

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

МАШИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Милош Б. Радојевић

**Квалитативна идентификација гасовитих  
продуката термохемијске конверзије биомасе  
применом симултане термалне анализе и масене  
спектрометрије**

Докторска дисертација

Београд, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Miloš B. Radojević

**Qualitative identification of gaseous products during  
biomass thermochemical conversion process using  
simultaneous thermal analysis and mass  
spectrometry**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

**Ментори докторске дисертације:**

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

Др Бојан Јанковић, виши научни сарадник  
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке Винча

**Чланови Комисије за оцену и одбрану:**

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

др Мирко Коматина, редовни професор  
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Владимир Јовановић, доцент  
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Љиљана Медић, редовни професор  
Политехнички универзитет у Мадриду

др Милан Вујановић, ванредни професор  
Факултет стројарства и бродоградње Универзитета у Загребу

Датум одбране:

# Предговор

## Садржај

Предговор .....	i
Садржај.....	i
Сажетак .....	iii
1. Увод.....	1
2. Карактеристике биомасе као обновљивог извора енергије и њена улога у сектору производње енергије.....	5
2.1. Лигно-целулозна биомаса.....	7
2.1.1. Целулоза.....	10
2.1.2. Хемицелулоза .....	10
2.1.3. Лигнин.....	11
2.2. Скробна и шећерна биомаса.....	11
2.3. Отпадна биомаса .....	12
2.4. Физичке карактеристике биомасе .....	12
3. Термохемијски процеси конверзије биомасе .....	16
3.1. Сагоревање.....	18
3.2. Гасификација .....	22
3.3. Пиролиза .....	26
3.4. Ликвефакција.....	28
4. Експериментална испитивања горива.....	30
4.1. Симултана термална анализа .....	30
4.1.1. Опште о термалној анализи .....	30
4.1.2. NETZSCH STA445F5 Jupiter®.....	35
4.1.2.1. Гасови .....	36
4.1.2.2. Узорак .....	38
4.1.2.3. Калибрација.....	39
4.1.2.4. Фина подешавања.....	43
4.2. Гасна анализа употребом масене спектрометрије.....	52
4.2.1. Увод.....	52
4.2.2. Извор јона – електронска јонизација .....	56

4.2.3.	Масени анализатор – квадруполни масени филтер .....	58
4.2.4.	Детектор – мултипликатор електрона.....	63
4.2.5.	NETZSCH QMS403D Aëolos®.....	64
5.	Кинетика термохемијских процеса конверзије.....	67
6.	Квалитативна и делимична квантитативна анализа гасова .....	74
6.1.	Квалитативна анализа гасова .....	74
6.2.	Делимична квантитативна анализа гасова.....	79
7.1.	Thermogravimetric kinetic study of solid recovered fuel pyrolysis.....	83
7.2.	Comparative pyrolysis kinetics of various biomasses based on model-free and DAEM approaches improved with numerical optimization procedure .....	84
7.3.	TG-DSC-MS analysis of pyrolysis processes of various agricultural residues .....	85
7.4.	Kinetic study of oxy-combustion of plane tree ( <i>Platanus orientalis</i> ) seeds (PTS) in O <sub>2</sub> /Ar atmosphere .....	86
7.5.	Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetic mechanism of waste biomass from fruit processing industry .....	87
7.6.	Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination.....	88
8.	Закључак и предлог за наставак истраживања.....	91
9.	Литература .....	94
ПРИЛОГ: Објављени научни радови који представљају тематску целину у вези са темом докторске дисертације .....		100

## Сажетак

Предмет истраживања ове докторске дисертације је примена симултане термалне анализе и масене спектрометрије за одређивање различитих карактеристика биомасе као горива од значаја за коришћење у енергетске сврхе применом термохемијских процеса конверзије. Наведене експерименталне методе нису примарно намењене испитивању биомасе, услед чега је у оквиру ове дисертације извршено прилагођавање методологије испитивања поменутих методама за карактеризацију биомасе. С обзиром на широк спектар могућности примене експерименталне апаратуре, обрађено је више термохемијских процеса конверзије (пиролиза, гасификација и сагоревање) и обухваћен је велики број узорака биомасе (дрвна, пољопривредна и отпадна биомаса). Анализа резултата испитивања подразумевала је одређивање кинетичких параметара процеса конверзије различитих типова биомасе, а добијени резултати верификовани су објављивањем у водећим међународним и домаћим научним часописима. У наставку истраживања поред кинетичке анализе, спроведена је гасна анализа процеса применом масене спектрометрије. Гасном анализом испитивани су најзаступљенији гасови који се ослобађају током термохемијских процеса конверзије биомасе. Том приликом, развијена је методологија најпре за квалитативну анализу гасова, а потом и делимичну квантитативну анализу, што представља најзначајнији научни допринос ове докторске дисертације. Добијени резултати су потврђени поређењем са литературним изворима и публиковањем у међународним научним часописима. Ови резултати се могу искористити за оптимизацију термохемијских процеса конверзије при коришћењу биомасе, као и за процену најефикасније технологије за максимално искоришћење потенцијала биомасе, што указује на значај овог истраживачког рада, а тиме и научни допринос предметне докторске дисертације.

**Кључне речи:** биомаса, симултана термална анализа, термогравиметрија, масена спектрометрија

**Научна област:** Машинство

**Ужа научна област:** Технологија материјала – погонски материјали и сагоревање

**УДК број:**

## **Abstract**

The subject of the investigation in this thesis is the application of simultaneous thermal analysis and mass spectrometry for determination of different characteristics of biomass as a fuel which are important for energy production by thermochemical conversion processes. Considered experimental methods are not primarily proposed for biomass testing, as a result of which, within the framework of this dissertation, considered testing methodology was adopted to methods for biomass characterization. According to a wide range of possibilities for the application of experimental equipment, several thermochemical conversion processes (pyrolysis, gasification, and combustion) were processed and a large number of biomass samples (wood, agricultural, and waste biomass) were included. The analysis of test results included the determination of kinetic parameters of the respective conversion process for different types of biomass, where the obtained results were verified by publishing in international and domestic scientific journals. Further in the performed research, in addition to the kinetic analysis, the analysis of evolved gasses from conversion processes was performed using mass spectrometry. The most common gases that are released during thermochemical processes of biomass conversion were examined by gas analysis. For that purpose, a methodology was developed, first for the qualitative analysis of gases, and then for the semi-quantitative analysis, which represents the most significant scientific contribution of the dissertation. Obtained results were confirmed by comparison with literature sources and publication in international scientific journals. These results can be used to optimize thermochemical conversion processes when using biomass, as well as to evaluate the most efficient technology for maximum use of biomass potential, which indicates the importance of this research work, and thus the scientific contribution of the dissertation.

**Keywords:** biomass, simultaneous thermal analysis, thermogravimetry, mass spectrometry

**Scientific field:** Mechanical engineering

**Scientific subfield:** Materials technology - fuel and combustion

**UDC:**

# 1. Увод

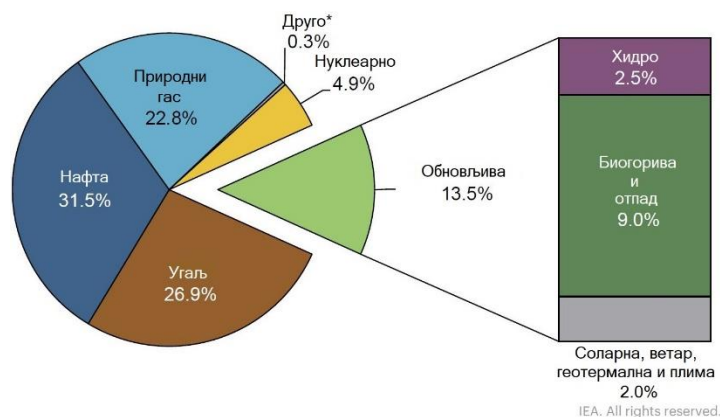
Неоспорна је чињеница да је употреба фосилних горива, као необновљивог извора енергије, ограничена, односно да се она не могу дугорочно експлоатисати. При том, њиховом употребом, у Земљиној атмосфери повећава се концентрација гасова који изазивају ефекат стаклене баште. Тренутно се у жижи јавности, са аспекта заштите животне средине, истичу два глобална поремећаја Земљине атмосфере. Један је оштећење озонског омотача у стратосфери, као последица утицаја *CFC* флуида (фреона) које би требало одстранити из употребе према Монреалском протоколу, док се други односи на климатске промене услед глобалног загревања. Утицај климатских промена видљив је широм Земље, укључујући интензивне падавине, пораст глобалне температуре, учесталост и дужина суша, пораст нивоа мора услед топљења глечера и ледених капа и повећана учесталост екстремних појава. Ови утицаји истичу осетљивост кључних економских активности, друштва, инфраструктуре и индустрије. У настојању ка одрживом коришћењу енергетских ресурса потребно је да се кроз различите индикаторе и критеријуме пронађу начини за одрживу употребу Земљиних ресурса, заштити постојећа и/или опорави већ нарушена животна средина, уз истраживање и развој технологија за ефикасно искоришћење обновљивих извора енергије (ОИЕ) [1-3].

Увећана емисија гасова са ефектом стаклене баште у Земљиној атмосфери може изазвати драстичне климатске промене укључујући и трајно глобално загревање. Наиме, средња температура Земље у периоду од 1993-2003. године увећана је за 1,4 °C [4], при чему се сматра да максимално дозвољено повећање температуре не сме да пређе 2 °C пре него што последице промена услед глобалног загревања постану трајне. Највећи удео у томе има повећана концентрација  $\text{CO}_2$ , која је увећана за 31 %, а сматра се да до 1750. године није мењана неколико милиона година [1]. У 2020. години, емитовано је 31,5 Gt  $\text{CO}_2$  [5]. Затим утицаја има повећан садржај метана – 15 %, азотних оксида – 17 %, и других гасова. Последица сагоревања фосилних горива одговорна је за 75 % увећања концентрације  $\text{CO}_2$ , док је осталих 25% узроковано смањењем шумских површина [1, 6].

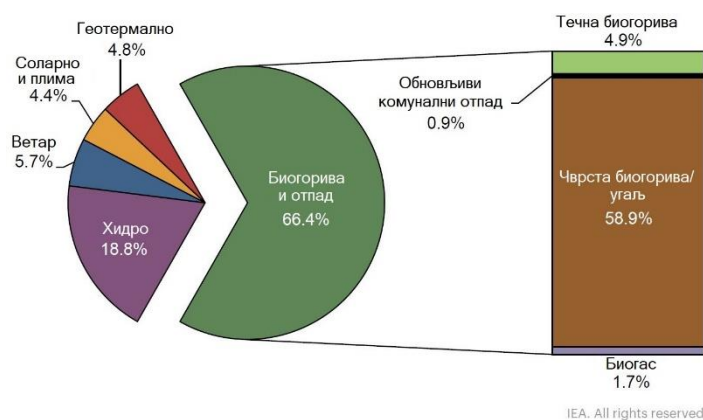
Због наведених проблема, Европски парламент и савет донели су Директиву 2009/28/EZ о промоцији производње енергије из ОИЕ, која налаже да 20 % укупно произведене енергије из Европске Уније (ЕУ) мора потицати из ОИЕ, при чему све земље чланице морају обезбедити да најмање 10 % произведеног горива које користи у саобраћају потиче из ОИЕ, а све то до краја 2020. године. У децембру 2018. године, Директива је ревидирана и на снагу ступа нова – 2018/2001/EU, којом се прописују нови циљеви према којима ће удео ОИЕ у укупној производње енергије у ЕУ до 2030. године износити 32 % [7, 8].

У 2018, укупно светско примарно снабдевање енергијом (*total primary energy supply – TPES*) износило је 14 282 милиона тона еквивалентне нафте (Mtoe), што је за 2,4 % више него у 2017. години. Од тога, 13,5 % потиче од ОИЕ. Чврста биогорива, због своје распрострањене употребе представљају далеко највећи обновљиви ресурс, са 58,9 % удела у глобалној снабдевености обновљивим изворима енергије [9, 10].



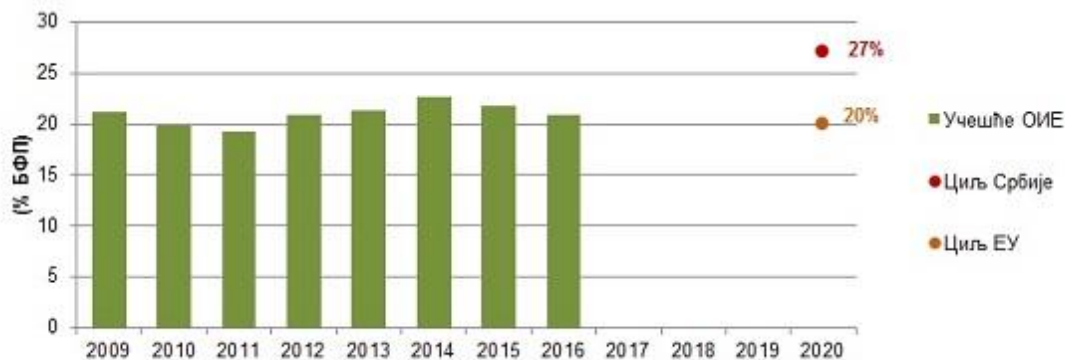


Слика 1.1. Удели горива у укупној светској снабдевености енергијом 2018. године [9]



Слика 1.2. Удео појединачних ОИЕ у укупној светској снабдевености обновљивим изворима енергије [9]

На основу изворне Директиве 2009/28/EZ, Србија је поставила амбициозан циљ, којим планира да учешће ОИЕ у финалној потрошњи енергије буде 27% у 2020. години, у односу на вредност од 21% у референтној 2009. години. Та вредност је наредним годинама коригована је само у мањој мери, али без значајног пораста (слика 1.3), без обзира на значајан број како приватних, тако и државних пројеката и *feed-in* тарифа којима је требало да буде стимулисано привођење намени различитих облика ОИЕ [11].



Слика 1.3. Остварени национални резултати до 2016. године и национални ЕУ циљеви за 2020. годину [11]

Република Србија има значајан потенцијал у ОИЕ који је још увек недовољно искоришћен. Иако је енергија водотокова и даље најбоље искоришћена, „традиционална“ употреба биомасе представља други најбоље развијен ОИЕ. Сматра се да би биомасом могло да се надомести 25 % укупне потребе за енергијом, при чему она представља скоро 2/3 укупног потенцијала ОИЕ. Распољивост биомасе као ресурса процењује се на 3,405 Мтое од чега је дрвна биомаса 1,53 Мтое а пољопривредна 1,67 Мтое. Од наведеног потенцијала, само 1,05 Мтое је искоришћено, док од укупно расположивог техничког потенцијала ОИЕ, Република Србија користи 35 % [11, 12].



Слика 1.4. Структура процењеног потенцијала ОИЕ у Републици Србији [11]

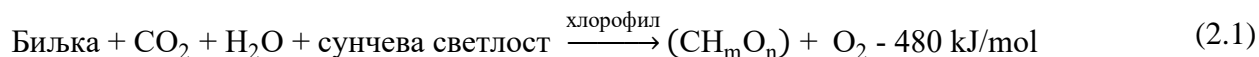
Узимајући у обзир штетно деловање фосилних горива на животну средину, али и њихову распрострањену употребу пре свега задобијање топлотне и електричне енергије, намеће се потреба за коришћењем сировина (ресурса) који ће мање загађивати околину. У том смислу, биомаса се намеће као логична алтернатива пре свега због доступности, али и других значајних карактеристика, као што је значајно мања емисија CO<sub>2</sub> у поређењу са фосилним горивима и свакако, обновљивост. Ипак, биомасу, због своје разноликости, није лако привести намени у енергетском сектору. Физички недостаци биомасе, као што су мала енергетска густина, велики садржај влаге и нехомогеност, неповољно утичу на могућности њене примене, али се они могу отклонити одговарајућом припремом пре експлоатације. У циљу детаљније карактеризације биомасе, у оквиру овог доктората биће обављена фундаментална испитивања различитих типова биомасе, што за циљ може имати побољшање ефикасности процеса конверзије биомасе у топлотну или електричну енергију. Испитивања су базирана на изразито прецизној лабораторијској методи – термогравиметријској анализи, којом се прати промена физичких карактеристика материјала при линеарном загревању уједначеном брзином загревања до унапред дефинисане температуре. Обрадом и трансформацијом добијених података могуће је одредити кинетичке параметре процеса конверзије за најразличитије облике биомасе. Одређивањем параметара као што су предекспоненцијални фактор и енергија активације добијају се подаци о понашању горива који се могу искористити за оптимизацију термохемијских процеса конверзије. Са друге стране, иако су гасовити продукти термохемијске конверзије горива начелно познати и њихове укупне количине се могу проценити одређеним мерним методама и прорачунима, детаљни профили ослобађања као

и ослобођене количине у појединачним фазама, још увек нису познати. Друга битна тема која ће бити обрађена у оквиру ове тезе тиче се управо прецизног дефинисања профила ослобођених гасова, а резултати ће бити остварени употребом масене спектрометрије. Фокус ће пре свега бити на процесу деволатилизације, као заједничком процесу за све облике термохемијске конверзије чврстих горива – пиролизе, гасификације и сагоревања. На основу тих података, могуће је оптимизовати процесе тако да се повећа принос жељеног гаса или пак индиректно смањи емисија загађујућих компонената, у зависности од финалних потреба.

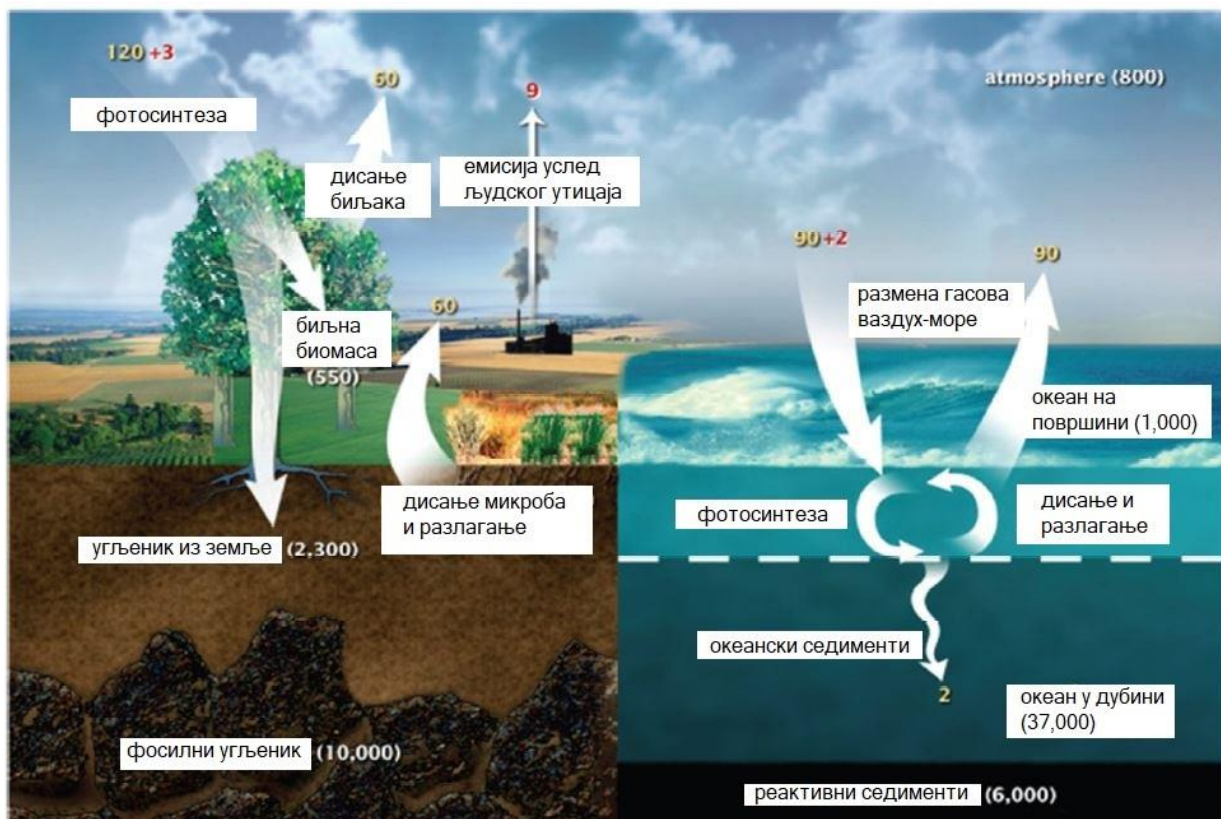
## 2. Карактеристике биомасе као обновљивог извора енергије и њена улога у сектору производње енергије

Директивом 2001/77/ЕС, биомаса је дефинисана као биоразградиви део производа, отпада и остатака у пољопривреди (укључујући биљне и животињске супстанце), у шумарству и припадајућој индустрији, као и биоразградиви део индустријског и градског отпада. Њен потенцијал у решавању еколошких проблема и формирање енергетског модела, глобално је препознат. Процењена годишња доступност је фиктивних 105 милијарди тона угљеника, од којих половина потиче са копна а половина из океана, кроз нпр. алге [13]. Ипак, иако је могуће употребити само 5 % те количине (око 13,5 милијарди тона биомасе) за производњу енергије, тиме се може задовољити око 26 % укупне светске потребе за енергијом, што износи око 3 700 Mtoe (toe = tonne of oil equivalent – тона еквивалентне нафте) [14, 15].

За разлику од фосилних горива, биомаси нису потребни милиони година како би се развила. С обзиром да се формира од живих организама – биљака и животиња, али у временском периоду од неколико месеци или пак деценија, сматра се обновљивим извором енергије. Док животиње расту хранећи се биомасом, биомаса биљног порекла формира се конверзијом угљен-диоксида (CO<sub>2</sub>) из околног ваздуха у угљене хидрате помоћу сунчеве светлости, а у присуству хлорофила и воде процесом фотосинтезе. Зелене биљке у присуству сунчеве светлости разбијају везе у молекулима воде како би добили протоне и електроне који се користе за конверзију CO<sub>2</sub> у глукозу (C<sub>m</sub>H<sub>m</sub>O<sub>n</sub>), ослобађајући кисеоник (O<sub>2</sub>) као нуспродукт. Описани процес може се представити и једначином [16, 17]:



За сваки mol CO<sub>2</sub> апсорбован у угљене хидрате или глукозу у биомаси, ослободи се 1 mol кисеоника, који потиче из воде којом се биљке снабдевају из земље или атмосфере. С обзиром да се сагоревањем биомасе ослобађа CO<sub>2</sub> који је претходно утрошен за њено формирање, биомаса се сматра CO<sub>2</sub> неутралним горивом. Такође, подразумева се и испуњеност критеријума одрживости односно да је искоришћење биомасе мање или једнако њеном прирасту, како би се одржао негативан или неутралан биланс CO<sub>2</sub> током животног циклуса биомасе као горива. Ипак, наведена аргументација не обухвата процесе прикупљања, транспорта и прераде биомасе, који изискују утрошак енергије, међутим укупан биланс CO<sub>2</sub> свакако је мањи него при употреби фосилних горива.



Слика 2.1. Процес кружења угљеника кроз земљу, атмосферу и океане. Жути бројеви представљају природно кружење угљеника, а црвени кружење услед људског утицаја, изражено у  $Gt_{\text{угљеника}}/\text{год}$ . Бели бројеви представљају очуван угљеник [18]

Да би се проценио укупан потенцијал биоенергије, потребно је узети у обзир све потенцијалне могућности употребе биомасе. Употреба биомасе у енергетске сврхе пре свега не сме угрозити земљиште за производњу хране. Услед тога, глобални потенцијал земљишта може се израчунати као [19]:

$$\begin{aligned} \text{Расположиво земљиште за производњу енергије} &= \text{укупна копнена површина} - \\ &- \text{површина потребна за производњу хране и другу употребу од виталног значаја} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\text{Потенцијал биомасе} = \text{раст (узгој) биомасе} [m^3/\text{ha}/\text{год}] \times \text{расположиво земљиште} [\text{ha}] \quad (2.3)$$

Једна од битних карактеристика биомасе као енергетског ресурса је то што за разлику од фосилних горива, биомаса је глобално добро распоређена и могуће ју је узгајати у целом свету, на свим површинама, што може утицати на смањење конфликта између великих светских сила у борби за контролом површина богатих енергетским ресурсима, као што је данас случај са нафтом. Ипак, у зависности од развијености појединих земаља, употреба биомасе као примарног извора енергије креће се од 0,1 % на блиском истоку, до 90 % у земљама у развоју. С обзиром да биомаса може потицати из различитих извора који су у различитом односу распоређени по планети, квалитет и тип ресурса зависи од поднебља.

Иако у глобалном смислу ови извори обухватају све биљке и производе добијене од њих, као и стајско ђубриво, могуће је извршити нешто прецизнију поделу извора биомасе:

Табела 2.1. Две главне групације биомасе и њихова потподела [16]

Сирова биомаса	Копнена биомаса	Шумска биомаса Трава Енергетске биљке Узгајане биљке
	Морска биомаса	Алге Водене биљке
Отпадна биомаса	Комунални отпад	Чврсти комунални отпад Остаци из прераде отпадних вода Депонијски гас
	Чврсти пољопривредни отпад	Стока и стајско ђубриво Остаци од резивања биљака
	Шумски отпад	Кора дрвета Лишће Остаци на поду
	Индустријски отпад	Остаци при рушењу дрвећа Пиљевина Отпадно уље и маст

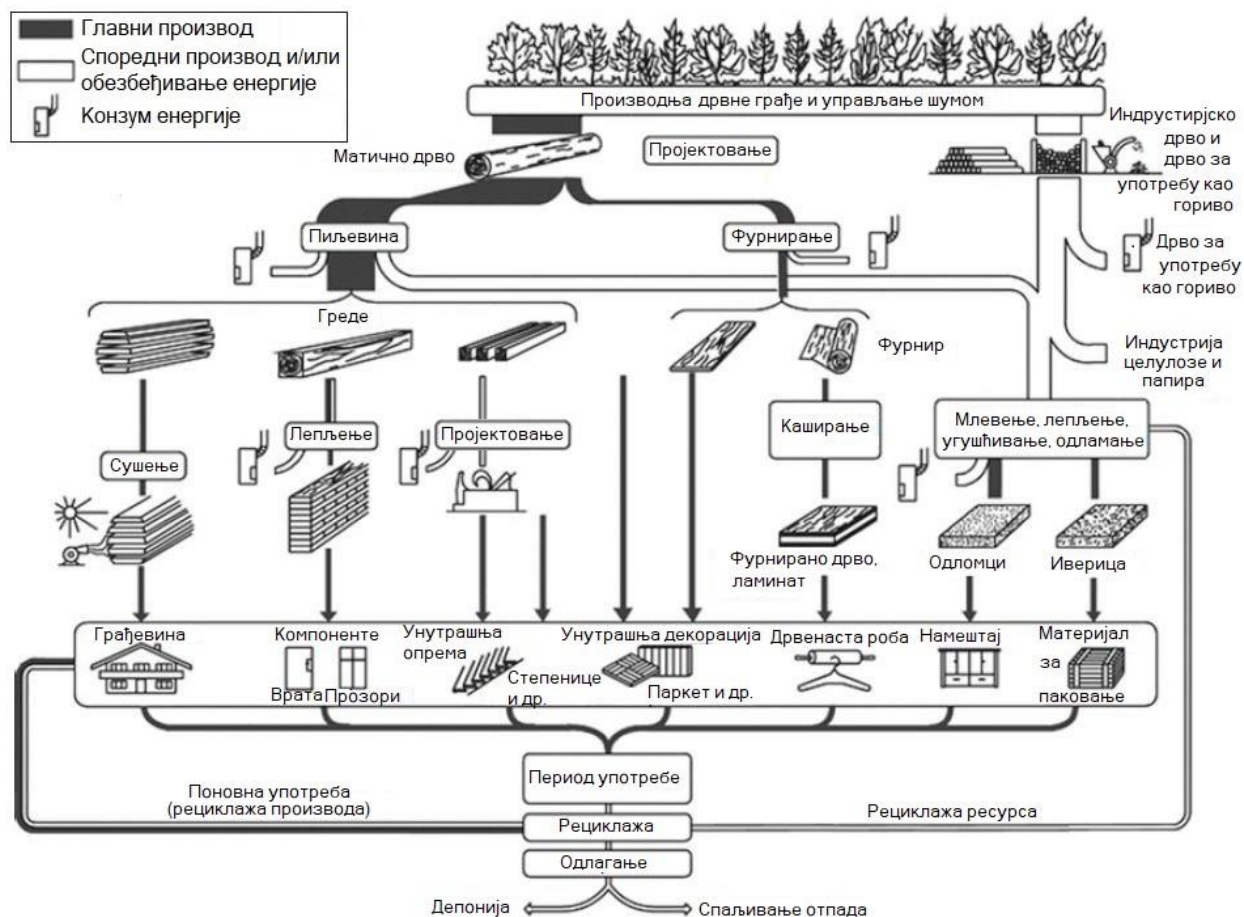
На основу табеле 2.1. уочава се да примарна односно нетакнута (сирова) биомаса потиче директно од биљне или животињске материје, док отпадна потиче из продуката већ прерађене и искоришћене сирове биомасе. Због разноликости својих карактеристика, уведена је додатна подела биомасе, која се односи на њену структуру.

## 2.1. Лигно-целулозна биомаса

Као најзаступљенији облик обновљиве енергије на Земљи, односи се на влакнасту структуру биљака и не садржи скроб. Узимајући у обзир да за разлику од скроба и угљених хидрата, лигно-целулоза није лако сварљива у људском организму, овакав тип биомасе не учествује у људском ланцу исхране и тиме не угрожава снабдевање људи храном. Лигно-целулозна биомаса комплексне је структуре у којој је целулоза (полимер угљеног хидрата) замотана у густу структуру формирану од хемицелулозе (такође полимера угљеног хидрата) и лигнина (ароматичног полимера) [20]. Дрвна биомаса, као један од главних представника ове подгрупе, обухвата дрвеће, грмље, кактусе и винову лозу. Она представља не-зељаст тип лигно-целуложне биомасе, односно вишегодишње биљке, са стаблом изнад земље прекривеним „дебелим“ слојем коре. Са друге стране, зељаст тип, који обухвата пре свега пољопривредну биомасу, окарактерисан је једногодишњим биљкама, али које су такође влакнасте структуре и са стабљикама и лишћем изнад земље.

Данас је све веће интересовање за узгој биљака за употребу у енергетске сврхе. Овакве биљке су лигно-целуложног типа, а од значаја су зато што могу имати кратак узгојни период а велики принос, уз минималну потребу за ђубрењем земљишта и одржавањем [14].

У том случају, дрвна биомаса не мора бити шумског порекла већ се може узгајати и на пољопривредном земљишту. Поред тога, дрвна биомаса може потицати из погона за производњу и употребу дрвета и дрвних производа као остатак, нуспроизвод или отпадни материјал или у било ком другом делу ланца где је потребно снабдевање дрветом као сировином [21].



Слика 2.2. Ток прераде дрвета [21]

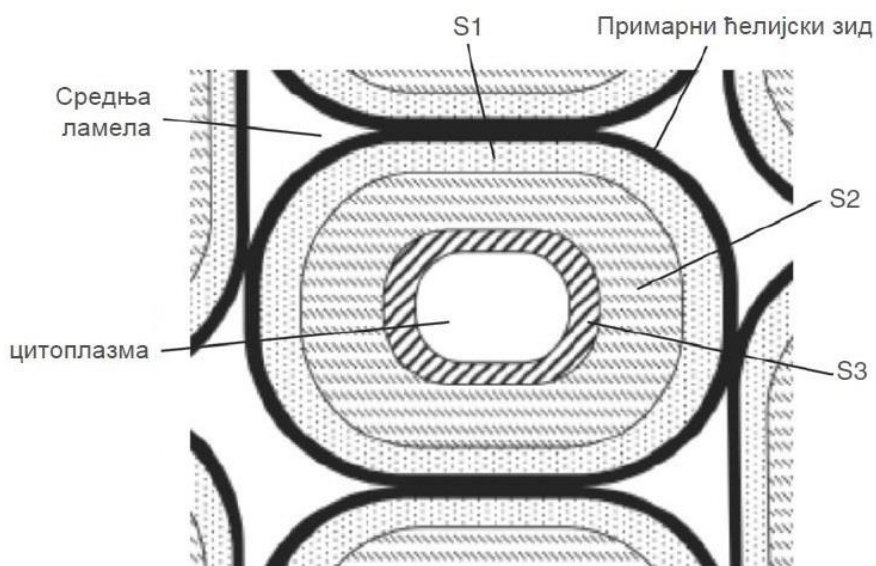
Примену биомасе у енергетске сврхе могуће је остварити различитим техничко-технолошким процесима који се могу сврстати у две категорије: биолошки, којима припадају анаеробна дигестија и ферментација и термохемијски, као што су сагоревање, пиролиза, гасификација и ликвификација. Наведеним методама, могуће је произвести течна биогорива (етанол, биодизел, метанол, биљно уље и пиролитичко уље), гасовите (биогаз ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), производни гас ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), сингас ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), замена за природни гас ( $\text{CH}_4$ )) или чврсте продукте (ћумур, торификована биомаса) [22]. Разлика у структури различитих типова биомасе је оно што дефинише могућности употребе одређене врсте у енергетске сврхе, а окарактерисана је односом и карактеристикама полимерних компонената (целулозе, хемицелулозе и лигнина) од којих је сачињена, као и садржајем воде и присуством других органских компонената (угљени хидрати, протеини, шећери, масти и други екстракти) и неорганских елемената (пепео). Ћелијски зид, који обезбеђује структуралну стабилност биљке, омогућавајући јој да расте супротно смеру земљине теже

а при том стоји усправно без додатне подршке, сачињен је од целулозе и лигнина. Угљене хидрате чине целулозна и хемицелуозна влакна која дају стабилност структури биљака, док лигнин та влакна везује и одржава их заједно.



Слика 2.3. Најважније компоненте дрвне биомасе [16]

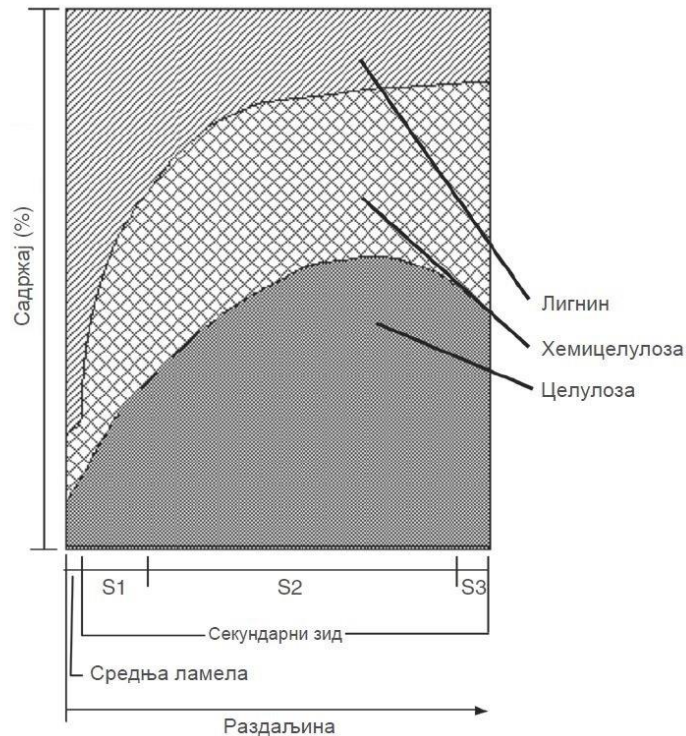
Структура ћелијског зида лигно-целулозне биомасе приказана је на следећој слици:



Слика 2.4. Слојеви ћелијског зида лигно-целулозне биомасе [16]

Ћелије се састоје од спољног примарног и унутрашњег секундарног зида. Средња ламела повезује суседне ћелије и сачињена је претежно од лигнина. Секундарни зид, који се налази унутар примарног зида (чини га готово чиста целулоза), сачињен је од три слоја: S1, S2 и S3. Најдебљи слој, S2, направљен је од макрофибрила који садрже дугачке молекуле целулозе обухваћене хемицелулозом. Ипак, највећи садржај целулозе је у слоју S2 док је највећи садржај хемицелулозе у слоју S3.

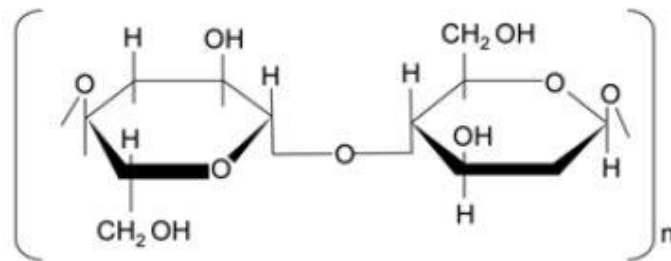




Слика 2.5. Расподела целулозе, хемицелулозе и лигнина у ћелијском зиду лигно-целулозне биомасе и његовим слојевима [16]

### 2.1.1. Целулоза

Молекули целулозе поређани су у нормалне снопове формирајући кристалну структуру. Микрофибрили повезани су водоничним и ван дер Валсовим везама а заштићени су хемицелулозом и лигнином. Хемијски се може представити као  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , што значи да има високу вредност моларне масе (~500 000). За готово половину те масе заслужан је кисеоник што утиче на смањење топлотне моћи. Целулоза је структурална компонента примарног ћелијског зида код биљака и представља 40 – 60 % wt дрвета. [16, 20, 22, 23]

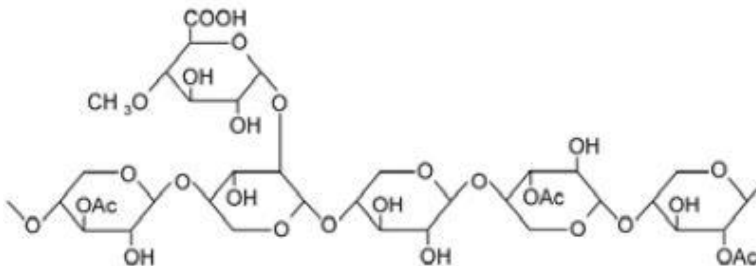


Слика 2.6. Молекуларна структура целулозе [22]

### 2.1.2. Хемицелулоза

Хемицелулоза је разгранати полимер сачињен од више различитих јединица шећера. Молекул је произвољне геометрије, формирајући аморфну структуру. Угљени хидрати, који

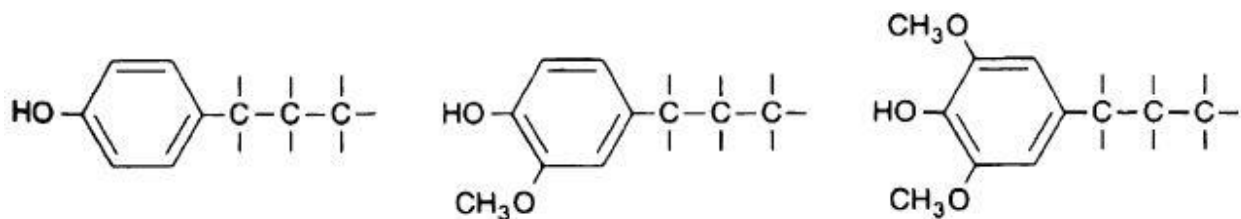
представљају главну компоненту како целулозе тако и хемицелулозе, чине око 70 % суве материје лигно-целулозне биомасе. Поред целулозе, јавља се у примарном ћелијском зиду, а преплићући се са целулозом и лигнином у другим слојевима, даје му чврстину (као што арматура даје бетону). [16, 20, 22, 23]



Слика 2.7. Молекуларна структура хемицелулозе [24]

### 2.1.3. Лигнин

Иза целулозе, најзаступљенији је органски полимер на Земљи. Лигнин је ароматични и аморфни биополимер који се налази у секундарном ћелијском зиду. Са влакнима целулозе и хемицелулозе формира ковалентну везу и на тај начин повећава механичку чврстоћу, смањује водопропустљивост и штити структуру биљке од хемијских и биолошких утицаја, зато што је лигнин као молекул изузетно отпоран на хемијску и термичку деградацију. [16, 20, 22, 23]



Слика 2.8. Структуралне јединице лигнина [16]

## 2.2. Скробна и шећерна биомаса

Док су стабљике биљака, лишће, кора и др. лигно-целулозног типа, сами плодови извор су угљених хидрата, скроба и шећера, док неки садрже и масти. Као такви су погодни за људску исхрану, за разлику од лигно-целулозне биомасе. Услед тога, представљају осетљиву групу биомасе која мора бити пажљиво употребљена како не би дошло до угрожавања производње хране. С обзиром да се угљени хидрати лако разлажу, овакав тип биомасе погодан је за производњу течних горива помоћу ферментације или других процеса. Тако се кукуруз може искористити за производњу етанола ферментацијом, а одређено поврће и стабљике (кокос, сунцокрет, слачица, итд.) садрже масти и могу послужити као извор биљног уља. Животињски отпад (копнених и морских животиња) такође садржи масти и може се искористити за производњу био-уља. Ипак, уколико је могуће, биљке као што су кукуруз, просо и друге, могу се у целости користити за силажу у циљу производње биогаза. [16, 23, 25, 26]

### 2.3. Отпадна биомаса

Отпад се сматра секундарном биомасом, зато што проистиче из примарне, сирове биомасе услед различитих процедура производње и употребе. Чврст комунални отпад представља битан извор отпадне биомасе, с обзиром да су у њему садржани остаци хране, исечени травњаци, папир и сл., при чему је јасно да пластика, стакло и други необновљиви материјали не спадају у отпадну биомасу. Остаци из прераде отпадних вода представљају други битан извор, као и пиљевина која долази из пилана или пак депонијски отпад. Сортирањем биоразградивог отпада, могуће га је подвргнути дигестији у циљу смањења количине отпада и добијања додатне енергије. Два типа разградње отпада су у примени - аеробна и анаеробна дигестија, које се одвијају у присуству односно без присуства ваздуха, респективно. Анаеробна дигестија примењује се у циљу производње биогаса који се може даље искористити за производњу топлотне и електричне енергије, док се аеробна дигестија примењује онда када нема додатне потребе за депонијским гасом, када се отпад брже разлаже у компост, угљен-диоксид и воду [16, 21, 27, 28].

