оквиру свог истраживања [51] може се очекивати да ће мања величина честица резултовати разликом у ефективној енергији активације ΔE_a < 15 kJ/mol, нарочито у случају примене метода кинетичке анализе без модела. Додатно, већа маса узорка може имати велики утицај на процес пиролизе, при чему се пик који одговара промени масе помера према вредностима виших температура за веће масе узорака. Стога маса узорка има велики утицај на процес пиролизе при високим температурама реакције и у складу је са овим резултатима где је показано да се пик процеса пиролизе помера према вишим вредностима температура за веће масе узорка. Ова чињеница се огледа у већим разликама у ефективним енергијама активације добијеним применом метода без модела за анализу чистих узорака лигнита, биомасе и отпада, у поређењу са истим резултатима добијеним за узорке њихових мешавина.
- Анализирајући процес пиролизе лигнита KSL и KLB, њихова структура је измењена и новоформиране хемијске везе формирају тар, коксни остатак и некондезујуће волатиле. Аренилас и коаутори су показали да хетерогени састав лигнита изазива појаву различитих фаза разлагања у температурским опсезима који се међусобно преклапају [52]. У примарној фази пиролизе, од 250 °C до појаве превоја на приближно 475 °C (Слика 5.4 б) и д)), настају тар, алифатни гасови и алифатни водоник. У другој фази процеса пиролизе, у температурском опсегу 475 – 575 °C (Слика 5.4. б) и д)), настају тар, примарни гасови и метапласт форма лигнита, док се метан (CH_4) ослобађа на температури око 550 °C услед концентрисаних метил група у коксном остатку формираном током примарне фазе пиролизе. У оквиру друге фазе пиролизе лигнита, угљоводоници се ослобађају у температурском опсегу 500 °C до 700 °C. Угљен моноксид (CO) ослобађа се током раскидања или стварања нових веза, на температурама изнад

500 ºC. Ослобађање водоника (H_2) може се јавити на температурама изнад 700 ºC током издвајања водоника из ароматских једињења. Чен и коаутори наводе да пиролизом угљева ниског ранга настају веће количине гасне фазе, нарочито CO и CO_2 у односу на суб-битуминозне угљеве, док истовремено долази до повећања приноса гасне фазе са порастом температуре [53]. Ослобађање секундарних гасова на температурама $T > 575$ºC, потиче од примарних гасова насталих разлагањем тара у претходној фази. Такође, према резултатима које су представили Де ла Пуенте и коаутори, формирање секундарних гасова на повишеним температурама може да потиче из реакција метапласта (при чему настаје више гасова, углавном CO и H_2), што резултује завршетком фазе настанка кокса (кондензацијом тежих ароматичних једињења) [54], на крају последње, треће фазе процеса.

- Поређењем TG и DTG кривих процеса пиролизе SCG и WRG, може се закључити да се пиролитичко понашање узорка WRG знатно разликује у односу на понашање SCG. Разматрајући узорак WRG, може се уочити да је спорији процес пиролизе (мање брзине загревања) у вези са већом променом масе (Слика 5.5. в)). Наведено потиче од нижих температура које омогућавају потпуније разлагање полимера. Такође, може се уочити и да највеће брзине загревања омогућавају брже и равномерније одвијање процеса пиролизе (Слика 5.5 г)). У општем случају, тренд промене масе у току процеса пиролизе WRG зависи од састава узорка. Осим тога, брзина загревања утиче на процес пиролизе тако што са растом брзине загревања расте и температура разлагања (Табела 5.5, колона WRG). Поред тога, може се закључити да се процес пиролизе WRG одвија у два реакциона ступња описана са два пика на DTG кривој разлагања WRG (Слика 5.5 г)). Два мала пика и један велики пик при различитим брзинама загревања (Слика 5.5 г)) зависе од састава компоненти WRG – NR, BR, SBR, као и уља, чађи и осталих адитива као што су пластификатори. Ова једињења имају различите температуре разлагања, и представљају последњу фазу разлагања на DTG кривој. Два мала пика на WRG – DTG кривој у температурском опсегу 225 – 325 ºC се могу приписати испаравању пластификатора и лаких гасних фракција (лаки угљоводоници) који имају ниже тачке кључања. Према резултатима Саједа и коаутора, друга фаза може се повезати са ослобађањем преосталих угљоводоника са вишим температурама кључања [55]. У оквиру фазе у којој настаје највећи пик, на температури око 400 ºC, може се јавити разлагање уља. Ова информација може бити корисна када се намерава поновна употреба пиролитичког уља и његова трансформација у гас. Са друге стране, маса коксног остатка се смањује за око 40 % на температурама вишим од 800 ºC, али при најнижим брзинама загревања. Истраживања Гонзалеса, Олазара и коаутора [56, 57], потврђују присуство угљоводоника типа алкана. FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy* - Фуријеова трансформисана инфрацрвена спектроскопија) и хроматографска анализа показале су присуство угљоводоника као што су метан, етан и бутан. Ислам и коаутори наводе да резултати FTIR анализе потврђују механизам реакције процеса пиролизе при ком повећање температуре поспешује разлагање полимера и доводи до формирања једноставних једињења типа алкана [58]. Базирајући се на овим резултатима, различити типови материјала као што су SCG и WRG ослобађају различите продукте пиролизе (нпр. разлагањем WRG настају веће количине различитих угљоводоничних једињења, што није толико изражено у случају пиролизе SCG), што примарно потиче од разлика у саставу полимера (састав сваког узорка је променљив). Посматране разлике у приносу продуката пиролизе SCG и WRG и начину разлагања могу се приказати кроз анализу синергетског дејства током процеса ко-пиролизе спроведеног применом TGA-DTG техника.

5.2.2. TGA и DTG анализа мешавина KSL, KLB, SCG и WRG

Осим за чисте узорке KSL и KLB, SCG и WRG, симулација процеса пиролизе лигнита спроведена је и за узорке њихових мешавина (Табела 4.1) за три различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min). TG и DTG криве симулираних процеса пиролизе мешавина лигнита и SCG приказане су на Сликама 5.6. а) до г), док је приказ TG и DTG кривих процеса пиролизе мешавиа лигнита и WRG дат на сликама 5.7. а) до г). Карактеристичне температуре процеса пиролизе дате су у Табелама 5.5 и 5.6.



а) *в)*

б) *г)*

Слика 5.6. KSL – SCG: а) TG, б) DTG; KLB – SCG: в) TG, г) DTG

Табела 5.4. Карактеристичне температуре процеса ко-пиролизе лигнита и SCG

Брзина загревања	Узорак	KSL	KLB	SCG	KSL9-SCG1	KSL8-SCG2	KSL7-SCG3	KLB9-SCG1	KLB8-SCG2	KLB7-SCG3
10 K/min	*Onset* [ºC]	310,1	306,2	262,2	283,9	267,8	266,6	286	271,3	267,0
	Endset [ºC]	516,1	501,1	357,7	499,5	465,4	424,4	481,3	469,8	441,3
	Peak [ºC]	363,5	366,7	301,8	368,7	309,2	306,7	366,3	332,8	307,5
15 K/min	*Onset* [ºC]	316,5	312,9	268,0	288	273,1	273,4	292,4	276,9	271,4
	Endset [ºC]	520,7	501,3	369,0	485,1	469,2	420,1	488,2	471,0	443,3
	Peak [ºC]	373,5	373,5	308,0	375,3	313,3	311,4	379	339,2	312,7
20 K/min	*Onset* [ºC]	318,5	316,3	268,6	291,5	278,4	275,9	299,1	281,5	270,9
	Endset [ºC]	515,8	502,9	369,4	498	475,9	436,2	479,7	475,2	463,9
	Peak [ºC]	377,7	378,7	309,3	376,3	320,2	316,9	379,5	343,8	317,4

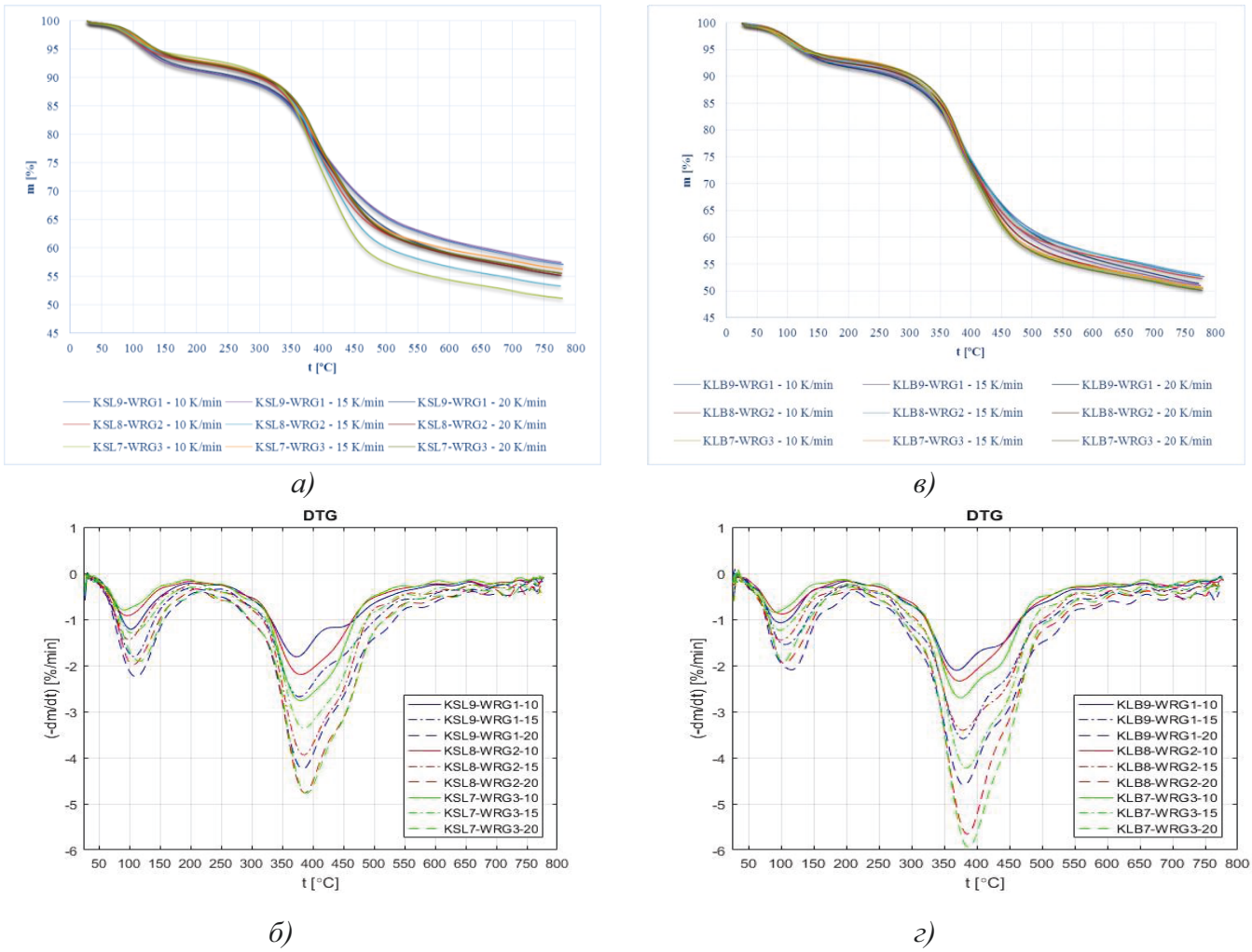
На основу TGA/DTG профила приказаних на Сликама 5.6. а) до г), може се закључити да се са порастом брзине загревања повећава принос волатила. Иста зависност показана је и за пораст концентрације SCG и повећање приноса волатила. Укупан принос волатила у складу је са резултатима спроведене техничке анализе, и већи је за мешавине са лигнитом KLB.

На основу приказа на TGA/DTG кривама и резултата наведених у Табели 5.4, може се закључити да приказане криве представљају преклапања појединачних TGA и DTG профила лигнита и SCG, па су уочљиве зоне деволатилизације лигнита, хемицелулозе, целулозе и лигнина.

Са порастом брзине загревања, реактивности мешавина са 10 % SCG се не мењају значајно (максималне температуре померају се према благо повишеним вредностима код лигнита KSL, односно остају непромењене код лигнита KLB), док даљи пораст концентрације SCG (20 и 30 %) води повећању реактивности мешавина у поређењу са реактивностима анализираних лигнита. Као последица тога, разлагање SCG је доминантније у другој фази процеса ко-пиролизе у односу на разлагање лигнита KSL и KLB, док трећа фаза представља разлагање лигнита са преосталим SCG. Карактеристичне температуре процеса ко-пиролизе са увођењем и повећањем концентрације SCG померају се према нижим вредностима температура у односу на карактеристичне темпратуре пиролизе анализираних лигнита. Понашање мешавина условљено је и међусобним разликама лигнита, при чему мешавине са лигнитом KLB показују мању осетљивост приноса волатила на пораст брзине загревања и реактивност у односу на мешавине са лигнитом KSL, што одговара понашању чистих узорака лигнита. Вредности карактеристичних температура и реактивности су приближне за обе врсте лигнита. Додатно, у свим анализираним случајевима (Слика 5.6. а) и в)), повећање концентрације SCG у мешавинама и повећање брзине загревања доводе до смањења приноса коксног остатка, у поређењу са појединачним лигнитима KSL и KLB (Слика 5.4. а) и в)). Према наводима Тчапде и коаутора, смањење приноса коксног остатка може бити један од индикатора синергетског деловања лигнита и биомасе [59].

Базирајући се на резултатима техничке анализе и TGA анализе лигнита, SCG и њихових мешавина, може се закључити да формиране мешавине показују лошије особине у поређењу са лигнитима. Предност мешавина лигнита и SCG огледа се само у повећању реактивности и скраћењу времена трајања реакција разлагања. Негативни аспекти у погледу ниже вредности доње топлотне моћи, нижег садржаја волатила, снижене температуре топљења пепела, променљивог састава и карактеристика продуката пиролизе, расположивости, додатних захтева за транспорт и складиштење, потребом за увођењем измена у постојећим технологијама увођења горива у ложишта узрокована већом реактивности биомасе, захтевају

додатна истраживања утицаја синергетског деловања између компоненти мешавина у процесу ко-пиролизе (примена широког и различитог спектра експерименталних метода).



Слика 5.7. KSL – WRG – а) TG, б) DTG; KLB – WRG – в) TG, г) DTG

Табела 5.5. Карактеристичне температуре процеса ко-пиролизе лигнита и WRG

Брзина загревања	Узорак	KSL	KLB	WRG	KSL9-WRG1	KSL8-WRG2	KSL7-WRG3	KLB9-WRG1	KLB8-WRG2	KLB7-WRG3
10 K/min	*Onset* [ºC]	310,1	306,2	339,4	321,3	328,3	331,7	317,6	323,2	327,0
	Endset [ºC]	516,1	501,1	446,5	478,2	467,3	463,5	469,7	464,9	459,9
	Peak [ºC]	363,5	366,7	377,4	368,9	374	373,8	370,3	372,5	373,7
15 K/min	*Onset* [ºC]	316,5	312,9	345,0	326,2	336,5	336,2	325,1	328,8	332,5
	Endset [ºC]	520,7	501,3	448,6	480,8	466,7	469,9	471,0	469,1	464,0
	Peak [ºC]	373,5	373,5	383,1	375,9	380,1	381,1	378,1	378,1	377,9
20 K/min	*Onset [ºC]*	318,5	316,3	347,4	333,2	337,6	339,8	327,5	334,3	337,4
	Endset [ºC]	515,8	502,9	446,3	477,1	472,2	473,8	475,6	465,1	464,3
	Peak [ºC]	377,7	378,7	385,7	383,3	383,4	386,4	381,4	382,6	383,2

TGA и DTG профили ко-пиролизе мешавина KSL – WRG и KLB – WRG приказани су на Сликама 5.7. а) до г), за различите брзине загревања. На основу приказаних профила, може се закључити да повећање концентрације WRG паралелно са повећањем брзине загревања доводи до повећања приноса волатила.

TGA и DTG профили приказани на Сликама 5.7 а) до г) показују преклапање кривих и реактивности појединачних компоненти мешавина лигнита и WRG, при чему принос волатила одговара резултатима спроведене техничке анализе и виши је за мешавине са лигнитом KLB. Базирајући се на приказаним кривама и резултатима наведеним у Табели 5.5, може се закључити да се са порастом брзине загревања и концентрације WRG, реактивност мешавина повећава у односу на реактивност лигнита. Веи и коаутори [63] препоручују ограничавање количине WRG на 20% у мешавинама, како би се осигурала поузданост процеса пиролизе услед повећане реактивности мешавине коју су анализирали Страка и коаутори у оквиру свог истраживања [60].

Карактеристичне температуре анализираног процеса пиролизе увођењем WRG померају се према вредностима виших температура у односу на карактеристичне темпратуре пиролизе чистог лигнита, док се даљим повећањем концентрације WRG (20 и 30%), карактеристичне температуре додатно померају према вишим вредностима температура (368,9 ºC до 386,4 ºC за мешавине са лигнитом KSL и 370,3 ºC до 383,2 ºC за мешавине са лигнитом KLB, Табела 5.5).

Понашање мешавина условљено је и међусобним структурним разликама лигнита, при чему мешавине са лигнитом KLB показују мању осетљивост приноса волатила на пораст брзине загревања односу на мешавине са лигнитом KSL, што одговара понашању чистих узорака лигнита. Са друге стране, уочљиво је да са порастом концентрације WRG у мешавинама, лигнит KLB показује већу реактивност у односу на мешавине са лигнитом KSL. У разметраним случајевима, концентрација WRG у мешавинама и повећање брзине загревања такође утичу и на смањење приноса коксног остатка (Слика 5.7. а) и в)), у поређењу са појединачним узорцима лигнита KSL и KLB (Слика 5.4. а) и в)). У резултатима истраживања показано је да се порозни коксни остатак из WRG формира на температури од око 425 ºC, при чему разлагање лигнита тек почиње. Овако порозан коксни остатак у оквиру система адсорбује пластификаторе из процеса разлагања лигнита, при чему Фернандез и коаутори наводе да то као резултат може имати штетан утицај на особине лигнита [61]. Стога, на температурама око 400 ºC, где се могу очекивати највеће интеракције, и са даљим повећањем температуре, могу се јавити секундарне реакције које доводе до ограничене продукције коксног остатка из различитих мешавина лигнита и отпада.

Важна разлика у темпратурама реакције између дефинисаних мешавина и лигнита, као и присутно смањење температуре завршетка реакције, поред других показаних предности, чини WRG потенцијално погодним за процесе ко-сагоревања са лигнитима. У циљу испуњења законских обавеза у погледу ограничења емисија и заштите животне средине, потребна је оптимизација масеног удела WRG у мешавинама.

5.2.3. Анализа реактивности и синергетског деловања компоненти мешавина лигнита, SCG и WRG током процеса ко-пиролизе

У циљу анализе присуства синергетског деловања реактаната током процеса ко-пиролизе, дефинисане су серије теоријских TGA кривих за претходно дефинисане мешавине (Табела 4.1), базиране на експерименталних резултатима за појединачне узорке лигнита, SCG и WRG. Прорачун TGA кривих за изабране температуре извршен је према обрасцу:

$$TG_{\text{прор.}} = \ TG_{\text{мешавина}} = xTG_{\text{отпада}} + (1-x)TG_{\text{лигнита}} \tag{5.1}$$

где су x и (1 - x) масени удели отпадних материјала и лигнита у мешавинама. $TG_{мешавина}$, $TG_{отпада}$ и $TG_{лигнита}$ су промене масе мешавина, SCG, WRG и лигнита (KSL, KLB).

Разлика између теоријске и експерименталне TGA криве дефинисана је обрасцем:

$$\Delta TG = TG_{\text{експ.}} - TG_{\text{прор.}} \tag{5.2}$$

где је ΔTG разлика између прорачунских и експерименталних вредности, и може се посматрати као индикатор интеракције. $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ представљају експерименталне и прорачунате промене масе. Хан и коаутори наводе да у општем случају, синергетски ефекат представља проценат повећања или смањења експерименталних вредности у односу на теоријске вредности [62]. У том смислу, ΔTG представља „обим“ синергетског деловања током процеса ко-пиролизе између компоненти дефинисаних мешавина.

У циљу оцене пиролитичких/ко-пиролитичких карактеристика KSL, KLB, SCG, WRG и њихових мешавина, Веи и коаутори дефинисали су специфични фактор пиролизе (PF) одређен на следећи начин [63]:

$$PF = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}(\frac{dm}{dt})_{\text{средње}} M_{\infty}}{T_i T_{max} \Delta T_{1/2}} \tag{5.3}$$

где су: $(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{max}$ - највећа брзина промене масе, $(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{средње}$ - средња вредност брзине промене масе; M_∞ - промена масе током процеса пиролизе/ко-пиролизе (M_∞ = 1 - M_f), T_i - инцијална (*onset*) температура, T_{max} - максимална температура (пик) која одговара брзини $(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{max}$, $\Delta T_{1/2}$ - опсег температура који одговара $(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)/(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{max}$ = 0,50 (ширина половине пика).

Што је већа вредност фактора PF, већи је обим разлагања узорака. Стога, користећи вредност PF одређене једначином (5.3), може бити оцењена и анализирана реактивност полазних материјала и њихових мешавина током процеса пиролизе/ко-пиролизе. У том смислу, ΔTG (оцена синергетског деловања) коришћена је за дефинисање степена до ког експерименталне вредности одређених фактора током процеса пиролизе/ко-пиролизе одступају од теоријских вредности.

5.2.3.1. Анализа реактивности

Реактивности анализираних материјала KSL и KLB, SCG, WRG и њихових мешавина, током процеса разлагања могу се анализирати применом оцене односа FC/VM (Табеле 5.1, 5.2 и 5.3), при чему се уочава следећи тренд реактивности:

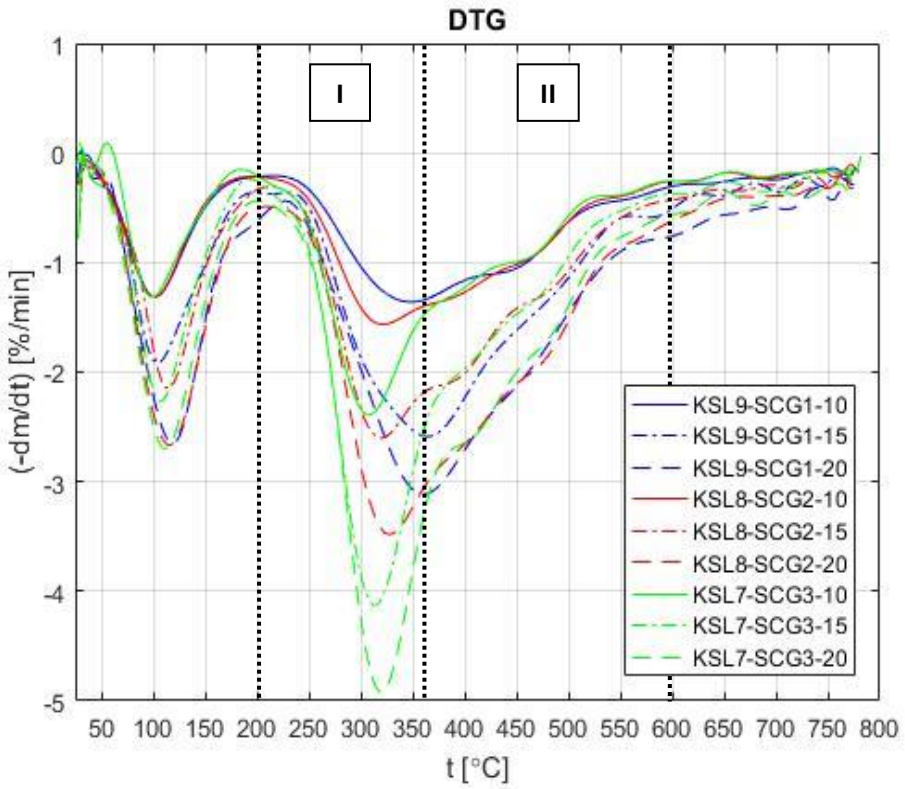
KSL7-WRG3 > KSL9-SCG1 > KLB9-WRG1 > KSL8-WRG2 > KLB7-WRG3 > KLB8-WRG2 > KSL8-SCG2 > KLB8-SCG2 > KLB9-SCG1 > WRG > KSL9-WRG1 > KLB7-SCG3 > KSL7-SCG3 > SCG > KLB > KSL.

