

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



Ivan D. Kojić

**PROUČAVANJE SINERGETSKOG EFEKTA KOPIROLIZE
LIGNITA I POLIETILENA VISOKE GUSTINE U
OTVORENOM SISTEMU – PETROGRAFSKI I
GEOHEMIJSKI PRISTUP**

doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Ivan D. Kojić

**STUDY OF SYNERGETIC EFFECT OF CO-PYROLYSIS
OF LIGNITE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE IN
AN OPEN SYSTEM – PETROGRAPHIC AND
GEOCHEMICAL APPROACH**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

Mentor:

dr Ksenija Stojanović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu
Hemijski fakultet

Članovi Komisije:

dr Branimir Jovančičević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu
Hemijski fakultet

dr Dragana Životić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu
Rudarsko-geološki fakultet

dr Marko Obradović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu
Mašinski fakultet

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je u laboratorijama Katedre za primenjenu hemiju i Katedre za organsku hemiju Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta, Katedre za ekonomsku geologiju Univerziteta u Beogradu - Rudarsko-geološkog fakulteta, Departmana za primenjene geonauke i geofiziku Univerziteta u Leobenu, Austrija i Departmana za proizvodno inženjerstvo Univerziteta u Leobenu, Austrija.

Veliku zahvalnost dugujem mentoru, dr Kseniji Stojanović, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta za priliku da pod njenim mentorstvom završim diplomski i master rad, a sada i doktorsku disertaciju. Hvala Vam na prenetom znanju, pomoći u radu, strpljenju i smernicama koje ste mi pružili. Veliko hvala dr Dragani Životić, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu - Rudarsko-geološkog fakulteta na pomoći i savetima prilikom maceralne analize i merenja refleksije huminita/vitrinita. Vanrednom profesoru Univerziteta u Beogradu - Mašinskog fakulteta, dr Marku Obradoviću se zahvaljujem na pomoći i savetima pri termogravimetrijskoj analizi uzoraka. Redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta, dr Branimiru Jovančićeviću se zahvaljujem na prenetom znanju i smernicama tokom svih nivoa studija.

Hvala, dr Aleksandru Kostiću, redovnom profesoru i dr Nikoleti Aleksić, asistentu Univerziteta u Beogradu - Rudarsko-geološkog fakulteta na pomoći prilikom Rock-Eval analize. Zahvaljujem se dr Snežani Trifunović, naučnom savetniku Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta na velikoj pomoći tokom elementarne analize uzoraka korišćenih u ovoj disertaciji. Veliko hvala, grupi dr Reinharda Sachsenhofera, redovnog profesora na Departmanu za primenjene geonauke i geofiziku Univerziteta u Leobenu za veliku pomoć tokom GC-IR-MS analize. Posebnu zahvalnost, izražavam naučnom savetniku, dr Achimu Bechtelu sa ovog Departmana na strpljenju, savetima i pre svega, prijateljstvu. Zahvaljujem se dr Friedrichu Kittingeru sa Departmana za proizvodno inženjerstvo Univerziteta u Leobenu na pomoći i savetima tokom TGA-FTIR analize.

Takođe, hvala svim koleginicama i kolegama iz laboratorija 632, 640, 629, 642, 630 i 240 na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu, pre svega dr Gordani Gajici, naučnom saradniku Univerziteta u Beogradu - Centra za hemiju IHTM na podršci i kolegijalnoj atmosferi tokom eksperimentalnog rada.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj majci i bratu na razumevanju i podršci, uprkos svim problemima, teškoćama i životnim preprekama koje smo s velikom mukom prebrodili.

Autor

SAŽETAK

Proučavanje sinergetskog efekta kopiroлизe lignita i polietilena visoke gustine u otvorenom sistemu – petrografski i geohemijski pristup

U doktorskoj disertaciji je urađeno detaljno ispitivanje pirolize uzoraka preekstrahovanih litotipova lignita, polietilena visoke gustine (eng. High Density Polyethylene, HDPE) i kopiroлизe njihove smeše u otvorenom sistemu, kao moguće metode za racionalnu primenu niskokvalitetnog lignita (sa sadržajem pepela i preko 40 % i sadržajem organskog ugljenika < 30%) uz istovremenu upotrebu plastičnih kesa. Osnovni fokus je bio proučavanje uticaja HDPE na prinos i sastav proizvoda pirolize različitih litotipova lignita i ispitivanje prisustva sinergetskog efekta tokom kopiroлизe lignita i HDPE, u poređenju sa zasebnim pirolizama lignita i HDPE. Pored toga, cilj je bio i utvrđivanje mogućnosti primene tečnog proizvoda pirolize smeše litotipova lignita i HDPE, kao pandana sirovoj nafti ili sintetičkoj nafti dobijenoj iz uljnih šejlova. Eksperimenti su izvedeni na barskom, ksilitnom i zemljastom litotipu lignita, HDPE i njihovoj smeši (kopiroлиза) u masenom odnosu 1:1. Kao izvor HDPE upotrebljena je plastična kesa. Pirolitički eksperimenti su urađeni na temperaturama 400, 450 i 500 °C, koje su izabrane na osnovu rezultata termogravimetrijske analize uzoraka, u cilju ispitivanja uticaja temperature na prinos i svojstva proizvoda pirolize, kao i radi utvrđivanja minimalne temperature neophodne za postizanje optimalnog sinergetskog efekta pri kopiroлизi smeše lignit/HDPE. Za jedan uzorak (barski litotip lignita koji je imao najniži sadržaj organskog ugljenika), HDPE i njihovu smešu, pirolize su urađene i na 550 i 600 °C, da bi se proverilo da li dalji porast temperature doprinosi sinergetskom efektu. Sinergetski efekat je praćen na svim pirolitičkim proizvodima, tečnom, čvrstom i gasovitom, a detaljno ispitivanje ovih proizvoda ujedno je omogućilo celokupno sagledavanje procesa u smislu kvaliteta proizvoda kopiroлизе, u poređenju sa proizvodima zasebnih piroliza lignita i HDPE.

Pozitivan sinergetski efekat pri kopiroлизi smeše sva tri litotipa lignita sa HDPE, koji je rezultovao većim prinosima tečnih (do 10 %) i gasovitih proizvoda (do 20 %), i manjim prinosom čvrstog proizvoda (za oko 30 %) od teorijskih, ustanovljen na temperaturi ≥ 450 °C, a najveći je bio na 500 °C. To je takođe, dokumentovano termogravimetrijskom analizom lignita, HDPE i njihove smeše, Rock-Eval analizom polaznih supstrata i svih čvrstih proizvoda pirolize i merenjem refleksije huminita/vitrinita u njima, kao i gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom analizom alifatične i aromatične frakcije svih tečnih pirolizata. Izotopski sastav ugljenika u individualnim *n*-alkanima+*n*-alk-1-enima i aromatičnim ugljovodonicima, koji pokazuje obogaćenje ^{12}C izotopom u kopirolizatima smeše sva tri litotipa lignita sa HDPE, u poređenju sa pirolizatima samog lignita i HDPE, nedvosmisleno potvrđuje sinergetski efekat na 450 °C i posebno, na 500 °C, koji favorizuje degradaciju kako HDPE, tako i kerogena lignita, praćenu preferentnim raskidanjem labilnijih ^{12}C - ^{12}C veza.

Dodatak HDPE lignitu povećava njegov ugljovodonični generativni potencijal za oko 8 puta. Prinos gasovitih proizvoda za sva tri litotipa dobijen kopiroлизom lignit/HDPE niži je u odnosu na pirolizu lignita na 400 °C. Na 450 °C, prinosi su slični, dok je na temperaturi od 500 °C, prinos gasovitih proizvoda dobijen kopiroлизom smeše lignit/HDPE, 1,4–1,8 puta veći od onog iz pirolize samog lignita. Gasoviti proizvodi dobijeni kopiroлизom sva tri litotipa lignita sa HDPE imaju veći sadržaj ugljovodonika u poređenju sa gasom dobijenim pirolizom lignita, i sastoje se od CO, CO₂, ugljovodonika (sa dominacijom etena) i vodene pare.

Najveći prinos tečnih pirolizata za sve ispitivane uzorke zabeležen je na 500 °C, dok je na višim temperaturama favorizovano njihovo dalje krakovanje u gasovite proizvode. Prinosi tečnih proizvoda dobijenih kopirolizom smeše litotipova lignita sa HDPE znatno su veći od onih dobijenih pirolizom samog lignita (5,3-16,8 puta na temperaturama ≥ 450 °C). Grupni sastav i ugljovodonični sastav alifatične i aromatične frakcije tečnih proizvoda kopirolize lignit/HDPE, na 500 °C su slični onima u sintetičkoj nafti dobijenoj iz uljnih šejlova. Jedina razlika između sastava tečnih pirolizata smeše lignit/HDPE i sirove nafte zapaža se u alifatičnoj frakciji i ogleda se kroz prisustvo *n*-alkena i *n*-diena u pirolizatima, kojih u sirovoj nafti nema. Međutim, prisustvo ovih nezasićenih ugljovodonika ne bi trebalo da predstavlja problem.

Pri pirolizi sva tri litotipa lignita u prisustvu HDPE, u poređenju sa pirolizom samog lignita na istoj temperaturi, uočene su promene, pre svega u koncentraciji vitrinita i liptinita, ali u slučaju vitrinita na različitim maceralima ove grupe (korpogelinit, kolotelinit i kolodetrinit), u zavisnosti od litotipa. Među inertinitskim maceralima, u prisustvu HDPE promene se ogledaju kroz smanjenje koncentracije mikrinita i donekle, inertodetrinita, dok su među maceralima liptinitske grupe u prisustvu HDPE najveće promene u koncentraciji zapažene za liptodetrinit i suberinit. Elementarna analiza i Rock-Eval piroliza su pokazali da čvrsti ostaci kopirolize lignit/HDPE imaju veći sadržaj organskog ugljenika i niži sadržaj vodonika i kiseonika od početnog lignita i čvrstih proizvoda pirolize lignita za sva tri litotipa, što pozitivno utiče na toplotnu moć. Donja toplotna moć čvrstih ostataka kopirolize lignit/HDPE je veća u poređenju sa lignitom i pirolizatima lignita, i slična vrednostima za mrke i kamene ugljeve sa visokim sadržajem isparljivih materija.

Rezultati laboratorijskih istraživanja pokazuju da se kopiroliza u otvorenom sistemu na 500 °C može smatrati dodatnom metodom od interesa za racionalnu upotrebu niskokvalitetnih lignita, uz istovremeno iskorišćenje plastičnih kesa izrađenih od HDPE.

Ključne reči: barski, ksilitni i zemljasti litotip lignita; polietilen visoke gustine; piroliza u otvorenom sistemu; tečni, čvrsti i gasoviti proizvodi pirolize; sinergetski efekat.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Primenjena hemija

UDK:

ABSTRACT**Study of synergetic effect of co-pyrolysis of lignite and high density polyethylene in an open system – petrographic and geochemical approach**

In the doctoral dissertation, a detailed examination of pyrolysis of bitumen-free lignite lithotype samples, high density polyethylene (HDPE) and co-pyrolysis of their mixture in an open system was performed, to assess the possibility for rational utilization of low quality lignite (ash content higher than 40 % and organic carbon content < 30 %) with the simultaneous usage of plastic bags. The main objective was to study the influence of HDPE on the yield and composition of pyrolysis products of different lignite lithotypes and to examine the presence of a synergetic effect during lignite/HDPE co-pyrolysis, compared to separate pyrolysis of lignite and HDPE. In addition, the aim was to determine the possibility of using a liquid pyrolysis product of a mixture of lignite lithotypes and HDPE, as a counterpart to crude oil or synthetic oil obtained from oil shales. The experiments were conducted on matrix, xylite-rich and mineral-rich lithotype of lignite, HDPE and their mixture (co-pyrolysis) in a mass ratio of 1: 1. A plastic bag was used as the HDPE source. Pyrolytic experiments were performed at temperatures of 400, 450 and 500 °C, which were selected based on the results of thermogravimetric analysis (TGA) of samples, in order to examine the effect of temperature on yield and properties of pyrolysis products, as well as to determine the minimal temperature required to achieve optimal synergetic effect in co-pyrolysis of lignite/HDPE mixture. For one sample (matrix lithotype of lignite that had the lowest content of organic carbon), HDPE and their mixture, pyrolysis was also performed at 550 and 600 °C, to check whether further temperature increase contributes to the synergetic effect. The synergetic effect was monitored on all pyrolytic products, liquid, solid and gaseous, and detailed examination of these products also enabled a complete overview of the process in terms of quality of co-pyrolysis products, in relation to products of separate pyrolysis of lignite and HDPE.

Positive synergetic effect in co-pyrolysis of the mixture of all three lignite lithotypes with HDPE, which resulted in higher yields of liquid (up to 10 %) and gaseous products (up to 20 %), and lower yield of solid product (about 30 %) than theoretical ones, is established at ≥ 450 °C, and the greatest was at 500 °C. It is also documented by TGA of lignite, HDPE and their mixtures, Rock-Eval analysis and huminite/vitrinite reflectance measurement performed on initial substrates and all solid pyrolysis products, as well as by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of aliphatic and aromatic fractions of all liquid pyrolysates. The carbon isotopic signatures of individual *n*-alkanes+*n*-alk-1-enes and aromatic hydrocarbons, being enriched in ^{12}C , in lignite/HDPE liquid co-pyrolysates of all three lithotypes compared to pyrolysates of lignite and HDPE itself, unambiguously confirmed synergetic effect at 450 °C and particularly 500 °C, which promotes degradation of both HDPE and lignite kerogen, associated with preferential cleavage of more labile ^{12}C - ^{12}C bonds.

The addition of HDPE to lignite increases its hydrocarbons generation potential ~ 8 times. The yield of gaseous products for all three lithotypes obtained by lignite/HDPE co-pyrolysis was lower than the pyrolysis of lignite itself at 400 °C. At 450 °C, the yields are similar, whereas at a temperature of 500 °C, the yield of gaseous products obtained by co-pyrolysis of the lignite/HDPE mixture is 1.4–1.8 times greater than that from the pyrolysis of the lignite alone. Gaseous products obtained by co-pyrolysis of all lignite lithotypes with HDPE have greater hydrocarbons content in relation to gas obtained by lignite pyrolysis and consist of CO, CO₂, hydrocarbons (dominated by ethene) and water vapor.

The greatest yield of liquid pyrolysates for all samples was recorded at 500 °C, while at higher temperatures their further cracking into gaseous products was favoured. Yields of liquid products obtained by co-pyrolysis of a mixture of lignite lithotypes with HDPE are significantly higher than those obtained by pyrolysis of lignite alone (5.3-16.8 times at temperatures ≥ 450 °C). The bulk composition and hydrocarbons composition of aliphatic and aromatic fractions of lignite/HDPE liquid co-pyrolysis products at 500 °C are similar to those in synthetic oil obtained from oil shales. The single difference between the composition of lignite/HDPE liquid co-pyrolysates and crude oil is observed in the aliphatic fraction, and it is reflected through the presence of *n*-alkenes and *n*-dienes, which are not present in crude oil. However, the presence of these unsaturated hydrocarbons should not represent a problem.

During pyrolysis of all lignite lithotypes in the presence of HDPE, compared to pyrolysis of lignite at the same temperature, changes were observed primarily in the concentration of vitrinite and liptinite, but in the case of vitrinite on different macerals of this group (corpogelinite, colotelinite and colodetrinite), depending of the lithotype. Among inertinite macerals, in the presence of HDPE changes are reflected through a decrease in the concentration of micrinite and, to some extent, inertodetrinite, while among macerals of the liptinite group in the presence of HDPE the largest variations in concentration are observed for liptodetrinite and suberinite. Elemental analysis and Rock-Eval pyrolysis showed that solid lignite/HDPE co-pyrolysis residues contain higher amount of organic carbon and lower amount of hydrogen and oxygen than initial lignite and solid products of lignite pyrolysis, which has positive influence on the calorific value. Net calorific values of lignite/HDPE solid residues are greater compared to lignite and similar to those of sub-bituminous coal and high-volatile bituminous coal.

The results of laboratory investigation show that co-pyrolysis in an open system at 500 °C can be considered as an additional method of interest for the rational utilization of low quality lignite, with the simultaneous usage of HDPE plastic bags.

Keywords: matrix, xylite-rich and mineral-rich lignite lithotype; high density polyethylene; open system pyrolysis; liquid, solid and gaseous pyrolysis products; synergetic effect.

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Applied Chemistry

UDK:

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	4
2.1. Ugalj	4
2.1.1. Podela ugljeva	4
2.1.1.1. Podela ugljeva prema stepenu karbonifikacije	5
2.1.1.2. Podela ugljeva prema klasama	6
2.1.2. Sastav uglja	6
2.1.2.1. Vlaga	6
2.1.2.2. Mineralne materije	6
2.1.2.3. Organska supstanca	7
2.1.3. Litotipovi lignita i mrkih ugljeva	8
2.1.4. Mikroskopske komponente uglja	8
2.1.4.1. Macerali grupe huminita/vitrinita	9
2.1.4.2. Macerali grupe liptinita	9
2.1.4.3. Macerali grupe inertinita	10
2.1.5. Maceralna analiza i merenje refleksije huminita/vitrinita	10
2.2. Polietilen visoke gustine	11
2.3. Piroliza uglja	15
2.4. Piroliza polietilena visoke gustine	19
2.5. Piroliza uglja i polietilena visoke gustine (kopiroliza)	22
3. Cilj i plan istraživanja	27
4. Eksperimentalni deo	29
4.1. Termogravimetrijska analiza lignita, HDPE i njihove smeše	29
4.2. Piroliza lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu	29
4.3. Maceralna analiza i merenje refleksije huminita/vitrinita na lignitu i čvrstim proizvodima pirolize lignita i smeše lignit/HDPE	31
4.4. Rock-Eval piroliza lignita, HDPE, smeše lignit/HDPE i čvrstih proizvoda pirolize ovih supstrata	31
4.5. Elementarna analiza lignita, HDPE i čvrstih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše	31
4.6. Frakcionisanje bitumena lignita i tečnih proizvoda pirolize lignita i smeše lignit/HDPE	32
4.7. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza bitumena lignita, tečnih pirolizata lignita, HDPE i njihove smeše	32
4.8. Određivanje izotopskog sastava ugljenika u pojedinačnim jedinjenjima u alifatičnoj i aromatičnoj frakciji bitumena lignita, tečnih pirolizata lignita, HDPE i njihove smeše	33

4.9. Kvalitativna analiza gasovitih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše	34
5. Rezultati i diskusija	35
5.1. Termogravimetrijska analiza lignita, HDPE i njihove smeše	35
5.2. Prinosi proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu	39
5.3. Karakterizacija čvrstih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše	41
5.3.1. Rock-Eval piroliza	41
5.3.2. Elementarna analiza i toplotna moć	44
5.3.3. Maceralna analiza i refleksija humunita/vitrinita	47
5.3.3.1. Maceralna analiza	47
5.3.3.2. Refleksija humunita/vitrinita	57
5.4. Karakterizacija tečnih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše	61
5.4.1. Grupni sastav	61
5.4.2. Molekulski sastav alifatične frakcije lignita i tečnih proizvoda pirolize lignita	62
5.4.3. Molekulski sastav tečnih proizvoda pirolize HDPE	65
5.4.4. Molekulski sastav alifatične frakcije tečnih proizvoda pirolize smeše lignita i HDPE	68
5.4.5. Izotopski sastav ugljenika u <i>n</i> -alkanima i <i>n</i> -alkenima	72
5.4.6. Molekulski sastav aromatične frakcije	74
5.4.7. Izotopski sastav ugljenika u aromatičnim ugljovodonicima	81
5.5. Karakterizacija gasovitih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše	83
6. Zaključci	88
7. Literatura	92

1. Uvod

Energija predstavlja sve veći problem u svetu, posebno što veliki broj zemalja još uvek zavisi od fosilnih goriva, kao osnovne sirovine za proizvodnju električne energije. Eksploatacija uglja, za potrebe proizvodnje električne energije, je esencijalna za Republiku Srbiju. Naša zemlja je na trećem mestu u Evropi po proizvodnji lignita u 2017. godini, iza Nemačke i Poljske, odnosno na petom mestu, ako se u obzir uzmu i delimično evropske zemlje, Rusija i Turska (Reichl, Schatz, 2019). Lignit je mrki ugalj niskog kvaliteta sa relativno visokim sadržajem pepela i vlage. Rovni uzorci lignita mogu sadržati 20 %, pa čak i do 50 % vlage, koja se sušenjem smanjuje na 12 – 18 %. Pored toga, ligniti imaju relativno nisku donju toplotnu moć, koja se kreće u opsegu od 13,5 do 25,0 MJ/kg, a u pojedinim slučajevima ona može biti i niža 8,5 – 10,5 MJ/kg, pogotovu za zemljasti litotip lignita (Đoković et al., 2018; Mitrović et al., 2016; Životić, 2018). Velika količina energije tokom sagorevanja se troši na isparavanje vlage iz lignita, a visok sadržaj pepela dodatno smanjuje isplativost. Pored toga, odlaganje pepela na deponije stvara ozbiljan problem u životnoj sredini.

Prema podacima Elektroprivrede Srbije (EPS) za 2018. godinu, proizvodnja električne energije u termoelektranama je iznosila 22954 GWh (upotrebljeno je 35636 tona uglja), što predstavlja 66,83 % od ukupne proizvedene električne energije. Ukupna proizvodnja električne energije iznosila je 34345 GWh, od toga je u hidroelektranama proizvedeno 11153 GWh, a u termoelektranama u okviru toplana 238 GWh (http://www.eps.rs/cir/SiteAssets/Pages/tehnicki-izvestaji/TEH_Godisnjak2018_web.pdf). Na osnovu statističkog godišnjaka za Republiku Srbiju iz 2020. godine, u 2018. godini udeo lignita u primarnoj proizvodnji energije je bio 65,37 %, a ukupna količina eksploatisanog lignita je iznosila 38420 tona. Iz navedenih podataka se vidi da je za potrebe proizvodnje električne energije tokom 2018. godine potrošeno približno 93 % proizvedenog lignita (Statistički godišnjak Republike Srbije, 2020).

U savremenom društvu veštački polimerni materijali imaju esencijalan značaj za proizvodnju ambalaže, kao i u mnoge druge namene. Zbog primene velikog broja različitih plastičnih materijala, odvajanje pojedinačnih polimera iz komunalnog otpada je izuzetno komplikovan proces. To se posebno odnosi na tanke filmove, kao što su plastične kese, koje se veoma teško mehanički odvajaju od ostatka otpada i često se dobijaju frakcije koje sadrže smešu polimernih materijala, sličnih fizičkih osobina, ali sa velikom količinom primesa (Kumar et al., 2011). Pored toga, plastični materijali koji su duže vreme izloženi spoljašnjim faktorima, menjaju svoje fizičke osobine, pre svega postaju kruti i lako se usitnjavaju, što dodatno otežava razdvajanje i reciklažu. Jedan od načina da se ovako složen materijal reciklira je termalni tretman, odnosno proces pirolize. Ovim postupkom se mogu dobiti tečni i gasoviti proizvodi visoke toplotne moći. Osim toga, daljom preradom iz njih se mogu izdvojiti petrohemijske sirovine.

Piroliza je proces termalnog krakovanja materijala u odsustvu kiseonika. Tokom pirolize nastaju tečni, gasoviti i čvrsti proizvodi. Proces pirolize se vekovima koristi za dobijanje ćumura, pri čemu se od mrkog uglja dobija čvrst proizvod znatno veće toplotne moći. Sličan postupak se koristi i za dobijanje koksa od kvalitetnijih, kamenih ugljeva. Jedna od mogućnosti da se niskokvalitetni lignit racionalnije upotrebi, uz istovremeno smanjenje količine plastičnog ugljovodoničnog otpada (polietilen, polipropilen) je kopiroliza lignita sa ovim polimernim materijalima.

U okviru ove doktorske disertacije ispitani su proizvodi pirolize u otvorenom sistemu tri preekstrahovana uzorka litotipova lignita (iz polja Smederevsko Pomoravlje Kostolačkog basena), polietilena visoke gustine (eng. High Density Polyethylene, HDPE) i smeše uzoraka lignita i HDPE, u masenom odnosu 1:1 (kopiroliza). Uzorci lignita su izabrani na osnovu makrolitotipskog sastava, sadržaja pepela i sadržaja organskog ugljenika, i predstavljaju najzastupljenije litotipove lignita kako u Kostolačkom basenu, tako i uopšte (Životić, 2018). Za pirolitičke eksperimente korišćeni su uzorci lignita barskog, ksilitnog i zemljastog litotipa (Đoković et al., 2018). U svojstvu HDPE, upotrebljene su plastične kese za pakovanje i čuvanje hrane, koje imaju veoma široku primenu.

Cilj doktorske disertacije je detaljno ispitivanje pirolize uzoraka preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i kopirolize njihove smeše u otvorenom sistemu, kao moguće metode za racionalnu

primenu niskokvalitetnog lignita (sa sadržajem pepela i preko 40 % i sadržajem organskog ugljenika < 30%) uz istovremenu upotrebu plastičnih kesa. Osnovni fokus je bio proučavanje uticaja HDPE na prinos i sastav proizvoda pirolize različitih litotipova lignita i ispitivanje prisustva sinergetskog efekta tokom kopirolize lignita i HDPE, u poređenju sa zasebnim pirolizama lignita i HDPE. Pored toga, cilj je bio i utvrđivanje mogućnosti primene tečnog proizvoda pirolize smeše litotipova lignita i HDPE, kao pandana sirovoj nafti ili sintetičkoj nafti dobijenoj iz uljnih šejlova. Na osnovu velikog broja metoda, određeni su optimalni uslovi za postizanje sinergetskog efekta, kao i uslovi pri kojima se dobija najviši prinos tečnih proizvoda, adekvatnog ugljovodoničnog sastava. Iako je od najvećeg interesa bila analiza tečnih proizvoda, u okviru ove doktorske disertacije, detaljno su ispitani i čvrsti i gasoviti proizvodi dobijeni pirolizom lignita, HDPE i njihove smeše, radi celokupnog sagledavanja procesa, u smislu sastava i kvaliteta proizvoda kopirolize, u poređenju sa proizvodima zasebnih piroliza lignita i HDPE.

Termogravimetrijskom analizom (eng. Thermogravimetric analysis, TGA) litotipova lignita i plastične kese, kao i njihove smeše utvrđene su optimalne temperature pri kojima je degradacija uzoraka najintenzivnija i preliminarno okarakterisan međusobni uticaj organske supstance lignita i HDPE pri termičkom tretmanu.

Piroliza preekstrahovanih lignita, HDPE i njihove smeše, u masenom odnosu 1:1, je izvedena na temperaturama od 400, 450 i 500 °C u otvorenom sistemu. Pirolize su izvođene u otvorenom sistemu da bi se sprečile sekundarne reakcije (dalje krakovanje, ciklizacija, aromatizacija i koksovanje dobijenih tečnih proizvoda pirolize na čvrstom ostatku), što doprinosi većem prinosu tečnog pirolizata. Temperaturni opseg pirolize, 400-500 °C je izabran na osnovu termogravimetrijskih osobina uzoraka lignita i HDPE, te činjenice da je lignit u ovom temperaturnom opsegu u plastičnom stanju (Ishaq et al., 2006). Maseni odnos lignita i HDPE je izabran na osnovu preliminarnih ispitivanja i literaturnih podataka, koji su pokazali da je maksimalan sinergetski efekat primećen kod smeša koje sadrže između 20 i 50 % uglja (Sharypov et al., 2007), kao i činjenice da veći sadržaj plastike može da stvori „debeo“ film koji sprečava oslobađanje tečnih i gasovitih proizvoda pirolize (Chunmei et al., 2014). Za jedan uzorak (barski litotip lignita koji je imao najniži sadržaj organskog ugljenika), HDPE i njihovu smešu, pirolize su urađene i na 550 i 600 °C, da bi se proverilo da li dalji porast temperature doprinosi sinergetskom efektu.

Određeni su eksperimentalni prinosi tečnih, čvrstih i gasovitih proizvoda pirolize uzoraka lignita, HDPE i njihove smeše, kao i teorijski prinosi proizvoda kopirolize lignita i HDPE. Teorijski prinosi proizvoda kopirolize su upoređeni sa eksperimentalnim podacima radi preliminarnog utvrđivanja prisustva sinergetskog efekta. Dalje je sinergetski efekat praćen na svim pirolitičkom proizvodima, tečnom, čvrstom i gasovitom i ujedno ispitan njihov sastav i kvalitet. Bitumeni izolovani iz uzoraka lignita i tečni pirolitički proizvodi su nakon taloženja asfaltena, razdvojeni hromatografijom na koloni na alifatičnu, aromatičnu i polarnu (NSO) frakciju i određen je njihov grupni sastav. Molekulski sastav alifatične i aromatične frakcije bitumena lignita i svih tečnih pirolizata je detaljno ispitan gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom analizom (eng. Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS). Pored toga, međusobni uticaj organske supstance lignita i HDPE pri pirolizi praćen je i merenjem izotopskog sastava ugljenika pojedinačnih jedinjenja u alifatičnoj i aromatičnoj frakciji primenom gasnohromatografske-izotopski odnos-masenospektrometrijske analize (eng. Gas Chromatography-Isotope Ratio-Mass Spectrometry, GC-IR-MS). Čvrsti proizvodi pirolize i kopirolize, kao preekstrahovani uzorci litotipova lignita, su okarakterisani petrografskim analizama (maceralni sastav i merenje refleksije huminita/vitrinita), Rock-Eval analizom i elementarnom analizom. Određena je toplotna moć preekstrahovanih uzoraka lignita i čvrstih proizvoda njihove pirolize i kopirolize sa HDPE. Pošto pri pirolizi u otvorenom sistemu nije moguće sakupiti i neposredno analizirati gasovite proizvode, njihov sastav je procenjen indirektno, primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom kuplovane sa TGA (eng. Thermogravimetric analysis coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, TGA-FTIR).

Doktorska disertacija sadrži sedam poglavlja. Posle Uvoda, u drugom poglavlju sledi Teorijski deo. U tom poglavlju su opisani podela i sastav ugljeva. Pored toga, obrađen je makroskopski i mikroskopski (maceralni) sastav ugljeva. U ovom delu opisan je i proces proizvodnje polietilena, njegova fizička i hemijska svojstva, podela na tipove i primena. U nastavku je prikazana piroliza uglja, HDPE i njihove smeše. U trećem poglavlju predstavljen je cilj i plan istraživanja. U četvrtom poglavlju je dat pregled metoda i instrumenata koji su korišćeni tokom izrade ove disertacije i detaljno su opisane eksperimentalne procedure. U petom poglavlju, Rezultati i diskusija, prikazani su rezultati i urađena detaljna interpretacija. U šestom poglavlju sažeti su svi zaključci dobijeni ovim istraživanjem. Na kraju, u sedmom poglavlju dat je spisak literature citirane u doktorskoj disertaciji.

2. Teorijski deo

2.1. Ugalj

Ugalj se definiše kao sedimentna stena organskog porekla svetlo smeđe do crne boje koja ima sposobnost da gori. Nastaje u slatkovodnim, brakičnim ili ređe marinskim močvarnim sredinama taloženjem i nakupljanjem, najčešće ostataka viših suvozemnih biljaka, uz prisustvo nižih suvozemnih biljaka i ređe fito- i zooplanktona. U zavisnosti od uslova formiranja, prekursorska organska supstanca se u uglju u određenoj meri menja, najpre pod uticajem mikrobiološke degradacije, a zatim i temperature, pritiska i mineralnih katalizatora. Pored organske supstance, u zavisnosti od uslova u sedimentacionoj sredini, ugljevi sadrže promenljivu količinu neorganskih (mineralnih) materija. Generalno ugljevi obično sadrže ispod 50 % neorganskih primesa (Pantić, Nikolić, 1973; Taylor et al., 1998).

Kao što je već pomenuto, ugljevi postaju u močvarnim sredinama taloženjem i nagomilavanjem izumrlog biljnog materijala (celuloze, lignin, tanina, itd). Tokom taloženja biljni materijal trpi niz složenih biohemijskih (dijagenetskih) promena pod uticajem mikroorganizama. U anoksičnim uslovima, usled promena organske supstance pod uticajem mikroorganizama i uz povećanje pritiska, postaju ligniti i mrki ugljevi (Taylor et al., 1998). Potom, daljim delovanjem temperature, povišenog pritiska i mineralnih katalizatora, složenim geohemijskim (katagenetskim) promenama organske supstance nastaju kameni ugljevi. Dalje promene u uslovima vrlo visokih temperatura i pritiska podrazumevaju metagenezu i metamorfizam, pri kojima dolazi do intenzivnog izdvajanja gasa (metan) i nastaju antracit, a potom i grafit, kao krajnji proizvod transformacije organske supstance u geosferi.

Petrografski, makroskopski (litotipni) i mikroskopski (maceralni) sastav, kao i hemijske i fizičke osobine ugljeva, usko su povezani sa poreklom prekursorske biomase, količinom i vrstom mineralnih materija kao i uslovima i dužinom trajanja dijagenetskih, katagenetskih i metaganetskih procesa transformacije organske supstance (Taylor et al., 1998).

Eksploatacija uglja, za potrebe proizvodnje električne energije, je od izuzetnog značaja za Republiku Srbiju. Srbija je na desetom mestu u svetu po zalihama lignita (<http://www.eps.rs/lat/Stranice/proces-proizvodnje-uglja.aspx>). Prema podacima Elektroprivrede Srbije (EPS) za 2018. godinu, proizvodnja električne energije u termoelektranama je iznosila 22954 GWh (upotrebjeno je 35636,192 tona uglja), što predstavlja 66,83 % od ukupne proizvedene električne energije (ukupna proizvodnja električne energije je bila 34345 GWh, od toga je u hidroelektranama proizvedeno 11153 GWh, a u termoelektranama u okviru toplana 238 GWh) (http://www.eps.rs/cir/SiteAssets/Pages/tehnicki-izvestaji/TEH_Godisnjak2018_web.pdf). Na osnovu statističkog godišnjaka za Republiku Srbiju iz 2020. godine u 2018. godini udeo uglja u primarnoj proizvodnji energije je bio 65,37 %, a ukupna količina eksploatisanog lignita je iznosila 38420 tona. Iz navedenih podataka se vidi da je za potrebe proizvodnje električne energije tokom 2018. godine potrošeno približno 93 % proizvedenog lignita (Statistički godišnjak Republike Srbije, 2020).

2.1.1. Podela ugljeva

Ugljevi se mogu podeliti prema poreklu organske supstance, stepenu zrelosti, klasi i nameni (ICCP, 1963, 1971, 1975; Pantić, Nikolić, 1973; Suárez-Ruiz, Ward, 2008).

Prema poreklu, ugljevi se dele na: ugljeve nastale od viših biljaka (humusni i liptobiolitski ugljevi), ugljeve nastale od viših i nižih biljaka (humusno-sapropelni ili sapropelno-humusni ugljevi) i ugljeve nastale od nižih biljaka (sapropelni ugljevi) (Pantić, Nikolić, 1973; Stach et al., 1975, 1982).

Od ugljeva nastalih od viših biljaka najzastupljeniji su humusni ugljevi. Ovi ugljevi sadrže karakteristične litotipove (makroskopske strukture uglja) koje vode poreklo od: drvenastih tkiva različite očuvanosti (ksilitni litotip kod lignita i mrkih ugljeva i vitren kod kamenih ugljeva),

zeljaste vegetacije (barski litotip), mešavine humusnog materijala poreklom od detritusa različitih biljaka sa primesama spora, polena, smola i voskova (zemljasti i barski litotip) i drvenastog materijala koji je preživeo intenzivnu mikrobiološku oksidaciju ili spaljivanje (fuzenirani litotip). Humusni ugljevi sadrže veliku količinu karbonifikovanih ostataka celuloze, lignina, hemiceluloze i tanina koji stvaraju macerale (mikroskopski prepoznatljive sastojke uglja) grupe huminita (kod lignita) i vitrinita (kod mrkih i kamenih ugljeva). Za razliku od humusnih ugljeva liptobioliti su uglavnom nastali od biljnih delova rezistentnih na mikrobiološku degradaciju, pre svega lipidnih materija, kao što su kutikule listova, smole, voskovi, spore i kore (odnosno suberinskog tkiva), tj od macerala grupe liptinita. Ovi ugljevi nastaju taloženjem prekursorskog organskog materijala u protočnim močvarama u kojima je zbog oksidnih uslova mikrobiološka degradacija jako intenzivna. Zbog ovakvih uslova samo izuzetno rezistentni biljni delovi mogu da se istalože i budu sačuvani u obliku uglja.

Humusno-sapropelni ugljevi vode poreklo od prekursorskog materijala nastalog akumulacijom mešavine ostataka viših i nižih biljaka i ređe, ostataka životinja. Ovi ugljevi nastaju izmeštanjem i ponovnim taloženjem humusnog i sapropelnog materijala i karakterišu se visokim sadržajem pepela, isparljivih materija, vodonika i katrana.

Sapropelni ugljevi vode poreklo od ostataka nižih biljaka i životinja u dubokim delovima mačvara u kojima vladaju anoksični sedimentacioni uslovi. U ovakvim sredinama je moguće očuvanje materijala koji sadrže veliku količinu lipidnih sastojaka. Sapropelni ugljevi sadrže veliku količinu macerala liptinitne grupe, kao što su sporinit, alginit, bituminit i liptodetrinit.