### 2.4. Физичке карактеристике биомасе

У циљу оцене могућности примене одређене сировине као горива, потребно је упознати се са његовим особинама и саставом, као и потенцијалним ограничењима његове примене. Садржај биомасе може се описати на више различитих начина (слика 2.9). Ипак, стандардна процедура подразумева одређивање података елементарне и техничке анализе како би се одредио елементарни састав горива у погледу хемијских елемената који га сачињавају, односно битна физичка својства која су важна са аспекта рационалног коришћења горива у одговарајућем постројењу. Елементарном анализом дефинишу се садржаји пре свега главних елемената горива, а то су угљеник, водоник и азот, на основу стандарда ISO 16948:2015. Затим, дефинишу се садржај влаге и пепела стандардима ISO 18134:2015 и ISO 18112:2015, респективно, као и евентуални садржај сумпора и хлора стандардом ISO 16994:2016. Садржај кисеоника добија се када се сабрани проценти претходно поменутих компонената одузму од 100 %, односно, мора бити задовољена једначина:

$$C + H + O + N + S + A + W = 100 \% \quad (2.4)$$

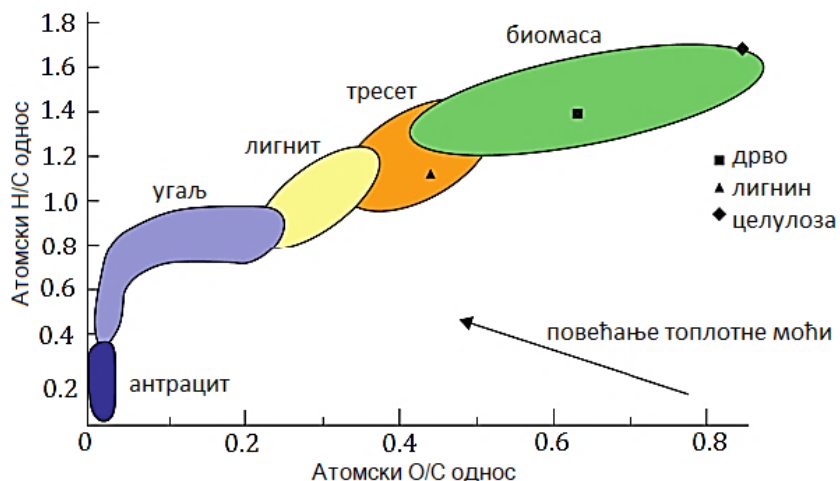
Где C, H, O, N, S, A, W, представљају процентуални удео угљеника, водоника, кисеоника, азота, сумпора, пепела и влаге, респективно, у *аналитичкој маси* горива. Поред наведених елемената, за одређена испитивања значајно је одредити и присуство других елемената који у мањој мери могу чинити састав биомасе, а њихов састав и количина одређују се помоћу стандарда ISO 16967:2015 и ISO 16968:2015.



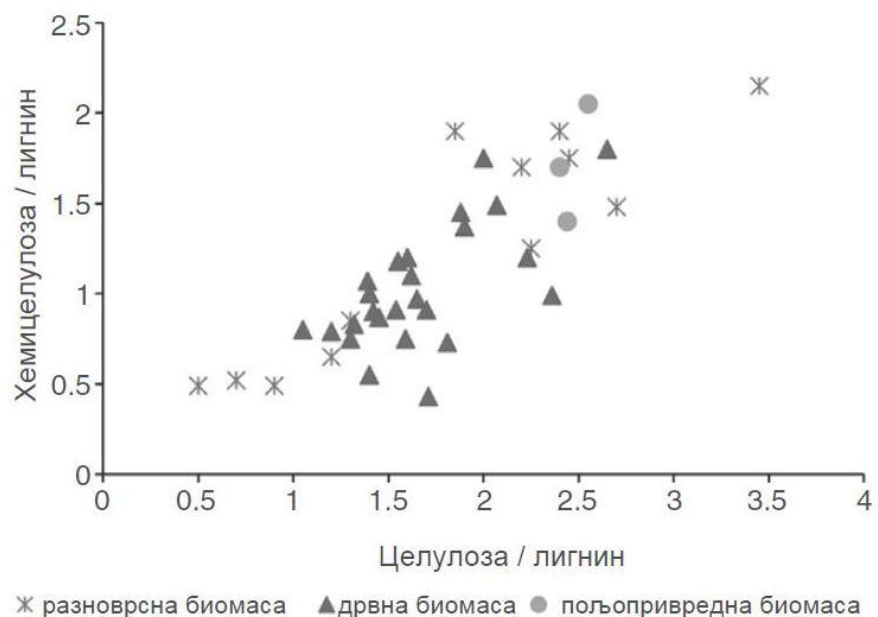
Слика 2.9. Различите компоненте биомасе [23]

На основу добијених података могуће је одредити H/C и O/C односе, а затим уврстити добијене резултате у ван Кревеленов дијаграм у циљу детаљније класификације горива (слика 2.10). Наведена подела врши се зато што је установљено да горива која припадају одређеној групи имају слично понашање, односно карактеристике, независно од њиховог типа или порекла. Класификација на основу атомског односа помаже да се горива класификују према топлотној моћи. На пример, свежа биомаса биљног порекла, као на пример листови, имају веома ниску топлотну моћ због високог H/C и O/C односа. Атомски однос горива опада са порастом старости, што значи да старија горива имају већи енергетски потенцијал. Такође, повећан садржај кисеоника у гориву утиче на смањење вредности топлотне моћи, али повећава принос гасовитих продуката, док повећан садржај водоника утиче на повећање приноса течности при термохемијској конверзији биомасе.

У претходним тачкама описане су карактеристике органских чинилаца биомасе, односно целулозе, хемицелулозе, лигнина и других екстраката. Поред тога биомаса садржи неоргански део, који се односи на минералне примесе, а од којих се сачињен пепео, као остатак биомасе након процеса потпуног сагоревања. Пепео се претежно састоји од силицијума, алуминијума, гвожђа и калцијума, али могу бити присутни и елементи као што су магнезијум, титанијум и други. Ипак, по одређивању садржаја пепела, по потреби је битно узети у обзир да садржај минералних примеса не мора увек потицати директно од биомасе, већ од прашине, каменчића и других нечистоћа са пода, при прикупљању биомасе [16]. Осим ван Кревеленовог дијаграма, биомасу је могуће груписати и на основу релативног односа псеудо-компонената – целулозе, хемицелулозе и лигнина. Такав дијаграм представљен је на слици 2.11, а уочава се да се за биомасу однос целулозе и лигнина креће у распону од 0,5 до 2,7, док се однос хемицелулозе и лигнина креће у односу од 0,5 до 2,0.



Слика 2.10. Ван Кревеленов дијаграм [16, 29, 30]



Слика 2.11. Класификација биомасе на основу односа псеудо-компонената [31]

Подаци техничке анализе, поред садржаја влаге и пепела, обухватају садржај горивих испарљивих материја – волатила и фиксног угљеника. Наведене четири компоненте представљају се у масеним процентима и у збиру морају дати 100 %.

Волатили представљају кондензибилне и некондензибилне паре које се ослобађају приликом загревања горива. Кондензибилни гасови прелазе у течно стање на собној температури услед присуства тешких молекула, формирајући *тер*, док су некондензибилни остају у парном стању услед присуства лакших органских и неорганских гасова [16]. Принос волатила зависи од брзине загревања, али и од крајње температуре која се достиже. Услед тога, процедура њиховог одређивања дефинисана је стандардом ISO 18123:2015.

Садржај фиксног угљеника одређује на основу разлике, тако да је задовољена једначина:

$$W + V + FC + A = 100 \% \quad (2.5)$$

Где  $W$ ,  $V$ ,  $FC$ , и  $A$  представљају масени удео влаге, волатила, фиксног угљеника и пепела у *аналитичкој маси* горива, респективно. Иако су вредности за садржај влаге и пепела исти као и за елементарну анализу, за фиксни угљеник то не важи зато што је у овом случају он ускраћен за садржај угљеника који се налази у гасовитом делу волатила, док се одређени део угљеника задржава у чврстом остатку. Сматра се да садржај фиксног угљеника одговара приносу чара након процеса деволатилизације (не рачунајући пепео).

Од свих физичких карактеристика биомасе, садржај влаге је једна од најважнијих. Удео влаге у сировој биомаси може бити и до 90 %, при чему се сматра да се биомаса не може користити у енергетске сврхе уколико садржај прелази 60 % зато што у супротном процес сагоревања није одржив [30, 32]. Њено издвајање, најпре у виду процеса сушења је енергетски захтеван процес и утиче на смањење топлотне моћи, зато што, као и пепео, влага представља баласт у гориву. Јавља се у облику грубе влаге, која се налази у сировом узорку биомасе, затим као хигроскопна, односно равнотежна, након што се садржај изједначи са атмосферском влагом и као конституциона, односно влага везана у гориву и која се ослобађа на високим температурама. Влага у гориву уједно отежава његову припрему за процес сагоревања, као и одвијање самог процеса. Такође, утиче на повећање масе, а тиме и димензија, чиме се повећава потребна запремина за складиштење и транспорт. Ова чињеница додатно је неповољна када се узме у обзир мала насипна густина биомасе (мања него код угља) [16, 23]. Стандард за одређивање влаге у чврстом биогориву, подељен је на три дела, на основу којих се одређује укупан садржај влаге референтном методом, затим поједностављеном методом, или се пак одређује влага у узорку за општу анализу, услед чега се разликују стандарди ISO 18134-1:2017, ISO 18134-2:2017 и ISO 18134-3:2017, респективно.

### 3. Термохемијски процеси конверзије биомасе

Један од фактора који у великој мери негативно утиче на примену биомасе у енергетске сврхе, односно онемогућава транзицију са фосилних горива на биомасу, је гломазан и неправилан облик биомасе који отежава пре свега њен транспорт и руковање. Услед тога, јавља се потреба за конверзијом биомасе у облик који ће бити погоднији за њену употребу – у течно или гасовито стање, или пак чврсто стање веће енергетске густине. За то постоје две методе: биохемијска, термохемијска и физикохемијска (слика 3.1).



Слика 3.1. Путеви конверзије биомасе [16, 21, 30]

Биохемијском конверзијом, молекули биомасе разбијају се на мање молекуле у присуству бактерија и ензима. Овај процес одвија се знатно спорије од термохемијских процеса, али за разлику од њих не захтева значајну количину екстерне енергије. У оквиру овог процеса издвајају се три примарне методе: дигестија (аеробна и анаеробна), ферментација и ензимска или кисела хидролиза. Главни производи анаеробне дигестије су метан и угљен-диоксид, наравно, уз чврсти остатак. С обзиром да се одвија без присуства ваздуха односно кисеоника, бактерије приступају директно кисеонику који се налази у биомаси, за разлику од случаја аеробне дигестије где микроорганизми реагују са кисеоником из ваздуха, формирајући  $\text{CO}_2$ , топлоту и чврсти дигестат. Циљ ферментације је добијање течности – претежно етанола и других хемикалија. Биомаса се конвертује у шећере употребом киселина или ензима, а шећери се даље претварају у етанол уз помоћ квасца. При том, лигнин не учествује у поменутиим реакцијама већ се накнадно користи за сагоревање или друге облике термохемијске конверзије у циљу добијања хемикалија. Добијање етанола процесом ферментације биомасе је комерцијализован процес, али само за скробну и биомасу богатом шећерима. Лигно-целулозна биомаса није погодна за наведену употребу због компликованог и скупог процеса хидролизе неопходног да би се целулоза и хемицелулоза разложиле на једноставне шећере потребне квасцу и бактеријама за одвијање процеса ферментације. Физикохемијска конверзија, такође се примењује за добијање течних биогорива, али се као полазна сировина користи органска материја богата уљима и мастима.

С тога се закључује да је лигно-целулозна биомаса најпогоднија за термохемијске процесе конверзије, чији је циљ добијање топлотне и/или електричне енергије или течном или гасовитом биогорива које ће бити примењено у енергетске сврхе. Основне карактеристике термохемијских процеса конверзије представљене су у табели 3.1:

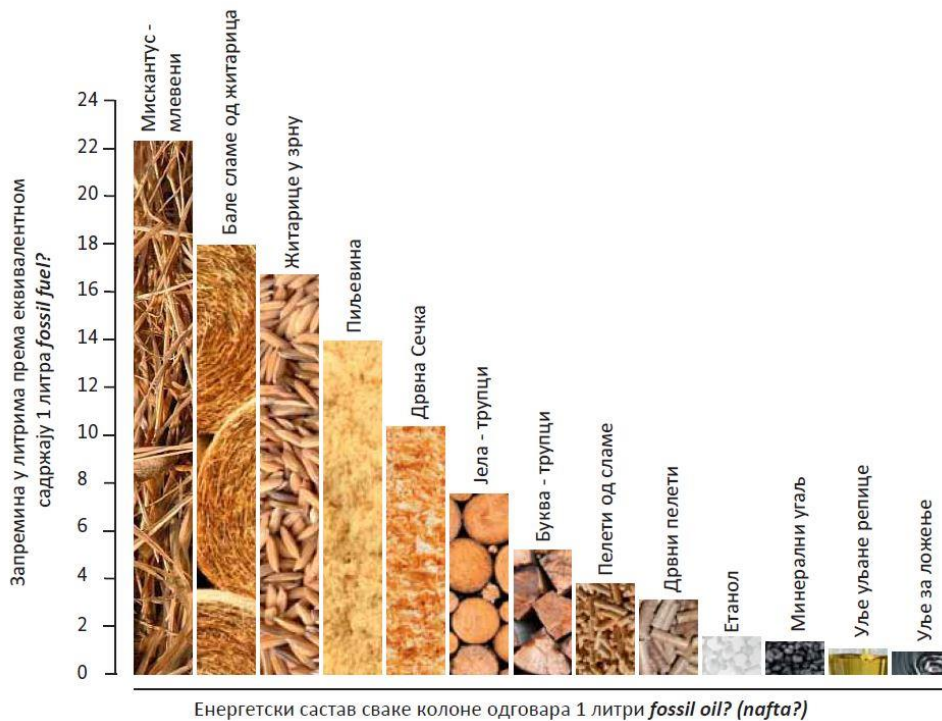
Табела 3.1. Упоредивање реакционих услова четири најважнија термохемијска процеса конверзије биомасе [14, 22]

Процес	Притисак [MPa]	Температура [°C]	Катализатор	Сушење	Размена топлоте (енталпија?)
Сагоревање	> 0,1	700 – 850	Није потребан	Није неопходно	изразито егзотерман
Гасификација	> 0,1	850 – 1000	Није потребан	Неопходно	ендотерман
Пиролиза	Спора	0,1 – 0,5	Није потребан	Неопходно	ендотерман/ егзотерман
	Брза				450 – 500
Ликвефакција	5 – 20	250 – 300	Неопходан	Није потребно	?

Биомаса у свом изворном облику мале је енергетске густине, што ограничава капацитет енергетског постројења, како због њених карактеристика тако и због доступности и повећања трошкова транспорта. Услед тога, примењују се постројења малог (100 kWth) и средњег (< 10 MWth) капацитета, осим уколико се као сировина не користи већ претворена биомаса у облик веће енергетске густине. На слици 3.2. упоређена је енергетска густина различитих облика биомасе са *fossil oil*-ом.

Наведене процесе могуће је анализирати на фундаменталном нивоу применом термогравиметријске анализе, што је предмет овог доктората (примарна је анализа процеса пиролизе). Одабир адекватних параметара и познавање процеса, од кључног је значаја за овакво истраживање. У том циљу, у даљем тексту бити представљене основне карактеристике сваког облика термохемијске конверзије.





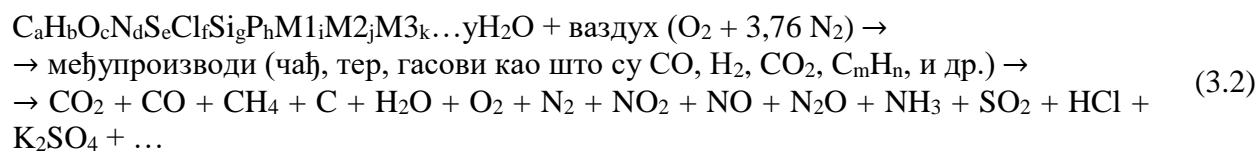
Слика 3.2. Енергетска густина различитих типова биомасе [33]

### 3.1. Сагоревање

Сагоревање представља најстарији облик употребе биомасе у енергетске сврхе, пре свега, за грејање. Уједно представља и комплетну термохемијску конверзију горива зато што долази до ослобађања продуката потпуног сагоревања – воде, угљен-диоксида и топлоте, при чему као остатак остају само минералне материје, односно пепео. Уколико би се хемијска формула дрвне биомасе претпоставила као  $C_nH_mO_p$ , наведена реакција би могла да се опише као [21]:



Нешто сложенији облик може се записати уколико се узму у обзир основни саставни елементи биомасе – С, Н, О, N, S, али и елементи који се јављају у траговима – P, K, Cl, Si, итд. Тада се једначина сагоревања биомасе у ваздуху може записати као [32]:



где су  $M_1, M_2, M_3... = K, Na, Ca, Mg, Zn, Fe, Al$ , итд.

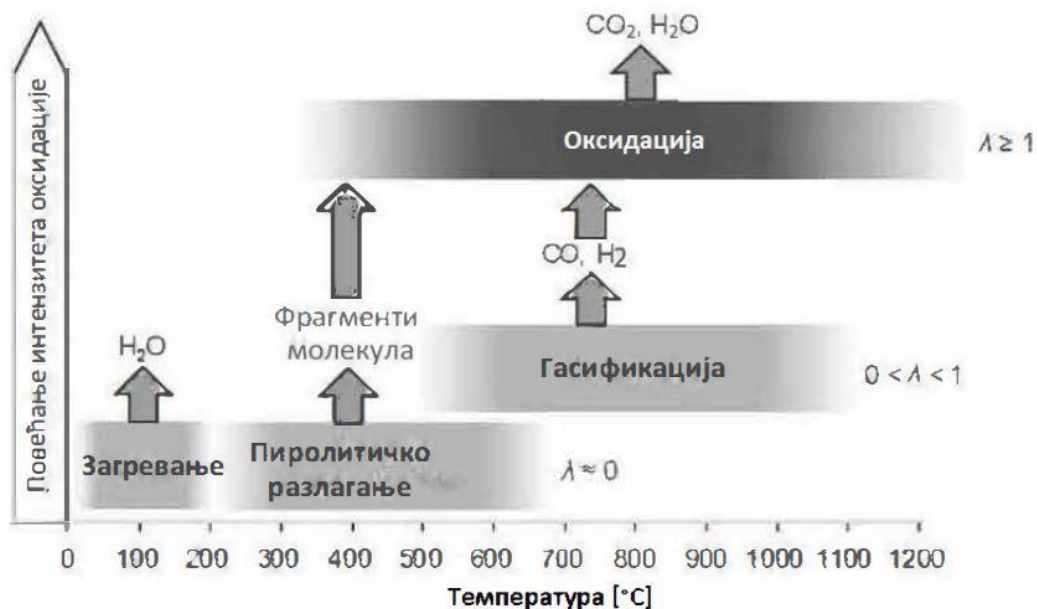
Овакав облик употребе биомасе је данас најучесталији (чини 90 % искоришћене биомасе у енергетске сврхе [34]), чиме се остварују различити корисни енергетски облици, као што су

топао ваздух, топла вода, водена пара или електрична струја. Сагоревање биомасе за потребе кувања и грејање нарочито је присутно у руралним срединама. Услед тога потребно је узети у обзир да прекомерна употреба биомасе у земљама у развоју може довести до крчења шума и нарушавање биодиверзитета, док се пак у појединим развијеним земљама биомаса готово уопште не користи па је потребно промовисати употребу пре свега дрвећа, у енергетске сврхе [34, 35].

Термоелектране које користе биомасу као погонско гориво, далеко су мањег капацитета од термоелектрана на фосилна горива (5 – 25 MWe), међутим, због високих трошкова и потешкоћа при руковању биомасом, просечна вредност степена корисности оваквог постројења је 20 – 25 %. Такође, и сам програм одржавања је веома скуп услед учесталих проблема са корозијом, прљањем и зашљакивањем узрокованих неорганским елементима присутним биомаси (Cl, K, Na, Ca, Mg) [36, 37]. С обзиром на ниску ефикасност оваквог система, уведен је процес когенерације, којим се остварује комбинована производња топлотне и електричне енергије, чиме степен искоришћења система расте и до 85 % [34].

Постоје три типа постројења за сагоревање биомасе. Најраспрострањенији је *сагоревање на решетки*, где се материјал полако креће кроз котло, сагоревајући уз помоћ ваздуха који се доводи са доње стране, кроз отворе на решетки. Овакв систем изразито је повољан за грубе и неједнаке фракције горива, али је максималан капацитет ограничен на 150 MWth / 50 MWe. *Сагоревање у флуидизованом слоју* одвија се у присуству агенса (најчешће песка) и омогућава сагоревање релативно грубог и влажног материјала, при чему је могуће остварити капацитет од 30 – 300 MWe. Припрема горива за *сагоревање у спрашеном стању* захтева значајну количину енергије због потребе за сушењем и млевењем горива. Ипак, на овај начин, могуће је остварити највеће капацитете, и до 600 MWe. Биомаса се тада користи у постројењима где је раније сагореван угаљ, мада постоје бројни проблеми са последицама топљења пепела због високе температуре сагоревања, због чега је у оваквим постројењима чешће да биомаса ко-сагорева са угљем. У том случају, биомаса се меша са угљем у односу од 2 – 25 %, при чему уколико је садржај биомасе већи од 10 %, најчешће није могуће неутралисати корозивне компоненте у циљу спречавања зашљакивања. Главне предности оваквог система су, поред очекиваног повећања степена корисности, ниски инвестициони трошкови, флексибилност система при одабиру сировине и уређивању инфраструктуре, повољнији утицај на животну средину у поређењу са електранама које су погоњене угљем, и др. Такође, постоји могућност и паралелног ко-сагоревања, где биомаса и угаљ сагоревају одвојено, у засебним котловима [34, 35, 38].

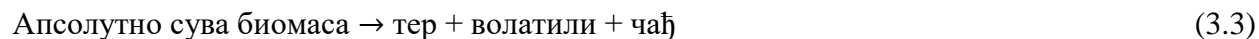
Потпуна термохемијска конверзија чврстог биогорива обухвата процесе сушења, пиролитичког разлагања (деволатилизацију), гасификацију и оксидацију, који се међусобно преклапају, односно одвијају се симултано, без јасне границе између сваког појединачно [21, 30, 32, 39] (слика 3.3).



Слика 3.3. Процеси при термохемијској конверзији биомасе ( $\lambda$  – коефицијент вишка ваздуха) [21]

Процес сушења, односно ослобађања влаге, ендотермног је типа. Најпре долази до ослобађања слободне (површинске) влаге у гориву, на температури до 100 °C, након чега се ослобађа влага везана у гориву (конституциона влага), на температурама до 200 °C. Сматра се да је процес сушења ограничен разменом топлоте унутар честица горива, а сама дужина трајања процеса под утицајем је физичких карактеристика биомасе, као што су садржај влаге, величина и густина. За ослобађање влаге потребна је значајна количина енергије, што онемогућава постизање високих температура сагоревања у ложишту и утиче на смањење размењене количине топлоте. Уколико је садржај влаге превелики (преко 60 %), паљење нових честица горива није могуће пре екстракције потребне влаге, услед чега процес сагоревања није одржив [21, 30, 40].

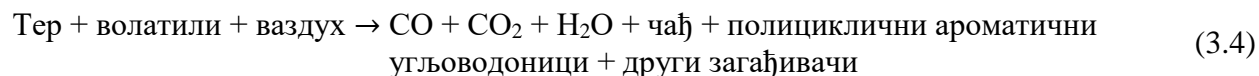
При пиролитичкој разградњи долази до разлагања органског материјала сачињеног од великих макромолекула или биополимера. Уколико су молекули довољно изложени топлоти, услед повишене температуре, разлажу се на мање молекуле (молекуларне фрагменте), при чему није потребно додавање екстерног оксидационог средства. Том приликом формирају се волатили који садрже кондензибилне и некондензибилне гасове, и чврсти остатак – чађ, што може бити приказано и у следећем облику [32]:



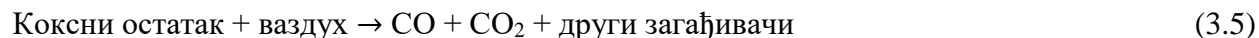
На пример, за дрвну биомасу, пиролитичка разградња почиње на око 200 °C када почиње разградња полимерних структура, односно хемицелулозе. Затим, на 300 °C почиње разлагање целулозе и све до 500 °C ослобађају се оксидована једињења као што су алдехиди, метанол, фурани, као и разни аромати. Принос и састав волатила, у сваком случају зависе од крајње температуре и брзине загревања, али и од физичких карактеристика горива. Процес деволатилизације кључан је за дефинисање позиције и температуре пламена, од

којих зависи брзина сагоревања чађи, односно коксног остатка, који се одвија на температурама изнад 500 °C, као и формирање загађујућих компонената, као што су азотови оксиди. Продукти пиролитичке разградње су следеће компоненте: волатили – некондензибилни гасови – водоник, угљен-моноксид, угљен-диоксид, метан, азот и други некондензибилни гасови мале моларне масе и водена пара, чврст остатак богат угљеником – чађ, и течност (тер), која се формира кондензацијом сложених гасова велике моларне масе [32, 41].

С обзиром да се гасификација одвија у присуству кисеоника у мањој количини од стехиометријске и да је њен циљ остваривање високог приноса гасне фазе, она представља следећи корак у процесу сагоревања биомасе. Гасификација отпочиње онда када продукти деволатилизације почну да реагују са кисеоником из ваздуха који се доводи у ложиште, и тада се, кроз међу-реакције, формирају реактивни гасови. То не мора да значи да је процес деволатилизације у потпуности завршен, што значи да долази до извесног преклапања процеса. Тачније, процеси сушења и деволатилизације, потпомогнути су сагоревањем волатила, које се одвија на следећи начин [21, 32]:



Такође, паљењем волатила, повећава се температура честица и тако се интензивира и сагоревање коксног остатка. Ослобођени волатили, који су претежно кисеонична једињења брзо реагују са ваздухом у изразито егзотермном оксидационом процесу. Тако се сви гасовити продукти у потпуности оксидују, а угљен-диоксид и вода су финални продукти, уз значајну количину ослобођене топлоте. На исти начин се симултано одвија и сагоревање коксног остатка [32, 39]:



Током оксидације коксног остатка, молекули кисеоника пролазе кроз фронт пламена након чега бивају рапидно апсорбовани од стране реактивних места на површини чара. У поређењу са сагоревањем волатила, сагоревање коксног остатка је више егзотермно, са нижом енергијом активације и мањом брзином хемијске реакције [42]. Присуство калијума у траговима може имати улогу катализатора при сагоревању коксног остатка, при чему реактивност чара опада са испаравањем калијума на високим температурама.

Процес сагоревања може се такође представити на основу фаза паљења, горења и тињања. Паљење преваходно подразумева процес сушења, након чега је неопходно обезбедити довољно топлоте како би дошло до паљења гасовитих угљоводоника, чиме се обезбеђује паљење биомасе. У фази горења, волатили, укључујући и гас и тер, ослобађају се из биомасе и одмах затим реагују са кисеоником из ваздуха формирајући пламен. Под претпоставком да је дошло до паљења и да нема других сметњи, биомаса неповратно сагорева великом брзином уз довољну количину ваздуха. При тињању не долази до потпуног сагоревања коксног остатка, при чему се не јавља пламен, а угљен-моноксид се производи у већој мери од угљен-диоксида [43, 44].

Приликом оксидације, као финалне фазе процеса сагоревања, коефицијент вишка ваздуха ( $\lambda$ ), који се дефинише као однос стварне и теоријске количине ваздуха потребне за потпуно сагоревање горива, има вредност већу од 1 (према дефиницији, вредност коефицијента вишка ваздуха при сагоревању у стехиометријским условима је 1) [21].

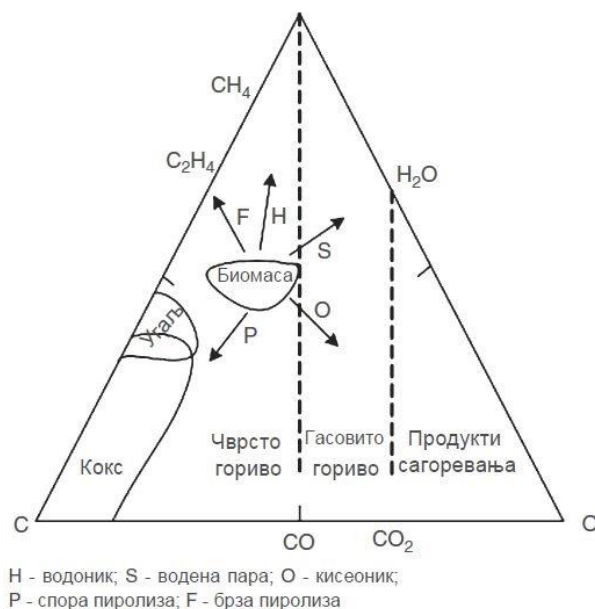
## 3.2. Гасификација

Насупрот сагоревању, гасификација је ендотермни процес који се одвија под тачно дефинисаним условима, у присуству одговарајућег агенса (оксидационог средства), са количином кисеоника мањом од стехиометријске, а у циљу добијања секундарног носиоца енергије из чврстог горива, пре свега, у гасовитом облику. На тај начин повећава се енергетска густина (а тиме и топлотна моћ) горива, при чему се отклањају негориве компоненте као што су азот и вода, а отклањањем азота и сумпора из горива спречава се њихово емитовање у атмосферу приликом процеса сагоревања. Процесом гасификације, енергија се гомила у хемијским везама од којих је сачињен произведени гас, док се сагоревањем ове везе раскидају у циљу ослобађања енергије. Такође, овим процесом водоник се додаје полазној сировини на рачун одузимања кисеоника у циљу производње гаса са што већим односом водоника и угљеника (H/C), док сагоревањем водоник и угљеник оксидују у воду и угљен-диоксид, респективно. Повећаним садржајем водоника обезбеђује се нижа температура испаравања чиме се повећава могућност конверзије горива у течну и гасовито стање [21, 30, 34, 45]. С обзиром на флексибилност у погледу полазне сировине и добијених производа, гасификација представља један од најперспективнијих процеса за производњу обновљиве енергије, која при том није примарно базирана на угљенику. Биомаса начелно може обезбедити све што се добија и из фосилних горива, било да је у питању гориво или хемијска сировина. При том, не долази до повећања садржаја CO<sub>2</sub> у атмосфери при сагоревању горивог гаса, а смањује се зависност од необновљивих извора енергије [39, 45].

Изузимајући процес оксидације, гасификација, као и сагоревање, састоји се од процеса сушења и пиролизе, али и делимичног сагоревања гасова и коксног остатка, након чега следи гасификација разграђених продуката (редукциона фаза). За последњи процес, кључно је постојање оксидационог средства, као што су пара, ваздух или кисеоник како би се преуредила молекуларна структура полазне сировине и тиме остварила конверзија из чврстог у гасовито стање. Произведени гас може се користити као гориво за добијање топлотне и/или електричне енергије (нпр. у СНР постројењима) у моторима, турбинама или пак горивим ћелијама. Такође, може служити и као полазна сировина за производњу гасовитих или течних биогорива, као што су Фишер-Тропш дизел, биометан, метанол и др. Ипак, постоје ограничења која се јављају при примени ове технологије, а везана су за формирање тера током процеса гасификације као и квалитет добијеног, непречишћеног гаса. Квалитет гаса свакако зависи од физичких карактеристика коришћене биомасе, процесних параметара али и конструкције гасификатора [21, 22, 34, 45-47].

Оксидационо средство које се доводи у процес реагује са угљеником, који се налази у чврстом стању и вишим угљоводоникима, како би их претворило у ниско-молекуларне гасове као што су CO и H<sub>2</sub>. Кисеоник се често користи као агенс, мада се примарно користи за фазу делимичног сагоревања. У гасификатор се допрема у чистом облику или кроз

ваздух. Топлотна моћ и састав произведеног гаса у великој мери зависе од врсте и количине оксидационог средства. Њихов утицај може се представити помоћу тернарног дијаграма, са угљеником, водоником и кисеоником на крајевима.



Слика 3.4. C-H-O дијаграм процеса гасификације [45]

Биомаса се налази ближе ћошковима водоника и кисеоника, што говори о већем садржају истих, у односу на угљеве. Гасификацијом уз помоћ кисеоника, процес се помера у правцу кисеоника на дијаграму. Тиме се смањује садржај водоника, а повећава садржај угљеникових једињења као што су CO и CO<sub>2</sub> у произведеном гасу. Производ тада садржи CO при мањем, односно CO<sub>2</sub> при већем садржају кисеоника. По прекорачењу стехиометријског садржаја кисеоника процес прелази из гасификације у сагоревање, а производ се уместо „горивог гаса“ назива „димни гас“, који након хлађења не поседује никакву енергетску вредност. Употребом ваздуха уместо чистог кисеоника, азот из ваздуха значајно разређује произведени гас, док се гасификацијом воденом паром процес помера од угљеника ка водонику, чиме се повећава H/C однос. С обзиром да оксидационо средство значајно утиче на топлотну моћ произведеног гаса, експериментално добијене вредности приказане су у табели 3.1, на основу којих се закључује да употреба чистог кисеоника као агенса за гасификацију доприноси остваривању највећих вредности топлотне моћи произведеног гаса.

Табела 3.2. Горња топлотна моћ произведеног гаса према гасификационом агенсу [45, 48]

Агенс	Горња топлотна моћ [MJ/Nm <sup>3</sup> ]
Ваздух	4 – 7
Водена пара	10 – 18
Кисеоник	12 – 28

Уопштен процес гасификације може се представити на следећи начин:



Слика 3.5. Шематски упрошћен приказ процеса гасификације биомасе [6]

Погонска биомаса најчешће има садржај воде 5 – 35 %. У зони сушења, узорак се суши услед размене топлоте са зоном делимичног сагоревања, доводећи садржај воде на око 5 % [47]. Том приликом, неповратно се троши минимално 2260 kJ потребне за испаравање 1 kg воде из горива, што може представљати проблем уколико је садржај воде превелики. Ослобођена вода меша се са воденом паром формираном у зони делимичног сагоревања при чему део ове мешавине реагује са једињењима која садрже угљеник, као што су кокс и  $\text{CH}_4$ , формирајући водоникове и угљеникове оксиде, док остатак остаје у истичућем произведеном гасу. Ова фаза изразито зависи од коришћеног гасификационог агенса. Припрема узорка, односно његово сушење пре уласка у гасификатор захтева потрошњу енергије, што утиче на смањење укупног степена корисности постројења.

Процес пиролизе одвија се без додатног агенса, а у температурном опсегу од 200 – 700 °C, непосредно пре фазе гасификације. Тада долази до термичког разлагања великих молекула целулозе, хемицелулозе и лигнина на молекуле гаса (кондензибилног и некондензибилног) и коксни остатак. Молекули гаса разлажу се на мање молекуле ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , итд) кроз реакције секундарне пиролизе, при чему неки од њих нагомилавају и спајају, формирајући био-уље и тер. Том приликом не долази до значајних хемијских реакција са ваздухом, гасом или било којим другим гасификационим агенсом [32, 45].

Након пиролитичког разлагања, потребно је да дође до конверзије чврстог угљеника (кокса) у гасовито стање. Међутим, томе претходи фаза делимичног сагоревања, односно оксидације кокса, малих гасовитих молекула, тера и пара из пиролитичког уља, са гасификационим агенсом у изразито егзотермним реакцијама које се могу одвијати на температурама и до 1800 °C. Изразито битна функција ове зоне је обезбеђивање топлоте другим зонама при процесу гасификације [32, 45].

Табела 3.3. Оксидационе реакције у процесу гасификације [32, 45]

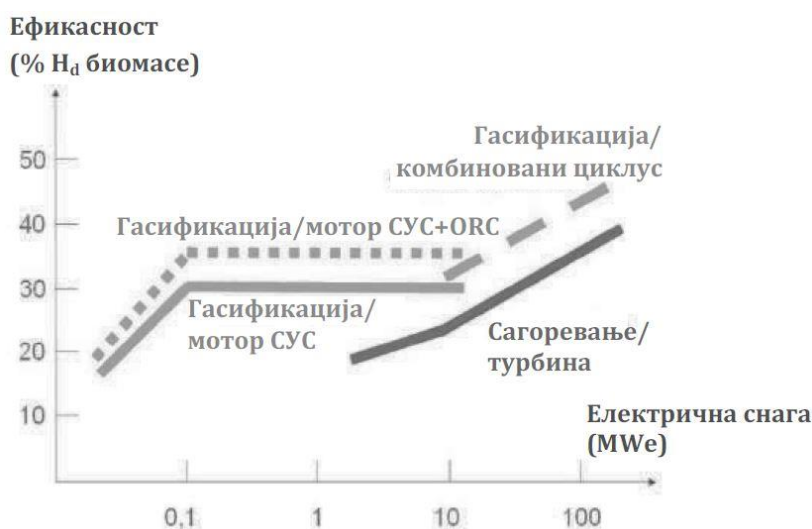
Реакција	$\Delta H$ [kJ/mol]
$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-123
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-409
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-242
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-803
$\text{NH}_3 + \frac{3}{4} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	-383
$\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-563

У зони гасификације (редукционој зони)  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  редукују се уз помоћ кокса на  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , који у највећој мери чине произведени гас - сингас, уз променљиве количине  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Током овог процеса, сува (осетљива) топлота коју носе гас и кокс трансформише се у хемијску енергију произведеног гаса [6, 39, 45].