Из резултата ове анализе може се видети да одржавање највише концентрације WRG у KSL-WRG мешавинама може побољшати перформансе процеса ко-пиролизе, док у случају KSL-SCG мешавина, бољу опцију представља нижа концентрација биомасе (SCG). Слично се уочава и за мешавине са KLB. Наведени резултати могу бити прелиминарна индикација реактивности коксног остатка добијеног у процесу ко-пиролизе. Наиме, Ли и коаутори наводе да, с обзиром да коксни остатак добијен из WRG на високим температурама (~550 ^{o}C) карактерише повећање пречника пора (добро развијени мезопорни угљенични материјал) [64], при чему се његовим мешањем са лигнитима може допринети повећању површине контакта, а према тврдњи Виас и коаутора нарочито на високим температурама према тврдњи [65], додатно повећање површине такође може довести до веће расположивости реактивних центара повећавајући реактивност једног од продуката ко-пиролизе (нпр. коксног остатка). У сваком случају, овај феномен је много мање изражен код мешавина лигнита и SCG. Овај резултат може бити важан, јер показује значајне разлике у реактивности добијеног чврстог угљеничног остатка у процесима ко-пиролизе различитих мешавина лигнита. Из наведеног разлога, могуће разлике у особинама коксног остатка (као што су различите порозности и степен неуређености структура) настале током процеса ко-пиролизе различитих мешавина лигнита, SCG и WRG могу утицати на евентуално синергетско деловање између лигнита и наведених материјала. Са друге стране, Бозкурт и коаутори показали су да повећање садржаја гуме у мешавинама доводи до повећања у приносу тара на темпратурама 400 ^{o}C и 450 ^{o}C [66]. Резултати наведени у [66] показују да температура од 500 ^{o}C може бити кориснија од нижих температура, наводећи да више температуре резултују већи обим крековања са релативно малим радикалима који се стабилизују унутар течних једињења. Гирај и Сонмез су показали да повећање концентрације WRG у мешавинама доводи до стабилизације слободних радикала. Значајан пораст у приносу тара уочен је на температури од 500 ^{o}C и 50 %m/m WRG. Разлог за повећање приноса тара додавањем WRG у мешавине са лигнитом може бити прелаз водоника на лигнит као резултат стабилизације радикала. Засновано на овим претпоставкама, пожељно је остварити високе температуре, јер се на нижим температурама процеса, развијени гасови могу кондензовати, формирати тар и остати заробљени унутар коксног остатка. Више температуре омогућавају ослобађање гасова из чврстих матрица. Док је степен кондензације у тар поприлично променљив, зависан од перформанси процеса, времена задржавања, и до одређеног обима од концентрације намешаних материјала, генерално, постоји равнотежа између растуће температуре процеса ко-пиролизе у циљу спречавања ре-кондензације тара, и уклањања већине испарљивих једињења која доприносе повећању површине контакта. Сви наведени фактори имају показано различит утицај на процес ко-пиролизе лигнита за различите концентрације намешаних материјала. Такође, мора се узети у обзир да полимерни материјали могу створити реактивне нуспроизводе током процеса и да могу реаговати са продуктима који се састоје од структура лигнита на температурама процеса. Наведено може утицати на дистрибуцију продуката, и на тај начин на јачање или слабљење веза лигнита и полимерних материјала. Промене у приносу чврстих, течних и гасовитих продуката дефинисане су као синергетски ефекат.

Базирајући се на вредностима PF израчунатим на основу (5.3) за две области:

- I – прва област: температуре од фазе уклањања влаге до половине главног DTG пика (максималне вредности температуре),
- II – друга област: температуре од пика DTG криве (друга половина одговарајуће DTG криве) до почетка формирања коксног остатка (500-525 ºC, Слика 5.8, Табела 5.6),

могу се оценити реактивности свих анализираних узорака (чистих узорака и формираних мешавина).



Слика 5.8 Дефинисање области процеса ко-пиролизе

Табела 5.6. Фактор пиролизе (PF) дефинисан за посматране температурске области I и II, при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min)

Узорак	Процесна област					
	I			II		
	β(10 K/min)	β(15 K/min)	β(20 K/min)	β(10 K/min)	β(15 K/min)	β(20 K/min)
SCG	0,013014254	0,027771665	0,052648648	0,011018474	0,023295636	0,044135477
WRG	0,003615881	0,008662769	0,016132521	0,003951310	0,009023865	0,016193469
KLB	0,000466316	0,001096006	0,002061718	0,000512611	0,001167051	0,002101866
KSL	0,000303035	0,000601742	0,00114574	0,000296564	0,000557065	0,001110703
KSL9-SCG1	0,000521122	0,001673277	0,002356574	0,000426422	0,001260974	0,002251976
KSL8-SCG2	0,000577639	0,001957631	0,00268669	0,000841627	0,001812974	0,002583551
KSL7-SCG3	0,001742470	0,004329053	0,006060484	0,001320687	0,003822467	0,00504762
KSL9-WRG1	0,000547968	0,001108160	0,002759762	0,000551801	0,001125319	0,002644658
KSL8-WRG2	0,000741312	0,002282750	0,003254561	0,000810773	0,002451934	0,003450271
KSL7-WRG3	0,001153859	0,001727116	0,003403904	0,001291356	0,001804934	0,003398576
KLB9-SCG1	0,000776611	0,001266978	0,00348773	0,000607373	0,001132543	0,002819972
KLB8-SCG2	0,000889763	0,002133712	0,003696347	0,000833629	0,001854809	0,003262867
KLB7-SCG3	0,001584007	0,003335901	0,006531791	0,001411666	0,003056772	0,004646817
KLB9-WRG1	0,000740702	0,002022044	0,00329911	0,000765357	0,001991324	0,003251404
KLB8-WRG2	0,000941871	0,002025046	0,004898884	0,000938873	0,002083564	0,005072621
KLB7-WRG3	0,001199128	0,00270915	0,004933446	0,001302952	0,002889218	0,005357611

Вредности PF наведене у Табели 5.6. квантитативно описују понашање анализираних узорака. На основу резултата може се закључити да, независно од процесне области, веће вредности PF показују већу реактивност горива, односно да се вредности PF смањују са смањењем брзине загревања и реактивности (веће брзине загревања одговарају већим PF). Са друге стране, разматрајући вредности PF у односу на процесну област, максималне вредности се остварују при брзинама загревања 20 K/min. Анализом резултата наведених у Табели 5.6, може се дефинисати следећи тренд реактивности:

SCG > WRG > KSL7-SCG3 > KLB7-SCG3 > KLB7-WRG3 > KLB8-WRG2 > KSL8-WRG2 > KSL7-WRG3 > KLB8-SCG2 > KLB9-WRG1 > KSL8-SCG2 > KLB9-SCG1 > KSL9-WRG1 > KSL9-SCG1 > KLB > KSL

Поређењем ових резултата са трендом дефинисаним на основу FC/VM односа, не може се дефинисати јасна функционална зависност између ових вредности. Овакво понашање је очекивано, с обзиром да се два различита параметра (FC/VM и PF) не могу поредити јер је први повезан са анализом приноса коксног остатка, док се други односи на реакције деволатилизације којима се ослобађају гасови.

Осим наведеног, један од разлога за недостатак директне везе између односа FC/VM и PF јесу и главне разлике у карактеристикама SCG у односу на лигните, при чему SCG поседује већу вредност односа H/C (Табела 5.1). При истим условима пиролизе, Кидена и коаутори наводе да је принос H_2 генерисан из биомасе 5 до 16 пута већи од приноса H_2 генерисаног из угља [67]. Пиролиза лигнита може бити условљена присуством лаких молекула богатих водоником (CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O, итд.) који се брзо ослобађају из биомасе на повишеним температурама. Ови гасови могу учествовати у интеракцији волатили-лигнит и изменити

термичко понашање лигнита, посебно у температурском опсегу између 400 ºC и 500 ºC, унутар ког се лигнит налази у пластичном стању. Пренос водоника садржаног у самом лигниту је веома значајан за пластичност лигнита. Постојећи активни метиленски угљоводоници као што су нафтенски и етиленски угљоводоници могу представљати доноре водоника између стабилних ароматичних међупроизвода. Поред наведеног, Кидена и коаутори навели су да се количина преносивог водоника у самом лигниту драстично смањује у температурском опсегу између 350 ºC и 500 ºC [68]. Осим тога, према наводима Сонобеа и коаутора, ко-пиролизом лигнита са отпадном биомасом (нпр. SCG), у температурском опсегу 300 – 600 ºC, брзина настајања водоника H_2 из процеса пиролизе биомасе се одржава константном [69], на тај начин повећавајући расположивост водоника око честица лигнита. Такође, присутни су и екстерни донори водоника који реагују са ланцима радикала између радикала лигнита и биомасе (видети претходну дискусиију); због чега се јављају хемијске интеракције. Наведено такође може бити значајан фактор који узрокује претходно наведене разлике с обзиром да разматране анализе обухватају могуће промене повезане са продукцијом волатила и/или коксног остатка, при чему у овом случају нису обухваћена разматрања приноса уља.

Као значајни утицајни параметри на реактивност и последично параметре процеса ко-пиролизе показали су се следећи елементи:

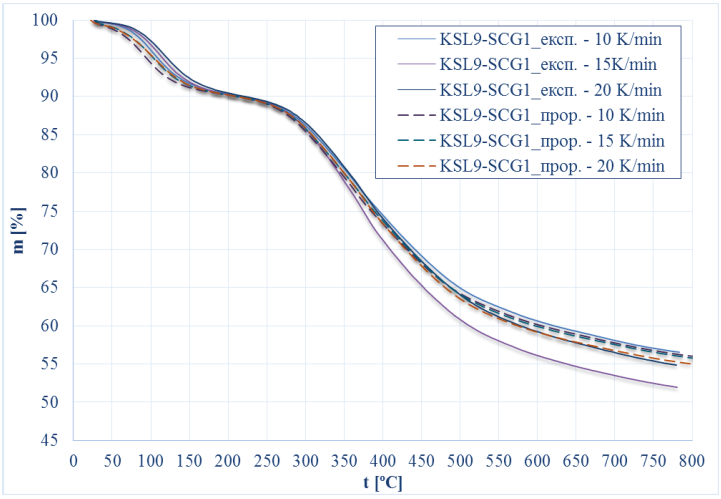
- *врста горива* – претходне студије које су спровели Јуан, Миао, Суелвес и коаутори [70-72] разматрале су да је већа сличност структура биомасе и угљева ниског ранга у односу на структуре биомасе и угљеве високог ранга један од важних разлога за лако настајање израженог синергетског дејства и интеракција између биомасе и угљева ниског ранга;
- *концентрација намешаних компоненти* – према резултатима које су представили Гуо, Куан и коаутори, са повећањем концентрације биомасе, смањује се принос коксног остатка, док се повећава принос течне и гасне фазе [73, 74]. Висока термохемијска реактивност и висок садржај волатила у биомаси олакшавају конверзију угља (нпр. резултати PF показују да првих пет места према степену реактивности, поред чистих узорака отпада, припада узорцима мешавина KSL7-SCG3, KLB7-SCG3 и KLB7-WRG3, код којих је присутан највећи масени удео отпада у мешавинама);
- *брзина загревања* – са повећањем брзине загревања, процес деволатилизације се успорава. Биаџини наводи да се може очекивати истовремено одвијање процеса пиролизе биомасе и угља при великим брзинама загревања, и стога да се процеси ослобађања волатила из биомасе и угља преклапају – пиролиза угља се наставља и продукти се могу разликовати у случају високих брзина загревања, с обзиром да атмосфера за одвијање реакције укључује и неинертна једињења [10];
- *температура и димензија честица* – Ванг и коаутори у претходним истраживањима наводе да честице малих пречника (< 6 mm) могу узроковати појаву два пика током промене масе у времену, што потиче од различитих реакција које се одвијају при ниским и високим температурама [75], док је код честица већег пречника (≥ 10 mm) појава два пика мање изражена.

5.2.3.2. Анализа синергетског деловања на основу резултата TG анализе

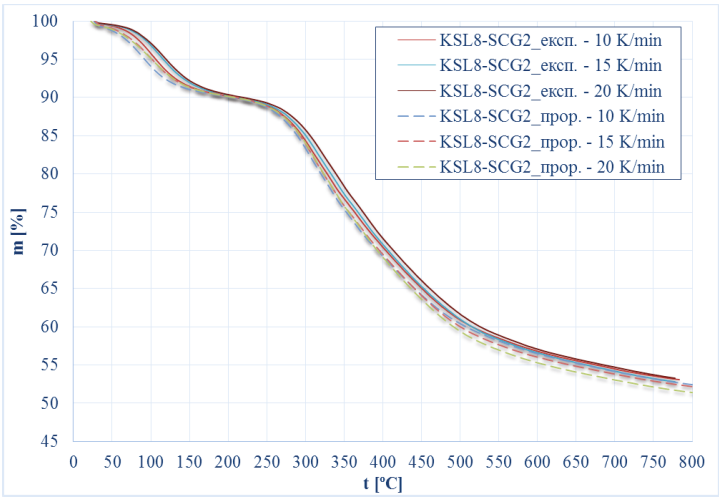
❖ **Мешавине KSL-SCG и KLB-SCG**

За оцену обима синергетског деловања у мешавинама лигнита KSL и KLB са биомасом SCG, спроведено је поређење експерименталних и прорачунских резултата базираних на промени масе узорака мешавина (Слике 5.9. и 5.10.).

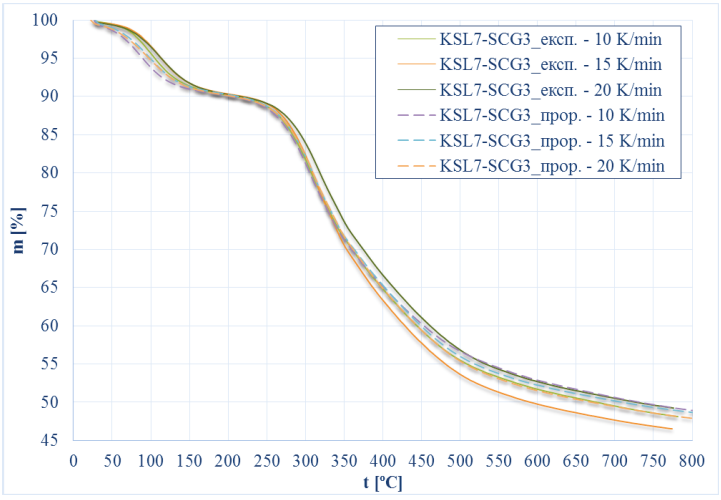
Трендови $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ приказани у односу на концентрацију SCG у мешавини са KSL при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min) приказани су на Сликама 5.9. а) до в). Дефинисани по истом принципу, трендови $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ приказани у односу на концентрацију SCG у мешавини са KLB, при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min) приказани су на Сликама 5.10. а) до в).



а)

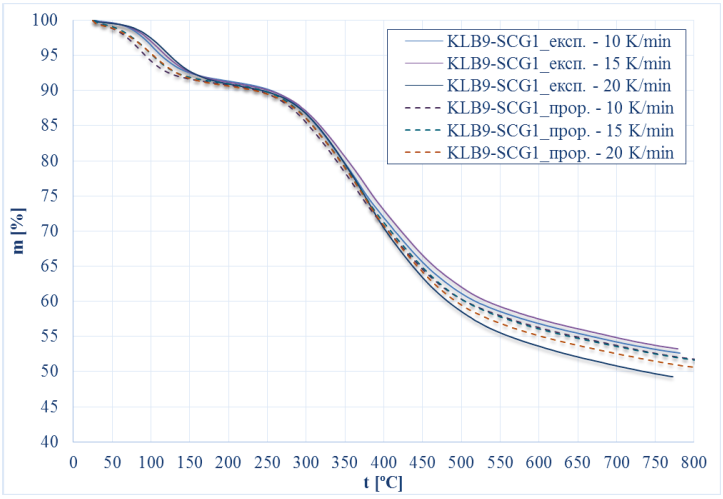


б)

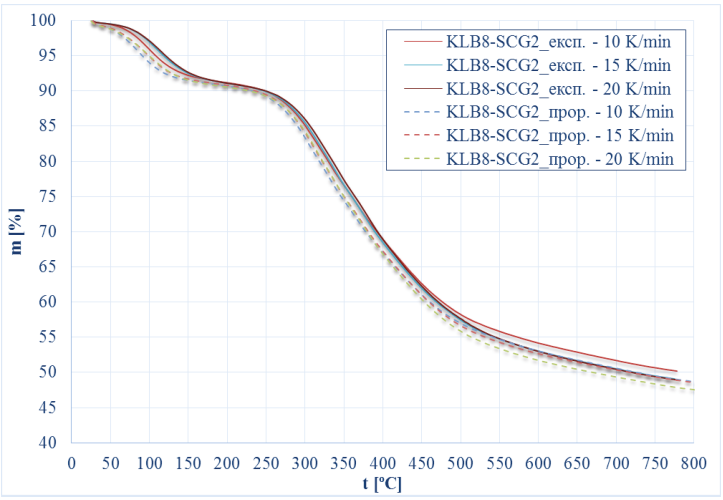


в)

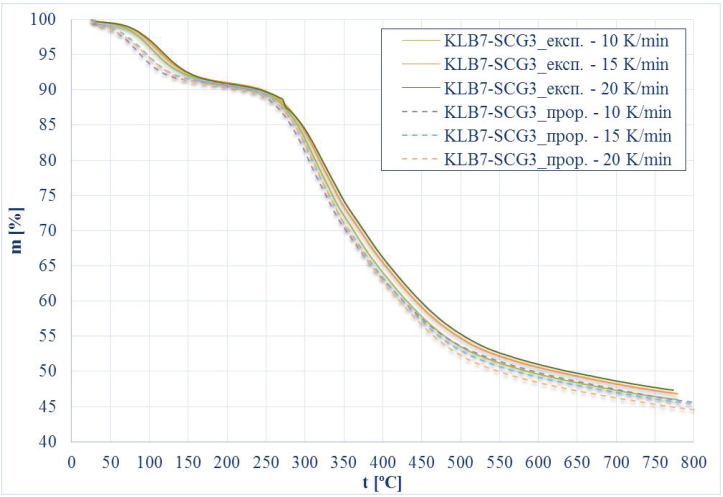
Слика 5.9. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KSL9 – SCG1, б) KSL8 – SCG2 и в) KSL7 – SCG3



а)



б)



в)

Слика 5.10. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KLB9 – SCG1, б) KLB8 – SCG2 и в) KLB7 – SCG3

Поређењем експерименталних TG кривих (пуне линије) и прорачунатих (испрекидане линије) за различите узорке мешавина KSL-SCG (Слика 5.9) и KLB-SCG (Слика 5.10), уочава се снажна интеракција између компоненти анализираних мешавина, и стога, може се закључити да је синергетски ефекат је евидентно присутан у свим анализираним случајевима. Као последица овог феномена, експерименталне TG криве не показују одговарајуће поклапање са прорачунатим кривима, што значи да адитивно понашање није присутно код постојећих мешавина лигнита и SCG. Више детаља повезаних са присуством синергетског ефекта наведено је у Табели 5.7, при чему се може закључити да независно од концентрације SCG у мешавинама са лигнитима (KSL и KLB), у већини случајева SCG показује негативно синергетско деловање током процеса ко-пиролизе.

Поред тога, у одређеним случајевима, постоје одступања која су снажно условљена брзином загревања и утицајем SCG на специфичне процесе који се јављају у одређеним температурским интервалима. За мешавине KSL-SCG, два фактора која утичу на позитиван синергетски ефекат код KSL лигнита су концентрација SCG и брзина загревања.

Наиме, при ниским концентрацијама SCG у мешавини KSL9-SCG1, већа брзина загревања (20 K/min) примарно доводи до формирања коксног остатка, док нижа брзина загревања (15 K/min) продужава временски интервал за одвијање реакције, што поред поспешивања формирања коксног остатка такође повећава принос волатила и тара (Табела 5.7).