2.1.1.1. Podela ugljeva prema stepenu karbonifikacije

Nakon taloženja, organska supstanca prolazi kroz složene procese transformacija usled različitih uticaja mikroorganizama, temperature, pritiska, mineralnih katalizatora i samih uslova u sredini sedimentacije. Kao posledica zatrpavanja terena novim slojevima i uticaja povišene temperature i pritiska, te prisustva mineralnih katalizatora tokom dugog geološkog perioda dolazi do karbonifikacije organske supstance, što za posledicu ima aromatizaciju i polikondenzaciju, kao i gubiati funkcionalnih grupa uz oslobađanje gasova i jedinjenja manje molekulske mase. Na osnovu Hiltovog pravila, porast stepena karbonifikacije, odnosno zrelosti (ranga) uglja, je direktno proporcionalan stratigrafskoj dubini ugljenog sloja. Sa porastom dubine na kome se ležište uglja nalazi, raste i temperatura, što se smatra ključnim faktorom za porast stepena zrelosti uglja (Taylor et al., 1998). Ovim procesima dolazi do povećanja sadržaja ugljenika i smanjenje sadržaja vodonika, azota i pre svega, kiseonika u polaznoj organskoj supstanci, što rezultuje smanjenjem sadržaja isparljivih materija i vlage. Procesom karbonifikacije nastaju ugljevi različite zrelosti bez obzira na poreklo prekursorske organske supstance. Za određivanje zrelosti tj. ranga ugljeva koriste se hemijske i optičke metode, kao što su: određivanje sadržaja vlage, fiksnog (vezanog) ugljenika (C_{fix}), isparljivih materija i pepela, određivanje toplotne moći i merenje refleksije huminita/vitrinita (%Rr). Sadržaj, isparljivih materija, C_{fix} i toplotna moć se često preračunavaju na uzorak bez vlage i pepela (ICCP, 1963, 1971). Merenje refleksije huminita/vitrinita se određuje pomoću mikroskopa za odbijenu svetlost (prema standardima ISO 7404-2, 2009 i ASTM D2797-04, 2004), pri čemu se meri količina odbijene svetlosti (ISO 7404-5, 2009; ASTM D2798-05, 2005b). Srednja vrednost parametra refleksije huminita/vitrinita se dobija merenjem na minimum 100 pojedinačnih, jasno definisanih, macerala grupe huminita/vitrinita u uzorku uglja. Povećanje refleksije huminita/vitrinita je direktno proporcionalna stepenu karbonifikacije uglja, zato što je povećanje zrelosti uglja praćeno aromatizacijom i prelaskom macerala iz grupe huminita u macerale grupe vitrinita. Prema rangu ugljevi se dele na:

- Mrke ugljeve (ugljevi niskog ranga %Rr = 0,26 – 0,50)
- Kamene ugljeve (ugljevi srednjeg ranga %Rr = 0,51 – 2,00)
- Antracite (ugljevi visokog ranga %Rr = 2,01 – 6,00).

2.1.1.2. Podela ugljeva prema klasama

Ugljevi se dele na klase prema sadržaju mineralnih materija, odnosno pepela. Na osnovu sadržaja pepela, bez vlage, ugljevi se dele u četiri klase i to:

- Ugljevi visokog kvaliteta (manje od 10 % pepela)
- Ugljevi srednjeg kvaliteta (10 – 20 % pepela)
- Ugljevi niskog kvaliteta (20 – 30 % pepela)
- Vrlo nekvalitetne ugljevi (30 – 50 % pepela).

Ova podela se primenjuje za humusne ugljeve (Životić, 2018).

2.1.2. Sastav uglja

Kao što je već pomenuto uglj se sastoji od organske supstance biljnog, ili ređe životinjskog porekla i promenljive količine neorganske (mineralne) materije u zavisnosti od vrste prekursorskog materijala, sedimentacionih uslova i ranga uglja. Pored toga, ugljevi sadrže i promenljivu količinu vode (gruba, higroskopna i konstitucionalna vlaga), čiji se sadržaj smanjuje sa porastom stepena karbonifikacije.

2.1.2.1. Vlaga

Kod ugljeva sadržaj vlage se kreće u širokom opsegu (od 60 % kod lignita do 1 % kod antracita) i zavisi od petrografskog sastava, ranga uglja, poroznosti i hidrogeoloških uslova u ležištu uglja. Vlaga je nepoželjan sastojak uglja pošto se, zbog visokog toplotnog kapaciteta, veliki deo energije uglja tokom sagorevanja ili koksovanja troši na isparavanje vode. Prilikom tehničke analize uglja rutinski se određuje gruba, higroskopna i ukupna vlaga. Gruba vlaga se može odstraniti iz uglja sušenjem na vazduhu. Određuje se sušenjem uzorka uglja, tačno određene granulacije i mase, do konstantne mase u specijalnim prostorijama u kojima je temperatura 20 °C i relativna vlažnost 50 %. Kod lignita, koji često imaju visok sadržaj vlage, sušenje može da traje i nekoliko dana. Sadržaj grube vlage se izražava u procentima i izračunava se prema sledećoj formuli: gruba vlaga (%) = $[\text{masa polaznog uzorka uglja (g)} - \text{masa osušenog uzorka uglja (g)}] \times 100 / [\text{masa polaznog uzorka uglja (g)}]$.

Higroskopna i konstitucionalna vlaga predstavljaju sadržaj vode koji je vezan za porozne strukture uglja. Konstitucionalna vlaga je vezana za minerale, kao što su minerali gline, gips i dr., i njen sadržaj se obično ne određuje u rutinskim analizama. Sadržaj higroskopne vlage se određuje sušenjem poznate mase (obično oko 1 g) sprasnenog uzorka uglja, prethodno osušenog na vazduhu (uklonjena gruba vlaga) u sušnici na 105 °C do konstantne mase. Rezultat se prikazuje kao procenat higroskopne vlage i izračunava se prema sledećoj formuli: higroskopna vlaga (%) = $[\text{masa polaznog uzorka uglja, prethodno osušenog na vazduhu (g)} - \text{masa osušenog uzorka uglja (g)}] \times 100 / [\text{masa polaznog uzorka uglja, prethodno osušenog na vazduhu (g)}]$.

Na osnovu sadržaja grube i higroskopne vlage izračunava se ukupna vlaga prema formuli koja je data u standardima ISO5068-1:2007 i ISO5068-2:2007: ukupna vlaga (%) = [sadržaj grube vlage (%) + sadržaj higroskopne vlage (%)].

2.1.2.2. Mineralne materije

Neorganske primese uglja predstavljaju različite minerale koji se javljaju bez obzira na proces nastajanja uglja (Speight, 2015; Taylor et al., 1998; Ward, 2002, 2016). Makroskopski i mikroskopski vidljive mineralne materije uglja se često nalaze u pukotinama unutar ugljenog sloja. Ovi minerali mogu da budu sastavni deo polaznog biljnog materijala (odnosno biljni pepeo), povezani sa sedimentacijom ishodišne biljne biomase u sredini taloženja (singenetski), ili minerali koji ulaze u sastav uglja tokom geološke evolucije basena i ugljenog sloja (epigenetski) (Pantić, Nikolić, 1973; Ward, 2002, 2016). Mineralne materije u uglju se mogu javiti kao čestice (kristalne

ili amorfne strukture), inkorporirane sa maceralima (najčešće minerali tipa gline), ili kao rastvorne soli u okviru konstitucione vlage u ugljevima. Sadržaj mineralnih materija u ugljevima se kreće u širokom opsegu od 0,1 do čak 60 %. Mineralne materije u ugljevima se nalaze u vidu proslojaka, sočiva ili mineralizovanih biljnih delova. Singenetske mineralne materije mogu da nastanu na neposrednom mestu rasta biljaka (autohtonija), posle kraćeg (hipoautohtonija) i dužeg transporta (alohtonija). Generalno, što je sadržaj mineralnih materija manji to je ugalj kvalitetniji. Pošto tokom nastanka autohtonih ugljeva nije dolazilo do transporta organske supstance do sredine taloženja, sadržaj mineralnih materija je veoma nizak. Kod ugljeva koji su nastali transportom organskog materijala vodom dolazi do taloženja promenljive količine mineralnih materija, tako da su hipoautohtoni ugljevi generalno srednjeg i niskog kvaliteta, dok su alothoni ugljevi veoma niskog kvaliteta (ECE-UN, 1998). Mineralne materije u ugljevima se javljaju u obliku alumosilikata, silikata, karbonata, sulfata i sulfida. Pored ovih minerala, u malim količinama se mogu javiti i drugi minerali koji su obično u niskim koncentracijama (Finkelman et al., 2019; Ward, 2002, 2016; Speight, 2015).

2.1.2.3. Organska supstanca

Organsku supstancu uglja čine kerogen i butumen. Kerogen je složen organski materijal nerastvoran u uobičajenim organskim i neorganskim rastvaračima, koji je nastao polimerizacijom i polikondenzacijom različitih organskih jedinjenja poreklom iz prekursorske organske supstance (Waples, 1985) i očuvanih strukturnih delova ostataka različitih organizama. Kerogen je krajnji proizvod dijagenetskih promena organske supstance tokom nastajanja ugljeva i matičnih stena za naftu. Ovaj kompleksni umreženi polimerni materijal se dalje tokom dugog geološkog perioda transformiše katagenetskim promenama, pod dejstvom povišene temperature i pritiska, i pod uticajem mineralnih katalizatora. Na osnovu potencijala kerogena da stvara tečne i gasovite proizvode (tj. naftu i gas), što pre svega zavisi od njegovog sastava i strukture, kerogen se može podeliti u četiri tipa.

Kerogen tipa I je sapropelnog porekla i sadrži veliku količinu lipidnih materija, odnosno veliku količinu macerala grupe liptinita, pre svega alginita. Ovaj tip kerogena ima veliki potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika tokom maturacije.

Kerogen tipa II nastaje od smeše sapropelne i kopnene prekurorske biomase, sa dominacijom prve. Ovaj tip kerogena sadrži veliku količinu macerala tipa liptinita (alginit, sporinit, kutinit i dr.). Tokom maturacije, kerogen tipa II daje veliku količinu tečnih ugljovodonika i manju količinu gasa.

Kerogen tipa III vodi poreklo od ostataka kopnenih biljaka bogatih u celulozi, hemicelulozi i ligninu i ima nizak sadržaj macerala liptinitskih macerala. Ovaj tip kerogena je karakterističan za humusne ugljeve i maturacijom daje malu količinu tečnih ugljovodonika i veliku količinu gasa.

Kerogen tipa IV je sastavljen od visoko polikondenzovane aromatizovane i oksidovane organske materije i pretežno se sastoji od pretaloženih oksidovanih ostataka kerogena bilo kog tipa, koji potiče iz razgrađenih sedimentnih stena. Ovaj tip kerogena sadrži veliku količinu fuzena (inertinita) i daljom maturacijom ne daje tečne ugljovodonike, ali može da stvara vrlo malu količinu gasa.

Bitumen se definiše kao organska supstanca koja se može izdvojiti iz uzorka ekstrakcijom sa uobičajenim organskim rastvaračima. Bitumen se sastoji iz dve frakcije i to, asfaltenske i maltenske. Najveći deo bitumena nastaje krakovanjem kerogena, dok mali deo bitumena, takozvani nasleđeni bitumen, se sastoji od geomonomera koji se nisu ugradili u kerogen tokom dijagenetskih promena organske supstance: Geomonomeri koji ga čine su proizvodi delimične mikrobiološke degradacije ishodišne organske supstance (Tissot, Welte, 1984). Sa povećanjem ranga ugljeva sadržaj bitumena raste usled krakovanja kerogena. Ovim procesom nastaje takozvani termogeni bitumen koji se meša sa nasleđenim bitumenom. Termogeni bitumen se razlikuje po sastavu od nasleđenog bitumena. Asfaltenska frakcija se sastoji od makromolekula izgrađenih od polarnih jedinjenja koja su bogata u heteroatomima (azot, sumpor i kiseonik). Asfaltenu su obilni, a često i

najzastupljenija frakcija u ekstraktima lignita. Ova frakcije je rastvorna u polarnim rastvaračima (kao što su dihlormetan i hloroform), dok je nerastvorna u nepolarnim rastvaračima (kao što su *n*-heksan i *n*-heptan). Maltenska frakcija se može odvojiti od asfaltenske na osnovu njene rastvorljivosti, pošto se ona dobro rastvara u pomenutim nepolarnim rastvaračima. Maltenska frakcija se može dalje razdvojiti hromatografskom metodama na osnovu različite polarnosti komponenti na alifatičnu, aromatičnu i polarnu, ili NSO frakciju. Alifatična frakcija bitumena ugljeva se sastoji od cikličnih i policikličnih ugljovodonika, *n*-alkana i račvastih alkana, aromatična frakcija je sastavljena od aromatičnih ugljovodonika i heterocikličnih jedinjenja male molekulske mase, dok je polarna frakcija sastavljena od jedinjenja koja sadrže heteroatome (N, S i O) (Stojanović, 2017). Detaljna analiza alifatične i aromatične frakcije instrumentalnim metodama, kao što je npr. gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS), omogućava određivanje sadržaja i odnosa pojedinačnih jedinjenja (biomarkera) na osnovu kojih se može proceniti poreklo i stepen maturanosti organske supstance, uslovi u sredini taloženja i stratigrafska pripadnost.

2.1.3. Litotipovi lignita i mrkih ugljeva

Litotip je makroskopski prepoznatljiv i vidljiv sastojak uglja i sačinjen je od relativno čistih ili mešanih maceralnih grupa. Litotipovi se međusobno razlikuju po boji, sjaju, strukturno-teksturnim karakteristikama i tehnološkim osobinama, kao i po hemijskom i maceralnom sastavu i ukazuju na promene uslova u depozicionoj sredini tokom taloženja organske supstance. Litotipovi mrkih ugljeva su: barski, ksilitni, fuzenizirani i zemljasti (ICCP, 1993; Taylor et al., 1998).

Barski litotip (eng. Matrix Coal; ICCP, 1993) je uglavnom sastavljen od homogenog humusnog detritusa sa inkorporisanim fragmentima lišća, spora, polena, smola i voskova. Barski litotip se deli na barski trakasti litotip koji je trakaste strukture i u zavisnosti od maturanosti može biti slabo gelificiran (kod lignita) i gelificiran (kod mrkih ugljeva) i na barski netrakasti litotip koji je zrnaste strukture i prema stepenu maturanosti se deli na negelificiran, slabo gelificiran (oba se javljaju u lignitina) i gelificiran (kod mrkih ugljeva). Ovaj litotip nastaje pretežno od zeljaste vegetacije i obično se nalazi u relativno velikoj količini u ugljevima (40 – 70 % u ugljevima neogene starosti). Male je mehaničke stabilnosti i menja se tokom procesa briketiranja, koksovanja i likvefakcije. Zbog visokog sadržaja katrana i voskova, koji se mogu dobiti iz ovog litotipa, od velikog je značaja u hemijskoj industriji, posebno u proizvodnji koksa.

Ksilitni litotip (eng. Xylite-rich Coal; ICCP, 1993) se sastoji od dobro očuvanih drvenastih delova viših biljaka. Ksilitni litotip se deli na mumificirani ksilit (koji je sastavljen od fosilnog drvenastog tkiva), trakasti ili celulozom bogat ksilitni litotip (izgrađen od likinih ćelija, plute i epiderma četinar), strukturni, i dopleritski ksilit. Ksilitni litotip je jedan od najzastupljenijih litotipova u mrkim ugljevima neogene starosti, u nekim slučajevima je zastupljeniji i od barskog litotipa.

Fuzenizirani litotip (eng. Charcoal-rich Coal; ICCP, 1993) nastaje od oksidovanih biljnih tkiva (ili ksilitnog litotipa) putem intenzivne aerobne mikrobiološke degradacije ili sagorevanjem prekursorskog biljnog materijala pre taloženja u sedimentacionoj sredini (šumski požari). Ovaj litotip je čest sastojak mrkih ugljeva, posebno mekih mrkih ugljeva. Od ostalih litotipova se razlikuje po velikoj rezistentnosti tokom maturanosti, pre svega zbog toga što se sastoji od aromatičnih struktura.

Zemljasti litotip (eng. Mineral-rich Coal; ICCP, 1993) je izgrađen od fragmenata ostataka nižih biljaka, odnosno ostataka celuloze, hemiceluloze, lignina, spora, polena, lišća, smola, voskova i rezistentnih delova biljaka pomešanih sa mineralnom materijom, koju čine glina, kvarc, karbonati i sulfidi. Ovaj litotip se često javlja zajedno sa barskim litotipom u vidu proslojaka i fragmenata.

2.1.4. Mikroskopske komponente uglja

Macerali su osnovni, mikroskopski prepoznatljivi sastojci uglja, čija asocijacija određuje hemijske, fizičke i tehnološke osobine uglja određenog ranga (ICCP, 1963; Taylor et al., 1998).

Macerali nastaju od različitih biljnih organa, delova biljnih tkiva ili algi. Macerali iste grupe ne predstavljaju homogen materijal, već složenu smešu sličnih komponenata čiji hemijski sastav nije tačno utvrđen. Podela macerala u tipove i podtipove je izvedena na osnovu njihovih sličnih karakteristika. Ligniti i mrki ugljevi se sastoje uglavnom od macerala tipa huminita, liptinita i inertinita, dok kod kamenih ugljeva nalazimo vitrinite, liptinite i inertinite. Maceralna analiza se izvodi refleksionom mikroskopijom u vidljivoj i ultraljubičastoj svetlosti prema standardu [ISO 7404-3, 2009](#). Maceralni sastav uzorka uglja zavisi od sedimentacionih uslova (nivo podzemnih voda, redoks potencijal, pH i salinitet sredine), klimatskih uslova tokom taloženja organske materije, porekla organske supstance i stepena karbonifikacije.

2.1.4.1. Macerali grupe huminita/vitrinita

Najzastupljeniji macerali u svim humusnim ugljevima su macerali grupe huminita/vitrinita koji vode poreklo od huminskih kiselina (humusnog materijala) koje su nastale od celuloze, lignina i tanina drvenastih i zeljastih biljaka ([Taylor et al., 1998](#)). Humusni materijal nastaje mikrobiološkom degradacijom polaznog biljnog materijala, obično pri aerobnim i kiselim uslovima. Mikrobiološkom degradacijom polifenolnih materijala, kao što su lignin i tanini, nastaju fenolna jedinjenja koja doprinose očuvanju organske supstance u sedimentacionoj sredini, pošto su fenoli toksični za veliki broj mikroorganizama ([Vitorović, Jovančićević, 2005](#)). Osobine humusnog materijala u velikoj meri zavise od prisustva mikroorganizama, čiji se metaboliti takođe ugrađuju u huminske supstance, redoks potencijala i kiselosti sredine ([Taylor et al., 1998](#)). Delimičnom aerobnom degradacijom celuloze postaje oksiceluloza koja se daljom anaerobnom degradacijom ugrađuje u humusne materije i kasnije konvertuje u ulminit. Macerali grupe vitrinita korpohuminit i korpogelinit nastaju degradacijom tanina ([Taylor et al., 1998](#)). Organska materija od koje potiču macerali grupe huminita/vitrinita, tokom karbonifikacije prolazi kroz veliki broj promena i daje macerale koji su veoma različiti po izgledu. Iz tog razloga macerali ove grupe su podeljeni u više tipova macerala huminitske i vitrinitne grupe. Sa porastom ranga uglja macerali tipa huminita prelaze u macerale grupe vitrinita, a sa daljim porastom ranga uglja u procesu vitrinizacije, razlika između pojedinačnih tipova vitrinita se smanjuje. Kao što je već pomenuto, ova grupa macerala se koristi za određivanje ranga uglja, tj. maturanosti organske materije u uglju, merenjem refleksije huminita/vitrinita. Mrki ugljevi imaju refleksiju huminita u opsegu 0,26 – 0,50%Rr, dok je refleksija vitrinita za kamene ugljeve u opsegu od 0,51 do 2,00% Rr ([ICCP, 1998](#)). Podela macerala grupe huminita/vitrinita je prikazana u tabeli 1.

Tabela 1. Podela macerala grupe huminita/vitrinita ([ICCP, 1998](#); [Sýkorová et al., 2005](#); [Životić, 2018](#))

Grupa macerala	Podgrupa macerala	Macerali	Grupa macerala	Podgrupa macerala	Macerali
Ligniti i mrki ugljevi			Kameni ugljevi		
Huminiti	Telohuminiti	Tekstinit Ulminit	Vitriniti	Telovitriniti	Telinit Kolotelinit
	Detrohuminiti	Atrinit Densinit		Detrovitriniti	Vitrodetrinit Kolodetrinit
	Gelohuminiti	Korpohuminit Gelinit		Gelodetriniti	Korpogelinit Gelinit

2.1.4.2. Macerali grupe liptinita

Macerali grupe liptinita se u humusnim ugljevima javljaju u niskim koncentracijama i vode poreklo od delova biljaka obogaćenih u lipidnim materijama (kao što su spore, polen, voskovi, suberin, kutikule, lateks itd.), ugljovodonika i metabolita mikroorganizama. Ovi materijali su

relativno rezistentni na mikrobiološku degradaciju tako da se često nagomilavaju usled razlaganja manje otpornog biološkog materijala. Zbog svog porekla, ovi macerali sadrže veliku količinu vodonika i visok sadržaj alifatičnih struktura i sa povećanjem maturacije stvaraju tečne ugljovodonike (ICCP, 1963; Taylor et al., 1998). Karakteristika macerala grupe liptinita je njihova fluorescencija u ultraljubičastoj svetlosti, koja opada sa porastom ranga uglja. Refleksija macerala grupe liptinita, slično kao i kod vitrinita, raste sa povećanjem ranga. Pojedini macerali grupe liptinita počinju da menjaju refleksiju pri relativno visokoj refleksiji huminita/vitrinita (sporinit, 0,5%Rr; rezinit, 0,6 %Rr; kutinit 1,6 % Rr). U macerale grupe liptinita ubrajaju se: sporinit, polinit, kutinit, rezinit, suberinit, alginit, bituminit, liptodetrinit, hlorofilinit, fluorinit i eksudatinit.

2.1.4.3. Macerali grupe inertinita

Macerali grupe inertinita se karakterišu slabom reaktivnošću i vode poreklo od ostataka celuloze i lignina koji su pretrpeli intenzivne promene u oksidnim uslovima procesom fuzenizacije. Tokom procesa fuzenizacije nastaju macerali visoke refleksije, sa visokim sadržajem ugljenika i niskim sadržajem vodonika. U odnosu na vitrinit macerali tipa inertinita imaju visok O/C atomski odnos i približan H/C odnos. Ovi macerali nastaju tokom termičke degradacije biljnog materijala, intenzivne mikrobiološke degradacije i procesima geohemijske karbonifikacije iz macerala grupe huminita/vitrinita i liptinita (Taylor et al., 1998; ICCP, 2001). Kao što je već pomenuto, inertiniti imaju visoku refleksiju koja se značajno ne menja sa povećanjem ranga uglja i ne fluoresciraju u ultraljubičastoj svetlosti. Macerali grupe inertinita su: fuzenit, semifuzenit, funginit, inertodetrinit, sekretinit, makrinit i mikrinit.

2.1.5. Maceralna analiza i merenje refleksije huminita/vitrinita

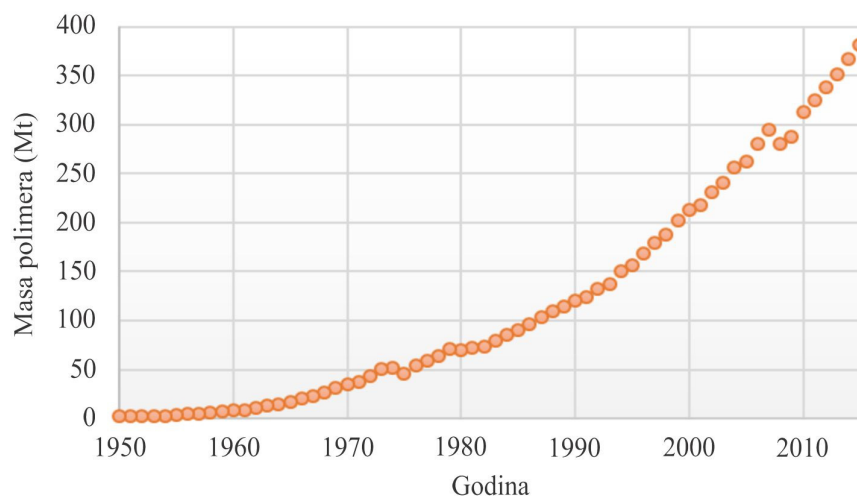
Analiza maceralnog sastava se izvodi na poliranim preparatima primenom refleksione mikroskopije (mikroskopiranje u odbijenoj svetlosti) u vidljivoj i ultraljubičastoj svetlosti u uljanoj imerziji. Određivanje maceralnog sastava se izvodi prema standardima ASTM D2799-05, 2005a, ASTM D2799-21, 2021 i ISO 7404-3, 2009. Prema ovim standardima, identifikacija macerala se radi na 500 nasumičnih tačaka unutar egzaktno definisane mreže u uzorku uglja. Algoritam za određivanje maceralnog sastava nasumično bira tačku na uzorku i identifikuju se i broje se samo macerali koji se nađu u končanicama mikroskopa. Na ovaj način se dobija reprezentativan sastav macerala koji ne zavisi od ljudskog faktora.

Kao što je već pomenuto, tokom maturacije organske supstance ugljeva, odnosno povećanja ranga uglja, dolazi do povećanja refleksije macerala grupe huminita/vitrinita. Refleksija huminita/vitrinita se određuje na sličan način kao i maceralni sastav, na poliranim preparatima, refleksionom mikroskopijom povezanom sa sistemom za merenje refleksije u uljanoj imerziji u monohromatskoj zelenoj svetlosti ($\lambda = 546 \text{ nm}$) (ASTM D2798-05, 2005b; ASTM D2798-21, 2021; ISO 7404-5, 2009). Pre merenja refleksije huminita/vitrinita, merni sistem se kalibriše na standardima poznate refleksije, koji se biraju na osnovu očekivane refleksije u uzorku uglja. Merenje refleksije huminita/vitrinita se može uraditi pomoću dve metode i to: slučajna, odnosno nasumična refleksija huminita/vitrinita (Rr, eng. Random Reflectance) i maksimalna refleksija huminita/vitrinita (R_{max}). Nasumična refleksija je refleksija čestice vitrinita slučajne orijentacije merena u nepolarizovanoj svetlosti i izražava se u procentima. Maksimalna refleksija je refleksija merena u polarizovanoj svetlosti dok je optički sistem pod uglom od 45° u odnosu na snop svetlosti, a rotacijom stočića se podešava refleksija čestice vitrinita na njenu maksimalnu vrednost. Refleksija huminita/vitrinita se najčešće meri na 100 tačaka, tj čestica huminita/vitrinita. Kod ugljeva niskog ranga vrednosti nasumične i maksimalne refleksije su iste pošto su macerali izotropni. Slučajna refleksija se takođe može odrediti kao prosek izmerene maksimalne vrednosti refleksije vitrinita i refleksije izmerene na istoj čestici kada se stočić okrene za 90° (Hower et al., 1994). Iako se refleksija huminita/vitrinita često koristi za određivanja ranga uglja neophodno je pažljivo pristupiti interpretaciji rezultata i korelisati ih sa drugim parametrima. U nekim slučajevima, refleksija

huminita/vitrinita u istom uzorku uglja može imati različite vrednosti ili pokazivati znatno niže vrednosti %Rr od realnih, posebno kada su macerali grupe vitrinita postali od prekursorske organske supstance različitog porekla.

2.2. Polietilen visoke gustine

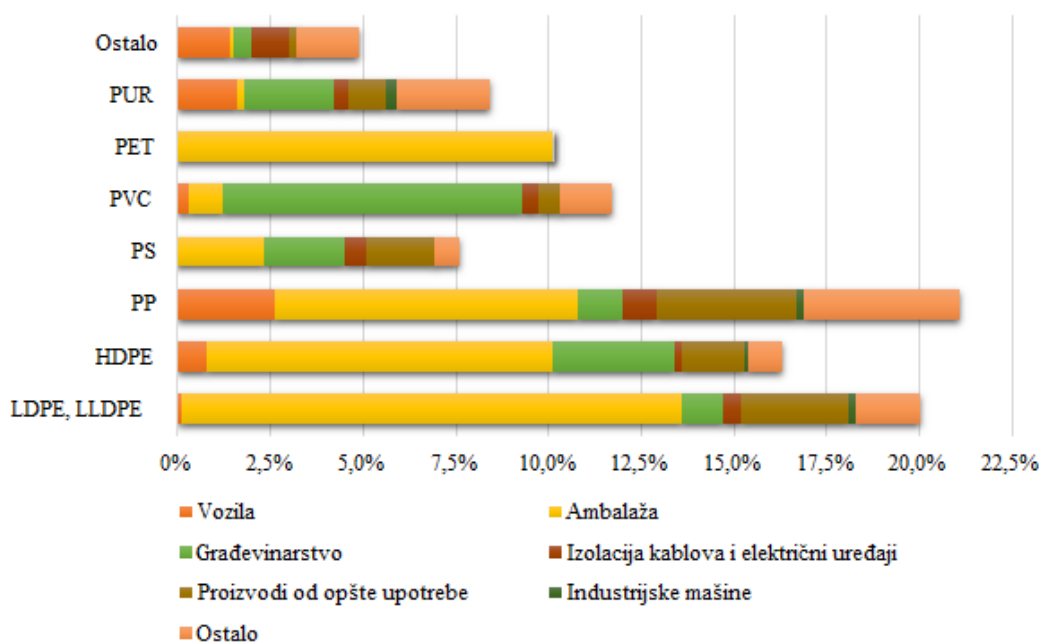
Veštački plastični materijali su danas skoro nezamenivi i imaju veoma široku primenu. Jedan od prvih otkrivenih sintetskih polimera je bakelit, 1905. godine, ali proizvodnja plastike u velikim količinama, izvan vojne i namenske industrije, je počela tek posle Drugog svetskog rata, tačnije od 1950. godine (Geyer et al., 2017). Veštački polimeri se mogu grubo podeliti u grupe termoplastičnih i termostabilnih plastičnih masa. Termoplastični polimeri mogu nakon očvršćavanja ponovo da se tope zagrevanjem, preoblikovati se i hlađenjem ponovo očvrstnuti, dok termostabilni plastični materijali nakon očvršćavanja ne mogu ponovo da se istope, pošto zagrevanjem prolaze kroz hemijske promene koje stvaraju trodimenzionalnu mrežu. Zbog ovih osobina termostabilni polimeri se koriste u proizvodnji predmeta koji su otporni na plamen, pošto temperaturne promene ovih polimera sprečavaju rasplamsavanje plamena i čak ako se materijal značajno izmeni, plamen se vrlo brzo gasi. U termoplastične polimere se ubrajaju: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil hlorid (PVC), polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS), akrilonitril- butadien-stiren (ABS), stiren-akrilonitril smola (SAN), poliamid (PA), polikarbonat (PC) i drugi, dok se u termostabilne polimere svrstavaju: poliuretani (PUR), nezasićeni poliestri, epoksidna smola, melaminska smola, vinil estri, silikon, fenol-formaldehidna smola, urea-formaldehidna smola, fenolna smola, akrilna smola i drugi. Zbog svojih povoljnih i raznolikih osobina veštački polimeri nalaze sve veću primenu u različitim granama industrije. Proizvodnja plastičnih materijala u svetu je 2019. godine iznosila 368 miliona tona (Plastics Europe, 2020). Na slici 1 je prikazan porast godišnje proizvodnje svih veštačkih polimera u periodu od 1950. do 2015. godine.



Slika 1. Godišnja proizvodnja veštačkih polimera i vlakana u milionima tona u periodu od 1950. do 2015. godine (Geyer et al., 2017).

Polietilen su slučajno otkrila dva britanska naučnika, Erik Foset (*Eric W. Fawcett*) i Redžinald Gibson (*Reginald O. Gibson*), 1933. godine dok su ispitivali uticaj povišenog pritiska, konkretno pritisak iznad 1000 atmosfera, na hemijske reakcije gasova. Tokom reakcije etilena i benzaldehida u autoklavu, na temperaturi od 170 °C i pritisku od 1900 atmosfera, primetili su značajan gubitak pritiska. Ustanovili su da je gubitak pritiska bio rezultat curenja benzaldehida iz sistema, ali kada su rastavili aparaturu primetili su materijal sličan vosku u reakcionoj cevi. Posle se

ustanovilo da je taj voskasti materijal u stvari polietilen (Trossarelli, Brunella, 2003). Već dve godine kasnije, polietilen se proizvodio u velikim količinama za oblaganje telefonskih kablova. Međutim, polietilen je najveću primenu dobio za vreme Drugog svetskog rata kada je bio od ključnog značaja u proizvodnji radarske opreme. Od 1950. godine polietilen ulazi u masovnu upotrebu, kada počinje da se proizvodi u dva oblika: „tvrđi“ koji se koristio za oblaganje cevi radi čuvanja nafte u rezervoarima i „meki“ koji se koristi kao omotač za prehrambene proizvode u mesnoj industriji i za oblaganje kablova. Zbog svojih osobina polietilen je našao veliku primenu u industriji, pre svega zbog dobrih mehaničkih osobina i netoksičnosti; različiti oblici polietilena se masovno koriste u proizvodnji ambalaža u prehrambenoj industriji, kao i različitih filmova i folija. Trenutno se industrijski proizvodi preko 1000 različitih vrsta veštačkih polimera, a 90 % polimera se proizvodi iz fosilnih goriva. Na slici 2 je prikazana primena najzastupljenijih veštačkih polimera u različitim granama industrije. Na osnovu ovih podataka zapaža se da se oko 40 % proizvedene plastike upotrebljava za proizvodnju ambalažnih materijala (European Commission Brefing, 2017). Najčešće korišćeni polimeri u ambalažnim materijalima su polietilen i polietilen tereftalat.



Slika 2. Udeo ukupne proizvodnje plastičnih materijala prema vrsti polimera i njihove primene u industriji u periodu od 2002. do 2014. godine. Podaci uzimaju u obzir potrošnju veštačkih polimera u SAD, Kini, Evropskoj Uniji i Indiji (Geyer et al., 2017).

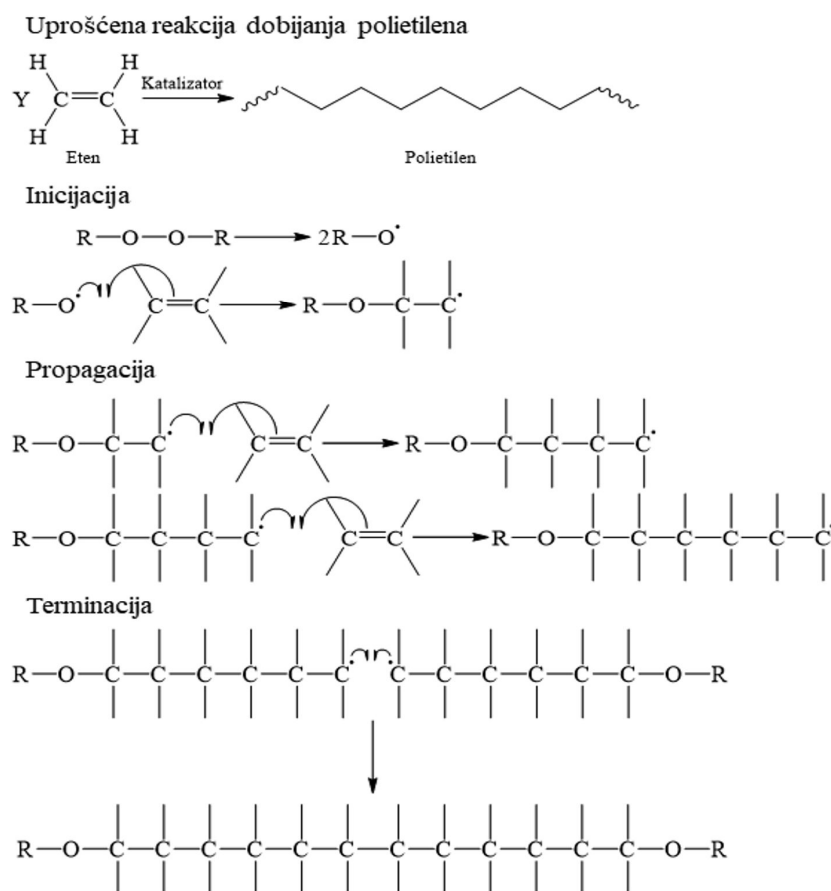
Legenda: PUR – poliuretan; PET – polietilen tereftalat; polietilen (PE), PVC – polivinil hlorid; PS – polistiren; PP – polipropilen; HDPE – polietilen visoke gustine; LDPE – polietilen niske gustine; LLDPE – linearni polietilen niske gustine.

Kao što je već pomenuto, polietilen pripada grupi termoplastičnih polimera i dobija se polimerizacijom etena (etilena, Vitorović, 1973). Polietilen je jedan od najčešće korišćenih veštačkih plastičnih materijala. Globalna proizvodnja polietilena je 2015. godine iznosila 116 miliona tona (Geyer et al., 2017). Velika primena polietilena proističe iz njegovih dobrih fizičkih i hemijskih osobina. Polietilen nema ukus i miris, ne kvasi se i fiziološki je bezopasan. Zbog ovih svojstava i tehničkih osobina našao je veliku primenu kao izolacioni materijal, za proizvodnju folija, cevi i boca, koristi se kao ambalažni materijal i u druge namene. Proizvodnja i potrošnja plastike je u porastu i očekuje se da će se taj trend nastaviti i u budućnosti.

Standardne plastične kese se sastoje od tankog filma polietilena. Polietilen se deli u kategorije prema gustini i frekvenciji molekularnog grananja. Dva najznačajnija polimera u

proizvodnji plastičnih kesa su polietilen niske gustine (eng. Low Density Polyethylene, LDPE) i polietilen visoke gustine (eng. High Density Polyethylene, HDPE).

Polietilen se komercijalno dobija polimerizacijom etena (etilena) odnosno, polietilen se sastoji od $-(CH_2)_n-$ nizova. U idealnom slučaju, polietilen bi trebao biti jedan dugi, linearni niz CH_2 ostataka. Međutim, prilikom reakcija polimerizacije, dolazi do račvanja i nastajanja bočnih lanaca. Zbog toga, polietilen nikada nije jedan dugi normalan niz, već uvek sadrži i bočne lance. U zavisnosti od stepena račvanja, odnosno od sadržaja bočnih ostataka, razlikuju se dve vrste polietilena: polietilen niske gustine (LDPE) koji ima visok stepen račvanja i polietilen visoke gustine (HDPE) koji ima nizak stepen račvanja. Stepem račvanja dosta utiče na fizičke osobine polietilena. Što je manji stepen račvanja, bolje su fizičke osobine. Zbog toga je HDPE čvršći, rastegljiviji i manje providan od LDPE. Kod HDPE su intramolekulske sile jače i on ima veći udeo kristalne strukture (Kumar et al., 2011). Do pedesetih godina dvadesetog veka, jedina vrsta polietilena koja se proizvodila bio je LDPE. Razlog nemogućnosti proizvodnje HDPE u to vreme, leži u tadašnjem procesu polimerizacije etilena, pošto je polimerizacija izvođena pod vrlo visokim pritiskom, što je za rezultat imalo dosta transfera lanaca prilikom polimerizacije, a samim tim i stvaranje bočnih lanaca. Tadašnja polietilenska plastika je zbog lošijih fizičkih osobina i visoke cene procesa proizvodnje (pre svega zbog primene visokog pritiska) imala ograničenu primenu, tako da nije imala široku primenu u svakodnevnom životu kao danas. LDPE se proizvodi pri visokim temperaturama (200 – 300 °C) i superkritičnom pritisku za eten (130 – 260 MPa) uz upotrebu organskih peroksida kao inicijatora (slika 3).