Табела 3.4. Хемијске реакције у редукционој фази процеса гасификације [32, 45-47, 49] [50]

Главне реакције	Реакција	$\Delta H$ [kJ/mol]
(а)	$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	+172
(б)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	+131
(в)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-42
(д)	$\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	-75
Друге значајне реакције		
(ђ-1)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	+206
(ђ-2)	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$	+165
(е)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206
(ж)	$\text{NH}_3 \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	+46
(з)	$\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	-207

Реакције (а) и (б) су ендотермне и односе се на гасификацију коксног остатка, а утичу на смањење температуре гаса и производњу  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , при чему реакција (в) такође доприноси повећању садржаја  $\text{H}_2$  у присуству кокса као катализатора. На састав произведеног сингаса може се утицати променом агенса за гасификацију [51], а присуство  $\text{CO}_2$  такође се може искористити за повећање садржаја  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , трансформацијом кокса, тера и  $\text{CH}_4$  у присуству катализатора као што је  $\text{Ni}/\text{Al}$  [52]. Произведени сингас потребно је охладити и пречистити пре сагоревања у мотору са унутрашњим сагоревањем. Прерада сингаса (нпр. отклањање тера) тако да задовољава параметре које захтевају услови у мотору је генерално скуп и компликован процес и представља главни ограничавајући фактор за примену гасификације у циљу производње електричне енергије. При том, постоје различити системи за сагоревање произведеног гаса, који су окарактерисани различитом ефикасношћу [19].



Слика 3.6. Ефикасност производње електричне енергије применом различитих технологија [19]

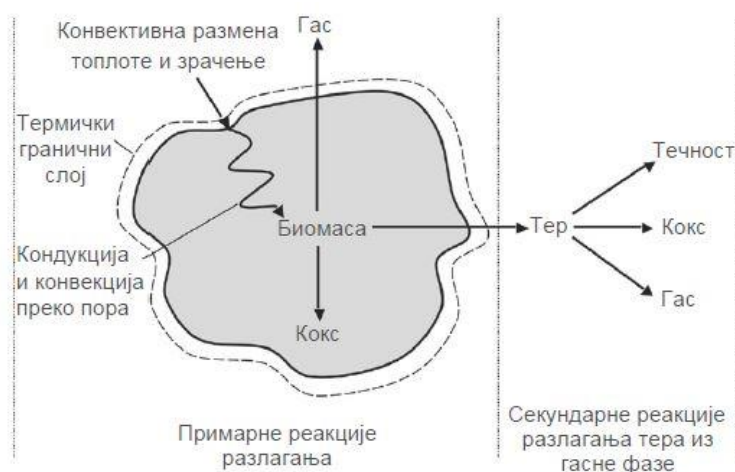


### 3.3. Пиролиза

Пиролиза представља процес термичке разградње органских компонената горива, при чему се формирају различити корисни производи у одсуству допунског оксидационог средства, односно, у инертној атмосфери. Кисеоник који се може јавити у процесу потиче из самог горива, а најчешће само у мањој мери може утицати на процес конверзије. Назив потиче од грчких речи „пиро“ која означава топлоту, и „лизис“ која означава разградњу. Као што је претходно објашњено, овај процес јавља се током процеса гасификације и сагоревања, као једна од фаза [13, 22].

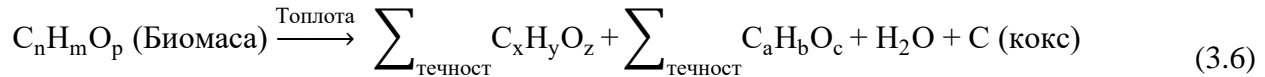
Током пиролизе, велики молекули угљоводоника разлажу се на релативно мање молекуле гаса, течности и чврсти остатак. Гасовити продукти примарно садрже CO и H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, као и ниже угљоводонике. Течни продукти – био-уља и тер, садрже алифатичне и ароматичне компоненте, ланце угљоводоника, феноле, алдехиде, воду, итд. Тер је најчешће црне боје, а састоји се од тежих угљоводоника који су кондензовани из гаса, и слободног угљеника. Слична је сировина био-уљу, мада је био-уље мање вискозно, чистије и лакше је молекуларно једињење. Чврст остатак, познатији као чађ или коксни остатак, богат је угљеником, али садржи и неке нечистоће, као што су нпр. ароматичне компоненте [13].

Док је процес гасификације оптимизован тако да се оствари максималан принос гасовите фазе, и не може се одвијати без присуства гасификационог агенса, процесу пиролизе није потребан оксидатор, а примаран циљ процеса је остваривање значајног приноса течне фазе (тера) или чврсте фазе (кокса). Тачније, процес пиролизе обухвата две фазе – примарну и секундарну. Током примарне фазе, хемијски се разлажу главне компоненте биомасе (целулоза, хемицелулоза и лигнин), формирајући коксни остатак и ослобађајући волатиле. До секундарне пиролизе долази уколико се кондензибилни гасови из примарне пиролизе не уклоне и тада примарни коксни остатак реагује са гасовитом фазом формирајући секундарни коксни остатак и некондензибилне гасове, као што су CO, CO<sub>2</sub> и др. Уклањањем кондензибилних гасова, реакције се одвијају изван реактора и настаје тер [21, 22, 53].

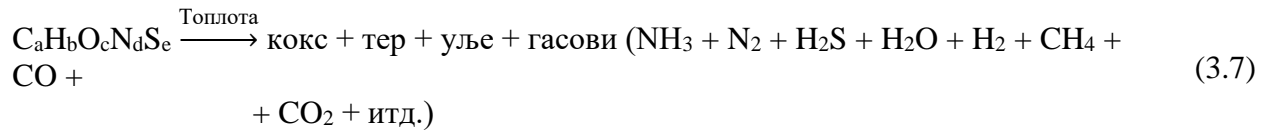


Слика 3.7. Пиролиза честице биомасе [54]

Принос, врста и састав производа пиролизе зависе од брзине загревања и времена задржавања на коначној температури (параметри процеса), али и од самих физичких и хемијских карактеристика полазне сировине. С обзиром да тип биомасе који се користи у процесу пиролизе лигно-целулозни, општа једначина пиролизе може се представити на следећи начин [54]:



или у општем облику за било које гориво [32]:



На основу брзине загревања, пиролиза се може класификовати као спора и брза, при чему се сматра спором уколико је време потребно да се гориво загреје до радне температуре знатно дуже од карактеристичног времена реакције, и обрнуто:

- Спора пиролиза:  $\tau_{\text{загревања}} \gg \tau_{\text{реакције}}$  ;
- Брза пиролиза:  $\tau_{\text{загревања}} \ll \tau_{\text{реакције}}$  .

Поред ових типова, постоји и трећи тип пиролизе који се одвија у присуству агенса – водоника под притиском (хиропиролиза) или воде високе температуре (*hydrous pyrolysis*). Процес торификације пак не спада у пиролизу, зато што се одвија на нижим температурама (200 – 300 °C) и не долази до стварања течне фазе. Овим процесом одстрањује се влага из горива као део лакших волатила, а такође не долази до раскидања веза у лигнину. Суштински циљ је распад хемицелулозе и одстрањивање влаге како би се произвело чврсто гориво веће енергетске густине, а које би накнадно могло да се користи у процесима пиролизе, гасификације и сагоревања.

Спора пиролиза за циљ има производњу чврстих и гасовитих продуката, а може бити у виду карбонизације – најстарији облик процеса пиролизе, где је производња ђумура примаран циљ, или модернијег типа, где се остварује принос течне, чврсте и гасовите фазе. У том случају, кондензат, односно течна фаза, назива се пиrolитичко уље и садржи 15 – 25 % *m/m* радне масе горива, а састоји се од мешавине воде, метанола, фенола и других нерастворљивих органских терова. Принос чврсте и гасовите фазе је приближно исти. Температура процеса је најчешће 300 – 600 °C, док је време задржавања узорка реда величине неколико минута [21, 22, 32, 39, 54].

Циљ брзе пиролизе је остваривање високог приноса течне фазе. Честице биомасе загревају се великом брзином (1000 – 10000 °C/s) и задржавају се у зони реакције до 1 s, често и краће. Тада се волатили који су настали услед распадања органских макромолекула чврсте биомасе (целулозе, хемицелулозе и лигнина) и ослобађају са површине органске материје брзо уклањају из реакционе зоне. Затим се брзо хладе како би се избегле секундарне

реакције, односно даље разлагање на лакше гасове. Принос пиролизног уља може бити и до 85 % *m/m*, мада су најчешће вредности у постројењима 60 – 75 % *m/m*. Максимална температура не сме прећи вредност од 650 °C, уколико је циљ производња био-уља, али може ићи и до 1000 °C уколико постоји потреба за већим приносом гасне фазе.

Други тип брзе пиролизе је тзв. флеш пиролиза, која се одвија на температурама од 450 – 600 °C, сличном брзином загревања као и брза пиролиза. Добијени производ, који се састоји од кондензибилних и некондензибилних гасова, напушта зону пиролизе на 30 – 1500 ms, а затим се, након хлађења, кондензована пара претвара у течност – био-уље. На овај начин, остварује се принос био-уља од 70 – 75 % *m/m*.

На основу тернарног дијаграма (слика 3.4) потврђује се да спора пиролиза производе помера у правцу угљеника услед формирања коксног остатка, док се брзом пиролизом помера ка Н-О оси, супротно од ћошка угљеника. Том приликом, садржај кисеоника је значајно умањен, што резултује већим приносом течних угљоводоника.

У табели 3.4. приказане су основне карактеристике поменутих процеса пиролизе, у циљу њиховог поређења.

Табела 3.5. Карактеристике неких процеса пиролизе [54]

Процес пиролизе	Време задржавања	Брзина загревања	Коначна температура [°C]	Продукти
Карбонизација	Дани	Веома мала	400	Ћумур
Конвенционална	5 – 30 min	Мала	600	Кокс, био-уље, гас
Брза	< 2 s	Веома висока	500	Био-уље
Флеш	< 1 s	Висока	< 650	Био-уље, хемикалије, гас
Вакуум	2 – 30 s	Средња	400	Био-уље
Хидропиролиза	< 10 s	Висока	< 500	Био-уље

Гасовити и течни производи процеса пиролизе могу се користити у енергетске сврхе за добијање топлотне и/или електричне енергије, или пак за добијање хемикалија које се користе у индустрији. Производе деволатилације могуће је искористити за синтетизовање водоника, а коксни остатак за добијање активног угља. Ипак, примена обих производа у енергетске сврхе ограничена је квалитетом производа, који је најчешће запрљан, а процеси пречишћавања и прераде како би могао да се сагори у мотору СУС су и даље скупи, чинећи такву инвестицију често неисплативом.

### 3.4. Ликвефакција

Ликвефакција представља процес конверзије чврсте биомасе у течну гориво хидротермалним путем. При контакту са водом која је на температури од 300 – 350 °C, током одређеног временског периода, биомаса се трансформише у течност улане структуре. Процес се одвија на високом притиску (12 – 20 МПа), најчешће са високим парцијалним притиском водоника и присуством катализатора којим се поспешује одвијање

процеса. У поређењу са пиролизом, ликвефакцијом се обезбеђује већи принос течне фазе, која има већу топлотну моћ и мањи садржај кисеоника [14, 30].

## 4. Експериментална испитивања горива

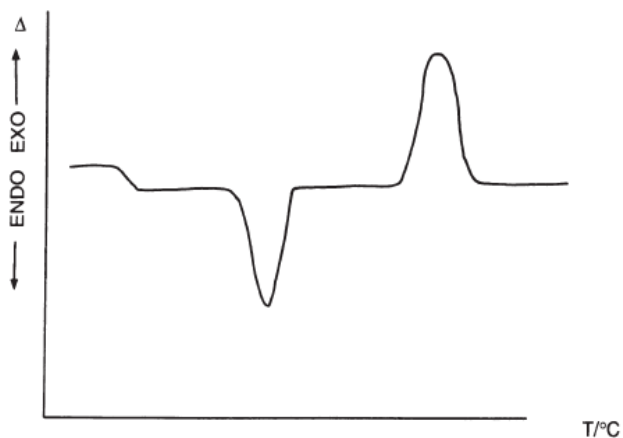
### 4.1. Симултана термална анализа

#### 4.1.1. Опште о термалној анализи

*Термална анализа*, по дефиницији, представља анализу промене својстава испитиваног узорка при јасно дефинисаној промени температуре. *Термогравиметријска анализа* (Thermogravimetric Analysis – TGA) је техника којом се промена масе узорка мери у зависности од температуре или времена, помоћу ваге високе осетљивости ( $\sim 10^{-7}$  g). Мала количина посматраног узорка (најчешће  $\sim 10$  mg [55] али може бити и до неколико десетина грама, тј.  $\sim 30$ -40 g [56]) загрева се унутар пећи у одређеној атмосфери јасно дефинисаном брзином загревања (не-изотермни процес) или при константној температури (изотермни процес). При том се, помоћу одговарајућег софтвера, формира дијаграм промене масе (у mg, g или %) у функцији од температуре пећи (не-изотермни режим) или времена (изотермни режим). Циљ оваквог мерења је утврђивање структуре испитиваног материјала на основу термичке деградације. То значи да промена температуре узорка свакако утиче на смањење масе која даље указује на промену одређених физичких и/или хемијских карактеристика узорка, а које се могу утврдити адекватним тумачењем добијеног дијаграма. Код TGA само један *тиглић* (посуда за испитивање узорака) је у контакту са вагом, што омогућава искључиво директно мерење промене масе. [57, 58]

*Диференцијална термогравиметријска анализа* (Derivative (Differential) Thermogravimetric Analysis – DTG) изведена је из TGA, тј. добијена крива представља први извод криве промене масе по времену, односно, брзину промене масе. На тај начин могуће је одредити у ком тренутку времена и на којој температури долази до највеће брзине промене масе, што је веома значајно са аспекта губитка масе услед термалне деградације (термохемијском конверзијом – пиролизом, гасификацијом или сагоревањем) или добитка масе услед оксидације. Дијаграм брзине промене масе изражен је у mg/min, g/min или %/min у функцији од времена или температуре пећи. Више о DTG примерима може се пронаћи у [59].

Напредак у термалној анализи уследио је додавањем термопара носачу узорка. Услед тога, поред тиглића у којем се налазио узорак, уведен је још један, (најчешће) празан тиглић, који се назива референтним. Мерењем температура унутар тиглића, као и њихове разлике, формира се нова крива помоћу методе која се назива *диференцијална термална анализа* (Differential Thermal Analysis – DTA). Испитиван и референтни тиглић истовремено се загревају, дефинисаним температурним режимом, унутар мале електричне пећи а постојање термопара омогућава константно мерење температурне разлике између њих која се бележи на дијаграму у функцији од температуре (слика 4.1) или времена. Тачније, када дође до нпр. ендотермне реакције, пораст температуре узорка  $T_u$  заостаје за температуром референтног материјала  $T_r$  (тј. тиглића), услед чега је  $\Delta T = T_u - T_r < 0$ , што је приказано првим пиком на слици 4.1. Тиглићи су, за испитивање неорганских узорака, по правилу израђени од алуминијум оксида –  $Al_2O_3$  или силицијум карбида – SiC. [57, 59]



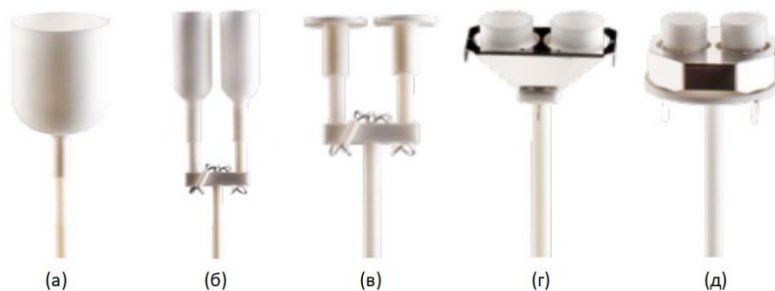
Слика 4.1. Типична DTA или DSC крива; према конвенцији, ендотермни врх (“пик“ (eng. peak)) иде на доле;  $\Delta$  представља диференцијални сигнал, било за температуру (DTA) или снагу (DSC) [55]

При DTA користи се само један термопар по узорку. Међутим, мерењем температуре тиглића на више места помоћу посебних сензора и увођењем *термалног моста*, долази до размене сигнала између главног и референтног узорка и могуће је формирати температурно поље, што свакако није случај код DTA. Затим, помоћу одговарајућег калибрационог фајла, може се измерити пренос топлоте, односно топлотни флуks. Таква анализа назива се *динамичка диференцијална калориметрија* (Differential Scanning Calorimetry – DSC), где *калориметрија* представља мерење топлоте [58]. Сигнал који се остварује применом ове методе представља количину енергије коју је узорак ослободио или апсорбовао, а изражава се у mW/mg. На овај начин могуће је детектовати егзотермне и ендотермне процесе који се одвијају при загревању материјала у одређеним условима, одредити топлоту промене фазе, специфични топлотни капацитет и друге значајне карактеристике испитиваног материјала. Наиме, на исти начин као код DTA, нпр. када се одвија егзотермна реакција, као при сагоревању, снага, односно енталпија коју узорак „носи“ са собом расте у односу на енталпију референтног материјала, што се записује у облику егзотермног пика (други пик на слици 4.1).

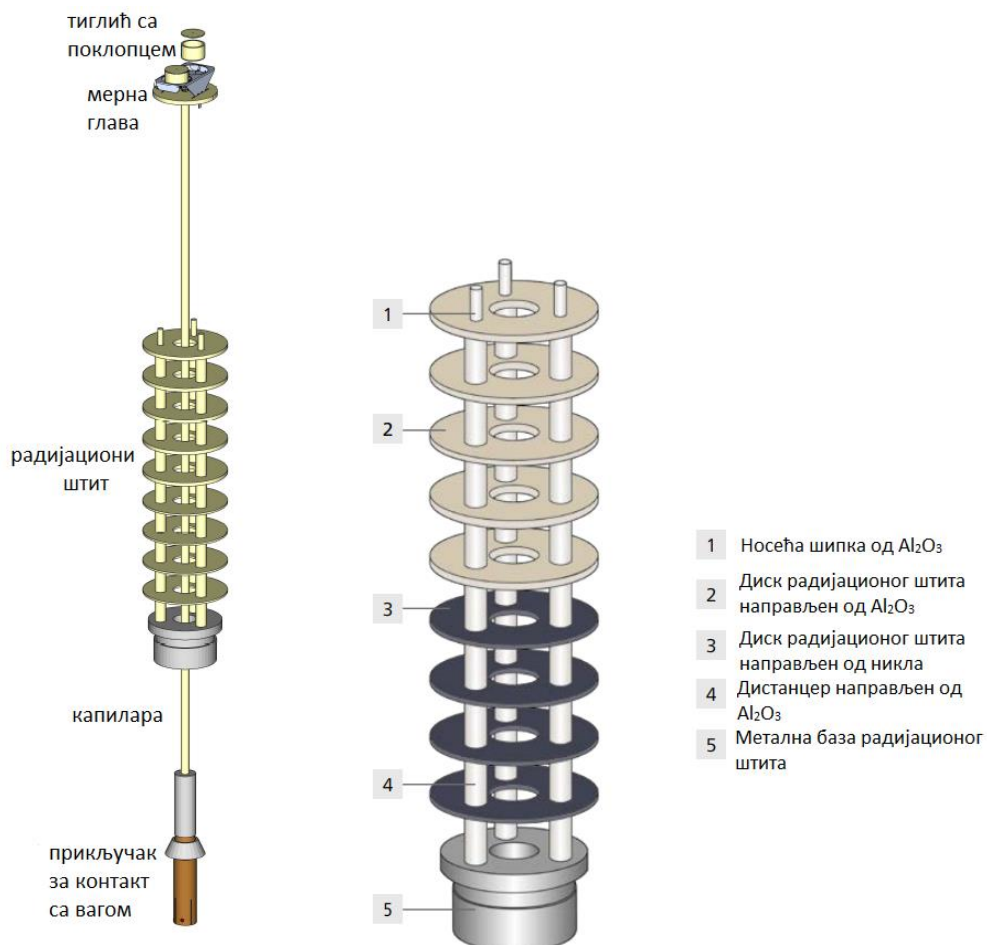
Све позитивне карактеристике претходно поменутих метода обједињене су у један тип мерења који се назива *симултана термална анализа* (Simultaneous Thermal Analysis – STA). Она представља спој TGA и DSC-а (или DTA) и на тај начин је омогућено истовремено мерење и анализа масе узорка и топлотног протока (или температурне разлике), односно упоредно праћење промене физичких и хемијских карактеристика испитиваног узорка. Примарна предност ове методе у односу на засебна мерења је у томе што су грешке мерења сведене на минимум зато што су услови испитивања потпуно идентични за TGA и DSC сигнале (иста атмосфера, проток носећег гаса, брзина загревања, термички контакт између тиглића са узорком и термопарова, утицај радијације итд.), при чему је време потребно за одвијање процеса преполовљено. Ипак, главна мана STA огледа се у смањеној осетљивости једног или више сигнала (у највећој мери DSC сигнала), која је резултат компромиса који су морали бити успостављени услед комплексне структуре уређаја. [60]

Експериментална испитивања за потребе овог доктората вршена су на уређају за симултану термалну анализу, произвођача NETZSCH, модел STA 449F5 Jupiter®, при чему су

коришћени носачи узорка за симултану термалну анализу – TG-DTA (Слика 4.2б) и TG-DSC (Слика 4.2г).



Слика 4.2. Главe носача узорка: (а) – TGA са тиглићем у облику пехара, (б) – TG-DTA са тиглићем у облику пехара, (в) – TG-DTA са тацном за узорак, (г) – TG-DSC, (д) – TG-DSC-ср [61]



Слика 4.3. Конструкција носача узорка и радијационог штита [56, 61]

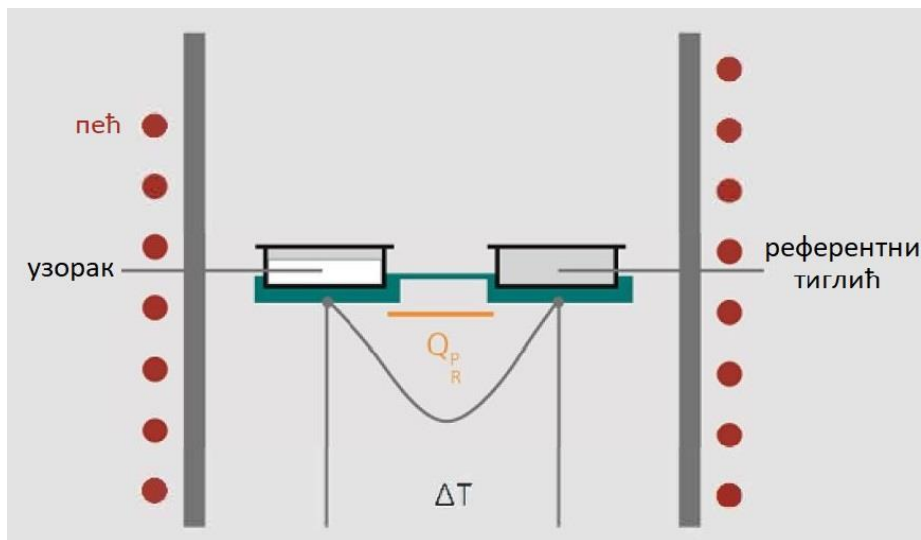
Носач узорка састоји се од базе, која је у директном додиру са високоосетљивом вагом, капиларе која представља стуб носача, радијационог штита и мерне главе. Док је основа

веома слична за сваки тип носача, мерна глава је оно што се разликује и што дефинише тип мерења. За термогравиметријску анализу, довољан је носач са слике 2а. За одређивање података DTG није потребан други тиглић зато што је у питању први извод по времену, где фигуришу само време и промена масе. За TG-DTA анализу користе се мерне главе са слике 2б и 2в, при чему је глава 2в боља са аспекта одређивања кинетичких параметара зато што се узорак поставља директно на тацну и већа површина узорка је у директном контакту са носећим гасом, чиме се остварује „потпунија“ трансформација узорка. Сlike 2г и 2д приказују мерне главе за TG-DSC анализу, при чему је 2г за „грубља“ мерења и помоћу је могуће одредити топлотни флуks, док глава са слике 2д служи за најфинија мерења, којим је могуће одредити профил промене специфичног топлотног капацитета узорка у зависности од температуре.

С обзиром да TG-DTA и TG-DSC врше TG мерења а истовремено дају податке о томе да ли је процес егзотерман или ендотерман, намеће се питање која је сврха TG-DTA мерне главе односно носача узорка када она не може да мери топлотни проток а TG-DSC може. Мерна глава TG-DSC носача израђена је од платине, док је глава TG-DTA претежно од алуминијум оксида. Суштински, TG-DTA служи за грубље, прљавије узорке, а за које се не зна како се понашају на високим температурама, колико су реактивни и сл. Услед тога, TG-DTA анализом узорак се карактерише и добијају се основни подаци о промени масе и хемијским карактеристикама. Када је понашање узорка познато и када се прецизно дефинише температурни режим, тада се користи TG-DSC анализа у циљу одређивања допунских параметара, као што су топлота промене фазе, размењена количина топлоте и др. На пример, уколико је узорак изразито реактиван или уколико би се мерење одвијало у редукционој атмосфери ( $> 3\% \text{ H}_2$ ) могло би да дође до контаминације TG-DSC главе која је израђена од платине, док би се у случају TG-DTA главе она могла само накнадно ижарити на високој температури и била би поново спремна за употребу, док би TG-DSC морала да прође кроз репарацију која је прилично скупа. TG-DSC-ср глава садржи више платине него TG-DSC глава, што је чини осетљивијом али је тиме и додатно поскупљује. Ипак, она се користи за изразито специфична мерења којим се одређује специфични топлотни капацитет. Процедура везана за овај тип мерења значајно се разликује од стандардног TG-DSC мерења.

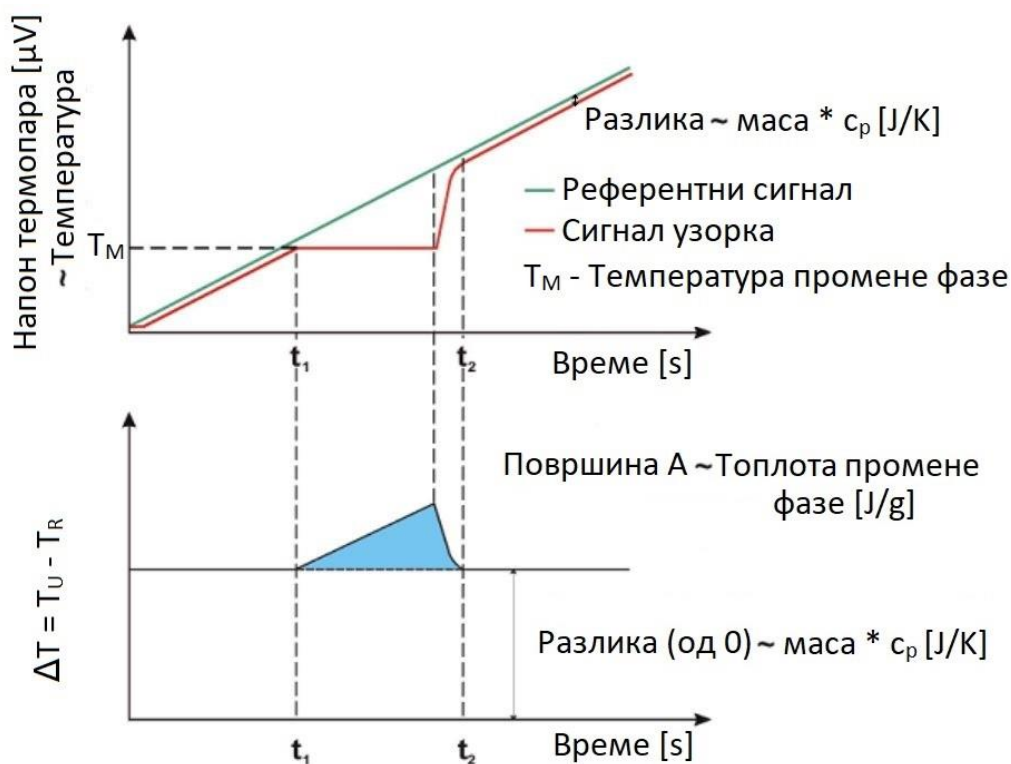
Говорећи о DSC-у, важно је напоменути да постоји више типова уређаја за ову анализу – Heat Flow DSC, Heat Flux DSC, High Pressure DSC, Fast Scan DSC и др. Коришћењем TG-DSC носача узорка у STA 449F5, примењена техника је Heat Flux DSC. При тој методи, топлотни проток између узорка и референтног материјала мери се на основу разлике температура, а помоћу одговарајућег калибрационог фајла, о којем ће касније бити речи (поглавље 4.1.2.3). С обзиром да се узорак и референтни материјал загревају унутар исте пећи, а делови сензора су повезани са термопаром (при чему могу бити и интегрисани у сам термопар), овај приступ је мање осетљив на мале флукуације и промене, услед чега су резултати мање прецизни (вредности  $c_p$ -а и енталпије), односно настале промене нису наглашене као код других типова DSC-а. [62]





Слика 4.4. Шематски приказ TG-DSC апаратуре [63]

Принцип рада Heat Flux DSC-а је следећи (слика 4.5):



Слика 4.5. Формирање DSC пика [63]

Услед разлике у топлотном капацитету референтног (празног) тиглића (често се назива и „референтни материјал“) и тиглића који садржи узорак, референтни ће одмах почети са загревањем и имаће константан пораст температуре, док узорку најпре неће расти температура (због специфичног топлотног капацитета), а у моменту када почне пораст, тећи ће исто као и код референтног. Кашњење пораста температуре узорка огледа се у размаку

између црвене и зелене криве на слици 4.5, које представљају ток температуре узорка ( $T_U$ ) и референтног материјала ( $T_R$ ), респективно. Двема приказаним линијама представљено је истоветно понашање материјала при константној брзини загревања, све док не отпочне реакција у самом узорку – топљење узорка, које почиње у тренутку  $t_1$ . Температура узорка не мења се током топљења, док температура референтне стране наставља несметано да расте. По завршетку топљења, температура узорка наставља са линеарним порастом и наставља да прати ток референтног материјала, почев од тренутка  $t_2$ . Диференцијални сигнал, односно разлика сигнала ( $\Delta T$ ) две независне криве, приказана је у доњем делу слике 4.5. У средишњем делу криве, прерачунавањем разлика температура добија се приказани пик (плава површина), који означава да је дошло до ендотермног процеса – топљења. У зависности да ли је референтна температура одузета од температуре узорка или обрнуто, добијени пик може ићи на горе или на доле, тј. реакција може бити ендотермна или екзотермна. Површина испод пика (на слици 4.5 назначена плавом бојом) представља топлоту промене фазе, коју је, на основу одговарајуће калибрације, могуће изразити у J/g. Сигнал којим се приказује температурна разлика при симултаној термалној анализи (TG-DTA) може бити у [K/mg] или [ $\mu V/mg$ ] (зато што нема калибрације осетљивости која би сигнал [ $\mu V/mg$ ] претворила у [mW/mg]).

С обзиром да су тиглићи у облику пехара за TG-DTA (слика 4.2а) анализу већи (0,3 ml, наспрам 0,085 ml колика је запремина DSC тиглића), овај тип анализе користи се за грубље и прљавије узорке, веће гранулације. У циљу одређивања кинетичких параметара процеса термохемијске конверзије чврстог горива пожељно користити носач узорка којим се врши искључиво TG анализа (односно који не садржи место за референтни тиглић). Таквом носачу одговарају тиглићи у облику пехара (као за DTA анализу, само су значајни већи) или једноставно тацне од алуминијум оксида. У оваквом типу мерења долази до изражаја могућност уређаја да испитује узорке масе до 35 g (са све тиглићем). Коришћењем тацне, већа површина узорка биће у контакту са носећим гасом и сам процес конверзије горива ће бити потпунији, што је боље са аспекта одређивања кинетичких параметара.

#### **4.1.2. NETZSCH STA445F5 Jupiter®**

Уређај за симултану термалну анализу NETZSCH STA449F5 Jupiter® коришћен је за добијање пре свега података термогравиметријске анализе. У циљу спровођења гасне анализе, STA449F5 повезан је са квадрополним масеним спектрометром, такође произвођача NETZSCH, тип QMS403D Aëolos, о којем ће накнадно бити речи.

#### **Главне карактеристике уређаја STA449F5 Jupiter®**

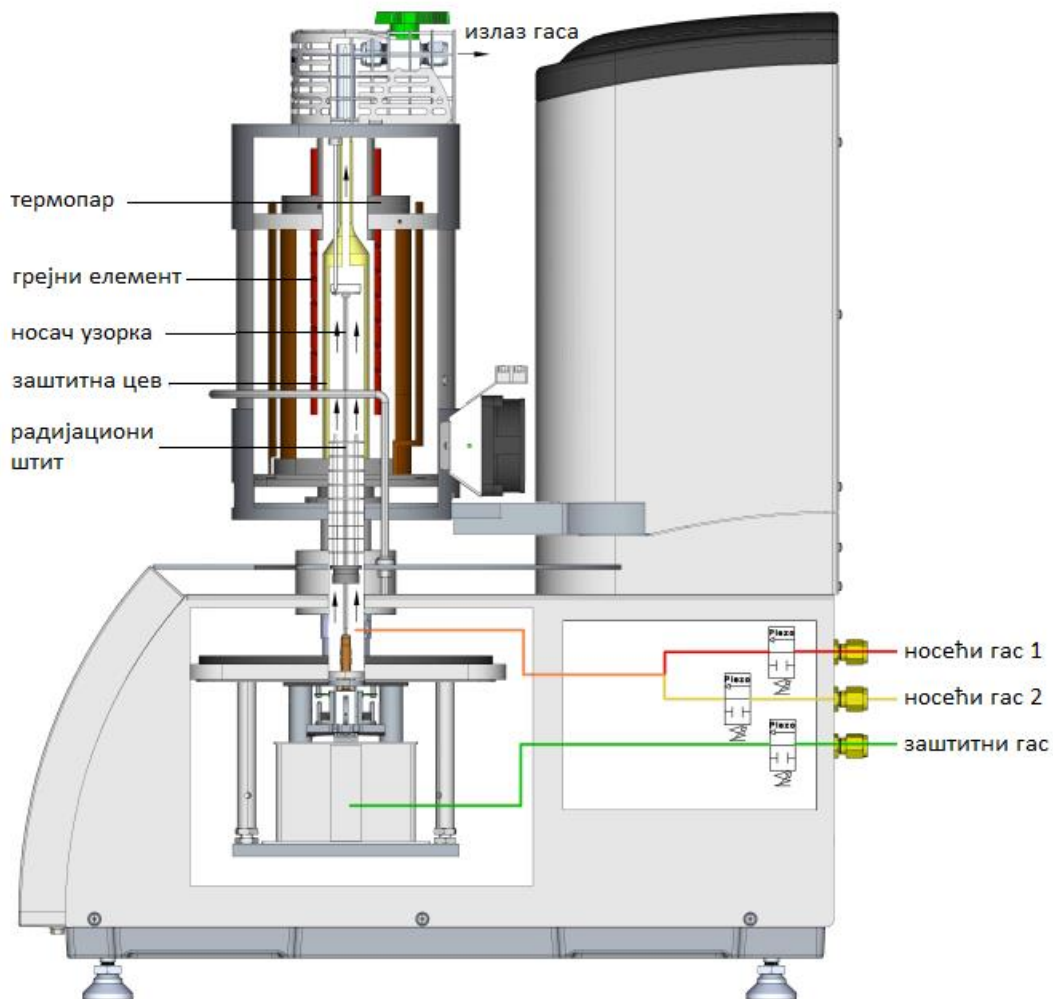
Опсег радне температуре:	Од собне температуре до 1600°C
Брзина загревања:	0,001 до 50 K/min
Вакуум:	10 <sup>-2</sup> mbar
Осетљивост сензора температуре:	0,001 K
Осетљивост ваге:	0,1 $\mu g$

Грешка ваге:	< 5 µg/h
Запремина простора у којем се налази вага:	3 l
Максимална маса узорка (укључујући тиглић):	35000 mg
Максимална запремина узорка:	5 cm <sup>3</sup>
Тачност енталпије:	1% (индијум)
Носачи узорка (ЛГС тренутно поседује):	TG-DTA type S, TG-DSC type S, TG-DSC- ср

Опсег употребе STA је широк, услед чега је уређај потребно прилагодити потребама жељених експеримената. Испитивање угљева путем термогравиметрије је позната и утемељена техника. Међутим, биомасу, због њене разноликости, није једноставно испитивати, пре свега због различитих физичких и хемијских својстава узорака. Услед тога неопходно је разумети како уређај ради, која су му ограничења а које предности и сходно томе прилагодити услове рада испитивању биомасе. У циљу добијања адекватних резултата потребно је водити процес на исправан начин. Технике за исправно руковање уређајем биће представљене у даљем тексту.

#### 4.1.2.1. Гасови

Кроз уређај је могуће обезбедити проток три гаса – два носећа и један заштитни. Заштитни гас је пожељно да буде инертан зато што константно струји кроз простор у којем је постављена вага, а који је запремине око 3 l. С обзиром да је интерна вага уређаја веома високе осетљивости (0,1 µg), неопходно је да услови око ње буду константни како не би дошло до поремећаја TG сигнала што се постиже константним струјањем заштитног гаса у количини од 20 ml/min докле год је уређај упален. Поред гаса, потребно је регулисати и температуру што се постиже помоћу Julabo® термостата који системом воденог хлађења одржава температуру око ваге на 25 °C. Као заштитни гас најчешће се користе азот, аргон, хелијум, угљен диоксид или пак синтетички ваздух. Кисеоник из ваздуха не смета ваги, међутим не би смело да се око ваге нађе потпуно оксидативна атмосфера (не сме се користити кисеоник као заштитни гас). Заправо, чим се пећ отвори, атмосферски ваздух продира у предео ваге, што је и доказ да је синтетички ваздух могуће користити као заштитни. Уколико се угљен-диоксид користи као заштитни гас, неопходно је да буде сув! Такође, неопходно је водити рачуна да не дође до формирања редукционе атмосфере (садржај водоника већи од 3%), која може довести до оштећења носача узорка. Услед тога, препорука је да се увек прво користи DTA носач, зато што уколико дође до потенцијалне контаминације, он се може лако ижарити, што није случај са DSC носачем који има фину главу од платине која се веома лако може оштетити, а чији је поступак репарације скуп.



Слика 4.6. Пресек STA [56]

Носећи гас убацује се у систем изнад ваге, где се спаја са током заштитног гаса и заједно формирају атмосферу у којој ће се одвијати испитивање. Ипак, носећи гас је предвиђен као примарни за формирање атмосфере током испитивања. Прикључак за заштитни и један носећи гас најчешће су повезани са истом боцом, тј. неким инертним гасом. Као што је потребно да се проток заштитног гаса одржава на 20 ml/min, произвођач препоручује да проток носећег гаса буде подешен на 50 ml/min докле год ради уређај, у циљу очувања унутрашњости заштитне цеви (са слике 4.6). За други носећи гас најчешће се бира неки реактиван гас, као нпр. кисеоник из следећег разлога: при пиролизи долази до угљенисања узорка што након мерења значајно отежава адекватно чишћење тиглића; уколико није неопходно екстерно мерити масу коксног остатка након мерења, по завршетку примарног температурног режима, укључује се кисеоник како би гориво сагорело и остао само pepeo, а самим тим, тиглић се жари на високој температури. Теоријски, током мерења је могуће обезбедити атмосферу формирану од три различита гаса, међутим, за тим најчешће нема потребе.

На редукционом вентилу са показивачем притиска који се повезује на боцу са гасом, потребно је да излазни притисак гаса буде 0,4 – 0,7 (1) bar (оптимално је 0,5 bar), како не би

дошло до оштећења MFC-a (eng. MFC – mass flow controller), односно контролора масеног протока гаса. Начелно, контролисати проток гаса само на основу његове запремине није поуздано, нарочито не у овако малим количинама, с обзиром да се карактеристике гаса мењају са променом притиска и температуре, а који су под утицајем околине. Маса, као једина константа мера, користи се у овом случају за прецизније дефинисање протока гаса. Услед тога, помоћу густине, врши се прерачунавање за сваки гас како би се обезбедио жељени проток кроз инструмент.