Табела 5.7. Синергетска анализа KSL-SCG и KLB-SCG мешавина приказана преко описних параметара током процеса ко-пиролизе

Узорак	**Брзина загревања, β (K/min)**	**Синергетска анализа**		
		Температурски интервал, ΔT (°C)	**Интеракција**	**Утицај**
KSL9-SCG1	10	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-SCG1	15	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-SCG1	20	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-SCG1	10, 15, 20	200 - 250	преклапање – нема интеракције	нема утицаја
KSL9-SCG1	10	250 - 800	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-SCG1 [a]	**15**	**250 - 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL9-SCG1	20	250 - 625	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-SCG1	**20**	**625 - 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL8-SCG2	10	25 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KSL8-SCG2	15	25 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KSL8-SCG2	20	25 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-SCG3	10	25 - 250	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-SCG3	15	25 - 250	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-SCG3	20	25 - 250	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-SCG3	10	250 - 375	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-SCG3	**10**	**375 - 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL7-SCG3	15	250 - 325	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-SCG3	**15**	**325 - 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL7-SCG3	20	25 - 800	експ. већа од прор.	негативан

Узорак	**Брзина загревања, β (K/min)**	**Синергетска анализа**		
		Температурски интервал, ΔT (°C)	**Интеракција**	**Утицај**
KLB9-SCG1	10	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-SCG1	15	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-SCG1	20	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-SCG1	10	375 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-SCG1	15	375 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-SCG1	**20**	**375 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB8-SCG2	10	25 – 550	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-SCG2	15	25 – 550	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-SCG2	20	25 – 550	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-SCG2	10	550 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-SCG2	15	550 – 800	преклапање – нема интеракције	нема утицаја
KLB8-SCG2	20	550 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB7-SCG3	10	25 – 500	експ. већа од прор.	негативан
KLB7-SCG3	15	25 – 500	експ. већа од прор.	негативан
KLB7-SCG3	20	25 – 500	експ. већа од прор.	негативан
KLB7-SCG3	**10**	**500 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB7-SCG3	15	500 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB7-SCG3	20	500 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-SCG1	10	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан

Са друге стране, висока концентрација SCG у мешавини KSL7-SCG3, и ниже брзине загревања (10 и 15 K/min), омогућавају повећан принос тара и коксног остатка (Табела 5.7). У случају мешавина KLB-SCG, постоје два јасна случаја која су стриктно повезана са екстремним вредностима, најмањим и највећим садржајем намешане компоненте у мешавини са лигнитом, и утицајем најмање и највеће брзине загревања. У случају KLB9-SCG1, највећа брзина загревања (20 K/min) омогућава приносе и тара и коксног остатка, док мешавина KLB7-SCG3 при најмањој брзини загревања (10 K/min) омогућава примарно формирање коксног остатка. У свим разматраним случајевима, позитивни индикатор наводи да синергетски ефекат који постоји између лигнита и SCG омогућава већи принос тара и коксног остатка у односу на прорачунски описан процес ко-пиролизе. Посебно треба истаћи, у другим случајевима, велика количина ослобођених волатила из SCG може ометати ослобађање волатила из лигнита, што објашњава негативни синергетски ефекат. Из наведених резултата може се видети да брзина загревања мешавина лигнита и SCG има значајан утицај на синергетски ефекат (негативан или позитиван) током процеса ко-пиролизе. Стога, брзина загревања представља важан параметар за дистрибуцију продуката ко-пиролизе при променљивим вредностима температуре. Генерално посматрано, при нижим температурама може се ослободити више гасовитих и течних продуката (< 500 °C), док више температуре погодују формирању чврстих продуката. Разлог за појаву овог феномена је одвијање различитих хемијских реакција између SCG лигнита у различтим температурским интервалима. Хемијско разлагање и реакције деполимеризације имају доминантну улогу у процесима ко-пиролизе при ниским температурама, где висок радржај водоника у SCG (Табела 5.1) зауставља реаговање слободних радикала са коксним остатком, при чему настају велике количине пиролитичког гаса и тара. Код високих температурских интервала, примарну рекацију представља термичка поликондензација коксног остатка при чему настаје кокс. У сваком случају, код анализираних

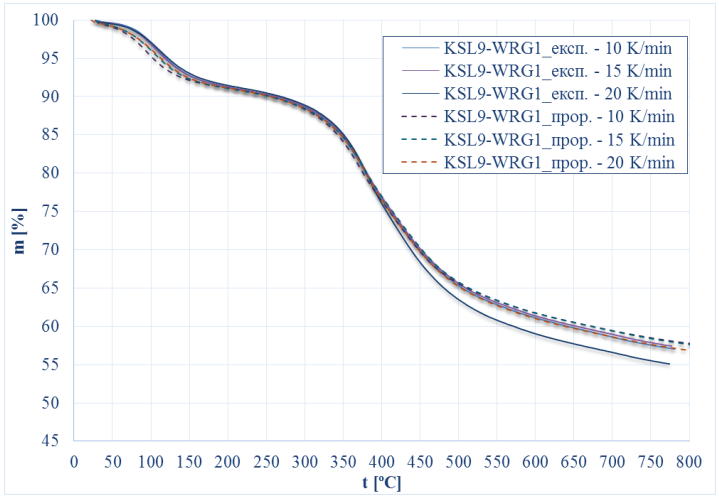
мешавина, додавање SCG у мешавине са лигнитима (нарочито 20 % SCG при свим брзинама загревања) има негативан ефекат на ослобађање волатила током процеса ко-пиролизе. Стога, у разматраним случајевима, негативан ефекат на разлагање мешавина резултује нижим приносом волатила од очекиваног. С обзиром да додавање SCG у мешавине са лигнитом има доминантно негативан ефекат на процес ко-пиролизе, овај феномен се такође може уочити и на DTG профилу, где је присутно негативно хоризонтално померање пика према вредностима нижих температура са повећањем концентрације SCG у мешавинама при свим брзинама загревања (Табела 5.4, колоне 6-11). Са друге стране, код појединачних компоненти, са повећањем брзине загревања, уочава се померање пика према вредностима виших температура, што је такође присутно и код мешавина са повећањем удела SCG (Слика 5.6). Овај пораст може се објаснити променама у преносу топлоте током процеса ко-пиролизе. Базирајући се на добијеним резултатима, понашање мешавина лигнита и SCG током процеса ко-пиролизе може се сумирати на следећи начин:

- Постоји специфична веза између синергетског ефекта и брзине загревања. Разматрајући претходно наведене резултате, у већини случајева, мање брзине загревања поспешују синергетски ефекат. При мањим брзинама загревања, време реаговања лигноцелулозних једињења у SCG (нарочито целулозе) и честице лигнита достижу једнаке температуре, што може да се пролонгира и може се пренети на потпуну реакцију два реактанта.
- Мања брзина загревања може смањити температурску разлику између површине и унутрашњости честица SCG и лигнита, повећати пренос топлоте, и на тај начин утицати на процес пиролизе. Према истраживањима која су спровели Ву и коаутори, активне материје настале услед деформација и омекшавања фиброзних материјала (нпр. целулозе) адсорбују се на површинама честица лигнита, блокирају порозну структуру молекула лигнита и спречавају ослобађање волатила док температура процеса пиролизе не достигне одређени ниво [76].
- Услед ослобађања топлоте, пре ослобађања волатила долази до њихове експанзије при чему се генерише довољна вредност унутрашњег притиска за савладавање отпора. Из наведеног разлога, постоји одређено заостајање у процесу деволатилизације, што чини да експериментална вредност $TG_{експ.}$ у разматраној фази процеса пиролизе буде виша од теоријске $TG_{прор.}$ вредности. Синергетски ефекат повезан са интеракцијама које се јављају током процеса ко-пиролизе доводи до различитих понашања у односу на једноставно адитивно понашање лигнита и биомасе. Код TGA мерења, наведено је било условљено дужим временом за одвијање реакција између честица и волатила ослобођених током примарног процеса пиролизе.

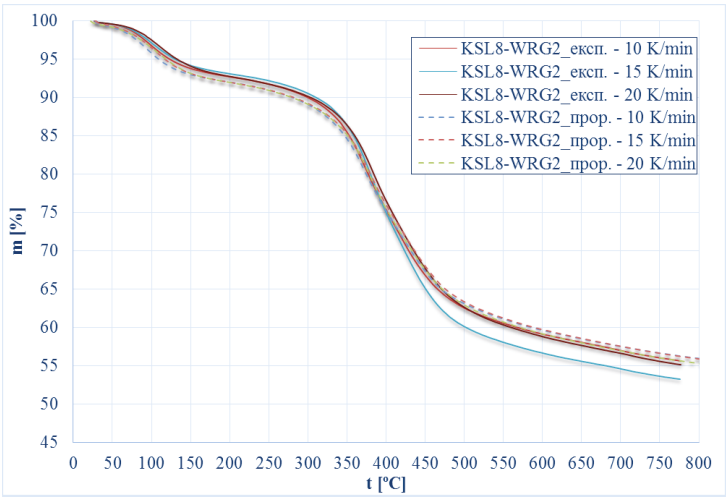
❖ Мешавине KSL-WRG и KLB-WRG

За оцену обима синергетског деловања између лигнита (KSL и KLB) и WRG, поређење експерименталних и прорачунатих вредности промене масе узорака мешавина приказане су на Сликама 5.11 и 5.12).

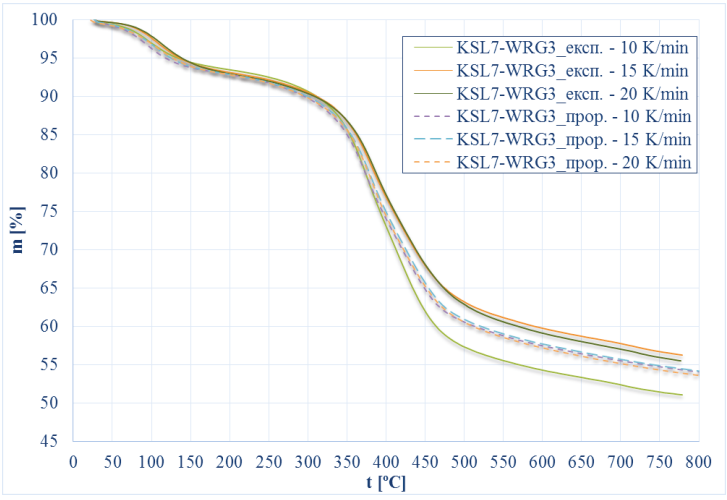
Трендови $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ приказани у односу на концентрацију WRG у мешавини са KSL при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min) приказани су на Сликама 5.11. а) до в). Дефинисани по истом принципу, трендови $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ приказани у односу на концентрацију WRG у мешавини са KLB, при различитим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min) приказани су на Сликама 5.12. а) до в).



а)

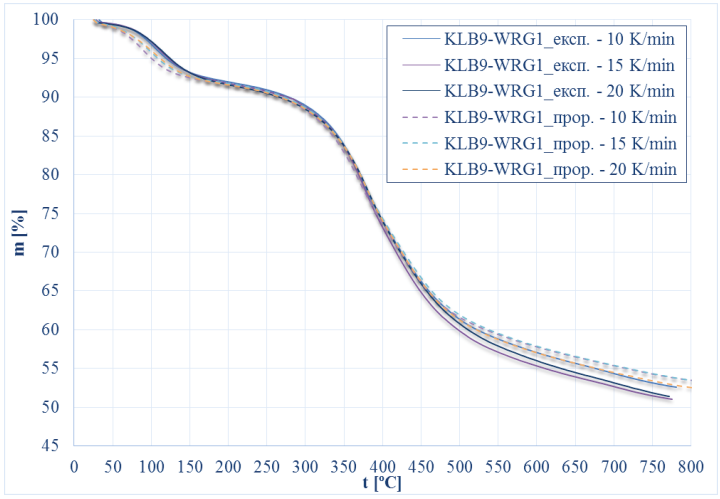


б)

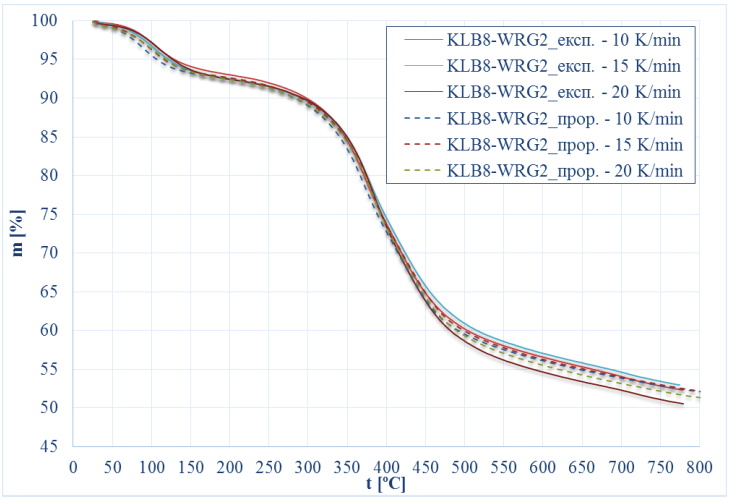


в)

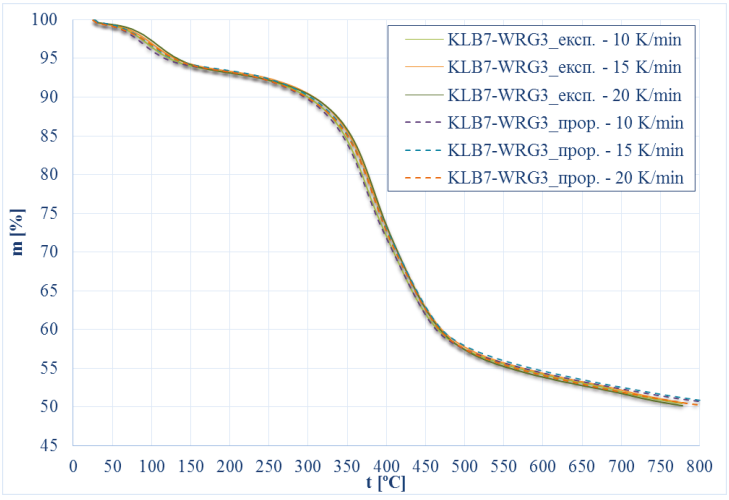
Слика 5.11. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KSL9 – WRG1, б) KSL8 – WRG2 и в) KSL7 – WRG3



а)



б)



в)

Слика 5.12. Поређење TG профила дефинисаних на основу експерименталних и прорачунатих вредности промена масе узорака мешавина за различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min): а) KLB9 – WRG1, б) KLB8 – WRG2 и в) KLB7 – WRG3

Поређењем $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ кривих за мешавине KSL-WRG и KLB-WRG са $TG_{експ.}$ и $TG_{прор.}$ кривама за мешавине лигнита и SCG, могу се уочити одређене разлике у синергетском деловању. Више детаља о синергетском ефекту присутном током процеса ко-пиролизе мешавина KSL-WRG и KLB-WRG дато је у Табели 5.8.

Табела 5.8. Синергетска анализа KSL-WRG и KLB-WRG мешавина приказана преко описних параметара током процеса ко-пиролизе

Узорак	**Брзина загревања, β (K/min)**	**Синергетска анализа**		
		Температурски интервал, ΔT (°C)	**Интеракција**	**Утицај**
KSL9-WRG1	10	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-WRG1	15	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-WRG1	20	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KSL9-WRG1	10, 15, 20	200 - 400	преклапање – нема интеракције	нема утицаја
KSL9-WRG1[a]	**10**	**400 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL9-WRG1	**15**	**400 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL9-WRG1	**20**	**400 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL8-WRG2	10	25 – 400	експ. већа од прор.	негативан
KSL8-WRG2	15	25 – 400	експ. већа од прор.	негативан
KSL8-WRG2	20	25 – 400	експ. већа од прор.	негативан
KSL8-WRG2	**10**	**400 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL8-WRG2	**15**	**400 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL8-WRG2	**20**	**400 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL7-WRG3	10	25 – 350	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-WRG3	15	25 – 350	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-WRG3	20	25 – 350	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-WRG3	**10**	**350 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KSL7-WRG3	15	350 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KSL7-WRG3	20	350 – 800	експ. већа од прор.	негативан

Узорак	**Брзина загревања, β (K/min)**	**Синергетска анализа**		
		Температурски интервал, ΔT (°C)	**Интеракција**	**Утицај**
KLB9-WRG1	10	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-WRG1	15	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-WRG1	20	25 – 200	експ. већа од прор.	негативан
KLB9-WRG1	10, 15, 20	200 – 375	преклапање – нема интеракције	нема утицаја
KLB9-WRG1	**10**	**375 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB9-WRG1	**15**	**375 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB9-WRG1	**20**	**375 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB8-WRG2	10	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	15	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	20	25 – 375	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	10	375 – 425	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	15	375 – 425	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	20	375 – 425	преклапање – нема интеракције	нема утицаја
KLB8-WRG2	10	425 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	15	425 – 800	експ. већа од прор.	негативан
KLB8-WRG2	**20**	**425 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB7-WRG3	10, 15, 20	25 – 550	преклапање – нема интеракције	нема утицаја
KLB7-WRG3	**10**	**550 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**
KLB7-WRG3	**15**	**550 – 800**	**експ. мања од прор.**	**позитиван**

На основу резултата приказаних у Табели 5.8 може се закључити да синергетско деловање између лигнита (KSL и KLB) и WRG има бољи утицај, у односу на додавање SCG у мешавине са лигнитима, на принос продуката насталих у процесу ко-пиролизе. Додавање 10 % WRG у мешавину са KSL при свим брзинама загревања (10, 15 и 20 K/min), чини да разлика између експериментално добијених вредности и прорачунских, хипотетичких вредности промене масе буде позитивна, што значи да додавање WRG у мешавине са KSL доприноси производњи тара и коксног остатка (400 – 800 °C). Суелвес, Молинер и коаутори наводе да, када је разлика негативна, може се претпоставити да је принос гасне фазе већи при пиролизи појединачних узорака лигнита и WRG [77, 78].

Такође, додавање 20 % WRG у мешавину са KSL, има исти ефекат, тј. позитивно утиче на формирање тара и коксног остатка. Поред тога, код мешавине KSL7-WRG3, само мала брзина загревања (10 K/min) има позитиван утицај на формирање тара и коксног остатка, и принос гаса до одређеног обима (али далеко мањег). Генерално, Акар и коаутори наводе да додавање WRG у мешавине са лигнитом смањује принос гаса [79], док су Синаг и коаутори у оквиру претходних истраживања дефинисали да разлог за повећање приноса тара додавањем WRG у мешавине са лигнитом може бити прелаз водоника са гуме на лигнит као резултат стабилизације радикала [80]. Слична ситуација уочава се код мешавина KLB-WRG. Главна разлика лежи у понашању мешавине KLB8-WRG2 при високим брзинама загревања (20 K/min), и код мешавина са највећом концентрацијом WRG са KLB при свим брзинама загревања. У наведеним случајевима, повећање садржаја WRG у мешавинама и високе брзине загревања доводе до позитивног синергетског ефекта на производњу тара и коксног остатка.

Овај синергетски ефекат може се објаснити на основу радикала водоника који се ослобађају из гуме при свим температурама, док радикали не зауставе процес разлагања гуме, и док испарљиви течни продукти напуштају средину у којој се одвија реакција пре њиховог разлагања у гасове у присуству WRG. Са друге стране, разматрајући синергетски ефекат који се јавља на вишим температурама (> 500 °C) за обе врсте мешавина (лигнит и SCG и лигнит и WRG), може се претпоставити да се морфолошке особине чврстих продуката (коксног остатка) разликују, где се може очекивати да коксни остатак из мешавине лигнита и WRG карактерише порознија површинска структура. С обзиром на позитиван ефекат идентификован на високим температурама на којима се одвија формирање коксног остатка и где су експерименталне вредности ниже од прорачунских, додавање WRG неће довести до инхибиције процеса термичког разлагања (позитивно померање пика са повећањем концентрације WRG у мешавинама при свим брзинама загревања (Табела 5.5, колоне 6-11). У наведеним случајевима, концентрација WRG у мешавинама са лигнитима има већи утицај на процес ко-пиролизе у односу на брзину загревања, што је супротно у односу на случај мешавина лигнита и SCG. Резултати спроведеног истраживања синергетског дејства анализираних мешавина у оквиру ове докторске дисертације објављени су у раду [81].

Ако се упореде наведени резултати са резултатима добијеним на основу PF, може се закључити да је принос волатила из појединачних узорака и мешавина, бољи при одвијању процеса на вишим температурама. Наведено говори о улози унакрсних рекација (доминантан механизам на температурама реакција изнад 600 °C) на принос коксног остатка и спречавање процеса деволатизације. У сваком случају, количина ослобођених волатила из мешавина очигледно варира у зависности од концентрације компоненти у мешавинама, као и утицаја брзине загревања, што зависи од ко-пиролитичког одзива система (значајно условљено ко-пиролитичким понашањем и механизмима мешавина лигнита и SCG и лигнита и WRG, као и њихових компоненти).

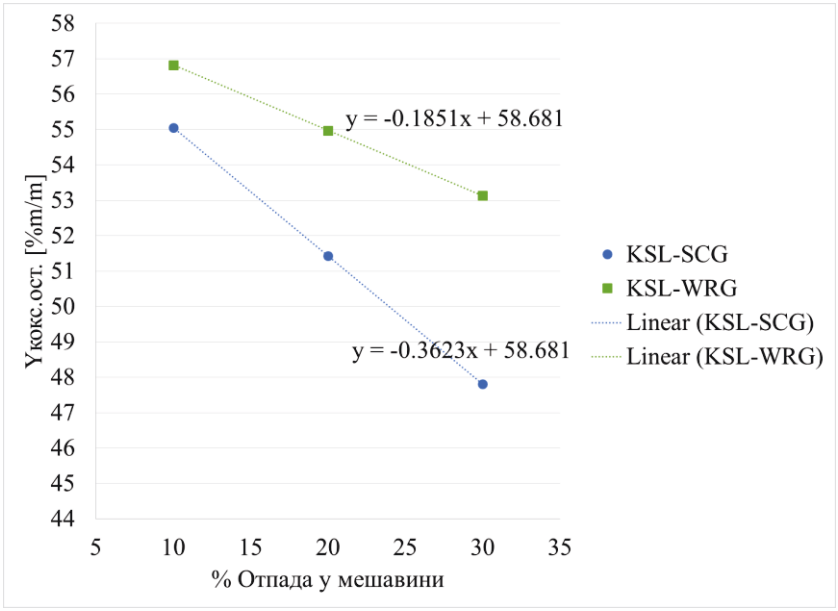
С обзиром да GC-MS (*Gas chromatography –mass spectrometry* – гасна хроматографија и масена спектрометрија) и EGA (*Evolved gas analysis* - анализа развијених гасова) мерења нису расположива за детаљније описивање ослобођених гасова и тара, у овој дисертацији предмет анализе више је усмерен на принос коксног остатка. Формула која омогућава одређивање приноса коксног остатка за сваки проценат намешавања ($Y_{кокс.ост.}$) дата је у следећем облику:

$$Y_{\text{кокс.ост.}} = \frac{\phi}{100} Y_{\text{отп.кокс}} + \frac{(100-\phi)}{100} Y_{\text{лигн.кокс}} \qquad (5.4)$$

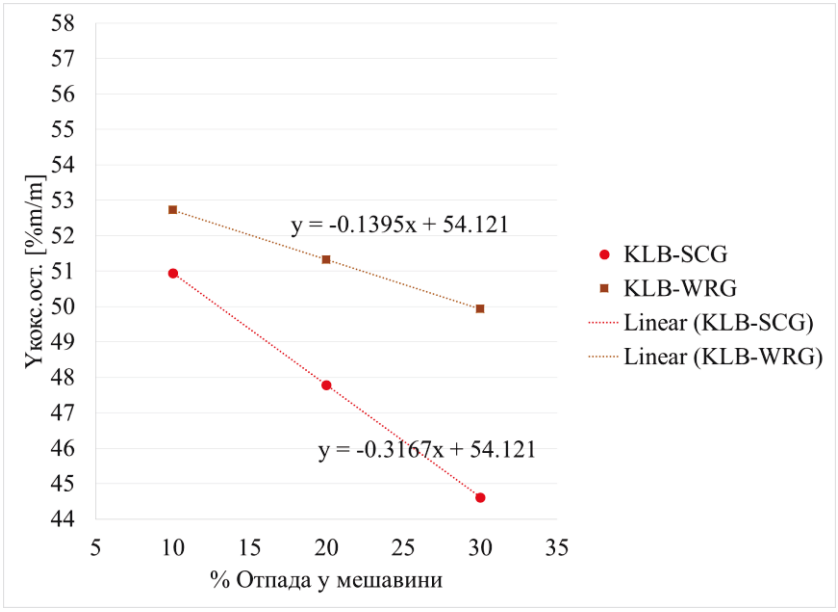
где је ϕ проценат намешавања компоненти (%), $Y_{отп.кокс}$ принос коксног остатка SCG и WRG (појединачно), одређени са TG кривих при одређеној брзини загревања у процесу пиролизе (Слика 5.5 а) и в)), $Y_{лигн.кокс}$ – принос коксног остатка лигнита KSL и KLB (Слика 5.4 а) и в)).