Slika 3. Mehanizam dobijanja polietilena niske gustine (LDPE).
http://preparatorychemistry.com/Bishop_Addition_Polymers.htm
<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/polymers.htm>

Do drastične promene je došlo kada je nemački hemičar Karl Ziegler upotrebio katalizator na bazi aluminijuma, danas poznat kao Ziegler-Natta katalizator. U pitanju je smeša trietilaluminijuma ($\text{Al}(\text{Et})_3$) i titan(IV)-hlorida (TiCl_4). Ideja je bila da trietilaluminijum i titan(IV)-hlorid reaguju međusobno i da se njihovom reakcijom stvori aktivni centar na kome će se odvijati dalja polimerizacija. U reakciji titan(IV)-hlorida sa trietilaluminijumom nastaje titan(III)-hlorid (TiCl_3), koji je reaktivniji od titan(IV)-hlorida zbog manje valence i sa monomerom (etenom), nakon što se eten doda u smešu, rastvoren u inertnom rastvaraču, na temperaturi od 100 °C pod atmosferskim pritiskom, daje polietilen sa vrlo malo račvanja i odličnim fizičkim osobinama, odnosno HDPE (Singh, Sharma 2008). Otkriće ovog savršenijeg i jeftinijeg postupka za polimerizaciju etena u polietilen je otvorilo vrata mnogo široj upotrebi polietilena i plastike uopšte, kakvu imamo danas. Danas je HDPE plastika svuda oko nas: u ambalažama, kutijama za hranu, kesama, baštenskim stolovima i stolicama, cevovodima, čamcima, mobilnim javnim toaletima, kućištima jeftinijih tehničkih uređaja, itd. Imajući u vidu da se polietilen proizvodi od etena, koji potiče od fosilnih goriva (eten se proizvodi iz etana koji se dobija eksploatacijom i preradom nafte), koja su neodrživ izvor energije koji će jednog dana, biti iscrpljeni, racionalna primena novoproducenog polietilena i upravljanje otpadnim polietilenom postaje neophodno. Procenjuje se da je za proizvodnju 1 kg HDPE potrebno oko 1,75 kg nafte (Kumar et al., 2011).

Polietilen je žilav i visokog modula elastičnosti. Sa povećanjem gustine raste modul elastičnosti, prekidna čvrstina, krutost, tvrdoća površine, a pri tome se smanjuje udarna žilavost. Hemijski je otporan na većinu hemikalija izuzev oksidujućih kiselina i halogena.

Na sobnoj temperaturi polietilen je nerastvoran u svim organskim rastvaračima, na temperaturama iznad 60 °C postepeno se rastvara u toluenu, ksilenu i ugljen-tetrahloridu. Tačka topljenja se kreće u opsegu od 112 do 143 °C. Modifikacija ovih osobina zavisi od strukture plastične mase, pre svega od učestalosti molekulskog grananja.

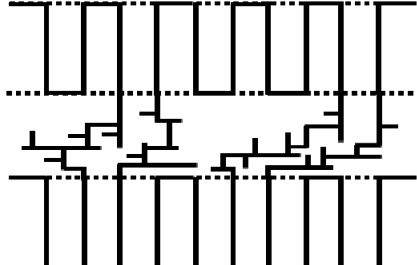
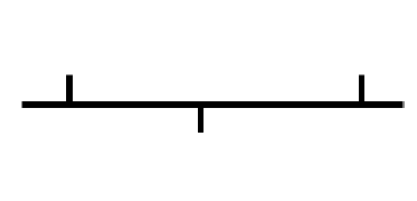
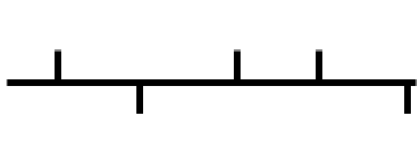
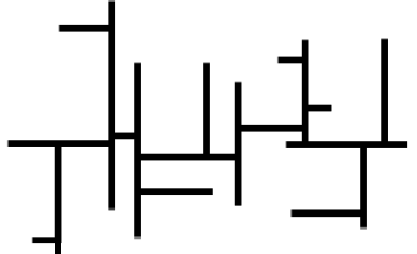
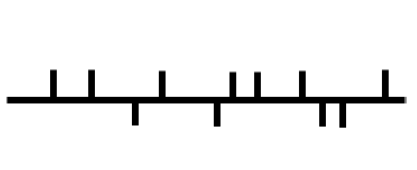
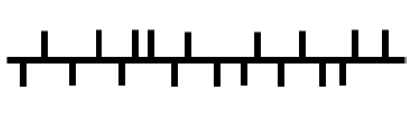
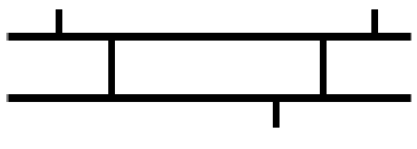
HDPE je linearan polimer čija je gustina u opsegu 0,945 – 0,965 g/cm³, dok je LDPE razgranat, sa gustinom od 0,915 do 0,925 g/cm³. Zbog razlike u strukturi, tačke topljenja kristalne strukture, tačke omekšavanja i zatezna sila su kod LDPE znatno niži nego za HDPE. LDPE pokazuje više istezanje pri lomljenju i jaču udarnu silu od značajno rigidnijeg HDPE. Takođe, LDPE je proziran za razliku od neprozirnog HDPE, zbog njegove niže kristalichnosti (55 %), naspram 85 – 95 % u HDPE. HDPE se češće koristi za proizvodnju plastičnih kesa zbog velike zatezne sile i manje energetski zahtevnog procesa proizvodnje (Dodiuk, Goodman, 2014; Kumar et al., 2011).

Osim dva pomenute vrste polietilena, prema molekulskoj strukturi i svojstvima razlikuju se:

- a) polietilen ultra visoke molekulske mase (eng. Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE)
- b) polietilen visoke gustine (HDPE)
- c) polietilen srednje gustine (eng. Medium Density Polyethylene, MDPE)
- d) polietilen niske gustine (LDPE)
- e) linearni polietilen niske gustine (eng. Linear Low Density Polyethylene, LLDPE)
- f) polietilen vrlo niske gustine (eng. Very Low Density Polyethylene, VLDPE)
- g) umreženi polietilen (eng. Crosslinked Polyethylene, PEX).

Njihova svojstva i najznačajnije oblasti primene date su u tabeli 2.

Tabela 2. Tipovi, uprošćena struktura, svojstva i oblasti primene različitih vrsta polietilena
(Dodiuk, Goodman, 2014; Kurtz, 2009; Lebarbé et al., 2014; Zhang et al., 2020)

Skraćen naziv	Šematski prikaz strukture	Svojstva	Primena
UHMVPE		Gustina 0.930 - 0.935 g/cm ³ , tačka topljenja 144 - 152 °C, prosečna molekulska masa jedinice polimera 10 ⁶ g/mol, samopodmazujuća svojstva, visoka udarna snaga i stabilnost	Tekstilna i hemijska industrija, ambalaža, medicina (za veštačke zglobove)
HDPE		Gustina 0.941 - 0.960 g/cm ³ , tačka topljenja 128 - 136 °C, dobra mehanička svojstva, velika žilavost/plastičnost, UV stabilnost i hemijska otpornost	Ambalaža (kozmetika), boce, cevi za vodu i hemikalije, kontejneri
MDPE		Gustina 0,926 - 0,940 g/cm ³ , tačka topljenja 120 - 130 °C; otporniji na udar i stvaranje napuklina, ali manje tvrdoće i krutosti od HDPE	Cevi i instalacije za gas, kese, stezljivi filmovi, folije
LDPE		Gustina 0,910 - 0,940 g/cm ³ , tačka topljenja 105 - 115 °C, niža rastezna čvrstina, dobra preradljivost, velika razvlačivost	Kruti rezervoari i boce, kese, folije (ambalaža)
LLDPE		Gustina 0.915 - 0.925 g/cm ³ , tačka topljenja 100 - 130 °C, veća rastezna čvrstina, udarna i savojna žilavost od LDPE, proziran	Igračke, cevi, izolacija za električne kablove, filmovi
VLDPE		Gustina 0,880 - 0,915 g/cm ³ , tačka topljenja 100 - 130 °C, velika žilavost	Cevi, kese za led i smrznutu hranu, ambalaža za hranu
PEX		Srednje do visoke gustine, poboljšana toplotna svojstva i hemijska postojanost	Cevi za centralno grejanje, vodovodne i industrijske cevi

2.3. Piroliza uglja

Pirolizom se naziva nepovratna anaerobna termohemijska dekompozicija materijala pri povišenim temperaturama (obično preko 300 °C). Prednost procesa pirolize je konverzija supstrata

niske energetske vrednosti u tečnosti više energetske vrednosti (veštačka nafta), čvrste proizvode (koks) i gasovite proizvode niske gustine (singas) (Foerst, Ullmann, 1963).

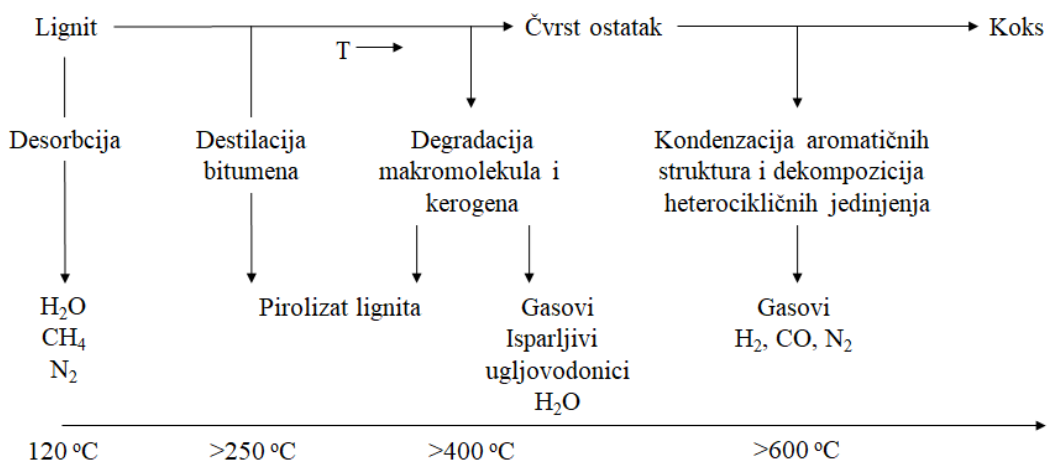
Pod procesom pirolize podrazumeva se temperaturni tretman bituminoznih goriva, kao što su drvo, treset, mrki i kameni ugalj i bituminozni škrljci (uljni šejlovi) i pesak, u odsustvu kiseonika na temperaturama od 600 °C (švelovanje) do 1200 °C (koksovanje). Cilj temperaturnog tretmana kod švelovanja je favorizovano dobijanje katrana, odnosno tečnog pirolizata, kao hemijske sirovine, dok je kod koksovanja to stvaranje koksa. Pored katrana i koksa, prilikom termičkog razlaganja sirovine, stvara se i gas i oslobađa se higroskopna vlaga. Između švelovanja i koksovanja dakle ne postoji principijalna razlika, već je prevashodno razlika u postavljanju „cilja“ termičkog tretmana, koji pored razlike u kvalitetu proizvoda povlači i razlike u tehničkom sprovođenju procesa (Foerst, Ullmann, 1963).

Piroliza se vekovima koristila za proizvodnju ćumura i uglja. U današnje vreme piroliza se koristi za proizvodnju ćumura, koksa, aktivnog uglja, ugljeničnih vlakana i metanola. Raspodela proizvoda, veštačke nafte, koksa i singasa, zavisi od vrste pirolize, reakcionih uslova i polaznih sirovina. Proces pirolize se grubo može podeliti prema korišćenom pirolitičkom sistemu na pirolizu u zatvorenom i otvorenom sistemu; prema brzini zagrevanja piroliza se može podeliti na sporu (< 1 °C/s), srednje brzu (5 - 10 °C/s), brzu (10 - 100 °C/s) i fleš pirolizu (> 100 °C/s), a na osnovu radne temperature na likvefakciju (obično u temperaturnom opsegu od 400 do 650 °C) i gasifikaciju (temperature veće od 700 °C) (Foerst, Ullmann, 1963; van Heek, Hodek, 1994). U zatvorenom sistemu uzorak se pirolizuje pri povišenom pritisku u atmosferi inertnog gasa, pri čemu se uzorak i proizvodi pirolize zadržavaju u pirolizeru tokom celog trajanja pirolize, što pored primarnih termičkih reakcija, omogućava i sekundarne termičke reakcije na proizvodima postalim u primarnim reakcijama. Drugim rečima povišen pritisak sprečava „isparavanje“ tečnih proizvoda, kao i njihovo difundovanje kroz čestice uglja, tako da dolazi do reakcija rekombinacije primarnih proizvoda pirolize, što rezultuje povećanjem prinosa čvrstih i gasovitih proizvoda i smanjenjem prinosa tečnih proizvoda pirolize (van Heek, Hodek, 1994). U otvorenom sistemu, inertni gas slobodno cirkuliše, tako da se primarni proizvodi pirolize ne zadržavaju u zoni zagrevanja, pa je odvijanje sekundarnih reakcija svedeno na minimum. Od pomenutih tipova pirolitičkih procesa, brza i fleš piroliza daju maksimalnu produkciju veštačke nafte, spora piroliza povećava prinos koksa, a gasifikacija omogućava maksimalnu produkciju singasa.

Lignit ima visok sadržaj isparljivih materija, što pogoduje procesu pirolize u cilju dobijanja korisnih čvrstih, tečnih i gasovitih proizvoda. Ideja je da se pirolizom značajno poboljšaju karakteristike lignita kao čvrstog goriva, odnosno da dobijeni čvrst proizvod ima veću toplotnu moć u odnosu na polazni lignit, a da se „usput“ iskoriste oslobođeni tečni i gasoviti proizvodi. Najveću prepreku u procesu pirolize lignita predstavlja visok sadržaj vlage i kiseonika i nizak sadržaj vodonika. Tokom pirolize značajna količina energija se troši na isparavanje vlage, takođe tokom reakcija termičkog krakovanja nastaje i pirolitička voda, što dodatno smanjuje sadržaj vodonika. Ukoliko je cilj pirolize dobijanje što veće količine veštačke nafte i gasa, smanjenje sadržaja vodonika je nepoželjno, pošto se na taj način sprečava stvaranje molekula manje molekulske mase terminacijom slobodnih radikala reakcijom sa atomom vodonika. Ovo je od posebnog značaja kod piroliza u otvorenom sistemu u kojima su sekundarne reakcije skoro svedene na minimum. Pored toga visok sadržaj kiseonika narušava inertnu atmosferu tokom pirolize, tako da dolazi do oksidacije proizvoda pirolize. Za održavanje inertne atmosfere se najčešće koristi azot, a ređe argon (pošto je skup i smanjuje ekonomsku isplativost procesa). Moguće je koristiti i vodonik ali, za razliku od azota i argona, vodonik se tokom pirolize troši. Ovaj proces se naziva hidrogenopiroliza. Tokom ovog procesa vodonik reaguje sa slobodnim radikalima nastalim krakovanjem organske supstance lignita, i samim tim se sprečavaju sekundarne reakcije polimerizacije, pa se ostvaruje veći prinos i bolji kvalitet tečnog pirolizata i gas. Svojstva i sastav tečnog pirolizata, kao što je visok sadržaj vlage i heteroatoma, prisustvo oksidanasa, organskih kiselina i široke destilacione krive sprečavaju njegovu direktnu upotrebu kao goriva, tako da je dodatan tretman neophodan, na primer destilacijom, hidrokrakovanjem ili katalitičkim krakovanjem u fluidizovanom sloju.

Pirolitički uslovi značajno utiču na sastav i prinos proizvoda pirolize. Osim uticaja upotrebljenog inertnog gasa, na prinose i sastav proizvoda pirolize lignita utiču: temperatura, dužina trajanja pirolize i tip reaktora. Na proizvode pirolize utiče i to, da li se koristi sirov lignit ili briketi lignita. Briketi lignita su drugačije strukture i sastava, jer je lignit već pretrpeo termičku obradu pri briketiranju i sadrži aditive za proizvodnju briketa. Bez obzira na zavisnost tačnog sastava proizvoda pirolize lignita od pomenutih uslova, postoje neke opšte karakteristike. Na osnovu hemijskih promena uglja tokom pirolize sa niskom brzinom zagrevanja može se razlikovati pet faza i to: faza zagrevanja (20 - 105 °C), faza sušenja (105 - 220 °C), faza preoslobađanja gasa (220 - 465 °C), glavno oslobađanje gasa (465 - 830 °C) i faza posle oslobađanja gasa (> 830 °C). U fazi zagrevanja na 70 °C počinje isparavanje vode koje dostiže maksimum na 105 °C. Zagrevanjem do 220 °C se uklanja sva higroskopna vlaga, takođe pri ovoj temperaturi počinje stvaranje vode kao proizvoda krakovanja (dehidracije) što se preklapa sa početkom stvaranja pirolizata na 270 °C. Pri početnom zagrevanju, u intervalu od oko 100 °C do oko 300 °C, nema značajne emisije gasova i pre svega dolazi do izdvajanja vlage i adsorbovanih gasova, kao što su kiseonik i azot (Xu et al., 2013a). Termička degradacija kerogena lignita počinje na oko 350 °C. Tada počinje izdvajanje ugljen-monoksida (CO) i ugljen-dioksida (CO₂), usled reakcija dekarboksilacije organske supstance lignita. Količina oslobođenog gasa se povećava na oko 500 °C. Na toj temperaturi pored CO i CO₂ počinju da se oslobađaju metan (CH₄), etan (C₂H₆) i eten (C₂H₄) (Xu et al., 2013a). Na temperaturama iznad 400 °C stvaranje pirolizata dostiže maksimum i zadržava se u temperaturnom intervalu 550 - 600 °C. U temperaturnom opsegu od 450 °C, tj. u sredini švelnog opsega gubitak mase je značajan zbog stvaranja tečnih proizvoda. Iznad te temperature stvaranje gasova, kao što su CO₂, CO i CH₄, preuzima dominantnu ulogu u gubitku mase. U temperaturnom opsegu između 400 i 600 °C se dalje oslobađaju i niži ugljovodonici u količinama od 4 - 6 zapreminskih %. Vodonik se izdvaja pretežno na temperaturama iznad 600 °C (Foerst, Ullmann, 1963). Dakle, od gasovitih proizvoda, izdvajaju se uglavnom molekuli male molekulske mase, koji nastaju pri reakcijama cepanja dužih nizova i otvaranja prstena (Xu et al., 2013a). Nizovi čije cepanje uzrokuje izdvajanje malih molekula su alifatnični bočni nizovi. Tada se oslobađa i gasoviti vodonik, ali on se troši na reakciju sa oslobođenim kiseonikom (Chunmei et al., 2014). Takođe, izdvajaju se i ugljovodonici (alkani i alkeni) dužeg niza, koji hlađenjem postaju deo tečnog proizvoda. Kada se tokom pirolize lignita unutar pora lignita formiraju primarni isparljivi proizvodi male molekulske mase, ukoliko su stabilni mogu da napuste pore lignita i isparavaju, a ako su nestabilni onda se kroz sekundarne kondenzacione reakcije udružuju u veće molekule. Tako nastali proizvodi veće molekulske mase mogu da napuste pore lignita i postepeno isparavaju sa površine lignita, ili se dalje krakuju stvarajući jedinjenja manje molekulske mase i gasove (Ballice, 2002). To objašnjava relativno ravnomernu raspodelu ugljovodonika kraćeg i dužeg niza u tečnim proizvodima pirolize lignita. Generalno, sa povećanjem temperature, raskidanje veza u lignitu se odvija lakše, pa je zato na višim temperaturama prinos oslobođenih tečnih i gasovitih proizvoda veći, a prinos čvrstog proizvoda manji (Chunmei et al., 2014). Što se tiče čvrstog proizvoda, odnosno čvrstog ostatka nakon pirolize lignita, udeo vlage se drastično smanjuje, kiseonik se skoro potpuno uklanja, a udeo ugljenika se značajno povećava u odnosu na polazni lignit. Odnos H/C se značajno smanjuje, pošto se smanjuje udeo vodonika. Čvrst proizvod pirolize uglja se naziva i polukoks. Nastali polukoks je i mehanički jači od polaznog lignita. Tokom pirolize dolazi do značajnih promena u mikro-morfologiji lignita i te promene se mogu pratiti putem skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. Scanning Electron Microscopy, SEM). Snimci lignita tokom pirolize dobijeni ovom tehnikom, uz uvećanje od 3000 puta, ukazuju na formiranje pora u strukturi lignita usled isparavanja. Sa povećanjem temperature, povećava se broj i veličina pora. Tek na vrlo visokim temperaturama, oko 900 °C, pojavljuje se glatka struktura (Mo et al., 2012). Jedna od primena polukoksa dobijenog pirolizom lignita je upotreba za redukciju oksida gvožđa u rudama gvožđa, odnosno za proizvodnju čelika (Narcin et al., 1995). Zapaljivost čvrstog proizvoda pirolize lignita je veoma bitna zbog njegove primene za PCI metodu (eng. Pulverized Coal Injection Method), koja podrazumeva unapređivanje visoke peći za proizvodnju gvožđa. Zapaljivost se može proučavati primenom termogravimetrijske analize (TGA). Rezultati ove metode pokazuju da veću zapaljivost ima čvrst

proizvod niskotemperaturne pirolize lignita (na temperaturama do 450°C). Razlog tome je veći broj aktivnih mesta i manja uređenost strukture kod polukoksa dobijenog niskotemperaturnom pirolizom lignita, u odnosu na polukoks dobijen pirolizom lignita na višim temperaturama (Meng et al., 2014). Uprošćen šematski prikaz procesa pirolize lignita je prikazan na slici 4.



Slika 4. Uprošćen šematski prikaz procesa pirolize lignita (van Heek, Hodek, 1994).

Piroliza uglja uključuje veliki broj hemijskih i fizičkih procesa, ali neki fenomeni još uvek nisu objašnjeni, kao što je oslobađanje visokoisparljivih proizvoda na visokim temperaturama i činjenica da ugljevi sličnog polaznog hemijskog sastava daju različite prinose proizvoda pirolize pri istim pirolitičkim uslovima.

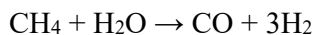
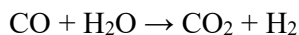
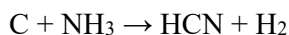
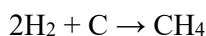
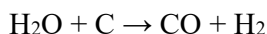
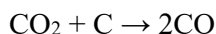
Postoji dosta podataka koji pokazuju da proces prenosa mase ima značajnu ulogu u određivanju prinosa isparljivih komponenti tokom pirolize. Modeli viskoznosti su razvijeni na osnovu metaplast teorije, ali nije uspešno opisan mehanizam izlaska pirolizata iz pora čestica uglja, niti mehanizam kondenzacije koksa.

Postoje dva tipa reakcija tokom procesa pirolize uglja i to:

1. Primarne reakcije - oslobađanje gasa, pirolizata i čađi (koksa) koji se direktno oslobađaju iz uglja i
2. Sekundarne reakcije - stvaranje sekundarnog gasa, pirolizata i koksa koji nastaju iz primarnog gasa, pirolizata i koksa (Yongli, Rong, 2011).

Veći deo procesa pirolize se odvija unutar čestica, osim malog dela koji se odvija na spoljašnjoj površini čestica. Oslobođeni gas i pirolizat se iz unutrašnjosti čestica, odnosno unutar pora, kreće prema površini čestica. Samo gas i pirolizat koji je već difundovao izvan čestice se smatra isparljivom materijom, dok gas i pirolizat koji ne napusti pore čestice simultano prolazi kroz difuziju i sekundarne reakcije u porama. Veličina pora uglja se kao što je već pomenuto, menja tokom pirolize (Yongli, Rong, 2011).

Glavne sekundarne reakcije gasova unutar pora uključuju sledeće homogene i heterogene reakcije (Yongli, Rong, 2011):



Različiti tipovi uglja imaju različitu strukturu pora iako imaju sličan hemijski sastav i uopšteno imaju različit prosečan poluprečnik mikropora. Za realne uzorke uglja prosečan poluprečnik mikropora je u opsegu od 10 do 500 nm (Yongli, Rong, 2011).

Pošto pirolizat ima znatno veću molekulsku masu od gasa, njegova difuzija je znatno sporija sa većom mogućnošću za sekundarnim reakcije. Veći koeficijent difuzije omogućava pirolizatu da brže izlazi iz pora, tako da je vreme zadržavanja u porama kraće, što smanjuje intenzitet sekundarnih reakcija i više ulja izlazi iz pora. Numerički rezultati pokazuju da je difuzija oslobođenih produkata u primarnoj reakciji važna za prinos isparljivih materija u finalnom proizvodu.

2.4. Piroliza polietilena visoke gustine

Zbog velike upotrebe plastičnih materijala, pre svega u pakovanju i ambalaži upravljanje plastičnim otpadom postaje značajan globalni problem. Da bi se smanjila količina otpadne plastike, većina razvijenih zemalja aktivno odvaja plastičnu ambalažu i reciklira plastični otpad. Reciklaža se deli na primarnu, sekundarnu, tercijarnu i kvaternarnu. Primarno recikliranje je najjednostavnije i najjeftinije, izvodi se u samoj fabrici i odnosi se sa na „čiste“ polimere. Pošto ovi ostaci nemaju značajniju količinu primesa mogu se direktno mešati sa originalnim sirovinama, ili se direktno koriste u proizvodnji polimera lošijeg kvaliteta. Sekundarno recikliranje odnosi se na mehaničko odvajanje polimera od pratećih primesa. Dalje se smeše polimera ili mogu razdvajati na ishodišne polimerne komponente i uključiti u proces primarnog recikliranja, ili se polimerna smeša stapa i dalje koristi (Kumar et al., 2011). Tercijarno recikliranje podrazumeva tretman otpadnog polimernog materijala, pri čemu se on termički ili hemijski konvertuje u manje molekule, obično tečnosti ili gasove, mada su opisane i konverzije u čvrste proizvode, posebno voskove. Tercijarno recikliranje obuhvata hemolizu, gasifikaciju ili delimičnu oksidaciju i pirolizu. Hemolizom se „čisti“ polimerni materijali depolimerizuju do monomera. Ova metoda se primenjuje kod polikondenzacionih polimera, kao što su poliamidi, poliestri, polikarbonati i slično. Međutim, budući da nijedan od navedenih supstrata spontano ne podleže hidrolizi, neophodna je primena katalizatora (Kumar et al., 2011). Gasifikacija ili delimična oksidacija podrazumeva tretman polimera sa vazduhom i/ili vodenom parom pri čemu se kao glavni proizvod dobija vodeni gas ($\text{CO} + \text{H}_2$). Maksimalna efikasnost proizvodnje vodonika iz polimernih materijala 60 – 70 % postignuta je kombinacijom dvostepene pirolize i delimične oksidacije. Kogasifikacija biomase sa polimerima takođe je rezultovala porastom sadržaja H_2 u gasovitom proizvodu uz smanjenje sadržaja CO. Proizvodnja masovno korišćenih hemikalija, kao što je sirćetna kiselina je takođe moguća iz poliolefina oksidacijom pomoću NO i/ili O_2 (Garforth et al., 2004). Budući da većina polimernih materijala ima relativno visoku toplotnu moć (tabela 3, Themelis et al., 2011), tokom kvaternarnog recikliranja otpadni polimerni materijal se sagoreva za dobijanje električne energije. Ova metoda se najčešće koristi za plastični otpadni materijal koji sadrži veliku količinu onečišćenja ili je odvajanje pojedinačnih plastičnih materijala ekonomski neisplativo ili nemoguće. U tabeli 3 su poređenja radi, date i vrednosti toplotne moći za neka konvencionalna goriva.

Piroliza je pogodan proces za reciklažu otpadne plastike, odnosno za valorizaciju otpada koji dolazi iz industrijskih postrojenja gde se materijal za pakovanje i ambalažni otpad klasifikuje i razdvaja za njihovo naknadno mehaničko recikliranje. U procesu pirolize organske komponente materijala se razgrađuju stvarajući tečne i gasovite proizvode koji se mogu koristiti kao gorivo, ili kao izvor hemikalija. Neorganski sastojci, kao što su punioci i metali, uglavnom ostaju nepromenjeni. Pirolizom oslobođene organske supstance i metali se mogu ponovo izolovati, a ostale neorganske komponente se mogu ponovo upotrebiti, ili u krajnjem slučaju, znatno manja količina materijala se mora odložiti na deponiju. Piroliza je posebno pogodna za produkte koji sadrže plastiku i ostale sastojke, kako organske tako i neorganske, koji se ne mogu mehanički razdvojiti.

Tabela 3. Izračunate donje toplotne moći polimernih materijala i toplotne moći nekih konvencionalnih goriva (Themelis et al., 2011; Vitorović, Jovančićević, 2005)

Materijal	Toplotna moć (MJ/kg)
Polietilen tereftalat	24
Polietilen visoke gustine	44
Polietilen niske gustine	28
Polivinil hlorid	19
Polipropilen	44
Polistiren	41
Prirodni gas	47,2
Sirova nafta	42,8
Ugalj (lignit - antracit)	13,5 - 36
Drvo	12,5

Dobijeno ulje, tj. tečni pirolizat, je složena smeša organskih jedinjenja koja sadrži korisne komponente, kao što su stiren, toluen, etilbenzen, itd. Čvrst ostatak pirolize se sastoji od neorganskih komponenti, koje su bile prisutne i u polaznom materijalu (sirovini), i čađi koja nastaje tokom procesa piroize. Gasovi nastali tokom pirolize se sastoje od ugljovodonika i nešto CO i CO₂ i imaju visoku toplotnu moć, pa se mogu upotrebiti, na primer, za proizvodnju električne energije. Piroliza se izvodi u inertoj atmosferi azota, da bi se izbegla oksidacija polaznog materijala.

Sastav sirovog materijala, zaostalog posle odvajanja komponenti, koje postrojenje za reciklažu može da izoluje, značajno utiče na sastav pirolizata. Veliki sadržaj papira daje vodu u tečnom pirolizatu, kao i CO i CO₂ u gasu. Polietilenski materijal daje viskozne tečnosti u pirolizatu. Interesantno je da uzorci koji sadrže veću količinu metala daju više aromatičnih jedinjenja, što se smatra da je rezultat katalitičkog delovanja metala (López et al., 2010).

Prinos pirolize i karakteristike dobijenih proizvoda ne zavise samo od sirovina i uslova pirolize, već i od specifičnih karakteristika sistema koji se koristi, kao što su tip i veličina reaktora (geometrija sistema), efikasnost prenosa toplote i vreme zadržavanja.

Tokom pirolize plastike, stvara se koksni ostatak, a tendencija formiranja koksnoeg ostatka zavisi od hemijske strukture polimernog materijala. Ta tendencija se povećava kada polimeri sadrže funkcionalne grupe koje imaju sposobnost da reaguju sa vodonikovim atomom iz polimerne strukture, kao što su -OH i >C=O grupa. U zavisnosti od uslova, polietilen pirolizom daje tečni proizvod, gas i vosak (López et al., 2010).

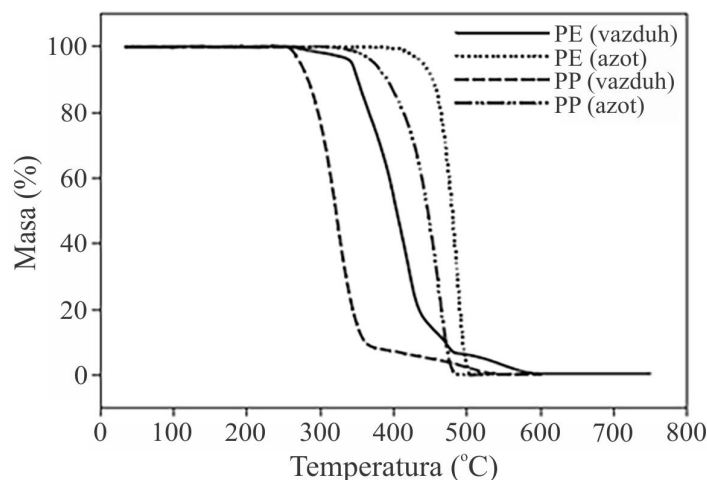
Termička degradacija plastike se smatra jednim od najverovatnijih rešenja problema tretmana otpadne plastike u industrijskim razmerama. Termičko krakovanje poliolefina se može vršiti primenom dve različite strategije:

1. Termičko krakovanje na nižim temperaturama, radi dobijanja većih prinosa voska (ugljovodonici dugog niza) i smanjenja količine gasa i tečnog pirolizata;
2. Termička piroliza na temperaturama iznad 700 °C, da bi se dobio veći prinos gasa i aromatičnih jedinjenja, uz značajno smanjenje prinosa voska (Olazar et al., 2009).

Termička piroliza zahteva velike količine energije, zbog niske toplotne provodljivosti poliolefina i endoternosti procesa.

Mehanizam degradacije polimera je generalno opisan kao slobodnoradikalni u slučaju termičke degradacije bez prisustva katalizatora. Ako se koriste katalizatori, mehanizam je uopšteno jonski (Miskolczi, Nagy, 2012). Upotreba katalizatora modifikuje proces, tako da se ugljovodonici stvaraju u željenom opsegu, i obično sa većom tržišnom vrednošću. Takođe, primenom katalizatora može se smanjiti i temperatura potrebna za izvođenje pirolize (Olazar et al., 2009).

U inertoj atmosferi, polietilen pokazuje termičku stabilnost do temperature od 400 °C; degradacija započinje posle te temperature uz značajan gubitak mase između 400 i 500 °C (slika 5). Iznad 500 °C materijal biva potpuno degradovan, gotovo bez ostataka (Sudip, Ralph, 2012).



Slika 5. Termogravimetrijski profil degradacija polietilena (PE) i polipropilena (PP) u prisustvu vazduha i u inertoj atmosferi azota (Sudip, Ralph, 2012).

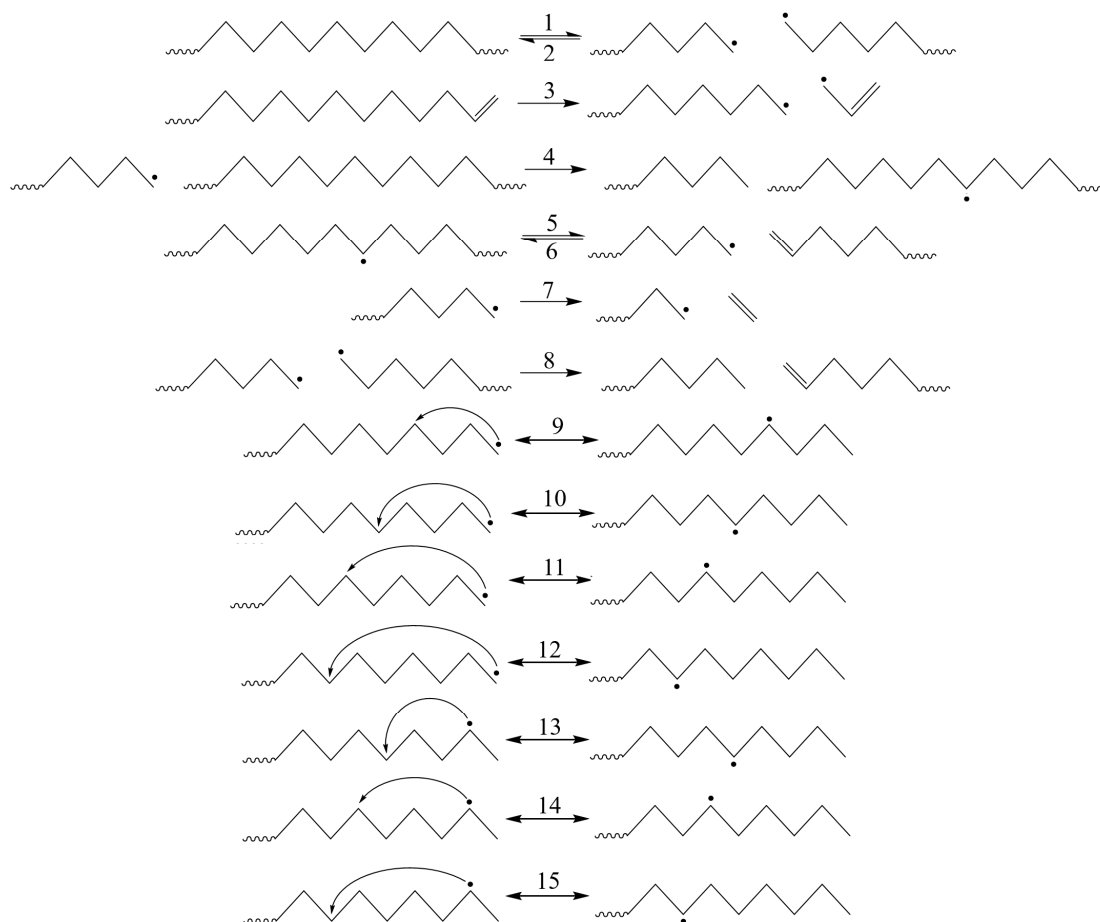
Gasoviti proizvodi koji se dobijaju pirolizom polietilena na temperaturi od 420 do 440 °C se primarno sastoje od etana i etena (C₂, 52%) i izomera butana i butena (C₄, 32%). Čvrst ostatak može biti neorganskog porekla i/ili čađ, i/ili nekonvertovan PE. Kako piroliza polietilena ima visoku energiju aktivacije (280 - 320 kJ/mol), povećanje temperature pirolize do određene mere rezultuje povećanjem prinosa gasovitog proizvoda (Moser et al., 2014).

Termička degradacija polietilena se odvija nasumičnim prekidanjem lanca, praćenim slobodnoradikalnom reakcijama, uključujući i intermolekulski transfer vodonika. Kontrolni korak za termičku degradaciju polietilena je nasumično prekidanje polimernog lanca. Ovo dovodi do stvaranja širokog opsega proizvoda tipa alkana i alkena. HDPE ima najmanji procenat grananja i najstabilniji je od svih tipova polietilena. Pored grananja lanca, polietilen može da sadrži (u malom procentu) i funkcionalne grupe, kao što su: peroksidi, karbonili, ili čak nezasićene strukture kao nečistoće koje mogu nastati tokom proizvodnje polimera, skladištenja ili prerade. Ove funkcionalne grupe su osetljive na degradaciju (Sudip, Ralph, 2012).