#### 4.1.2.2. Узорак

Количина узорка коју је могуће користити ограничена је запремином тиглића. За TG-DТА мерења користе се тиглићи у облику пехара запремине 0,3 ml, за TG-DSC цилиндрични тиглићи запремине 85  $\mu$ l, док је за TGA мерења (користећи TGA носач узорка) могуће користити тиглиће и до 5 ml. За потребе испитивања процеса сагоревања, пиролизе и гасификације, најчешће се користе тиглићи од алуминијум оксида  $Al_2O_3$ . Ипак, за исте процесе, у случају мерења специфичног топлотног капацитета помоћу TG-DSC- $c_p$  носача узорка, потребно користити тиглиће израђене од платине или алуминијума, с тим што тиглићи од алуминијума нису од велике користи у овом случају с обзиром да је температура топљења алуминијума  $\sim 660^\circ C$ , а температуре испитивања горива готово увек превазилазе ту вредност.

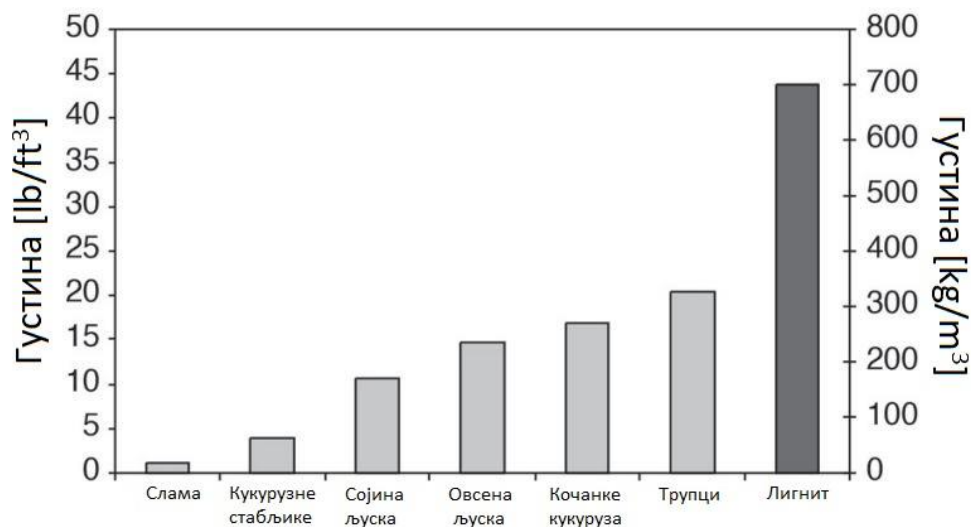
Масу узорка могуће је мерити на три начина:

- коришћењем интерне ваге – након што се стабилизује, вага се нулује и могуће је измерити масу;
- коришћењем интерне ваге – непосредно пре почетка мерења;
- ручним уносом масе, где је потребно претходно измерити масу узорка на екстерној ваги.

При коришћењу интерне ваге за мерење масе, с обзиром на њену осетљивост, по спуштању пећи у почетни положај, у зависности од заштитног гаса који се користи, потребно је 10 - 15 min да се вага стабилизује. Међутим, након што се узорак (нарочито уколико је органског порекла) убаца у пећ, показано је да је ваги потребно далеко више времена да се „умири“ (више од 45 минута). Разлог за то је што тиме долази до постепеног сушења узорка на ваздуху. Експериментално је показано да уколико се сачека стабилизација ваге, при мерењу не долази до пада масе на нижим температурама, што управо указује на изостанак влаге. Зато је битно да се по убацивању узорка увек сачека исти временски период (2-3 минута за азот, односно 10-12 минута за аргон) пре него што се измерена маса усвоји као почетна. Услед тога, произвођач ипак препоручује коришћење екстерне ваге за мерење узорка при чему вага мора бити осетљивости 0,01 mg. Та осетљивост је довољна за одређивање иницијалне масе узорка, док се ефекат ваге веће осетљивости која се налази у уређају огледа кроз детектовање промене масе. На пример, код стакла долази до промене масе од само 0,5 % кроз широк температурни опсег. Уколико интерна вага не би била осетљивости 0,1  $\mu$ g, оваква промена не би била адекватно препозната.

Узимајући у обзир наведене услове, након великог броја испитивања усвојена је процедура испитивања горива на симултаном термалном анализатору. Са стране узорка, пре свега

обухвата припрему према стандарду EN ISO 14780:2017. Тачније, одабрани сирови узорак најпре се суши у периоду од 2 h у пећници на температури од 100 °C, како би се отклонила површинска влага, која се узима у обзир при одређивању укупног садржаја воде, на основу стандарда EN ISO 18134:2015. Затим се узорак поставља на плочу на којој се задржава 24 h како би се постигао равнотежни састав воде са атмосферским условима у лабораторији. Узорак се уситњава користећи млин, а затим се сеје кроз сито промера 1 mm. Овакав вид припреме узорка коришћен је одређени временски период, а добијена мерења објављена су у научним часописима. Међутим, накнадним прегледом литературе, установљено је да је у циљу остваривања боље поновљивости и добијања квалитетнијих резултата, потребно додатно хомогенизовати узорак, што је подразумевало млевење фракције од 1 mm и просејавање на гранулацију мању од 0,25 mm. Узимајући у обзир мању насипну густину биомасе у односу на угаљ, најчешће се примењује мерна маса узорка од 10±0,5 mg за биомасу односно 30±0,5 mg за угаљ.



Слика 4.7. Насипна густина различитих облика сирове биомасе и лигнита [64-69]

На тај начин, обезбеђује се да тиглић буде максимално до пола пун а никад превише празан (у зависности од типа тиглића, TG-DSC или TG-DTA). Проток заштитног гаса подешен је на 20 ml/min док је проток носећег гаса 50 ml/min, а прва, пробна брзина загревања за испитивање узорка, чије карактеристике нису познате, је 10 K/min. Користећи наведене параметре, неутралишу се ефекти преноса топлоте и масе, услед чега се може сматрати да је процес разградње испитиваног горива прецизнији. Овакав однос масе узорка, протока гаса и брзине загревања установљен је као оптималан за добијање адекватних резултата, међутим свакако може бити коригован у складу са структуром узорка.

#### 4.1.2.3. Калибрација

У циљу обезбеђивања прецизних резултата мерења, уређај је најпре потребно калибрисати. Тачније, због термо-физичких карактеристика елемената од којих је инструмент направљен, његов рад, у смислу прецизног одређивања температура, није уједначен, тј. постоје одређена одступања. Калибрација представља софтверску (математичку) корекцију којом

се наведене грешке отклањају. Наиме, шест калибрационих материјала – стандарда, са познатим температурама топљења и топлотом промене фазе, загревају се и хладе кроз одговарајуће температурске режиме. Режими су формиран тако да се узорак најпре загреје изнад тачке топљења, а затим охлади па загреје опет како би се сматрало да добијене вредности карактеристичних температура одговарају стационарном режиму рада. Добијене температуре одступају од стандардних вредности (прва температура топљења се не узима у обзир) и као такве се уносе одговарајући софтвер помоћу којег се формира калибрациони фајл којим ће се наведена одступања отклонити.






У циљу спровођења калибрације, произвођач је обезбедио прописане стандардне материјале – In (индијум), Sn (калај), Bi (бизмут), Zn (цинк), Al (алуминијум), Ag (сребро), Au (злато), Ni (никл). За потребе испитивања биомасе, довољно је искористити одговарајућих шест: In, Sn, Bi, Zn, Al, и Au, који покривају температурни опсег у којем се врше мерења. Злато и сребро реагују са тиглићима од алуминијум оксида и остају залепљени за њих након калибрације. Међутим, за разлику од злата, сребро накнадно оксидује, услед чега га није могуће поново искористити, као ни тиглић у којем се налазило сребро, што чини мерење прилично неекономичним. Такође, с обзиром да се мерења не врше на високим температурама као што је температура топљења никла (1455 °C), није потребно спроводити калибрационо мерење са овим материјалом.

Маса калибрационог материјала потребно је да буде што ближе вредности од 10 mg с обзиром да је то маса са којом се најчешће раде конкретна испитивања. С обзиром да су готово сви материјали дати у облику фолије или жице, наведену вредност је могуће остварити, осим у случају бизмута, који је у облику грумена и потребно га је измрвити. У том случају, препоручује се да се маса одржи у границама од  $10 \pm 2$  mg, док је за остале материјале опсег  $10 \pm 0,5$  mg.

Температурни режим за калибрационе стандарде дефинисани су на следећи начин:

In: 260 – 50 – 260 – 50 – 260,  
 Sn: 340 – 130 – 340 – 130 – 340,  
 Bi: 380 – 170 – 380 – 170 – 380,  
 Zn: 480 – 350 – 480 – 350 – 480,  
 Al: 760 – 560 – 760 – 560 – 760,  
 Au: 1150 – 950 – 1150 – 950 – 1150,

где су бројне вредности изражене у [°C].

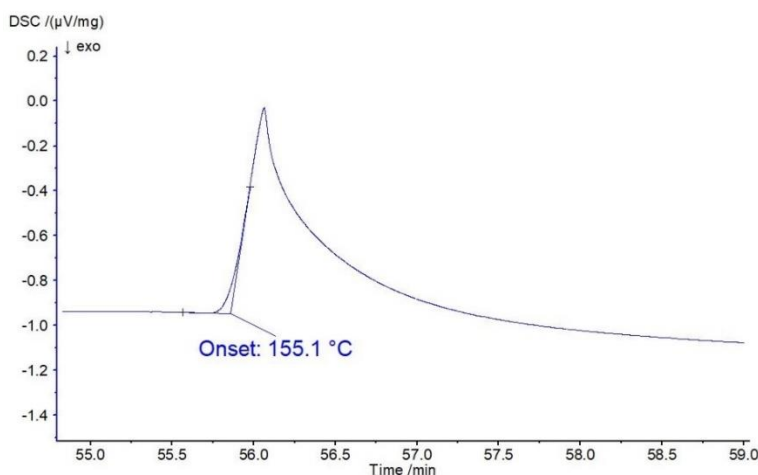
Nr	Type	°C	K/min	Time	pts/min	pts/K	STC	O2	Ar	Ar	Vac
1		25.0			0x E+F		<input checked="" type="checkbox"/>	0	50	20	<input type="checkbox"/>
2		240.0	10.000	0:21:30	100.00	10.00	<input type="checkbox"/>	0	50	20	<input type="checkbox"/>
3		60.0	10.000	0:18:00	100.00	10.00	<input type="checkbox"/>	0	50	20	<input type="checkbox"/>
4		240.0	10.000	0:18:00	100.00	10.00	<input type="checkbox"/>	0	50	20	<input type="checkbox"/>
5		250.0					<input checked="" type="checkbox"/>	0	50	20	<input type="checkbox"/>

Слика 4.8. Пример температурног режима за индијум

Начелно, калибрацију је потребно прилагодити брзини загревања, носачу узорка, атмосфери, али и очекиваној маси узорка и протоку гаса кроз пећ. Међутим, то изискује превише мерења како би се формирали сви калибрациони фајлови, што пре свега захтева много времена, а затим и „непотребно“ трошење скувих калибрационих материјала. Услед тога, уз консултацију и одобрење произвођача, одлучено је да се калибрација формира при брзини од 10 K/min, док су променљиве носач узорка и атмосфера у којој се одвија мерење, при чему је проток носећег гаса 50 ml/min а заштитног 20 ml/min. Представљени режими обухватају три фазе загревања и две фазе хлађења, али као такви захтевају дуг временски период (3-4 дана) за завршетак свих мерења, уколико се не користи наставак за аутоматско постављање и замену узорка. Услед тога, произвођач сугерише да је довољно два пута загревати и једном хладити узора, при чему се друга температура промене фазе (топљења) усваја као коначна.

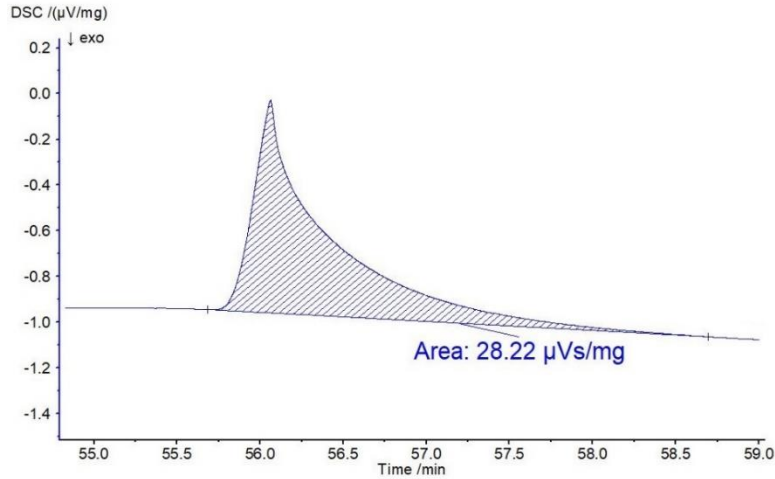
По завршетку мерења, потребно је одредити карактеристичну температуру, тзв. онсет температуру (*onset temperature*), са добијених DTA или DSC кривих (у зависности од типа мерења), која представља температуру топљења, а одређује се при другој (и трећој) фази загревања, односно топљења. Иако се одређивање врши помоћу посебног софтвера (обезбеђеног од стране произвођача) сама процедура садржи „произвољан“ фактор, зато што се опсег у којем се тражи температура ручно дефинише. У циљу обезбеђивања униформне процедуре одређивања температуре, коришћен је стандард DIN EN ISO 11357-1:2010-03 којим је дефинисано да се онсет температура добија као пресек екстраполиране основне линије и тангенте на превојну тачку при топљењу или кристализацији (слика 4.9).

Поред температурне калибрације, постоји и калибрација осетљивости помоћу које се изворне јединице [ $\mu\text{V}/\text{mg}$ ] прерачунавају у [ $\text{mW}/\text{mg}$ ]. Овакву калибрацију има смисла радити само за TG-DSC мерења, зато што се само тада може одредити топлотни проток, услед постојања термалног моста на носачу узорка. Тада се помоћу одговарајућег софтвера одређује површина испод криве (која представља промену фазе) и добијена вредност се уноси у софтвер за формирање калибрационог фајла. По уношењу података за сваки од калибрационих стандарда, формира се калибрациона крива којом се врши корекција, односно прерачунавање са изворних јединица, на енталпију, односно размењену количину топлоте.



Слика 4.9. Пример одређивања онсет температуре за индијум





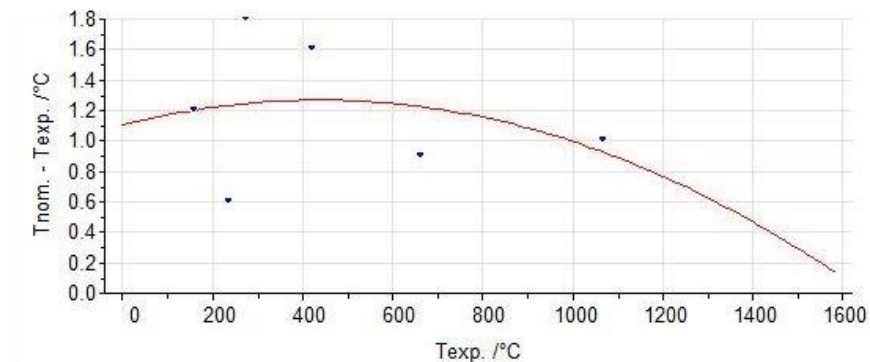
Слика 4.10. Пример одређивања површине испод криве

	Substance	Temp. nom. °C	Temp. exp. °C	Mathematical Weight	Temp. corr. °C
1	In	156.6	155.4	10.000	156.6
2	Sn	231.9	231.3	1.000	231.9
3	Bi	271.4	269.6	1.000	271.4
4	Zn	419.5	417.9	1.000	419.5
5	Al	660.3	659.4	1.000	660.3
6	Au	1064.2	1063.2	1.000	1064.2

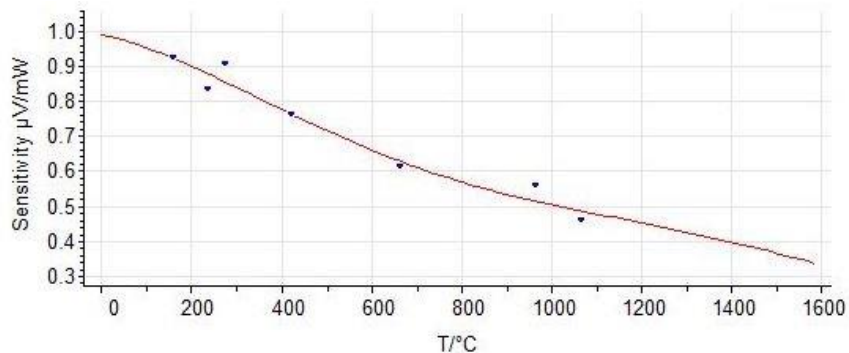
Слика 4.11. Уношење измерених вредности температуре у софтвер за формирање температурне калибрације

	Substance	Temp. /oC	Enthalpy J/g	Peak Area uV*s/mg	Sensit.Exp uV/mW	Mathem. Weighting	Sensit. Calc. uV/mW
1	Indium	156.6	-28.600	-26.425	0.924	10.000	0.923
2	Sn	231.9	-60.500	-50.385	0.833	1.000	0.881
3	Bi	271.4	-53.100	-48.090	0.906	1.000	0.857
4	Zn	419.5	-107.500	-81.845	0.761	0.800	0.764
5	Al	660.3	-397.000	-241.900	0.609	1.000	0.629
6	Ag	961.8	-104.600	-58.435	0.559	1.000	0.516
7	Au	1064.2	-63.700	-29.165	0.458	1.000	0.487

Слика 4.12. Уношење измерених вредности површина испод кривих у софтвер за формирање калибрације осетљивости



Слика 4.13. Температурна калибрациона крива



Слика 4.14. Калибрациона крива осетљивости

По завршетку процеса калибрације, пожељно је извршити контролно мерење како би се проверило да ли је калибрација адекватно формирана. Контролна мерења раде се са индијумом, а спроводе се тако што се мерење врши у истим испитним условима, с тим што се сада користи калибрациони фајл. У овом случају, очекивано је да ће измерена температура топлења индијума износити номиналних 156,6 °С, са максималним одступањем од 0,1 °С. Уколико је одступање веће, потребно је поновити калибрационо мерење индијума (с обзиром да је он најчистији и најпрецизнији калибрациони стандард), или пак сва калибрациона мерења. Препорука је да калибрациони фајлови обнављају на годину дана за сваки од испитних услова, при чему је при сваком мерењу потребно користити ново парче калибрационог стандарда (осим за злато).

#### 4.1.2.4. Фина подешавања

Уређај за симултану термалну анализу није примарно намењен испитивању горива, а нарочито испитивању биомасе. Услед тога, поред претходно наведених стандардних, општих процедура при раду уређаја, биће приказане методе адаптације уређаја STA445F5 условима испитивања биомасе.

Узимајући у обзир веома високу осетљивост интерне ваге уређаја, и најмање промене услова рада, као и припреме уређаја за само мерење, могу довести до извесних неправилности у раду и појаве систематских грешки. Иако је при експерименталним испитивањима кључно одржавати конзистентност у смислу поштовања установљених процедура мерења, а у циљу смањења грешке мерења и остваривања упоредивих резултата у случају да постоји систематска грешка, свакако је пожељно оптимизовати почетне параметре тако да се општа грешка при мерењима сведе на минимум.

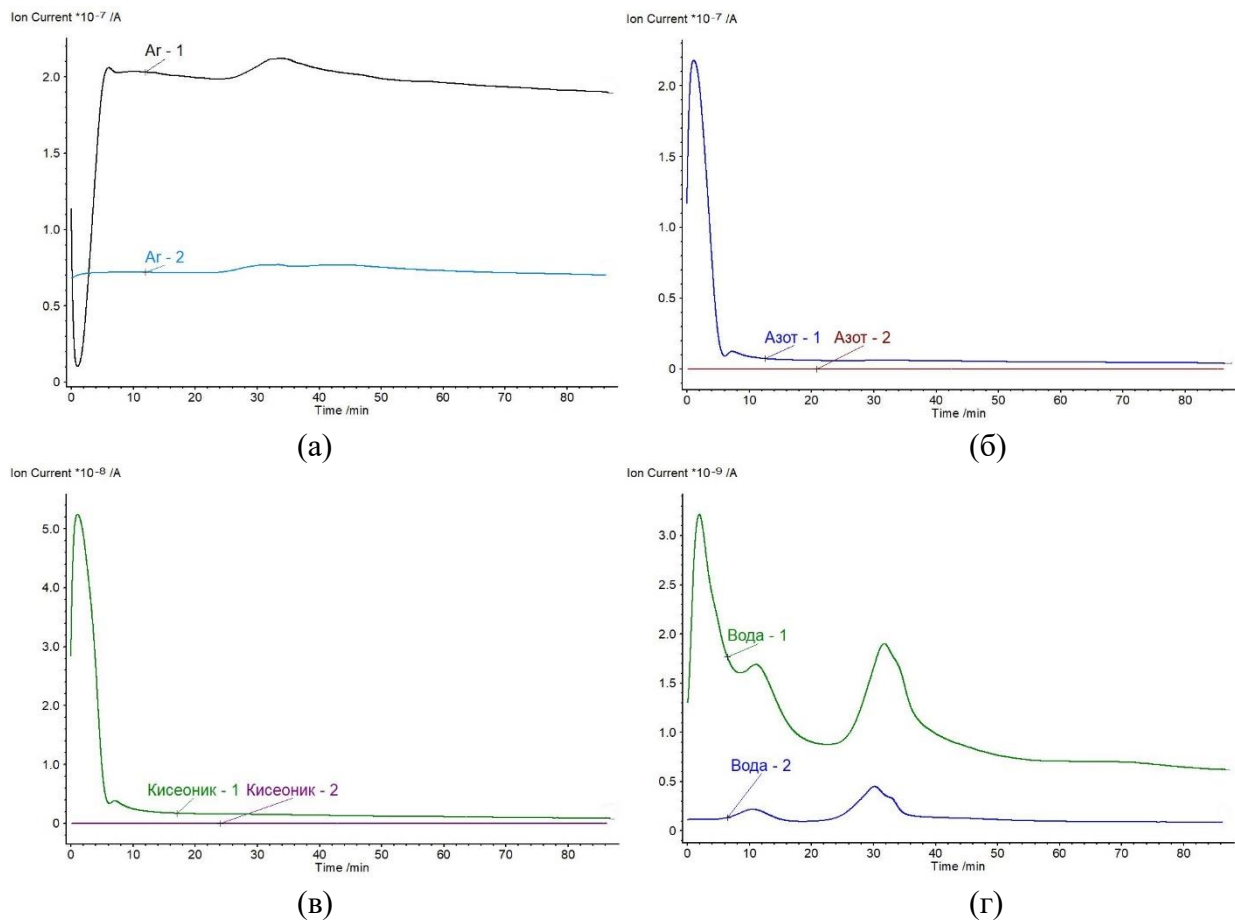
#### Контрола атмосфере у простору око интерне ваге

С обзиром да се и најмањим отварањем пећи ремети рад интерне ваге, након чега је потребан извесан период да се умири, потребно је формирати процедуру мерења и убацивања узорка у сам инструмент. Маса узорка утврђује се на екстерној ваги, након чега се узорак убацује у уређај. Тада је најпре потребно повећати проток заштитног гаса на 200 ml/min како би се формирао натпритисак у простору око ваге и на тај начин спречило продирање околног ваздуха након отварања пећи. По затварању пећи, висок проток је

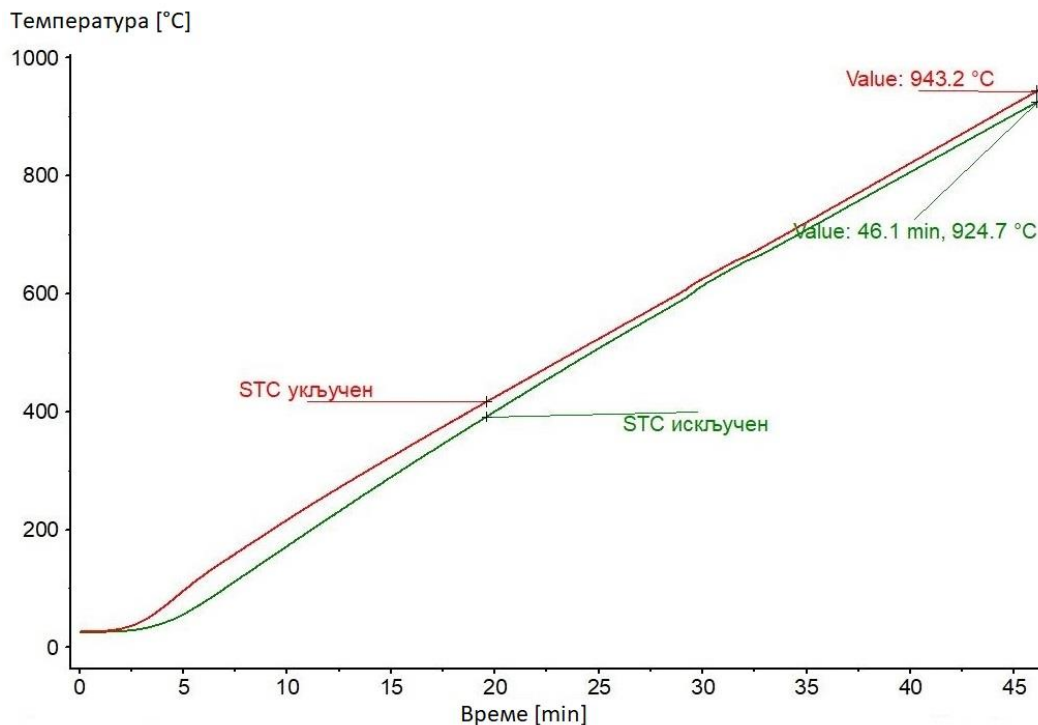
потребно одржавати још два минута, а затим се враћа на почетну вредност од 20 ml/min. Као такав одржава се најчешће током додатна два минута (у зависности од заштитног гаса може бити један или три минута, што се установљује претходном пробом са празним тиглићима, тако то се пећ отвори и затвори и посматра се време које је потребно да се умири вага), након чега се отпочиње са мерењем. Овај поступак нарочито долази до изражаја када је потребно одржавати инертне услове. Када се не би поступило на овај начин, одређена количина ваздуха продрела би у простор око интерне ваге. С обзиром да заштитни гас који се доводи у инструмент пролази кроз пећ заједно са носећим гасом, кисеоник из ваздуха који је претходно продрео у систем проћи ће кроз пећ током периода испитивања и на тај начин нарушити инертне услове, потенцијално омогућавајући да процес пређе из пиролизе у гасификацију. Други позитиван ефекат види се при гасној анализи масеном спектрометријом. Уколико се не поступа по наведеној процедури, уочава да превелико присуство молекула из ваздуха још од самог почетка процеса, што онемогућава формирање основних линија за карактеристичне фрагменте. Услед тога, није могуће извршити релевантну гасну анализу. На слици 4.15. приказан је ефекат продирања ваздуха у систем, при испитивању узорка кафе у атмосфери аргона.

#### Контрола процеса референтном температуром

Температуру процеса могуће је контролисати на два начина, односно, на основу две различите референтне температуре – температуре узорка или температуре у пећи, што се постиже помоћу STC-а (STC – *Sample temperature controller*). Температура приказана на дијаграму увек представља температуру узорка, а мери се помоћу термопара на носачу узорка који је у контакту са тиглићем. Међутим, при дефинисању температурног програма, могуће је одабрати да ли ће задата температура бити везана за температуру узорка (укључен STC) или температуру пећи (искључен STC), односно на основу које температуре ће се водити процес. Температура у пећи одређује се помоћу термопара приказаном на слици 4.6. Искуство је показало да је профил пораста температуре узорка више линеаран када је STC искључен, због чега се овакав режим испитивања пожељнији. Ипак, на тај начин, уколико је задата крајња температура 1300 °C, она неће бити достигнута већ ће бити нижа (око 1250 °C, што зависи од брзине загревања – што је нижа брзина загревања, крајња температура ће бити ближе задатој). Иста појава присутна је и када је укључен STC, само је разлика мања (достигнуто 1290 °C при 10 K/min). На слици 4.16. приказан је температурни профил узорка који је загреван од собне температуре до 950 °C брзином загревања од 10 K/min. Описана разлика у достигнутој температури је јасно уочљива, као и израженија нелинеарност пораста температуре у случају када је STC укључен.



Слика 4.15. Утицај продора околног ваздуха у систем при отварању пећи на процес пиролизе остатака кафе у атмосфери аргона  
 1 – без повећања протока заштитног гаса пре отварања пећи;  
 2 – са повећањем протока заштитног гаса пре отварања пећи



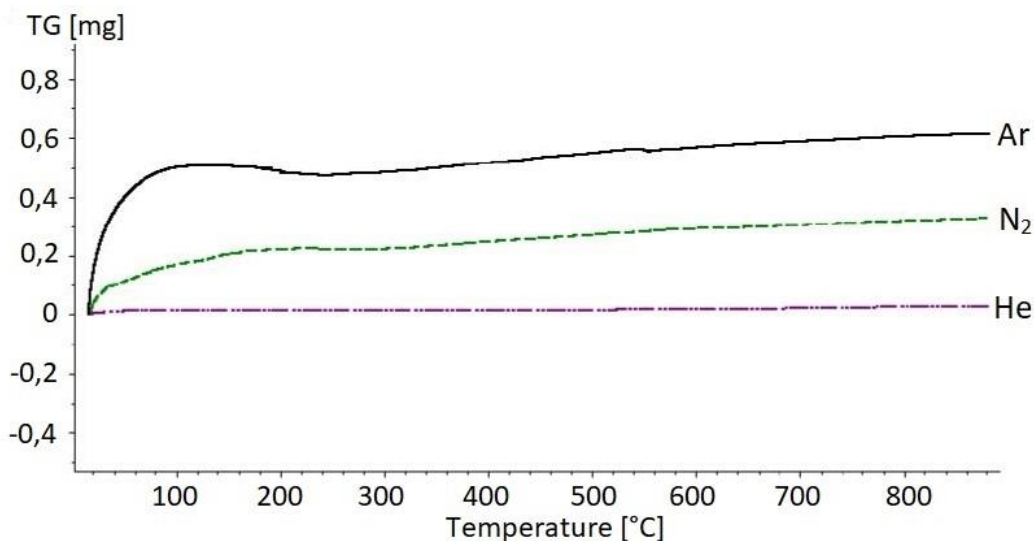
Слика 4.16. Упоредни приказ промене температуре са и без употребе контроле температуре узорка

#### Утицај силе потиска и корекциона мерења

Узимајући у обзир да током мерења узорак „плива“ у струји гаса који долази са доње стране (у случају STA449F5 (види се на слици 4.6), али постоје и другачија конструкциона решења), јавља се сила потиска на носач узорка и тиглиће, која има извештан утицај на криву промене масе. Потисак зависи од четири фактора: атмосфере у којој се врши мерење, типа носача узорка, брзине загревања и величине односно запремине тиглића. На пример, ефекат потиска биће значајно израженији при употреби аргона, док готово да неће постојати при употреби хелијума. Повећањем брзине загревања потисак постаје израженији, али се ефекат смањује са порастом температуре. Ова појава од изузетног је значаја зато што због ње долази до привидног „повећања“ масе узорка, које је најизраженије на почетку мерења и формира иницијални „скок“ (слика 4.17).

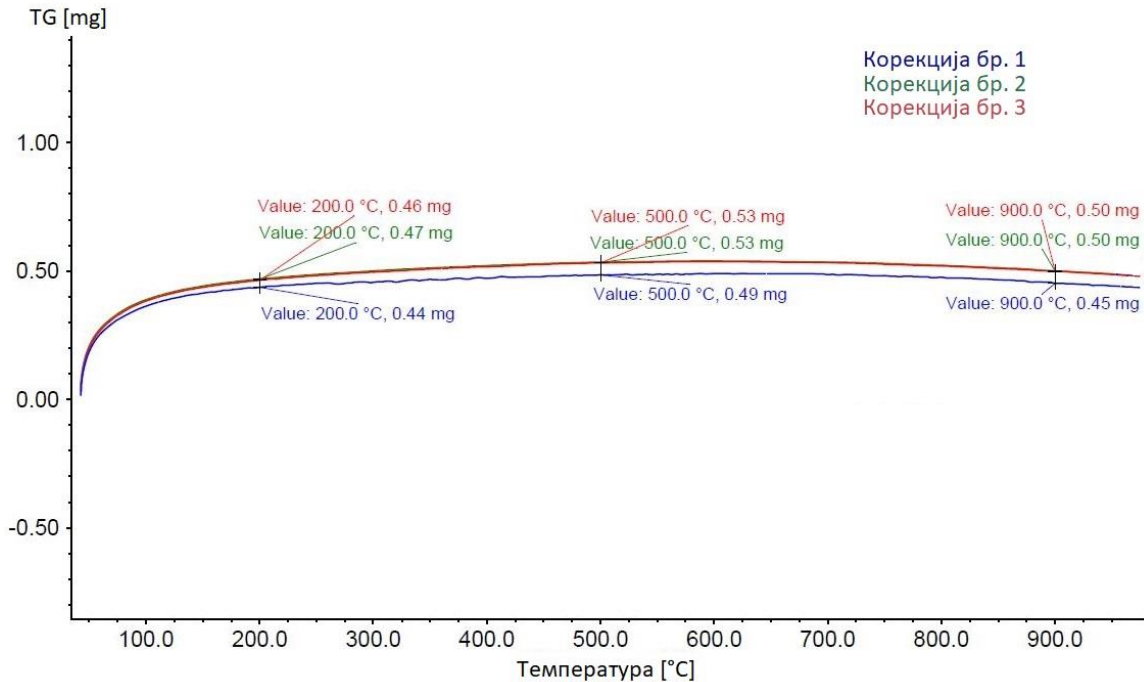
Наведени ефекат неопходно је неутралисати у циљу добијања тачних резултата мерења. Слично калибрацији за кориговање температуре, постоји и корекција TG криве и може се извршити на четири начина. Први, најприступачнији начин, је коришћење TGBеFlat функције, развијене од стране произвођача и интегрисане у софтвер, која служи за аутоматску корекцију TG криве математичким путем. Овај алат даје добре резултате за брзине загревања 1 – 20 K/min, а нарочито уколико се узорак загрева до виших температура. С обзиром да је ефекат потиска најизраженији на ниским температурама, ову функцију није пожељно користити за нискотемпературна испитивања, нпр. до 100 °C. За сва мерења изван ових оквира, потребно је приступити другој методи, тако што се пре главног мерења врши „празно“ мерење, односно формира се такозвана корекција, тако што тиглић у којем је

предвиђено да буде узорак остаје празан и пушта се мерење у жељеном режиму. Трећа врста корекције ради се на исти начин као и друга, само што референтни тиглић у овом случају није празан већ се у њега ставља референтни материјал на основу ког је потребно извршити калибрацију (сафир,  $Al_2O_3$ , итд). Оваква калибрација врши се онда када су промене масе у материјалу заиста мале, на пример, за стакло, керамику и слично. Четврти тип корекције врши се онда када нема довољно времена да се испита узорак са претходном корекцијом. Тада се пушта мерење са узорком без корекције (или са TG BeFlat-ом), а по завршетку мерења покреће се корекција. Овакав тип корекције врши се за појединачно мерење, односно није га могуће применити на серију испитивања у истом режиму, као што је случај са другим типом.



Слика 4.17. Утицај силе потиска на TG криву за различите носеће гасове

Разлика у наведеним типовима је што код првог и четвртог није могуће одређивати мерну несигурност добијене криве зато што су корекције базиране на математичком основу. Једино код другог и трећег типа, који су принципијелно исти, могуће је разматрати мерну несигурност. Ипак, у циљу добијања адекватне корекције за најпрецизнија мерења, потребно је више корекционих мерења како би се систем „прилагодио“ условима испитивања. Након две корекције уочавају се јасне разлике, услед чега је потребна и трећа. Ипак, трећа корекција ће се у највећем броју случајева покlopити са другом, што значи да су две ипак довољне, при чему се усваја друга. Ова појава приказана је на слици 4.18.



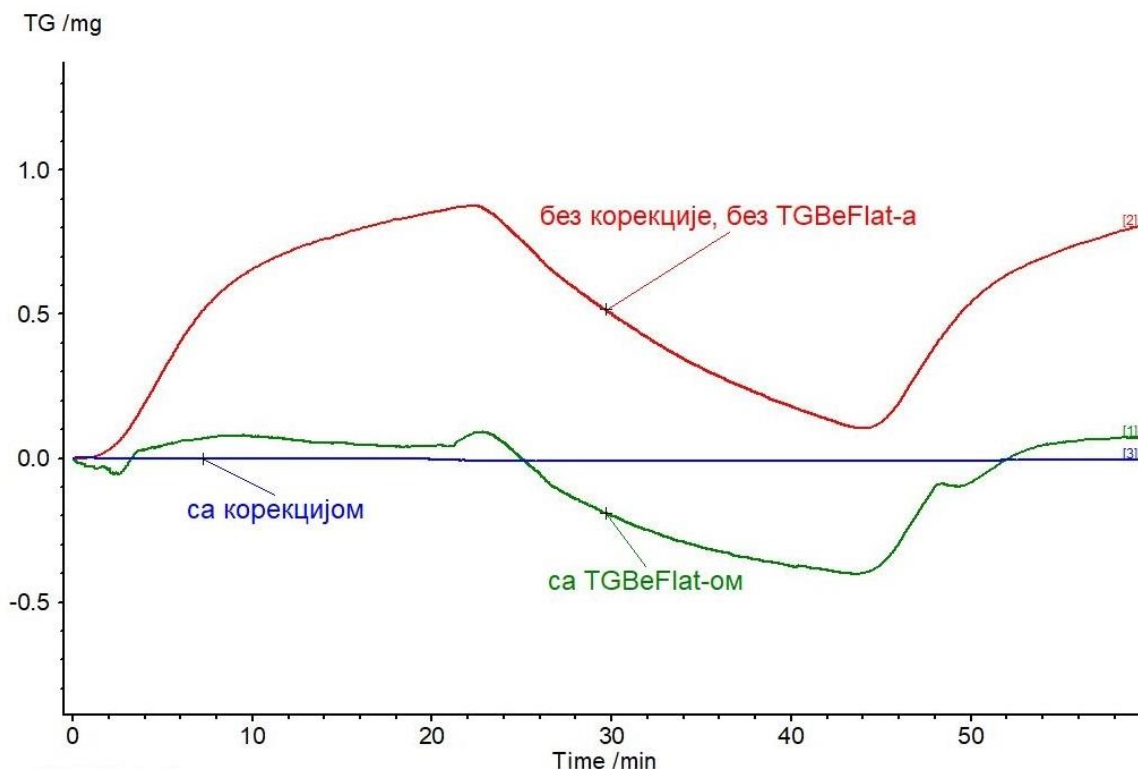
Слика 4.18. Разлике у корекционим кривама за три узастопна мерења при истом режиму рада

Пре почетка друге корекције, пећ је потребно отворити, затим скинути тиглић са носача узорка и вратити га, а затим затворити пећ, тј. урадити процедуру као да је у питању ново мерење (само без узорка). На тај начин у пећи се изнова формирају услови као да је стварно мерење у питању, јер када се пећ не би отварала, не би дошло до уобичајеног продора вишка ваздуха у систем, а непомерањем тиглића иста тачка на њему би остала на идентичан начин у контакту са термопаром што би при стварном мерењу утицало на квалитет и релевантност добијеног сигнала.