На Слици 5.13 а) и б) приказани су приноси чврстих продуката – коксног остатка ($Y_{кокс.ост.}$) као функција процента намешавања отпада при малим брзинама загревања (10 K/min) за мешавине KSL-SCG и KSL-WRG, као и мешавине KLB-SCG и KLB-WRG.

Из резултата приказаних на Слици 5.13 може се закључити да се у оба случаја, принос коксног остатка смањује са повећањем концентрације SCG и WRG у мешавине са анализираним лигнитима. Такође, уочава се да је нагиб који представља принос коксног остатка виши у случају мешавине SCG са оба лигнита (видети вредности нагиба из линеарне зависности), у односу на мешавине са WRG. Наведено је последица чињенице да је садржај угљеника у SCG далеко мањи од садржаја угљеника у лигнитима (Табела 5.1). Насупрот овоме, WRG има већи садржај угљеника од разматраних лигнита (Табела 5.1) што подиже праву изнад праве која одговара SCG, и резултује већим приносом коксног остатка.



а)



б)

Слика 5.13. Принос коксног остатка ($Y_{кокс.ост.}$) као функција процента намешавања отпада при малој брзини загревања 10 K/min: а) KSL-SCG и KSL-WRG; б) KLB-SCG и KLB-WRG

Наведене вредности су очигледно веће од експериментално одређеног приноса коксног остатка из процеса пиролизе појединачних испитиваних материјала (што се може идентификовати на основу вредности тачака пресека на Слици 5.13), што је у сагласности са резултатима приказаним у Табелама 5.7 и 5.8, и представља позитивни синергетски ефекат на формирање коксног остатка. При константним брзинама загревања, разлика између приноса коксног остатка за различите концентрације SCG и WRG у мешавинама такође може бити условљена каталитичким утицајем алкалних / земноалкалних метала и њихових оксида присутних у SCG и WRG. У резултатима истраживања која су спровели Куа и коаутори, наведено је да SCG има значајно већи садржај Fe_2O_3 (3,61 %), CaO (33,99 %) и K_2O (43,10 %) [82], и ако се комбинује са функционалним групама и бочним ланцима ослабљених C-C веза унутар молекула угљоводоника у основној структурној јединици лигнита, тако да се лигнит/коксни остатак много лакше разлаже у гасове и лакши тар. Додатно, Шонг и коаутори

наводе да присуство алкалних/земноалкалних метала и/или оксида смањује енергију активације реакција током процеса пиролизе, спречава развој графитизације коксног остатка и повећава реактивност коксног остатка [83]. Стога, принос тара и гасова се повећава. У сваком случају, наведено се треба посматрати као претпоставка јер без додатне GC-MS (за тар) и EGA анализе (за гас), као и SEM (*Scanning electron microscopy* - скенирајућа електронска микроскопија) анализе узорака ко-пиролитичког коксног остатка, није могуће поуздано одредити који механизам је круцијалан за повећање или смањење приноса појединих продуката ко-пиролизе.

Ипак, велика количина SCG и пиролитичка чађ произведена унапред могу прекрити површину лигнита или запушити поре лигнита, због мале густине биомасе, и на тај начин утицати на пренос топлоте и издвајање волатила из узорка лигнита. Из наведеног разлога, потребно је дефинисати оптимални масени однос компоненти у мешавини у циљу побољшања приноса волатила с обзиром на постојање могућности за интеракцијско деловање које инхибира одвијање хемијских реакција или повећава реактивност. У оквиру својих резултата истраживања Онаи и коаутори наводе да синергетски ефекат у мешавинама лигнита и отпадних пнеуматика зависи од процента намешавања, при чему достиже свој максимум при 10 % лигнита, где је процес ко-пиролизе истраживан помоћу два различита реактора – *Heinze* реактор са фиксним слојем (HR) и добро заптивени индукционо загреван реактор са фиксним слојоем (*Well-Swept Fixed Bed reactor* – WSFB) [17]. Стога, принос продуката ко-пиролизе и утицај синергетског ефекта могу драстично варирати, ако је анализирани процес праћен у лабораторијским условима и великим реакторима. Лабораторијска истраживања заснована на термо-аналитичким мерењима омогућавају прелиминарна истраживања и предвиђања у вези утицаја синергетског ефекта која могу бити искоришћена за дефинисање и оптимизацију радних параметара ко-пиролитичких реактора.

Сумирајући све претходно наведене резултате, могуће је одредити адитивни карактер између испитиваних лигнита и њихових мешавина, преко синергетског односа намешавања (*Synergistic Blending Ratio* – SBR) који се базира на резултатима техничке анализе као што је садржај пепела (Табеле 5.1, 5.2 и 5.3) у складу са једначином:

$$SBR = \frac{(\text{мешавина лигнит/отпад})_{\text{Пепео}}}{0{,}50(KSL)_{\text{Пепео}} + 0{,}50(KLB)_{\text{Пепео}}} \qquad (5.5)$$

где (*мешавина лигнит/отпад*)$_{Пепео}$ представља садржај пепела анализиране мешавине лигнита, SCG и WRG, док (*KSL*)$_{Пепео}$ и (*KLB*)$_{Пепео}$ представљају садржај пепела појединачних узорака лигнита KSL и KLB; нумеричка вредност 0,50 у једначини представља коректив фактор. Уколико је *SBR* > 1, то значи да је садржај (*мешавина лигнит/отпад*)$_{Пепео}$ већи од очекиваног. У случају *SBR* = 1, садржај (*мешавина лигнит/отпад*)$_{Пепео}$ је једнак очекиваном, што значи да је међу честицама лигнита присутно адитивно деловање, док SBR < 1 значи да је вредност (*мешавина лигнит/отпад*)$_{Пепео}$ мања од очекиване.

Вредности SBR одређене на основу (5.5) за све анализиране мешавине приказане су у Табели 5.9.

Табела 5.9. Вредности SBR за мешавине KSL-SCG, KLB-SCG, KSL-WRG и KLB-WRG

Узорак	**SBR**	**Узорак**	**SBR**
KSL9-SCG1	1,057	**KSL9-WRG1**	1,215
KSL8-SCG2	0,932	**KSL8-WRG2**	1,053
KSL7-SCG3	0,875	**KSL7-WRG3**	1,027
KLB9-SCG1	0,830	**KLB9-WRG1**	0,860
KLB8-SCG2	0,728	**KLB8-WRG2**	0,829
KLB7-SCG3	0,671	**KLB7-WRG3**	0,809

На основу података из Табеле 5.9, ни једна од SBR вредности није једнака јединици, што значи да ни код једне мешавине није присутно адитивно понашање. Ова опсервација потврђује претнодно добијене резултате везане за синергетско деловање. За мешавине KSL-SCG и KLB-SCG, само узорак KSL9-SCG1 има вредност SBR већу од један (1,057), док код мешавина KSL-WRG и KLB-WRG, три узорка KSL9-WRG1, KSL8-WRG2 и KSL7-WRG3 показују овакву особину. Стога, у случајевима где је WRG коришћен за намешавање, при свим концентрацијама (10, 20 и 30 % WRG) у мешавинама са лигнитом KSL, може се претпоставити да ће ове мешавине имати већи садржај пепела из процеса ко-пиролизе у односу на случај пиролизе чистог KSL. Супротно је показано за мешавине KLB-WRG, што наводи да мешавине WRG са лигнитом KLB, дају мањи принос пепела у односу на мешавине са лигнитом KSL. Са аспекта приноса пепела, са повећањем концентрације SCG у мешавинама са лигнитима, посматрајући мешавине KSL-SCG и KLB-SCG, вредност SBR је далеко од јединице, при чему код мешавине KLB7-SCG3, SBR достиже најмању вредност (0,670). Ови резултати се у потпуности слажу са резултатима техничке анализе. У свим анализираним случајевима, SCG и WRG могу узроковати постојање синергетског деловања (SBR ≠ 1), али корист овог ефекта (без дубље анализе, било позитивног или негативног) је на страни мешавина лигнита и WRG, код којих су вредности SBR веће разматрајући сваки појединачни случај у односу на мешавине лигнита и SCG – колона 4 у Табели 5.9. Наведено је у складу са резултатима приказаним у Табелама 5.7 и 5.8. Стога, постоји инхибиторско деловање у мешавинама SCG и лигнита током процеса ко-пиролизе (негативно синергетско деловање у већини случајева приказаних у Табели 5.7). Наведена појава може потицати од акумулације пепела, при чему се смањују поре и утиче на пренос топлоте, као што је претходно наведено. Откриће снажног (позитивног) синергетског деловања између лигнита и WRG током процеса ко-пиролизе омогућава дефинисање референци за проценте намешавања и погодност за практичне примене пиролизе мешавина лигнита и WRG.

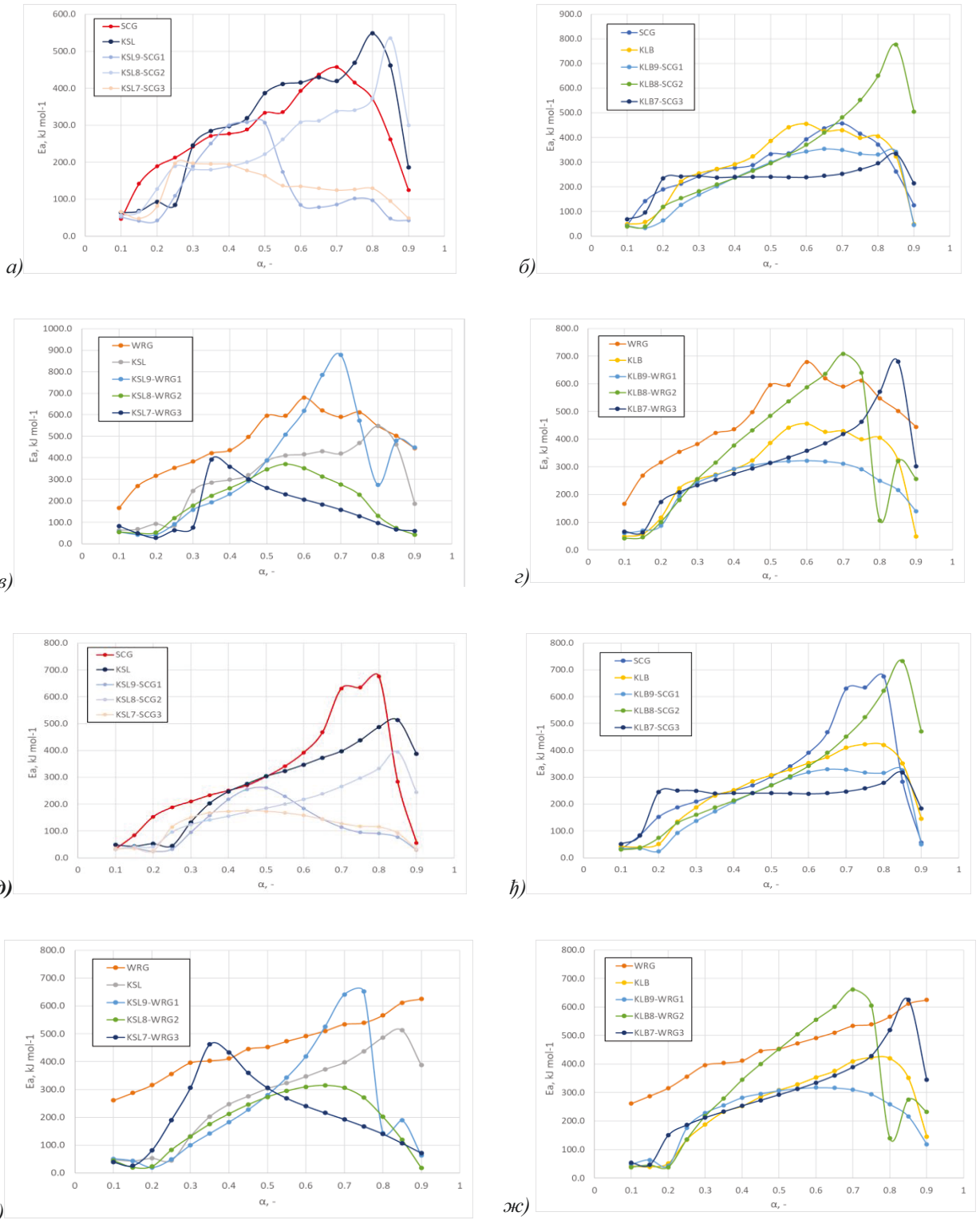
Додатно, треба узети у обзир да су пренос масе и топлоте израженији код мешавина лигнита и SCG, у односу на мешавине лигнита и WRG. Већа маса узорка више утиче на процес ко-пиролизе мешавина лигнита и SCG, него лигнита и WRG, при чему пренос топлоте унутар честица може преовладати у зависности од брзине загревања и особине материјала. Веће брзине загревања (≥ 15 K/min) се препоручују за оптимално спровођење процеса ко-пиролизе мешавина лигнита и SCG при постојећим условима на микро нивоу, али наведено може битно утицати на принос продуката разматраног процеса, ограничавајући његову практичну примену у индустрији.

Ови резултати омогућавају избор одговарајућих маса узорака и брзина загревања код TGA-DTG мерења, што омогућава боље разумевање процеса ко-пиролизе лигнита и додатних материјала.

5.2.3.3. Анализа синергетског деловања на основу резултата кинетичке анализе

Карактеристике вишестепених процеса пиролизе и ко-пиролизе могу се објаснити са кинетичког становишта помоћу ефективне енергије активације (E_a). У оквиру ове докторске дисертације, коришћене су FR и KAS изоконверзионе методе за одређивање E_a у функцији степена конверзије α, за процес пиролизе лигнита, SCG и WRG појединачно, као и процес ко-пиролизе мешавина лигнита, SCG и WRG. E_a зависи од опсега степена конверзије α, с обзиром да је механизам реакције пиролизе веома сложен. Из наведеног разлога многи радови дефинишу E_a у односу на средњи опсег α, јер даје погодну вредност коефицијента линеарне корелације (R или R^2).

Изоконверзиона зависност $E_a(\alpha)$ за E_a појединачних компоненти мешавина и формиране мешавине, добијена применом FR и KAS изоконверзионих метода, приказана је на Сликама 5.14. а) до ж).



Слика 5.14. Зависност $E_a(\alpha)$ – (FR): а) SCG, KSL, KSL9-SCG1, KSL8-SCG2, KSL7-SCG3, б) SCG, KLB, KLB9-SCG1, KLB8-SCG2, KLB7-SCG3, в) WRG, KSL, KSL9-WRG1, KSL8-WRG2, KSL7-WRG3, г) WRG, KLB, KLB9-WRG1, KLB8-WRG2, KLB7-WRG3; Зависност $E_a(\alpha)$ – (KAS): д) SCG, KSL, KSL9-SCG1, KSL8-SCG2, KSL7-SCG3, ђ) SCG, KLB, KLB9-SCG1, KLB8-SCG2, KLB7-SCG3, е) WRG, KSL, KSL9-WRG1, KSL8-WRG2, KSL7-WRG3 и ж) WRG, KLB, KLB9-WRG1, KLB8-WRG2, KLB7-WRG3

Израчунате вредности E_a при различитим вредностима α, користећи FR методу приказане су у Табелама 5.10 до 5.13. Одговарајуће температуре реакције при дефинисаним вредностима α, током посматраног термохемијског процеса конверзије, за сваки анализирани систем у оквиру овог истраживања приказане су у Табели 5.14.

Табела 5.10. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке SCG, KSL и KSL – SCG

α	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
	SCG		**KSL**		**KSL9-SCG1**		**KSL8-SCG2**		**KSL7-SCG3**	
0,10	46,5	0,9394	64,0	0,9627	51,9	0,9997	56,5	0,9194	65,8	0,9355
0,15	142,0	0,9747	67,8	0,9998	41,5	0,9241	65,8	0,9779	48,1	0,9519
0,20	189,2	0,9605	93,1	0,9853	42,6	0,9045	128,2	0,9933	81,3	0,9008
0,25	212,4	0,9452	84,9	0,9036	109,2	0,9029	189,6	0,9948	197,8	0,9990
0,30	242,7	0,9722	245,8	0,9344	189,1	0,9086	181,2	0,9991	196,9	0,9665
0,35	271,0	0,9620	284,9	0,9982	251,1	0,9889	180,9	0,9988	195,7	0,9111
0,40	277,0	0,9996	297,9	0,9723	299,5	0,9871	189,1	0,9986	194,6	0,9841
0,45	288,4	0,9713	319,1	0,9406	308,2	0,9285	200,9	0,9986	178,0	0,9717
0,50	333,3	0,9978	386,4	0,9785	306,7	0,9381	222,2	0,9987	163,2	0,9641
0,55	335,7	0,9112	411,6	0,9311	174,0	0,9724	261,7	0,9991	136,5	0,9431
0,60	392,9	0,9658	415,9	0,9249	85,2	0,9743	307,8	0,9977	135,3	0,9491
0,65	436,9	0,9019	429,6	0,9256	78,7	0,9780	312,5	0,9967	129,3	0,9619
0,70	457,0	0,9914	420,9	0,9241	86,1	0,9956	337,8	0,9963	124,5	0,9234
0,75	415,9	0,9905	469,3	0,9091	102,0	0,9136	340,9	0,9977	126,9	0,9939
0,80	371,6	0,9838	548,2	0,9389	96,7	0,9108	372,3	0,9987	129,5	0,9674
0,85	261,9	0,9515	461,3	0,9544	47,6	0,9032	534,9	0,9925	94,6	0,9935
0,90	125,1	0,9724	185,9	0,9558	42,9	0,9518	299,9	0,9400	48,7	0,9332

Табела 5.11. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке WRG, KSL и KSL – WRG

α	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
	WRG		**KSL**		**KSL9-WRG1**		**KSL8-WRG2**		**KSL7-WRG3**	
0,10	167,0	0,9066	64,0	0,9627	55,6	0,9348	54,7	0,9955	82,9	0,9281
0,15	268,9	0,9882	67,8	0,9998	42,6	0,9884	49,3	0,9675	49,7	0,9315
0,20	316,4	0,9306	93,1	0,9853	42,2	0,9832	52,3	0,9617	27,5	0,9110
0,25	353,9	0,9133	84,9	0,9036	91,2	0,9212	119,3	0,9848	62,9	0,9449
0,30	382,6	0,9782	245,8	0,9344	158,6	0,9621	177,1	0,9179	75,7	0,9350
0,35	422,2	0,9120	284,9	0,9982	192,7	0,9652	223,7	0,9138	392,4	0,9560
0,40	436,0	0,9788	297,9	0,9723	231,7	0,9890	259,1	0,9535	359,2	0,9370
0,45	497,6	0,9383	319,1	0,9406	291,0	0,9941	298,8	0,9805	301,2	0,9932
0,50	595,7	0,9512	386,4	0,9785	388,9	0,9980	346,5	0,9999	259,7	0,9998
0,55	596,0	0,9335	411,6	0,9311	508,1	0,9984	370,9	0,9832	230,9	0,9939
0,60	679,1	0,9233	415,9	0,9249	618,1	0,9814	351,6	0,9364	206,0	0,9832
0,65	619,9	0,9897	429,6	0,9256	784,8	0,9037	313,0	0,9479	183,2	0,9704
0,70	590,9	0,9111	420,9	0,9241	877,8	0,9328	275,6	0,9119	158,5	0,9548
0,75	612,2	0,9118	469,3	0,9091	572,6	0,9014	227,8	0,9040	129,2	0,9222
0,80	547,8	0,9672	548,2	0,9389	274,8	0,9768	130,9	0,9784	96,7	0,9577
0,85	502,2	0,9716	461,3	0,9544	480,9	0,9628	73,4	0,9775	66,7	0,9377
0,90	443,9	0,9959	185,9	0,9558	447,6	0,9717	41,8	0,9288	60,9	0,9048

Табела 5.12. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке SCG, KLB и KLB – SCG

α	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
	SCG		**KLB**		**KLB9-SCG1**		**KLB8-SCG2**		**KLB7-SCG3**	
0,10	46,5	0,9394	49,1	0,9848	42,2	0,9393	39,7	0,9324	69,1	0,9644
0,15	142,0	0,9747	58,0	0,9689	33,2	0,9433	38,6	0,9169	96,8	0,9277
0,20	189,2	0,9605	117,0	0,9523	63,2	0,9758	118,8	0,9953	234,1	0,9493
0,25	212,4	0,9452	222,4	0,9982	126,8	0,9525	153,8	0,9982	242,8	0,9564
0,30	242,7	0,9722	254,9	0,9639	167,7	0,9806	182,2	0,9999	244,1	0,9746
0,35	271,0	0,9620	272,2	0,9557	202,8	0,9985	209,9	0,9984	237,9	0,9747
0,40	277,0	0,9996	291,7	0,9574	237,5	0,9961	236,8	0,9978	239,9	0,9825
0,45	288,4	0,9713	323,5	0,9450	269,5	0,9787	265,4	0,9935	240,9	0,9864
0,50	333,3	0,9978	386,3	0,9272	300,9	0,9434	295,7	0,9887	241,0	0,9884
0,55	335,7	0,9112	441,6	0,9011	327,0	0,9815	331,4	0,9829	239,2	0,9912
0,60	392,9	0,9658	455,6	0,9677	343,7	0,9878	370,9	0,9795	238,7	0,9908
0,65	436,9	0,9019	426,6	0,9056	354,3	0,9738	420,9	0,9722	244,5	0,9855
0,70	457,0	0,9914	429,7	0,9086	349,1	0,9530	482,3	0,9716	253,5	0,9771
0,75	415,9	0,9000	399,2	0,9263	334,4	0,9413	551,7	0,9716	270,9	0,9711
0,80	371,6	0,9838	405,5	0,9789	330,9	0,9602	650,9	0,9657	295,2	0,9707
0,85	261,9	0,9515	324,1	0,9277	342,5	0,9058	776,7	0,9411	334,1	0,9619
0,90	125,1	0,9724	49,0	0,9053	45,0	0,9036	504,7	0,9459	213,9	0,9283

Табела 5.13. Ефективна енергија активације дефинисана применом FR методе за узорке WRG, KLB и KLB – WRG

α	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
	WRG		**KLB**		**KLB9-WRG1**		**KLB8-WRG2**		**KLB7-WRG3**	
0,10	167,0	0,9066	49,1	0,9848	60,9	0,9312	42,0	0,9829	66,0	0,9664
0,15	268,9	0,9882	58,0	0,9689	70,9	0,9502	45,6	0,9511	63,9	0,9284
0,20	316,4	0,9306	117,0	0,9523	87,3	0,9331	101,4	0,9114	173,3	0,9769
0,25	353,9	0,9133	222,4	0,9982	194,9	0,9037	180,9	0,9337	208,5	0,9802
0,30	382,6	0,9782	254,9	0,9639	243,7	0,9194	256,2	0,9393	233,4	0,9753
0,35	422,2	0,9120	272,2	0,9557	269,3	0,9643	315,7	0,9059	254,2	0,9735
0,40	436,0	0,9788	291,7	0,9574	292,8	0,9950	377,7	0,9625	274,7	0,9732
0,45	497,6	0,9383	323,5	0,9450	305,7	1,0000	432,0	0,9899	294,2	0,9724
0,50	595,7	0,9512	386,3	0,9272	315,0	0,9950	484,7	0,9998	313,9	0,9712
0,55	596,0	0,9335	441,6	0,9011	320,9	0,9811	537,2	0,9933	334,7	0,9695
0,60	679,1	0,9233	455,6	0,9677	322,5	0,9579	588,3	0,9639	357,9	0,9670
0,65	619,9	0,9897	426,6	0,9056	319,4	0,9152	635,8	0,9966	385,3	0,9623
0,70	590,9	0,9111	429,7	0,9086	311,4	0,9310	708,6	0,9608	418,8	0,9519
0,75	612,2	0,9118	399,2	0,9263	290,9	0,9289	640,9	0,9387	463,4	0,9293
0,80	547,8	0,9672	405,5	0,9789	250,9	0,9876	106,2	0,9109	571,3	0,9118
0,85	502,2	0,9716	324,1	0,9277	216,1	0,9225	320,9	0,9376	680,9	0,9818
0,90	443,9	0,9959	49,0	0,9053	139,5	0,9215	257,0	0,9974	302,5	0,9623