Čvrst ostatak pirolize PE može predstavljati frakciju čija je tačka ključanja iznad 420 °C, analognu sa frakcijom visoke tačke ključanja iz vakuum destilacije nafte. Dalje termičko krakovanje ovog proizvoda može biti postignuto povećanjem temperature pirolize i/ili vremena trajanja pirolize, što povećava prinos tečnog pirolizata. Čvrst ostatak zajedno sa teško isparljivim komponentama pirolizata HDPE ima potencijal za upotrebu kao osnovna sirovina u proizvodnji maziva, jer posle dalje rafinacije, što podrazumeva uklanjanje voskova i izomerizaciju može dati API grupu II/III, tj. osnovna ulja za maziva (Moser et al., 2014).

Termička degradacija HDPE je slobodnoradikalni proces i može se podeliti u četiri osnovna stupnja i to: radikalska inicijacija (gubitak vodonikovog atoma), depropagacija (suprotan proces propagaciji prilikom polimerizacije), intermolekulski i intramolekulski transfer vodonika praćen β-raskidanjem (inicijalni korak u hemiji termičkog krakovanja ugljovodonika i formiranju slobodnih radikala), i na kraju terminacija radikala (Al-Salem, Lettieri, 2010). HDPE je stabilan u procesu pirolize i njegova dekompozicija, odnosno glavna reakcija termičkog krakovanja, se odvija u uskom temperaturnom opsegu od 477 do 521 °C (Consea et al., 1994). Reakcioni mehanizam pirolize HDPE je prikazan na slici 6 (Motawie et al., 2015).

S obzirom, da su polimerni materijali, kao što su polietilen i polipropilen bogati vodonikom u odnosu na kerogen prirodnih supstrata kao što je ugalj, danas se sve više pažnje posvećuje i kopirolizi polietilena i polipropilena sa ugljem koja bi doprinela balansu vodonika, što omogućava uspešniju konverziju u ugljovodonične sirovine. Stoga, kopiroлиза može biti ekološki povoljan način za transformaciju uglja i plastike u korisne proizvode, kao što su hemikalije i goriva (Aboulkas et al., 2012; Kojić et al., 2018, 2021).



Slika 6. Mehanizam pirolize HDPE, prema [Motawie et al. \(2015\)](#).

- (1) raskidanje veza; (2) rekombinacija radikala; (3) raskidanje alilnih veza; (4) zahvat vodonika; (5) β -raskidnje u središnjem delu niza; (6) adicija radikala; (7) β -raskidnje na kraju niza; (8) disproporcija; (9) 1,4-premeštanje vodonika; (10) 1,5-premeštanje vodonika; (11) 1,6-premeštanje vodonika; (12) 1,7- premeštanje vodonika; (13) χ , $\chi+3$ -premeštanje vodonika; (14) χ , $\chi+4$ -premeštanje vodonika; (15) χ , $\chi+5$ -premeštanje vodonika.

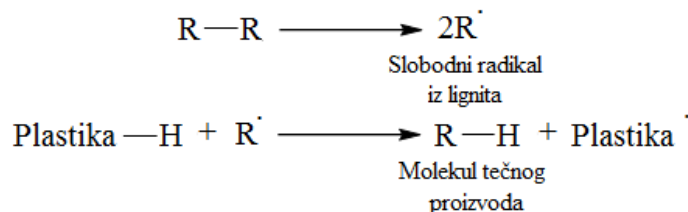
2.5. Piroliza uglja i polietilena visoke gustine (kopiroliza)

Kao što je pomenuto u prethodnom poglavlju, tretman plastičnog otpadnog materijala postaje sve veći problem, pre svega zbog povećanja količine otpada i nemogućnosti efikasnog razdvajanja pojedinačnih polimernih materijala. Spaljivanje otpadne plastike u specijalnim termoelektranama postepeno gubi na značaju, pre svega zbog cene procesa i negativnih uticaja na životnu sredinu. Tehnike pirolize sve više dobijaju na značaju pošto mogu doprineti smanjenju količine otpadnih sintetičkih polimera, uz istovremeno stvaranje proizvoda koji mogu postati efikasna zamena za fosilna goriva. Metoda termičke kopirolize može biti ekološki povoljan način za transformaciju uglja i plastike u korisne proizvode, kao što su hemikalije i goriva.

Osim likvifikacije plastike, hemijski tretman otpadne plastike dobija na značaju, posebno u vidu prerade sa ugljem, da bi se iskoristila prednost vodonikom bogatih sintetičkih polimera i na taj način unapredila konverzija uglja u tečna goriva. Dodatak plastike pri pirolizi lignita može rešiti problem oslobođenog kiseonika iz lignita tokom pirolize. Takođe, osobine čvrstog proizvoda

pirolize lignita su bolje ako se doda plastika. Sem toga, dodatak plastike može da poboljša prinos i kvalitet tečnih i gasovitih proizvoda u odnosu na pirolizu lignita. Dakle, dodatak plastike može poboljšati pirolizu lignita na više načina u zavisnosti od ciljnog proizvoda, odnosno da li je reč o koksovanju lignita, ili pak o proizvodnji tečnog i gasovitog goriva iz lignita. Zbog svih pozitivnih uticaja dodatka plastike, kaže se da postoji tzv. sinergetski efekat između lignita i dodate plastike pri njihovoj zajedničkoj pirolizi (kopirolizi; [Sharypov et al., 2007](#)). Količina i vrsta dodate plastike varira od slučaja do slučaja. Treba napomenuti da sve vrste uglja ne pokazuju pozitivan sinergetski efekat pri kopirolizi sa plastikom, kao što je slučaj sa lignitom ([Sharypov et al., 2007](#)). Pri pirolizi visokokaloričnih vrsta uglja zapažen je negativni sinergetski efekat pri dodatku plastike, odnosno dodatak plastike za rezultat ima manje prinose proizvoda, ili ne daje željeni sastav proizvoda. Generalno, pozitivan sinergetski efekat je prisutan pri kopirolizi sa plastikom kod niskokaloričnih ugljeva koji sadrže dosta termički nestabilnih C-O veza ([Sharypov et al., 2007](#)).

Veštački polimeri mogu da predstavljaju izvor vodonika u termičkoj kopirolizi, kao dodatak prirodnim materijalima koji sadrže mali procenat vodonika, kao što su ugalj ili biomasa. Kao što je već pomenuto, lignit ima nizak H/C odnos, dok sintetički polimeri, poput otpadne plastike ili gume, imaju visok sadržaj ugljenika 84 – 85 % i vodonika 14 – 15 % ([Aboukhas et al., 2012](#)). Proces kopirolize uglja sa polimerima dovodi do stvaranja balansa u količini ugljenika i vodonika i polimeri imaju snažan uticaj na degradacione produkte. Kao što je već ranije pomenuto, pri pirolitičkom zagrevanju lignita, na oko 500 °C dolazi do izdvajanja molekula male molekulske mase. Njihovom izdvajanju prethodi stvaranje i oslobađanje slobodnih radikala. Plastika, bogata vodonikom tokom kopirolize sa lignitom se ponaša kao donator vodonika. Vodonik, oslobođen pri termičkoj degradaciji polimera, osim što reaguje sa kiseonikom oslobođenim iz lignita, čime doprinosi održavanju inertne atmosfere, takođe reaguje i sa slobodnim radikalima oslobođenim iz lignita ([Chunmei et al., 2014](#)). Dakle, dodata plastika se ponaša kao donator vodonika, a slobodni radikali, oslobođeni iz lignita kao akceptori tog vodonika. Na taj način postaju molekuli koji se izdvajaju kao tečni proizvodi (slika 7).



Slika 7. Prikaz transfera vodonika između plastike i lignita.

Kao što je pomenuto u odeljku 2.3, termičkom degradacijom organske supstance lignita bogatom ugljenikom i osiromašenom u sadržaju vodonika nastaju slobodni radikali. Kada ugalj počne da omekšava, molekulska fragmentacija oslobađa manje molekule zarobljene u mikroporama uglja. Ovi molekuli ulaze u proces „zahvatanja“ slobodnih radikala nastalih termičkom dekompozicijom i konvertuju ih u stabilizovane ugljovodonične molekule. Kako se temperatura pirolize povećava, povećava se i produkcija slobodnoradikalskih fragmenata, zajedno sa porastom fluidnosti uglja ([Ishaq et al., 2006](#)). Ukoliko su nastali slobodni radikali visokoreaktivni i ne stabilišu se reakcijom transfera vodonika, mogu se kombinovati sa drugim radikalima ili molekulima, što dovodi do povećanja viskoznosti sistema. Kao posledica toga, struktura organskih molekula dobijenih tim procesom je neuređena. Kada su slobodni radikali umerene reaktivnosti i stabilisani reakcijama transfera vodonika, molekuli male mase održavaju sistem u optimalnoj fluidnosti. Kao posledica toga, dolazi do rasta i orijentacije aromatičnih jedinjenja, tako da se formira uređenija organska supstanca. Formiranje i efikasna stabilizacija slobodnih radikala transferom vodonika je uslovljena hemijskim sastavom polaznog materijala.

Tokom pirolize u inertnoj atmosferi polimerna struktura plastike se krakuje stvarajući manje intermedijerne grupe koje mogu dalje reagovati i stvarati manje ugljovodonične molekule, tečnost i

gas. Stvaranje takvih ugljovodonika može modifikovati termičko ponašanje uglja, posebno u temperaturnom opsegu od 400 do 500 °C. Pri tim temperaturama ugalj je u plastičnom obliku. Daljim zagrevanjem ugalj se ponovo stvrdne i stvara polukoks koji se dalje pretvara u koks (Ishaq et al., 2006).

Proces pirolize izaziva termičko krakovanje polimernih struktura. Zbog toga, dodatak plastike (HDPE ili PP) pri pirolizi lignita, za rezultat ima povećanje prinosa tečnog proizvoda u odnosu na pirolizu samog lignita, a samim tim i smanjenje prinosa čvrstog proizvoda (Chunmei et al., 2014). Takođe, i ugljovodonici oslobođeni pri pirolizi plastike reaguju sa slobodnim radikalima oslobođenim iz lignita (Chunmei et al., 2014). Na taj način se stabilizuju proizvodi primarnih reakcija nastalih tokom pirolize kerogena lignita. Treba napomenuti i da otopljena plastika ujedno služi i kao rastvarač u kome se odigravaju reakcije transfera vodonika (Chunmei et al., 2014). Ovo se odnosi na dodatak manjih količina plastike. Ukoliko se doda previše plastike, dolazi do formiranja plastičnog filma veće debljine koji otežava izdvajanje proizvoda. Zbog toga se proizvodi koji bi se, da je dodato manje plastike i da nije došlo do formiranja filma, izdvojili kao tečni, dalje razlažu pod uticajem zagrevanja dajući gasovite proizvode (Chunmei et al., 2014). Dakle, dodavanje većih količina plastike za rezultat ima veći prinos gasovitog proizvoda u odnosu na tečni.

Depolimerizacija je rezultat raskidanja hemijskih veza i dovodi do stvaranja slobodnih radikala. Glavno raskidanje veza počinje na oko 350 °C i nastavlja se do 400 °C. Radikali nastali kao rezultat raskidanja hemijskih veza, usled termičkog uticaja, moraju biti stabilizovani inače se javlja ponovno povezivanje slobodnih radikala, što dovodi do stvaranja koksnog ostatka. Spajanje slobodnih radikala sa vodonikom se pokazalo efikasnim za dobijanje maksimalne konverzije polimera u tečni pirolizat.

Tokom kopirolize lignita i plastike, prinosi čvrstog, tečnog i gasovitog proizvoda su od velike važnosti. Često se vodi računa i o prinosu vode (Chunmei et al., 2014). Postoje dve vrste prinosa pri kopirolizi lignita i plastike: eksperimentalni prinos i teorijski prinos. Eksperimentalni prinosi se računaju na osnovu merenja masa uzoraka i prinosa proizvoda kopirolize, a teorijski prinosi se računaju na osnovu merenja prinosa iz zasebnih piroliza lignita i plastike i njihovih masenih udela u smeši pri kopirolizi. Prinos se često obeležava sa velikim slovom Y (eng. yield) i izražava se u procentima. Eksperimentalni prinos se računa shodno sledećim formulama (Chunmei et al., 2014):

$$Y_{\text{čvrsti}} = \frac{W_{\text{čvrsti}}}{W_{\text{uzorak}}} \times 100 \%$$

gde je $W_{\text{čvrsti}}$ masa čvrstog ostatka nakon kopirolize, W_{uzorak} masa uzorka smeše lignita i plastike pre njihove kopirolize, a $Y_{\text{čvrsti}}$ izračunati eksperimentalni prinos čvrstog proizvoda kopirolize u procentima.

$$Y_{\text{tečni}} = \frac{W_{\text{tečni}}}{W_{\text{uzorak}}} \times 100 \%$$

gde je $W_{\text{tečni}}$ masa tečnog proizvoda nakon kopirolize, W_{uzorak} masa uzorka smeše lignita i plastike pre kopirolize, a $Y_{\text{tečni}}$ izračunati eksperimentalni prinos tečnog proizvoda kopirolize u procentima.

$$Y_{\text{voda}} = \frac{W_{\text{voda}}}{W_{\text{uzorak}}} \times 100 \%$$

gde je W_{voda} masa izdvojene vode tokom kopirolize, W_{uzorak} masa uzorka smeše lignita i plastike pre kopirolize, a Y_{voda} izračunati eksperimentalni prinos izdvojene vode tokom kopirolize u procentima.

Što se tiče eksperimentalnog prinosa gasa, pošto je teško „uhvatiti“ gasovite proizvode i izmeriti im masu (posebno tokom pirolize u otvorenom sistemu gde su nastali gasovi pomešani sa

nosećim gasom), eksperimentalni prinos izdvojenog gasa tokom kopiroolize se računa oduzimanjem svih ostalih prinosa od 100 % tj. 1 ako se računa u udelima:

$$Y_{\text{gas}} = 1 - Y_{\text{voda}} - Y_{\text{čvrsti}} - Y_{\text{tečni}}$$

Što se tiče teorijskih proračuna, opšti obrazac za izračunavanje teorijskih prinosa proizvoda (čvrstih, tečnih ili gasovitih) kopiroolize lignita i plastike je:

$$Y_{\text{proizvod}} = a \cdot Y_{\text{lignit}} + b \cdot Y_{\text{plastika}}$$

gde je Y_{proizvod} izračunati teorijski prinos proizvoda (čvrstog, tečnog, ili gasovitog) kopiroolize lignita i plastike, a je maseni udeo lignita u smeši za kopiroolizu, Y_{lignit} prinos proizvoda pri pirolizi samog lignita, pod identičnim uslovima, b maseni udeo plastike u smeši za kopiroolizu, a Y_{plastika} prinos proizvoda pri pirolizi same plastike pod identičnim uslovima (Chunmei et al., 2014). Zbir a i b je 1, odnosno 100 % u procentima.

Za ispitivanje kopiroolize lignita i plastike, kao i ispitivanje pirolize samog lignita (ili bilo kog drugog materijala) korisni su kinetički proračuni. Kao što je već napomenuto, za određivanje gubitka mase (wt %) se koristi termogravimetrijska analiza. Gubitak mase (ΔW) predstavlja razliku između mase uzorka pre pirolize i mase finalnog čvrstog proizvoda pirolize, podeljenu sa masom uzorka pre pirolize i pomnoženu sa 100 %:

$$\Delta W = \frac{W_{\text{uzorak}} - W_{\text{čvrsti}}}{W_{\text{uzorak}}} \times 100 \%$$

gde je W_{uzorak} početna masa uzorka, a $W_{\text{čvrsti}}$ masa čvrstog proizvoda pirolize.

Za kopiroolitičke smeše lignita i plastike, parametar koji se koristi za procenu sinergetskog efekta pri kopiroolizi je $\Delta W_{\text{sinerg.}}$, koji predstavlja razliku između gubitka mase uzorka pri kopiroolizi smeše lignit/plastika i gubitka mase pri zasebnim pirolizama pomnoženim sa udelima lignita i plastike u smeši:

$$\Delta W_{\text{sinerg.}} = \Delta W_{\text{uzorak mešavine}} - (a \cdot \Delta W_{\text{lignit}} + b \cdot \Delta W_{\text{plastika}})$$

gde je ΔW_{uzorak} gubitak mase pri kopiroolizi smeše lignita i plastike, a je maseni udeo lignita u smeši za kopiroolizu, ΔW_{lignit} je gubitak mase pri zasebnoj pirolizi lignita pod identičnim uslovima, b je maseni udeo plastike u smeši za kopiroolizu, a $\Delta W_{\text{plastika}}$ je gubitak mase pri zasebnoj pirolizi plastike pod identičnim uslovima (Zhou et al., 2009).

Koriste se i krive gubitka mase u funkciji od temperature. Sa njih se vidi da se gubitak mase povećava sa povećanjem temperature. Treba napomenuti da su ove krive za pirolizu različitih vrsta same plastike (HDPE, LDPE, PP; slika 5), bez lignita veoma slične (Zhou et al., 2009). Razlog tome su sličnosti u hemijskoj strukturi. Što se tiče krivih gubitka mase u funkciji od temperature za mešavine lignita i plastike, one su negde između krivih za zasebnu pirolizu lignita i zasebnu pirolizu plastike (slike 14-16; poglavlje 5.1).

Važan parametar je i brzina gubitka mase (dW/dt), koja se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1}{W_0} \left(\frac{dW_t}{dt} \right)$$

gde je W masa, W_0 početna masa uzorka pre pirolitičkog postupka, t je vreme, a W_t je masa uzorka pri vremenu odnosno u trenutku t . Ovaj izraz predstavlja promenu mase uzorka tokom vremena (Zhou et al., 2009).

Bitan parametar je i stepen konverzije pri pirolizi, x (u nekim radovima obeležen ja sa α). Stepen konverzije pri pirolizi se računa pomoću izraza:

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$$

gde je W_0 početna masa uzorka pre pirolitičkog postupka, t je vreme, W_t je masa uzorka pri vremenu odnosno u trenutku t , a W_f je konačna (finalna) masa uzorka nakon pirolize, odnosno masa čvrstog proizvoda pirolize (Zhou et al., 2009).

Ako se pretpostavi da je piroliza nekog uzorka reakcija prvog reda, onda se ona može predstaviti sledećom jednačinom reakcije:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-x)$$

gde je x već pomenuti stepen konverzije pri pirolizi (a izraz dx/dt predstavlja promenu stepena konverzije x sa promenom vremena t), t je vreme, A je tzv. pre-eksponencijalni faktor, E je energija aktivacije, R je univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K), a T je temperatura (izražena u kelvinima) (Chunmei et al., 2014, Zhou et al., 2009). Ako je zagrevanje konstantno ($H = dT/dt = const.$), prethodnu jednačinu možemo srediti i integraliti i time dobiti sledeći izraz:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$$

Pošto je za većinu vrednosti energije aktivacije, E i za vrednosti T koje ulaze u temperaturni opseg kopirolize lignita i plastike, izraz $\ln[AR/HE(1 - 2RT/E)]$ iz prethodne jednačine konstantan, onda se leva strana jednačine, $\ln(-\ln(1-x)/T^2)$, može naneti na y-osu grafika na kojem je na x-osi $1/T$. Time se dobija prava u skladu sa pretpostavkom da je kopiroliza reakcija prvog reda. Na osnovu nagiba tj. koeficijenta smera pravca prave ($-E/R$) može se odrediti vrednost energije aktivacije, E . Takođe, može se odrediti i vrednost pre-eksponencijalnog faktora, A (Chunmei et al., 2014, Zhou et al., 2009).

Svi navedeni kinetički parametri pomažu boljem razumevanju kopirolize lignita i plastike, kao i pirolitičkih i kopirolitičkih postupaka, uopšte. Određivanje ovih parametara i njihovo poređenje za različite masene udele lignita i plastike u smeši i za različite pirolitičke uslove omogućava da se kopirolitički postupci optimizuju, kako bi se dobili proizvodi željenog prinosa i sastava. Takođe, na osnovu nekih od ovih parametara bira se i tip reaktora.

Zanimljivo je još napomenuti i da se toplotno raspadanje lignita i drugih vrsta uglja pri pirolizi ili kopirolizi može proučavati primenom statističkih metoda. Primenjuju se tzv. mrežni modeli (eng. Network Models). Pri tome se lignit posmatra kao makromolekulska mreža sastavljena od klastera aromatičnih prstenova povezanih mostovima (Solomon et al., 1990). Statističke metode se primenjuju da bi se predvidelo kako se ta mreža ponaša kada je podvrgnuta pirolitičkom zagrevanju. Ideja je da se pri zagrevanju postojeći mostovi u mreži raskidaju (što odgovara raskidanju hemijskih veza) i da se novi mostovi formiraju (što odgovara umrežavanju) (Solomon et al., 1990). Razni statistički modeli se mogu primeniti da predvide koncentraciju klastera jednog aromatičnog prstena (monomera), povezanih klastera (oligomera, tzv. n-klastera), kao i potpuno umrežene strukture. Dodeljivanjem raspodele molekulskih masa monomerima moguće je, na osnovu distribucije veličina oligomera, predvideti količine čvrstog, tečnog i gasovitog proizvoda koji će pri pirolizi nastati (Solomon et al., 1990). Postojeći makromolekulski mrežni modeli se razlikuju po korišćenim statističkim metodama, kao i po hemiji raskidanja veza i umrežavanja. Neki od poznatih modela su CPD (eng. Chemical Percolation Devolatilization) i DVC (eng. Depolymerization, Vaporization, Crosslinking). CPD se zasniva na statističkoj perkolacionoj teoriji (eng. Percolation Theory), a DVC koristi Monte Carlo statističku metodu (Solomon et al., 1990). U nekim radovima se pominje i korišćenje veštačke inteligencije u ove svrhe, odnosno veštačkih neuralnih mreža (eng. ANNs, Artificial Neural Networks) (Abbas et al., 2003).

3. Cilj i plan istraživanja

U okviru ove doktorske disertacije ispitani su proizvodi pirolize u otvorenom sistemu tri preekstrahovana uzorka litotipova lignita (iz polja Smederevsko Pomoravlje Kostolačkog basena), polietilena visoke gustine (eng. High Density Polyethylene, HDPE) i smeše uzoraka lignita i HDPE, u masenom odnosu 1:1 (kopiroliza). Uzorci lignita su izabrani na osnovu makrolitotipskog sastava, sadržaja pepela i sadržaja organskog ugljenika, i predstavljaju najzastupljenije litotipove lignita kako u Kostolačkom basenu, tako i uopšte (Životić, 2018). Za pirolitičke eksperimente korišćeni su uzorci lignita barskog, ksilitnog i zemljastog litotipa (Đoković et al., 2018). U svojstvu HDPE, upotrebljene su plastične kese za pakovanje i čuvanje hrane, koje imaju veoma široku primenu. Pirolitičke tehnike pokazuju najveći potencijal za reciklažu plastičnih kesa, posebno što se tokom mehaničkog odvajanja plastičnog otpada one mogu izdvojiti u posebnu frakciju, koja međutim sadrži veliku količinu primesa i obično sadrži smešu polimera sličnih osobina (uglavnom smeša poliolefina, kao što su polietilen i polipropilen) (Kumar et al., 2011).

Cilj ove doktorske disertacije je detaljno ispitivanje pirolize uzoraka preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i kopirolize njihove smeše u otvorenom sistemu, kao moguće metode za racionalnu primenu niskokvalitetnog lignita (sa sadržajem pepela i preko 40 % i sadržajem organskog ugljenika < 30%) uz istovremenu upotrebu plastičnih kesa. Detaljna analiza proizvoda pirolize i razumevanje interakcija između organske supstance lignita i HDPE može da doprinese razvoju ekonomski isplative i ekološki prihvatljive metode za preradu veoma nekvalitetnog lignita uz istovremeno iskorišćenje HDPE otpada. Osnovni fokus je bio proučavanje uticaja HDPE na prinos i sastav proizvoda pirolize različitih litotipova lignita i ispitivanje prisustva sinergetskog efekta tokom kopirolize lignita i HDPE, u poređenju sa zasebnim pirolizama lignita i HDPE. Pored toga, cilj je bio i utvrđivanje mogućnosti primene tečnog proizvoda pirolize smeše litotipova lignita i HDPE, kao pandana sirovoj nafti ili sintetičkoj nafti dobijenoj iz uljnih šejlova. Na osnovu velikog broja metoda, određeni su optimalni uslovi za postizanje sinergetskog efekta, kao i uslovi pri kojima se dobija najviši prinos tečnih proizvoda, adekvatnog ugljovodoničnog sastava. Iako je od najvećeg interesa bila analiza tečnih proizvoda, u okviru ove doktorske disertacije, podrobno su ispitani i čvrsti i gasoviti proizvodi dobijeni pirolizom lignita, HDPE i njihove smeše, radi celokupnog sagledavanja procesa u smislu kvaliteta proizvoda kopirolize, u poređenju sa proizvodima zasebnih piroliza lignita i HDPE.

Piroliza lignita, HDPE i njihove smeše, u masenom odnosu 1:1, je izvedena na temperaturama od 400, 450 i 500 °C u otvorenom sistemu. Pirolize su izvođene u otvorenom sistemu da bi se sprečile sekundarne reakcije (dalje krakovanje, ciklizacija, aromatizacija i koksovanje dobijenih tečnih proizvoda pirolize na čvrstom ostatku), što doprinosi većem prinosu tečnog pirolizata. Temperaturni opseg pirolize, 400-500 °C je izabran na osnovu termogravimetrijskih osobina uzoraka lignita i HDPE, te činjenice da je lignit u ovom temperaturnom opsegu u plastičnom stanju (Ishaq et al., 2006). Maseni odnos lignita i HDPE je izabran na osnovu preliminarnih ispitivanja i literaturnih podataka, koji su pokazali da je maksimalan sinergetski efekat primećen kod smeša koje sadrže između 20 i 50 % uglja (Sharypov et al., 2007), kao i činjenice da veći sadržaj plastike može da stvori „debeo“ film koji sprečava oslobađanje tečnih i gasovitih proizvoda pirolize (Chunmei et al., 2014).

Radi ispitivanja sinergetskog efekta i određivanja prinosa i sastava/kvaliteta proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše, osmišljen je sledeći plan istraživanja:

- Ekstrakcija bitumena iz sprasjenih uzoraka litotipova lignita
- Termogravimetrijska analiza (eng. Thermogravimetric analysis, TGA) uzoraka preekstrahovanog lignita, HDPE i njihove smeše
- Piroliza uzoraka preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i njihove smeše na temperaturama od 400, 450 i 500 °C u otvorenom sistemu i određivanje eksperimentalnih i teorijskih prinosa proizvoda pirolize (prinos tečnih, čvrstih i gasovitih proizvoda u procentima). Za jedan uzorak (barski litotip lignita koji je imao

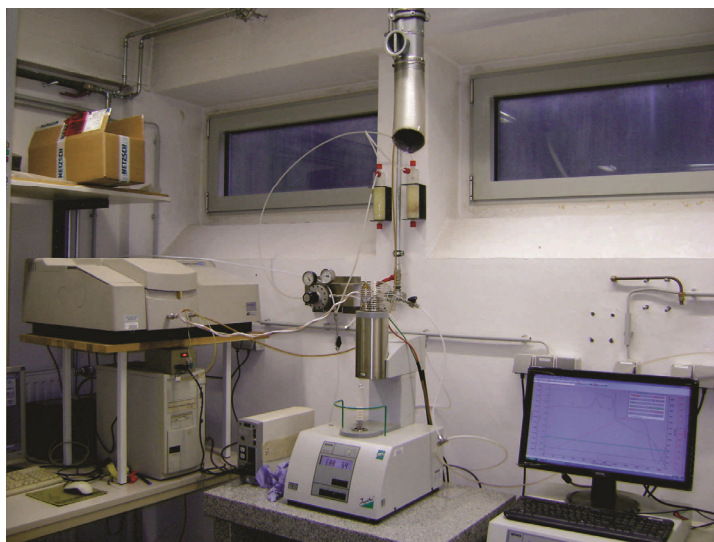
najniži sadržaj organskog ugljenika), HDPE i njihovu smešu, pirolize su urađene i na 550 i 600 °C, da bi se proverilo da li dalji porast temperature doprinosi sinergetskom efektu

- Kvalitativna analiza gasova dobijenih pirolizom litotipova lignita, HDPE i njihove smeše primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom kuplovane sa instrumentom za termogravimetrijsku analizu (eng. Thermogravimetric analysis coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, TGA-FTIR)
- Rock-Eval piroliza preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i njihove smeše, kao i čvrstih proizvoda pirolize i kopirolize
- Elementarna analiza sadržaja ugljenika (ukupnog i organskog), vodonika, azota i sumpora u uzorcima preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE, njihove smeše i čvrstim proizvodima pirolize i kopirolize
- Određivanje sadržaja higroskopne vlage i pepela u uzorcima preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE, njihove smeše i čvrstim proizvodima dobijenim u svim pirolitičkim ogledima
- Maceralna analiza i merenje refleksije huminita/vitrinita u uzorcima polaznih i preekstrahovanih litotipova lignita i čvrstih proizvoda pirolize i kopirolize
- Talozenje asfaltena iz bitumena litotipova lignita i tečnih pirolizata i kopirolizata
- Hromatografsko razdvajanje maltena iz bitumena lignita, tečnih pirolizata i kopirolizata na alifatičnu, aromatičnu i polarnu frakciju
- Gasnrohmatogafska analiza sa masenom spektrometrijom (eng. Gas Chromatography-Mass Spectrolemtry, GC-MS) alifatične frakcije bitumena lignita, tečnih pirolizata i kopirolizata:
 - Hromatograma ukupne jonske struje (eng. Total Ion Current, TIC)
 - *n*-Alkana i izoprenoida na osnovu fragmentograma jona *m/z* 71 i 183;
 - *n*-Alk-1-ena i *n*-alkil-cikloheksana na osnovu fragmentograma jona *m/z* 83;
 - Terminalnih diena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 81;
 - Pentacikličnih hopana na osnovu fragmentograma jona *m/z* 191
- Gasnrohmatogafska analiza sa masenom spektrometrijom (GC-MS) aromatične frakcije bitumena lignita, tečnih pirolizata i kopirolizata:
 - Hromatograma ukupne jonske struje (TIC);
 - *n*-Alkilbenzena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 91 i 92;
 - Dibenzofurana i metildibenzofurana na osnovu fragmentograma jona *m/z* 168 i 182;
 - Trimetilnaftalena i tetrametilnaftalena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 170 i 184;
 - Kadalena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 198 i 183;
 - Fluorena i metilfluorena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 166 i 180;
 - Fenantrena, antracena, metilfenantrena i dimetilfenantrena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 178, 192 i 206;
 - Fluorantena, pirena i metilpirena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 202 i 216;
 - Hrizena, benzo[*a*]antracena i metilhrizena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 228 i 242;
 - Retena na osnovu fragmentograma jona *m/z* 234 i 219
- Gasnrohmatogafska-izotopski odnos-masenospektrometrijska analiza (eng. Gas Chromatography-Isotope Ratio-Mass Spectrometry, GC-IR-MS) izotopskog sastava ugljenika u pojedinačnim jedinjenjima alifatične i aromatične frakcije bitumena lignita i svih tečnih pirolizata
- Integracija pojedinačnih jedinjenja iz hromatograma ukupnih jonskih struja (TIC) i pojedinačnih fragmentograma jona i izračunavanje parametara
- Obrada i interpretacija rezultata.

4. Eksperimentalni deo

4.1. Termogravimetrijska analiza lignita, HDPE i njihove smeše

Termogravimetrijska analiza (eng. Thermogravimetric analysis, TGA) je urađena na instrumentu Netzsch STA 449C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Nemačka) (slika 8). Uzorci litotipova lignita, HDPE i njihove smeše u masenom odnosu 1:1 su zagrevani u temperaturnom intervalu od 27 °C do 900 °C, brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Brzina zagrevanja od 10 °C/min je izabrana zbog toga što pri brzom zagrevanju, pogotovu kod endotermnih reakcija, temperatura peći raste brže nego temperatura uzorka, što rezultuje greškom u merenju, posebno kada se analiza izvodi u neizotermalnom režimu (Khedri, Elyasi, 2016). Takođe, loša toplotna provodljivost uzorka, posebno u slučaju veštačkih polimera može stvoriti dodatnu grešku u određivanju temperature pri brzom zagrevanju peći (Olazar et al., 2009). Početne mase uzoraka za TGA kretale su se u opsegu od 5,3 mg za HDPE do 30,3 mg za lignit. Kao inertni noseći gas korišćen je azot, brzine protoka 60 cm³/min. TGA analize su urađene na Departmanu za proizvodno inženjerstvo Univerziteta u Leobenu, Austrija.



Slika 8. TGA instrument Netzsch STA 449C.

4.2. Proliza lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu

Pre pirolize, iz pulverizovanih uzoraka litotipova lignita (< 63 µm) je izolovan bitumen ekstrakcijom po Soksletu (*Sohxlet*), azeotropnom smešom dihlorometan/metanol (88:12, v:v) (dihlorometan i metanol su bili HPLC čistoće, Carlo Erba Reagents, Val de Reuil, Francuska) tokom 48 h. Oko 30 g uzorka je odmereno u čiste celulozne hilzne. Da bi se uklonio sumpor, koji ometa dalju analizu frakcija bitumena lignita, u balon sa rastvaračem je dodato nekoliko pločica elementarnog bakra, prethodno ispranih malom količinom iste azeotropne smeše. Posle ekstrakcije uzorci litotipova lignita su prebačeni iz hilzni na sahatna stakla i osušeni prvo na vazduhu, a potom u sušnici na 105 °C. Tako pripremljeni preekstrahovani uzorci litotipova lignita su korišćeni za dalje analize. Višak rastvarača iz bitumena (ekstrakta) je uparen na vakuum uparivaču, i bitumen je kvantitativno prenesen u vegeglas poznate mase i sačuvan za dalju analizu.

Kao uzorak HDPE, korišćene su plastične kese za pakovanje hrane. Plastične kese su isprane *n*-heksanom (HPLC čistoće, Carlo Erba Reagents, Val de Reuil, Francuska), da bi odstranili eventualno prisutne nečistoće, osušene na vazduhu i usitnjene makazama u manje komade. Tako

pripremljeni komadi HDPE su pomešani sa NaCl (extra pure, Zorka Pharma-Hemija d.o.o., Šabac, Srbija), prebačeni u keramički avan i temeljno usitnjeni. NaCl služi kao abraziv koji usitnjava HDPE i sprečava slepljivanje sitnih parčića HDPE. Veći parčići su dalje usitnjavani makazama i povremeno je dodavana nova kiločina NaCl. Smeša HDPE i NaCl je dodatno usitnjena u ahatnom avanu. Pripremljena smeša je pažljivo prosejana kroz sito od 150 μm . Frakcija sitnija od 150 μm je rastvorena u destilovanoj vodi i filtrirana kroz Bihnerov (*Büchner*) levak. Sprašen HDPE je ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na hloride (upotrebom 1M rastvora AgNO_3 , *p.a.* čistoće, Centrohem, Stara Pazova, Srbija). Nakon uklanjanja NaCl sprašen HDPE je osušen na vazduhu.

Piroliza uzoraka preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i njihove smeše u masenom odnosu 1:1 je izvedena u otvorenom sistemu za pirolizu (Pirolizer, Model MTF 10/15/130, Carbolite Limited, Parsons Lane, Hope, UK) na temperaturama od 400, 450 i 500 $^{\circ}\text{C}$ u atmosferi azota. Pirolize su izvođene u otvorenom sistemu da bi se sprečile sekundarne reakcije (dalje krakovanje, ciklizacija, aromatizacija i koksovanje dobijenih tečnih proizvoda pirolize na čvrstom ostatku), što doprinosi većem prinosu tečnog pirolizata. Uzorci su zagrevani od sobne temperature do radne temperature brzinom zagrevanja od 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a krajnja temperatura je održavana tokom 4 h. Niska brzina zagrevanja je izabrana pošto favorizuje stvaranje tečnih proizvoda pirolize, a dugo vreme zagrevanja, da bi se uzorak u potpunosti pirolizovao (Foerst, Ullmann, 1963, van Heek, Hodek, 1994). Pirolize su izvedene u peći opremljenoj sa kvarcnom cevi koja je povezana sa dotokom azota sa jedne strane i recipijentom (hlađenim na 0 $^{\circ}\text{C}$ u ledenom kupatilu) napunjenim sa 20 cm^3 hloroforma (slika 9). Tečne proizvodi pirolize, nošeni strujom azota, su sakupljeni u recipijentu, dok gasovite proizvode nije bilo moguće sakupiti. Uzorci za pirolizu (oko 1 g) su odmeravani u kvarcnim lađicama. Po završetku pirolitičkog ogleada i hlađenju sistema za pirolizu, kvarcna cev je isprana hloroformom (HPLC čistoće, Carlo Erba Reagents, Val de Reuil, Francuska) i ekstrakt je spojen sa tečnim proizvodima iz recipijenta. Višak hloroforma je uklonjen pomoću vakuum uparivača i pirolizat je prenet u odmeren vegeglas koji je potom ustaljen do konstantne mase sušenjem na vazduhu. Čvrst ostatak pirolize je ispran hloroformom, osušen na vazduhu i izmeren. Prinos gasa je izračunat iz razlike prinosa tečnog pirolizata i čvrstog ostatka do 100 %, prema sledećoj jednačini:

$$\% \text{ gasa} = 100 \% - (\% \text{ tečnog pirolizata} + \% \text{ čvrstog ostatka})$$

Sve pirolize su ponovljene najmanje pet puta i prinosi su prikazani kao srednje vrednosti sa standardnom devijacijom manjom od 0,5 %. Za prikupljanje dovoljne količine uzorka za petrografske analize, pirolitički eksperimenti su urađeni i po dvadesetak puta. Priprema uzoraka i pirolize u otvorenom sistemu su urađene na Katedri za primenjenu hemiju Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta.



Slika 9. Pirolizer, Model MTF 10/15/130.