За разлику од калибрационих фајлова који се могу изнова користити, корекције се раде за свако мерење засебно. То значи да ће главно мерење морати по свим параметрима да одговара корекцији, како би је систем прихватио, услед чега је унапред потребно прецизно дефинисати температурни режим и проток гаса. Након преласка на други температурни режим, није могуће вратити се на првобитни. Услед тога, корекције је најбоље радити за серије мерења, што пак не важи за четврти тип корекције који се ради након мерења, зато што се таква корекција врши искључиво за једно конкретно мерење. На наредним сликама биће приказан утицај корекција и TG BeFlat-а на кориговање криве.

У случајевима када се ради корекционо мерење, пожељно је да TG BeFlat буде укључен с обзиром да се свакако може мануелно искључити на дијаграму. При калибрацији, јасно је да не долази до промене масе узорка с обзиром да је у питању само топљење калибрационог материјала – метала. Ипак, крива промене масе није представљена као равна линија, иако би требало да буде. Недостаци тог типа отклањају се корекцијом, што се види на слици 4.19. на којој су приказане три криве, од којих свака представља исту промену масе (исто мерење) само са различитим корекцијама или без њих. Црвена крива представља случај уколико се

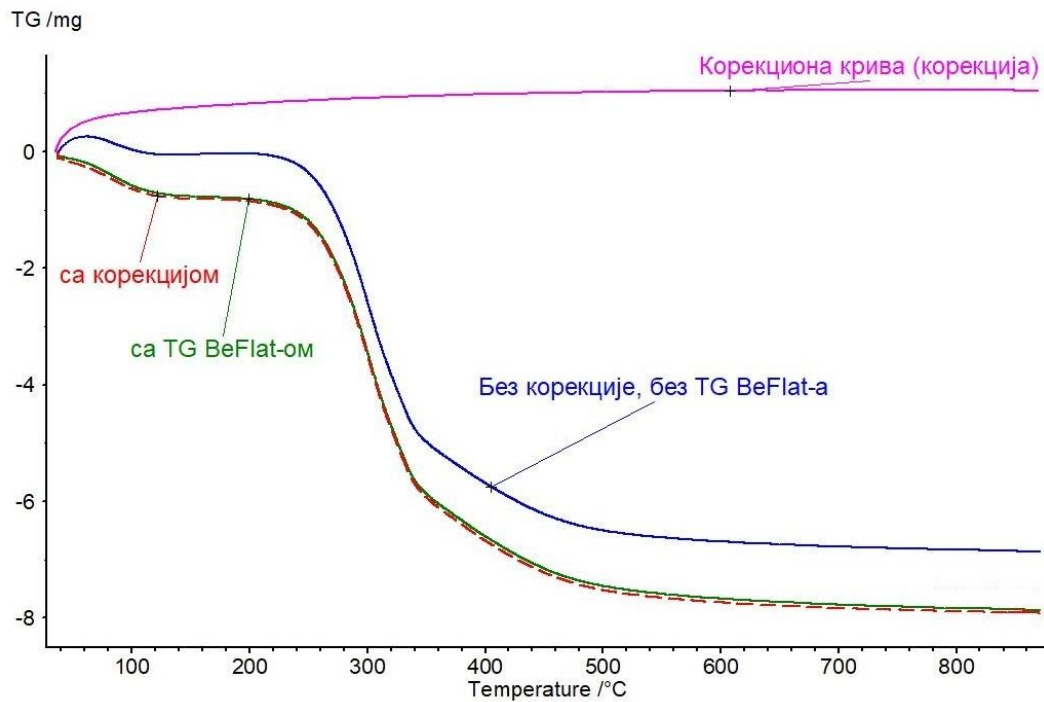
не би користио ни TG BeFlat ни корекциони фајл, односно на њој се најбоље огледају утицаји атмосфере, температуре и других фактора на високоосетљиву вагу. Коришћењем TG BeFlat-a, утицаји се смањују (зелена крива), али и даље није могуће остварити равну линију. Тек када се уради корекција могуће је добити стварну промену масе – плаву линију. Заправо, у овом случају, изглед корекционог фајла одговара облику црвене линије и када се од стварне линије одузме корекција, добија се нула, односно равна линија.



Слика 4.19.

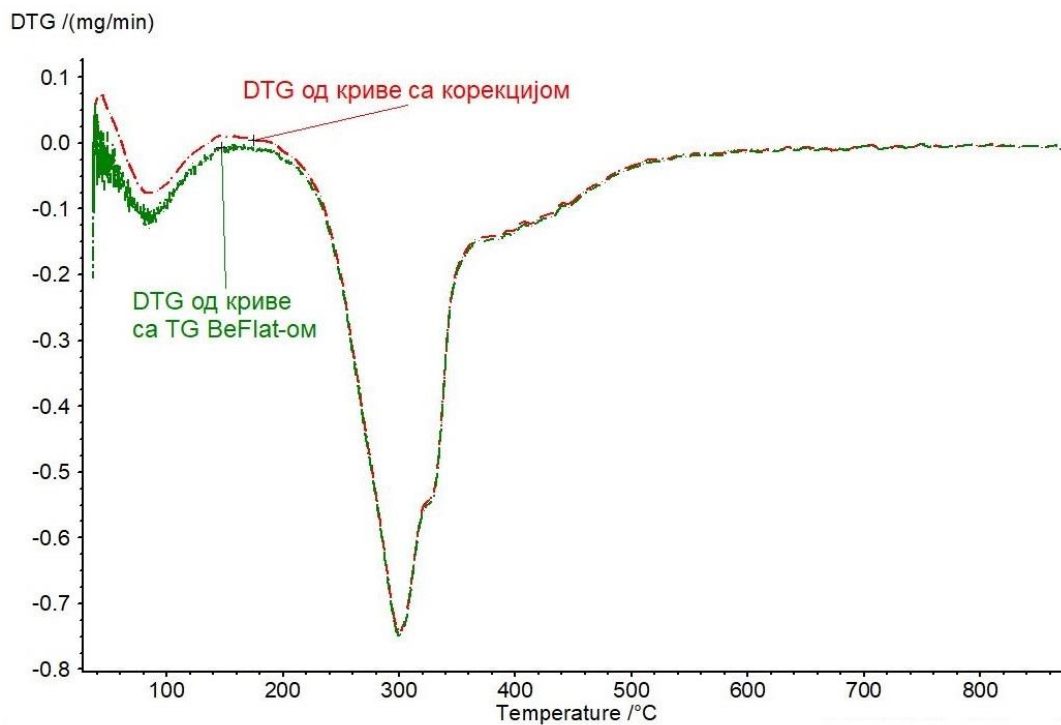
На слици 4.20. приказан је пример стварног мерења, са и без корекција. Најпре, розе линијом приказано је корекционо мерење, а плавом линије сирово мерење без икаквих корекција. Зеленом линијом приказано је мерење са укљученим TG BeFlat-ом, док је упоредно приказана црвена линија која представља мерење са корекцијом. Црвена линија начелно је формирана одузимањем розе линије од плаве. Очигледно је подударане зелене и црвене криве, што говори да за овакав тип мерења (високотемпературна, са променом масе већом од 30%) није неопходно улагати време у корекције, већ је довољно користити само TG BeFlat функцију. Ипак, на тај начин није могуће одређивати мерну несигурност, али она у оваквом случају није ни потребна с обзиром да при испитивању чврстих горива, а нарочито биомасе, нехомогеност узорка је оно што у највећој мери утиче на поновљивост мерења и квалитета резултата.





Слика 4.20.

У прилог подударања криви промене масе, иде и слика на којој се види поклапање првог извода – DTG кривих:

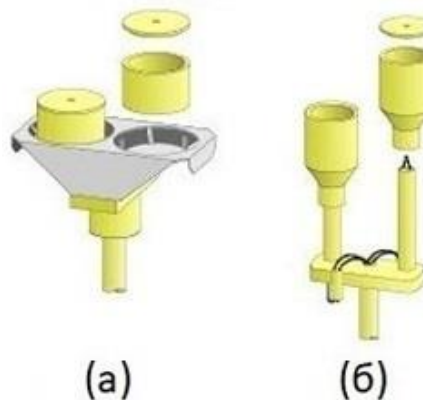


Слика 4.21.

Уочава се да на нижим температурама постоји изваншан шум на DTG кривој мерења са TG BeFlat-ом, што је још један од доказа да TG BeFlat није пожељно користити за ниске температурне опсеге, када је боље користити корекциони фајл. Ипак, подударане је недвосмислено, што говори да не постоји значајна разлика при употреби различитих врста корекције за испитивање биомасе.

### Поклопци за тиглиће

Поклопци тиглића користе се код тиглића готово свих материјала и намена, а садрже мали отвор кроз који се ослобађају гасови током термохемијске конверзије горива. Прва ситуација где њихова употреба долази до изражаја је спречавање сушења узорка пре почетка мерења. Наиме, објашњено је већ како се пре почетка мерења чека одређени период најпре на 200 ml/min а затим на 20 ml/min како би се спречио продор ваздуха у простор око ваге и како би се вага умирила. Током поменутог тог периода, гас који струји око узорка га суши, што значи да ће маса узорка на почетку мерења бити нешто нижа од оне која је измерена на екстерној ваги, због губитка влаге. Коришћење поклопца умањује ефекат сушења узорка због мање површине узорка која је у директном контакту са носећим гасом (који је сачињен од заштитног и примарног носећег гаса). Друга предност је то што коришћењем поклопца долази до формирања бољег и униформнијег температурног поља унутар тиглића што за резултат има квалитетније резултате који говоре о размењеној количини топлоте, тј. од изузетне је важности за DSC мерења. Поклопци постоје и за DTA тиглиће, мада за њиховом употребом често нема потребе. Узимајући у обзир да је са аспекта одређивања кинетичких параметара најбоље користити тацну као постоље за узорак, јасно је да поклопци негативно доприносе овом циљу. Такође, на пример, при коришћењу TG-FTIR-а за гасну анализу, код којег постоји континуална анализа гасова, коришћење поклопаца негативно би допринело овом поступку услед нарушене динамике узорковања и појаве кашњења сигнала. Насупрот томе, код TG-DSC-MS мерења, обавезна је употреба поклопаца, пре свега због DSC сигнала, а и зато што поклопац не смета гасној анализи путем MS-а зато што MS усисава 1 ml/min гаса, услед чега је кашњење неминовно, а остварује се квалитетније температурно поље. Поред наведеног, проблем који може настати при коришћењу поклопаца је контролисање дифузије. Уколико постоји проблем наведеног типа, он се огледа кроз линеарно опадање масе, али при испитивању чврсте биомасе и угљева оваква појава није уочена. На основу приложеног, могуће је закључити да су поклопци пожељни са аспекта DSC мерења и у циљу очувања влаге у узорку како би се влага адекватније манифестовала при мерењу, док са друге стране могу утицати погрешно манифестовање дифузије, лошу гасну анализу код FTIR-а и смањену осетљивост TG сигнала што се одражава на одређивање кинетичких параметара процеса.



Слика 4.22. Носачи узорка и тиглићи за тип мерења (а) TG – DSC, (б) TG – DTA [56]

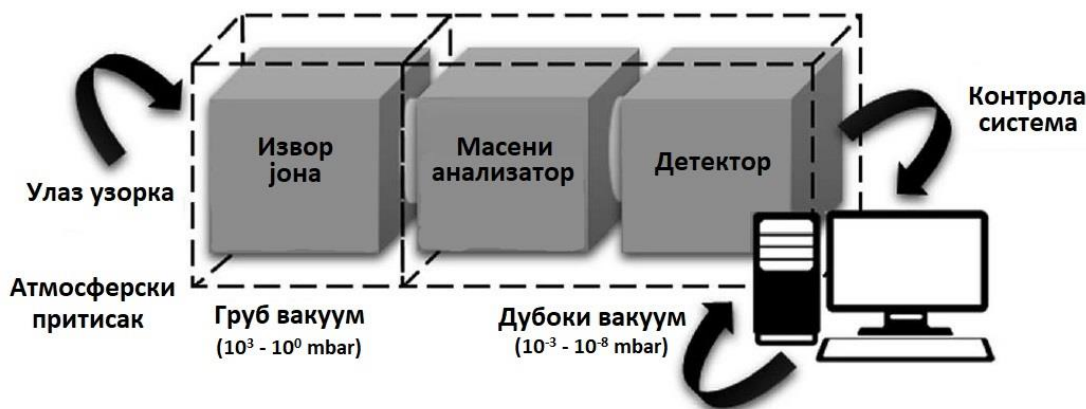
## 4.2. Гасна анализа употребом масене спектрометрије

### 4.2.1. Увод

Чињеница је да се термалном анализом добијају веома битне информације којима је могуће описати различите физичке и хемијске карактеристике горива. Међутим, како би карактеризација горива била комплетнија, потребни су подаци о структуралним карактеристикама компонената испитиваног материјала које се разлажу при термалној анализи. У том циљу, примењује се масена спектрометрија (Mass Spectrometry – MS), односно, масени спектрометар повезује се са уређајем за симултану термалну анализу, чиме је омогућена идентификација гасова који се ослобађају током термохемијских процеса конверзије у реалном времену, истовремено, на истом узорку, на којем се врши термална анализа.

Масени спектрометар је аналитички инструмент у којем се формира сноп јона из гасовите фазе испитиваног узорка. Јони се потом сортирају на основу односа масе и наелектрисања (*mass-to-charge ratio* –  $m/z$ ) користећи електрично или магнетно поље (или њихову комбинацију). Као резултат добија се аналогни или дигитални сигнал (пикови) из којег је могуће одредити однос  $m/z$  и интензитет (односно заступљеност) сваког детектованог јона. [70-72]

На слици 4.23. приказане су компоненте сваког масеног спектрометра, у општем облику. Тачније, сваки масени спектрометар састоји се од система сачињеног од извора јона – у којем се молекули гаса наелектришу, формирајући јоне, затим масеног анализатора – у којем се врши раздвајање јона на основу  $m/z$  односа и детектора – у које се врши препознавање јона који су прошли кроз анализатор, при чему се мери њихова учесталост а затим конвертује у електрични сигнал. Узорак, који мора бити у гасној фази у моменту уласка у систем масеног спектрометра, може потицати из гасног или течног хроматографа, термалног анализатора и др, док се излазни сигнал из детектора бележи у систему за аквизицију података, који кроз рачунар може послати повратну информацију систему у циљу одржавања стабилног режима рада. [73]



Слика 4.23. Основне компоненте масеног спектрометра [71]

Масени спектрометри нису уређаји који директно мере масу, већ одређују однос  $m/z$ , који представља однос масе јона ( $m$ ) и броја наелектрисања ( $z$ ). Јони представљају атоме, молекуле или делове (фрагменте) молекула који су једноструко или вишеструко позитивно или негативно наелектрисани. Формирају се онда када број позитивно наелектрисаних протона у језгру атома није једнак броју негативно наелектрисаних електрона, што се постиже додавањем протона или одузимањем електрона. [70]

У односу  $m/z$ , према IUPAC-у,  $m$  се односи на унифицирану јединицу атомске масе ( $u$  или  $amu$ ), дефинисану тако да један атом угљениковог изотопа C-12, који садржи 6 протона и 6 неутрона, износи 12  $amu$ . Узимајући у обзир да је маса електрона занемарљива у односу на масу протона, масена јединица има вредност од 1  $amu = 1,660540 \cdot 10^{-27}$  kg и одговара маси једног протона или неутрона. Поменути јединица још се назива и *Далтон* (Da). За повезивање  $amu$  са количином супстанце, корисно је напоменути да се може забележити да је 1  $amu = 1/N_A$ , где је  $N_A$  – Авогадров број ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  честица/mol). Са друге стране, укупно наелектрисање јона, може се представити као производ елементарног наелектрисања електрона ( $e$ ) и броја наелектрисања јона ( $z$ ):  $q = z \cdot e$ , где је  $e = 1,602177 \cdot 10^{-19}$  C. Најзаступљеније је једноструко наелектрисање, пре свега позитивно (+1), али у уз напредак технологије омогућено је и детектовање анјона (негативно наелектрисање (-1)). Свакако, постоје и случајеви вишеструког наелектрисања ( $z \geq 2$ ), при чему се они јављају релативно ретко и то код органских једињења велике моларне масе, где број наелектрисања  $z$  одговара броју електрона који су одстрањени из електронског омотача у фази јонизације. У случају једноструког наелектрисања ( $z = 1$ ), однос  $m/z$  одговара маси катјона, а уколико катјон представља молекуларни јон а не фрагмент, однос  $m/z$  одговара моларној маси једињења. У масеној спектрометрији однос  $m/z$  посматра се као бездимензиона вредност, мада је било покушаја да се уместо њега уведе јединица *Thompson* (Th). Иако унифицирана јединица атомске масе служи за дефинисање масе атома, а моларна маса за дефинисање масе једног мола који садржи  $6,022 \cdot 10^{23}$  атома, ове две вредности су бројно једнаке када се говори о истом атому или молекулу. Тачније, уколико једном атому угљениковог изотопа C-12 одговара вредност од 12  $amu$ , а са друге стране је количина супстанце од 1 mol дефинисана као број атома ( $6,022 \cdot 10^{23}$  атома) који се налази у тачно 12 g угљениковог изотопа C-12, формирајући тиме моларну масу угљеника од 12 g/mol, може се рећи да један мол одређене супстанце има исту вредност масе (изражене у грамима), као што један атом или молекул има унифицираних јединица атомске масе. Према томе, добијена бездимензиона вредност  $m/z$  може се посматрати истовремено као атомска и моларна маса детектованог јона, уколико је  $z = 1$ . [70, 73-75]

Масени спектар представља дводимензионални приказ расподеле и интензитета (заступљености) јона који су прошли кроз масени анализатор и уочени од стране детектора, у облику графика или табеле. С обзиром да масени анализатори не одређују масу јона, на  $x$ -оси бележи се однос  $m/z$ . Вредност моларне масе испитиване компоненте најчешће (али не и увек) одговара највишој вредности односа  $m/z$ , а тај пик представља молекуларни јон  $[M]^+$ . Пикови заправо представљају сигнале детектовања јона који су се формирали у извору јона, а манифестују се различитим интензитетима који се приказују на  $y$ -оси. Интензитет пикова није меродавно представљати апсолутним вредностима јачине струје која се читава при контакту јона са детектором, зато што су такве вредности пре свега карактеристичне за сваки уређај засебно, а уједно може доћи и до преклапања опсега

апсолутних вредности при различитим количинама јона услед разлике у атомским масама, што овакав начин тумачења резултата (најчешће) чини непоузданим. Услед тога, сви пикови нормализују се према базном пику за који се усваја релативна учесталост од 100 %, док су вредности свих осталих пикова мање, што чини масене спектре добијене на различитим уређајима упоредивим. Базним пиком представља се најстабилнији јон који опстаје након процеса јонизације, услед чега се најчешће (и са највећим интензитетом) појављује у масеном спектру. Пик молекуларног јона најчешће је праћен са више мањих пикова, увек нижих вредности  $m/z$ , који се јављају услед фрагментације, формирајући при том пикове фрагментних јона (фрагмената). Тиме се показује да енергија која се доводи молекулима приликом процеса јонизације може довести до разлагања молекуларног јона, али и до даље фрагментације сваког новонасталог јона (фрагмента). С обзиром да молекуларни јон не мора увек бити највећег интензитета у спектру, јасно је да базни пик може бити неки од фрагмената. Пикови изотопа су једини пикови који могу бити веће вредности  $m/z$  од молекуларног јона, а јављају се онда када испитивана компонента садржи елементе који имају своје изotope у природној форми. Најчешће се јављају изотопни пикови услед присуства угљениковог изотопа C-13. [70, 75]

На слици 4.24. приказан је масени спектар метана, чија је моларна маса  $M(\text{CH}_4) = 16 \text{ g/mol}$ , односно може се представити и као  $\text{CH}_4 = 16 \text{ amu}$ . Уочава се да се за однос  $m/z = 16$ , где се јавља молекуларни јон, јавља и највећи пик, који у овом случају представља и базни пик. Базни пик и пик молекуларног јона не морају се нужно поклапати, што се види на примеру етана (30 amu).

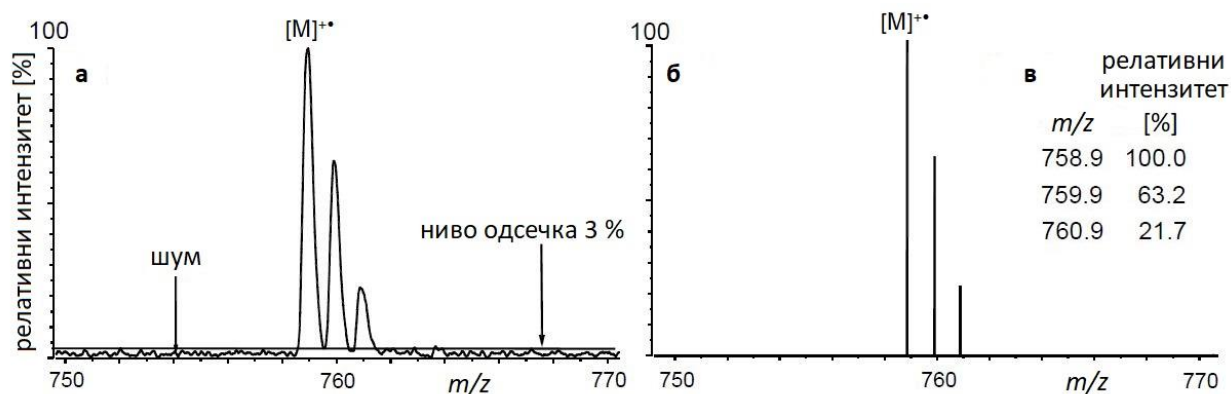


Слика 4.24. Масени спектар метана [76]



Слика 4.25. Масени спектар етана [76]

Масени спектар може бити приказан у три форме: табеларно, аналогно (у виду криве) и дигитално (у виду појединачних пикова за сваки однос  $m/z$ , као што је приказано на сликама 4.24 и 4.25). Табеларни приказ сачињен је од више хиљада мерних тачака које одговарају различитим односима  $m/z$  али и њиховим интензитетима који се читавају помоћу детектора. Прикупљање и чување података врши се помоћу система за аквизицију података. Аналогним спектром приказују се дигитално прикупљени подаци помоћу непрекидне криве у виду пикова, при чему сваки има одређену ширину и висину, представљајући на тај начин облике пикова, али се приказује и шум у сигналу као и резолуција између пикова. Дигитални спектар обухвата графички приказ помоћу пикова представљених вертикалним линијама, при чему је за овакав излаз неопходно претходно табеларно прикупити податке. [70, 72]



Слика 4.26. Графички приказ масеног спектра: (а) аналогно; (б) графички вертикалним линијама; (в) табеларно [75]

Наведени општи елементи масеног спектрометра, са слике 4.23, јављају се у много различитих облика, па се тако као извор јона може користити електронска јонизација, хемијска јонизација, термо-спреј, електро-спреј, плазма или ласерска десорпција, јонизација матричном ласерском десорпцијом (MALDI), и др. Тип масеног анализатора

може бити такав да убрзава јоне из јонизатора путем хомогеног електричног поља – *Time of flight* (ToF) анализатор, квадрупол (четворополни), магнетни или електромагнетни, хибридни, итд. Детектор може бити типа Фарадејевог пехара, умноживача електрона, микроканалски детектор итд. Услед разноврсности конфигурација масеног спектрометра, у даљем тексту биће обрађени само елементи који се тичу принципа рада масеног спектрометра коришћеног за потребе ове докторске дисертације – NETZSCH QMS403D Aëolos.

#### 4.2.2. Извор јона – електронска јонизација

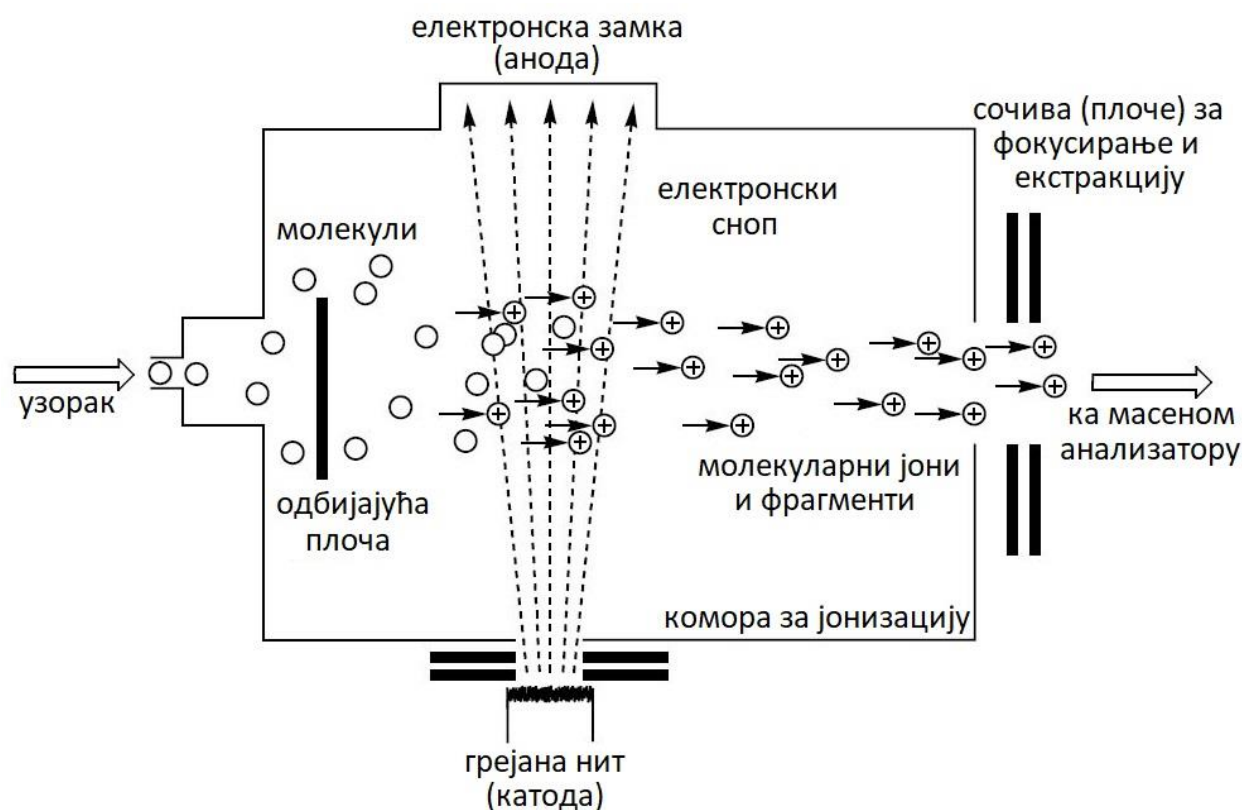
Електронска јонизација представља један од најстаријих видова јонизације молекула. Конструкција различитих јонизатора може се значајно разликовати, међутим принцип рада је униформан и може се представити упрошћеном шемом (слика 4.27). Извор се састоји од коморе за јонизацију (запремине око  $1 \text{ cm}^3$ ) у којој се одржава вакуум, а која садржи неколико отвора којима се у комору доводе узорак и електрони за јонизацију, а формирану јони спроводе даље ка масеном анализатору. Температура у комори одржава се на  $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$  како би се одржала гасна фаза анализата<sup>1</sup> и спречило њено таложење на зидовима коморе. Такође, одржавање вакуума један је од начина којима се обезбеђује да само јони прођу даље ка масеном анализатору, а не и неутрални молекули. Грејана нит (vlakно) која представља катоду, служи за производњу снопа електрона који прелазе преко извора и „бомбардују“ анализите. Разлика потенцијала између vlakна и електронске замке (анодe), која служи за разелектрисавање, а која се налази на супротној страни извора, усмерава електроне кроз комору. Малим магнетима који се налазе са спољне стране извора али непосредно уз њега, формира се магнетно поље која групише електроне у сноп и обезбеђује њихово спирално кретање електрона чиме се повећава пређени пут електрона, а тиме и вероватноћа да ће јонизовати молекуле анализата. Ипак, учинковитост извора електронске јонизације није превелика (долази до јонизације само  $0,001 - 0,1 \%$  атома и молекула), али су поједини произвођачи потврдили да се убризгавањем само  $10 \text{ pg}$  хексахлорбензина може остварити спектар који се поклапа са NIST (National Institute for Standards and Technology) базом, што за резултат има задовољавајуће перформансе у циљу одрживе употребе овог извора. [70, 73, 78-82]

Електрони који се крећу између катоде и аноде наелектрисани су са  $70 \text{ eV}$ , као стандардном вредношћу у циљу остваривања одговарајуће ефикасности и поновљивости резултата. До јонизације долази када при судару електрона и неутралног атома или чешће, молекула, дође до размене енергије, а накупљена енергија превазиђе типичну вредност потенцијала потребну за остваривање реакције унутар органског молекула, која износи око  $10 \text{ eV}$ . Одстрањивањем једног електрона из највише орбитале неутралног молекула, долази до формирања позитивно наелектрисаног јона. С обзиром да су у неутралном молекулу сви електрони упарени, губитком једног електрона, новоформирану јон има један слободан електрон, чиме представља радикални катјон. Енергија прикупљена од електрона, разлаже се на вибрације и електронско убрзање, а када том приликом не дође до раскидања других електронских веза, долази до формирања молекуларног јона  $[M]^{+\bullet}$ . С обзиром да је маса

---

<sup>1</sup> Аналит – компонента или група компоненти чије присуство/одсуство или пак чију масу/концентрацију треба одредити у испитиваном узорку 77. Randelović, S., *Bioakumulacija metala u odabranim vrstama voća i lekovitih biljaka*, in *Odsek za hemiju*. 2015, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet: Niš, Srbija.

електрона веома мала у поређењу са укупном масом молекула, релативна молекулска маса неутралног молекула готово је иста као и маса новоформираног молекуларног јона, услед чега се, из практичних разлога, усваја да је  $M = [M]^+$ . Од почетних 70 eV, а утрошених 10 eV, јасно је да остаје значајна количина неискоришћене енергије. Она доводи до раскидања веза унутар молекула, што захтева максимум 30 eV, чиме се формирају различити фрагменти. Јонизација атома и молекула при судару са електронима може се описати следећим реакцијама: [79, 80, 83]



Слика 4.27. Извор електронске јонизације [78]

Како би се смањила учесталост разелектрисавања јона при судару са зидовима коморе, јони се одмах по свом формирању усмеравају отвору који води ка масеном анализатору помоћу ниско-напонске одбијајуће плоче. Једначинама 4.1. и 4.2. описано је формирање молекуларног јона (радикалног катјона), фрагментација је описана са 4.3. и 4.4, док

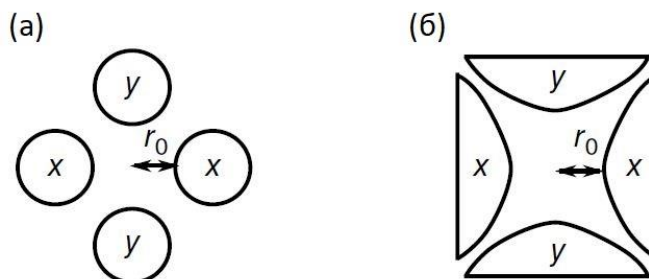


једначине 4.5. и 4.6. представљају редак случај када неутрални молекули садржи слободан електрон. Тада може доћи до одстрањивања два па чак и три (или и више, што је изузетно ретко) електрона из орбитала, чиме се формира вишеструко наелектрисан јон. Тада број наелектрисувања  $z$  из односа  $m/z$  одговара броју одстрањених електрона. [72, 74, 75]

Највећа предност употребе ове методе за јонизацију молекула је у томе што се наелектрисувањем електрона на 70 eV, због значајног вишка енергије, неутралишу сви ефекти који имају везе са радним параметрима и конструкционим карактеристикама других извора електронске јонизације. Услед тога, фрагментација молекула је увек иста, укључујући и релативне интензитете. Због наведених карактеристика, ова метода сматра се веома поузданом због изузетне поновљивости, која не зависи од инструмента на којем се метода примењује. Једина мана коју поседује је немогућност јонизовања молекула вредности веће од 1000 amu. [70, 83]

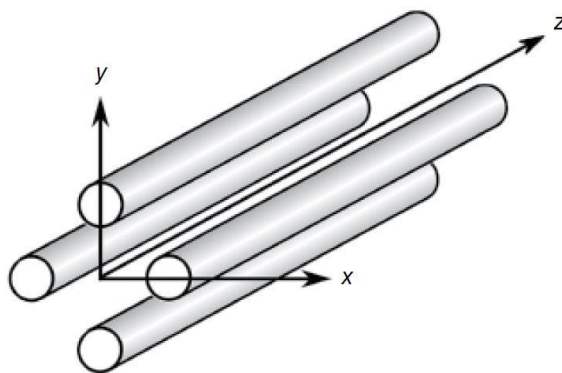
### 4.2.3. Масени анализатор – квадруполни масени филтер

Квадруполни масени анализатор састоји се од четири металне електроде (или керамичке са металним омотачем) постављене тако да буду међусобно паралелне, а у попречном пресеку формирају квадрат. Иако је пожељно да електрично поље које се остварује између електрода применом различитих напона буде хиперболичног облика, што захтева употребу електрода хиперболичног попречног пресека (слика 4.28б), ипак се чешће користе електроде кружног попречног пресека (слика 4.28а) зато што су знатно лакше за производњу (и најмање одступање од предвиђеног облика електрода утиче на смањење резолуције масеног анализатора и пропустљивост јона). [75, 83]

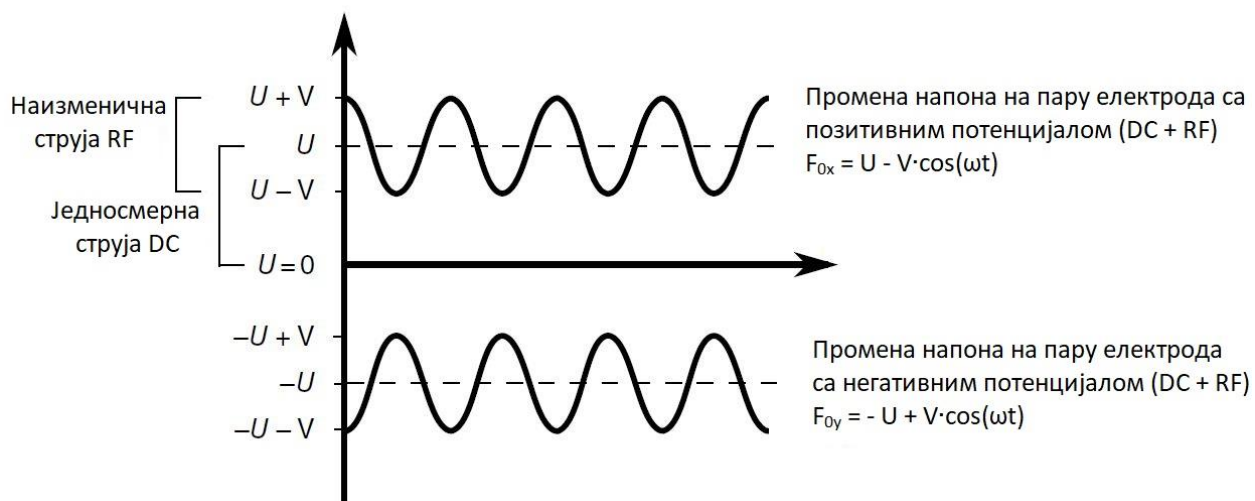


Слика 4.28. Шема квадруполног масеног анализатора: (а) цилиндрични, (б) хиперболични [82]

На електроде са ознаком  $x$  са слике 4.28. примењен је позитиван, а на електроде са ознаком  $y$ , негативан потенцијал. Са  $r_0$  означено је растојање од центра анализатора до ивице електроде. Супротно постављене електроде електрично су повезане и имају исти потенцијал који настаје као комбинација једносмерног напона (DC) и радио фреквенције (RF), односно наизменичног напона (RF износи 1 – 1,4 MHz), тако да збир једносмерног и наизменичног напона износи  $10^2 - 10^3$  V. У сваком тренутку времена, битно је да потенцијал сваког пара електрода буде исте вредности а супротног предзнака (слика 4.30). [83, 84]



Слика 4.29. Шема цилиндричног квадруполног масеног анализатора [83]



Слика 4.30. Дијаграм промене напона примењеног на електроде са позитивним и негативним потенцијалом [83]

Према томе, могуће је записати:

$$\Phi_0 = U + V \cos(\omega t) \quad (4.7)$$

где је  $\Phi_0$  – потенцијал који се доводи електродама,  $U$  – напон једносмерне струје,  $V \cos(\omega t)$  – напон наизменичне струје, при чему је  $V$  – амплитуда напона, а  $\omega$  – фреквенција. Уколико се једначина 4.7. разложи на осе, тада важи:

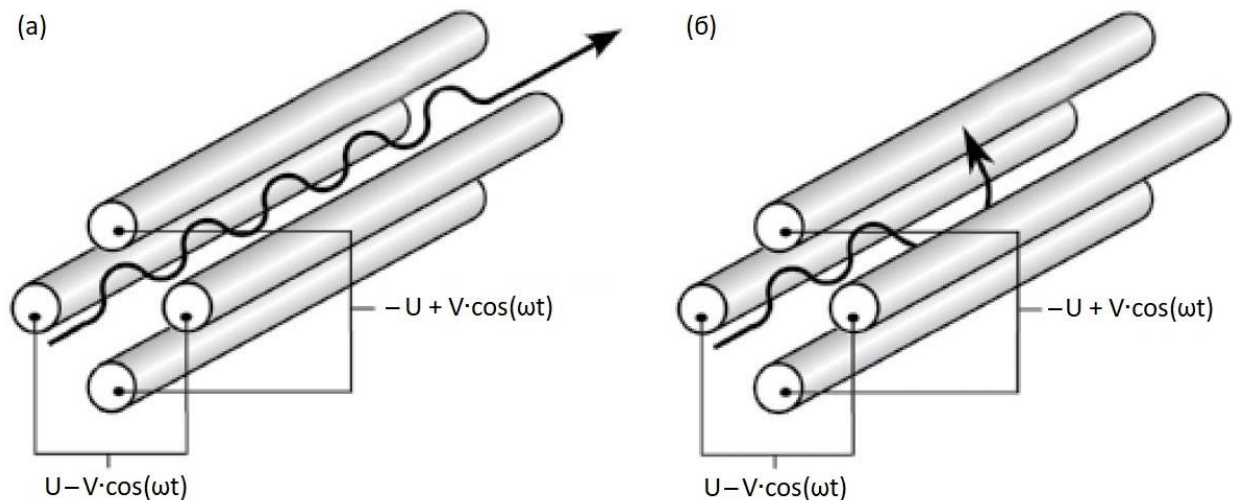
за пар  $x$  електрода:

$$\phi_{0x} = U - V \cos(\omega t) \quad (4.8)$$

За пар  $y$  електрода:

$$\phi_{0y} = -U + V \cos(\omega t) \quad (4.9)$$

Јон који се креће између електрода, наизменично је привлачен и одбијан од њих, док осцилира путањом од  $2\sigma_0$ , услед деловања електричног поља које настаје суперпозицијом DC и RF напона. За дефинисане вредности величина  $U$ ,  $V$  и  $\omega$ , само ће јон одређеног односа  $m/z$  моћи да оствари стабилну путању (слика 4.31a). Тим принципом, масени спектар се добија континуалном променом вредности  $U$  и  $V$ , одржавајући константан однос између њих, чиме се омогућава детектовање различитих односа  $m/z$ . [74, 82, 83]