Табела 5.14. Зависност температуре и степена конверзије

	SCG	**WRG**	**KSL**	**KLB**
α	**Температура (°C)**			
0,10	101,5	312,9	100,1	103,8
0,15	237,8	340,7	121,4	130,9
0,20	264,2	355,3	151,9	211,3
0,25	277,1	365,2	244,0	291,1
0,30	286,7	371,7	308,1	324,9
0,35	294,2	378,1	338,8	345,8
0,40	301,1	383,4	358,6	361,9
0,45	307,1	388,7	374,5	375,6
0,50	313,2	394,4	389,7	389,0
0,55	319,6	400,4	407,6	404,4
0,60	326,3	407,0	426,3	421,3
0,65	334,2	414,5	445,8	438,9
0,70	343,0	422,4	466,9	458,0
0,75	354,1	430,6	491,3	480,8
0,80	378,4	439,4	523,5	511,1
0,85	409,6	449,3	570,9	558,8
0,90	447,0	461,8	638,3	627,2

	KSL9-SCG1	KSL8-SCG2	KSL7-SCG3	KBL9-SCG1	KBL8-SCG2	KBL7-SCG3
α	**Температура (°C)**					
0,10	116,6	116,7	116,0	128,5	124,8	126,0
0,15	138,7	139,5	142,9	167,3	165,9	169,1
0,20	179,9	187,4	230,1	244,8	246,4	244,4
0,25	266,5	270,9	277,6	288,7	281,9	275,5
0,30	300,5	298,0	295,9	312,7	304,2	295,8
0,35	322,2	315,4	309,4	331,5	322,2	312,7
0,40	340,6	330,8	320,9	347,9	338,1	328,0
0,45	358,2	346,1	332,9	363,2	353,2	342,4
0,50	374,7	362,4	345,8	377,9	367,8	356,6
0,55	390,5	379,4	360,6	392,7	382,6	371,1
0,60	409,0	396,8	378,7	408,0	398,1	386,5
0,65	429,0	416,7	397,7	424,3	414,9	403,1
0,70	450,1	437,9	419,1	442,5	433,5	421,8
0,75	473,7	461,1	442,1	463,5	454,9	443,7
0,80	501,5	487,5	468,2	489,7	480,6	469,4
0,85	538,5	520,5	500,0	525,0	514,6	501,9
0,90	593,5	573,5	549,6	578,3	565,8	550,6
	KSL9-WRG1	**KSL8-WRG2**	**KSL7-WRG3**	**KBL9-WRG1**	**KBL8-WRG2**	**KBL7-WRG3**
α	**Температура (°C)**					
0,10	118,5	125,6	134,7	126,6	132,9	140,1
0,15	148,8	176,2	183,8	169,5	191,3	229,9
0,20	230,5	277,1	285,6	259,1	293,4	305,7
0,25	304,9	324,9	322,3	307,0	322,3	329,6
0,30	337,4	348,8	343,3	331,1	341,1	346,5
0,35	356,8	364,2	359,5	349,3	356,4	360,5
0,40	370,2	375,4	373,6	365,3	369,8	372,9
0,45	381,4	385,3	386,4	379,7	382,2	384,4
0,50	392,3	395,4	398,6	393,5	394,1	395,5
0,55	404,8	406,3	410,5	407,1	405,9	406,4
0,60	418,5	418,2	422,4	421,0	417,9	417,5
0,65	432,9	430,7	434,9	435,8	430,4	429,0
0,70	448,7	444,1	448,5	452,1	443,9	441,3
0,75	467,8	459,8	463,9	471,5	459,6	455,2
0,80	492,5	479,9	483,4	497,0	479,4	472,4
0,85	527,8	512,9	511,8	533,3	509,8	497,4
0,90	583,0	570,5	565,5	592,3	567,1	546,2

Разматране температуре које одговарају анализираном опсегу конверзије ($0{,}10 \leq \alpha \leq 0{,}90$) што укључује приближно главне области процеса (пиролизе/ко-пиролизе), дефинисане као "I" и "II" приказане на Слици 5.8.

Уочене разлике у вредностима E_a добијеним применом FR и KAS изоконверзионих метода су последица порекла изведених једначина од којих потичу ове методе. Препоручује се примена FR методе, с обзиром да, за разлику од KAS методе, не укључује математичке апроксимације. Разматрајући резултате приказане на сликама 5.12 а) до ж), уочава се велико одступање вредности E_a са променом степена конверзије α током посматраног процеса, за све анализиране узорке. За веће промене E_a са степеном α, што је карактеристика комплексних, вишестепених реакција, извођење средње вредности E_a у датим случајевима нема физичког смисла. Наведено потиче од чињенице да методе без модела не могу да обезбеде број степени реакције, њихов допринос целокупном процесу или ред реакције у ком се јављају. У сваком случају, резултати приказани на сликама 5.12. в) – г) и е) – ж) показују да се код оба лигнита (KSL и KLB), утицај WRG на реактивност процеса огледа кроз веома сличне зависности $E_a(\alpha)$. Потпуно супротно јавља се у случају SCG, где додавање SCG у мешавине са лигнитима узрокује значајна одступања у облику $E_a(\alpha)$ кривих (Слике 5.12. а) – б) и д) – ђ).

Повезано са сличним трендовима реактивности оба анализирана лигнита (ако се посматрају лигнити одвојено - E_a процеса пиролизе KSL и KLB већа је од исте величине за SCG при већим степенима конверзије ($\alpha = 0{,}30 – 0{,}65$ и $\alpha = 0{,}80$ за KSL; $\alpha = 0{,}30 – 0{,}60$ за KLB), идентификовано помоћу FR методе, додавање SCG и WRG у мешавине са анализираним лигнитима доводи до различитих ефеката током њихове трансформације у процесу ко-пиролизе. У општем случају, све мешавине KSL-SCG у широком опсегу температура и за већину степена конверзије (Табела 5.14) имају E_a вредности које су евидентно мање од наведених вредности за лигнит KSL и чист SCG током процеса пиролизе (Слика 5.12. а) и д)), Табела 5.10. Ово јасно указује на синергију између KSL и SCG. Поред тога, облик $E_a(\alpha)$ за мешавину KSL8-SCG2 је веома сличан облику $E_a(\alpha)$ криве за узорак KSL (Слика 5.12. а) и д)), што указује на неадитивно понашање за посматране вредности E_a и концентрацију SCG 20 %. Такође, с обзиром на чињеницу да се E_a смањује са повећањем садржаја SCG у мешавинама са лигнитима (KSL7-SCG3) (Слика 5.12. а) и д) за $0{,}40 \leq \alpha \leq 0{,}90$ (~320,9-549,6 °C) (Табела 5.14)), ово очигледно наводи да KSL8-SCG2 показује негативан синергетски ефекат у односу на KSL7-SCG3.

Наведено је у складу са резултатима датим у Табели 5.10, али је значајно условљено примењеном брзином загревања, што такође може закључити на основу понашања мешавине KSL9-SCG1 поредивши синергетске темепратурске опсеге мешавине у Табели 5.10 са променом вредности E_a у односу на T и α (много већа разлика у вредностима E_a при $\alpha = 0{,}25$, 0,40 и 0,90 за контролисане вредности температуре) (Слика 5.12. а) и д); Табеле 5.10. и 5.12. У случају лигнита KLB и његових мешавина са SCG, уочавају се различите ситуације. Само мешавина KLB9-SCG1 има $E_a(\alpha)$ тренд који приближно припада између $E_a(\alpha)$ трендова за процес пиролизе KLB и SCG (Слика 5.12. б) – KAS метода показује веће разлике), док мешавина KLB8-SCG2 показује континуални раст E_a, који чак прелази вредности за KLB и SCG, изнад $\alpha > 0{,}70$. Очигледно, однос 80 % KLB – 20 % SCG није погодан за ко-пиролизу, посебно у зони формирања коксног остатка (додавање 20 % SCG делује као инхибитор). Са друге стране, профил $E_a(\alpha)$ за ко-пиролизу мешавина KLB7-SCG3 се налази испод профила $E_a(\alpha)$ за KLB9-SCG1, указујући да синергетски ефекат за ове мешавине није равномеран, при чему је позитиван ефекат више изражен код примењених већих брзина загревања, померајући процес према вишим вредностима температура и истовремено утичући на промену вредности E_a (Слика 5.12 б) и ђ); Табеле 5.10 и 5.12). Наведени закључци се слажу са закључцима приказаним у Табели 5.7.

На основу добијених резултата може се закључити да макромолекуларна структура лигнита подлеже обимним реакцијама деполимеризације и разлагања, при чему се генеришу велике количине волатила из тара и коксни остатак. Истовремено, абсорбује се велика

количина топлоте. Стога, E_a лигнита се постепено повећава (α = 0,25 – 0,80). Са даљим повећањем степена конверзије, почеће фаза карбонизације угља, где се вредност E_a смањује тако да наведена вредност у овој фази није побољшана. Код пиролизе SCG, са повећањем температуре и степена конверзије, хемицелулоза и целулоза се постепено разлажу (повећање E_a показује да разлагање снажних молекуларних веза почиње са порастом температуре). Када је α > 0,70/0,80, E_a се значајно смањује. Може се претпоставити да се конверзија полукокса брзо смањује при чему структуре угљеника постају све више неуређене. Раст површине за одвијање реакција доводи до брзог повећања реактивности, што се манифестује значајним смањењем вредности E_a. Код пиролизе SCG, повећање брзине загревања или повећање температуре пиролизе воде смањењу приноса коксног остатка и топлотне моћи коксног остатка што је у складу са резултатима претходних истраживања која су спровели Елмоусли и коаутори [84].

Поред наведеног, за мешавине лигнита KSL и KLB и SCG, снижавање вредности E_a (осим за KLB8-SCG2 (α > 0,70)) показује да није присутно формирање комплексних молекула, са повећањем *T*. На основу не великих разлика између садржаја водоника у лигнитима и SCG (Табела 5.1), водоник се не нагомилава са компонентама лигнита, на тај начин спречавајући формирање комплексних молекула. Са друге стране, Сонојама и коаутори сугеришу да промене E_a током пиролизе угљеничних материјала уносе означене промене у структуре чврстих материја [85]. Пиролиза целулозе током процеса разлагања биомасе са смањењем E_a има тенденцију да формира аморфне чврсте структуре или да омекшава цикличне алифате који се трансформишу у ароматичне структуре. Током ко-пиролизе целулозе и лигнита, формирање аморфне структуре и ароматизација целулозе може да врши снажан утицај на формирање ко-пиролитичког коксног остатка. Стога, мања вредност E_a мешавина, може бити објашњена преко означених чврстих структурних промена целулозе у мешавини SCG и одговарајућег лигнита.

Разматрајући ко-пиролизу мешавина лигнита и SCG у оквиру овог рада, веће брзине загревања ($\geq$ 10 K/min) имају већи утицај на принос продуката ко-пиролизе за узорке мешавина KLB-SCG у поређењу са чистим SCG, нарочито на повећање приноса тара и коксног остатка. У сваком случају, ако мешавина није одговарајуће формирана, мешање може имати инхибиторски ефекат што доводи до смањења приноса био-уља и непожељног хемијског састава, као и веће вредности E_a у поређењу са чистим SCG. У табелама за преглед резултата истраживања у оквиру ове дисертације, приказано је да су за веће вредности SCG у мешавинама са лигнитима (30 % SCG), пожељније веће брзине загревања за KLB лигнит, док мање брзине загревања код лигнита KSL дају најбољи однос приноса одговарајућих продуката кроз поступак споре ко-пиролизе. Насупрот процесу споре ко-пиролизе, Сонцини и коаутори сугеришу да ослобађање водоника (H_2) из процеса брзе пиролизе биомасе спречава настанак унакрсних веза између подељених ароматичних структура током пиролизе угља за производњу тара, пре него секундарног коксног остатка и лаких гасова [86]. Такође, у оквиру истог рада, приказано је да је синергија током процеса пиролизе постаје значајнија са смањењем ранга угља, с обзиром да иницијалне структуре угљева нижег ранга садрже веће поре и мање кластере ароматичних структура које се лакше задржавају као тар у процесу брзе ко-пиролизе [86]. Стога, потребно је спровести додатне анализе за омогућавање употребе анализираних лигнита и SCG за спровођење процеса у реакторским системима при оптималним радним температурама. Генерално, најбољи услови за добијање високог приноса био-уља су велика брзина загревања и умерене температуре. Разматрајући претходно наведене резултате, мање брзине загревања као што је наведено за KSL лигнит, су боље од великих брзина загревања у смислу постизања боље конверзије. Резултати изведени у оквиру овог истраживања за случај ко-пиролизе лигнита и SCG могу помоћи у процени могућности примене ових горива у комерцијалне сврхе.

Поред свих наведених резултата, важно је нагласити простојање синергетског ефекта током процеса ко-пиролизе лигнита и SCG (интеракције минералних материја и појединачних компоненти биомасе у мешавини са лигнитом). Унутарчестично кретање алкалних метала (нарочито калијума, K), посебно, омогућава трансфер катализатора са биомасе на лигнит током процеса ко-пиролизе. С обзиром да лигнит може имати повећан садржај алуминијума и силицијума, ова два елемента могу реаговати са калијумом из SCG и формирати калијум алуминосиликате који инхибирају процес на високим темепартурама. Може се претпоставити да је овај ефекат израженији при ко-пиролизи мешавине KLB8-SCG2 за $T > 430$ °C ($\alpha > 0{,}70$), Табела 5.14 и Слика 5.14 б), где алкални и земноалкални метали присутни у биомаси могу подлећи секундарним реакцијама са минералима присутним у лигниту и формирати алуминосиликатна једињења која ометају формирање коксног остатка. Као последица наведеног, реактивност се смањује што доводи до пораста енергије активације (Табела 5.12). Улоа и коаутори наводе да минералне материје у биомаси делују као катализатори реакције разлагања мешавине лигнита и биомасе, чиме се смањује производња коксног остатка и поспешује ослобађање веће количине волатила [87]. У сваком случају, треба нагласити да се наведено најчешће јавља у случају мешавине KLB8-SCG2. Концентрација SCG у мешавини са KLB има важан утицај на пасиван синергетски ефекат током процеса ко-пиролизе. Стога, са повећањем концентрације SCG у мешавини, може се очекивати да ће се принос коксног остатка смањивати, на рачун повећања приноса течности и гасова. Постоји више фактора који утичу на обим смањења приноса коксног остатка. У резултатима претходних истраживања, Волкер и коаутори показали су да ослобађање топлоте из секундардних реакција поспешује процес деволатилизације примарног тара чиме се смањује принос коксног остатка [88].

Разматрајући резултате приказане на Сликама 5.14 в) – г) и е) – ж) који се односе на пиролизу појединачних материјала и ко-пиролизу мешавина лигнита и WRG, уочава се различито понашање мешавина у зависности од концентрације WRG. Ако се посматра процес пиролизе WRG и чистих узорака лигнита KSL и KLB, Слика 5.14 в) и г), може се уочити да пиролиза WRG не представља једноставно мономолекуларно разлагање у реакцији првог реда. У поређењу са пиролизом чистих узорака лигнита, вредност E_a за WRG је већа од вредности E_a за KSL и KLB (Слика 5.14 в) и г), Табеле 5.11 и 5.13). С обзиром да су вредности E_a за WRG веће од E_a лигнита (нарочито за температуре 400 – 425 °C, Табела 5.14), може се предпоставити да је брзина реакције крековања WRG мања на посматраним температурама. У другим температурским интервалима, брзина реакције може варирати са променом E_a. Наведено може потицати од хемијске природе волатила тара. Кунлиф и коаутори показали су да се тар пнеуматика претежно састоји од дугих ланаца полиалифата и полиаромата (PAH) [89]. Стога, потребна је већа количина енергије за кидање дугих ланаца стабилних међупроизвода.

Додавање WRG у различитим концентрацијама у мешавине са KSL и KLB се значајно одражава на синергетски ефекат, што у великом зависи од температуре и степена конверзије, чиме се регулише и промена E_a (Слика 5.14 в) – г)). Позитиван синергетски ефекат уочава се само код мешавина KSL8-WRG2 и KLB9-WRG1 у поређењу са пиролитичким понашањем лигнита KSL (Слика 5.14 в) и е), и KLB (Слика 5.14 г) и ж)). Све друге концентрације WRG у мешавинама са лигнитима имају негативан утицај у смислу синергетског деловања. Поред тога, приметно је да профил $E_a(\alpha)$ процеса ко-пиролизе мешавине KSL9-WRG1 приближно прати тренд профила $E_a(\alpha)$ за пиролизу WRG при опсегу $\alpha = 0{,}20 – 0{,}50$, где након $\alpha > 0{,}50$ ($T > 390$ °C), E_a нагло расте и достиже максималну вредност при $\alpha \sim 0{,}70$ и потом се смањује (Слика 5.14 в)). Према наведеним резултатима, у мешавини KSL9-WRG1 присутан је мешовит синергетски ефекат на процес ко-пиролизе KSL-WRG. Са друге стране, највећа концентрација WRG се показала као лоша за достизање оптималних перформанси процеса ко-пиролизе (Слика 5.14 в), г), е) и ж)). Резултати добијени из кинетичке анализе благо одступају од резултата синергетске анализе приказаних у Табели 5.8.

Претпоставља се да разлог оваквог понашања може објаснити чињеницом да синергетски ефекат, који потиче од намешавања WRG, зависи од температуре, тј. степен синергетског деловања се повећава на високим температурама независно од примењене брзине загревања. Допринос WRG за раскидање веза и стабилизацију радикала је знатно велик при високим температурама. Наиме, МекМилен и коаутори наводе да синергетски ефекат WRG може потицати од присуства полиароматичних угљоводоника који настају током ликвефакције WRG и где WRG делује као извор водоника за ликвефакцију лигнита [90]. Стога, повећање концентрације WRG до 20 % у мешавинама са лигнитима, очигледно резултује повећањем приноса течне фазе у поређењу са случајевима без додавања WRG. Вероватно је да повећање концентрације WRG у мешавинама доводи до реакција стабилизације слободних радикала.

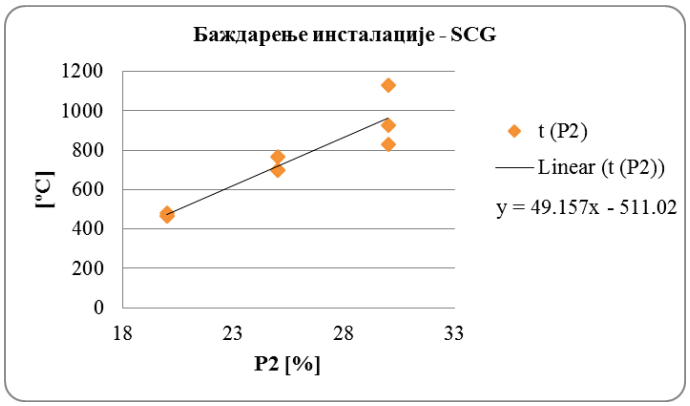
Додатно, мешавина KSL7-WRG3 показује веће вредности E_a за α~0,35 од лигнита KSL (Слика 5.14 в) и е)) при чему се наведено огледа кроз инхибиторско деловање волатила WRG које може ометати деволатилизацију KSL. Са друге стране, вредност E_a за ко-пиролизу мешавине KLB7-WRG3 (Слика 5.14 г) и ж)) се прогресивно повећава прелазећи вредност E_a за пиролизу лигнита KLB изнад α~0,70 и даље, достижући максималну вредност при α = 0,85 (~500 °C, Табела 5.14). Овакво понашање делује као инхибитор производње коксног остатка са повећањем температуре процеса пиролизе. У оба случаја, највећа концентрација WRG ће имати негативан утицај на принос гасне и чврсте фазе у процесу ко-пиролизе.

5.3. Анализа параметара процеса пиролизе узорака KSL, KLB, SCG и WRG појединачно, и ко-пиролизе њихових мешавина применом Реактора са усијаном мрежицом (WMR)

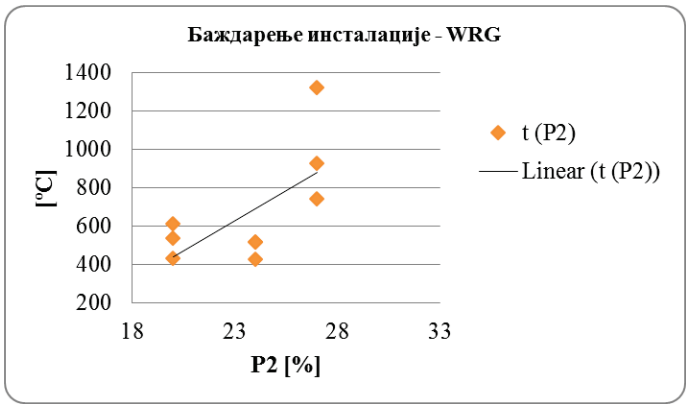
Применом реактора са усијаном мрежицом (WMR) описаног у Поглављу 4.2.3, спроведена је анализа утицаја концентрације компоненти SCG и WRG у мешавинама са лигнитима KSL и KLB (Табела 4.1), као и брзине загревања на принос волатила, карактеристичне температуре и кинетичке параметре (E_a) процеса тренутне пиролизе.

5.3.1. Баждарење инсталације

Баждарење инсталације спроведено је за по три узорка појединачних компоненти масе 75 mg, при чему је уочено да се са порастом брзине загревања повећавају разлике у завршним температурама процеса за сваки анализирани узорак (Слике 5.15 а) и б)). За дефинисање брзине загревања припремљених узорака мешавина (Табела 4.1) за узорке лигнита KSL и KLB као доминантних компоненти мешавина, коришћени су параметри дефинисани у оквиру истраживања која је спровео Животић [91]. Приликом испитивања узорака WRG, показано је да није добијена потребна поновљивост резултата за дефинисање линеарне зависности улазног напона и остварене температуре процеса (Слика 5.15 б)). Наведене разлике могу потицати од проблема у преносу топлоте са мрежице на узорак и унутар узорка услед веће масе узорка и кратког времена задржавања на максималној температури процеса.