4.3. Maceralna analiza i merenje refleksije huminita/vitrinita na lignitu i čvrstim proizvodima pirolize lignita i smeše lignit/HDPE

Maceralna analiza i merenje refleksije huminita/vitrinita je urađena na preparatima praškastih uzoraka ($< 63 \mu\text{m}$) polaznih i preekstrahovanih litotipova lignita i čvrstim ostacima pirolize lignita i kopirolize smeše litotipova lignita sa HDPE. Preparati su pripremljeni izlivanjem praškastih uzoraka u epoksidnoj smoli i posle očvršćavanja su ispolirani (ISO 7404-2, 2009). Identifikacija macerala je urađena prema terminologiji preporučenoj od ICCP (eng. International Committee for Coal and Organic Petrology) na mikroskopu Zeiss Axio Imager II u reflektivnoj monohromatskoj vidljivoj i ultraljubičastoj svetlosti na 500 mernih tačaka po uzorku (ISO 7404-3, 2009). Merenje refleksije huminita/vitrinita je urađeno na Zeiss Axio Imager II mikroskopu, povezanom sa Diskus-Fossil sistemom. Merenja su izvedena u monohromatskoj svetlosti ($\lambda = 546 \text{ nm}$) i korišćen je optički standard sa refleksijom 0,8999 % u uljnoj imerziji (ISO 7404-5, 2009). Analize macerala i merenje refleksije huminita/vitrinita su urađeni na Katedri za ekonomsku geologiju Univerziteta u Beogradu - Rudarsko-geološkog fakulteta.

4.4. Rock-Eval piroliza lignita, HDPE, smeše lignit/HDPE i čvrstih proizvoda pirolize ovih supstrata

Uzorci preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i čvrstih ostataka dobijenih pirolizom litotipova lignita, HDPE i njihove smeše su ispitivani Rock-Eval pirolizom na TOC/Rock-Eval-6 instrumentu (Vinci Technologies, Nanterre, Francuska). Količina uzorka za analizu je bila između 7,3 i 12,8 mg, a za kalibraciju je korišćen IFP 160,000 standard. Brzina zagrevanja peći tokom pirolize i oksidacije je bila $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Piroliza je rađena u temperaturnom opsegu od 300 do $650 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je oksidacija rađena na temperaturi od $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Ukupno vreme trajanja analize je bilo 90 minuta. Ceo proces je praćen pomoću "RockSix" softvera.

Na osnovu Rock-Eval pirolize određeni su sledeći parametri: sadržaj slobodnih ugljovodonika (S1), ugljovodonici postali pirolizom (S2), količina CO_2 koja potiče od kiseoničnih funkcionalnih grupa u kerogenu (S3), temperatura koja odgovara maksimumu pika S2 (T_{max}), ukupni organski ugljenik (eng. Total Organic Carbon, TOC), vodonični indeks (HI), kiseonični indeks (OI) i produkioni indeks (PI). Analize su urađene na Katedri za ekonomsku geologiju, Univerziteta u Beogradu - Rudarsko-geološkog fakulteta.

4.5. Elementarna analiza lignita, HDPE i čvrstih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše

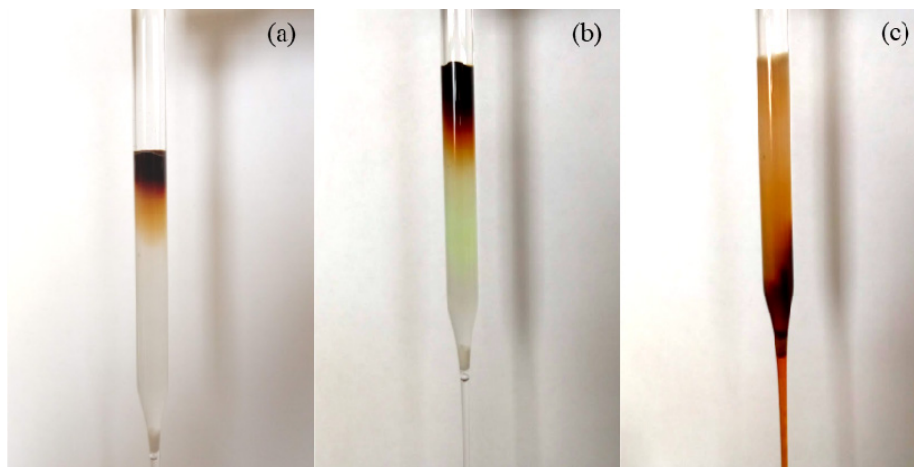
Sadržaj higroskopne vlage je određen u uzorcima preekstrahovanih uzoraka litotipova lignita i čvrstim ostacima pirolize litotipova lignita i smeše lignit/HDPE sušenjem na $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, prema standardu ISO 5068-2, 2007. Sadržaj pepela u ovim uzorcima određen je žarenjem na $815 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, prema standardnoj proceduri ISO 1171, 2010. Pre određivanja sadržaja C_{org} iz uzoraka su uklonjeni karbonati digestijom sa razblaženom HCl (1:3, v:v).

Elementarnom analizom je određen sadržaj ugljenika, sumpora, azota, vodonika i organskog ugljenika (C_{org}) u uzorcima. Sadržaj kiseonika određen je iz razlike do 100 %. Elementarna analiza je urađena na sinstrumentu Vario EL III CHNS/O Element Analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Nemačka). Ove analize su urađene na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu.

4.6. Frakcionisanje bitumena lignita i tečnih proizvoda pirolize lignita i smeše lignit/HDPE

Uzorci bitumena i tečnih pirolizata litotipova lignita i kopirolizata smeše lignit/HDPE su rastvoreni u hloroformu, kvantitativno prenešeni Pasterovom pipetom u balon i rastvarač je uklonjen isparavanjem do suva na vazduhu na sobnoj temperaturi. Uzorci su resuspendovani u minimalnoj količini dihlorometana (maseni odnos, uzorak:dihlorometan je bio 2:1,5) i potom je dodat *n*-heptan (HPLC čistoće, Carlo Erba Reagents, Val de Reuil, Francuska) u višku (maseni odnos, *n*-heptan:uzorak = 40:1). Suspenzija je intenzivno promućkana i ostavljena u mraku tokom 16 h. Potom je suspenzija refluktovana (uz blago ključanje) u trajanju od 20 minuta i profiltrirana kroz dvostruki filter papir (plava traka), da bi se odvojili asfalteni. Istaloženi asfalteni su više puta isprani toplim *n*-heptanom radi potpunog uklanjanja maltena (frakcije rastvorne u *n*-heptanu). Višak *n*-heptana je iz maltenske frakcije uklonjen pomoću rotacionog vakuuma uparivača. Malteni su prebačeni iz balona u odmerene penicilinke i ustaljeni do konstantne mase sušenjem na sobnoj temperaturi.

Uzorci maltena iz bitumena, pirolizata lignita i kopirolizata smeše lignit/HDPE su rastvoreni u minimalnoj količini *n*-heksana (HPLC čistoće, Carlo Erba Reagents, Val de Reuil, Francuska) i kratko sonifikovani pomoću ultrazvučnog kupatila (bez zagrevanja). Tako pripremljeni uzorci su korišćeni za izolovanje alifatične, aromatične i polarne (NSO) frakcije na mikrokoloni. Kao sorbent za mikrokolonu korišćen je Silika gel 60 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD) prethodno aktiviran na 180 °C tokom 8 h (0,6 g SiO₂ na 20 mg uzorka) (slika 10). Alifatična frakcija je eluirana *n*-heksanom, aromatična frakcija smešom *n*-heksana i dihlorometana (7:3, v:v), a polarna frakcija smešom metanola i dihlorometana (1:1, v:v). Frakcije su sakupljane u penicinkama, a višak rastvarača je uparen u struji vazduha. Izmerene su mase sve tri frakcije i određen je njihov procentni (grupni) sastav. Pošto je GC-MS analiza pokazala da se sve tri frakcije tečnog pirolizata HDPE sastoje od alifatičnih ugljovodonika, frakcije objedinjene, i ceo tečni pirolizat je analiziran na GC-MS instrumentu.



Slika 10. Frakcionisanje uzorka na mikrokoloni: eluiranje alifatične frakcije (a), eluiranje aromatične frakcije (b), eluiranje polarne frakcije (c).

4.7. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza bitumena lignita, tečnih pirolizata lignita, HDPE i njihove smeše

Alifatične i aromatične frakcije bitumena lignita, pirolizata lignita, kopirolizata lignita sa HDPE, kao i ukupni pirolizati HDPE su analizirani primenom gasnohromatografije sa masenospektrometrijom (eng. Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS), pomoću Agilent

7890A gasnog hromatografa (kapilarna kolona 30 m x 0,25 mm; stacionarna faza HP-5MS; debljine filma 0,25 μm ; noseći gas helijum brzine protoka 1,5 cm^3/min), kuplovanog sa kvadripolarnim masenim detektorom Agilent 5975C (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD) (energija jonizujućih elektrona 70 eV) (slika 11). Korišćen je sledeći temperaturni program za GC kolonu: zagrevanje od 80 do 300 $^{\circ}\text{C}$, brzinom zagrevanja od 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, izotermalno na 300 $^{\circ}\text{C}$ tokom 20 min, potom zagrevanje od 300 do 310 $^{\circ}\text{C}$, brzinom zagrevanja od 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, i na kraju izotermalno na 310 $^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 1 min. Temperatura injektora je bila podešena na 250 $^{\circ}\text{C}$; temperatura transfer linije 280 $^{\circ}\text{C}$, dok su temperature jonskog izvora i kvadrupola bile 230 $^{\circ}\text{C}$ i 150 $^{\circ}\text{C}$, respektivno. Injektovano je 1 μL uzorka u split modu (1:5). GC-MS analiza je rađena u full scan modu. Maseni detektor je radio u elektron impakt (EI) režimu u opsegu skeniranja masa od m/z 45 do m/z 550. Pojedinačni pikovi su identifikovana na osnovu masenih spektara poređenjem sa spektrima iz biblioteke masenih spektara NIST5a i sa podacima iz literature. Kvantifikacija individualnih jedinjenja za izračunavanje molekularskih geohemijskih parametara je izvedena integracijom površina pikova pomoću programa ChemStation Enhanced Data Analysis Software. Pomenute analize su urađene na Katedri za primenjenu hemiju Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta.



Slika 11. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijski (GC-MS) sistem.

4.8. Određivanje izotopskog sastava ugljenika u pojedinačnim jedinjenjima u alifatičnoj i aromatičnoj frakciji bitumena lignita, tečnih pirolizata lignita, HDPE i njihove smeše

Analiza izotopskog sastava ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) u pojedinačnim jedinjenjima iz alifatične i aromatične frakcije bitumena lignita i tečnih pirolizata lignita, HDPE i njihove smeše je urađena na Trace GC instrumentu kuplovanom sa ThermoFisher DELTA-V izotopski odnos masenim spektrometrom (eng. Gas Chromatography-Isotope Ratio-Mass Spectrometry, GC-IR-MS) preko interfejsa koji sagoreva uzorak (GC Isolink, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, SAD) (slika 12).

Korišćena hromatografska kolona u gasnom hromatografu je bila DB-5MS (kapilarna kolona 30 m x 0,25 mm, debljine filma 0,25 μm ; noseći gas helijum, brzine protoka 1,2 cm^3/min). Temperaturni program peći je bio od 70 $^{\circ}\text{C}$ do 300 $^{\circ}\text{C}$, brzinom zagrevanja 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, praćen izotermalnim periodom na krajnjoj temperaturi od 15 minuta. Radi kalibracije instrumenta pre i posle svake analize je injektovan CO_2 . Vrednosti stabilnih ugljenikovih izotopa su prikazane u delta notaciji ($\delta^{13}\text{C}$) (Coplen, 2011), u odnosu na Vienna-Pee Dee Belemnite (V-PDB) standard: $\delta^{13}\text{C} = [(\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{uzorka}}/(\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{standarda}} - 1]$. Delta notacija se izražava u promilima (‰). Analitička

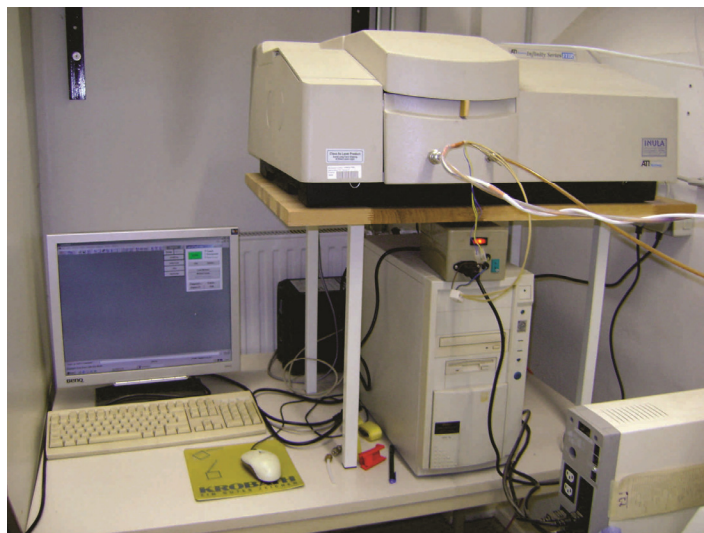
greška je bila manja od 0,2 %. Analize uzoraka su izvedene na Departmanu za primenjene geonauke i geofiziku, Univerziteta u Leobenu, Austrija.



Slika 12. Instrument za gasnohromatografsko-izotopski odnos-masenospektrometrijsku (GC-IR-MS) analizu.

4.9. Kvalitativna analiza gasovitih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše

Kvalitativna analiza gasova je izvedena primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom kuplovanе sa TGA (eng. Thermogravimetric analysis coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, TGA-FTIR) na instrumentu ATI MATSON Infinity Series FTIR (Labx, Midland, ON, Kanada) kuplovanim sa Netzsch STA 449C TGA instrumentom (slika 13). Kao što je pomenuto u odeljku 4.1, brzina protoka inertnog gasa (azota) kroz TGA peć je bila $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ova brzina protoka gasa je izabrana radi optimizacije analize gasova. TGA-FTIR analiza je urađena na Departmanu za proizvodno inženjerstvo Univerziteta u Leobenu, Austrija.



Slika 13. FTIR instrument ATI MATSON Infinity Series FTIR.

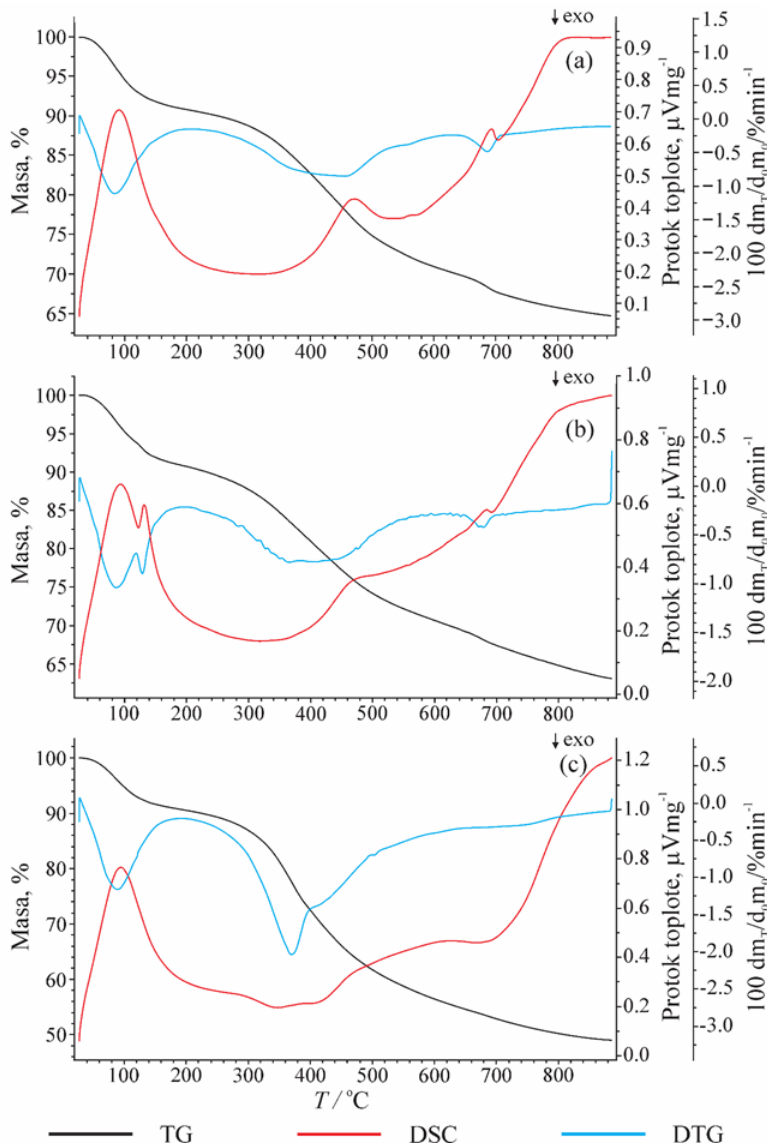
5. Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju dat je pregled i interpretacija rezultata proizvoda pirolize u otvorenom sistemu tri preekstrahovana uzoraka lignita (barski, ksilitni i zemljasti litotip), polietilena visoke gustine (eng. High Density Polyethylene, HDPE) i njihove smeše (kopiroliza) u masenom odnosu 1:1. Pirolitički eksperimenti su izvedeni na temperaturama: 400, 450 i 500 °C, koje su izabrane na osnovu rezultata termogravimetrijske analize uzoraka (eng. Thermogravimetric analysis, TGA), u cilju ispitivanja uticaja temperature na prinos i svojstva proizvoda pirolize, kao i radi utvrđivanja minimalne temperature neophodne za postizanje optimalnog sinergetskog efekta pri kopirolizi smeše lignit/HDPE. Za jedan uzorak (barski litotip lignita koji je imao najniži sadržaj organskog ugljenika), HDPE i njihovu smešu, pirolize su urađene i na 550 i 600 °C, da bi se proverilo da li dalji porast temperature doprinosi sinergetskom efektu. Određeni su prinosi tečnih, čvrstih i gasovitih proizvoda. Sinergetski efekat je praćen na svim pirolitičkim proizvodima, tečnom, čvrstom i gasovitom. Detaljno ispitivanje ovih proizvoda ujedno je omogućilo celokupno sagledavanje procesa kopirolize lignit/HDPE u smislu sastava i kvaliteta proizvoda, u poređenju sa proizvodima zasebnih piroliza lignita i HDPE. Tečni proizvodi su razdvojeni hromatografijom na koloni na alifatičnu, aromatičnu i polarnu (NSO) frakciju i određen je grupni sastav. Molekulski sastav alifatične i aromatične frakcije je detaljno ispitan gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom analizom (eng. Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS). Pored toga, međusobni uticaj organske supstance lignita i HDPE pri pirolizi praćen je i merenjem izotopskog sastava ugljenika pojedinačnih jedinjenja u alifatičnoj i aromatičnoj frakciji primenom gasnohromatografske-izotopski odnos-masenospektrometrijske analize (eng. Gas Chromatography-Isotope Ratio-Mass Spectrometry, GC-IR-MS). Čvrsti proizvodi pirolize i kopirolize, kao i polazni uzorci litotipova lignita, su okarakterisani petrografskim analizama (maceralni sastav i merenje refleksije huminita/vitrinita), Rock-Eval analizom i elementarnom analizom. Pošto pri pirolizi u otvorenom sistemu nije moguće sakupiti i neposredno analizirati gasovite proizvode, njihov sastav je procenjen indirektno, primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom kuplovane sa TGA (eng. Thermogravimetric analysis coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, TGA-FTIR).

5.1. Termogravimetrijska analiza lignita, HDPE i njihove smeše

Da bi odredili optimalnu temperaturu za pirolitičke eksperimente, urađena je TGA polaznih uzoraka lignita različitog litotipa: barskog (BL), ksilitnog (KL) i zemljastog (ZL), HDPE, i njihove smeše (maseni odnos 1:1). Na ovaj način ujedno je proveren i stepen čistoće plastične kese, koja je korišćena kao izvor HDPE. Na slici 14 prikazane su TGA krive, krive derivativnog gubitka mase (eng. Derivative Weight Loss, DTG) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (eng. Differential Scanning Calorimetry, DSC) za tri različita litotipa lignita. Kod sva tri uzorka, karakterističan pik između 90 i 100 °C odgovara gubitku vlage. Degradacija organske supstance započinje na temperaturama iznad 300 °C, bez obzira na litotip lignita, a najveći gubitak mase se primećuje u temperaturnom intervalu između 350 i 500 °C. U slučaju barskog i zemljastog litotipa lignita maksimum degradacije je u temperaturnom opsegu od 450 do 471 °C, dok je kod ksilitnog litotipa, najveći gubitak mase zapažen u temperaturnom intervalu između 350 i 400 °C, sa maksimumom na 372,4 °C (slika 14). Pomeranje gubitka mase ka nižim temperaturama ukazuje da ksilitni litotip lignita sadrži više isparljivih materija nego zemljasti i barski litotip. Pored toga, ovaj litotip lignita ima znatno veći sadržaj organskog ugljenika (54,45 %) i znatno niži sadržaj pepela (11,30 %) od druga dva litotipa (27,77 % i 47,12 % za BL, odnosno 33,42 % i 45,36 % za ZL, respektivno; tabela 6), što se odražava i na intenzitet degradacije pri TGA. Pri daljem zagrevanju od 500 do 800 °C, gubitak mase je manje intenzivan (< 5 % sa porastom temperature od 100 °C). Izvestan gubitak mase na temperaturi oko 700 °C, se može objasniti termičkim promenama minerala (gline i karbonati; [Sun et al., 2015](#)). TGA kriva pokazuje da se u slučaju barskog i zemljastog litotipa samo

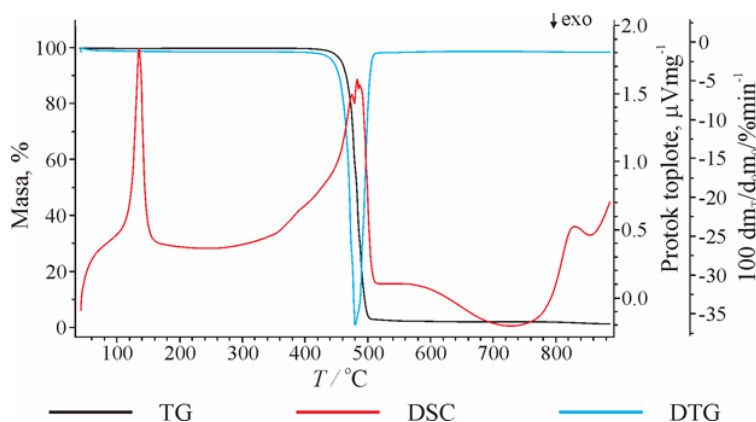
oko 25 % mase lignita razloži na 500 °C, dok na 900 °C stepen razlaganja dostiže 35 % (slika 14a, b). Nizak stepen razgradnje ova dva litotipa lignita je u skladu sa niskim sadržajem organske supstance i visokim sadržajem mineralnih materija. Ksilitni litopit lignita na 500 °C gubi oko 39 % mase, dok na 900 °C ovaj gubitak dostiže 51 % (slika 14c). Uočljivo je da sva tri litotipa lignita pri zagrevanju od 500 °C do 900 °C izgube približno još oko 10 % mase, što prvenstveno odgovara degradaciji mineralnog dela lignita.



Slika 14. Termogravimetrijska analiza (TGA), njen prvi izvod (DTG) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) za lignit zemljastog (a), barskog (b) i ksilitnog litotipa (c).

Stepen čistoće i termička svojstva plastične kese, koja je korišćena kao izvor HDPE, procenjeni su pomoću TGA i elementarne analize (slika 15; tabela 6). Obe analize su bile u skladu sa prethodno objavljenim rezultatima (<http://www.smeits.rs/include/data/docs0066.doc>, Kim et al., 2020). TGA pokazuje da termalna degradacija HDPE počinje na oko 420 °C i da se skoro potpuno završava na oko 500 °C (slika 15). Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) ukazuje na prisustvo dva glavna pika. Prvi pik na oko 135 °C odgovara topljenju HDPE, bez gubitka mase. Drugi pik, praćen gubitkom mase započinje na oko 390 °C i završava na oko 505 °C. Prisustvo jednog oštrog pika u

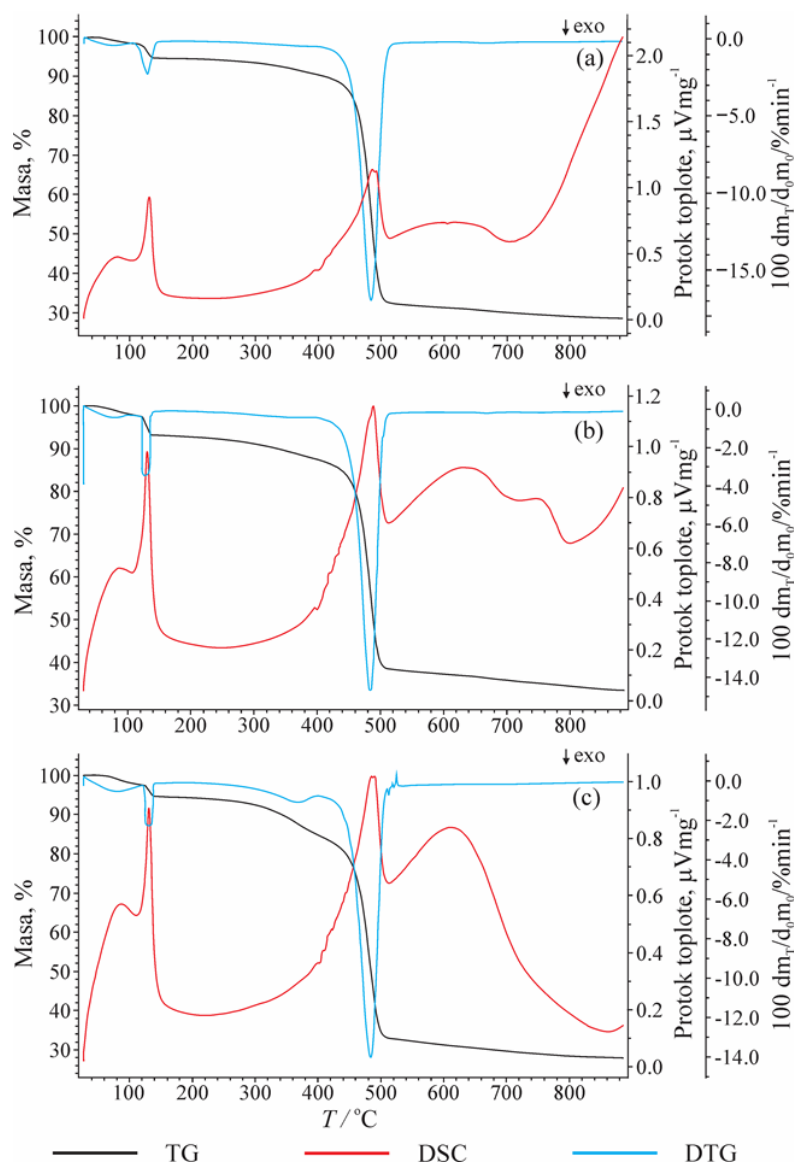
DTG ukazuje na samo jedan degradacioni korak razlaganja HDPE. Temperatura kojoj odgovara maksimum oslobađanja isparljivih materija iznosi 483,2 °C, dok najveći gubitak mase, 35,28 % odgovara temperaturi od 479,5 °C. Poređenje rezultata sa slika 14 i 15, ukazuje da se intenzivno razlaganje i lignita i HDPE odvija u sličnom temperaturnom opsegu, od 400 °C do 500 °C. Sem toga, pošto se HDPE topi na oko 135 °C u temperaturnom intervalu između 450 °C i 500 °C, on se nalazi u tečnom stanju, te osim kao donor protona, služi i kao rastvarač. Iako TGA nije zabeležila značajan gubitak mase HDPE na 400 °C, pirolize u otvorenom sistemu su rađene i na ovoj temperaturi, radi ispitivanja uticaja dužine zagrevanja uzorka na proces pirolize (4 h na 400 °C tokom pirolize u otvorenom sistemu, naspram samo 6 s tokom TGA analize).



Slika 15. Termogravimetrijska analiza (TGA), njen prvi izvod (DTG) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) za uzorak HDPE (plastična kesica).

Prilikom zagrevanja smeše lignita i HDPE širok pik na oko 90 °C za sva tri litotipa odgovara gubitku vlage iz lignita (slika 16). Sa TGA dijagrama na slici 16 uočljivo je da se HDPE u prisustvu sva tri litotipa lignita počinje da topi na oko 5 °C nižoj temperaturi nego pri termičkom razlaganju samog HDPE (slika 15). Ovo ukazuje da verovatno oslobađanje vlage iz lignita koje prethodi topljenju HDPE pospešuje ovaj proces. Temperatura na kojoj dolazi do intenzivnog gubitka mase HDPE se sa 474,6 °C snižava na 464,9 °C u smeši HDPE sa barskim i zemljastim litotipom lignita, odnosno na 462,5 °C u smeši sa ksilitnim litotipom lignitom (slike 15 i 16). Dakle, nevezano od litotipa lignita, početak intenzivnog gubitka mase HDPE se pomera za oko 10 °C nižu temperaturu. Pik degradacije u slučaju smeše barskog ili zemljastog litotipa i HDPE približno je isti kao i kod samog HDPE, dok se u slučaju ksilitnog litotipa pomera na oko 5 °C višu temperaturu, sa 483,2 °C na 489,5 °C. Poređenjem procenta nerazloženog ostatka na 500 °C za sam barski i zemljasti litotip lignita, sam HDPE i njihovu smešu dolazi se do sledećeg rezultata. Ostatak mase na 500 °C za sam lignit iznosio je oko 75 %, za HDPE 4,79 %, na osnovu čega bi očekivani procenat nerazloženog ostatka po teorijskom izračunavanju za smešu barskog, odnosno zemljastog litotipa lignita i HDPE iznosio: $(75 \% + 4,79 \%) / 2 = 39,985 \%$. Međutim, eksperimentalni podaci pokazuju da je procenat neizregovalog ostatka na 500 °C u slučaju ovih smeša, ~ 33,5 % što je za oko 6 % niže u odnosu na teorijski izračun (slika 16a, b). Sličan efekat se zapaža i na krajnjoj temperaturi od 886 °C. Naime, ostatak lignita na ovoj temperaturi iznosio je 64,69 %, a HDPE 3,46 %. Teorijski izračunat procenat ostatka mase za smešu barski (zemljasti) litotip lignita/HDPE na 886 °C je: $(64,69 \% + 3,46 \%) / 2 = 34,075 \%$, dok je eksperimentalni 29,15 % (slika 16a, b). Navedeni podaci pokazuju da u slučaju barskog i zemljastog litotipa lignita, u temperaturnom opsegu 500 °C do 900 °C ne dolazi do značajnijeg uticaja HDPE na organsku supstancu lignita, budući da eksperimentalni procenat neizregovalog ostatka ostaje za oko 5-6 % niži od teorijskog, kao i na 500 °C. Ovaj rezultat može se objasniti činjenicom da su oba litotipa lignita veoma bogati mineralnim materijama, kao i da proizvodi degradacije HDPE nemaju bitnijeg uticaja na razlaganje mineralnog dela lignita.

U slučaju ksilitnog litotipa lignita ostatak na 500 °C iznosi 61 %. Teorijski ostatak smeše lignit/HDPE na ovoj temperaturi iznosio bi: $(61 \% + 4,79 \%) / 2 = 32,895 \%$, što je veoma slično sa eksperimentalnom vrednošću od 33,18 % (slika 16c). Navedeni podatak ukazuje da u slučaju ksilitnog litotipa lignita ne dolazi do porasta gubitka mase pri kopirólizi sa HDPE u odnosu na teorijsku vrednost, na temperaturi od 500 °C. Razlog ovome, je verovatno taj što se najveći gubitak mase ksilitnog lignita odigrava između 300 i 400 °C, a HDPE u drugom, temperaturnom intervalu, 400 °C do 500 °C (slike 14c, 15 i 16c). Kao i u slučaju barskog i zemljastog litotipa, u temperaturnom intervalu između 500 °C i 900 °C nema značajnijeg uticaja HDPE na razlaganje ksilitnog litotipa lignita, s obzirom da je eksperimentalni procenat ostatka smeše ksilitni lignit/HDPE od oko 29 %, čak i nešto viši od teorijskog: $(49 \% + 3,46 \%) / 2 = 26,23 \%$.



Slika 16. Termogravimetrijska analiza (TGA), njen prvi izvod (DTG) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) za smeše: zemljasti litotip/HDPE (a), barski litotip/HDPE (b) i ksilitni litotip/HDPE (c).

Poređenje rezultata za smeše litotipova lignita sa HDPE pokazuje da bez obzira na značajne razlike u sadržaju organske supstance i pepela u lignitima (tabela 6), procenat ostatka na 500 °C

iznosi oko 33 %, a na 900 °C oko 29 % i ne zavisi od litotipa lignita (slika 16). Bez obzira što rezultati TGA ukazuju na pozitivan sinergetski efekat kopiroolize lignit/HDPE samo za barski i zemljasti i litotip pri kopiroolizi ksilitnog litotipa lignita sa HDPE u otvorenom sistemu na 450 °C i 500 °C zapažen je čak i više izražen pozitivni sinergetski efekat nego pri kopiroolizi zemljastog litotipa pod istim uslovima (tabela 4). Razlog ovome je činjenica da tokom TGA supstrat biva izložen temperaturi 450 °C, odnosno 500 °C u vrlo kratkom vremenskom periodu od 6 sekundi, dok u slučaju pirolize u otvorenom sistemu, supstrat biva izložen navedenim temperaturama u periodu od 4 časa, što omogućava jače interakcije između organske supstance lignita i HDPE. Navedeni rezultat potvrđuje da različite vrste pirolize utiču na prinose proizvoda.

5.2. Prinosi proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu

U tabeli 4 su dati prinosi tečnih, gasovitih i čvrstih proizvoda pirolize barskog, ksilitnog i zemljastog litotipa lignita, HDPE i njihove kopiroolize na različitim temperaturama.

Kao što je i očekivano, povećanje temperature pirolize rezultovalo je povećanjem konverzije svih ispitivanih uzoraka (litotipovi lignita, HDPE i njihove smeše) u tečne i gasovite proizvode. Međutim, porast prinosa tečnih i gasovitih proizvoda sa porastom temperature pirolize je izraženiji za HDPE i smeše litotipova lignita sa HDPE, nego za same uzorke litotipova lignita. Najveći prinos tečnih pirolizata za sve ispitivane uzorke zabeležen je na 500 °C, što ukazuje da se na višim temperaturama favorizuje njihovo dalje krakovanje u gasovite proizvode. Prinos gasa dobijen kopiroolizom smeše lignit/HDPE je veći od prinosa gasa dobijenog pirolizom samog HDPE na 400, 450 i 500 °C, dok je niži na temperaturama od 550 i 600 °C. Prinos gasa pokazuje da na 600 °C dolazi do intenzivnog krakovanja tečnog proizvoda pirolize i čvrstog ostatka HDPE u gas. Prinos gasovitih proizvoda za sva tri litotipa dobijen kopiroolizom lignit/HDPE niži je u odnosu na pirolizu samih lignita na 400 °C. Na 450 °C, prinosi su slični, dok je na temperaturama od 500 do 600 °C, prinos gasovitih proizvoda tokom kopiroolize smeše lignit/HDPE 1,4–1,9 puta veći od onog iz pirolize samog lignita. Ovaj rezultat nagoveštava da je za porast prinosa gasovitih proizvoda pri kopiroolizi optimalna temperatura 500 °C, jer se za sva tri litotipa dobija znatno veći prinos gasa u poređenju sa pirolizom samog lignita ili samog HDPE pod istim uslovima. Prinosi tečnih proizvoda dobijeni kopiroolizom smeše litotipova lignita sa HDPE znatno su veći od onih dobijenih pirolizom samog lignita (5,3–16,8 puta na temperaturama ≥ 450 °C), i generalno niži (za do 10 %) nego pri pirolizi HDPE. Važno je napomenuti da su prinosi tečnih i gasovitih produkata dobijeni kopiroolizom lignit/HDPE na 450 °C dva puta veći i slični, respektivno, onima koji su referisani u literaturi za pirolizu lignita boljeg kvaliteta (74,05 % organskog ugljenika bez vlage i pepela) na 550 °C (Ye et al., 2017), dok je eksperiment na 500 °C obezbedio dva puta veće prinose i tečnih i gasovitih proizvoda, nego u navedenoj referenci. Kopirooliza smeše litotipova lignita i HDPE na 450 i 500 °C dala je veće prinose tečnih i gasovitih proizvoda od pirolize lignita boljeg kvaliteta (64,35 % organskog ugljenika, bez vlage; donja toplotna moć 25,78 MJ/kg) na temperaturi od 600 °C (Xu et al., 2013b). Prinosi tečnih i gasovitih proizvoda kopiroolize sve tri smeše lignit/HDPE na 500 °C, takođe su veći od prinosa ovih proizvoda dobijenih tretmanom lignita na temperaturi 450 °C, i pritisku od 11,5 MPa, u prisustvu rastvarača, katalizatora i vodonika (You et al., 2017), koji je sadržao skoro dva puta veću količinu organskog ugljenika od barskog i zemljastog litotipa lignita, korišćenih tokom ovog istraživanja. S druge strane, prinosi tečnih proizvoda dobijeni pirolizom HDPE u otvorenom sistemu ukazuju na to da ova metoda ne može biti alternativa dobro razvijenim katalitičkim pirolitičkim procesima (Punkkinen et al., 2017). Međutim, zbog enormne proizvodnje HDPE (treći po proizvedenoj količini plastični materijal u svetu, posle polivinilhlorida i polipropilena), barem deo polietilena se može koristiti za poboljšavanje svojstava lignita, posebno u zemljama gde su ugljevi niskog kvaliteta jedan od glavnih izvora energije.

Procena interakcija između lignita i HDPE tokom kopiroolize izvedena je upoređivanjem eksperimentalnih prinosa pirolize smeše litotipova lignita sa HDPE i teorijskih prinosa, izračunatih

prema formuli: $\text{prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita/HDPE} = (\text{prinos proizvoda pirolize litotipa lignita} + \text{prinos proizvoda pirolize HDPE})/2$ (tabela 4).