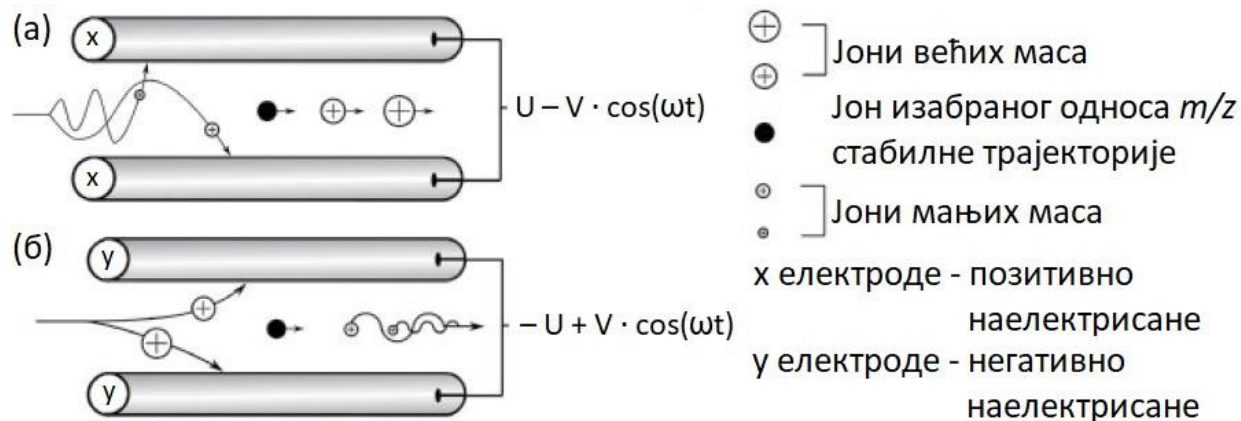


Слика 4.31. (а) стабилна путања јона – долази до детекције јона; (б) нестабилна путања јона – не долази до детекције јона [83]

Испрва су јони који долазе из извора јона усмеравањем ка масеном анализатору помоћу посебних сочива. Може се и повећавати потенцијал како би се јони убрзали и тиме омогућило да прођу кроз анализатор до детектора, а понекад се и довољан момент остварује само услед одбијања јона истог наелектрисања. Позитивно наелектрисан јон креће се између електрода унутар масеног анализатора, у правцу паралелном  $z$ -оси (слика 4.29). С обзиром да наелектрисан јон дефинисане вредности односа  $m/z$  може проћи кроз масени анализатор до детектора само при одређеним вредностима DC и RF напона, позитивни и негативни пар електрода понашају се као филтери, зато што не пропуштају молекуле који имају мању или већу масу од одабраног односа  $m/z$ . Услед тога, квадруполни масени анализатор назива се још и квадруполни масени филтер. [80]

У циљу описивања процеса кретања молекула кроз масени анализатор, при суперпозицији DC и RF напона, за почетак се уводи претпоставка да јони „веће“ масе реагују само на DC напон, као и да су формиран јони позитивно наелектрисани (што је свакако најчешћи случај). То значи да наизменични напон, који се мења великом брзином, не утиче на трајекторију јона због њихове „велике“ масе, а због премалих флукуација у напону. Тачније, под претпоставком да се посматрају само позитивне електроде (примењује се позитиван једносмерни напон) (слика 4.32a), „тешки“ позитивни јони, несметано се крећу у правцу  $z$ -осе ка детектору, зато што су одбијани од електрода са истим предзнаком наелектрисања. Применом наизменичног напона, електроде ће на кратко постати негативно наелектрисане, а затим поново позитивне (о чему говори први квадрант дијаграма на слици 4.30), при чему та промена не утиче на трајекторију „тежих“ јона због њихове мале

инертности. Насупрот томе, „лакши“ јони реагују на осцилације наизменичног напона. Уколико је маса јона довољно мала а потенцијал електроде довољно велики, услед „мале“ масе јона, а тиме и велике инертности, долази до судара јона и електроде која је прешла из позитивног наелектрисања у негативно, пре него што се потенцијал електроде врати на позитиван предзнак. Тада долази до разелектрисавања јона, услед чега они не могу наставити своје кретање ка детектору. На тај начин, пар електрода обележених са  $x$ , представљају филтер „великих“ маса када се на њима примени позитиван DC напон, односно, молекули већих маса пропуштају се ка детектору, а спречава др пролазак маса мањих од масе одабраног јона. [80, 83, 84]



Слика 4.32. (а) филтер „великих“ маса – трајекторија јона између електрода са примењеним позитивним DC напонем; (б) филтер „малих“ маса – трајекторија јона између електрода са примењеним негативним DC напонем [83]

На сличан начин, пар електрода са негативним потенцијалом (слика 4.32б) представља филтер „малих“ маса, спречавајући јоне масе веће од одабране да доспеју до детектора, пропуштајући при том све масе испод наведене вредности. Као и у претходном случају, молекули „веће“ масе реагују на DC напон, па тако долази до њиховог разелектрисавања услед судара са негативно наелектрисаним електродама. При том, наизменични напон, који секвенцијално мења наелектрисање електрода из негативног у позитивно, није довољан да трајно довољно одбије „теже“ молекуле и спроведе их до детектора, као што је случај „лакшим“ молекулима. [80, 83, 84]

Суперпозицијом примењених потенцијала на оба пара електрода, омогућава се да јони тачно одређеног односа  $m/z$  осцилирају кроз масени анализатор у одређеном тренутку времена и коначно доспеју до детектора. Сви остали јони, веће или мање масе од дефинисане, осцилују са све већом амплитудом, све док не дођу у контакт са једном од електрода и разелектришу се. [82]

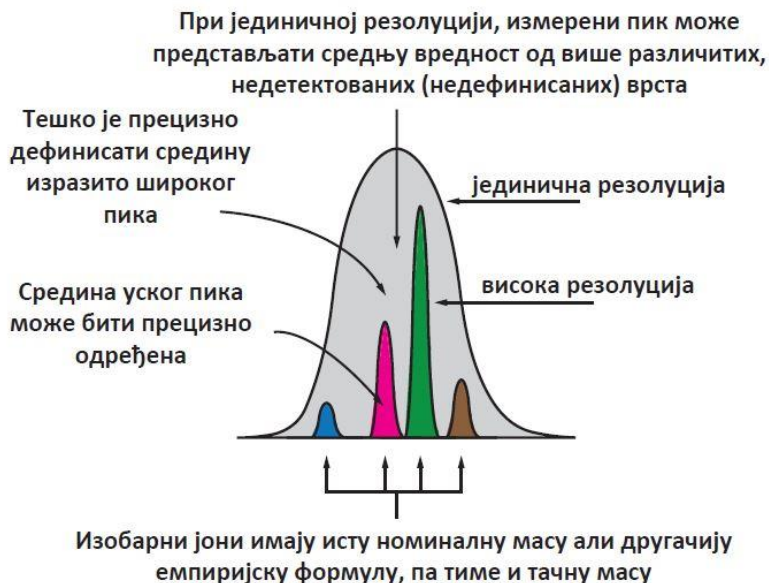
Масени спектар, који представља резултат оваквог типа анализе, формира се пропуштањем јона узастопних вредности  $m/z$  кроз анализатор, мењајући при том интензитете  $U$  и  $V$  при константној фреквенцији  $\omega$ , тако да однос  $U/V$  остане константан. Повећавањем вредности  $U$  и  $V$ , јони веће вредности  $m/z$  се пропуштају до детектора, при чему се тај процес назива *скенирање јонског снопа*. С обзиром да се све промене у систему дешавају променом електричног поља, скенирање широког опсега јона може бити извршено у веома кратком

временском периоду, што представља једну од основних предности употребе квадруполног масеног анализатора. Резолуција масеног спектра зависи од односа  $U/V$ , при чему се већим односом  $U/V$  остварује већа резолуција. [75, 83]

Резолуција представља меру којом се дефинише способност масеног спектрометра да раздвоји јоне различитих вредности односа  $m/z$ . Уз осетљивост детекције јона, ове величине представљају две најважније радне карактеристике масеног спектрометра. Резолуција је експериментално дефинисана величина која се одређује на основу ширине пика на одговарајућем постотку његове висине и одређује се као  $m/\Delta m$ . У поменутом изразу,  $m$  представља масу јона, а  $\Delta m$  ширину пика. Пуном ширином пика сматра се ширина на половини висине пика. Међутим, у случају присуства изобарних јона, који наизглед имају идентичну масу, није једноставно одредити ширину пика. Тачније, при постојању више изобарних пикова, они се групишу у један, односно, читавају се као један пик, који је веома тешко прецизно дефинисати и окарактерисати. У тим случајевима, уместо „грубе“, „јединичне“ масене спектрометрије, примењује се масена спектрометрије високе резолуције, која омогућава рашчлањивање великих пикова на више мањих, са прецизно дефинисаним масама. Ипак, при испитивању биомасе, употреба масених спектрометара високе резолуције није потребна. Штавише, резолуција се дефинише унутар софтвера, а за потребе испитивања у оквиру ове докторске дисертације, коришћена је вредност резолуције 50. [70, 73, 85]



Слика. 4.33. Израчунавање резолуције пика [70]



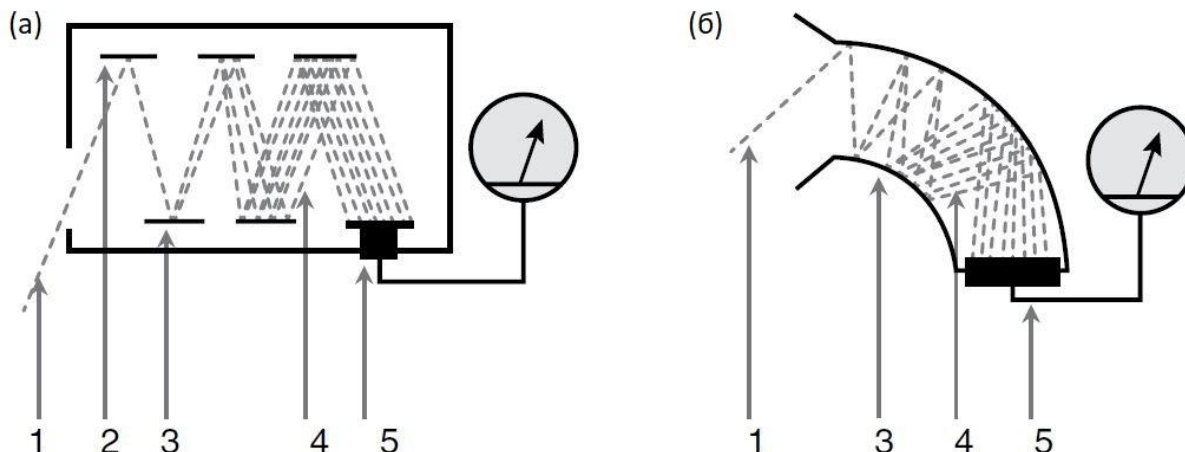
Слика 4.34. Рашчлањивање пика применом масене спектрометрије високе резолуције [70]

#### 4.2.4. Детектор – мултипликатор електрона

Елемент масеног спектрометра од којег зависи осетљивост целокупног инструмента је детектор јона. Након филтрирања јона у масеном анализатору, потребно их је квалитативно (и квантитативно) одредити. Детекција се дужи временски период вршила помоћу фотосензитивних плоча или Фарадејевих шоља, док су данас најзаступљенији умноживачи (мултипликатори) електрона због своје поузданости, осетљивости и економске исплативости. Њихова суштинска улога је да претворе кинетичку енергију јона у снап електрона, остварујући при том мерљиву вредност електричне струје, којом се карактерише учесталост детектоване компоненте. Унутар детектора налази се одређен број (најчешће 10 – 20) електрода (слика 4.35а), које још називају и диноде. Јон који долази из анализатора, удара у прву диноду, тзв. конверзиону диноду, када кинетичка енергија јона одстрањује неколико електрона са површине електроде. Последице, уместо кретањем јона, остварени сигнал добија услед кретања електрона. Електрони који се формирају при судару јона и диноде настављају своје кретање при чему се редом сударају са сваком динодом, чиме се њихов број вишеструко увећава. То значи да свака динода утиче на појачање сигнала, формирајући тзв. секундарне електроне. На тај начин, иницијални сигнал који долази од једног јона, појачава се за  $10^4$  до  $10^9$  пута у зависности од електричног потенцијала који се остварује на динодама.

На слици 4.35б приказана је верзија поменутог детектора, која се данас најчешће примењује, а у питању је каналски мултипликатор електрона. Овакав детектор примењен је и у инструменту који је коришћен за потребе израде ове докторске дисертације. Иако уређај има могућност детекције и методом са Фарадејевим шољама, ова метода се сматра старијом и мање је осетљивости, услед чега није коришћена. Каналски мултипликатор израђен је од стакла а у облику левка, при чему је унутрашња страна детектора обложена олово-оксидом и калајем. С обзиром на конструкцију, у овом случају не постоји потреба за динодама, већ њихову улогу преузима целокупна унутрашња површина левка. Уместо конверзионе

диноде, снап електрона долази директно у контакт са унутрашњом површином левка, иницирајући тиме електронску каскаду. Проласком снопа електрона кроз левак, долази до појачавања каскаде услед одстрањивања додатних електрона са унутрашње металне површине, док се на дну левка налази уређај за мерење електричне струје. [74, 83]



Слика 4.35. (а) мултипликатор електрона са динодама; (б) каналски мултипликатор електрона; 1 – снап јона, 2 – конверзиона динода, 3 – динода, 4 – каскада електрона, 5 – уређај за мерење електричне струје

#### 4.2.5. NETZSCH QMS403D Aëolos®

Као што је раније речено, масени спектрометар QMS403D Aëolos® (MS) спрегнут је са симултаним термалним анализатором (STA) како би истовремено, на истом узорку, могла да се врше мерења како TG и DTA/DSC, тако и гасна анализа. На тај начин, грешке мерења сведене су на минимум.

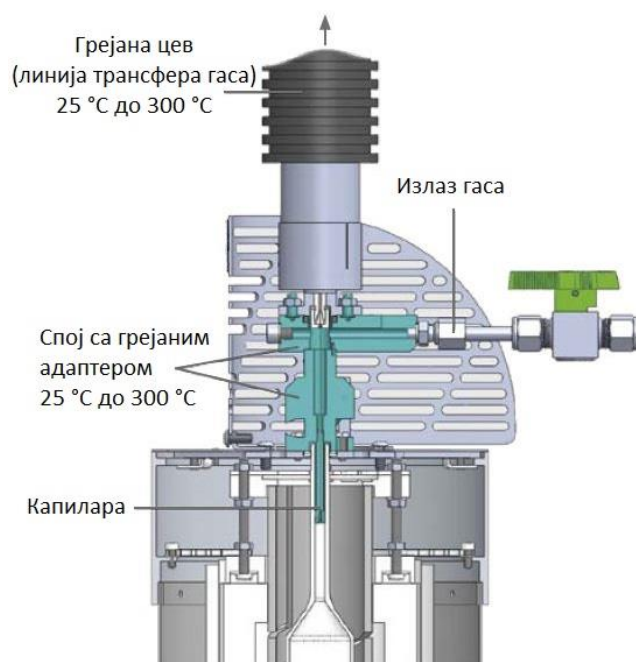
Уређаји су повезани грејаном цеви кроз коју пролази кварцна капилара пречника  $\varnothing 75 \mu\text{m}$ . Цев може бити грејана до максималних  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , како би се спречила кондензација ослобођених гасних материја из испитиваног узорка. За потребе испитивања, температура је одржавана на  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Иако уређај има могућност скенирања маса у опсегу од  $0 - 300 \text{ amu}$ , опсег скенирања најчешће је обухватао  $1 \text{ amu} - 45 \text{ amu}$  или  $1 \text{ amu} - 80 \text{ amu}$ , зато што се у том опсегу налазе све гасовите материје које су биле предмет истраживања у оквиру ове докторске дисертације. При електронској јонизацији, енергија електрона подешена је била на стандардну вредност од  $70 \text{ eV}$ . Време скенирања сваке масе у масеном анализатору износило је  $0,2 \text{ s}$  за сваки циклус, што значи да се циклус обнављао на  $\sim 10 \text{ s}$ . За детектор је коришћен каналски мултипликатор електрона, при чему је напон мултипликатора био подешен на  $1200 \text{ V}$ .

#### Карактеристике уређаја QMS403D Aëolos®

Опсег скенирања масе

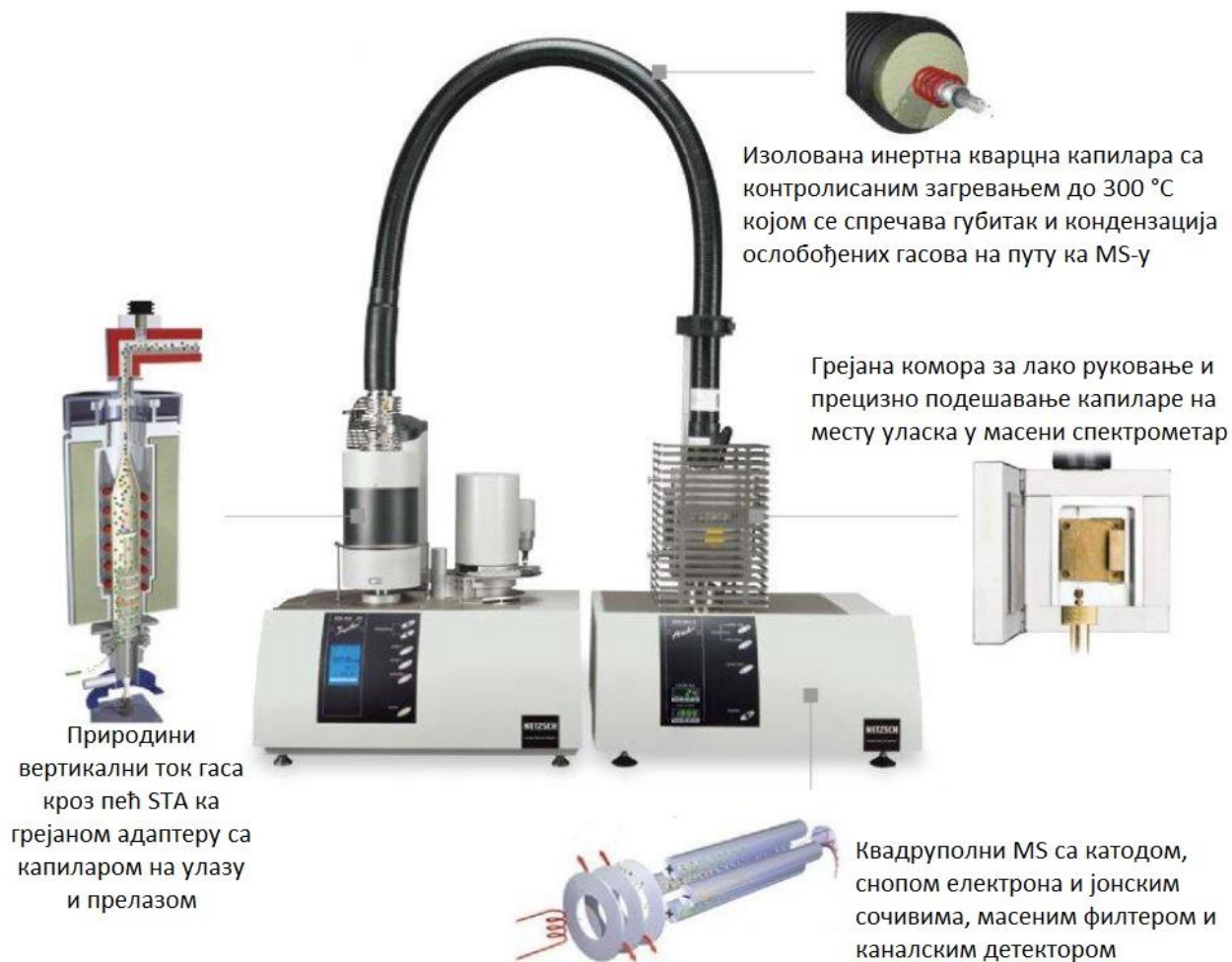
$1 \text{ amu}$  до  $300 \text{ amu}$

Извор јона	Електронска јонизација
Енергија електрона	25 eV до 100 eV
Катода/грејана нит	Две катоде од иридијума обложене са $Y_2O_3$
Масени филтер	Квадруполни филтер са хиперболичним електродама и пре-филтером
Детектор	Каналски секундарни мултипликатор електрона са интегрисаним Фарадејевим шољама
Резолуција	0,5 amu до 1,5 amu
Вакуум	Једностепенa редукација притисака помоћу турбо молекуларне пумпе и мембранског пумпног система са $10^3$ mbar на $10^{-5}$ mbar (слика 4.38)

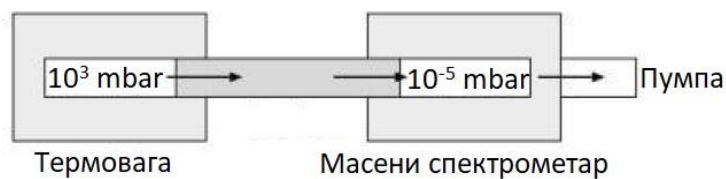


Слика 4.36. Спој STA449F5 Jupiter® и QMS403D Aëolos®





Слика 4.37. Експериментална STA-MS апаратура са конструкционим детаљима



Слика 4.38. Редукција притиска у масеном спектрометру QMS403D Aëolos®

## 5. Кинетика термохемијских процеса конверзије

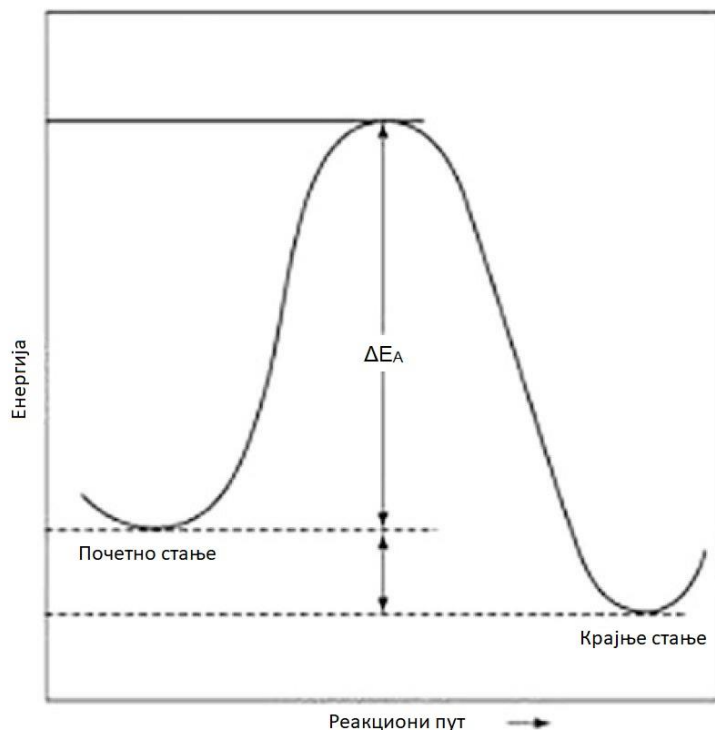
У циљу прецизније карактеризације горива, у оквиру овог истраживања одређивани су кинетички параметри термохемијских процеса конверзије, али не у виду брзине хемијске реакције као код конвенционалне хемијске кинетике, већ као енергија активације и предекспоненцијални фактор, који су релевантни кинетички параметри реакција у чврстом стању, а изводе се из брзине хемијске реакције. Ови параметри често се погрешно тумаче и усвајају се као константе, што је свакако грешка, услед изразито комплексне кинетике реакција у чврстом стању.

Изучавање кинетике одувек се примењивало у циљу карактеризације физичких и хемијских процеса органских, неорганских и металних система у којима се одвијају термички индуковане реакције. На тај начин, добијају се квалитативни и квантитативни подаци о термичким карактеристикама, али и кинетички подаци о промени фазе, формирању талога, разлагања материјала и др. Говорећи о термичким карактеристикама, логично се намеће утицај и примена термодинамике у поменутој проблематици. Међутим, проблематика термодинамике везана је за почетно и крајње стање процеса, али не и за процесе који се у међувремену одвијају. Услед тога, кинетика служи за одређивање реакционих механизма, путања реакције, као и времена потребног за њено одвијање. Такође, с обзиром да се термодинамика бави равнотежним стањем система, одређивањем кинетичких параметара допуњавају се подаци потребни за потпуну карактеризацију процеса, нарочито код реакција у чврстом стању. Битно је напоменути да физичке карактеристике материјала не зависе само од његовог састава, већ и од облика и величине честица, чији утицај нарочито долази до изражаја на нано нивоу. Услед тога, од изузетног значаја је познавање карактеристика материјала на фундаменталном нивоу, у виду реакционих механизма и кинетичких параметара. На тај начин, могуће је поуздано и прецизно оценити могућност примене жељеног материјала, а потом и прихватање и одобравање употребе истог. [86]

Честице које се налазе унутар система (које сачињавају узорак) не подлежу истовременој трансформацији. Тачније, само део њих може уопште учествовати у процесу трансформације узорка и то само су оне честице које имају вишак слободне енергије, што их чини погодним за процес трансформације. Слободна енергија атома или молекула током процеса трансформације најпре се повећава док не достигне свој максимум, а затим опада до коначне вредности. Наведени процес назива се *активација*, а стање атома или молекула са максималном вредношћу енергије назива се *активационо стање*, док се *енергијом активације* сматра разлика између унутрашње енергије система у прелазној фази и енергије система у почетној фази (слика 5.1).

Како би дошло до одвијања било које хемијске реакције, најпре је потребно да дође до судара реактаната. Сударима се формира енергија потребна за трансформацију реактаната која резултује формирањем жељеног продукта. На основу наведеног, Аренијус је 1889. године формулисао енергију активације као минималну вредност енергије коју је потребно остварити како би дошло до одвијања хемијске реакције. При реакцијама у чврстом стању долази до спонтане прерасподеле атома у нове, стабилније атомске расподеле. Да би реакција прешла из нереактивног у реактивно стање, при реакцијама у чврстом стању, потребно је да честице поседују одређену количину енергије како би се премостила

енергетска баријера. Наведена додатна енергија потребна атомима назива се енергија активације  $\Delta E_a$  [J/mol].



Слика 5.1. Енергија реагујућих атома или молекула при егзотермној реакцији [86]

За описивање кинетике реакција у чврстом стању користе се две методе: прва, изотермна, где се реактанти одржавају на константној температури и друга, где су молекули реактаната изложени температурном утицају кроз контролисан процес загревања. С обзиром да су првобитне кинетичке анализе спровођене на експериментима који су вршени у изотермним условима, кинетика реакција у чврстом стању заснована је управо на оваквом типу мерења. Међутим, иако се овом методом реактанти одржавају на константној температури и тако омогућава униформнија анализа процеса, овакав приступ није одржив с обзиром на коначно време потребно да се узорак доведе до реакционе температуре, због чега се данас често приступа методи са константним загревањем реактаната. [87]

Атоми у почетном стању реакције садрже просечну енергију  $E_t$  која након додавања енергије активације  $\Delta E_a$  постаје довољна како би се превазишла енергетска баријера и претворила и жељени продукт, енергије  $E_p$ . Енергија активације функција је температуре, зато што на одређеној температури само мали број молекула садржи довољно енергије да би достигао активациони ниво, док тај број значајно расте порастом температуре. Енергија молекула статистички је распоређена и назива се Болцмановом расподелом. [86, 88]

Експоненцијално повећање брзине хемијске реакције са порастом температуре први је уочио Аренијус. Његов закон представља зависност константе брзине хемијске реакције од температуре и енергије активације:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5.1)$$

где су  $k$  – константа брзине хемијске реакције [ $\text{min}^{-1}$ ],  $A$  – предекспоненцијални фактор [ $\text{min}^{-1}$ ],  $E$  – енергија активације [ $\text{J/mol}$ ],  $R$  – универзална гасна константа [ $\text{J/molK}$ ],  $T$  – апсолутна температура [ $\text{K}$ ]. Представљањем зависности  $\ln k$  од реципрочне вредности температуре на дијаграму, добија се права линија чији нагиб представља енергију активације. Основни циљ свих метода за одређивање кинетичких параметара је да на што прецизнији начин процене вредност  $\ln k$ . При изотермним мерењима то није проблем, с обзиром да се сматра да константа брзине хемијске реакције ( $k(T)$ ) има константну вредност током целог процеса јер нема промене температура, док је за неизотермна мерења ову форму потребно преобликовати у неку величину коју је могуће израчунати. Услед тога, јављају се два приступа – изоконверзионе методе, које не захтевају претпостављање реакционог модела, и „модел-фит“ методе, за које је потребно претпоставити реакциони модел. [86, 89]

Из практичних разлога, зависност од конверзије, температуре и притиска посматрају се засебно, без међусобног утицаја. С тога се велики број битних реакција може описати само једном диференцијалном једначином, узимајући у обзир нестајање реактанта ( $x$ ) или формирање реакционих производа ( $\alpha$ ) током хемијске реакције, где је  $x = 1 - \alpha$ . Према томе, једначина за брзину хемијске реакције може се записати као:

$$\frac{dx}{dt} = -k(T) f(1-x) h(P) \quad (5.2)$$

или

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) h(P) \quad (5.3)$$

где су  $f(\alpha)$  – реакциони модел и  $P$  – притисак [88].

Величина  $\alpha$  назива се и *конверзија* која се дефинише као:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (5.4)$$

Где су  $m_0$ ,  $m_t$  и  $m_f$  почетна маса узорка, маса узорка у тренутку  $t$  и маса узорка на крају експеримента, респективно. Функција  $f(\alpha)$  у свом диференцијалном облику и функција  $g(\alpha)$ , која представља њен интегрални облик, често се приказују табеларно при термалној анализи реакција чврстог стања, при чему је

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}. \quad (5.5)$$

Табела 5.1. Најчешће коришћени кинетички реакциони модели [87, 88]

Реакциони модел	Ознака	Диференцијални облик $f(\alpha)$	Интегрални облик $g(\alpha)$
Првог реда	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Псеудо n-тог реда	Fn	$(1 - \alpha)^n$	$1/(n - 1)[(1 - \alpha)^{(1-n)} - 1]$
Скупљајући цилиндар	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Скупљајућа сфера	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
1D дифузија	D1	$1/2 \alpha^{-1}$	$\alpha^2$
2D дифузија	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$

Функција  $h(P)$  може бити емпиријска или фундаментална, а претпоставка да се зависност од притиска може посматрати независно од других зависности није увек валидна. За изоконверзионе методе сматра се да је вредност  $h(P)$  јединична.

Када се једначина (5.1) уврсти у једначину (5.3), добија се

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Неизотермне методе подразумевају постојање брзине загревања ( $\beta$ ) која је најчешће линеарна. У том случају, процес загревања може се представити као

$$T = T_0 + \beta t \quad (5.7)$$

$$dT = \beta dt \quad (5.8)$$

где су  $T_0$  – почетна температура,  $\beta$  – константна брзина загревања,  $T$  – температура у тренутку  $t$ . С тога се за неизотермна мерења може успоставити следећа веза

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (5.9)$$

где  $\frac{dt}{dT}$  представља инверзну брзину загревања ( $1/\beta$ ),  $\frac{d\alpha}{dt}$  изотермну брзину хемијске реакције, а  $\frac{d\alpha}{dT}$  неизотермну брзину хемијске реакције. Према томе, заменом (5.9) у (5.6) добија се једначина

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.10)$$

која представља диференцијални облик промене брзине неизотермне хемијске реакције. [90]

Циљ кинетичке анализе је описивање посматраног процеса помоћу реакционог модела и Аренијусових параметара ( $E$  и  $A$ ), који се често називају и кинетички трио. Аренијусовим параметрима описује се зависност температуре од брзине хемијске реакције, док се целокупни трио користи за процену брзине хемијске реакције при различитим

температурним условима. Као што је речено, из практичних разлога, односно у циљу одређивања енергије активације и предекспоненцијалног фактора, потребно је раздвојити зависност температуре ( $k(T)$ ) и конверзије ( $f(\alpha)$ ) од брзине хемијске реакције. Услед тога приступа се „фитовању“ експерименталних података према различитим реакционим моделима, што спада у „модел-фит“ методе. Најчешће коришћена метода [91] је Коадс-Редферн (Coats-Redfern) [92], која се примењује за неизотермна мерења, при чему је за одређивање података довољна само једна брзина загревања:

$$\ln \left[ \frac{g_j(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{A_j R}{\beta E_j} \left( 1 - \frac{2RT}{E_j} \right) \right] - \frac{E_j}{RT} \quad (5.11)$$

где је  $g_j(\alpha)$  интегрални облик реакционог модела, из табеле 1.

У кинетици изотермних процеса, зависности температуре и конверзије су раздвојене услед услова у којима се експеримент одвија ( $k(T) = \text{const}$ , на константној температури), што ипак не важи и за чешћи случај – неизотермна мерења. Кинетички параметри добијају се претпостављањем реакционог модела према Табели 1 и „фитовањем“ експерименталних података. Међутим, при неизотермним мерењима, температура и конверзија симултано се мењају, услед чега се оваквим приступом не могу раздвојити зависност од температуре ( $k(T)$ ) и конверзије, односно реакционог модела ( $f(\alpha)$ ). С обзиром да се „модел-фит“ методом одређују сва три члана кинетичког трија истовремено, готово сваки реакциони модел  $f(\alpha)$  може адекватно „фитовати“ податке. Последица су драстичних одступања Аренијусових параметара услед разлике између претпостављеног  $f(\alpha)$  и стварног, али непознатог реакционог модела. Из наведених разлога, сматра се да се „модел-фит“ методом добијају изразито непоуздане вредности кинетичких параметара. Ови недостаци, превазилазе се употребом безмоделних метода (model-free), код којих се енергија активације одређује као функција конверзије и/или температуре, при чему није потребно претпостављати реакциони модел. Услед тога, овим методама могу се добити конзистентни резултати кинетичке анализе, како за изотермне тако и за неизотермне експерименте. [87, 89, 93, 94]

Приступ анализе кинетичких параметара методама које не захтевају претпостављање облика реакционог модела ослања се изоконверзионим принцип према којем је брзина хемијске реакције при константној конверзији само функција температуре, услед чега се овакве методе најчешће називају изоконверзионим. Другим речима, може се рећи да у било коју тренутку хемијске реакције, исте реакције се одвијају у истом односу, независно од температуре. Иако се дуго сматрало да енергија активације и предекспоненцијални фактор остају константни током целог процеса, показано је да се при реакцијама у чврстом стању ови кинетички параметри мењају са променом конверзије. Управо те промене се одређују изоконверзионим методама. Ове методе, у значајној мери се ослањају на скупове података добијене термогравиметријском анализом. За одређивање кинетичких параметара неизотермног процеса изоконверзионим методом, потребни су подаци из три до пет мерења, при чему је свако извршено на различитој брзини загревања. Поред тога, од изузетне је важности да се свако мерење одвија у потпуно истоветним условима, док се као једина променљива јавља брзина загревања. Ипак, поједине величине није могуће задржати у истоветном облику за свако мерење, као што је маса, услед чега је неопходно дефинисати опсег масе за сваки од испитиваних узорака, како би резултати остали упоредиви. [86-88]

Фридман (Friedman) [95] метода је диференцијална изоконверзиона метода, формирана логаритмовањем једначине (5.6):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (5.12)$$

где се индекс  $\alpha$  односи на вредност повезану са разматраном конверзијом, а  $i$  – на брзину загревања. Сматра се да функција конверзије, односно реакциони модел (први члан на десној страни једначине), остаје константан, што указује да је процес разлагања независан од температуре и да зависи само од брзине промене масе. Графичким приказом  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  или  $\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]$  у функцији од  $1/T$  формира се права линија, чији нагиб одговара односу  $-E/R$ , одакле се даље може одредити енергија активације, и пресек са  $\ln[Af(\alpha)]$ , на основу које се одређује предекспоненцијални фактор. [90]

Две најчешће коришћене интегралне изоконверзионе методе су Кисинџер-Акахира-Сунос (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) [96, 97] и Флин-Вол-Озава (Flynn-Wall-Ozawa (FWO)) [98, 99]. Код ових метода могу се јавити системске грешке при одређивању енергије активације услед превише поједностављеног температурног интеграла. [100]

Једначина којом је описана KAS метода је:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (5.13)$$

За константну вредност  $\alpha$ , цртањем графика  $\ln(\beta T^2)$  у зависности од  $(1/T)$  добија се права линија, на основу чијег нагиба се може одредити енергија активације. FWO метода користи Дојлову (Doyle) апроксимацију [101]:

$$\ln p(x) \cong -5,3305 - 1,052x \quad (20 \leq x \leq 60) \quad (5.14)$$

Након чега се добија линеарна једначина:

$$\ln\beta_i = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5,3305 - 1,052\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (5.15)$$

Енергија активације одређује се на основу нагиба криве добијене цртањем графика за вредности  $\ln(\beta)$  у зависности од  $1/T$  за константу вредност конверзије  $\alpha$ .

Кисинџер (Kissinger) [97] метода је још једна од безмоделних метода, али која се користи максималну температуру разлагања – температуру  $T_m$ , која одговара тренутку највеће брзине промене масе. За одређивање енергије активације, примењује се једначина:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln[n(1 - \alpha_m)^{n-1}] - \frac{E}{RT_m} \quad (5.16)$$

где је  $\alpha_m$  – конверзија која одговара највећој брзини промене масе. Ова метода не може се у пуноправно сврстати у изоконверзионе методе зато што ће вредност температуре  $T_m$  увек одговарати другој вредности конверзије, а која се мења у зависности од брзине загревања. Са дијаграма који се добија помоћу зависности  $\ln(\beta T_m^2)$  и  $1/T$  могуће је одредити енергију активације на основу нагиба новонастале праве. [87]

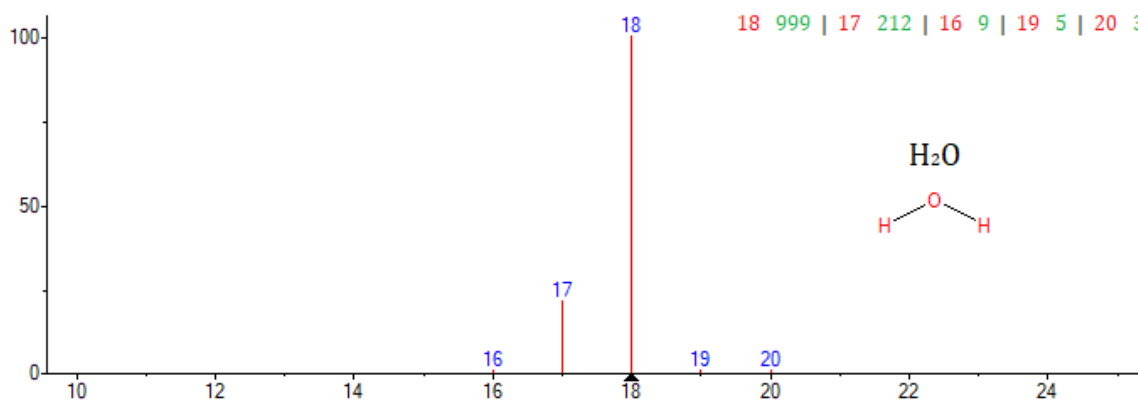
Представљене методе коришћене су за обраду података и одређивање кинетичких параметара у научним радовима објављеним током процеса израде ове докторске дисертације.