а)



б)

Слика 5.15. Баждарење инсталације за спровођење процеса тренутне пиролизе узорака: а) SCG, б) WRG

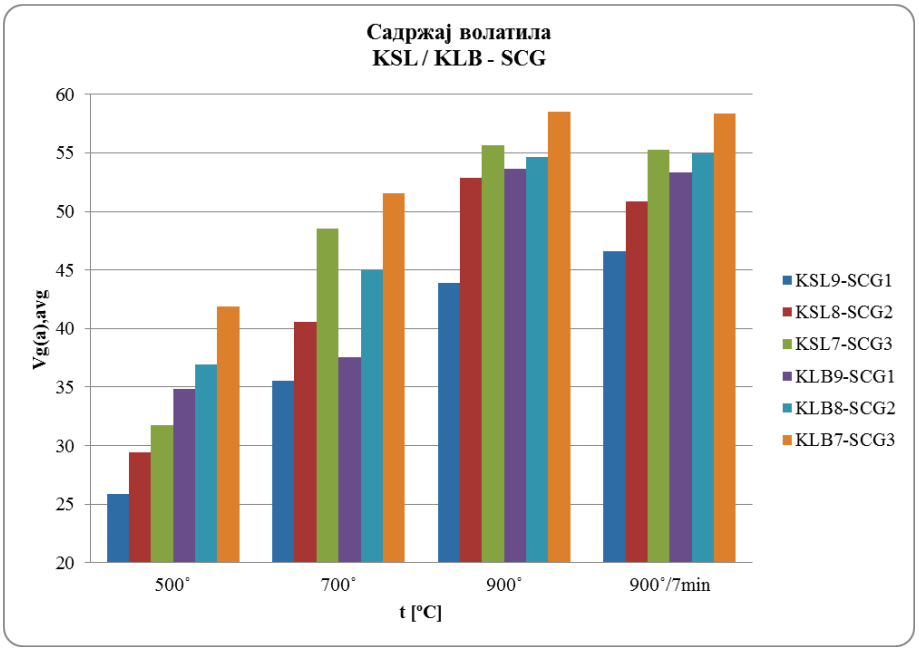
5.3.2. Утицај изабране експерименталне методе, врсте лигнита, отпада и брзине загревања на принос волатила

5.3.2.1. Мешавине лигнита KSL и KLB са SCG

На основу измерене промене масе узорка током процеса тренутне пиролизе и познате количине хигроскопске влаге (Табела 5.2), може се одредити ослобођена количина волатила:

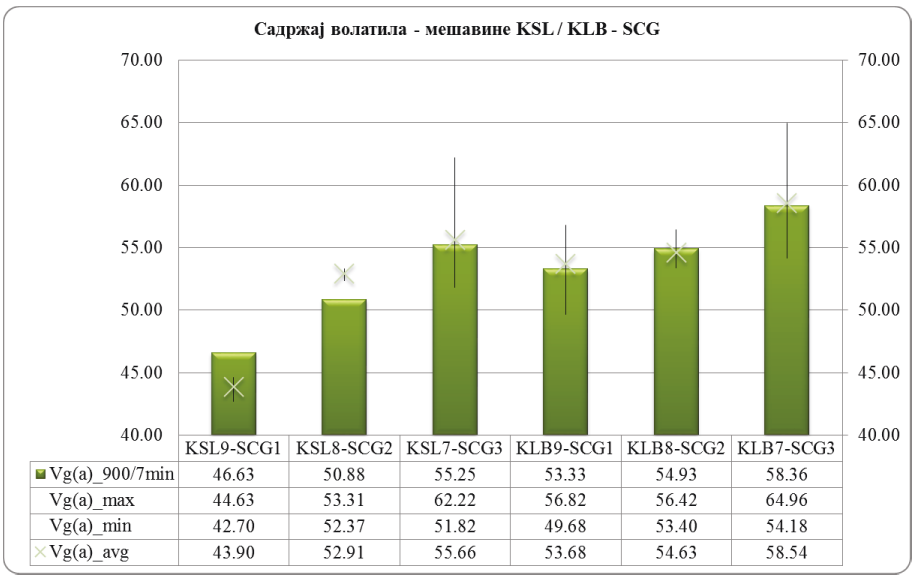
$$V_{g(a)} = 100 - \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} - M_{od} \qquad (5.6)$$

Добијени резултати приказани су графички, на Слици 5.16.



Слика 5.16. Садржај волатила у различитим мешавинама лигнита KSL и KLB са SCG при различитим параметрима процеса пиролизе

На основу приказа на Слици 5.16, може се закључити да се са повећањем концентрације SCG у мешавинама и порастом максималне температуре процеса ко-пиролизе мешавина са обе врсте лигнита количина ослобођених волатила повећава. Такође, количина ослобођених волатила већа је код мешавина лигнита KLB и SCG. Добијени резултати одговарају резултатима спроведене техничке анализе.

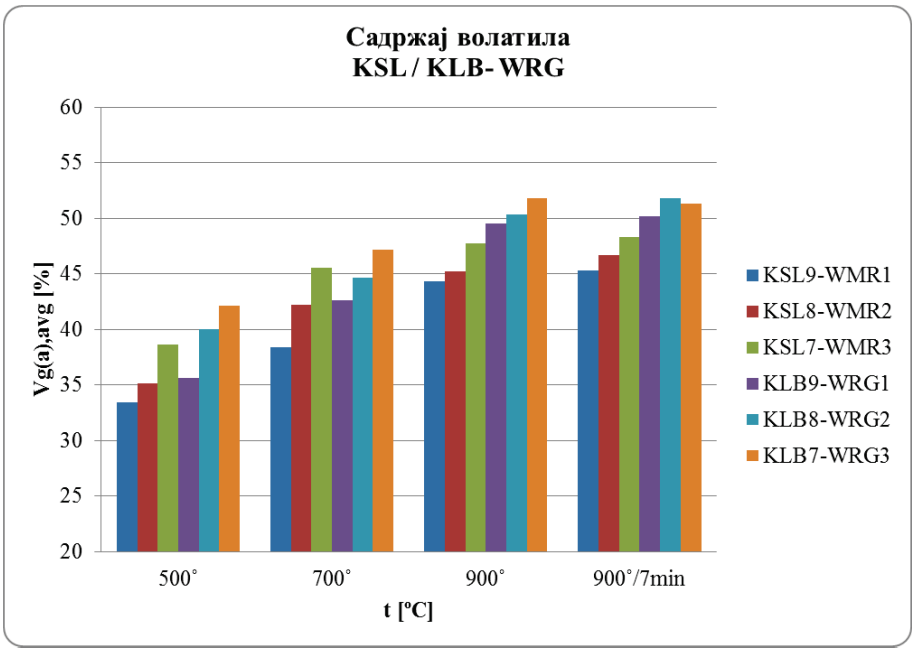


	KSL9-SCG1	KSL8-SCG2	KSL7-SCG3	KLB9-SCG1	KLB8-SCG2	KLB7-SCG3
Vg(a)_900/7min	46.63	50.88	55.25	53.33	54.93	58.36
Vg(a)_max	44.63	53.31	62.22	56.82	56.42	64.96
Vg(a)_min	42.70	52.37	51.82	49.68	53.40	54.18
Vg(a)_avg	43.90	52.91	55.66	53.68	54.63	58.54

Слика 5.17. Поређење резултата процеса деволатилизације спроведених применом експерименталне методе WMR и стандардног поступка – мешавине лигнита и SCG

На Слици 5.17. дат је графички приказ резултата процеса деволатилизације мешавина лигнита KSL и KLB са SCG спроведених применом различитих метода – експерименталне (WMR) и стандардног поступка [5], при чему је показано одговарајуће поклапање добијених резултата.

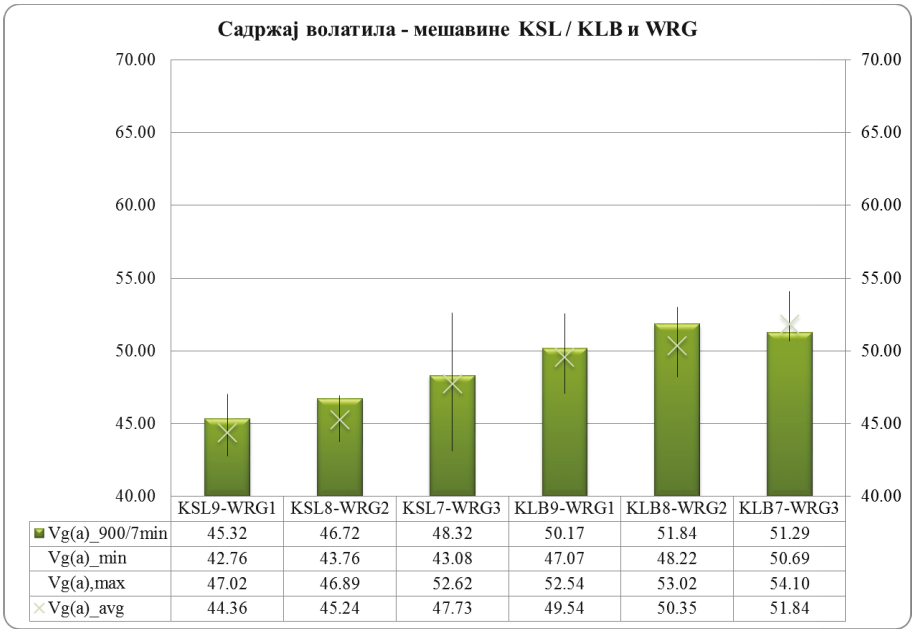
5.3.2.2. Мешавине лигнита KSL и KLB са WRG



Слика 5.18. Садржај волатила у различитим мешавинама лигнита KSL и KLB са WRG при различитим параметрима процеса пиролизе

На основу приказа на Слици 5.18, може се закључити да се са повећањем концентрације WRG у мешавинама и порастом максималне температуре процеса ко-пиролизе мешавина са обе врсте лигнита количина ослобођених волатила повећава. Такође, количина ослобођених волатила већа је код мешавина лигнита KLB и WRG. Добијени резултати одговарају резултатима спроведене техничке анализе.

Анализом резултата приказаних на Сликама 5.16 и 5.18, може се закључити да је промена приноса волатила у зависности од брзине загревања мање изражена код мешавина лигнита и WRG (≈ 33 ÷ 52 %) у односу на мешавине лигнита и SCG (≈ 26 ÷ 59 %), што потиче од различитих температура и потребног времена разлагања компоненти SCG и WRG, а условљено је и величином узорака и преносом топлоте.



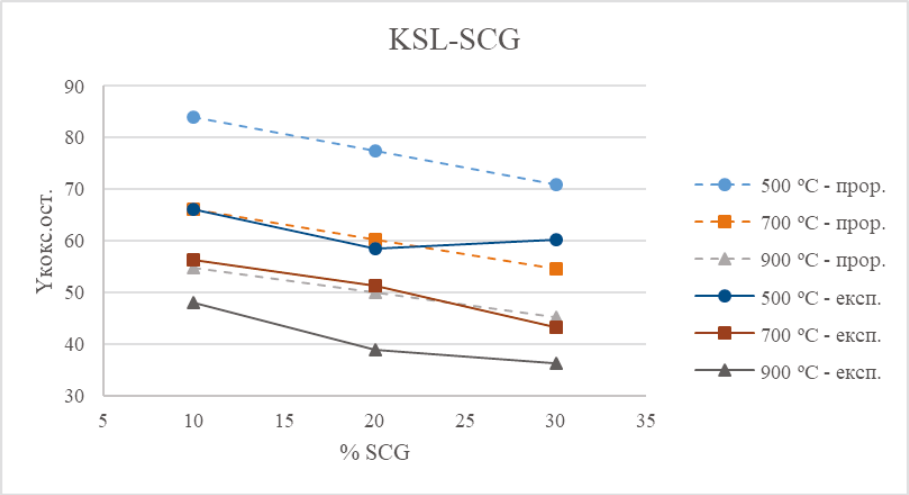
	KSL9-WRG1	KSL8-WRG2	KSL7-WRG3	KLB9-WRG1	KLB8-WRG2	KLB7-WRG3
Vg(a)_900/7min	45.32	46.72	48.32	50.17	51.84	51.29
Vg(a)_min	42.76	43.76	43.08	47.07	48.22	50.69
Vg(a),max	47.02	46.89	52.62	52.54	53.02	54.10
Vg(a)_avg	44.36	45.24	47.73	49.54	50.35	51.84

Слика 5.19. Поређење резултата процеса деволатилизације спроведених применом експерименталне методе WMR и стандардног поступка – мешавине лигнита и WRG

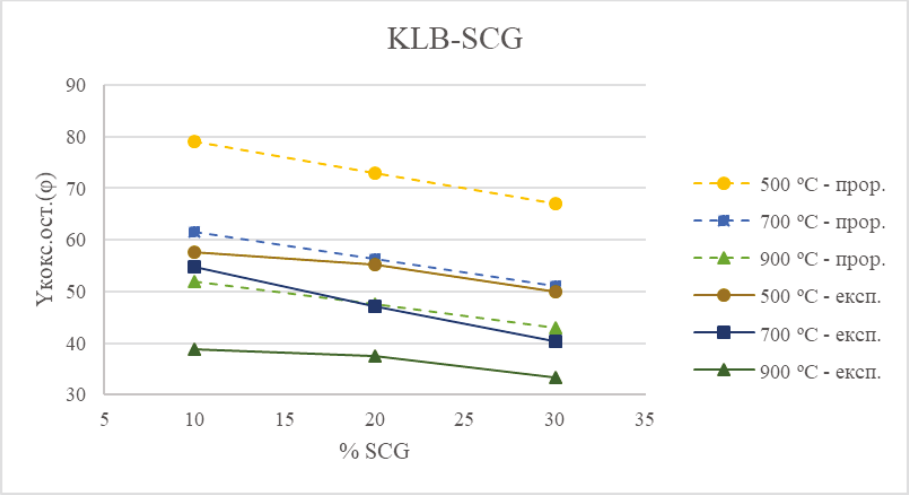
На Слици 5.19. дат је графички приказ резултата процеса деволатилизације мешавине лигнита KSL и KLB са WRG спроведених применом различитих метода – експерименталне (WMR) и стандардног поступка [5], при чему је показано одговарајуће слагање добијених резултата.

5.3.3. Анализа синергетског деловања

С обзиром да током поступка тренутне пиролизе применом WMR методе није вршено праћење промене масе у току времена, анализу синергетског деловања могуће је извршити на основу доступних резултата приноса коксног остатка. За одређивање теоријске вредности приноса коксног остатка ($Y_{\text{кокс.ост.прор.}}$) коришћена се једначина 5.4, при чему су добијени резултати упоређени са експериментално одређеним вредностима приноса коксног остатка ($Y_{\text{кокс.ост.експ.}}$) за мешавине лигнита KSL и KLB са SCG (Слика 5.20. а) и б)).



а)



б)

Слика 5.20. Зависност приноса коксног остатка од врсте лигнита, количине SCG и температуре процеса ко-пиролизе: а) KSL-SCG; б) KLB-SCG

На основу резултата приказаних на Сликама 5.20 а) и б) може се закључити да се са порастом количине SCG и температуре процеса ко-пиролизе за мешавинама са обе врсте лигнита смањује принос коксног остатка, при чему је већи код мешавина са лигнитом KSL.

Одређивањем односа приноса коксног остатка изведеног прорачунски (на основу једначине 5.4) и експериментално добијених вредности, одређује се вредност синергетског фактора SF, приказан у оквиру сличних истраживања која су спровели Ванг и коаутори [92], а којим се дефинише адитивни карактер, негативно или позитивно синергетско деловање током процеса ко-пиролизе:

$$SF = \frac{Y_{\text{кокс.ост.прор.}}}{Y_{\text{кокс.ост.експ.}}} \tag{5.5}$$

Табела 5.15. Вредности SF за мешавине KSL-SCG и KLB-SCG и различите температуре процеса ко-пиролизе

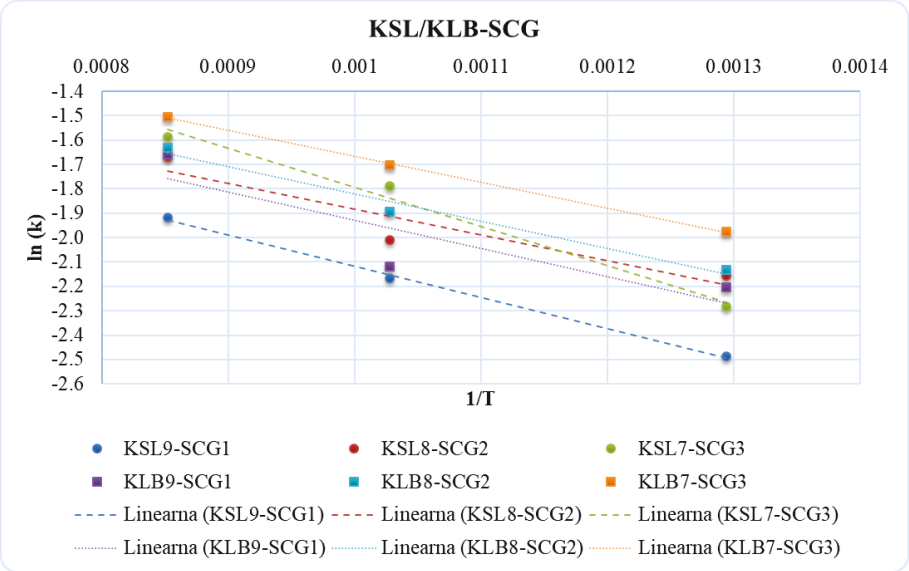
Узорак	**500 ºC**	**700 ºC**	**900 ºC**	**Узорак**	**500 ºC**	**700 ºC**	**900 ºC**
KSL9-SCG1	0,787	0,853	0,874	**KLB9-SCG1**	0,729	0,892	0,746
KSL8-SCG2	0,757	0,850	0,777	**KLB8-SCG2**	0,758	0,838	0,792
KSL7-SCG3	0,850	0,795	0,802	**KLB7-SCG3**	0,746	0,789	0,775

Резултати приказани у Табели 5.15 показују да је вредност SF у свим анализираним случајевима мања од 1, што значи да ни у једном анализираном случају није присутно адитивно деловање. Вредности SF < 1 представљају позитивно синергетско деловање на формирање коксног остатка у свим анализираним случајевима. Наведени резултати слажу се са резултатима добијеним применом методе TGA, на основу чега се може закључити да се увођењем SCG у мешавине са обе врсте лигнита, за све анализиране уделе SCG у мешавинама, остварује позитивно синергетско деловање на формирање коксног остатка независно од брзине загревања.

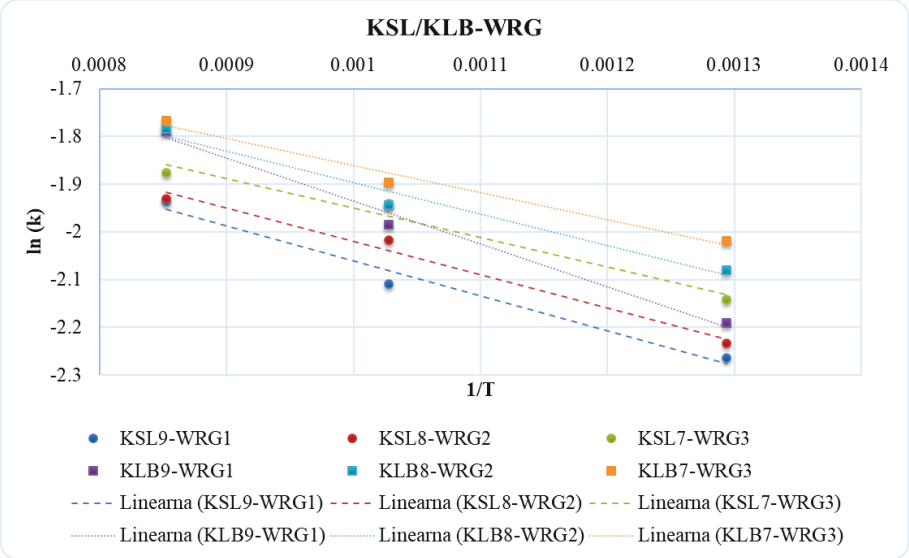
Анализа синергетског деловања за машавине лигнита KSL и KLB са WRG није спроведена због немогућности експерименталног одређивања вредности приноса коксног остатка за чист узорак WRG, односно прорачунске вредности приноса коксног остатка за мешавине анализираних лигнита и WRG.

5.3.4. Утицај изабране експерименталне методе, врсте лигнита, отпада и брзине загревања на кинетичке параметре процеса ко-пиролизе мешавина

Хемијска кинетика процеса тренутне ко-пиролизе мешавина лигнита KSL и KLB са SCG и WRG спроведеног коришћењем WMR инсталације извршена је применом Аренијусове једначине (3.3). Добијени резултати приказани су на Сликама 5.21 а) и б) и у Табели 5.16.



а)



б)

Слика 5.21. Одређивање кинетичких параметара процеса ко-пиролизе мешавина лигнита са биомасом и отпадом а) мешавине KSL, KLB са SCG; б) мешавине KSL, KLB са WRG

Табела 5.16. Кинетички параметри процеса тренутне пиролизе мешавина лигнита KSL, KLB са SCG и WRG

Узорак	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	Узорак	E (kJ/mol)	A (s^{-1})
KSL9-SCG1	10,662	0,4346	KSL9-WRG1	6,090	0,2650
KSL8-SCG2	8,808	0,4387	KSL8-WRG2	5,795	0,2663
KSL7-SCG3	13,307	0,8242	KSL7-WRG3	5,126	0,2634
KLB9-SCG1	9,631	0,4636	KLB9-WRG1	7,487	0,3552
KLB8-SCG2	9,296	0,4951	KLB8-WRG2	5,485	0,2901
KLB7-SCG3	8,814	0,5453	KLB7-WRG3	4,692	0,2734

Дефинисане вредности ***E*** мешавина лигнита, SCG и WRG, значајно су мање од вредности ***E*** дефинисане за узорке лигнита које је анализирао Животић [91], при чему се на основу показаног може претпоставити да се додавањем SCG и WRG у мешавине са лигнитима KSL и KLB смањује ***E*** процеса ко-пиролизе мешавина лигнита, биомасе и отпада. Вредности ***E*** за процес ко-пиролизе мешавина лигнита KSL-SCG смањује се до 2 до 3 пута у односу на вредност ***E*** лигнита KSL, док наведени однос при ко-пиролизи мешавина лигнита KLB-SCG износи око 2,5 у односу на ***E*** лигнита KLB. При ко-пиролизи мешавина лигнита и WRG приметно је још веће смањење вредности ***E*** ко-пиролизе мешавина у односу на ***E*** пиролизе лигнита, при чему за мешавине са лигнитом KSL наведено смањење износи 5 - 6 пута, односно са лигнитом KLB 3 - 5 пута. Показана смањења вредности кинетичких параметара доказују присуство снажног каталитичког деловања на процес ко-пиролизе мешавина које може потицати од Калијума у биомаси, такође у складу са резултатима које наводе Браун и коаутори [93] за ко-пиролизу угља и биомасе.

За дефинисане вредности ***E*** процеса пиролизе лигнита (Животић [91]) и ко-пиролизе мешавина спроведених у оквиру истраживања у овој докторској дисертацији, може се дефинисати однос:

KSL > KLB > KSL7-SCG3 > KSL9-SCG1 > KLB9-SCG1 > KLB8-SCG2 > KLB7-SCG3 > KSL8-SCG2 > KLB9-WRG1 > KSL9-WRG1 > KSL8-WRG2 > KLB8-WRG2 > KSL7-WRG3 > KLB7-WRG3.