Tabela 4. Prinosi tečnih, gasovitih i čvrstih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu na različitim temperaturama

Uzorak	Temperatura (°C)	Prinos tečnih proizvoda (%)	Prinos gasovitih proizvoda (%)	Prinos čvrstih proizvoda (%)
Barski litotip	400	1,37	19,34	79,29
	450	1,44	23,87	74,69
	500	1,57	25,02	73,41
	550	1,26	26,60	72,14
	600	1,13	29,39	69,48
Ksiladni litotip	400	4,23	25,62	70,15
	450	4,55	27,89	67,56
	500	5,27	32,75	61,98
Zemljasti litotip	400	1,03	16,70	82,27
	450	1,35	19,39	79,26
	500	1,44	22,08	76,48
HDPE	400	12,96	7,41	79,63
	450	21,32	11,51	67,17
	500	33,94	15,77	50,29
	550	33,29	48,84	17,87
	600	15,49	71,18	13,33
Barski litotip/HDPE	400	7,57	14,00	78,43
	450	17,83	22,23	59,94
	500	26,34	42,34	31,32
	550	24,58	45,01	30,41
	600	13,08	58,06	28,86
Ksiladni litotip/HDPE	400	9,15	16,88	73,97
	450	22,62	25,96	51,42
	500	28,53	45,83	25,64
Zemljasti litotip/HDPE	400	7,49	12,37	80,14
	450	15,79	21,08	63,13
	500	23,95	40,01	36,04
Barski litotip/HDPE (T)	400	7,17	13,38	79,45
	450	11,38	17,69	70,93
	500	17,75	20,40	61,85
	550	17,28	37,72	45,01
	600	8,31	50,29	41,41
Ksiladni litotip/HDPE (T)	400	8,60	16,52	74,89
	450	12,94	19,70	67,37
	500	19,61	24,26	56,14
Zemljasti litotip/HDPE (T)	400	7,00	12,06	80,95
	450	11,34	15,45	73,22
	500	17,69	18,93	63,39
Razlika: eksperimentalni prinos – teorijski prinos (%)				
Uzorak	Temperatura (°C)	Prinos tečnih proizvoda (%)	Prinos gasovitih proizvoda (%)	Prinos čvrstih proizvoda (%)
Barski litotip/HDPE	400	0,40	0,62	-1,02
	450	6,45	4,54	-10,99
	500	8,59	21,94	-30,53
	550	7,31	7,29	-14,60
	600	4,77	7,78	-12,55
Ksiladni litotip/HDPE	400	0,56	0,36	-0,92
	450	9,69	6,26	-15,95
	500	8,93	21,57	-30,50
Zemljasti litotip/HDPE	400	0,50	0,32	-0,81
	450	4,46	5,63	-10,09
	500	6,26	21,09	-27,35

Legenda: brojna vrednost posle naziva uzorka, odgovara temperaturi pirolize u otvorenom sistemu; (T) – teorijski (izračunati) prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita i HDPE izračunat prema formuli: prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita/HDPE = (prinos proizvoda pirolize litotipa lignita + prinos proizvoda pirolize HDPE)/2.

Na temperaturi od 400 °C, eksperimentalni i teorijski prinosi su gotovo identični, što ukazuje da sinergijski efekat između lignita i HDPE nije prisutan. Ovaj rezultat se može pripisati relativno visokoj termalnoj stabilnosti HDPE na temperaturi od 400 °C, koja je zapažena i u TGA (slika 15). Takođe, imajući u vidu da je piroliza u otvorenom sistemu trajala 4 časa, može se zaključiti da vremenski faktor ne može nadoknaditi neophodan termički uticaj za degradaciju HDPE. Na temperaturama > 450 °C, eksperimentalni prinosi tečnih i gasovitih proizvoda su značajno veći od teorijskih prinosa (tabela 4), što ukazuje na sinergijski efekat između sva tri litotipla lignita i HDPE. Na temperaturi od 450 °C, razlika između eksperimentalnih i teorijskih prinosa je veća za tečne proizvode u odnosu na gasovite proizvode, dok je na temperaturama ≥ 500 °C rezultat obrnut, što je u skladu sa preovladavajućim kerogenom tipa III u lignitu, i generalno intenzivnijom degradacijom na višim temperaturama, koja rezultuje stvaranjem gasova. Najintenzivniji sinergijski efekat između lignita i HDPE za sva tri litotipa zapažen je na 500 °C, pri čemu je smanjenje prinosa čvrstog proizvoda u odnosu na teorijski prinos iznosilo oko 30 %. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa podacima TGA, koji su pokazali da HDPE gotovo nema uticaja na degradaciju organske supstance lignita, na temperaturama iznad 500 °C (slika 16).

5.3. Karakterizacija čvrstih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše

U ovom poglavlju prikazana je karakterizacija polaznih uzoraka i čvrstih proizvoda pirolize u otvorenom sistemu: tri preekstrahovana litotipa lignita (barski, ksilitni i zemljasti), HDPE i smeše ova tri litotipa lignita sa HDPE u masenom odnosu 1:1 na različitim temperaturama. Rock-Eval piroliza je urađena radi procene uticaja HDPE na ugljovodonični potencijal litotipova lignita i sinergetskog efekta kopirolizacije lignit/HDPE. Određen je sadržaj ugljenika (ukupnog i organskog), vodonika, azota, sumpora, kiseonika i pepela u polaznim uzorcima i svim čvrstim proizvodima pirolize, radi utvrđivanja uticaja temperature i prisustva HDPE na elementarni sastav uzoraka. Na osnovu rezultata elementarne analize određena je toplotna moć polaznih uzoraka i čvrstih proizvoda pirolize i kopirolizacije, da bi se utvrdio uticaj HDPE na ovu važno upotrebno svojstvo uglja. Takođe, određen je i maceralni sastav i refleksija huminita/vitrinita polaznih uzoraka litotipova lignita i čvrstih proizvoda pirolize litotipova lignita i kopirolizacije litotipova lignita sa HDPE, da bi se ustanovile glavne promene u sastavu organske supstance lignita i stepenu njene maturanosti, kako pod uticajem temperature, tako i usled interakcije sa HDPE.

5.3.1. Rock-Eval piroliza

Vrednosti parametara Rock-Eval pirolize: slobodni ugljovodonici (S1), ugljovodonici postali pirolizom (S2), količina CO₂ koja potiče od kiseoničnih funkcionalnih grupa u kerogenu (S3), temperatura koja odgovara maksimumu pika S2 (T_{max}), ukupni organski ugljenik (eng. Total Organic Carbon, TOC), vodonični indeks (HI), kiseonični indeks (OI) i produkcionni indeks (PI) su navedene u tabeli 5. Kao što je i očekivano, vrednosti HI i OI jasno ukazuju da svi litotipovi lignita sadrže dominantno kerogen tipa III i imaju slab potencijal za generisanje tečnih ugljovodonika, dok vrednosti T_{max} i PI pokazuju nizak stepen zrelosti organske supstance, u saglasnosti sa izmerenom refleksijom huminita (tabela 9). Sa druge strane, HDPE, ima vrednost HI koja prevazilazi čak i vrednosti za nezreo kerogen tipa I, što ukazuje na izuzetno visok potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika (Peters et al., 2005). Smeše sva tri litotipa lignita i HDPE (maseni odnos 1:1), takođe imaju visok potencijal za generisanje tečnih proizvoda, i njihove HI vrednosti veće od 850 mg HC/g TOC, odgovaraju nezrelom kerogenu tipa I (slika 17; tabela 5).

Čvrsti ostaci svih uzoraka nakon pirolize u otvorenom sistemu pokazuju trend smanjenja HI i OI sa povećanjem temperature pirolize, što je rezultat stvaranja tečnih i gasovitih proizvoda. Nagli pad HI za čvrste ostatke HDPE i smeše lignit/HDPE između 400 i 500 °C (tabela 5) je u skladu sa najvećim gubitkom mase u istom temperaturnom opsegu tokom TGA analize (slike 15 i 16).

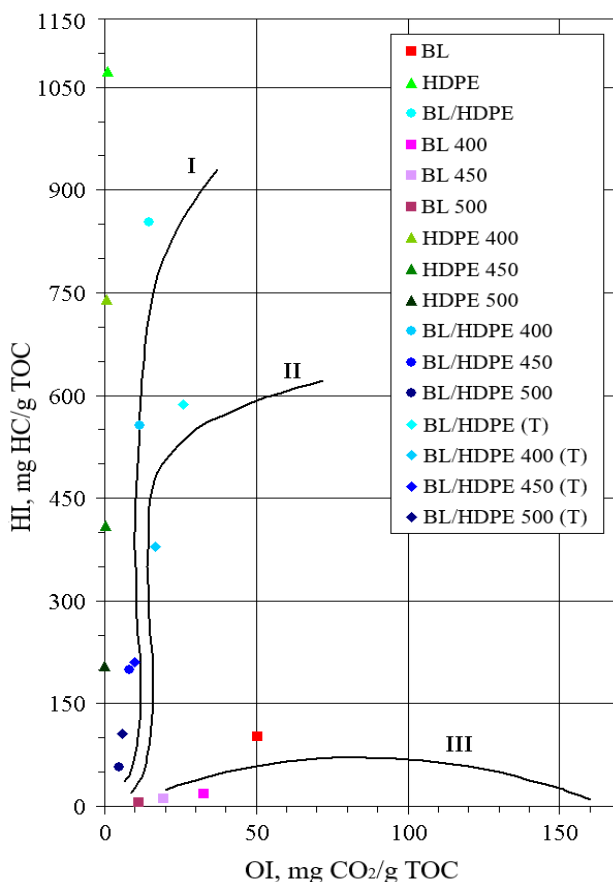
Tabela 5. Rock-Eval parametri polaznih uzoraka i čvrstih ostataka pirolize u otvorenom sistemu

Uzorak	S1	S2	S3	T _{max}	TOC	HI	OI	PI
Barski litotip	0,80	29,75	14,83	384	29,34	101,40	50,55	0,026
Kslilitni litotip	2,67	88,18	27,39	351	53,98	163,36	50,74	0,029
Zemljasti litotip	0,79	36,42	12,96	383	32,07	113,56	40,41	0,021
HDPE	3,19	892,37	0,95	471	83,17	1072,95	1,14	0,004
Barski litotip/HDPE	2,11	473,27	8,17	458	55,48	853,05	14,73	0,004
Kslilitni litotip/HDPE	3,01	588,37	14,22	449	64,62	910,51	22,01	0,005
Zemljasti litotip/HDPE	2,07	485,2	7,12	457	56,33	861,35	12,64	0,004
Barski litotip 400	0,57	5,53	9,84	449	29,97	18,45	32,83	0,093
Barski litotip 450	0,49	3,66 8	6,27	522	32,57	11,24	19,25	0,110
Barski litotip 500	0,40	1,88	4,09	569	36,58	5,14	11,18	0,175
Kslilitni litotip 400	1,40	15,32	16,57	442	54,52	28,10	30,39	0,084
Kslilitni litotip 450	0,93	8,04	12,73	521	56,30	14,28	22,61	0,104
Kslilitni litotip 500	0,85	3,23	7,53	554	57,54	5,61	13,09	0,208
Zemljasti litotip 400	0,56	6,05	9,19	450	32,56	18,58	28,22	0,085
Zemljasti litotip 450	0,49	3,88	5,73	525	35,26	11,00	16,25	0,112
Zemljasti litotip 500	0,45	2,50	3,93	571	39,87	6,27	9,86	0,153
HDPE 400	2,59	636,68	0,67	454	85,94	740,84	0,78	0,004
HDPE 450	2,13	353,00	0,25	453	86,07	410,13	0,29	0,006
HDPE 500	3,18	177,02	0,11	456	86,16	205,45	0,13	0,018
Barski litotip/HDPE 400	1,29	315,65	6,48	462	56,77	556,02	11,41	0,004
Barski litotip/HDPE 450	0,87	119,53	4,98	458	59,88	199,62	8,32	0,007
Barski litotip/HDPE 500	1,13	35,25	2,87	456	62,08	56,78	4,62	0,031
Kslilitni litotip/HDPE 400	1,89	341,21	8,92	459	64,75	526,97	13,78	0,006
Kslilitni litotip/HDPE 450	1,42	129,35	6,76	452	69,26	186,76	9,76	0,011
Kslilitni litotip/HDPE 500	1,77	69,53	3,84	450	71,08	97,82	5,40	0,025
Zemljasti litotip/HDPE 400	1,25	384,54	6,17	462	58,96	652,20	10,46	0,003
Zemljasti litotip/HDPE 450	0,89	104,68	4,27	455	61,27	170,85	6,97	0,008
Zemljasti litotip/HDPE 500	1,22	35,82	2,82	453	64,06	55,92	4,40	0,033
Barski litotip/HDPE (T)	2,00	461,06	7,89	427,5	56,26	587,17	25,84	0,015
Kslilitni litotip/HDPE (T)	2,93	490,28	14,17	411	66,83	618,15	25,94	0,017
Zemljasti litotip/HDPE (T)	1,99	464,40	6,96	427	57,62	593,26	20,78	0,013
Barski litotip/HDPE 400 (T)	1,58	321,11	5,26	451,5	57,96	379,65	16,81	0,040
Barski litotip/HDPE 450 (T)	1,31	178,33	3,26	487,5	59,32	210,68	9,77	0,062
Barski litotip/HDPE 500 (T)	1,79	89,44	2,10	512,5	61,37	105,29	5,65	0,090
Kslilitni litotip/HDPE 400 (T)	2,00	326,00	8,62	448	68,48	384,47	15,59	0,044
Kslilitni litotip/HDPE 450 (T)	1,53	180,52	6,49	487	69,43	212,21	11,45	0,055
Kslilitni litotip/HDPE 500 (T)	2,02	90,13	3,82	505	70,10	105,53	6,61	0,113
Zemljasti litotip/HDPE 400 (T)	1,58	321,37	4,93	452	59,25	379,71	14,50	0,04
Zemljasti litotip/HDPE 450 (T)	1,31	178,44	2,99	489	60,67	210,57	8,27	0,059
Zemljasti litotip/HDPE 500 (T)	1,82	89,76	2,02	513,5	63,02	105,86	4,99	0,085

Legenda: S1 – slobodni ugljovodonici (mg HC/g uzorka); S2 – ugljovodonici postali pirolizom (mg HC/g uzorka); HC – ugljovodonici; S3 – količina CO₂ koja potiče od kiseoničnih funkcionalnih grupa u kerogenu (mg CO₂/g uzorka); T_{max} – temperatura koja odgovara maksimumu pika S2 (°C); TOC – Ukupan organski ugljenik (% maseni); HI – vodonični indeks = (S2 x 100)/TOC (mg HC/g TOC); OI – kiseonični indeks = (S3 x 100)/TOC (mg CO₂/g TOC); PI – produkcijski indeks = S1/(S1 + S2); brojna vrednost posle naziva uzorka, 400, 450 ili 500 odgovara temperaturi pirolize u otvorenom sistemu; (T) – teorijski (izračunati) prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita i HDPE izračunat prema formuli: prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita/HDPE = (prinos proizvoda pirolize litotipa lignita + prinos proizvoda pirolize HDPE)/2.

Vrednosti HI za smešu barskog i zemljstog litotipa lignita sa HDPE posle pirolize na 500 °C opadaju na oko 50 mg HC/g TOC, što pokazuje da je njihov generativni potencijal skoro potpuno potrošen, dok dvostruko više vrednosti istog parametra za smešu ksililitni litotip lignita/HDPE posle

pirolize na 500 °C ukazuju na još nešto preostalog potencijala za stvaranje gasa (tabela 5), i u saglasnosti su sa skoro dvostruko većim sadržajem organskog ugljenika i znatno većim sadržajem vodonika u ovom uzorku (tabela 6).



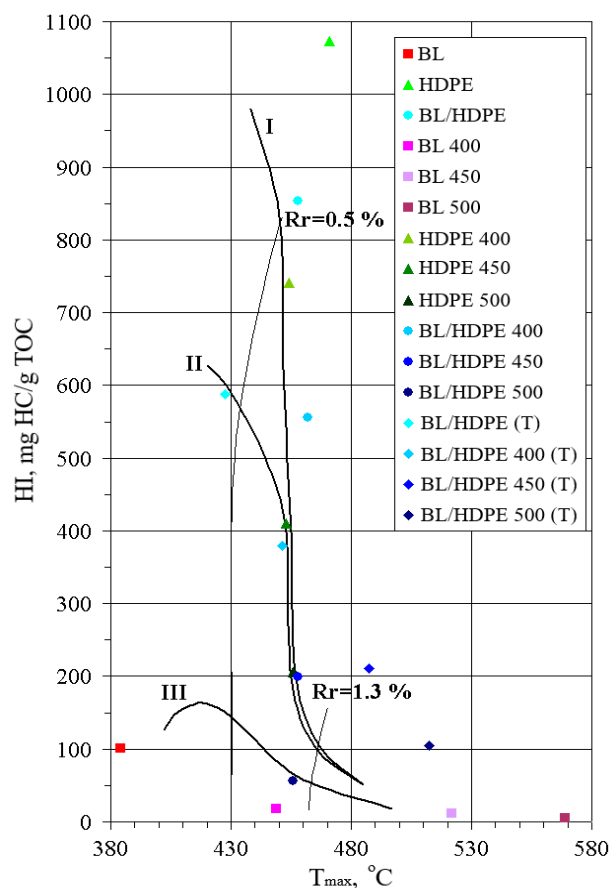
Slika 17. Zavisnost vodoničnog indeksa (HI) i kiseoničnog indeksa (OI), ilustrovana na primeru barskog litotipa lignita (BL).

Legenda: Brojna vrednost posle naziva uzorka, 400, 450 ili 500 odgovara temperaturi pirolize u otvorenom sistemu; (T) – teorijski (izračunati) prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita i HDPE izračunat prema formuli: prinos proizvoda pirolize smeše litotipa lignita/HDPE = (prinos proizvoda pirolize litotipa lignita + prinos proizvoda pirolize HDPE)/2.

Kod svih uzoraka sa porastom temperature pirolize dolazi do povećanja sadržaja TOC, što pokazuje da se tokom termalne degradacije u većoj meri oslobađaju alifatični ugljovodonici obogaćeni vodonikom, dok se čvrsti ostaci obogaćuju ugljenikom. Vrednosti T_{max} i PI za čvrste ostatke rastu sa povećanjem temperature pirolize, što ukazuje na povećanje zrelosti kerogena lignita (tabela 5; slika 18). Međutim, ovaj porast je mnogo izraženiji za uzorke lignita, nego za HDPE i smeše lignit/HDPE zbog nagle aromatizacije kerogena lignita. S druge strane za čvrste ostatke HDPE i smeša lignita/HDPE, slične vrednosti temperature T_{max} i manje intenzivan porast PI ukazuju da krakovanje HDPE sprečava naglu aromatizaciju kerogena lignita, i dovodi pre svega do stvaranja voskastog parafinskog ostatka.

Eksperimentalne vrednosti Rock-Eval parametara (S1, S2 i HI, koji ukazuju na potencijal za generisanje, pre svega tečnih ugljovodonika) za polazne smeše lignit/HDPE veće su od teorijskih vrednosti, (lignit + HDPE)/2, kod sva tri litotipa. S druge strane, eksperimentalne vrednosti pomenutih Rock-Eval parametara za smeše lignit/HDPE su niže od teorijskih za čvrste ostatke dobijene pirolizom na 450 i 500 °C (tabela 5; slika 17). Ovi rezultati su u saglasnosti sa prinosima

proizvoda pirolize (tabela 4), i potvrđuju sinergetski efekat između sva tri litotipa lignita i HDPE na navedenim temperaturama, koji rezultuje povećanim stvaranjem tečnih i gasovitih proizvoda.



Slika 18. Zavisnost vodoničnog indeksa (HI) i maksimalne temperature (T_{max}), ilustrovana na primeru barskog litotipa lignita (BL).

Legenda: Za oznake skraćenica videti legendu slike 17.

5.3.2. Elementarna analiza i toplotna moć

Sadržaj organskog ugljenika (C_{org}) dobijen elementarnom analizom skoro je identičan sa vrednostima TOC iz Rock-Eval pirolize (tabele 5 i 6). Primetno povećanje C_{org} (TOC) u čvrstim ostacima smeša lignita/HDPE u poređenju sa čvrstim ostacima lignita i početnih uzoraka litotipova lignita ima pozitivan uticaj na toplotnu moć (tabela 7). U saglasnosti sa vrednostima HI (tabela 5), sadržaj vodonika opada u sledećom nizu: HDPE > smeše lignit/HDPE > lignit, i sa porastom temperature pirolize opada u svim uzorcima (tabela 6). Sadržaj kiseonika takođe pokazuje dobru korelaciju sa kiseoničnim indeksom iz Rock-Eval pirolize (tabela 5) i ima opadajući trend sa porastom temperature u svim uzorcima (tabela 6), što je rezultat reakcija defunkcionalizacije nezrelog kerogena tipa III lignita, bogatog karboksilnim, hidroksilnim i karbonilnim grupama.

Što se tiče potencijalnog uticaja sagorevanja čvrstih ostataka pirolize na životnu sredinu, bitna karakteristika čvrstih ostataka dobijenih koprolirozom smeše litotipova lignita i HDPE je manja količina sumpora u odnosu na polazne uzorke lignita i njihove čvrste proizvode pirolize. Sadržaj sumpora se kontinuirano smanjuje sa porastom temperature pirolize (tabela 6), najverovatnije zbog veće reaktivnosti C-S u poređenju sa C-C vezama (Peters et al., 2005). Teorijske (izračunate) vrednosti i eksperimentalni rezultati elementarne analize su skoro identični za polaznu smešu lignit/HDPE i vrlo slični za čvrste proizvode dobijene na 400 °C. S druge strane, povećanje sadržaja

ugljenika, praćeno dvostrukim smanjenjem sadržaja vodonika, u poređenju sa teorijskim vrednostima za čvrste proizvode pirolize smeše lignit/HDPE dobijene na temperaturama ≥ 450 °C, potvrđuje prisustvo sinergetskog efekta.

Tabela 6. Rezultati elementarne analiza polaznih uzoraka i čvrstih ostataka pirolize u otvorenom sistemu

Uzorak	Ugljenik	C _{org}	Vodonik	Azot	Sumpor	Kiseonik	Pepeo
Barski litotip	31,32	29,77	2,79	0,61	0,80	17,36	47,12
Kslilitni litotip	55,21	54,45	4,51	1,01	1,23	26,74	11,30
Zemljasti litotip	34,98	33,42	3,12	0,71	1,51	14,32	45,36
HDPE	84,90	84,90	14,70	/	/	0,40	/
Barski litotip/HDPE	57,03	56,33	8,90	0,36	0,44	10,10	23,17
Kslilitni litotip/HDPE	69,53	68,9	10,15	0,58	0,62	13,66	5,46
Zemljasti litotip/HDPE	58,82	58,02	9,15	0,42	0,84	8,48	22,29
Barski litotip 400	31,83	30,33	1,79	0,56	0,77	15,81	49,24
Barski litotip 450	34,99	33,48	1,52	0,59	0,73	12,72	49,45
Barski litotip 500	56,00	37,02	1,41	0,53	0,72	9,06	49,72
Barski litotip 550	40,75	39,23	1,25	0,53	0,74	6,76	49,97
Barski litotip 600	41,67	40,17	1,09	0,57	0,77	5,72	50,18
Kslilitni litotip 400	56,18	55,24	3,33	1,00	1,12	25,1	13,27
Kslilitni litotip 450	57,93	57,02	3,01	0,97	1,06	23,62	13,41
Kslilitni litotip 500	59,06	58,13	2,17	0,93	0,97	22,95	13,92
Zemljasti litotip 400	35,32	33,97	2,03	0,67	1,37	13,46	47,15
Zemljasti litotip 450	37,43	36,81	1,85	0,68	1,22	11,49	47,33
Zemljasti litotip 500	41,56	40,60	1,63	0,62	1,09	7,40	47,70
HDPE 400	86,22	86,22	13,60	/	/	0,18	/
HDPE 450	86,26	86,26	13,59	/	/	0,15	/
HDPE 500	86,37	86,37	13,55	/	/	0,08	/
HDPE 550	86,55	86,55	13,43	/	/	0,02	/
HDPE 600	86,67	86,67	13,32	/	/	0,01	/
Barski litotip/HDPE 400	58,01	57,21	6,37	0,33	0,39	9,57	25,33
Barski litotip/HDPE 450	61,62	60,83	4,31	0,35	0,30	7,75	25,67
Barski litotip/HDPE 500	66,50	65,69	3,58	0,29	0,28	3,22	26,13
Barski litotip/HDPE 550	67,48	66,73	3,03	0,31	0,29	2,61	26,28
Barski litotip/HDPE 600	67,92	67,27	2,78	0,35	0,31	2,08	26,56
Kslilitni litotip/HDPE 400	70,28	69,71	8,03	0,51	0,59	13,47	7,12
Kslilitni litotip/HDPE 450	72,82	72,04	6,12	0,49	0,47	12,71	7,39
Kslilitni litotip/HDPE 500	75,55	74,63	5,02	0,45	0,30	10,87	7,81
Zemljasti litotip/HDPE 400	60,22	59,03	7,51	0,35	0,73	7,05	24,14
Zemljasti litotip/HDPE 450	63,21	62,02	5,48	0,32	0,60	6,02	24,37
Zemljasti litotip/HDPE 500	68,08	66,53	4,07	0,26	0,40	2,48	24,71
Barski litotip/HDPE (T)	58,11	57,34	8,75	0,31	0,40	8,88	23,56
Kslilitni litotip/HDPE (T)	70,06	69,68	9,61	0,51	0,62	13,57	5,65
Zemljasti litotip/HDPE (T)	59,94	59,16	8,91	0,36	0,76	7,36	22,68
Barski litotip/HDPE 400 (T)	59,03	58,28	7,70	0,28	0,39	7,99	24,62
Barski litotip/HDPE 450 (T)	60,63	59,87	7,56	0,30	0,37	6,44	24,73
Barski litotip/HDPE 500 (T)	62,47	61,70	7,48	0,27	0,36	4,57	24,86
Barski litotip/HDPE 550 (T)	63,65	62,89	7,34	0,27	0,37	3,39	24,99
Barski litotip/HDPE 600 (T)	64,17	63,42	7,21	0,29	0,39	2,86	25,09
Kslilitni litotip/HDPE 400 (T)	71,2	70,73	8,47	0,5	0,56	12,64	6,64
Kslilitni litotip/HDPE 450 (T)	72,10	71,64	8,30	0,49	0,53	11,89	6,71
Kslilitni litotip/HDPE 500 (T)	72,72	72,25	7,86	0,47	0,49	11,52	6,96
Zemljasti litotip/HDPE 400 (T)	60,77	60,10	7,82	0,34	0,69	6,82	23,58
Zemljasti litotip/HDPE 450 (T)	61,85	61,54	7,72	0,34	0,61	5,82	23,67
Zemljasti litotip/HDPE 500 (T)	63,97	63,49	7,59	0,31	0,545	3,74	23,85

Legenda: C_{org} – sadržaj organskog ugljenika dobijen elementarnom analizom; za ostale skraćenice videti legendu tabele 5.

Donja toplotna moć litotipova lignita, njihovih čvrstih ostataka pirolize i čvrstih ostataka pirolize smeše litotipova lignita sa HDPE, izračunata na osnovu 10 jednačina, predloženih u literaturi (Annamalai et al., 1987; Boie, 1953; Demirbaş, 2001; Han et al., 2017; Hosokai et al., 2016; Kathiravale et al., 2003; Lowry, 1947; Toscano, Pedretti, 2009; Tsiamis, Castaldi, 2016) data je u tabeli 7. Ove jednačine su izabrane na osnovu poređenja prema njima izračunate donje toplotne moć i vrednosti eksperimentalno određene donje toplotne moći za uzorke lignita iz polja Smederevsko Pomoravlje (basen Kostolac), koji su korišćeni u ovom radu (Đoković et al., 2018), kao i nasumično odabranih uzoraka lignita iz radova drugih autora (Koukouzas et al., 2010).

Tabela 7. Izračunata donja toplotna moć (MJ/kg) polaznih uzoraka litotipova lignita i čvrstih ostataka pirolize litotipova lignita i njihove smeše sa HDPE u otvorenom sistemu

Uzorak	Q _{n1}	Q _{n2}	Q _{n3}	Q _{n4}	Q _{n5}	Q _{g6}	Q _{g7}	Q _{g8}	Q _{g9}	Q _{g10}
Barski litotip	11,87	11,50	11,88	10,87	11,42	10,29	11,85	12,48	10,95	11,84
Ksilitni litotip	21,46	20,34	20,91	19,31	20,20	18,36	20,91	21,05	19,49	20,89
Zemljasti litotip	13,87	13,68	13,97	12,93	13,59	12,31	13,87	13,82	13,21	13,86
Barski litotip 400	11,38	10,69	11,03	10,16	10,60	9,73	11,25	12,15	10,18	11,24
Barski litotip 450	12,69	11,91	12,16	11,40	11,81	11,00	12,45	13,04	11,47	12,44
Barski litotip 500	14,35	13,55	13,70	13,04	13,44	12,66	14,01	14,14	13,20	13,99
Barski litotip 550	15,29	14,46	14,54	13,95	14,34	13,59	14,88	14,77	14,16	14,87
Barski litotip 600	15,62	14,74	14,80	14,24	14,62	13,90	15,18	14,99	14,47	15,16
Ksilitni litotip 400	21,00	19,48	20,01	18,57	19,33	17,79	20,31	20,79	18,66	20,29
Ksilitni litotip 450	21,56	19,91	20,39	19,03	19,75	18,29	20,78	21,20	19,12	20,76
Ksilitni litotip 500	21,35	19,36	19,83	18,57	19,20	17,95	20,45	21,15	18,59	20,43
Zemljasti litotip 400	13,17	12,59	12,86	11,96	12,49	11,49	13,04	13,40	12,13	13,03
Zemljasti litotip 450	14,03	13,38	13,59	12,78	13,27	12,33	13,81	13,99	12,97	13,80
Zemljasti litotip 500	15,85	15,13	15,23	14,55	15,01	14,13	15,50	15,22	14,82	15,49
Barski litotip/HDPE 400	25,93	26,09	26,23	25,00	25,97	23,86	25,42	22,87	25,73	25,41
Barski litotip/HDPE 450	25,76	25,09	25,17	24,19	24,94	23,32	24,95	23,03	24,75	24,93
Barski litotip/HDPE 500	27,48	26,56	26,51	25,71	26,39	24,94	26,47	24,25	26,32	26,45
Barski litotip/HDPE 550	27,45	26,32	26,25	25,52	26,14	24,82	26,37	24,30	26,09	26,35
Barski litotip/HDPE 600	27,46	26,25	26,17	25,47	26,07	24,81	26,35	24,32	26,03	26,33
Ksilitni litotip/HDPE 400	31,61	31,71	31,93	30,34	31,57	28,91	30,90	27,66	31,22	30,89
Ksilitni litotip/HDPE 450	31,04	30,37	30,55	29,18	30,20	28,00	30,07	27,54	29,87	30,05
Ksilitni litotip/HDPE 500	31,35	30,23	30,36	29,15	30,04	28,11	30,18	27,89	29,77	30,16
Zemljasti litotip/HDPE 400	28,01	28,65	28,71	27,40	28,53	26,11	27,59	24,15	28,36	27,58
Zemljasti litotip/HDPE 450	27,54	27,35	27,38	26,29	27,20	25,27	26,83	24,12	27,06	26,81
Zemljasti litotip/HDPE 500	28,58	27,82	27,75	26,90	27,65	26,06	27,58	25,00	27,60	27,56

Legenda: Q_n – donja toplotna moć; Q_{n1} = 38,2 x maseni udeo C + 84,9 x (maseni udeo H – maseni udeo O / 8) – 0,62 (Hosokai et al., 2016); Q_{n2} = 34,1 x maseni udeo C + 121,4 x maseni udeo H – maseni udeo O + 10,5 x maseni udeo S (Hosokai et al., 2016); Q_{n3} = 33,9 x maseni udeo C + 121,5 x maseni udeo H – 12,7 x maseni udeo O + 9,3 maseni udeo S (Hosokai et al., 2016); Q_{n4} = 33,4 x maseni udeo C + 117,7 x maseni udeo H – 15,6 x maseni udeo O (Demirbaş, 2001); Q_{n5} = 33,8 x maseni udeo C + 122,3 x (maseni udeo H – maseni udeo O / 8) + 9,4 x maseni udeo S (Lowry, 1947); Q_g – gornja toplotna moć; Q_{g6} = 33 x maseni udeo C + 120 x maseni udeo H – 16 x maseni udeo O (Han et al., 2017); Q_{g7} = 35,2 x maseni udeo C + 116,2 x maseni udeo H + 6,3 x maseni udeo N + 10,5 x maseni udeo S – 11,1 x maseni udeo O (Kathiravale et al., 2003); Q_{g8} = 971 + 323,6 x %C + 711 x %H (Toscano, Pedretti, 2009); Q_{g9} = (145,44 x %C + 620,28 x %H + 40,5 x %S – 77,54 x %O) / 0,429923 (Hosokai et al., 2016; Lowry, 1947); Q_{g10} = (151,2 x %C + 499,77 x %H + 45 x %S – 47,7 x %O + 27 x %N) / 0,429923 (Hosokai et al., 2016; Boie, 1953); Q_n = Q_g – 21,96 x maseni udeo H (Hosokai et al., 2016; Tsiamis, Castaldi, 2016); za ostale skraćenice videti legendu table 5.

Donja toplotna moć svih litotipova lignita generalno raste sa porastom temperature pirolize (tabela 7), kao rezultat porasta sadržaja organskog ugljenika, i smanjenja procenta vodonika i kiseonika (tabela 6). Interesantno je zapaziti da se najveći porast vrednosti ovog parametra zapaža u temperaturnom intervalu između 450 i 500 °C za barski i zemljasti lignit, dok kod ksilitnog odgovara temperaturnom opsegu 400-450 °C, što je u skladu sa rezultatima TGA analize koji su takođe ukazali na razlaganje organske supstance ksilita na nižoj temperaturi. Pri daljem porastu temperature pirolize (> 500 °C), povećanje donje toplotne moći je slabije, što je posledica opšteg

smanjanja sadržaja organske supstance u uzorku. Isti rezultat zapažen je i za čvrste ostatke pirolize smeša litotipova lignita sa HDPE, koje čak na temperaturi iznad 500 °C pokazuju blago smanjenje donje toplotne moći, pogotovu za ksilitni litotip. Donja toplotna moć čvrstih ostataka pirolize smeše litotipova lignita i HDPE, u rasponu od 22,87 do 31,93 MJ/kg je znatno veća od vrednosti ovog parametra za polazne uzorke litotipova lignita i čvrste proizvode njihove pirolize (9,73–21,56 MJ/kg; tabela 7), kao i od toplotne moći karbonifikovanog ostatka dobijenog brzom pirolizom otpadnog HDPE na temperaturi od 450 °C (18,83 MJ/kg; [Jamradloedluk, Lertsatitthanakorn, 2014](#)). Donja toplotna moć čvrstih ostataka kopirolize litotipova lignita i HDPE je bitno veća u poređenju sa literaturnim vrednostima za lignite (7–20 MJ/kg), i slična je onoj za mrke ugljeve (19–26 MJ/kg) i kamene ugljeve sa visokim sadržajem isparljivih materija (24–35 MJ/kg) ([Taylor et al., 1998](#); [Životić, 2018](#)).

Iako sam HDPE, uključujući i plastičnu kesu korišćenu u ovom radu, i čvrsti ostaci dobijeni pirolizom ovog polimera imaju izuzetno visoku vrednost za toplotnu moć (> 38,9 MJ/kg; [Kojić et al., 2018](#)), njihova upotreba za sagorevanje u industrijskim postojenjima je ograničena zbog topljenja. Čvrsti proizvodi kopirolize lignit/HDPE imaju bolja svojstva tokom sagorevanja, jer lignit ima stabilizujući efekat na morfologiju plastičnih ostataka i sprečava njihovo topljenje ([Wong et al., 2015](#)). Zbog relativno visokog sadržaja ugljenika (tabela 6) i gline (iz mineralnih materija lignita; tabela 8), čvrsti ostaci dobijeni pirolizom smeše litotipova lignita i HDPE, pored direktnog sagorevanja, mogu poslužiti i za adsorpciju različitih zagađujućih supstanci iz otpadnih voda ([Pantić, 2022](#)).

5.3.3. Maceralna analiza i refleksija humunita/vitrinita

5.3.3.1. Maceralna analiza

Mikropetrografski sastav ispitivanih uzoraka prikazan je u zapreminskim procentima u tabeli 8.

Ksilitni litotip (uzorak KL, neekstrahovan; slika 19 a,b) u mikropetrografskom pogledu izgrađen je 88,8 % od macerala grupe huminita, 3,8% macerala grupe liptinita i 3,3% macerala grupe inertinita. Sadržaj ukupnih mineralnih materija je nizak i iznosi 4,1 %, što je u saglasnosti sa niskim sadržajem pepela (tabela 6). Najzastupljeniji macerali podgrupe telohuminita su tekstinit (39,5 %) i ulminit, dok se macerali podgrupe detrohuminita, densinit (16,7 %) i atrinit (3,1 %) javljaju u nižim koncentracijama. Macerali podgrupe gelohuminita, korpohuminit (6,1%) i gelinit (0,4 %) se javljaju u niskim koncentracijama. Najzastupljeniji macerali grupe liptinita su suberinit (2,1 %) i liptodetrinit (1,3 %), dok se sporinit i rezinit javljaju u vrlo niskim koncentracijama. Inertodetrinit (2,3 %) je najzastupljeniji maceral grupe inertinita, dok se fugninit, fuzinit i semifuzinit javljaju u niskim koncentracijama. Od minerala najzastupljenija je glina sa 3,3 %. U niskim koncentracijama javljaju se pirit i ostali minerali.

Barski litotip (uzorak BL, neekstrahovan; slika 20 a,b) izgrađen je od macerala huminitske grupe (64,0 %), sa niskim udelom macerala liptinitske (1,8 %) i inertinitske (1,1 %) grupe i višim udelom mineralnih materija (33,1 %), u skladu sa visokim sadržajem pepela (tabela 6). Ulminit (18,5 %), densinit (18,4 %) i tekstinit (13,0 %) su najzastupljeniji macerali grupe huminita, dok se atrinit (8,0 %), korpohuminit (5,7 %) i gelinit (0,4 %) javljaju u niskim koncentracijama. Liptodetrinit (0,9 %) i suberinit (0,5 %) su najzastupljeniji macerali grupe liptinita, dok se sporinit i rezinit javljaju u veoma niskim koncentracijama. Inertodetrinit, funginit i makrinit konstatovani su u vrlo niskim koncentracija u barskom litotipu. Glina (17,8 %) je najzastupljeniji mineral. Nešto povišen sadržaj imaju karbonati i ostali minerali, dok je sadržaj piritita i mineralno bituminoznog kompleksa nizak.