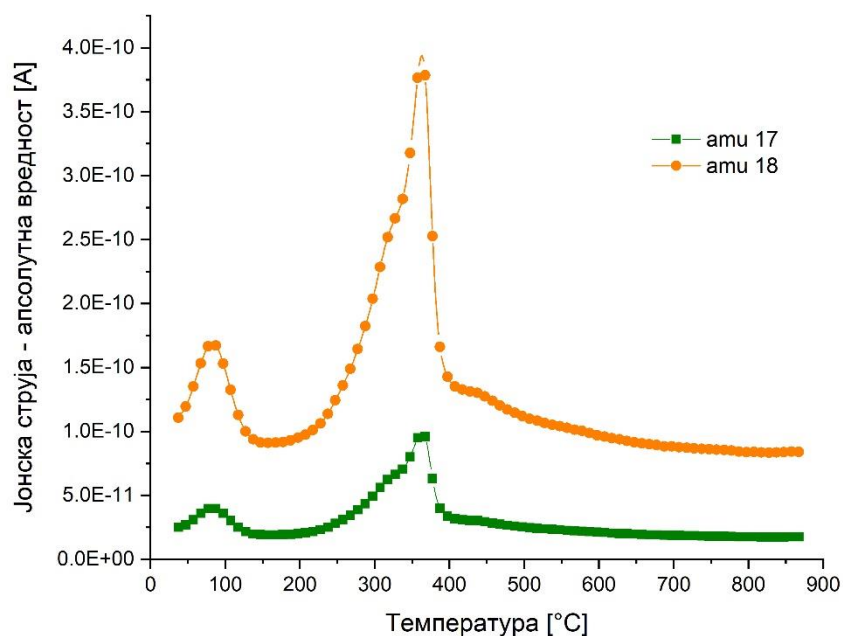
## 6. Квалитативна и делимична квантитативна анализа гасова

### 6.1. Квалитативна анализа гасова

Гасна анализа, односно идентификација ослобођених гасова, врши се помоћу масеног спектрометра који детектује однос масе и наелектрисања молекула ( $m/z$ ). Међутим, сваки од молекула који пролази кроз масени спектрометар, електронском јонизацијом разлаже се на јоне мање масе (према једначинама 4.1 – 4.6), чиме се за сваки молекул формира засебан спектар сачињен од више односа  $m/z$  различитог интензитета. Тако је на пример, масени спектар воде, сачињен од аму 16-20, где је аму 18, молекуларни јон, највишег интензитета (релативне заступљености). Цифре представљене зеленом бојом на сликама на којима је приказан масени спектар одређеног гаса, не морају нужно представљати прецизан процентуални удео тог фрагмента у посматраном гасу, зато што је тај проценат специфичан за сваки масени спектрометар засебно.

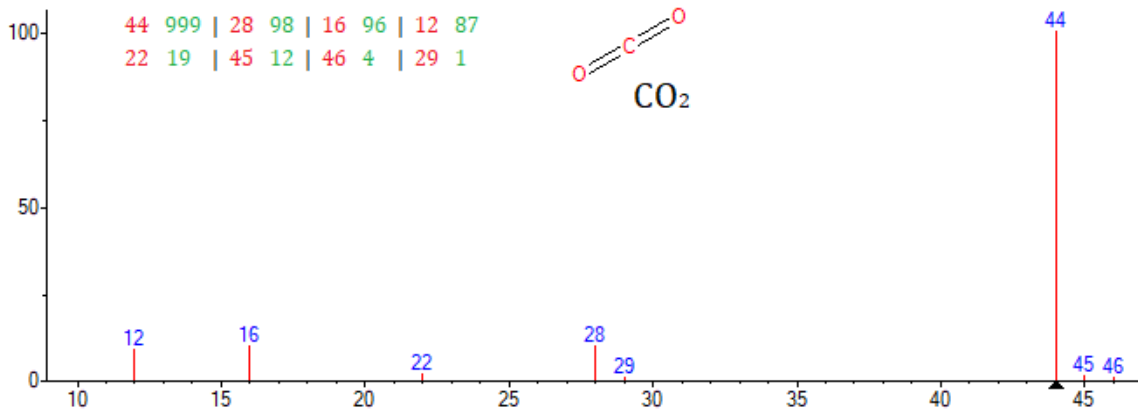


Слика 6.1. Масени спектар молекула воде [76]

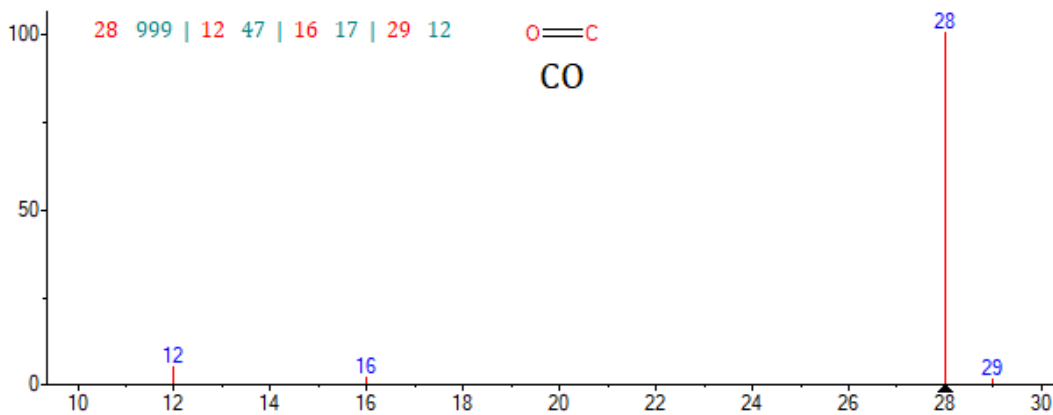


Слика 6.2. Јонска струја  $m/z$  17 и  $m/z$  18 у зависности од температуре, за узорак пиљевине, при процесу пиролизе у атмосфери аргона

Услед тога, крива  $m/z$  18 којом се представља ток промене односа  $m/z = 18$  током мерења, може послужити као индикатор за идентификацију молекула воде. При оваквом типу квалитативне анализе, односно идентификације ослобођених молекула, јавља се проблем када постоји више молекула са истом моларном масом, па тиме и молекуларним јоном (нпр.  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), или пак ако се маса молекуларног јона неког лакшег молекула поклапа са масом фрагмента неког тежег молекула. На пример, молекуларни јон молекула угљен-диоксида има вредност  $m/z$  44, а фрагменти који се јављају су  $m/z$  28, 16, 12 и други (слика 6.3). Слично, молекуларном јону угљен-монооксида одговара  $m/z$  28, а фрагменти који се јављају су  $m/z$  16 и 12 (слика 6.2). Када се  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  нађу у истој атмосфери, њихова идентификација помоћу масеног спектрометра није једнозначно дефинисана, зато што долази до преклапања молекуларних јона и фрагмената који одговарају истом односу  $m/z$ . Оваква појава нарочито је изражена при испитивању биомасе, која је органског порекла, а састоји се од великог броја органских и неорганских молекула који се разлажу на велики број фрагмената, што знатно отежава идентификацију ослобођених молекула односно гасова.

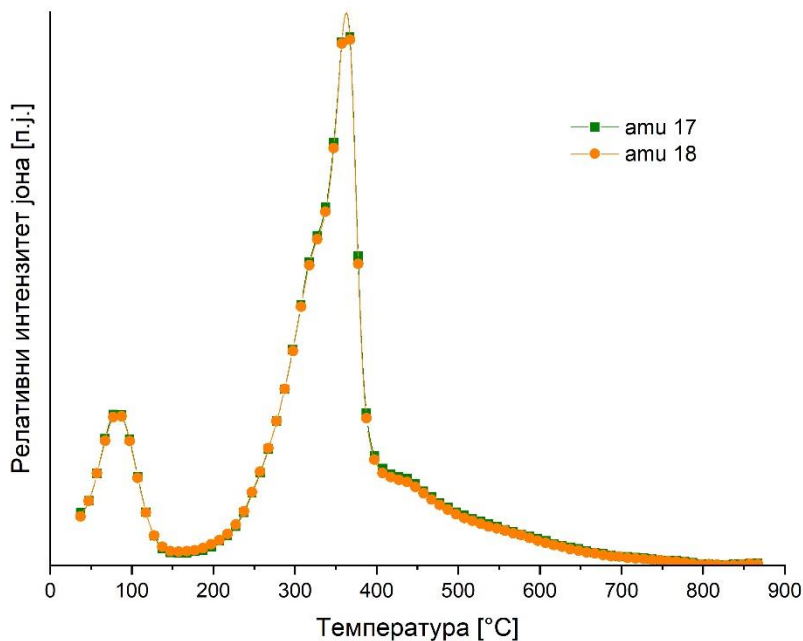


Слика 6.3. Масени спектар угљен-монооксида [76]



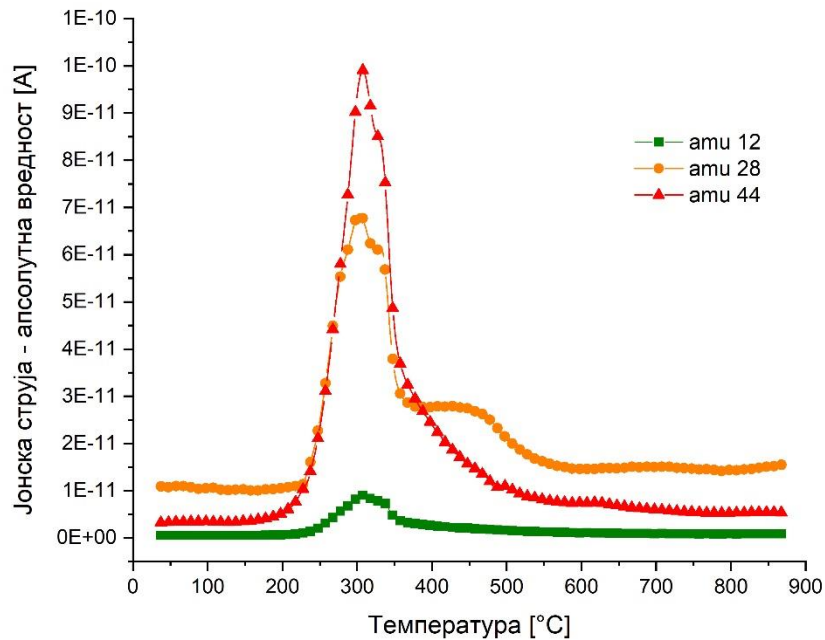
Слика 6.4. Масени спектар угљен-диоксида [76]

Због наведене проблематике, установљено је да идентификација гасова само на основу молекуларног јона није поуздана, осим ако се не докаже супротно, што се постиже симултаном анализом молекуларних јона и фрагмената и упоређивањем жељених маса и очекиваних молекула са NIST базом. Међутим, анализа жељених кривих користећи скалу са апсолутним вредностима често није довољна, зато што се вредности могу вишеструко разликовати у реду величине. С тога је потребно криве индивидуално скалирати и представити их на скали тако да је приказан њихов релативни интензитет, што их чини квалитативно упоредивим. Основно начело које важи при анализи кривих на овај начин јесте да фрагмент одговара молекуларном јону уколико им се припадајуће криве у скалираном облику поклапају. Таква ситуација могућа је само при анализи супстанци познатог хемијског састава и процеса деградације, као што су натријум хидрогенкарбонат (сода бикарбона), калцијум оксалат монохидрат и друге. Међутим, иста појава уочена је при ослобађању воде на узорцима биомасе. То значи да би amu 17 и amu 18 са слике 6.2 требало да изгледају исто при индивидуалном скалирању, што и јесте случај:

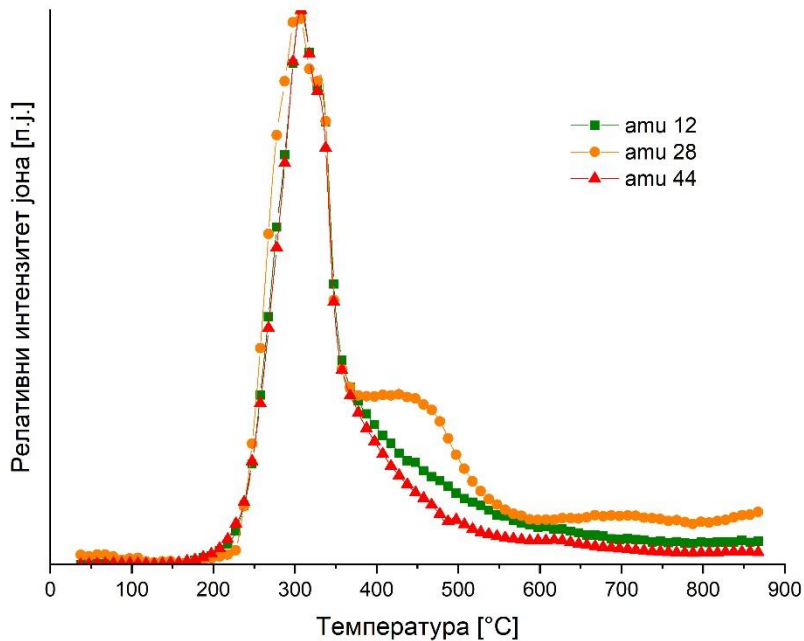


Слика 6.5. Релативни интензитет јона amu 17 и amu 18 у зависности од температуре, за узорак пиљевине, при процесу пиролизе у атмосфери аргона

Ова појава говори да amu 17 и amu 18 у највећој мери одговарају само и искључиво молекулу воде, при чему је могуће да постоје трагови, односно утицаји других фрагмената, али су они занемарљиви. На овај начин, може се усвојити да је крива ослобађања једнозначно дефинисана са amu 18. Међутим, анализа других ослобођених гасова није овако транспарентна, већ је потребно разматрати више фрагмената како би се установила која крива и у ком опсегу температура описује који гас. Према сликама 6.3 и 6.4 јасно је да CO и CO<sub>2</sub> садрже исте фрагменте, због чега је нарочито тешко окарактерисати ослобађање угљен-моноксида.



Слика 6.6. Јонска струја аму 12, аму 28 и аму 44 у зависности од температуре, за узорак остатака кафе након припреме еспреса, при процесу пиролизе у атмосфери аргона

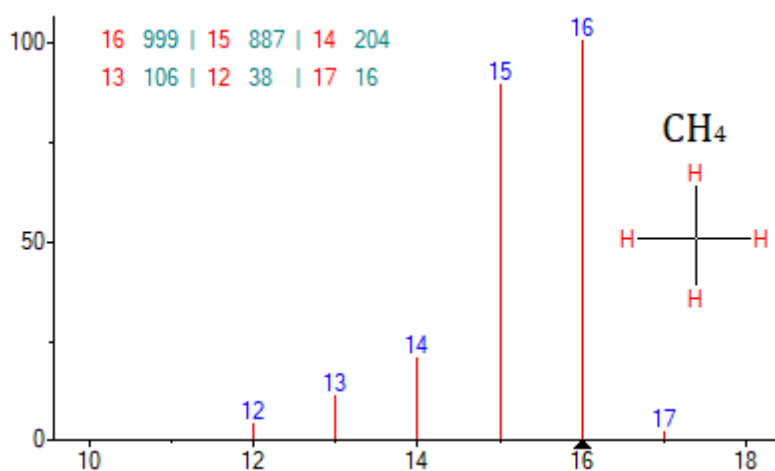


Слика 6.7. Релативни интензитет јона аму 12, аму 28 и аму 44 у зависности од температуре, за узорак остатака кафе након припреме еспреса, при процесу пиролизе у атмосфери аргона

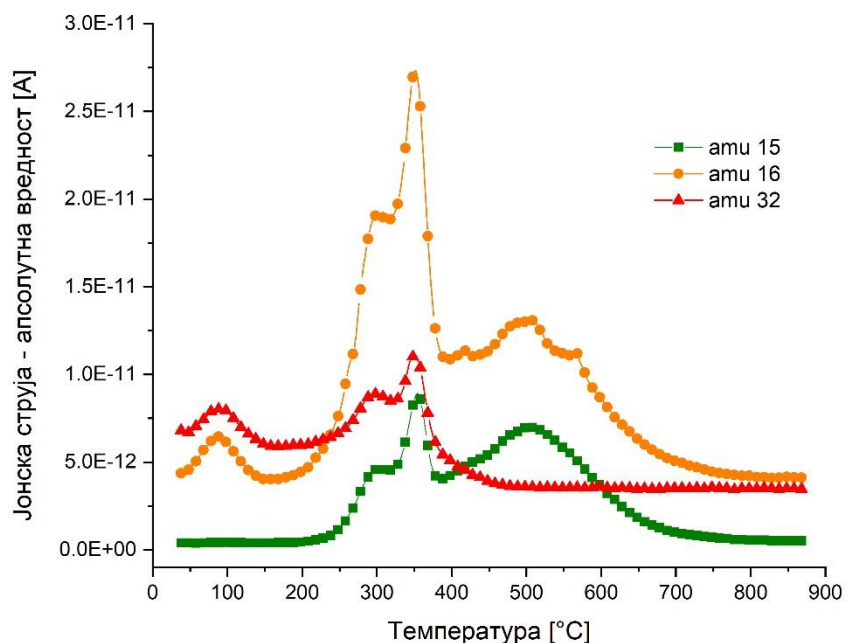
Са слика 6.6 и 6.7 уочава се да не постоји идеално поклапање аму 28 и аму 44, као што постоји код молекула воде за аму 17 и аму 18. Заправо, поклапање аму 12 и аму 44 је значајно боље, иако је 12 мање заступљен фрагмент. Узимајући у обзир механизме

ослобађања угљен-моноксида као и опсег температура у којем се он јавља при процесу пиролизе, закључује се да „раме“ које се јавља код аму 28 у опсегу од 400-500 °С не потиче претежно од угљен-моноксида, већ од различитих угљоводоника, што је описано у раду [102]. Иако је фрагмент аму 28 садржан у CO<sub>2</sub> у опсегу од 220-400 °С може се сматрати да аму одговара профилу ослобађања угљен моноксида. Битно је напоменути да је анализа угљен-моноксида значајно отежана када се за процес пиролизе користи азот као носећи гас, или ако је пак реч о процесу сагоревања, зато што азот из атмосфере утиче на ток криве аму 28.

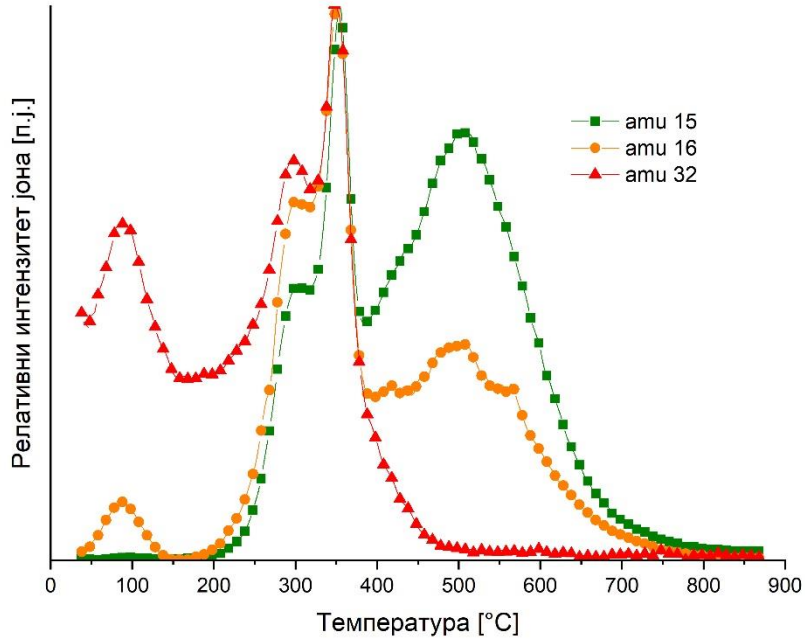
На сличан начин, на примеру профила ослобађања метана приказан је случај где се фрагмент одређеног молекула примењује за утврђивање криве ослобођеног гаса, уместо молекуларног јона.



Слика 6.8. Масени спектар метана [76]



Слика 6.9. Јонска струја amu 15, amu 16 и amu 32 у зависности од температуре, за узорак сламе, при процесу пиролизе у атмосфери аргона



Слика 6.10. Релативни интензитет јона amu 15, amu 16 и amu 32 у зависности од температуре, за узорак сламе, при процесу пиролизе у атмосфери аргона

На сликама 6.9 и 6.10 уочава се пик amu 16 на температури од 100 °C. Јасно је да се метан, чији молекуларни јон одговара amu 16, не може јавити на тој температури, услед чега је утврђено да тај пик представља фрагмент молекула кисеоника O<sub>2</sub>, што је и потврђено приказивањем криве amu 32 која одговара његовом молекуларном јону. Такође, amu 16 под утицајем је фрагмената CO и CO<sub>2</sub>, али и различитих виших угљоводоника који се јављају током процеса пиролизе. Због тога се amu 15, као изразито заступљен фрагмент у масеном спектру метана (али не и других, виших угљоводоника) користи за анализу профила ослобађања метана.

## 6.2. Делимична квантитативна анализа гасова

Претходно приказана методологија односи се на квалитативну анализу ослобођених гасова. Међутим, надоградњом постојеће методологије и увођењем појединих претпоставки, формиран је модел за делимичну квантитативну анализу којом је могуће проценити количину жељеног ослобођеног гаса:

$$v_i = \frac{1}{\beta} \frac{\dot{V}_{Ar}}{m_{узорка}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{IC_i}{IC_{Ar}} dT \quad \left[ \frac{m^3}{kg_{узорка}} \right] \quad (6.1)$$

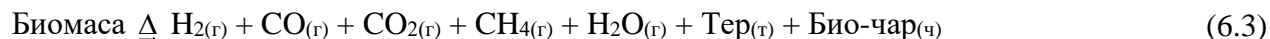
где је  $v_i$  – запремински удео посматраног гаса (одређен према amu са највећом релативном заступљеношћу у масеном спектру гаса),  $\frac{1}{\beta}$  –инверзна вредност брзине загревања [min K<sup>-1</sup>],

$IC_i$  и  $IC_{Ar}$  јачина електричне струје којом су детектовани посматрани и носећи гас (у овом случају аргон), респективно [A],  $\dot{V}_{Ar}$  – запремински проток носећег гаса (у овом случају аргона) [mL min<sup>-1</sup>],  $m_{узорка}$  – маса узорка [mg], док горња и доња граница интеграла означавају температурни опсег у оквиру којег је вршен прорачун. Концепт делимичне квантификације преузет је из радова [103, 104] на основу којег је могуће добити запремински или моларни удео гаса у узорку, при чему је квантификација детектованих гасова такође уочена у [105-107] али без нарочитог објашњења за примењену методологију. Димензијска анализа једначине 7.1 може се представити на следећи начин:

$$\frac{m^3}{kg_{узорка}} = \frac{min}{K} \cdot \frac{A_i}{A_{Ar}} \cdot \frac{mL_{Ar}}{min} \cdot K \quad (6.2)$$

Проток аргона у трећем чиниоцу десне стране једначине 7.2 може се посматрати као проток  $i$ -те компоненте (на левој страни једначине) с обзиром да је односом струје којом су детектовани посматрани  $i$ -ти гас и аргон добије нормализован сигнал, односно, нормализована је крива ослобађања  $i$ -тог гаса. Нормализација је потребна пре свега зато што сигнал аму 40 којом је окарактерисан аргон, није уједначена током целог процеса, иако је проток аргона који се доводи у систем константан. Величине као што су брзина загревања, и маса узорка на почетку испитивања, такође су константне, а након њиховог уноса, у оквиру одређеног температурног опсега одређује се површина испод криве, према интеграл из једначине 7.1, која представља запремински удео посматраног гаса.

Да би оваква рачуница могла да се спроведе, од претходно поменутих претпоставки потребно је увести следеће – аму чија ће јачина струје бити коришћена за нормализацију мора да буде са највећом релативном заступљеношћу у припадајућем масеном спектру гаса (молекуларни јон не мора нужно бити најзаступљенији у масеном спектру). Пре тога, неопходно је установити која аму одговара ком гасу у највећој мери, и у ком опсегу. Како није могуће анализирати све гасове који се ослобађају током термохемијских процеса конверзије биомасе, фокус је био на гасовима који се примарно ослобађају (према следећој једначини), као и појединим угљоводонцима за које се показало да нису занемарљиви:



При процесу пиролизе, а за узорке коришћене у раду [102], за анализу жељених гасова коришћене су одговарајуће моларне масе у следећим температурним опсезима:

Табела 6.1. Опсег температура и аму коришћени за делимичну квантификацију припадајућих гасова

Гас	amu	Опсег температура [°C]
H <sub>2</sub>	2	200-800
CH <sub>4</sub>	16	200-800
H <sub>2</sub> O	18	40-800
CO	28	190-390

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	28	390-800
O <sub>2</sub>	29	200-600
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	32	40-500
CO <sub>2</sub>	44	150-800

Сабирањем свих израчунатих запреминских удела добија се процена укупног приноса сингаса при процесу пиролизе у атмосфери аргона, где је сувом сингасу одузет принос воде. Затим, може се одредити топлотни проток који одговара енергетском капацитету сингаса добијеног из посматране биомасе:

$$E = \left( \sum v_i - v_{H_2O} \right) \cdot B \cdot H_{d_i} \text{ [MW]} \quad (6.4)$$

Где је  $B$  – јединична потрошња горива [ $g \cdot s^{-1}$ ], а  $H_{d_i}$  – доња топлотна моћ одабраног гаса [ $MJ \cdot m^{-3}$ ]. Доња топлотна моћ, рачуна се узимајући у обзир све гориве компоненте сингаса, према следећој једначини:

$$H_d = \frac{v_{H_2}}{\sum v_i} \cdot H_{d_{H_2}} + \frac{v_{CH_4}}{\sum v_i} \cdot H_{d_{CH_4}} + \frac{v_{C_2H_4+C_2H_6}}{\sum v_i} \cdot \frac{H_{d_{C_2H_4}} + H_{d_{C_2H_6}}}{2} + \frac{v_{CO}}{\sum v_i} \cdot H_{d_{CO}} + \frac{v_{C_3H_8}}{\sum v_i} \cdot H_{d_{C_3H_8}} \text{ [MJ m}^{-3}\text{]} \quad (6.5)$$

Где индекс  $i$  одговара испитиваним гасовима, као што су H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> or CO<sub>2</sub>. Вредности доње топлотне моћи гасова, потребне да би се спровела рачуница према једначини 7.5, усвојене су као табеларне према *The Engineering Toolbox - Resources, Tools and Basic Information for Engineering and Design of Technical Applications*. У наставку су приказани резултати остварени применом описане методологије, који су верификовани објављивањем у научноистраживачком часопису [102], где су и детаљно анализирани.

Табела 6.2. Анализа ослобођених гасова током процеса пиролизе на испитаним узорцима биомасе, користећи нов модел делимичне квантитативне анализе

Узорак		Остаци кафе	Пиљевина	Слама
Ослобођени гас <sup>a</sup>				
H <sub>2</sub>	(m <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>3</sup>	59	74	59
CH <sub>4</sub>	(m <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>3</sup>	37	33	31
H <sub>2</sub> O	(m <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>3</sup>	370	322	347



$C_2H_4 + C_2H_6$	$(m^3 \cdot kg^{-1}) \times 10^3$	17	19	15
CO	$(m^3 \cdot kg^{-1}) \times 10^3$	45	51	43
O <sub>2</sub>	$(m^3 \cdot kg^{-1}) \times 10^3$	14	12.5	12.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$(m^3 \cdot kg^{-1}) \times 10^3$	10	28	15
CO <sub>2</sub>	$(m^3 \cdot kg^{-1}) \times 10^3$	96	85	90
<hr/>				
Принос сингаса	$(m^3 \cdot kg^{-1}$ сировине)			
$\times 10^3$		648	624.5	612.7
Принос сувог сингаса	$(m^3 \cdot kg^{-1}$			
сировине) $\times 10^3$		278	302.5	265.7
H <sub>d</sub> сингаса	(MJ m <sup>-3</sup> )			
<sup>3)</sup>		6.97	10.27	7.54
H <sub>d</sub> сингаса – литература	(MJ m <sup>-3</sup> )			
<sup>3)</sup>		6.6 – 12.7 <sup>[108]</sup>	6.8 – 14.39 <sup>[109-111]</sup>	6.5 – 7.9 <sup>[112]</sup>
E <sub>сингаса</sub>	(MW)			
		1.94	3.11	2.00

<sup>a</sup> За анализу ослобођених гасова, следеће апи су коришћене за њихов опис: 2 (H<sub>2</sub>), 15, 16 (CH<sub>4</sub>), 17, 18 (H<sub>2</sub>O), 28, 27, 26, 29 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 30, 28, 27, 29 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 28, 12, 29 (CO), 16, 32 (O<sub>2</sub>), 28, 28, 44 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 44, 28 and 12 (CO<sub>2</sub>).

Добијени резултати су у складу са литературом и могу бити искоришћени за оптимизацију термохемијских процеса конверзије при коришћењу биомасе као горива. Такође, могу допринети могућности примене биомасе као сировине, у складу са концептом биорафинерије, као и коришћењу најбоље технологије за максимално искоришћење потенцијала биомасе. Наведене могућности наглашавају значај добијених резултата, а тиме и квалитативне и квантитативне анализе гасова помоћу масене спектрометрије током термохемијских процеса конверзије биомасе, чиме је задовољен основни научни циљ ове докторске дисертације.

## 7. Дискусија објављених научних радова који представљају тематску целину

### 7.1. Thermogravimetric kinetic study of solid recovered fuel pyrolysis

Изучавање кинетике процеса пиролизе чврстог обновљивог горива применом термогравиметријске анализе

Ово је први научни рад који је проистекао као резултат истраживања и експерименталних мерења применом симултане термалне анализе, а у оквиру ове докторске дисертације. За испитиване материјале одабрани су узорци чврстог обновљивог горива (*solid recovered fuel (SRF)*) – остаци из процеса обраде гуме и остаци кафе из апарата након припреме еспресо кафе, при чему се остаци кафе могу класификовати као отпадна биомаса. Отпадни материјал често се не може рециклирати или поново искористити, при чему не припада једној одређеној класи отпада због немогућности изоловања појединих компоненти од којих је сачињен. Са друге стране, исти тај отпад често карактерише висока вредност топлотне моћи што указује на могућност искоришћења у енергетске сврхе, у циљу рекулперације енергије, због чега су наведени материјали изабрани за испитивање.

Узорци су прикупљени и припремљени према одговарајућем стандарду, након чега су издвојене по две гранулације за сваки од узорака:  $x < 0,25 \text{ mm}$  и  $x < 0,5 \text{ mm}$ , које су коришћене у мерењима и за одређивање кинетичких параметара. Такође, за сваки узорак одређени су подаци техничке анализе по прописаном стандарду. Сви експерименти, како у овом раду, тако и у свим осталим, вршени су на симултаном термалном анализатору немачког произвођача NETZSCH, модел STA449F5 Jupiter®, који је детаљно описан у поглављу 4.1.2. ове докторске дисертације. Тип симултане термалне анализе у овом раду био је TG-DSC, при чему су сви узорци испитани на три брзине загревања – 10, 15 и 20 K/min када су загревани од собне температуре до 900°C, а затим је достигнута температура одржавана још 10 min. С обзиром да у овој фази истраживања још увек није био формиран адекватан поступак испитивања, при мерењима је коришћена контрола температуре узорка (био је укључен STC). У циљу одржавања инертне атмосфере, коришћен је азот високе чистоће (класа 4.6), који је струјао као носећи гас протоком од 50 ml/min, али и као заштитни гас, истим протоком. Маса узорка кретала се у опсегу од 19±4 mg. Иако се даљим истраживањем утврдило да је боље одржавати масу узорка у значајно ужим границама, у овом случају маса узорка формирана је тако да тиглић у којем се налази узорак буде напуњен до половине.

Кинетички параметри одређивани су помоћу најчешће примењиваних диференцијалних и интегралних кинетичких метода – *Friedman*, *FWO* и *KAS*, при чему је за одређивање предекспоненцијалног фактора уведена претпоставка да је реакциони модел облика  $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ , односно одређиван је за ред реакције  $n=2$ . Упоредивањем добијених вредности, уочено је да кинетички параметри добијени *Friedman* методом значајно одступају од друге две методе, а нарочито при испитивању остатака кафе. Та појава објашњена је разликом у приступу анализи података, при чему значајан утицај има и термални хистерезис који утиче на смањену осетљивост инструмента.

## 7.2. Comparative pyrolysis kinetics of various biomasses based on model-free and DAEM approaches improved with numerical optimization procedure

Упоредна кинетика процеса пиролизе различитих типова биомасе помоћу безмоделног и *DAEM* приступа унапређеног поступком нумеричке оптимизације

У оквиру овог рада, одређивани су кинетички параметри процеса пиролизе за пет узорак биомасе: кочанке кукуруза, љуска лешника, слама, пиљевина и хемијски третирана пиљевина. За разлику од претходног рада, где је кинетичка анализа спровођена само користећи методе које не укључују претпостављање реакционог модела („модел-фри“ методе), овај рад проширен је анализом користећи модел расподеле енергије активације – *DAEM (Distributed activation energy model)*. Од безмоделних метода примењена је изоконверзиона диференцијална – *Friedman* и изоконверзиона интегрална – *KAS*. Употребом *DAEM* методе, претпоставља се да се расподела реактивности услед комплексности реакција, може представити са више независних, паралелних хемијских реакција. Расподела реактивности ових реакција, која је описана расподелом енергије активације и предекспоненцијалног фактора, може се решити математички, при чему се у литератури најчешће јављају облици Гаусове (*Gauss*), Веибулове (*Weibull*) и Гама (*Gamma*) расподеле. У оквиру *DAEM*-а најчешће се претпоставља неограничен број реакција праћен датом расподелом енергије активације и константним вредностима предекспоненцијалног фактора. У овом раду, континуална *DAEM* метода спрегнута је са изоконверзионим приступом у циљу одређивања карактеристика процеса пиролизе.

Сматра се да су изабрани узорци добар избор за подвргавању процесу пиролизе, с обзиром да се на тај начин трансформишу у облик погодан за даљу експлоатацију. Тачније, процесом пиролизе повећава се енергетска густина, односно топлотна моћ узорка, а тиме се и смањују димензије чиме се олакшава транспорт. У циљу остваривања инертне атмосфере за одвијање процеса пиролизе, као носећи и заштитни гас коришћен је азот класе 4.6, укупног протока 100 ml/min (50 ml/min доводи се директно у пећ док се других 50 ml/min убацује у простор око ваге). Сваки од узорак испитан је на три брзине загревања – 5, 10 и 20 K/min, док се са аспекта масе поново водило рачуна да тиглић буде попуњен до половине, што значи да се масе (различитих) узорак разликују, с тим што је одступање масе за исти узорак а друге мерне услове одржавано у границама од  $\pm 0,5$  mg. Температурни програм подразумевао је загревање при сваком мерењу од собне температуре до 600 °C, при чему је STC остао искључен у циљу остваривања равномерног, линеарног загревања узорка.

На почетку анализе процеса пиролизе, првобитно су разматране криве првог извода промене масе, које су коментарисане са аспекта разлагања псеудо-компонената и њиховог утицај на брзину промене масе са порастом температуре. Затим се приступило кинетичкој анализи безмоделним методама, где је одређивана само енергија активације. За употребу *DAEM*-а усвојено је да криве расподеле имају Гаусов облик, при чему се расподела енергије активације врши за сваку псеудо-компоненту појединачно – за целулозу, хемицелулозу и лигнин. Том приликом, уочено је да расподела предекспоненцијалног фактора веома слична као и расподела енергије активације, за све испитиване узорке. Након тога, нумеричком оптимизацијом, формиран је модел за предикцију разлагања псеудо-компонената односно

за понашање кривих брзине промене масе (криве брзине хемијске реакције – DTG криве) при претпоставци да се процес разлагања узорка може описати са три независне паралелне хемијске реакције.

Након целокупног испитивања, установљено је да модел са три независне паралелне једначине далеко боље описује процес од модела са две реакције, нарочито при анализи кинетике процеса пиролизе лигноцелулозне биомасе. Упоредивањем експерименталних и рачунских података предложеног модела установљено је добро поклапање, чиме је омогућена поуздана процена температурног опсега у којем ће се одвити одређена хемијска реакција, нарочито при спором процесу пиролизе када пиролиза представља припрему узорка за наставак термичког третирања, кроз процес гасификације или сагоревања. Презентовани модел такође описује утицај кинетичких параметара и карактеристике расподеле енергије активације на реакције разлагања псеудо-компонената. Као резултат примене нумеричке оптимизације за упоређивање експерименталних и рачунских података, предложени модел се може искористити за веома добру предикцију процеса пиролизе за све испитиване узорке и њихове главне компоненте.

### **7.3. TG-DSC-MS analysis of pyrolysis processes of various agricultural residues**

TG-DSC-MS анализа процеса пиролизе различитих пољопривредних остатака

Проблематика овог рада тиче се анализе процеса пиролизе пољопривредних остатака, где су за испитиване узорке одабране кочанке кукуруза, љуска лешника и слама. На основу TG кривих процес пиролизе подељен је на више зона, DTG кривама описиван је процес разлагања псеудо-компонената, DSC кривама – егзотермност процеса, а масеном спектрометријом анализиране су ослобођене гасовите компоненте. Сви узорци припремљени су према стандарду EN ISO 14780, након чега су одређени подаци техничке и елементарне анализе према стандардима EN ISO 17225-1 и EN ISO 16948, респективно. Мерења су вршена у тиглићима од алуминијум оксида, при чему је коришћен поклопац при мерењу како би се унутар тиглића формирало боље температурно поље и тиме остварио квалитетнији DSC сигнал. Поклопац на себи садржи мали отвор кроз који се ослобађају гасови и накнадно уводе у масени спектрометар. Сваки од узорака испитан је на три брзине загревања – 5, 10 и 20 K/min, када је загреван од собне температуре до 600 °C. Како би се формирао што линеарнији пораст температуре узорка, STC није био укључен, а у циљу неутрализације ефеката преноса топлоте и масе, маса свих узорка одржавана је у опсегу од  $5,8 \pm 0,5$  mg, док су протоци носећег и заштитног гаса – азота, били по 50 ml/min. Масеном спектрометријом, скениран је спектар маса од 0 – 80 amu, задржавајући се 0,2 s на свакој маси по циклусу, при чему су у даљој обради података анализиране само масе: 2, 16, 18, 28, 30, 44, 58 и 72, за које се сматра да одговарају следећим гасовима: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (CO<sub>2</sub>), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, респективно.

Најпре је анализиран принос био-чара, као чврстог остатка након процеса пиролизе, при чему је његов садржај разматран на више температура у току процеса. Нанижи принос остварен је код кочанки кукуруза, док је највећи остварен за љуску лешника. Затим се приступило анализи TG а потом DTG кривих, где су уочене три јасно раздвојене фазе при

процесу пиролизе биомасе. Прва фаза односи се на процес ослобађања влаге из горива, док се друга и трећа односе на активан и пасиван процес пиролизе, респективно. Уочено је да је стопа разлагања испитиваног материјала у одређеним фазама, директно повезана са садржајем псеудо-компонената у гориву, односно њиховим разлагањем. Утицај псеудо-компонената на термичке ефекте процеса приказан је и објашњен помоћу DSC кривих. Гасном анализом добијени су подаци о процесу деволатилизације биомасе, односно најдоминантнијим ослобођеним компонентама. Тачније, уочено је да се већина гасова, код сваког узорка, ослобађа у опсегу од 200 – 500 °C, где конкретан опсег примарно зависи од брзине загревања. Вода, угљен-моноксид и угљен-диоксид у највећој мери ослобађају се од лигнина, а затим од целулозе и хемицелулозе. Са друге стране, утицај садржаја псеудо-компонената на процес ослобађања метана значајно је израженији него за друге гасове док је пак ослобађање водоника било најизраженије при секундарној пиролизи.

Спровођењем кинетичке анализе као у претходном раду, а затим наставком са даљом анализом на приказан начин, заокружује се целина при једној фундаменталној термичкој анализи биомасе.

#### **7.4. Kinetic study of oxy-combustion of plane tree (*Platanus orientalis*) seeds (PTS) in O<sub>2</sub>/Ar atmosphere**

Научни допринос и методе анализе из претходних радова, сабрани су у овом раду и додатно проширени, при чему ја за испитиван узорак одабрано семе платана. Наиме, у оквиру овог рада, спроведена је кинетичка анализа наведеног узорка, гасна анализа помоћу масене спектрометрије, а анализа података добијених термогравиметријом проширена је детаљнијом анализом псеудо-компонената, односно деконволуцијом DTG кривих добијене су појединачне криве разлагања сваке од псеудо-компонената.

Суштинска разлика у односу на раније експерименте обрађиване при изради ове тезе је атмосфера у којој се одвијају мерења. Фокус је до овог момента био само на процесу пиролизе, међутим, у овом случају, експерименти су вршени у оксидативној атмосфери, при чему је уместо азота коришћен аргон, а с обзиром да карактеристике уређаја за симултану термалну анализу омогућавају намешавање више гасова, аргон је намешаван са кисеоником, и то у односу Ar/O<sub>2</sub> = 50:50 и Ar/O<sub>2</sub> = 80:20. На овај начин остварен је процес тзв. окси-сагоревања, односно сагоревање са већим садржајем кисеоника, док је као инертан гас коришћен аргон, који се због својих карактеристика користи за контролу температуре процеса.