Кинетички параметри дефинисани за процес ко-пиролизе лигнита KSL, KLB са SCG и WRG се битно разликују у односу на кинетичке параметре одређене на основу резултата експерименталних испитивања спроведених на TG инсталацији (Табеле 5.10 до 5.13). Наведена разлике у параметрима потичу од разлика у брзинама загревања, односно временима одвијања реакције (секундарне реакције између продуката ко-пиролизе на високим температурама) и величине узорака, што утиче на пренос топлоте који условљава одвијање процеса и добијање одговарајућих параметара. Такође, дефинисане вредности кинетичких параметара разликују се у односу на резултате сличних истраживања.

Недостатке примене ове методе представљају велике брзине загревања за које није могуће применити одговарајуће математичке апроксимације и доступне кинетичке моделе којима би се процес могао описати. Из наведених разлога, а у циљу потврде добијених резултата и избора одговарајућег модела за дефинисање параметара реалних процеса ко-пиролизе мешавина са великим брзинама загревања, потребно је спровести даља истраживања на реакторским инсталацијама уз одређивање кинетичких параметара применом доступних кинетичких модела.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brown coals and lignites – Determination of moisture content*, in *Indirect gravimetric method for moisture in the analysis sample*. 2014, Institut za standardizaciju Srbije.
2. *Brown coals and lignites – Determination of the volatile matter in the analysis sample*, in *Two furnace method*. 2013, Institut za standardizaciju Srbije.
3. *Solid mineral fuels – Determination of ash content*. 2010, Institut za standardizaciju Srbije.
4. *Solid biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method*, in *Moisture in general analysis sample*. 2017, Institut za standardizaciju Srbije.
5. *Solid biofuels – Determination of the content of volatile matter*. 2017, Institut za standardizaciju Srbije.
6. *Solid biofuels – Determination of ash content*. 2017, Institut za standardizaciju Srbije.
7. *Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value*. 2015, Institut za standardizaciju Srbije.
8. M.M.Životić, M.R.T., N.G.Manić, D.D.Stojiljković, A.M.Jovović, *Modeling devolatilization process of Serbian lignites using chemical percolation devolatilization model.* Thermal Science, 2019. **23**(5): p. 1543-1557.
9. D.R.Vardon, B.R.M., W.Zheng, K.Witkin, R.L.Evangelista, T.J.Strathmann, K.Rajagopalan, B.K.Sharma, *Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar.* Sustainable chemistry and engineering, 2013. **1**(10): p. 1286-1294.
10. E.Biagini, F.L., L.Petarca, L.Tognotti, *Devolatilization rate of biomass and coal-biomass blends: an experimental investigation.* Fuel, 2002. **81**(8): p. 1041-1050.
11. A.Demirbas, *Effects of Moisture and Hydrogen Content on the Heating Value of Fuels.* Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2007. **29**(7): p. 649-655.
12. A.Demirbas, *Relationship Between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass fuels.* Energy Exploration & Exploitation, 2002. **20**(1): p. 105-111.
13. R.P.Gupta, T.F.W., L.Baxter, *Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion*. 1999, New York: Kluwer Academic / Plenum publishers.
14. C.Quan, N.G., *Copyrolysis of biomass and coal: A review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergetic mechanisms.* BioMed Research International, 2016. **6**: p. 1-11.
15. C.Moon, Y.S., S.Ahn, T.Kim, G.Choi, D.Kim, *Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks.* Experimental Thermal and Fluid Science, 2013. **47**: p. 232-240.
16. M.Varol, A.T.A., B.Bay, H.Olgun, *Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis.* Thermochimica acta, 2010. **510**(1-2): p. 195-201.
17. O.Onay, H.K., *Determination of synergetic effect in co-pyrolysis of lignite and waste tyre.* Fuel, 2015. **150**: p. 169-174.
18. M.A.Serio, D.G.H., J.R.Markham, P.R.Solomon, *Kinetic of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory.* Energy & Fuels, 1987. **1**(2): p. 138-152.

19. K.Ceylan, H.K., Y.Onal, *Thermogravimetric analysis of pretreated Turkish lignites.* Fuel, 1999. **78**(9): p. 1109-1116.

20. M.Heydari, M.R., G.Gubta, *Kinetic Study and Thermal Decomposition Behaviour of Lignite Coal.* International Journal of Chemical Engineering, 2015. **2015**: p. 9.

21. H.Yang, R.Y., H.Chen, D.H.Lee, C.Zheng, *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.* Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.

22. X.Li, V.S., T.Kan, *Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 79-87.

23. M.A.Silva, S.A.N., M.J.Machado Silva, C.G.Sanchez, *The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry.* Biomass and Bioenergy, 1998. **14**(5): p. 457-467.

24. F.Girotto, A.P., R.Cossu, G.Elambo Nkeng, *The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation.* Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018. **20**: p. 695-701.

25. H.Yang, R.Y., H.Chen, C.Zheng, D.H.Lee, D.T.Liang, *In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin.* Energy and Fuels, 2006. **20**(1): p. 388-393.

26. T.Kan, V.S., T.J.Evans, *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**: p. 1126-1140.

27. S.Wang, G.D., H.Yang, Z.Luo, *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review.* Progress in Energy and Combustion Science, 2017. **62**: p. 33-86.

28. T.Naruephat, P.P. *Pyrolysis kinetics of coffee residue and tea residue by thermogravimetric analysis*. in *WRL International Conference*. 2017.

29. K.Werner, L.P., M.Brostrom, *Thermal decomposition of hemicelluloses.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 130-137.

30. S.I.Mussatto, L.M.C., J.P.A.Silva, I.C.Roberto, J.A.Teixeira, *A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds.* Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(2): p. 368-374.

31. S.Wang, Z.L., *Pyrolysis of Biomass*. Green Alternative Energy Resources. Vol. 1. 2017.

32. E.C.Rada, M.R., R. dal Maschio, M.Ischia, V.N.Panaitescu, *Energy recovery from tyres waste through thermal option.* UPB Scientific Bulletin, Series D: Mechanical Engineering, 2012. **74**(4).

33. M.Milotić, *Investigation of the influence of process parameters on the pyrolysis and gasification of waste automotive tires*, in *Faculty of technical sciences*. 2015, University of Novi Sad: Novi Sad.

34. R.K.Singh, B.R., A.Jana, S.Mondal, B.Jana, A.Kumar Sadhukhan, P.Gupta, *Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. **135**: p. 379-389.

35. J.Han, W.L., D.Liu, L.Qin, W.Chen, F.Xing, *Pyrolysis characteristics and mechanism of waste tyre: A thermogravimetry-mass spectrometry analysis.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. **129**: p. 1-5.

36. F.A.Lopez, A.A.E.H., F.J.Alguacil, T.A.Centeno, B.Lobato, *Kinetics of the Thermal Degradation of Granulated Scrap Tyres: a Model-free Analysis.* Materials Science, 2013. **19**(4): p. 6.

37. A.Quek, R.B., *Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **95**: p. 1-13.

38. R.K.Singh, S.M., B.Ruj, A.K.Sadhukhan, P.Gupta, *Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019. **141**: p. 14.

39. M.Juma, Z.K., J.Markos, L.Jelemensky, M.Bafrnec, *Experimental study of pyrolysis and combustion of scrap tire.* Polymers for advanced technologies, 2007. **18**: p. 144-148.

40. Y.M.Chang, *On pyrolysis of waste tire: degradation rate and product yields.* Resources, Conservation and Recycling, 1996. **17**(2): p. 125-139.

41. J.Haydary, L.J., L.Gašparovič, J.Markoš, *Influence of particle size and kinetic parameters on tire pyrolysis.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **97**: p. 73-79.

42. J.A.Conesa, R.F., A.Marcilla, *Mass spectrometry validation of a kinetic model for the thermal decomposition of tyre wastes.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **43**(1): p. 83-96.

43. M. Naqvi, E.D., J. Yan, *Complementing existing CHP plants using biomass for production of hydrogen and burning the residual gas in a CHP boiler.* Biofuels, 2017. **8**(6): p. 675-683.

44. A.S. Qureshi, I.K., S.R. Naqvi, A.A. Simiar, C.H. Ali, M. Naqvi, M. Danish, A. Ahmed, H. Majeed, A.N. Mir Jatt, M. Rehan, A.-S. Nizami, *Fruit waste to energy through open fermentation.* Energy Procedia 2017. **142**: p. 904-904.

45. R.S. Miller, J.B., *A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics.* Combustion Science and Technology, 1996. **126**: p. 97-137.

46. T. Mani, P.M., J. Abedi, N. Mahinpey, *Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics.* Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(8): p. 952-958.

47. S.S. Idris, N.A.R., K. Ismail, A.B. Alias, Z.A. Rashid, M.J. Aris, *Investigationon thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric anaysis (TGA).* Bioresource Technology 2010. **101**(12): p. 4584-4592.

48. G. Skodras, P.G., P. Basinas, E. Kakaras, G. Sakellaropoulos, *Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(11): p. 3791-3799.

49. D.K. Shen, S.G., K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang, *Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment.* Fuel, 2009. **88**(6): p. 1024-1030.

50. H. Haykiri-Acma, S.Y., S. Kucukbayrak, *Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed.* Renew Energy, 2006. **31**(6): p. 803-810.

51. Buessing, L., *Energy from olive mill waste: Pyrolysis and oxidation kinetics of olive mill waste*. 2012.

52. A. Arenillas, F.R., J.J. Pis, *Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **50**(1): p. 31-46.

53. L. Chen, C.Z., X. Guo, Y. Mao, Y. Zhang, X. Zhang, W. Li, Y. Long, H. Zhu, B. Eiteneer, V. Zamansky, *Gas evolution kinetics of two coal samples during rapid pyrolysis.* Fuel Processing Technology, 2010. **91**(8): p. 848-852.

54. G. de la Puente, E.M., E. Fuente, J.J. Pis, *Modelling of volatile product evolution in coal pyrolysis. The role of aerial oxidation.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998. **44**(2): p. 205-218.

55. S. Syed, R.Q., I. Talab, I. Janajreh, *Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data.* Fuel, 2011. **90**(4): p. 1631-1637.

56. J.F. González, J.M.E., J.L. Canito, J.J. Rodríguez, *Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **58-59**: p. 667-683.

57. M. Olazar, G.L., M. Arabiourrutia, G. Elordi, R. Aguado, J. Bilbao, *Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **81**(1): p. 127-132.

58. M.R. Islam, H.H., J. Fardoushi, *Pyrolysis kinetics behavior of solid tire wastes available in Bangladesh.* Waste management, 2009. **29**(2): p. 668-677.

59. A.H. Tchapda, S.V.P., *A review of thermal co-conversion of coal and biomass/waste.* Energies, 2014. **7**(3): p. 1098-1148.

60. P.Straka, Z.B., *Co-gasification of a lignite/waste-tyre mixture in a moving bed.* Fuel Processing Technology, 2009. **90**(10): p. 1202-1206.

61. A.M. Fernández, C.B., M.A. Díez, R. Álvarez, *Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties.* Fuel, 2010. **89**(11): p. 3388-3392.

62. B. Han, Y.C., Y. Wu, D. Hua, Z. Chen, W. Feng, M. Yang, Q. Xie, *Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics–biomass blends through thermogravimetric analysis.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **115**: p. 227-235.

63. X. Wei, X.M., X. Peng, Z. Yao, F. Yang, M. Dai, *Comparative investigation between co-pyrolysis characteristics of protein and carbohydrate by TG-FTIR and Py-GC/MS.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. **135**: p. 209-218.

64. S.-Q. Li, Q.Y., S.-E. Wen, Y. Chi, J.-H. Yan, *Properties of pyrolytic chars and activated carbons derived from pilot-scale pyrolysis of used tires.* Journal of the Air & Waste Management Association 2005. **55**(9): p. 1315-1326.

65. A. Vyas, T.C., J.L. Goldfarb, *Porosity development and reactivity changes of coal-biomass blends during co-pyrolysis at various temperatures.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017. **124**: p. 79-88.

66. P.A. Bozkurt, M.C., *Co-extraction of lignite and waste tire mixtures.* Energy Sources A 2014. **36**: p. 2296-2304.

67. L. Zhang, S.X., W. Zhao, S. Liu, *Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor.* Fuel, 2007. **86**(3): p. 353-359.

68. K. Kidena, K.M., M. Katsuyama, S. Murata, M. Nomura, *Development of aromatic ring size in bituminous coals during heat treatment in the plastic temperature range.* Fuel Processing Technology, 2004. **85**(8-10): p. 827-835.

69. T. Sonobe, N.W., S. Pipatmanomai, *Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and corncob.* Fuel Processing Technology, 2008. **89**(12): p. 1371-1378.

70. S. Yuan S, X.-L.C., W.-F. Li, H.-F. Liu, F.-C. Wang, *Nitrogen conversion under rapid pyrolysis of two types of aquatic biomass and corresponding blends with coal.* Bioresource Technology, 2011. **102**(21): p. 10124-10130.

71. Z. Miao, G.W., P. Li, X. Meng, Z. Zheng, *Investigation into co-pyrolysis characteristics of oil shale and coal.* International Journal of Mining Science and Technology, 2012. **22**(2): p. 245-249.

72. I. Suelves, M.J.L., R. Moliner, *Synergetic effects in the co-pyrolysis of samca coal and a model aliphatic compound studied by analytical pyrolysis.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. **65**(2): p. 197-206.

73. M. Guo, J.-C.B., *Characteristics and application of co-pyrolysis of coal/biomass blends with solid heat carrier.* Fuel Processing Technology, 2015. **138**: p. 743-749.

74. C. Quan, S.X., Y. An, X. Liu, *Co-pyrolysis of biomass and coal blend by TG and in a free fall reactor.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **117**(2): p. 817-823.

75. Z. Wang, K.W., J. Xia, Y. He, Y. Liu, J. Liu, *Pyrolysis characteristics of coal, biomass, and coal-biomass blends under high heating rate conditions: Effects of particle diameter, fuel type, and mixing conditions.* Energy Fuels, 2015. **29**(8): p. 5036-5046.

76. Z.Q. Wu, S.Z.W., J. Zhao, L. Chen, H.Y. Meng, *Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal.* Bioresource Technology 2014. **169**: p. 220-228.

77. I. Suelves, R.M., M.J. Lazaro, *Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: Influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000. **55**(1): p. 29-41.

78. R. Moliner, I.S., M.J. Lazaro, *Synergetic effects in the copyrolysis of coal/petroleum residue mixtures by pyrolysis/gas chromotoraphy: Influence of temperature, pressure, and coal nature.* Energy Fuels, 1998. **12**(5): p. 963-968.

79. P. Acar, A.S., Z. Misirlioğlu, M. Canel, *The pyrolysis of scrap tire with lignite.* Energy Sources A 2012. **34**: p. 287-295.

80. A. Sınağ, M.S., M. Güllü, M. Canel, *Characterization of the liquid phase obtained by copyrolysis of Mustafa Kemal Pasa (M.K.P.) lignite (Turkey) with low density polyethylene.* Energy Fuels 2006. **20**(5): p. 2093-2098.

81. Z.M.Brat, B.Ž.J., D.D.Stojiljković, M.B.Radojević, N.G.Manić, *Assessment of synergistic effect on performing the co-pyrolysis process of coal and waste blends based on thermal analysis.* Thermal Science, 2022. **26**(3): p. 2211-2224.

82. T.-A. Kua, A.A., A. Mohammadinia, S. Horpibulsuk, M. Mirzababaei, *Stiffness and deformation properties of spent coffee grounds based geopolymers.* Construction and Building Materials, 2017. **138**: p. 79-87.

83. J. Xiong, Z.J.Z., S.Q. Xu, G.S. Yu, *Effect of alkali metal on rate of coal pyrolysis and gasification.* CIESC Journal, 2011. **1**.

84. M. Elmously, N.J., A. Apfelbacher, R. Daschner, A. Hornung, *Thermo-catalytic reforming of spent coffee grounds.* Bioresources and Bioprocessing, 2019. **6**.

85. N. Sonoyama, J.H., *Characterisation of coal and biomass based on kinetic parameter distributions for pyrolysis.* Fuel, 2013. **114**: p. 206-215.

86. R.M. Soncini, N.C.M., N.T. Weiland, *Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions.* Fuel, 2013. **112**: p. 74-82.

87. C.A. Ulloa, A.L.G., X.A. García, *Thermogravimetric study of interactions in the pyrolysis of blends of coal with radiata pine sawdust.* Fuel Processing Technology, 2009. **90**(4): p. 583-590.

88. S. Völker, T.R., *Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis – impact of initial and final mass on kinetic results.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. **62**(2): p. 165-177.

89. A.M.Cunliffe, P.T.W., *Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998. **44**(2): p. 131-152.

90. D.F. McMillen, R.M., D.S. Tse, S.E. Nigenda, *The case for induced bond scission during coal pyrolysis.* Fuel, 1989. **68**(3): p. 380-386.

91. M.Životić, *Behaviour of domestic lignites from Kolubara and Kostolac mines during thermal decomposition process*, in *Faculty of Mechanical Engineering*. 2018, University of Belgrade: Belgrade.

92. L.Wang, J.F., Y. Song, W-Y. Li, *Synergistic effects and its influencing factors during co-processing of coal and biomass in a wire-mesh reactor.* Journal of the Energy Institute, 2023. **108**.

93. R. C. Brown, Q.L., G. Norton, *Catalytic efects observed during the co-gasification of coal and switchgrass.* Biomass and Bioenergy, 2000. **18**: p. 499-506.

6. МОДЕЛИРАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ

Дефинисање кинетичких модела којима се описују процеси пиролизе мешавина лигнита KLS и KLB, са 10 % отпада SCG и WRG (Табела 5.1, Поглавље 5) спроведених методом TGA за три различите брзине загревања – β = 10, 15 и 20 K/min, извршено је применом софтвера NETZSCH Kinetics Neo, при чему су одређени следећи елементи анализираних процеса:

- ✓ број ступњева;
- ✓ врста кинетичког модела;
- ✓ кинетички параметри (Ea, A_n (logA));
- ✓ функција конверзије $f(\alpha, T)$;
- ✓ температура конверзије T и степен разградње α;

као и параметри статистичке анализе:

- ✓ средње квадратно одступање (R^2);
- ✓ F-test;
- ✓ средња вредност резидуала;
- ✓ резидуална сума квадрата.

Избор мешавина за дефинисање модела са 10 % удела отпада, извршен је на основу приказаних резултата анализа синергетског деловања, као и полазне претпоставке о утицају количине отпада у мешавинама на емисије из процеса ко-пиролизе / ко-сагоревања. Постигнута вредност средњег квадратног одступања износи $R^2 > 0{,}99950$ у свим анализираним случајевима, што уз остале параметре статистичке анализе (F-test, средња вредност резидуала, резидуална сума квадрата), представља задовољавајуће преклапање експерименталних резултата и формираних кинетичких модела и на основу чега се може закључити да су дефинисани кинетички модели процеса пиролизе мешавина лигнита са биомасом и отпадом експериментално валидирани.

Добијени резултати приказани су у следећим табелама:

- Табела 6.1. Кинетички модели процеса пиролизе лигнита KSL и KLB,
- Табела 6.2. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавине KSL9-SCG1,
- Табела 6.3. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавине KLB9-SCG1,
- Табела 6.4. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KSL9-WRG1 и KLB9-WRG1.

Табела 6.1. Кинетички модели процеса пиролизе лигнита KSL и KLB

Узорак	Ступањ	Врста примењеног кинетичког модела	Резултати прорачуна кинетичких параметара				Брзина загревања – β (K/min)	Температура конверзије / степен разградње				DTG	Параметри статистичке анализе			
			Удео (%)	Ea (kJ/mol)	logA (1/s)	Функција конверзије $f(\alpha, T)$		T_почет.	T_крај	α_почет.	α_крај	T_peak	F-test	R^2	Средња вредност резидуала	Резидуална сума квадрата
KSL	I	F_n	24,1	66,493	7,556	$3{,}597 \cdot 10^7 \cdot \exp(-66{,}493/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{2{,}739}$	10	27,5	224,1	0	0,236	94	Infinity	0,99985	0,188	34,954
							15	27,7	232,6	0	0,236	102				
							20	22,0	236,5	0	0,235	108				
	II	A_n	54,7	387,936	27,627	$4{,}236 \cdot 10^{27} \cdot (0{,}150)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}150-1}{0{,}150}}\right) \cdot \exp(-387{,}936/R \cdot T)$	10	224,1	464,3	0,236	0,710	407				
							15	232,6	467,9	0,236	0,707	409				
							20	236,5	472,9	0,235	0,710	410				
	III	A_n	21,3	349,723	17,383	$2{,}415 \cdot 10^{17} \cdot (0{,}174)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}174-1}{0{,}174}}\right) \cdot \exp(-349{,}723/R \cdot T)$	10	464,3	892,4	0,710	0,996	490				
							15	467,9	890,8	0,707	0,996	495				
							20	472,9	888,8	0,710	0,999	499				
KLB	I	F_n	18,9	57,006	6,278	$1{,}897 \cdot 10^6 \cdot \exp(-57{,}006/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{2{,}316}$	10	25,3	209,2	0	0,187	90	1,0	0,99993	0,156	22,443
							15	26,6	214,2	0	0,186	99				
							20	25,0	221,3	0	0,186	103				
	II	A_n	58,3	393,600	28,613	$4{,}102 \cdot 10^{28} \cdot (0{,}148)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}148-1}{0{,}148}}\right) \cdot \exp(-393{,}600/R \cdot T)$	10	209,2	454,4	0,187	0,699	393				
							15	214,2	458,6	0,186	0,699	396				
							20	221,3	461,3	0,186	0,698	400				
	III	A_n	22,8	540,045	28,493	$3{,}112 \cdot 10^{28} \cdot (0{,}103)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}103-1}{0{,}103}}\right) \cdot \exp(-540{,}045/R \cdot T)$	10	454,4	892,2	0,699	0,997	467				
							15	458,6	890,6	0,699	0,999	472				
							20	461,3	888,8	0,698	0,996	476				

Табела 6.2. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KSL9-SCG1

Узорак	Ступањ	Врста примењеног кинетичког модела	Резултати прорачуна кинетичких параметара				Брзина загревања – β (K/min)	Температура конверзије / степен разградње				DTG	Параметри статистичке анализе			
			Удео (%)	Ea (kJ/mol)	logA (1/s)	Функција конверзије $f(\alpha, T)$		T_почет.	T_крај	α_почет.	α_крај	T_peak	F-test	R^2	Средња вредност резидуала	Резидуална сума квадрата
KSL9-SCG1	I	F_n	16,4	57,320	5,974	$9{,}419 \cdot 10^5 \cdot \exp(-57{,}320/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{1{,}551}$	10	27,2	213,4	0	0,216	103	1,0	0,99978	0,263	64,465
							15	27,0	227,7	0	0,215	111				
							20	27,5	238,9	0	0,214	118				
	II	F_n	5,8	36,507	2,324	$210{,}863 \cdot \exp(-36{,}507/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{1{,}756}$	10	65,2	494,6	0,216	0,819	146				
							15	72,4	538,1	0,215	0,849	160				
							20	80,3	522,1	0,214	0,814	170				
	III	A_n	42,8	402,525	31,249	$1{,}774 \cdot 10^{31} \cdot (0{,}142)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}142-1}{0{,}142}}\right) \cdot \exp(-402{,}525/R \cdot T)$	10	232,4	555,5	0,219	0,894	354				
							15	246,6	538,1	0,219	0,849	355				
							20	254,0	522,0	0,218	0,814	359				
	IV	A_n	34,9	84,125	2,956	$903{,}650 \cdot (0{,}405)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}405-1}{0{,}405}}\right) \cdot \exp(-84{,}125/R \cdot T)$	10	327,4	779,7	0,385	0,999	430				
							15	333,7	772,9	0,389	0,970	438				
							20	340,9	777,3	0,402	0,953	444				