Zemljasti litotip (uzorak ZL, neekstrahovan; slika 21 a,b) izgrađuju macerali huminitske (59,4 %) i liptinitske grupe (7,5 %), inertinitske grupe u izuzetno niskom procentu (0,2 %) i mineralne materije u višim procentima (32,9 %), saglasno sadržaju pepela (tabela 6). Sadržaj detrohuminita (31,5 %) preovlađuje sa densinitom (23,0 %), kao najzastupljenijim maceralom

grupe huminita, dok je sadržaj atrinita niži (8,5 %). Telohuminiti su manje zastupljeni (20,8 %) sa preovlađivanjem ulminita (14,0 %) i niskim sadržajem tekstinita (6,8 %). Sadržaj gelohuminita je nizak (7,1 %) sa korpohuminitom (6,0 %), kao najzastupljenijim maceralom, dok je sadržaj gelinita veoma nizak (0,3 %). Suberinit (3,1 %) i liptodetrinit (2,8 %) su najzastupljeniji macerali grupe liptinita, dok se rezinit i sporinit javljaju u niskim koncentracijama. Od macerala inertinitske grupe konstatovano je prisustvo funginita i inertodetrinita u vrlo niskim koncentracijama. Glina je najzastupljeniji mineral sa 29,1 %, dok se pirit, karbonati, mineralno bituminozni kompleks i ostali minerali javljaju u nižim koncentracijama.

Mikropetrografski sastav kerogena ispitivanih litotipova (ekstrahovani uzorci KL, BL i ZL, koji su korišćeni u pirolitičkim ogledima; slike 19-21 c,d), se beznačajno razlikuje od početnih ugljeva (tabela 8), što je očekivano, budući da je iz njih samo ekstrahovan bitumen. Kerogen ksilitnog litotipa ima visok sadržaj telohuminita, dok je veće učešće detrohuminata i mineralnih materija konstatovano u kerogenu barskog i zemljastog litotipa. Sadržaji macerala grupe liptinita i inertinita su relativno niski, kao i u rovnim uzorcima.

U čvrstim ostacima lignita pirolizovanog na 400 °C bez HDPE (uzorci KL 400, BL 400, ZL 400; slike 19-21e, f) i sa HDPE (uzorci KL/HDPE 400 BL/HDPE 400, ZL/HDPE 400; slike 22-24e, f) zapažena je transformacija macerala grupe huminita u macerale koji prema refleksiji odgovaraju maceralima grupe vitrinita (tabela 8). Sadržaj vitrinita u čvrstim ostacima je nešto viši od sadržaja huminita u kerogenu polaznih lignita. Macerali huminitske grupe su detektovani samo u uzorku BL/HDPE 400. Sadržaj macerala liptinitske je nešto niži, a inertinitske grupe je sličan ili viši, u poređenju sa kerogenom uglja. U čvrstim ostacima sva tri litotipa zapažen je pad sadržaja mineralnih materija, koji je izraženiji kod barskog (uzorak BL 400) i zemljastog litotipa (uzorak ZL 400), u poređenju sa ksilitnim (uzorak KL 400).

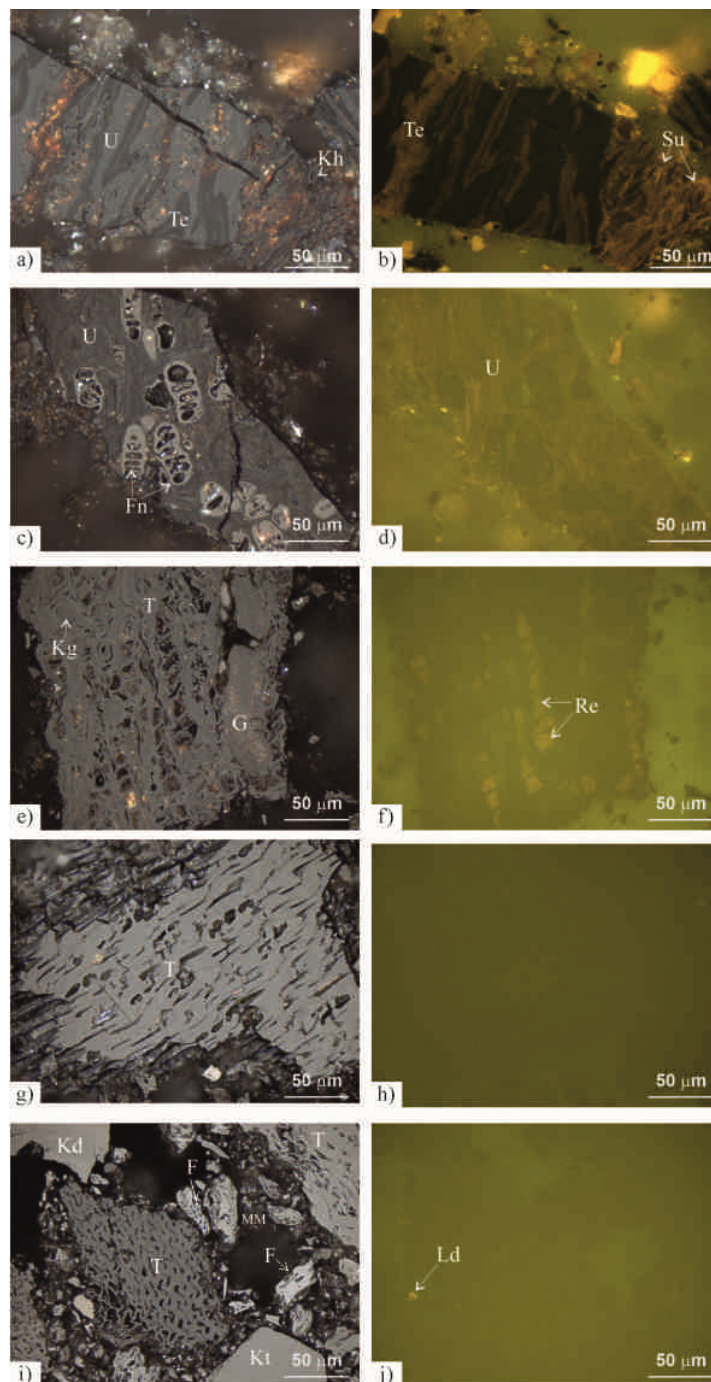
Čvrsti ostatak ksilitnog litotipa (KL 400) izgrađen je od kolotelinita (28,6 %) i telinita (20,8 %); uz više prisustvo kolodetrinita (22,0 %) i korpogelinita (16,8 %). Sadržaj liptinita je nizak sa liptodetrinitom (1,7 %) i suberinitom (1,2 %), kao najzastupljenijim maceralima ove grupe. Liptodetrinit se javlja u kolodetrinitu, dok je suberinit vezan sa korpogelinitom. Sporinit se najčešće javlja u kolodetrinitu i glinama.

Uzorci barskog i zemljastog uglja pirolizovani na 400 °C (BL 400 i ZL 400; tabela 8) imaju slične mikroskopske karakteristike sa visokim udelom detrovitrinita i to kolodetrinita (31,2% kod barskog i 26,2% kod zemljastog). Telovitriniti su znatno manje zastupljeni sa kolotelinitom (ispod 26 %) kao najzastupljenijim maceralom. Liptodetrinit i suberinit su najzastupljeniji macerali grupe liptinita, dok je inertodetrinit najzastupljeniji maceral grupe inertinita. Sadržaj mineralnih materija je relativno visok (oko 21 %), ali nešto niži nego u početnim uzorcima, sa glinom kao najzastupljenijim mineralom.

U proizvodima čvrstog ostatka uglja pirolizovanog na 450 °C bez HDPE (uzorci KL 450, BL 450, ZL 450; slike 19-21g, h) i sa HDPE (uzorci KL/HDPE 450 BL/HDPE 450, ZL/HDPE 450; slike 22-24g, h) zapažena je potpuna transformacija macerala grupe huminita u macerale grupe vitrinita. Čvrsti ostatak ksilitnog uglja bez i sa HDPE ima visok sadržaj telovitrinita, kolotelinita i telinita, što je očekivano zbog visokog sadržaja tekstinita u početnom uglju. Uočen je povećan sadržaj gelovitrinita sa korpogelinitom kao najzastupljenijim maceralom. Macerali liptinitske i inertinitske grupe imaju nizak sadržaj. Sadržaj mineralnih materija je viši kod uzoraka sa HDPE jer je konstatovano prisustvo HDPE i uglja sa HDPE koje je svrstano u mineralne materije. Više prisustvo mineralno bituminoznog kompleksa konstatovano je kod zemljastog uglja sa HDPE (tabela 8).

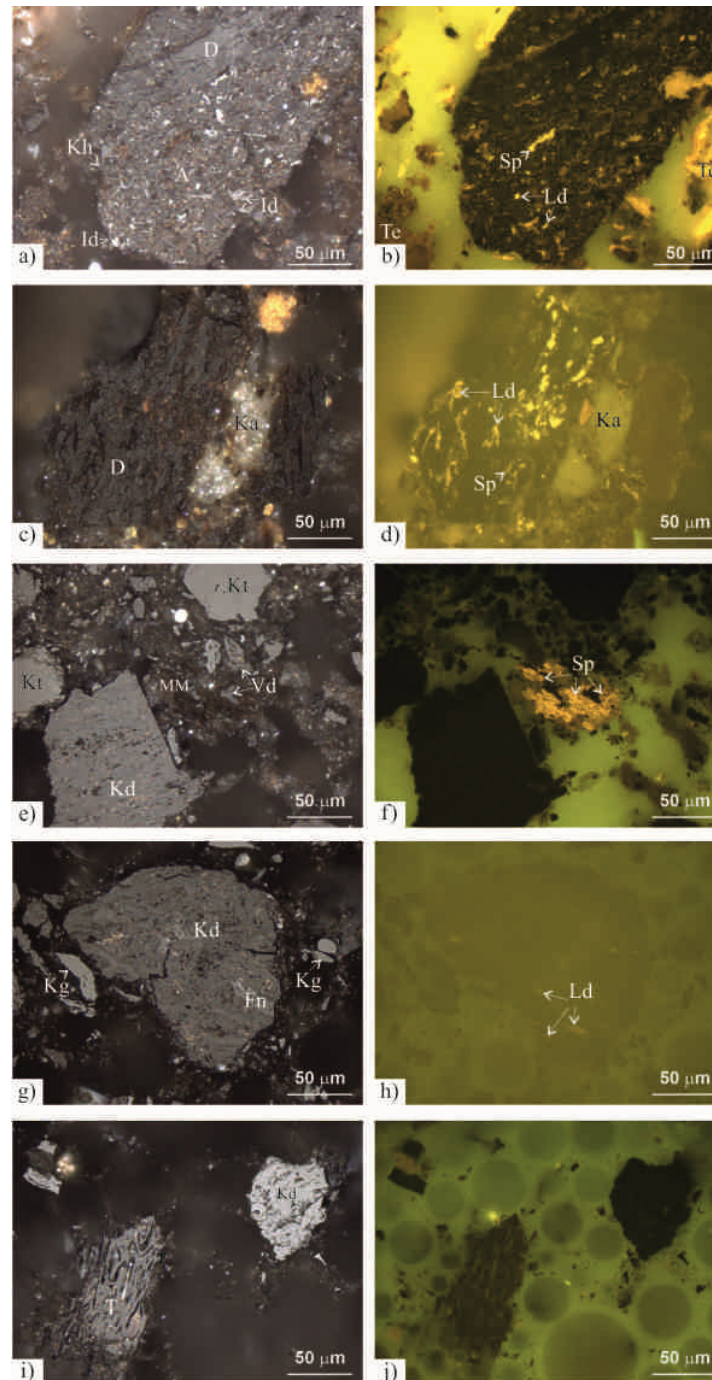
Mikropetrografski sastav čvrstog ostatka litotipova pirolizovanih na 500 °C bez HDPE (uzorci KL 500, BL 500, ZL 500; slike 19-21i, j) i sa HDPE (uzorci KL/HDPE 500 BL/HDPE 500, ZL/HDPE 500; slike 22-24i, j) ukazuje na visok sadržaj macerala grupe vitrinita, nizak sadržaj macerala grupe liptinita i inertinita, i niži sadržaj mineralnih materija u odnosu na kerogen početnih litotipova, osim ksilitnog. U čvrstim ostacima pirolize još uvek je prisutan deo nerazgrađenog HDPE (tabela 8).

Ispitivani čvrsti ostaci pirolize uglja bez i sa HDPE pokazuju jake promene na maceralima grupe huminita, naročito telohuminita i detrohuminita, dok su promene macerala liptinitske i inertinitske grupe znatno manje uočljive. Sadržaj liptinita je relativno sličan, kao u polaznom uglju, pri čemu se u mikroskopu ne uočavaju promene na maceralima ove grupe. Sadržaj inertinita je neznatno niži ili sličan sadržaju u početnom uglju. Veće prisustvo mineralno bituminoznog kompleksa konstatovano je kod pirolizata zemljastog i barskog uglja (tabela 8).



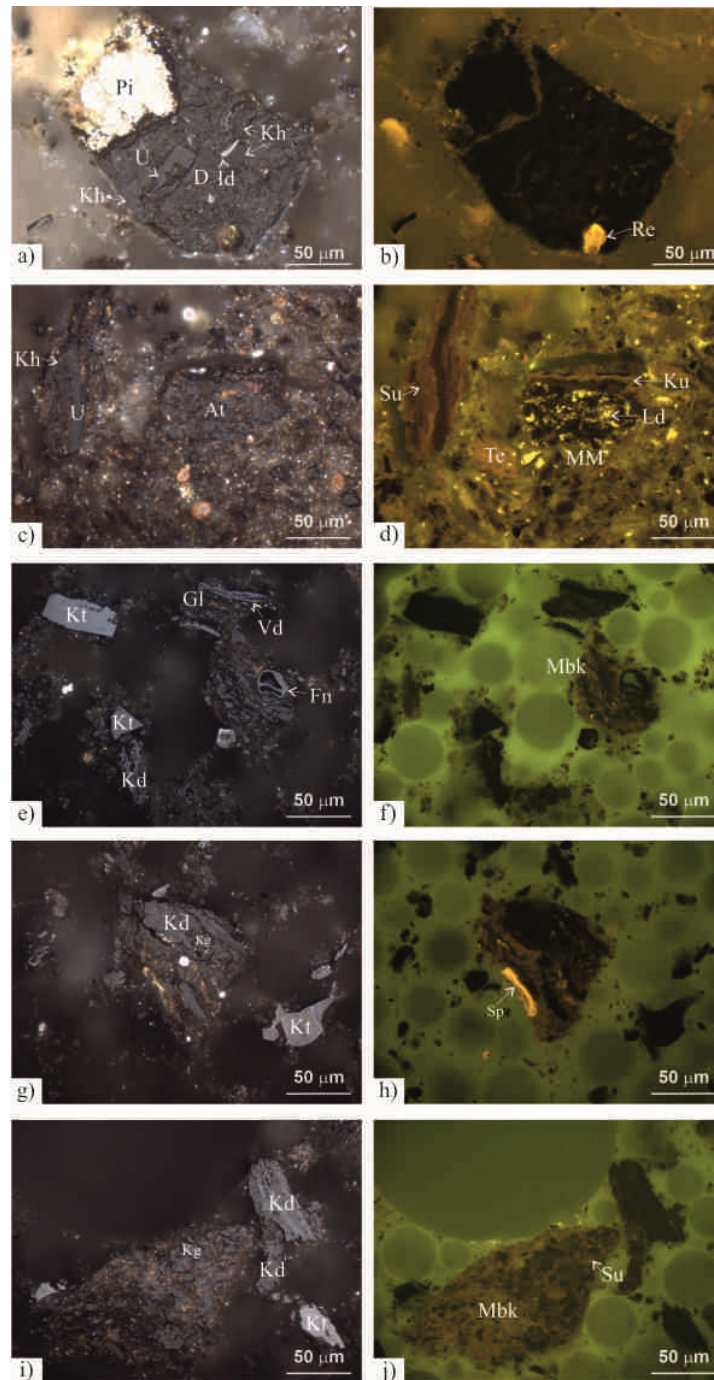
Slika 19. Karakterističan izgled macerala ispitivanih uzoraka u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j); ksilitni litotip (a, b), kerogen ksilitnog litotipa (c, d), čvrsti ostatak pirolizovan na 400 °C (e, f), čvrsti ostatak pirolizovan na 450 °C (g, h), čvrsti ostatak pirolizovan na 500 °C (i, j).

Legenda: Te – tekstinit; U – ulminit; Kh – korpohuminit; T – telinit; Kt – kolotelinit; Kd – kolodetrinit; Kg – korpogelinit; G – gelinit; Re – rezinit; Su – suberinit; Ld – liptodetrinit; F – fuzinit; Fn – funginit; MM – mineralne materije.



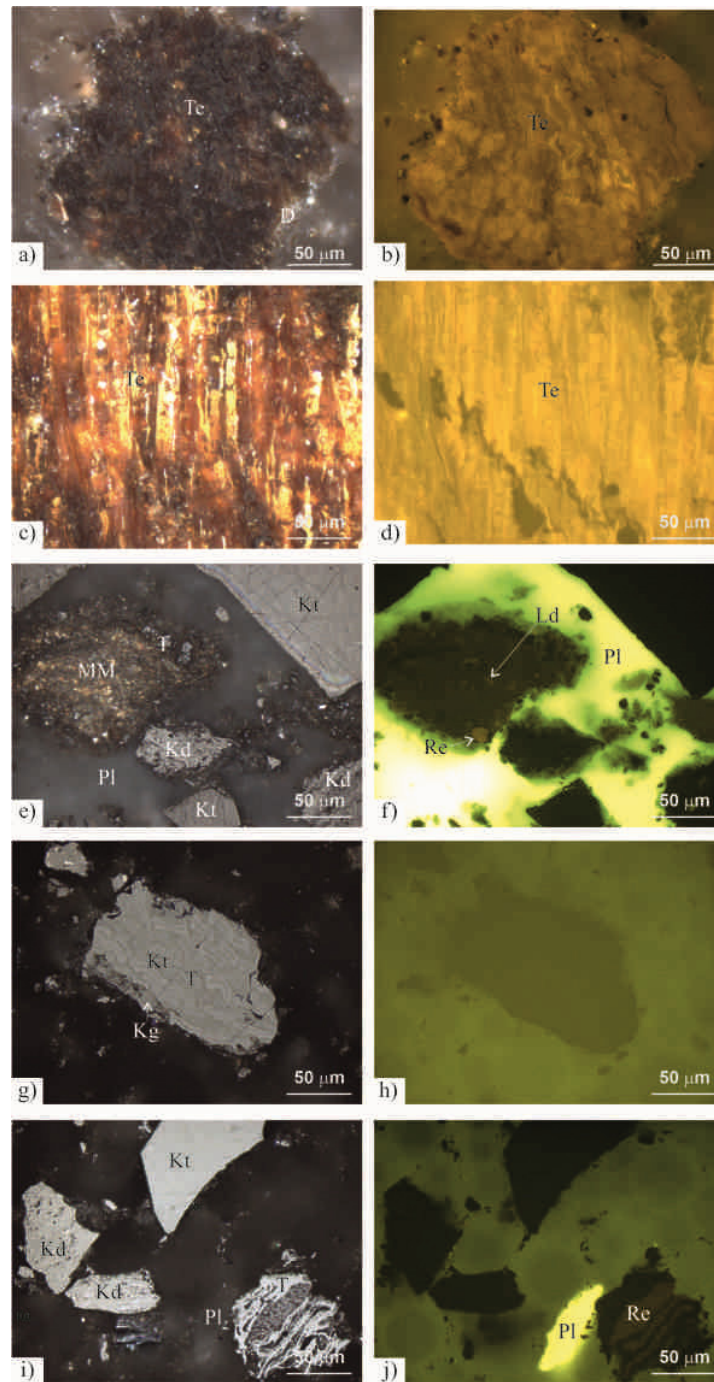
Slika 20. Karakterističan izgled macerala ispitivanih uzoraka u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j); barski litotip (a, b), kerogen barskog litotipa (c, d), čvrsti ostatak pirolizovan na 400 °C (e, f), čvrsti ostatak pirolizovan na 450 °C (g, h), čvrsti ostatak pirolizovan na 500 °C (i, j).

Legenda: Te – tekstinit; A – atrinit; D – densinit; Kh – korpohuminit; T – telinit; Kt – kolotelinit; Vd – vitrodetrinit; Kd – kolodetrinit; Kg – korpogelinit; Sp – sporinit; Ld – Liptodetrinit; Id – inertodetrinit; Fn – funginit; Ka – karbonati.



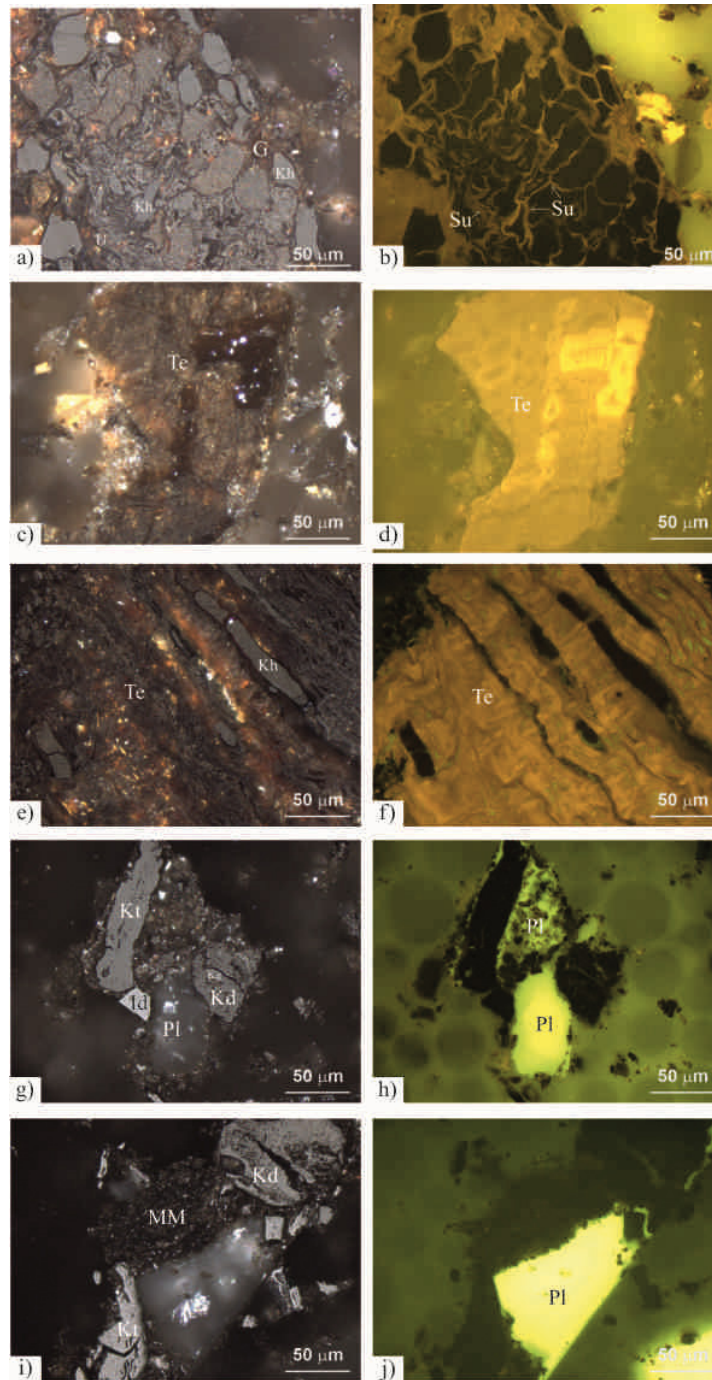
Slika 21. Karakterističan izgled macerala ispitivanih uzoraka u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j); zemljasti litotip (a, b), kerogen zemljastog litotipa (c, d), čvrsti ostatak pirolizovan na 400 °C (e, f), čvrsti ostatak pirolizovan na 450 °C (g, h), čvrsti ostatak pirolizovan na 500 °C (i, j).

Legenda: Te – tekstinit; U – ulminit; A – atrinit; D – densinit; Kh – korpohuminat; Kt – kolotelinit; Vd – vitrodetrinit; Kd – kolodetrinit; Kg – korpogelinit; Sp – sporinit; Re – rezinit; Su – suberinit; Ld – Liptodetrinit; Id – inertodetrinit; Fn – funginit; MM – mineralne materije; Mb – mineralno bituminozni kompleks; Gl – Glina; Pi – pirit.



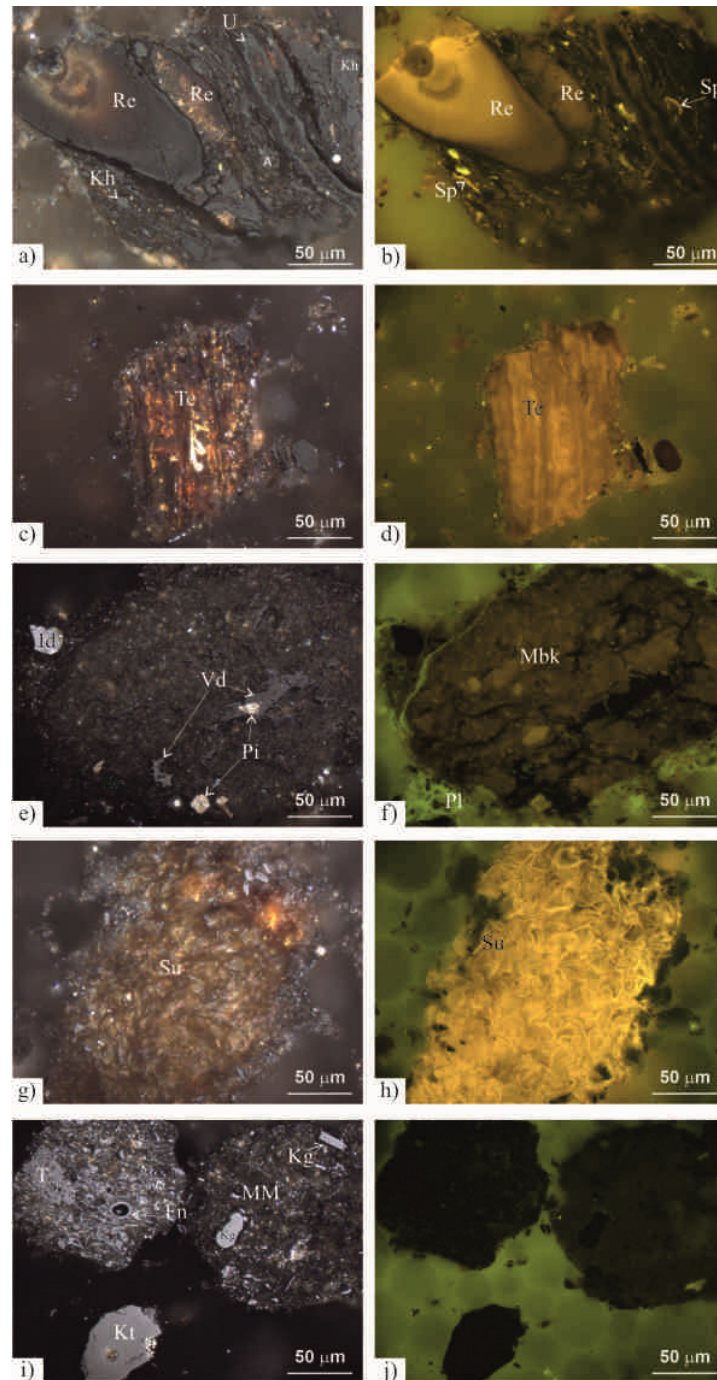
Slika 22. Karakterističan izgled macerala ispitivanih uzoraka u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j); ksilitni litotip (a, b), kerogen ksilitnog litotipa (c, d), čvrsti ostatak pirolizovan na 400 °C sa HDPE (e, f), čvrsti ostatak pirolizovan na 450 °C sa HDPE (g, h), čvrsti ostatak pirolizovan na 500 °C sa HDPE (i, j).

Legenda: Te – tekstinit; T – telinit; Kt – kolotelinit; Kd – kolodetrinit; Re – rezinit; Ld – Liptodetrinit; MM – mineralne materije; Pl – plastika (HDPE).



Slika 23. Karakterističan izgled macerala ispitivanih uzoraka u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j); barski litotip (a, b), kerogen barskog litotipa (c, d), čvrsti ostatak pirolizovan na 400 °C sa HDPE (e, f), čvrsti ostatak pirolizovan na 450 °C sa HDPE (g, h), čvrsti ostatak pirolizovan na 500 °C sa HDPE (i, j).

Legenda: Te – tekstinit; Kh – korpohuminit; G – gelinit; Kt – kolotelinit; Kd – kolodetrinit; Id – inertodetrinit; MM – mineralne materije; Pl – plastika (HDPE).



Slika 24. Karakterističan izgled macerala ispitivanih uzoraka u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j); zemljasti litotip (a, b), kerogen zemljastog litotipa (c, d), čvrsti ostatak pirolizovan na 400 °C sa HDPE (e, f), čvrsti ostatak pirolizovan na 450 °C sa HDPE (g, h), čvrsti ostatak pirolizovan na 500 °C sa HDPE (i, j).

Legenda: Te – tekstinit; U – ulminit; A – atrinit; Kh – korpohuminit; T – telinit; Kt – kolotelinit; Vd – vitrodetrinit; Kd – kolodetrinit; Kg – korpogelininit; Sp – sporinit; Re – rezinit; Su – suberinit; Ld – liptodetrinit; Id – inertodetrinit; Fn – funginit; MM – mineralne materije; Mb – mineralno bituminozni kompleks.

Tabela 8. Rezultati maceralne analize litotipova lignita i čvrstih ostataka njihove pirolize i kopirolize sa HDPE u otvorenom sistemu

Uzorak	Te	UI	AT	De	Kh	G	TH	DH	GH	HU	T	Kt	Vd	Kd	Kg	G	TV	DV	GV	VI	Sp	Ku	Re	Su	Ld	Bi	LI
KL (neekstrah)	39,5	23,0	3,1	16,7	6,1	0,4	62,5	19,8	6,5	88,8											0,2		0,2	2,1	1,3		3,8
KL (ekstrah)	36,3	20,4	2,3	18,1	9,2	0,4	56,7	20,4	9,6	86,7													0,4	3,4	0,9		4,7
KL 400											20,8	28,6	0,4	22,0	16,8	1,5	49,4	22,4	18,3	90,1	0,2		0,2	1,2	1,7	0,2	3,5
KL 450											22,0	29,4	0,4	20,5	16,4	3,1	51,4	20,9	19,5	91,8			0,4	0,8	0,2		1,4
KL 500											20,8	25,2	2,3	21,6	16,3	6,3	46,0	23,9	22,6	92,5			0,2	1,0	0,2		1,4
KL/HDPE 400											6,8	28,6	9,7	18,5	6,2	1,2	35,4	28,2	7,4	71,0			0,2	0,2	0,2		0,6
KL/HDPE 450											20,4	26,4	1,5	20,4	14,5	5,6	46,8	21,9	20,1	88,8		0,2		0,9			1,1
KL/HDPE 500E											14,7	24,5	0,4	31,3	15,6	3,5	39,2	31,7	19,1	90,0			0,4	0,2	0,2	0,2	1,0
BL (neekstrah)	13,0	18,5	8,0	18,4	5,7	0,4	31,5	26,4	6,1	64,0											0,1		0,3	0,5	0,9		1,8
BL (ekstrah)	16,5	21,6	9,2	16,8	5,0	0,4	38,1	26,0	5,4	69,5													0,6	1,1	1,1		2,8
BL 400											3,8	25,5	5,8	31,2	7,8	1,1	29,3	37,0	8,9	75,2	0,2		0,5	0,2	0,6		1,5
BL 450											3,2	23,2	11,0	25,4	11,2	2,4	26,4	36,4	13,6	76,4	0,3		0,5	0,8	0,5		2,1
BL 500											3,8	32,3	3,5	36,6	7,5	0,9	36,1	40,1	8,4	84,6	0,2			0,9	0,3		1,4
BL/HDPE 400	0,9	2,8	0,2	1,4	0,5		3,7	1,6	0,5	5,8	6,1	25,1	2,6	35,4	8,0	0,7	31,2	38,0	8,7	77,9	0,3		0,3	0,9	0,3		1,8
BL/HDPE 450											5,5	27,5	4,4	31,9	9,1	0,6	33,0	36,3	9,7	79,0	0,2		0,5		0,3		1,0
BL/HDPE 500											4,6	26,4	7,5	34,1	5,7	1,6	31,0	41,6	7,3	79,9	0,2		0,2	0,2	0,3		0,9
ZL (neekstrah)	6,8	14,0	8,5	23,0	6,8	0,3	20,8	31,5	7,1	59,4											0,3		1,3	3,1	2,8		7,5
ZL (ekstrah)	7,5	15,3	9,4	24,4	7,6	0,3	22,8	33,8	7,9	64,5											0,1	0,1	0,6	1,5	1,7		4,0
ZL 400											3,9	20,7	10,2	26,2	10,0	3,1	24,6	36,4	13,1	74,1	0,2	0,2	0,2	0,9	1,3		2,8
ZL 450											5,0	20,5	11,2	30,4	10,9	1,0	25,5	41,6	11,9	79,0	0,3			0,3	1,3		1,9
ZL 500											1,9	13,9	12,7	26,3	11,8	2,2	15,8	39,0	14,0	68,8	0,3		0,3	1,9	0,2		2,7
ZL/HDPE 400											1,5	16,0	19,1	15,8	5,6	0,8	17,5	34,9	6,4	58,8	0,3			2,8	0,3	1,5	4,9
ZL/HDPE 450											5,4	12,0	9,1	19,6	17,0	1,9	17,4	28,7	18,9	65,0			0,4	6,4	0,2	0,4	7,4
ZL/HDPE 500											4,2	14,4	14,2	21,1	14,7	1,8	18,6	35,3	16,5	70,4			1,0	4,0		0,5	5,5

Nastavak table 8.

Uzorak	Fu	Sf	Ma	Mi	Fn	Id	IN	Gl	Pi	Ka	Kv	MM _{os}	MBK	U+PI	PI	MM
KL (neekstrah)	0,2	0,2			0,6	2,3	3,3	3,3	0,4			0,4				4,1
KL (ekstrah)	0,4				0,4	1,8	2,6	4,2	0,4			0,6	0,8			6,0
KL 400	0,4	0,2	0,2		0,4	1,5	2,7	2,1	0,6	0,2		0,2	0,6			3,7
KL 450			0,2		0,2	1,9	2,3	1,0	0,6			0,8	2,1			4,5
KL 500		0,2	0,2			1,0	1,4	3,1	0,6	0,2		0,2	0,6			4,7
KL/HDPE 400		0,2			0,3	0,3	0,8	2,6	0,3	0,3		3,3	3,8	2,4	15,0	27,6
KL/HDPE 450	0,2	0,6	0,2		0,2	1,9	3,1	2,2	0,2				2,6	0,4	1,6	7,0
KL/HDPE 500		0,6			0,2	1,1	1,9	2,6	0,4				0,7	3,0	0,4	7,1
BL (neekstrah)			0,3		0,3	0,5	1,1	17,8	0,5	7,0		7,6	0,2			33,1
BL (ekstrah)		0,3	0,3			0,3	0,9	10,6	1,2	5,6		9,2	0,2			26,8
BL 400	0,3		0,3	0,2	0,2	0,8	1,8	11,2	0,8	0,3		0,6	8,6			21,5
BL 450		0,5		0,3	0,3	1,4	2,5	14,1	1,1			2,4	1,4			19,0
BL 500	0,2	0,2		0,2		1,6	2,2	7,0	0,5	0,2		0,9	3,2			11,8
BL/HDPE 400			0,3		0,2	0,7	1,2	2,5	0,3			1,6	1,0	1,0	6,9	13,3
BL/HDPE 450		0,2	0,2		0,2	0,5	1,1	9,2	0,5	0,3		2,8	2,8	0,6	2,7	18,9
BL/HDPE 500	0,2	0,3	0,2		0,2	0,3	1,2	11,4	0,2	0,2		0,5	2,3	0,3	3,1	18,0
ZL (neekstrah)					0,1	0,1	0,2	29,1	1,2	0,3		1,5	0,8			32,9
ZL (ekstrah)	0,1	0,3			0,1	0,3	0,8	27,4	1,2	0,4		1,3	0,4			30,7
ZL 400		0,2		0,2	0,2	1,1	1,7	16,6	1,1			2,3	1,4			21,4
ZL 450					0,3	1,3	1,6	7,6	1,3		0,3	5,9	2,4			17,5
ZL 500		1,2	1,9		0,3	2,8	6,2	8,4	0,9		0,3	5,6	7,1			22,3
ZL/HDPE 400		0,5	0,3		0,5	0,8	2,1	8,1	1,0		0,5	7,6	7,6	1,5	7,9	34,2
ZL/HDPE 450	0,2				0,4	0,4	1,0	7,7	1,9	1,3	0,4	1,9	11,0	1,0	1,4	26,6
ZL/HDPE 500				0,2	0,5		0,7	5,5	1,2			2,5	9,2	2,5	2,5	23,4

Legenda: Te – tekstinit; Ul – ulminit; At – atrinit; De – densinit; Kh – korpohuminit; G – gelinit; HU – ukupni huminit; T – telinit; Kt – kolotelinit; Vd – vitrodetrinit; Kd – kolodetrinit; Kg – korpogelinit; VI – ukupni vitrinit; Sp – sporinit; Ku – kutinit; Re – rezinit; Su – suberinit; Ld – liptodetrinit; Bi – bituminit; LI – ukupni liptinit; Fu – fuzinit; Sf – semifuzinit; Ma – makrinit; Mi – mikrinit; Fn – funginit; Id – inertodetrinit; IN – ukupni inertinit; Gl – glina; Pi – pirit; Ka – karbonati; Kv – kvarc; MMos – ostali minerali; MBK – mineralno bituminozni kompleks; U+PI – uglj i plastika (HDPE); PI – plastika (HDPE); MM – ukupne mineralne materije.

KL (neekstrah) – ksilitni litotip, neekstrahovan; KL (ekstrah) – ksilitni litotip, ekstrahovan; BL (neekstrah) – barski litotip, neekstrahovan; BL (ekstrah) – barski litotip, ekstrahovan; ZL (neekstrah) – zemljasti litotip, neekstrahovan; ZL (ekstrah) – zemljasti litotip, ekstrahovan; u eksperimentima pirolize su korišćeni ekstrahovani uzorci; brojna vrednost posle oznake uzorka, 400, 450 ili 500 odgovara temperaturi pirolize u otvorenom sistemu.