Услови испитивања подразумевали су испитивање узорка загревањем од собне температуре до 900 °C на три различите брзине разгревања – 10, 20 и 30 °C/min. Маса узорка одржавана је на 8,0±0,5 mg, док је однос кисеоника и аргона мењан тако да се остваре жељени односи, а да укупан проток гаса износи 50 ml/min. Током главног периода загревања, STC био је искључен. Масеном спектрометријом поново је скениран опсег од 0 – 80 amu, али је анализирано пет маса: 2, 16, 16, 28 и 44, којима су представљена једињења H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>, респективно.

Кинетичка анализа спроведена је већ познатим диференцијалним и интегралним изоконверзионим методама – *Friedman*, *FWO* и *KAS*. Поред тога, одређени су карактеристични параметри процеса сагоревања, као што су  $R_m$  – промена масе по јединици температуре,  $D_i$  – дефинише количину волатила ослобођену из горива,  $S$  индекс – повезује карактеристике паљења, сагоревања и burnout и  $H_f$  – описује брзину и интензитет одвијања процеса сагоревања. Овим параметрима омогућено је повезивање података термогравиметријске и кинетичке анализе (која проистиче из термогравиметрије) и њихова прецизнија и детаљнија анализа. С обзиром на постојање изразито сложених процеса при деградацији биомасе, директно одређивање кинетичких параметара није поуздано зато што долази до преклапања појединих процеса. Услед тога, дековнолуционом методом Фрејзер-Сузуки (*Fraser-Suzuki*) и нелинеарном регресијом одређен је удео и формиране су криве деградације сваке од псеудо-компонената засебно. Масеном спектрометријом, односно анализом ослобођених гасова, помогнуте су све друге анализе у циљу бољег разумевања и описивања процеса деградације.

Анализирањем добијених података, закључено је да повећан садржај кисеоника у атмосфери значајно доприноси побољшању карактеристика процеса сагоревања, док се смањеним садржајем смањује топлота а повећава садржај угљен диоксида. Такође је предложен редослед и начин формирања хемијских реакција током окси-сагоревања, а на основу добијених кинетичких параметара. Уочено је да брзина загревања у значајној мери доприноси измени и померању појединих фаза деградације ка вишим или нижим температурама и утиче на удео њиховог утицаја на целокупан процес. Овим истраживањем описани су комплексни процеси кроз реакциони модел псеудо-компонената којим је са великом прецизношћу могуће предвидети понашање горива у условима окси-сагоревања и може се искористити за брзе симулације процеса сагоревања и **facility design operating** у модификованим атмосферама.

## **7.5. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetic mechanism of waste biomass from fruit processing industry**

Наставак кинетичке анализе процеса пиролизе приказан је у овом раду. С обзиром да масена спектрометрија није укључена, фокус је преусмерен на одређивање реакционих механизма што подразумева одабир адекватног реакционог модела за сваку карактеристичну фазу реакције. Наиме, диференцијалном изоконверзионим *Friedman* методом при неизотермним условима одређени су енергија активација и предекспоненцијални фактор, а затим су мастер-плот методом одређени реакциони механизми којима се описује процес разградње сваке од псеудо-компонената биомасе – целулозе, хемицелулозе и лигнина.

Узорак коришћен у оквиру овог истраживања је коштица плода кајсије, која је уситњена и просејана кроз сито промера 1 mm, након чега су одређени подаци техничке и елементарне анализе. Затим је узорак загреван у уређају за симултану термалну анализу од собне температуре до 900 °C, брзинама од 5, 10, 15 и 20 °C/min. Маса узорка била је у границама од 5,0±0,3 mg, при чему су коришћени тиглићи од алуминијум оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у облику пехара, како би била извршена симултана TG-DTA анализа. Аргон је коришћен као носећи и заштитни гас, при чему је око ваге струјао протоком од 20 ml/min док је у мерни простор увођен протоком од 30 ml/min. Иако је STC био укључен током периода загревања, сва

мерења поновљена су два пута како би се установила жељена поновљивост резултата у циљу остваривања поузданих резултата за предстојеће математичке апроксимације.

Услед сложеног процеса разградње биомасе, коришћењем методе из претходног рада за деконволуцију криве брзине промене масе, раздвојени су процеси разградње псеудо-компонената узорка. За кинетичко моделирање сваке реакционе фазе коришћена је посебна функција  $z(\alpha)$ . Тачније, на основу експериментално добијених кинетичких података при различитим брзинама загревања може се успоставити низ експериментално добијених  $z(\alpha)$  дијаграма чиме се остварује једнострука зависност  $z(\alpha)$  од  $\alpha$ , која је независна од брзине загревања. Са друге стране, теоријски  $z(\alpha)$  мастер-плот дијаграми добијени су формирањем дијаграма зависности  $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$  од  $\alpha$ , где су  $f(\alpha)$  и  $g(\alpha)$  диференцијални и интегрални облик реакционог модела, респективно. Упоредивањем експерименталних и теоријских мастер-плотова према 36 различитих израза за  $g(\alpha)$  добијени су дијаграми којима су представљени реакциони модели разлагања целулозе, хемицелулозе, примарног и секундарног лигнина. С обзиром да је сваки од модела сложен, односно сачињен од различитих механизма, након збирног приказа модела анализирана је свака псеудо-компонента појединачно за сваку од брзина загревања, при чему су детаљно приказани реакциони механизми према којима се припадајуће компоненте разлажу.

На основу приложеног, закључено је да се целулоза и хемицелулоза разграђују познатим реакцијама које могу бити различитог реда, изузев насумичног механизма раздвајања који се јавља током процеса разлагања. За разлику од њих, лигнин се разграђује далеко сложеније – као примарни и секундарни, комбинацијом реакција чији се ред не може представити целим бројем, дводимензионалне дифузије и нуклеационих механизма, при чему су шема реакционих механизма као и реакције које их описују представљени у овом раду. На основу TG-DTG анализе, уочено је да испитиван узорак садржи значајан потенцијал за производњу био-чара, као и тера, при чему принос зависи од типа пиролизе. Тачније, спором пиролизом са дужим периодом задржавања узорка на умереним температурама остварује се већи принос био-чара него брзом пиролизом или гасификацијом. Услед тога, резултати овог истраживања могу послужити као темељ за наставак истраживања у погледу повећаног приноса течних и чврстих продуката пиролизе применом брзе пиролизе и торефакције.

## **7.6. Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination**

У оквиру овог рада достигнута је кулминација у погледу TG-MS анализе, а нарочито са аспекта масене спектрометрије. Када год је потребно интерпретирати реакционе механизме термохемијских процеса конверзије при којима долази до формирања гасовитих компонената, од изузетног је значаја анализирати ослобођене гасове на адекватан начин. С обзиром да су досадашњи радови укључивали кинетичку анализу, истраживање у оквиру овог рада примарно је фокусирано на обраду података добијених масеном спектрометријом, услед чега је представљен, према знању аутора, до сада необјављен приступ анализи поменутих података, који је свакако помогнут знањем стеченим кроз претходно изучавање кинетичке анализе.

С обзиром на различите облике и класификацију биомасе, у циљу покривања што ширег опсега, одабрана су три типа биомасе, а у складу са претходним истраживањима спроведеним од стране аутора, којима су обухваћене три кључне групе: остаци кафе из апарата након припреме еспресо кафе – отпадна биомаса, слама – пољопривредна биомаса и пиљевина – дрвна биомаса. Узорци су прикупљени и припремљени према одговарајућем стандарду након чега су одређени подаци техничке и елементарне анализе. Загревање узорака вршено је брзином од 10 °C/min од собне температуре до 900 °C. Стечено искуство до почетка овог истраживања (које је најмлађе у поређењу осталим која су објављена у оквиру ове докторске дисертације) указало је да маса узорака треба да  $10,0 \pm 0,5$  mg. С обзиром на изразиту хетерогеност биомасе, а упркос условима стандарда да се узорак просејава кроз сито промера 1 mm, одабрана је гранулација узорака од  $x < 0,25$  mm која је омогућила остваривање резултата веома добре поновљивости и поузданости. Сва мерења вршена су у атмосфери аргона како би се остварила атмосфера у којој се може одвити процес пиролизе, а при чијој употреби се могу прецизније анализирати продукти деволатилизације, нарочито зато што не долази до преклапања моларне масе аргона са другим битним гасовитим продуктима (као што долази до утицаја азота као носећег гаса на детектовање угљен-диоксида). Проток носећег гаса износио је 50 ml/min, а заштитног 20 ml/min, што чини укупан проток аргона од 70 ml/min који формира атмосферу у којој се одвија експеримент.

У циљу повећања броја циклуса, па тиме и мерних тачака при скенирању маса у масеном спектрометру, скениран је опсег маса од 1 – 45 са задржавањем од 0,2 s на свакој маси. Даље су анализирани *m/z* 2, 12, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 32, 39, 41 и 44, а затим коришћене за описивање криви ослобађања H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и различитих угљоводоника, али не респективно, већ симултано, што се постиже индивидуалним скалирањем сваке масе засебно, како би се њен утицај упоредио са припадајућим фрагментима. Тачније, у овом истраживању сваки од гасова окарактерисан не само својим молекуларним јоном (детектованом вредности *m/z* која бројно одговара моларној маси детектованог јона), већ и фрагментима који се јављају у његовом спектру, декларисаном од стране Америчког националног института за стандарде и технологију (NIST – National Institute for Standards and Technology), што представља унапређење поступка анализе гасова применом масене спектрометрије, с обзиром да су у литератури испитивани гасови најчешће везивани само за једну моларну масу. На тај начин долази до преклапања кривих односно симултаног утицаја два или више једињења на исту вредност односа *m/z*, што са једне стране отежава тумачење резултата, али са друге омогућава детаљније класификовање, разјашњавање и прецизније формирање профила ослобађања појединих гасова.

Добијени профили ослобађања гасова упоређени су за испитиване узорке и коментарисани са стране карактеристика криве промене масе и њеног првог извода. При том, помоћу TG и DTG кривих одређене су карактеристичне тачке, као што су почетак и крај процеса деволатилизације и припадајуће промене масе у датим моментима, као и промена масе и температура у тренутку највеће брзине промене масе. Анализом кривих добијених масеном спектрометријом, установљено је да се угљен-моноксид не може поуздано представити са *m/z* 28 у целокупном температурном опсегу, већ само до 390 °C, док се од 390-800° доминантније ослобађају угљоводоници C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> у чијем масеном спектру је *m/z* 28



најзаступљенији јон/фрагмент. Услед утицаја виших угљоводоника, али и CO и CO<sub>2</sub> на а<sub>т</sub>и 16, ток ослобађања метана адекватније је приказан са а<sub>т</sub>и 15, другим најзаступљенијим фрагментом у његовом спектру.

Иако крива а<sub>т</sub>и 2 недвосмислено представља криву ослобађања водоника, запажено је да а<sub>т</sub>и 39 има готово идентичан облик криве при индивидуалном скалирању, и то готово за све типове биомасе. Услед тога, изведен је закључак да се водоник формира раскидањем C-N веза током пиролизе целулозе и хемицелулозе, односно услед утицаја C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> јона који се формирају јонским реакционим механизмима током процеса примарне пиролизе.

Од свих анализираних гасова, једино је молекул воде једнозначно дефинисан. То је показано тиме што се молекуларни јон а<sub>т</sub>и 18 и фрагмент а<sub>т</sub>и 17 готово идеално поклапају при индивидуалном скалирању. То значи да а<sub>т</sub>и 18 представља молекул воде и као такав се може поуздано квантификовати. Међутим, то није случај са осталим гасовима који се у значајној количини ослобађају у току процеса пиролизе. Ипак, након симултане анализе више различитих маса, установљено је која маса представља који ослобођени гас и у ком температурном опсегу. На тај начин, одређена маса (тачније маса која одговара молекуларном јону или фрагменту са највећом релативном заступљеношћу у масеном спектру гаса) додељује се припадајућем гасу и као таква се примењује у моделу за делимичну квантитативну анализу гасова, односно моделу за процену количине ослобођених гасова током процеса термохемијске конверзије горива, који представља суштински допринос овог научноистраживачког рада. Развијени модел, своди се на нормализацију вредности жељеног гаса према протоку носећег гаса (у овом случају аргона), а након множења са константама као што су проток аргона и инверзна брзина загревања и маса узорка на почетку мерења, чиме се добија запремински удео жељеног гаса у укупном приносу сингаса. Сабирањем свих значајних гасова који се јављају током процеса пиролизе, добија се процена о укупном приносу сингаса при процесу пиролизе у атмосфери аргона, као и о његовом енергетском капацитету.

## 8. Закључак и предлог за наставак истраживања

У оквиру ове докторске дисертације, основни циљ истраживања односио се на анализу гасовитих продуката термохемијских процеса конверзије биомасе, применом масене спектрометрије као експерименталне методе, која је спрегнута са симултаним термалним анализатором. На путу ка достизању жељених резултата, истраживање је обухватило и кинетичку анализу термохемијских процеса конверзије, при чему је највећи осврт био ка анализи процеса пиролизе биомасе, како би се боље разумеле појаве и прецизније описале и окарактерисале криве ослобађања појединих гасова. Као резултат истраживања, успостављена је модификована методологија за квалитативну анализу гасовитих продуката термохемијских процеса конверзија биомасе, уз могућност делимичне квантификације, уколико је то омогућено на основу услова и резултата испитивања. На основу спроведеног истраживања, могу се извести следећи закључци:

- Употреба биомасе у енергетске сврхе биће неопходна у предстојећем периоду. Енергетски потенцијал биомасе у Србији је значајан, а због своје распрострањености доступна је за употребу у различитим индустријским секторима. Ипак, због своје разноликости, није могуће успостављање униформних система у којима се могу употребљавати најразличитији облици биомасе. Услед тога, биомасу је потребно класификовати у одговарајуће категорије и поткатогије, пре свега на основу њене структуре али и порекла. Како би дошло до формирања такве класификације, потребно је познавати и одредити карактеристике биомасе на фундаменталном нивоу, што је могуће постићи експерименталном методом представљеном у оквиру ове докторске дисертације.
- Прегледом референтних литературних извора, утврђено је да постоји потреба за детаљнијом карактеризацијом биомасе, нарочито са аспекта гасне анализе, с обзиром да је овој области очигледно није посвећено довољно пажње. Увидом у литературу из ове области, уочен је недовољно детаљан приказ профила ослобађања гасова током термохемијских процеса конверзија биомасе, такође уз недовољно детаљна објашњења. При том, у сваком од радова, гасна анализа била је секундарна област истраживања док је најчешће примарни акценат био на кинетичкој анализи. Свакако, због изразите разноликости биомасе, постоји значајан простор за развој нових и унапређење постојећих кинетичких модела за анализу термохемијских процеса конверзије.
- Одређивање карактеристика различитих типова биомасе обезбеђено је испитивањем више различитих узорака из различитих категорија биомасе – дрвне, пољопривредне и отпадне биомасе, а које су објављене у научним радовима током израде ове докторске дисертације. При тим испитивањима од узорака су коришћене хемијски третирана и нетретирана пиљевина, љуска лешника, слама, кочанке кукуруза, коштица кајсије, остаци из процеса прераде гуме, остаци кафе након прављења еспреса и семе платана, док су у припремним мерењима, која је било неопходно спровести како би се дошло до жељених резултата, коришћени и бројни други узорци угљева и биомасе. У циљу анализе процеса ослобађања угљен-моноксида, неопходно је било вршити мерења у атмосфери аргона, што је преваходно подразумевало анализу процеса пиролизе. Свакако, испитивани су и други процеси, с тим што резултати процеса сагоревања и гасификације нису објављени, већ су само коришћени за прилагођавање мерних услова и усмеравање а процесу пиролизе из којег

је изведен највећи број закључака. Четврти тип процеса, окси-сагоревање, коришћен је такође за испитивање узорака, где је радна атмосфера формирана од аргона и кисеоника, како би се уочиле промене при сагоревању коксног остатка, а опет добили подаци о угљен-моноксиду.

- У области TG-MS анализе, постоји више произвођача који производе мерне инструменте за наведени тип анализе, при чему сваки од инструмената садржи своје специфичности које је потребно прилагодити условима испитивања. Услед тога, а у зависности од типа испитиваног горива, мењана је атмосфера у којој се одвијају мерења као и проток носећег гаса (аргон, азот, кисеоник, синтетички ваздух), маса узорка, брзина загревања и др, са аспекта термогравиметријске анализе, док је аспекта масене спектрометрије мењана резолуција, време скенирања сваке појединачне масе по циклусу, тип мерења (bargraph или MID), као и бројни други параметри. При том, у зависности од карактеристика самог уређаја, било је потребно прилагодити сам поступак испитивања у циљу максималног искоришћења капацитета уређаја и тиме остваривање најпрецизнијих резултата, што је и постигнуто и у највећој мери одражава се у последњем објављеном раду, описаном у поглављу 6.6.

- Примарна тема ове докторске дисертације не односи се на кинетику термохемијских процеса конверзије биомасе. Међутим, како би гориво било што прецизније окарактерисано на фундаменталном нивоу и како би се разумели механизми који се јављају при термалној анализи, неопходно је било започети тезу овом проблематиком. Ипак, задржавање на основним изоконверзионим методама било је довољно за наставак истраживања, иако је аутор учествовао у изради научних радова везаних за напредну кинетичку анализу.

- У односу на до сада објављене научне радове који се баве проблематиком масене спектрометрије, у оквиру ове докторске дисертације предложена је нова методологија за квалитативну анализу кривих добијених масеном спектрометријом, којом се отварају могућности да детаљнију и прецизнију анализу ослобођених гасова. Предложена методологија представља искорак у односу на досадашње видове анализе. Поред тога, формирана је методологија за делимичну квантитативну анализу ослобођених гасова, која је верификована објављивањем у научноистраживачком часопису. Методологија је пропраћена детаљном анализом и објашњењем свих својих чинилаца. Иако ова метода теоријски даје добре резултате, без претходне квалитативне анализе по предложеној методи, значајно се повећава грешка, односно доводи се у питање релевантност вредности добијених прорачуном за квантитативну анализу. Спрезањем наведених методологија, подаци добијени масеном спектрометријом максимално су искоришћени, чиме је остварен циљ ове докторске дисертације.

Наставак истраживања у области TG-MS-а потребно је да буде потпомогнут FTIR-ом (Fourier-transform infrared spectroscopy) како би се поједине молекуларне групе још прецизније идентификовале и одредио тренутак њиховог ослобађања, чиме би се омогућила напреднија анализа кривих из масеног спектрометра. На тај начин, могуће би било odstrанити сувишне пикове и кориговати дисторзије појединих кривих које се јављају услед преклапања сигнала  $m/z$  за велики број гасова, када је у питању испитивање биомасе. Допунска експериментална метода којом би се добиле додатне информације о ослобођеним

гасовима је гасна хроматографија спрегнута са масеним спектрометром (GC-MS (Gas chromatography–mass spectrometry)). Такође, продубљивање кинетичке анализе значајно би допринело TG-MS анализи, што би дугорочно, уз испитивање великог број узорака, могло да допринесе формирању детаљне категоризације биомасе, на основу које би се могла вршити брза процена могућности употребе одређеног типа биомасе у (не)енергетске сврхе.

## 9. Литература

1. Ciconkov, R., *Globalno zagrevanje Zemlje, uzroci, posledice i aktivnosti za njegovo sprečavanje*. KGH – Klimatizacija, grejanje, hlađenje, 2019(3): p. 283-287%V 48.
2. Todorović, M., *Prilaz održivom razvoju povezujući obnovljive izvore energije, skladištenje energije i eko-geološki oporavak*. KGH – Klimatizacija, grejanje, hlađenje, 2019(3): p. 265-270%V 48.
3. Archie, K.M., R. Chapman, and S. Flood, *Climate change response in New Zealand communities: Local scale adaptation and mitigation planning*. Environmental Development, 2018. **28**: p. 19-31.
4. Verma, R. and A. Srivastava, *Carbon dioxide sequestration and its enhanced utilization by photoautotroph microalgae*. Environmental Development, 2018. **27**: p. 95-106.
5. IEA *Global Energy Review: CO2 Emissions in 2020*. 2021.
6. Čeković, I., *WOOD CHIPS GASIFICATION PROCESS IN COMBINED HEAT AND POWER SYSTEM*. 2019, University of Belgrade: Faculty of Mechanical Engineering.
7. *Directive 2009/28/EZ of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources*.
8. *Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources*.
9. Agency, I.E., *RENEWABLES INFORMATION: OVERVIEW*. 2020.
10. Agency, I.E., *World energy balances 2020: Overview*. 2020: Paris, France.
11. *Национална листа индикатора заштите животне средине Србије*. Агенција за заштиту животне средине - Министарство заштите животне средине Републике Србије.
12. <http://www.zelenaenergija.pks.rs/>. Привредна комора Србије.
13. Fahmy, T.Y.A., et al., *Biomass pyrolysis: past, present, and future*. Environment, Development and Sustainability, 2020. **22**(1): p. 17-32.
14. Basu, P., *Chapter 1 - Introduction*, in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, P. Basu, Editor. 2010, Academic Press: Boston. p. 1-25.
15. IEA, *World Energy Outlook 2019*. 2019: Paris
16. Basu, P., *Chapter 2 - Biomass Characteristics*, in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, P. Basu, Editor. 2010, Academic Press: Boston. p. 27-63.
17. Hodge, B.K., *Alternative energy systems and applications*. 2017: John Wiley & Sons.
18. Dufour, A., *Thermochemical conversion of biomass for the production of energy and chemicals*. 2016: John Wiley & Sons. 188.
19. Dufour, A., *Front Matter*, in *Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals*. 2016. p. i-xxviii.
20. Yousuf, A., D. Pirozzi, and F. Sannino, *Chapter 1 - Fundamentals of lignocellulosic biomass*, in *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, A. Yousuf, D. Pirozzi, and F. Sannino, Editors. 2020, Academic Press. p. 1-15.
21. Kaltschmitt, M., *Biomass as Renewable Source of Energy: Possible Conversion Routes*, in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R.A. Meyers, Editor. 2012, Springer New York: New York, NY. p. 1198-1231.
22. Haggerty, A.P., *Biomass crops: Production, energy and the environment*. 2011. 1-232.

23. Dahlquist, E., *Biomass as Energy Source - Resources, Systems and Applications*. 2012, London: CRC Press. 300.
24. Salisbury, F.B. and C.W. Ross, *Plant Physiology*. 1985: Wadsworth Publishing Company.
25. Marques, S., et al., *Starch Biomass for Biofuels, Biomaterials, and Chemicals*, in *Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway*, S. Vaz Jr, Editor. 2018, Springer International Publishing: Cham. p. 69-94.
26. Kang, A. and T.S. Lee, *Converting Sugars to Biofuels: Ethanol and Beyond*. Bioengineering, 2015. **2**: p. 184-203.
27. Shilpi, S., et al., *Waste to watt: Anaerobic digestion of wastewater irrigated biomass for energy and fertiliser production*. Journal of Environmental Management, 2019. **239**: p. 73-83.
28. Smet, E., H. Van Langenhove, and I. De Bo, *The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste*. Atmospheric Environment, 1999. **33**(8): p. 1295-1303.
29. Heidenreich, S., M. Müller, and P.U. Foscolo, *Chapter 3 - Biomass Pretreatment*, in *Advanced Biomass Gasification*, S. Heidenreich, M. Müller, and P.U. Foscolo, Editors. 2016, Academic Press. p. 11-17.
30. van loo, S. and J. Koppejan, *The Handbook of Biomass Combustion and Cofiring*. 2008. 464.
31. Jones, J., et al., *Towards biomass classification for energy applications*. Science in thermal and chemical biomass conversion, 2006. **1**: p. 331-339.
32. Strezov, V. and T. Evans, *Biomass Processing Technologies*. 2014, Boca Raton: CRC Press. 420.
33. Roth, C., *Micro-gasification: Cooking with Gas from Dry Biomass: an Introduction to Concepts and Applications of Wood-gas Burning Technologies Für Cooking*. 2014: Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH.
34. Rosillo-Calle, F., et al., *The Biomass Assessment Handbook - Energy for a sustainable environment*. 2015, London.
35. Dufour, A., *Bioenergy Chain and Process Scales*, in *Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals*. 2016. p. 1-28.
36. Demirbas, A., *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. **31**(2): p. 171-192.
37. Jenkins, B.M., et al., *Combustion properties of biomass*. Fuel Processing Technology, 1998. **54**(1): p. 17-46.
38. Wolf, J.P. and Dong, *1 - Biomass combustion for power generation: an introduction*, in *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, L. Rosendahl, Editor. 2013, Woodhead Publishing. p. 3-8.
39. Dahlquist, E., *Technologies for Converting Biomass to Useful Energy - Combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation*. Sustainable Energy Developments, ed. J. Bundschuh. 2013, London: London: CRC Press. 520.
40. Yang, Y.B., et al., *Combustion of a Single Particle of Biomass*. Energy & Fuels, 2008. **22**(1): p. 306-316.

41. Bridgewater, A., *Thermal biomass conversion and utilization - Biomass information system*. 1996.
42. Branca, C. and B. di, *Parallel and series-reaction mechanisms of wood and char combustion*. *Thermal Science - THERM SCI*, 2004. **8**: p. 51-64.
43. Koppmann, R., K. Czapiewski, and J. Reid, *A review of biomass burning emissions, Part I: Gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds*. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2005. **5**.
44. Stott, P., *Combustion in Tropical Biomass Fires: A Critical Review*. *Progress in Physical Geography - PROG PHYS GEOG*, 2000. **24**: p. 355-377.
45. Basu, P., *Chapter 5 - Gasification Theory and Modeling of Gasifiers*, in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, P. Basu, Editor. 2010, Academic Press: Boston. p. 117-165.
46. Cekovic, I., et al., *Modelling of wood chips gasification process in ASPEN Plus with multiple validation approach*. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2018. **25**: p. 34-34.
47. Puig-Arnavat, M., J.C. Bruno, and A. Coronas, *Review and analysis of biomass gasification models*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. **14**(9): p. 2841-2851.
48. Barrio, M., *Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass*. 2002.
49. Susastriawan, A.A.P., H. Saptoadi, and Purnomo, *Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **76**: p. 989-1003.
50. Patra, T.K. and P.N. Sheth, *Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015. **50**: p. 583-593.
51. Rapagnà, S., et al., *Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles*. *Biomass and Bioenergy*, 2000. **19**(3): p. 187-197.
52. Ollero, P., et al., *The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue*. *Biomass and Bioenergy*, 2003. **24**(2): p. 151-161.
53. Trninic, M., *Modeling and optimisation of corn cob pyrolysis*. 2015, University of Belgrade: Belgrade.
54. Basu, P., *Chapter 3 - Pyrolysis and Torrefaction*, in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, P. Basu, Editor. 2010, Academic Press: Boston. p. 65-96.
55. Haines, P.J., *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. 1995: Springer Science & Business Media. 286.
56. NETZSCH, G.G., *Operating Instructions – Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus – STA 449 F5 Jupiter®*. 2014.
57. Carpenter, A.M. and N.M. Skorupska, *Coal combustion: analysis and testing*. Vol. 1. 1993, London, UK: IEA Coal Research 97.
58. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Principles and Practice, ed. P.K. Gallagher. Vol. 1. 1998: Elsevier. 691.
59. Chen, M.-m., *Chapter 12 - Thermal Analysis*, in *Materials Science and Engineering of Carbon*, M. Inagaki and F. Kang, Editors. 2016, Butterworth-Heinemann. p. 249-272.
60. Radojevic, M., et al. *Methodology and challenges of calibrating the instrument for simultaneous thermal analysis*. in *13th International Conference on Accomplishments in*

- Mechanical and Industrial Engineering (DEMI 2017)*. 2017. Banja Luka, BIH: University of Banja Luka, Faculty of Mechanical Engineering.
61. NETZSCH, G.G., *Accessories for Differential Scanning Calorimeters and Thermobalances*. 2019.
  62. PerkinElmer, I., *FAQ - Differential Scanning Calorimetry (DSC)* 2013.
  63. NETZSCH, G.G. *Principle of a heat-flux DSC*. Available from: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/principle-of-a-heat-flux-dsc/>.
  64. Reisinger, K., et al. *BIOBIB-A database for biofuels*. in *THERMIE Conference: Renewable Energy Databases*. Harwell, UK and Vienna., Institute of Chemical Engineering and Fuel and Environmental Technology, University of Technology. 1996.
  65. Preto, F. *Strategies and techniques for combustion of agricultural biomass fuels*. in *Growing the Margins Energy Conference*. 2007.
  66. Blasi, D.A., et al., *Wheat middlings: Composition, feeding value, and storage guidelines*. MF-2353. Kansas State University, 1998.
  67. Murphy, W.J., *Tables for Weights and Measurement: Crops (1993)*. Extension publications (MU), 1993.
  68. Shaw, M. and L. Tabil. *Mechanical properties of selected biomass grinds*. in *2006 ASAE Annual Meeting*. 2006. American Society of Agricultural and Biological Engineers.
  69. Stanojevi, M., et al., *The influence of variable operating conditions on the design and exploitation of fly ash pneumatic transport systems in thermal power plants*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2008. **25**: p. 789-797.
  70. Greaves, J. and J. Roboz, *Mass spectrometry for the novice*. 2013: CRC Press. 309
  71. Zagoriy, V., et al., *Mass Spectrometry in Chemical Biology: Evolving Applications*. 2017: Royal Society of Chemistry.
  72. Gross, J.H., *Mass Spectrometry: A Textbook*. 1 ed. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. XVIII, 518.
  73. de Hoffmann, E. and V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*. 3 ed. 2007, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England: John Wiley & Sons Ltd.
  74. Becker, J.S., *Inorganic mass spectrometry: principles and applications*. 2007: Wiley Online Library.
  75. Gross, J.H., *Mass Spectrometry: A Textbook*. 3 ed. 2017: Springer International Publishing. XXV, 968.
  76. *NIST Chemistry WebBook*. NIST Standard Reference Database Number 69. 2020, Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology.
  77. Ranđelović, S., *Bioakumulacija metala u odabranim vrstama voća i lekovitih biljaka*, in *Odsek za hemiju*. 2015, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet: Niš, Srbija.
  78. Henderson, W. and J.S. McIndoe, *Ionisation Techniques*, in *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*. 2005. p. 47-105.
  79. Herbert, C.G. and R.A. Johnstone, *Mass spectrometry basics*. 2002: CRC press.
  80. Sparkman, O.D., Z.E. Penton, and F.G. Kitson, *Chapter 4 - Mass Spectrometry Instrumentation*, in *Gas Chromatography and Mass Spectrometry (Second Edition)*, O.D. Sparkman, Z.E. Penton, and F.G. Kitson, Editors. 2011, Academic Press: Amsterdam. p. 89-148.



81. Thompson, J.M., *Mass Spectrometry*. 2018: New York: Jenny Stanford Publishing. 220.
82. Westman-Brinkmalm, A. and G. Brinkmalm, *A Mass Spectrometer's Building Blocks*, in *Mass Spectrometry*. p. 15-87.
83. Smoluch, M., et al., *Mass Spectrometry: An Applied Approach*. 2019: John Wiley & Sons.
84. Barshick, C., D. Duckworth, and D. Smith, *Inorganic mass spectrometry: fundamentals and applications*. 2000: CRC Press.
85. Barner-Kowollik, C., et al., *Mass spectrometry in polymer chemistry*. 2012: John Wiley & Sons.
86. Deb, P., *Kinetics of heterogeneous solid state processes*. 2014: Springer, New Delhi.
87. Vyazovkin, S. and C.A. Wight, *Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids*. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1998. **17**(3): p. 407-433.
88. Burnham, A.K., *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels*. How to model maturation and pyrolysis Springer International Publishing AG. 2017: Springer International Publishing. XII, 315.
89. Radojević, M., et al., *Thermogravimetric kinetic study of solid recovered fuels pyrolysis*. *Hemijaska Industrija*, 2018. **72**(2): p. 8.
90. Apaydın-Varol, E., S. Polat, and A. Putun, *Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate - a TGA-FTIR study*. *Thermal Science*, 2014. **18**: p. 833-842.
91. Carr, N.J. and A.K. Galwey, *Decomposition reactions of solids (an experiment in reviewing)*. *Thermochimica Acta*, 1984. **79**: p. 323-370.
92. Coats, A.W. and J.P. Redfern, *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*. *Nature*, 1964. **201**(4914): p. 68-69.
93. Vyazovkin, S. and C.A. Wight, *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*. *Thermochimica Acta*, 1999. **340-341**: p. 53-68.
94. Alok, D., et al., *Determination of Kinetic Parameters for the Thermal Decomposition of Parthenium hysterophorus*. *Environmental and Climate Technologies*, 2018. **22**(1): p. 5-21.
95. Friedman, H.L., *New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1969. **7**(1): p. 41-46.
96. Akahira, T. and T. Sunose, *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials*. *Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol)*, 1971. **16**: p. 22-31.
97. Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. *Analytical Chemistry*, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
98. Flynn, J.H. and L.A. Wall, *General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers*. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 1966. **70A**(6): p. 487-523.
99. Ozawa, T., *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965. **38**(11): p. 1881-1886.
100. Burnham, A.K. and L.N. Dinh, *A comparison of isoconversional and model-fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. **89**(2): p. 479-490.

101. Doyle, C.D., *Estimating isothermal life from thermogravimetric data*. Journal of Applied Polymer Science, 1962. **6**(24): p. 639-642.
102. Radojević, M., et al., *Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination*. Thermochemica Acta, 2021. **699**: p. 178912.
103. Vuppaladadiyam, A.K., et al., *Thermal Characteristics and Kinetic Analysis of Woody Biomass Pyrolysis in the Presence of Bifunctional Alkali Metal Ceramics*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **7**(1): p. 238-248.
104. Vuppaladadiyam, A.K., et al., *Thermogravimetric and kinetic analysis to discern synergy during the co-pyrolysis of microalgae and swine manure digestate*. Biotechnology for Biofuels, 2019. **12**(1): p. 170.
105. Sfakiotakis, S. and D. Vamvuka, *Thermal decomposition behavior, characterization and evaluation of pyrolysis products of agricultural wastes*. Journal of the Energy Institute, 2018. **91**(6): p. 951-961.
106. Vamvuka, D., S. Sfakiotakis, and O. Pantelaki, *Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications*. Fuel, 2019. **236**: p. 574-582.
107. Vamvuka, D., et al., *Kinetic modeling of five sustainable energy crops as potential sources of bioenergy*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016. **38**(12): p. 1812-1818.
108. Domínguez, A., et al., *Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **79**(1): p. 128-135.
109. Zhu, J., et al., *High quality syngas produced from the co-pyrolysis of wet sewage sludge with sawdust*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(11): p. 5463-5472.
110. Hu, M., et al., *Syngas production by catalytic in-situ steam co-gasification of wet sewage sludge and pine sawdust*. Energy Conversion and Management, 2016. **111**: p. 409-416.
111. Zhu, J., et al., *Co-pyrolysis of petrochemical sludge and sawdust for syngas production by TG-MS and fixed bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(55): p. 30232-30243.
112. Rasmussen, N.B.K. and N. Aryal, *Syngas production using straw pellet gasification in fluidized bed allothermal reactor under different temperature conditions*. Fuel, 2020. **263**: p. 116706.

## ПРИЛОГ: Објављени научни радови који представљају тематску целину у вези са темом докторске дисертације

1. Назив рада: Thermogravimetric kinetic study of solid recovered fuel pyrolysis  
Аутори: Милош Радојевић, Мартина Балаћ, Владимир Јовановић, Драгослава Стојиљковић, Небојша Манић  
Часопис: Hemijska industrija  
Година објављивања: 2018  
Импакт фактор: 0,566  
Област, позиција: (Engineering, Chemical 125/138)  
Линк: <https://doi.org/10.2298/HEMIND171009002R>
2. Назив рада: Comparative pyrolysis kinetics of various biomasses based on model-free and DAEM approaches improved with numerical optimization procedure  
Аутори: Милош Радојевић, Бојан Јанковић, Владимир Јовановић, Драгослава Стојиљковић, Небојша Манић  
Часопис: PLOS ONE  
Година објављивања: 2018  
Импакт фактор: 2,776  
Област, позиција: (Multidisciplinary Sciences 24/69)  
Линк: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0206657>
3. Назив рада: TGA-DSC-MS analysis of pyrolysis process of various agricultural residues  
Аутори: Небојша Манић, Бојан Јанковић, Драгослава Стојиљковић, Владимир Јовановић, Милош Радојевић  
Часопис: Thermal Science  
Година објављивања: 2019  
Импакт фактор: 1,574  
Област, позиција: (Thermodynamics 42/61)  
Линк: <https://doi.org/10.2298/TSCI180118182M>
4. Назив рада: Kinetic study of oxy-combustion of plane tree (*Platanus orientalis*) seeds (PTS) in O<sub>2</sub>/Ar atmosphere  
Аутори: Бојан Јанковић, Небојша Манић, Владимир Додевски, Милош Радојевић, Драгослава Стојиљковић  
Часопис: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry  
Година објављивања: 2019  
Импакт фактор: 2,731  
Област, позиција: (Thermodynamics 18/61)  
Линк: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09154-z>
5. Назив рада: Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetic mechanism of waste biomass from fruit processing industry

Аутори: Бојан Јанковић, Милош Радојевић, Мартина Балаћ,  
Драгослава Стојиљковић, Небојша Манић  
Часопис: Thermal Science  
Година објављивања: 2020  
Импакт фактор: 1,574 (за 2019 годину)  
Област, позиција: (Thermodynamics 42/61)  
Линк: <https://doi.org/10.2298/TSCI200213191J>

6. Назив рада: Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination

Аутори: Милош Радојевић, Бојан Јанковић, Драгослава Стојиљковић,  
Владимир Јовановић, Ивана Чековић, Небојша Манић  
Часопис: Thermochimica Acta  
Година објављивања: 2021  
Импакт фактор: 2,762 (за 2019 годину)  
Област, позиција: (Thermodynamics 17/61)  
Линк: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178912>

## Изјава о ауторству

Потписан: Милош Б. Радојевић

Број индекса: Д23/16

### Изјављујем

Да је докторска дисертација под насловом

**КВАЛИТАТИВНА ИДЕНТИФИКАЦИЈА ГАСОВИТИХ ПРОДУКАТА  
ТЕРМОХЕМИЈСКЕ КОНВЕРЗИЈЕ БИОМАСЕ ПРИМЕНОМ СИМУЛТАНЕ  
ТЕРМАЛНЕ АНАЛИЗЕ И МАСЕНЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ**

- Резултат сопственог истраживачког рада,
- Да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- Да су резултати коректно наведени и да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, 21.05.2021.

---

## **Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора: Милош Б. Радојевић

Број индекса: Д23/16

Студијски програм: Докторске академске студије

Наслов рада: **КВАЛИТАТИВНА ИДЕНТИФИКАЦИЈА ГАСОВИТИХ ПРОДУКАТА  
ТЕРМОХЕМИЈСКЕ КОНВЕРЗИЈЕ БИОМАСЕ ПРИМЕНОМ  
СИМУЛТАНЕ ТЕРМАЛНЕ АНАЛИЗЕ И МАСЕНЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ**

Ментори: др Небојша Манић, редовни професор Машинског факултета у Београду и  
др Бојан Јанковић, виши научни сарадник, Институт за нуклеарне науке Винча

Потписан: Милош Б. Радојевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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.

**Потпис докторанда**

У Београду, 21.05.2021.

---

## Изјава о коришћењу

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

**КВАЛИТАТИВНА ИДЕНТИФИКАЦИЈА ГАСОВИТИХ ПРОДУКАТА  
ТЕРМОХЕМИЈСКЕ КОНВЕРЗИЈЕ БИОМАСЕ ПРИМЕНОМ СИМУЛТАНЕ  
ТЕРМАЛНЕ АНАЛИЗЕ И МАСЕНЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ**

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на следећој страни).

**Потпис докторанда**

У Београду, 21.05.2021.

---

1. Ауторство – Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.