Табела 6.3. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KLB9-SCG1

Узорак	Ступањ	Врста примењеног кинетичког модела	Резултати прорачуна кинетичких параметара				Брзина загревања – β (K/min)	Температура конверзије / степен разградње				DTG	Параметри статистичке анализе			
			Удео (%)	Ea (kJ/mol)	logA (1/s)	Функција конверзије $f(\alpha, T)$		T_почет.	T_крај	α_почет.	α_крај	T_peak	F-test	R^2	Средња вредност резидуала	Резидуална сума квадрата
KLB9-SCG1	I	F_n	18,6	63,528	6,812	$6{,}486 \cdot 10^6 \cdot \exp(-63{,}528/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{3{,}033}$	10	51,3	174	0	0,173	103	1,0	0,99991	0,886	737,993
							15	57,0	182	0	0,174	112				
							20	61,7	187	0	0,169	117				
	II	F_n	3,78	193,766	15,908	$8{,}091 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-193{,}766/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{10{,}181}$	10	174	314	0,173	0,317	293				
							15	178	327	0,176	0,344	299				
							20	181	333	0,166	0,344	305				
	III	A_n	21,1	406,458	34,742	$5{,}521 \cdot 10^{34} \cdot (0{,}057)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}057-1}{0{,}057}}\right) \cdot \exp(-406{,}458/R \cdot T)$	10	263	469	0,199	0,729	281				
							15	265	477	0,199	0,726	287				
							20	270	484	0,197	0,725	291				
	IV	A_n	22,5	362,433	2,767	$584{,}790 \cdot (0{,}032)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}032-1}{0{,}032}}\right) \cdot \exp(-362{,}433/R \cdot T)$	10	394,7	776,7	0,548	0,985	413				
							15	396,3	770,5	0,545	0,979	424				
							20	400,2	772,0	0,546	0,968	427				

Табела 6.4. Кинетички модели процеса ко-пиролизе мешавина KSL9-WRG1 и KLB9-WRG1

Узорак	Ступањ	Врста примењеног кинетичког модела	Резултати прорачуна кинетичких параметара				Брзина загревања – β (K/min)	Температура конверзије / степен разградње				DTG	Параметри статистичке анализе			
			Удео (%)	Ea (kJ/mol)	logA (1/s)	Функција конверзије $f(\alpha, T)$		T_почет.	T_крај	α_почет.	α_крај	T_peak	F-test	R^2	Средња вредност резидуала	Резидуална сума квадрата
KSL9-WRG1	I	F_n	19,8	51,116	4,928	$8{,}472 \cdot 10^4 \cdot \exp(-51{,}116/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{1{,}764}$	10	27,4	212,8	0	0,197	109	1,0	0,99978	0,248	61,891
							15	26,7	223,6	0	0,198	118				
							20	28,7	228,1	0	0,197	125				
	II	A_n	59,2	515,584	37,937	$8{,}650 \cdot 10^{37} \cdot (0{,}126)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}126-1}{0{,}126}}\right) \cdot \exp(-515{,}584/R \cdot T)$	10	212,8	538,1	0,197	0,860	399				
							15	223,6	541,7	0,198	0,858	401				
							20	228,1	544,2	0,197	0,856	402				
	III	A_n	21,0	325,774	16,973	$9{,}397 \cdot 10^{16} \cdot (0{,}185)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}185-1}{0{,}185}}\right) \cdot \exp(-325{,}774/R \cdot T)$	10	443,5	776,4	0,691	0,971	468				
							15	447,1	776,5	0,692	0,963	473				
							20	450,1	773,8	0,694	0,957	476				
KLB9-WRG1	I	F_n	15,8	51,353	4,964	$9{,}204 \cdot 10^4 \cdot \exp(-51{,}353/R \cdot T) \cdot (\alpha)^{1{,}489}$	10	28,1	194,7	0	0,159	110	1,0	0,99984	0,252	56,453
							15	28,4	201,9	0	0,158	119				
							20	25,7	210,4	0	0,158	126				
	II	A_n	57,8	447,641	33,367	$2{,}328 \cdot 10^{33} \cdot (0{,}148)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}148-1}{0{,}148}}\right) \cdot \exp(-447{,}641/R \cdot T)$	10	194,7	516,4	0,159	0,835	387				
							15	201,9	518,7	0,158	0,833	390				
							20	210,4	523,1	0,158	0,833	392				
	III	A_n	26,3	405,964	22,345	$2{,}213 \cdot 10^{22} \cdot (0{,}122)^{\alpha} \cdot \left(-\ln(\alpha)^{\frac{0{,}122-1}{0{,}122}}\right) \cdot \exp(-405{,}964/R \cdot T)$	10	425,6	777,6	0,633	0,963	441				
							15	428,2	775,2	0,631	0,955	444				
							20	432,7	771,8	0,635	0,947	448				

На основу резултата приказаних у Табелама 6.1. до 6.5. може се закључити следеће:

- Пиролиза лигнита KSL и KLB представљена је као тростепени процес који се може описати моделима реакција n-тог реда - F_n и аутокаталитичким моделима - A_n. На основу добијених параметара, може се закључити да модел F_n реда одговарајуће описује зону издвајања влаге из лигнита, док A_n модели описују процесе деволатилизације и секундарне пиролизе лигнита, односно секундарне реакције продуката деволатилизације. Приметно је одступање вредности кинетичких параметара који одговарају трећем ступњу разлагања лигнита, што се може објаснити и показаним разликама у приносу коксног остатка анализираних лигнита (Табела 5.2, Поглавље 5). Такође, добијени резултати разликују се од доступних резултата истраживања која су спровели Животић и коаутори [1]. Формирани кинетички модели за процесе пиролизе лигнита KSL и KLB коришћени су као полазна основа за моделирање кинетике процеса ко-пиролизе лигнита са биомасом и отпадом.
- Пиролиза мешавине KSL9-SCG1 представљена је као сложен, четворостепени процес који се може описати моделом n-тог реда - F_n и аутокаталитичким моделом - A_n, што одговара моделу пиролизе лигнита као основне компоненте мешавине, при чему F_n модели одговарају ступњевима издвајања влаге из KSL и влаге везане у SCG, уз уочљиво преклапање ступњева II и III. Ступњеви III и IV описују се аутокаталитичким моделима и представљају разлагање компоненти KSL и SCG, које обухвата и њихово синергетско деловање. Слично понашање утврђено је и за мешавину KLB9-SCG1, уз значајно одступање кинетичких параметара код ступњева II и IV, што се може објаснити синергетским деловањем компоненти мешавине при нижим температурама (ступањ II), као и грешком мерења при већим степенима конверзије ($\alpha > 0.7$) који одговара ступњу IV, код кога су присутне велике разлике између доњих и горњих вредности E_a и који се може искључити из анализе. Добијени резултати разликују се од резултата сличних истраживања кинетичких параметара процеса ко-пиролизе мешавина угља и биомасе која су спровели Јајараман и коаутори [2].
- Пиролиза мешавине KSL9-WRG1 одвија се као тростепени процес при чему су уочљиве зоне издвајања влаге које се могу описати моделом n-тог реда - F_n , и зоне разлагања компоненти мешавине које се могу описати аутокаталитичким моделом - A_n.
- Пиролиза мешавина KLB9-WRG1 одвија се као тростепени процес при чему су уочљиве зоне издвајања влаге које се могу описати моделом n-тог реда - F_n , и зоне разлагања компоненти мешавине које се могу описати аутокаталитичким моделом - A_n.
- Вредности кинетичких параметара приближне су за обе мешавине лигнита и WRG, на основу чега се може претпоставити да нема великог утицаја појединачне врсте лигнита на кинетичке параметре мешавине. Добијени резултати разликују се у односу на резултате сличних истраживања која су спровели Дан-лу Пан и коаутори [3], што указује на постојање разлика које потичу од намешавања различитих врста материјала (различитог порекла) у процесима ко-пиролизе мешавина.
- Показана одступања резултата истраживања у оквиру ове докторске дисертације у односу на резултате сличних истраживања, могу се објаснити разликама у примењеним експерименталним методама, дефинисаним условима испитивања (величина узорка, гранулација, брзина загревања, количина и врста биомасе и отпада).

ЛИТЕРАТУРА

1. M.M.Životić, M.R.T., N.G.Manić, D.D.Stojiljković, A.M.Jovović, *Modeling devolatilization process of Serbian lignites using chemical percolation devolatilization model.* Thermal Science, 2019. **23**(5): p. 1543-1557.
2. K. Jayaraman, M.V.K., I. Gokalp, *Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends.* Renewable Energy, 2017. **101**: p. 293-300.
3. Dan-lu Pan, W.-t.J., Rui-tang Guo, Yang Huang, Wei-guo Pan, *Thermogravimetric and Kinetic Analysis of Co-Combustion of Waste Tires and Coal Blends.* ACS Omega, 2021. **6** p. 5479−5484.

7. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације дефинисане су полазне основе за пројектовање процеса пиролизе/ко-пиролизе лигнита и отпада као почетне фазе процеса сагоревања. Анализирани су утицаји врсте и количине компоненти мешавина, као и брзине загревања на синергетско деловање, приносе волатила, пепела, коксног остатка и кинетичке параметре посматраних процеса, уз дефинисање одговарајућих кинетичких модела који описују анализиране процесе, при чему су добијени значајни резултати који се могу користити за даље моделирање процеса у ложиштима реалних енергетских постројења која сагоревају домаће лигните.

За потребе дефинисања утицаја додавања отпадних полимерних материјала различитог порекла (биомаса – SCG и гранулат отпадних пнеуматика – WRG) у мешавине са домаћим лигнитима Костолац и Колубара и утицаја различитих брзина загревања на параметре техничке анализе, реактивност, синергетско деловање и кинетичке параметре процеса ко-пиролизе, спроведене су следеће активности:

- елементарна анализа чистих узорака,
- техничка анализа чистих узорака и мешавина са 10, 20 и 30 % удела отпада у мешавинама,
- пиролиза чистих узорака лигнита и отпада, као и ко-пиролиза формираних мешавина, применом различитих метода – TGA (спора пиролиза) и WMR (тренутна пиролиза),
- кинетичка анализа посматраних процеса применом изоконверзионих метода (без модела),
- формирање експериментално валидираних кинетичких модела и кинетичка анализа посматраних процеса применом кинетичких метода заснованих на моделу за чисте узорке лигнита и мешавине лигнита са 10% отпада.

На основу резултата спроведених анализа може закључити следеће:

❖ ***Утицај карактеристика лигнита и врсте и количине отпада на параметре техничке анализе***

- ✓ Лигнит KLB у односу на лигнит KSL поседује боље карактеристике у погледу мањег садржаја влаге и пепела, већег садржаја волатила, односно лошије карактеристике у погледу ниже вредности топлотне моћи. У односу на карактеристике узорака лигнита, разматране врсте отпада поседују веће вредности топлотне моћи, већи садржај волатила, као и мањи садржај пепела, што их чини потенцијално погодним за замену дела лигнита у процесима ко-пиролизе. У односу на лигните, садржај влаге у отпадној биомаси је већи, што потиче из поступка настајања SCG, док је садржај влаге у WRG занемарљив;
- ✓ Увођењем SCG и WRG у мешавине са обе врсте лигнита смањује се укупан принос волатила, што потиче од израженог синергетског деловања између продуката ко-пиролизе компоненти мешавина;
- ✓ Повећање удела SCG у мешавинама са лигнитима показује различит утицај на топлотну моћ мешавина (повећање топлотне моћи код мешавина са лигнитом KSL, односно смањење топлотне моћи мешавина са лигнитом KLB). За разлику од SCG, повећање удела WRG у мешавинама доводи до повећања топлотне моћи мешавина са обе врсте лигнита;

- ✓ Мешавине SCG и лигнита показују лошије особине у погледу параметара техничке анализе (смањен принос волатила, већи садржај влаге, смањена топлотна моћ мешавина са KLB) у односу на чисте узорке лигнита.

❖ ***Утицај примењене методе (брзине загревања и величине узорка) на параметре техничке анализе, реактивност и синергетско деловање између продуката ко-пиролизе мешавина***

- ✓ Врста примењене методе нема значајног утицаја на укупан принос волатила који одговара вредностима одређеним техничком анализом;
- ✓ Повећање брзине загревања смањује реактивност анализираних узорака померањем температура за одвијање реакција према вредностима виших температура уз скраћење времена за одвијање реакција. При значајно великим брзинама загревања, овај утицај се губи (потребно кратко време за одвијање реакција);
- ✓ Увођење SCG у мешавине са лигнитима доводи до повећања реактивности мешавина у односу на реактивност анализираних лигнита, док је код мешавина WRG и лигнита уочено супротно понашање – реактивност анализираних мешавина се смањује;
- ✓ Није могуће поређење резултата реактивности оцењених на основу различитих карактеристичних фактора (FC/VM – принос коксног остатка, PF – принос волатила, SBR – принос пепела);
- ✓ Увођење SCG у мешавине са лигнитима доводи до претежно негативног синергетског деловања, независно од количине SCG у мешавинама, док примењена брзина загревања значајно утиче на приносе волатила и коксног остатка;
- ✓ Увођење WRG у мешавине са лигнитима има бољи утицај на принос продуката насталих у процесу ко-пиролизе (тара и коксног остатка) у односу на додавање SCG у мешавине са лигнитима, при чему је идентификован позитиван синергетски ефекат на високим температурама где додавање WRG не доводи до инхибиције процеса термичког разлагања. У наведеним случајевима, концентрација WRG у мешавинама са лигнитима има већи утицај на процес ко-пиролизе у односу на брзину загревања, што је супротно у односу на случај мешавина лигнита и SCG;
- ✓ Принос коксног остатка смањује са повећањем количине SCG и WRG у мешавинама за обе врсте лигнита, при чему је виши у случају мешавина лигнита и WRG у односу на мешавине лигнита и SCG. Анализирани синергетски ефекат на формирање коксног остатка је позитиван;
- ✓ На основу резултата анализе SBR фактора, може се закључити да ни код једне мешавине није присутно адитивно понашање.

❖ ***Утицај примењене методе (брзине загревања и величине узорка) на кинетичке параметре процеса ко-пиролизе мешавина одређене применом изоконверзионих FR и KAS метода(без модела) – TGA и Аренијусове једначине (WMR)***

- ✓ Присутно је знатно одступање вредности E_a са променом степена конверзије α током посматраног процеса, за све анализиране узорке, што је карактеристика комплексних, вишестепених реакција;
- ✓ Утицај WRG на реактивност процеса огледа се кроз веома сличне зависности $E_a(\alpha)$ за обе врсте лигнита (KSL и KLB). Потпуно супротно јавља се у случају SCG, где додавање SCG у мешавине са лигнитима узрокује значајна одступања у облику $E_a(\alpha)$ кривих;
- ✓ E_a мешавина KSL-SCG за већину степена конверзије има мање вредности од вредности E_a за лигнит KSL и чист SCG током процеса пиролизе, што потиче од синергетског

деловања. У случају лигнита KLB и његових мешавина са SCG, уочавају се различити резултати (позитиван и негативан синергетски ефекат);

- ✓ Повећање удела WRG показује различит утицај на кинетичке параметре процеса ко-пиролизе мешавина лигнита и WRG. Вредност E_a за WRG већа је од вредности E_a за чисте узорке лигнита KSL и KLB. Додавање WRG у различитим концентрацијама у мешавине са KSL и KLB се значајно одражава на синергетски ефекат, што у великом зависи од температуре и степена конверзије, чиме се регулише и промена E_a. Резултати добијени из кинетичке анализе благо одступају од резултата синергетске анализе;
- ✓ Примена WMR методе показала се непримењивом за пиролизу чистих узорака WRG. Претпоставка је да долази до појаве фазног прелаза услед велике брзине загревања и промене специфичног топлотног капацитета, при чему доведена количина топлоте доводи до пораста температуре изнад граничне вредности за коришћени термопар, за исте улазне параметре;
- ✓ Кинетички параметри процеса ко-пиролизе мешавина спроведеног применом WMR методе показују повећање реактивности мешавина са повећањем концентрације обе врсте отпада, при чему је већа реактивност мешавина лигнита KLB и отпада, у односу на мешавине KSL и отпада. Добијени кинетички параметри значајно се разликују у односу на параметре одређене применом TG методе, као последица великих разлика у брзинама загревања и величини узорка што условљава одвијање процеса преноса масе и топлоте.

❖ ***Утицај примењене методе (брзине загревања и величине узорка) на кинетичке параметре процеса ко-пиролизе мешавина одређене применом кинетичких метода заснованих на моделу***

- ✓ Моделирањем анализираних процеса пиролизе/ко-пиролизе чистих узорака лигнита и отпада показано је да се посматрани процеси одвијају као вишестепени, при чему се могу описати једначинама реакција n-тог реда и аутокаталитичким једначинама;
- ✓ Није уочен значајан утицај узајамних разлика између анализираних лигнита на кинетичке параметре процеса пиролизе;
- ✓ Вредности кинетичких параметара дефинисане за мешавине лигнита SCG и WRG приближне су за обе врсте мешавина, на основу чега се може закључити да нема великог утицаја појединачне врсте лигнита на кинетичке параметре процеса ко-пиролизе мешавина. Формирани модели могу се користити за предвиђање кинетичких параметара процеса пиролизе/ко-пиролизе за брзине загревања које нису обухваћене испитивањем.

У оквиру ове докторске дисертације, а на основу резултата техничке анализе, анализе синергетског деловања и кинетичке анализе, показано је да увођењем SCG у мешавине са анализираним домаћим лигнитима долази до претежно негативног синергетског деловања између компоненти мешавина, при чему је за коначну оцену погодности примене SCG потребно спровести додатне техно-економске анализе уштеда примарног горива у односу на произведене количине енергије након увођења разматране врсте биомасе у процесе ко-пиролизе уз претходно намешавање на складишту. Поред наведеног, показано је да се намешавањем WRG добија гориво одговарајућег квалитета и карактеристика за одвијање процеса ко-пиролизе/ко-сагоревања у постојећим ложиштима енергетских постројења уз остваривање предвиђених добити.

Значај спроведених истраживања и добијених резултата огледа се у остваривању потребних уштеда и смањењу зависности од примарних извора енергије, смањењу емисија GHG, као и омогућавању енергетске транзиције са фосилних горива на обновљиве изворе енергије смањењем доступних количина отпада који поседује одговарајући енергетски потенцијал.

У циљу продубљивања спроведене анализе могућности примене разматраних мешавина лигнита и отпада и разраде добијених резултата, потребно је спровести даља истраживања у погледу:

- ✓ Анализе могућности примене и утицаја променљивог хемијског састава и структуре различитих врста материјала SCG и WRG (различитог порекла) на карактеристике процеса пиролизе компоненти, односно карактеристике формираних мешавина и процеса ко-пиролизе мешавина лигнита и отпада;
- ✓ Детаљне разраде појединачних ступњева дефинисаних кинетичких модела процеса пиролизе/ко-пиролизе лигнита, SCG и WRG различитог порекла, у циљу одређивања утицаја променљивог хемијског састава и структуре SCG и WRG на избор модела и кинетичке параметре процеса пиролизе/ко-пиролизе основних компоненти и мешавина, као и дефинисање оптималног решења (модела) применљивог на мешавине лигнита и анализираних отпада у општем случају;
- ✓ Развоја нових техничких решења за одвојено увођење горива различитих карактеристика (SCG) у постојећа ложишта енергетских постројења на различитим температурама, анализе синергетског деловања за случај одвојеног увођења горива и упоредне анализе добијених резултата са резултатима истраживања доступним у оквиру ове докторске дисертације;
- ✓ Оцене економске оправданости инвестиција у постојећа енергетска постројења, односно дефинисање потребних подлога за развој нових, погодних техничких решења у циљу унапређења енергетске ефикасности и снижења енергетског интензитета домаће индустрије.

❖ *Научни допринос*

- ✓ У оквиру ове докторске дисертације, применом експерименталних метода са малим брзинама загревања и моделирањем кинетике процеса пиролизе мешавина домаћих лигнита Костолачког и Колубарског угљоносног басена са SCG и WRG дефинисани су кинетички параметри - E_a и A_n анализираних процеса за посматране мешавине лигнита са 10% SCG и WRG у општем случају, применљиви за реалне услове ко-пиролизе као почетне фазе ко-сагоревања у постојећим ложиштима термоенергетских постројења.

БИОГРАФИЈА

Загорка Брат рођена је 27.09.1986. године у Београду. Основне академске студије завршила је на Машинском факултету Универзитета у Београду 2008. године са просечном оценом 9,83, док је мастер академске студије на модулу за Термоенергетику завршила 2010. године у истој високошколској установи, са просечном оценом 9,75. Докторске академске студије на Машинском факултету наставља 2017. године на Катедри за технологију материјала, у оквиру Лабораторије за горива и сагоревање, под менторством проф. др Драгославе Стојиљковић и проф. др Небојше Манића.

Од 2010. до 2018. године радно искуство стицала је у предузећима IMG Engineering & Construction doo као пројектант сарадник на великом броју значајних пројеката за процесну индустрију, а потом и као водећи инспектор и оцењивач за опрему под притиском у нафтној, петрохемијској индустрији и енергетици Републике Србије у предузећу PED Inspect doo. Од јуна 2018. године запослена је у компанији НИС а.д. Нови Сад где је напредовала до позиције Руководиоца Службе оперативне поузданости на којој и данас ради. Професионалне квалификације потврђује полагањем Стручног испита за област машинство и стицањем лиценци 330 и 430 за Одговорног пројектанта и извођача радова термотехнике, термоенергетике, процесне и гасне технике, стицањем IRCA сертификата за екстерног оцењивача система квалитета у складу са стандардом ISO 9001:2015 и полагањем Стручног испита за Координатора за БЗР у фази израде пројекта. Поред редовних активности, била је и ментор у два циклуса програма „*NIS Calling*“ студентске праксе, као и организатор и учесник друштвено одговорних волонтерских акција у оквиру Клуба волонтера НИС а.д. Нови Сад. Течно говори енглески језик, а служи се руским језиком.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Загорка М. Брат

Број индекса Д45/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

МОДЕЛИРАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ МЕШАВИНА ЛИГНИТА СА БИОМАСОМ И ОТПАДОМ

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени;
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

У Београду, _____

Потпис аутора

_____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Загорка М. Брат
Број индекса	Д45/2017
Студијски програм	Докторске студије
Наслов рада	Моделирање кинетике процеса пиролизе мешавина лигнита са биомасом и отпадом
Ментор	др Драгослава Стојиљковић, редовни професор – Машински факултет Универзитета у Београду др Небојша Манић, редовни професор – Машински факултет Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, _____

Потпис аутора

_____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

МОДЕЛИРАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ МЕШАВИНА ЛИГНИТА СА БИОМАСОМ И ОТПАДОМ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY – NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY – NC – ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY – NC – SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY – ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY – SA)

У Београду, _____

Потпис аутора

_____