Poređenjem čvrstih ostataka pirolize lignita sa i bez HDPE na istoj temperaturi zapažene su sledeće promene u maceralnom sastavu (tabela 8). Kod ksilitnog litotipa dolazi do smanjenja sadržaja vitrinita, i to pre svega zbog smanjenja koncentracije telinita i korpogelinita, dok se sadržaj ostalih macerala ove grupe bitnije ne menja. Sadržaj liptinita vrlo blago opada, a inertinita raste (osim na temperaturi od 400 °C). Za barski litotip u prisustvu HDPE, minorno smanjenje sadržaja vitrinita primećuje se tek na 500 °C, pre svega kao rezultat smanjenog sadržaja korpogelinita. Sadržaj liptinita raste, kao i kod ksilitnog litotipa, a sadržaj inertinita, takođe ima blago opadajući trend, kao rezultat smanjene koncentracije mikrinita i inertodetrinita. Kod zemljastog litotipa opadajući trend koncentracije vitrinita u prisustvu HDPE zapaža se na 400 i 450 °C, kao rezultat smanjene koncentracije kolotelinita i kolodetrinita, dok se za gelinitne macerale ovakav trend uočava samo na 400 °C. Sadržaj liptinita raste, zbog pojave bituminita i povećanja koncentracije suberinita, dok se sadržaj liptodetrinita smanjuje.

Sadržaj inertinita u prisustvu HDPE blago opada na 450 i 500 °C, kao rezultat smanjenja koncentracije inertodetrinita.

Dobijeni rezultati pokazuju da HDPE ima različit uticaj na maceralni sastav litotipova pri pirolizi. Generalno, kod sva tri litotipa zapažena je interakcija sa liptinitima i vitrinitima, ali u slučaju drugih sa različitim maceralima ove grupe, što je verovatno posledica delom različitog porekla, a delom različite asocijacije sa drugim maceralima i mineralnim materijama. U odnosu na inertinitske macerale, u prisustvu HDPE, najveće promene su zapažene u koncentraciji mikrinita i donekle, inertodetrinita. Način pojavljivanja macerala liptinitske grupe ima bitan uticaj na sagorevanje ugljeva (Suárez-Ruiz et al., 1994; Suárez-Ruiz and Ward, 2008) tj., da li se nalaze unutar huminita/vitrinita, ili minerala glina. Mikroskopska ispitivanja korišćenih ugljeva pokazala su da se suberinit često javlja zajedno sa tekstinitom, koji vodi poreklo od četinara i bogat je smolama, a sporinit i to u visokim koncentracijama uglavnom u atrinitu, podređeno densitu i mineralima glina. Ovakva asocijacija macerala svakako je imala uticaja i na procese pirolize na različitim temperaturama.

5.3.3.2. Refleksija huminita/vitrinita

Refleksija huminita za sva tri litotipa iznosila je $0,31 \pm 0,03$ (slika 25a; tabela 9), što je u saglasnosti sa svim dosadašnjim merenjima koja su izvedena na ugljevima basena Kostolac (Đoković et al., 2018). Kerogen litotipova ugljeva ima iste vrednosti refleksije huminita (slika 25b; tabela 9), što potvrđuje da izolovanje bitumena, nije imalo uticaja na stepen karbonifikacije lignita.

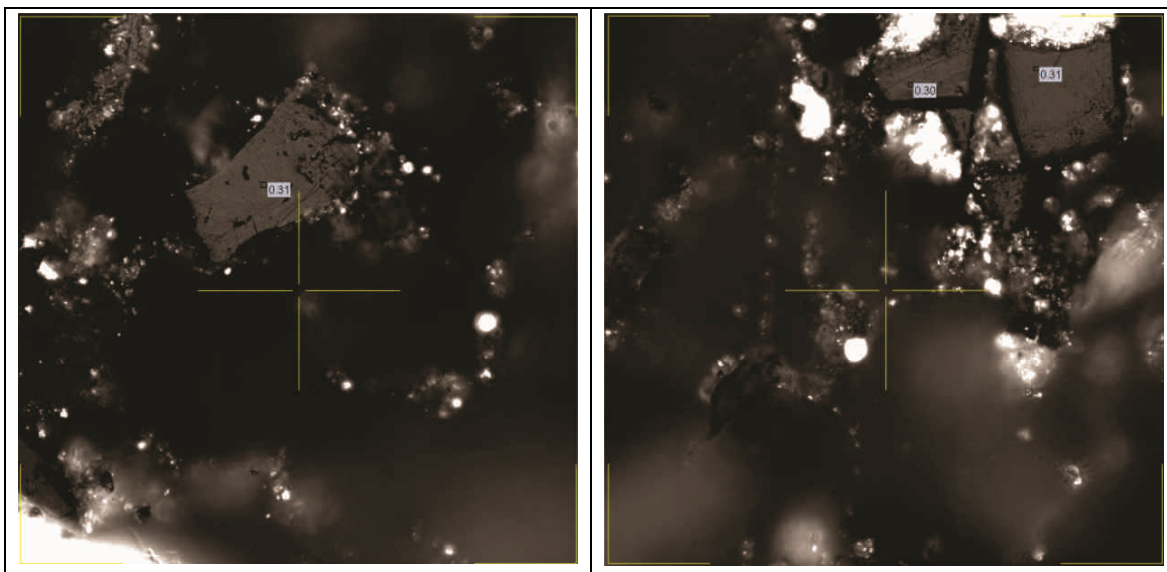
Tabela 9. Rezultati merenja refleksije huminita/vitrinita

Uzorak	%Rr	Std dev
KL (neekstrah)	0,31	0,03
KL (ekstrah)	0,31	0,03
KL 400	1,08	0,06
KL 450	1,10	0,08
KL 500	1,62	0,06
KL/HDPE 400	1,06	0,08
KL/HDPE 450	1,08	0,09
KL/HDPE 500	1,60	0,09
BL (neekstrah)	0,31	0,03
BL (ekstrah)	0,31	0,03
BL 400	1,00	0,07
BL 450	1,09	0,08
BL 500	1,56	0,07
BL/HDPE 400	0,95	0,07
BL/HDPE 450	1,15	0,09
BL/HDPE 500	1,51	0,07
ZL (neekstrah)	0,31	0,03
ZL (ekstrah)	0,31	0,03
ZL 400	0,95	0,06
ZL 450	1,15	0,06
ZL 500	1,48	0,09
ZL/HDPE 400	0,83	0,06
ZL/HDPE 450	1,13	0,07
ZL/HDPE 500	1,64	0,08

Legenda: %Rr – izmerena refleksija huminita/vitrinita (%); Std dev – standardna devijacija; KL (neekstrah) – ksilitni litotip, neekstrahovan; KL (ekstrah) – ksilitni litotip, ekstrahovan; BL (neekstrah) – barski litotip, neekstrahovan; BL (ekstrah) – barski litotip, ekstrahovan; ZL (neekstrah) – zemljasti litotip, neekstrahovan; ZL (ekstrah) – zemljasti litotip, ekstrahovan; u eksperimentima pirolize su korišćeni ekstrahovani uzorci; brojna vrednost posle oznake uzorka, 400, 450 ili 500 odgovara temperaturi pirolize u otvorenom sistemu.

Čvrsti ostatak uglja pirolizovan na 400 °C pokazuje veliki skok refleksije u odnosu na polazni lignit, koja se kretala od $0,95 \pm 0,06$ %Rr kod zemljastog do $1,08 \pm 0,06$ kod ksilitnog litotipa,

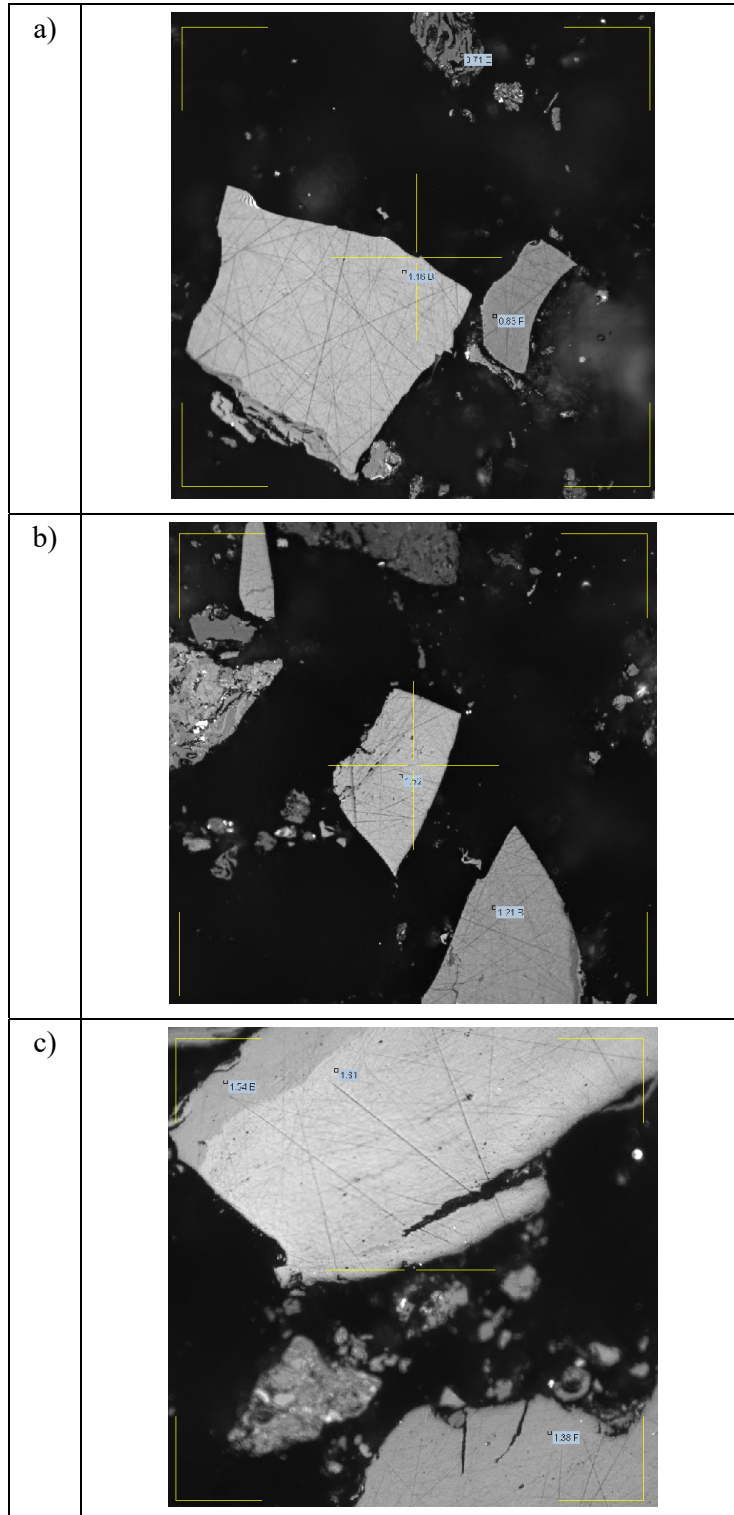
što jasno ukazuje na stadijum kamenih ugljeva (ISO 11760, 2005). Dalji blagi porast refleksije uočen je pri pirolizi uglja na 450 °C, koja se kretala od $1,09 \pm 0,08\%Rr$ kod barskog do $1,15 \pm 0,06\%Rr$ kod zemljastog litotipa. Veći porast refleksije uočen je pri pirolizi na 500 °C, koja je varirala od $1,48 \pm 0,09$ kod zemljastog do $1,62 \pm 0,06$ kod ksilitnog uglja (slika 26; tabela 9).



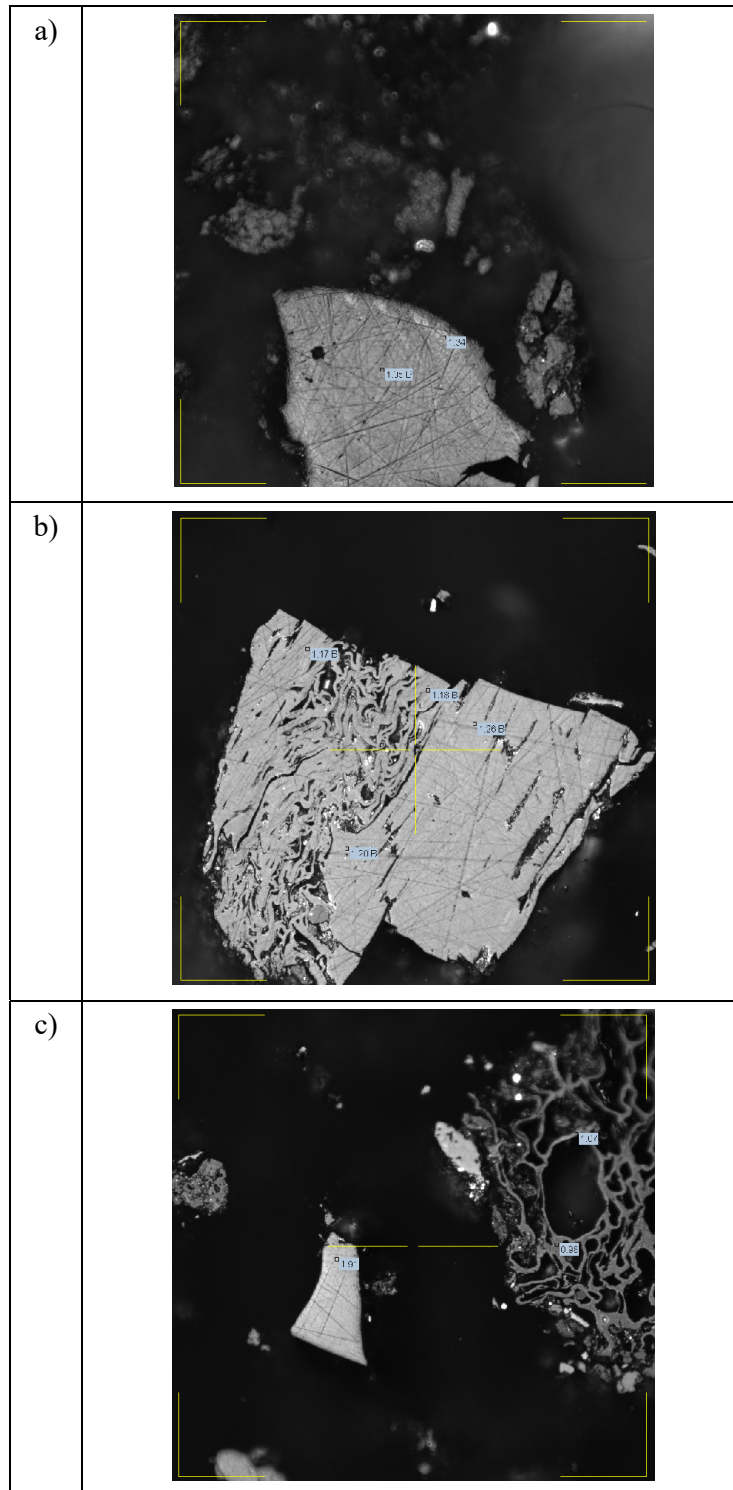
Slika 25. Mikrofotografije izmerenih vrednosti refleksija početnog uglja (a) i kerogena uglja (b).

Lignit pirolizovan sa HDPE takođe pokazuje značajan skok refleksije vitrinita u odnosu na polazne uzorke. Refleksija čvrstog ostatka uglja pirolizovanog na 400 °C sa HDPE kretala se od $0,83 \pm 0,06$ kod zemljastog do $1,06 \pm 0,08$ kod ksilitnog litotipa (tabela 9), što ukazuje na stadijum kamenih ugljeva (ISO 11760, 2005). Dalji blagi porast refleksije uočen je kod pirolize uglja na 450 °C sa HDPE, a kretala se od $1,08 \pm 0,09\%Rr$ kod ksilitnog do $1,15 \pm 0,09\%Rr$ kod barskog uglja. Intenzivniji porast refleksije vitrinita, kao i kod čvrstih ostataka pirolize samih lignita, uočen je pri pirolizi lignita na 500 °C sa HDPE, koja je varirala od $1,51 \pm 0,07$ kod barskog do $1,64 \pm 0,08$ kod zemljastog uglja (tabela 9).

Poređenje vrednosti refleksije vitrinita u čvrstim ostacima pirolize litotipova lignita sa HDPE i bez HDPE na istoj temperaturi (tabela 9) pokazuje da su merene refleksije na 400 °C nešto niže u prisustvu HDPE. Dobijeni rezultat potvrđuje da na 400 °C sinergetskog efekta pri kopirolizi lignit/HDPE gotovo da nema, a prisustvo HDPE utiče na smanjenje stepena aromatizacije vitrinita. Na 450 °C refleksije vitrinita čvrstih ostataka su gotovo identične u čvrstim ostacima pirolize sa HDPE i bez njega, dok su na 500 °C slične ili blago povišene u prisustvu HDPE, što je u saglasnosti sa skoro potpunim iskorišćenjem ugljovodoničnog generativnog potencijala čvrstih ostataka kopirolize lignit/HDPE i najizraženijim sinergetskim efektom na ovoj temperaturi.



Slika 26. Mikrofotografije izmerenih vrednosti refleksija čvrstog ostatka pirolize ksilitnog litotipa uglja na 400 °C (a), 450 °C (b) i 500 °C (c).



Slika 27. Mikrofotografije izmerenih vrednosti refleksija čvrstog ostatka pirolize ksilitnog litotipa uglja sa HDPE na 400 °C (a), 450 °C (b) i 500 °C (c).

5.4. Karakterizacija tečnih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše

Budući da su TGA (slika 16), razlike u eksperimentalnom i teorijskom prinosu proizvoda pirolize litotipova lignita sa HDPE (tabela 4), kao i rezultati elementarne analize i izračunate toplotne moći čvrstih ostataka pirolize (tabele 6 i 7) pokazali da zagrevanje iznad 500 °C nema značajnijeg uticaj ove parametre, analiza molekulskog sastava tečnih proizvoda urađena je u pirolizatima dobijenim na temperaturama 400, 450 i 500 °C, pri kojima je i njihov prinos bio viši (tabela 4).

Iz bitumena ekstrahovanog iz uzoraka tri litotipa lignita, tečnih proizvoda pirolize preekstrahovanih litotipova lignita, HDPE i smeše litotipova lignita sa HDPE istaloženi su asfalteni i izolovana je maltenska frakcija. Maltenske frakcije su dalje razdvojene hromatografijom na koloni na alifatičnu, aromatičnu i polarnu (NSO) frakciju. Molekulski i izotopski sastav alifatične i aromatične frakcija su dalje analizirani gasnohromatografsko-maseno spektrometrijskom (GC-MS) i gasnohromatografskom-izotopski odnos-masenospektrometrijskom analizom (GC-IR-MS).

5.4.1. Grupni sastav

Grupni sastav bitumena polaznih uzoraka barskog, ksilitnog i zemljastog litotipa lignita i tečnih proizvoda pirolize litotipova lignita, HDPE i njihove smeše prikazan je u tabeli 10. U bitumenima svih litotipova lignita dominiraju polarna (NSO) jedinjenja i asfalteni, što je karakteristično za nezrelu organsku supstancu kopnenog porekla. Tečni proizvodi dobijeni pirolizom litotipova lignita, takođe imaju relativno nizak procenat ugljovodonika, koji ne prelazi 31 %. Tečni pirolizati HDPE na svim temperaturama se sastoje isključivo od alifatičnih ugljovodonika. Tečni proizvodi dobijeni kopirolizom litotipova lignita sa HDPE imaju približno 2,3 puta veći sadržaj ugljovodonika od odgovarajućih tečnih pirolizata litotipova lignita, što ukazuje na značajno poboljšanje sastava tečnih pirolizata. U proizvodima pirolize litotipova lignita sa HDPE na temperaturama ≥ 450 °C se zapaža povišen sadržaj ugljovodonika u odnosu na teorijske vrednosti, što predstavlja još jednu potvrdu sinergetskog efekta (tabela 10).

Sadržaj ugljovodonika u tečnim pirolizatima smeše litotipova lignita i HDPE, dobijenim na temperaturama 450 i 500 °C je sličan ili čak veći nego u sirovim naftama. HDPE služi kao donor vodonika organskoj supstanci lignita, što rezultuje povećanim stvaranjem tečnih ugljovodonika. Ovakav rezultat je takođe zapažen i na osnovu povećanog potencijala za stvaranje tečnih ugljovodonika, izraženog preko parametra Rock-Eval pirolize, vodoničnog indeksa koji je oko osam puta veći za smešu lignit/HDPE u poređenju sa lignitom, za sve litotipove (tabela 5).

HDPE služi i kao rastvarač, jer se topi na oko 135 °C i u temperaturnom opsegu između 450 i 500 °C je u tečnom stanju. Mehanizam reakcije termalne degradacije lignita i HDPE pri korišćenim pirolitičkim uslovima se odvija po slobodnoradikalskom mehanizmu. Slobodni radikali formirani iz kerogena lignita mogu se stabilizovati u prisustvu HDPE, „zahvatom“ vodonika sa HDPE, što rezultuje postankom novog reaktivnog radikala i doprinosi daljem krakovanju polimera (slika 7). Na ovaj način se sprečavaju sekundarne reakcije (dalje krakovanje, ciklizacija, aromatizacija i koksovanje dobijenih tečnih proizvoda pirolize na čvrstom ostatku), što doprinosi porastu sadržaja tečnih ugljovodonika.

Budući da je dokazano da različiti zeolitski katalizatori (npr. klinoptilolit, HZSM-5) imaju pozitivan efekat na pirolizu HDPE (Miskolczi et al., 2004), ne može se isključiti izvestan uticaj minerala glina, koje preovlađuju u mineralnoj materiji lignita (tabela 8), na termalnu degradaciju HDPE. Tokom pirolize, takođe dolazi i do reakcije terminacije između slobodnih radikala formiranih iz kerogena i HDPE. Pored toga, slobodni radikali se mogu disproporcionisati u alken (slike 32-34) i novi reaktivni radikal kraćeg ugljovodoničnog niza.

Tabela 10. Grupni sastav bitumena litotipova lignita i tečnih proizvoda pirolize litotipova lignita, HDPE i njihove smeše (mas. %), dobijenih pirolizom u otvorenom sistemu

Uzorak	Alifatični ugljovodonici	Aromatični ugljovodonici	NSO + asfalteni	Ukupni ugljovodonici
Barski litotip	7,1	5,2	87,7	12,3
Ksilitni litotip	5,4	6,6	88,0	12,0
Zemljasti litotip	8,0	5,1	86,9	13,1
Barski litotip 400	12,9	11,1	76,0	24,0
Barski litotip 450	14,8	12,3	72,9	27,1
Barski litotip 500	16,3	14,6	69,1	30,9
Ksilitni litotip 400	10,8	11,2	78,0	22,0
Ksilitni litotip 450	13,4	13,5	73,1	26,9
Ksilitni litotip 500	15,7	16,2	68,1	31,9
Zemljasti litotip 400	13,1	11,0	75,9	24,1
Zemljasti litotip 450	15,3	11,9	72,8	27,2
Zemljasti litotip 500	16,9	15,1	68,0	32,0
HDPE 400	100	/	/	100
HDPE 450	100	/	/	100
HDPE 500	100	/	/	100
Barski litotip/HDPE 400	40,2	15,3	44,5	55,5
Barski litotip/HDPE 450	48,5	18,7	32,8	67,2
Barski litotip/HDPE 500	52,3	20,4	27,3	72,7
Ksilitni litotip/HDPE 400	38,6	15,4	46,0	54,0
Ksilitni litotip/HDPE 450	46,7	18,9	34,4	65,6
Ksilitni litotip/HDPE 500	50,8	22,1	27,1	72,9
Zemljasti litotip/HDPE 400	41,0	13,3	45,7	54,3
Zemljasti litotip/HDPE 450	48,9	18,6	32,5	67,5
Zemljasti litotip/HDPE 500	52,7	20,3	27,0	73,1
Barski litotip/HDPE 400 (T)	56,5	5,6	38,0	62,0
Barski litotip/HDPE 450 (T)	57,4	6,2	36,5	63,6
Barski litotip/HDPE 500 (T)	58,2	7,3	34,6	65,5
Ksilitni litotip/HDPE 400 (T)	55,4	5,6	39,0	61,0
Ksilitni litotip/HDPE 450 (T)	56,7	6,8	36,6	63,5
Ksilitni litotip/HDPE 500 (T)	57,8	8,1	34,1	66,0
Zemljasti litotip/HDPE 400 (T)	56,6	5,5	38,0	62,1
Zemljasti litotip/HDPE 450 (T)	57,7	6,0	36,4	63,6
Zemljasti litotip/HDPE 500 (T)	58,5	7,6	34,0	66,0

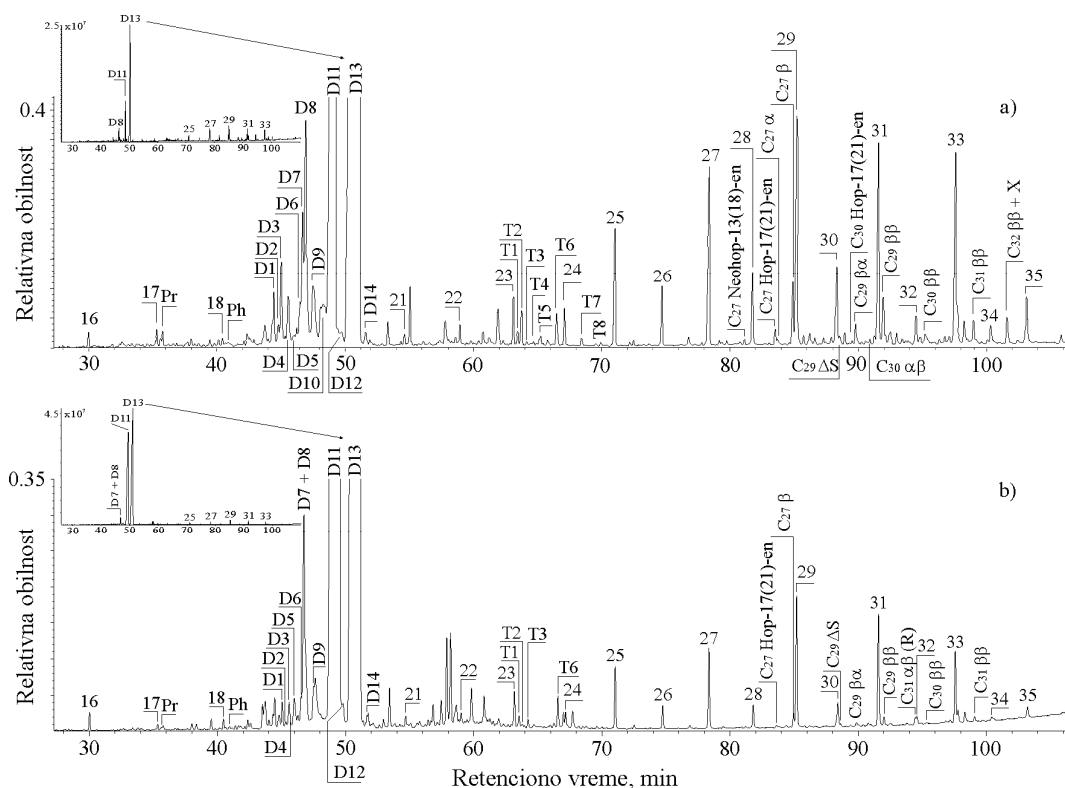
Legenda: NSO – polarna frakcija koja sadrži azotna, sumporna i kiseonična jedinjenja; za ostale skraćenice videti legendu tabele 5.

5.4.2. Molekulski sastav alifatične frakcije lignita i tečnih proizvoda pirolize lignita

Na slici 28 su prikazani hromatogrami ukupne jonske struje (eng. Total Ion Current, TIC) alifatične frakcije barskog i ksilitnog litotipa lignita. Alifatična frakcija zemljastog litotipa lignita je po sastavu veoma slična alifatičnoj frakciji barskog litotipa lignita. Najzastupljenija jedinjenja u alifatičnoj frakciji bitumena lignita su diterpenoidi, praćeni *n*-alkanima (koji pokazuju izraženu dominaciju viših homologa sa neparnim brojem ugljenikovih atoma), hopanoidima, triterpenoidima sa nehopanoidnim skeletom i acikličnim izoprenoidima. Ovakav sastav alifatične frakcije je karakterističan za nezrelu organsku supstancu kopnenog porekla.

Raspodele biomarkera u alifatičnim frakcijama tečnih pirolizata sva tri litotipa lignita se bitno razlikuju od onih u bitumenima polaznih uzoraka (slike 28 i 29), što je u saglasnosti sa promenama u maceralnom sastavu i porastom refleksije vitritina, odnosno maturacije (tabele 8 i 9). Glavni sastojci alifatične frakcije tečnih proizvoda pirolize lignita na svim temperaturama su *n*-alkani i terminalni *n*-alkeni, koji imaju slične raspodele. Alifatične frakcije pirolizata lignita sadrže izoprenoide (pristen, norpristan, pristan i fitan) i hopane, dok su dominantna jedinjenja u alifatičnoj frakciji bitumena lignita, diterpenoidi detektovani u malim količinama (pimaran, 16 α (H)-

filokladan) samo u pirolizatu ksilitnog litotipa (slika 30). Takođe, uočljivo je da u TIC pirolizata lignita, za razliku od bitumena lignita, nema nezasićenih hopena.

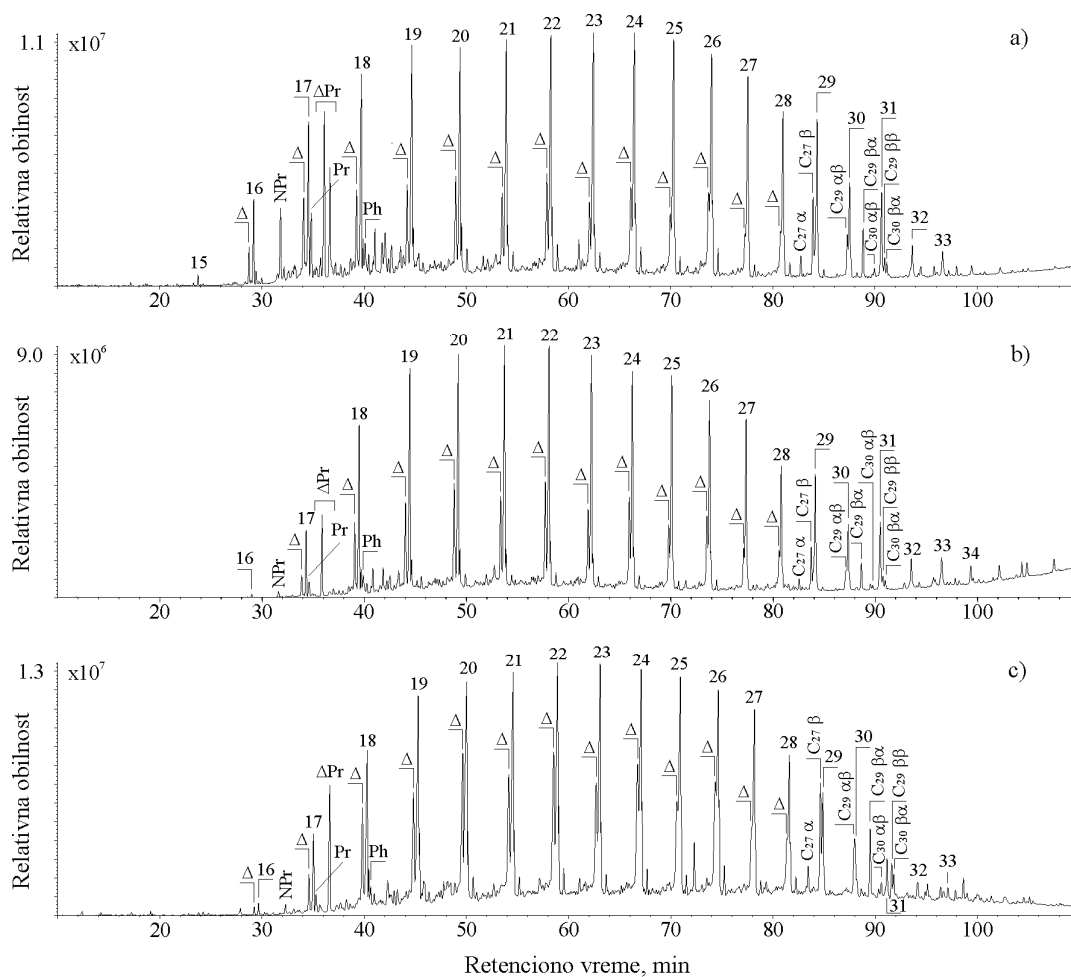


Slika 28. Hromatogram ukupne jonske struje (eng. Total Ion Current, TIC) alifatične frakcije bitumena barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita.

Legenda: *n*-Alkani su obeleženi prema broju ugljenikovitih atoma; Pr – pristan; Ph – fitan; D1 – izopimaradien; D2 – 8β(H)-labdan; D3 – izopimaradien; D4 – norizopimaradien; D5 – 8α(H)-labdan; D6 – atisen; D7 – norpimaradien; D8 – bejeran; D9 – izofilokladan; D10 – fihletit; D11 – pimaradien; D12 – 16β(H)-filokladan; D13 – 16α(H)-filokladan; D14 – 16α(H)-kauran; T1 – de-A-olean-13(18)-en; T2 – de-A-olean-12-en; T3 – de-A-olean-18-en + de-A-urs-13(18)-en; T4 – de-A-oleanadien; T5 – de-A-urs-12-en; T6 – de-A-lupan; T7 – de-A-triterpen; T8 – de-A-oleanan; α i β označavaju konfiguraciju na C₁₇ i C₂₇ hopanima; ββ, βα i αβ označavaju konfiguraciju na C₁₇ i C₂₁ i C₂₉-C₃₂ hopanima; C₂₇ neohop-13(18)-en – C₂₇ 22,29,30-trisnorneohop-13(18)-en; C₂₇ hop-17(21)-en – C₂₇ 22,29,30-trisnorhop-17(21)-en; ΔS – steren; X – nepoznato jedinjenje koje koeluiru sa C₃₂ ββ hopanom.

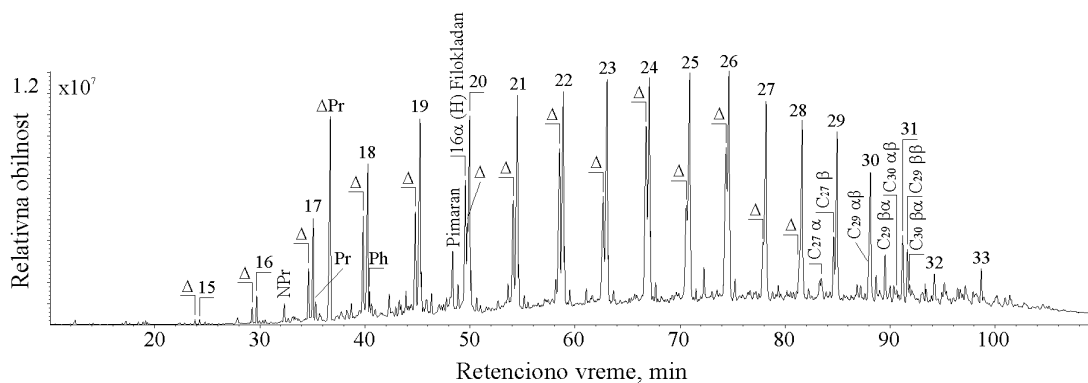
Za razliku od bitumena lignita, koji karakteriše primetna dominacija dugolančanih neparnih *n*-alkanskih homologa (odnos neparnih i parnih homologa; eng. Carbon Preference Index, CPI > 4; Bray, Evans, 1961; slika 28), alifatične frakcije tečnih pirolizata litotipova lignita pokazuju ujednačene raspodele neparnih i parnih homologa *n*-alkana i *n*-alkena (CPI ~ 1; slike 29 i 30). Pirolizate lignita dobijene na svim temperaturama karakteriše dominacija srednjelančanih ugljovodonika normalnog niza (C₂₁-C₂₅), što ukazuje da temperatura nema značajan uticaj na distribucije *n*-alkana i *n*-alkena u pirolizatima lignita (slika 29). Detaljnije razmatranje raspodele najzastupljenijih biomarkera u alifatičnoj frakciji pirolizata lignita, *n*-alkana (*m/z* 71), takođe upućuje na zaključak o dominaciji srednjelančanih homologa i sličnim obilnostima ovih jedinjenja za sve litotipove (slika 31).

Biomarkerski parametri alifatične frakcije tečnih pirolizata lignita su izračunati i diskutovani u poglavlju 5.4.4, radi poređenja sa vrednostima ovih odnosa u tečnim proizvodima pirolize litotipova lignita u prisustvu HDPE.



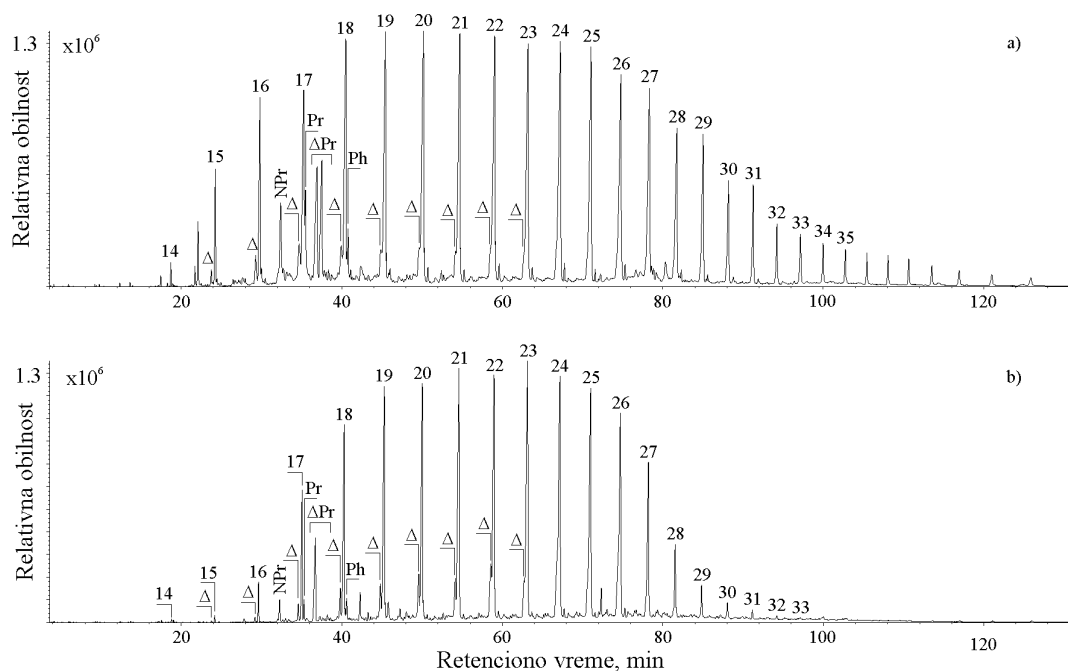
Slika 29. TIC alifatične frakcije pirolizata barskog litotipa lignita na 400 (a), 450 (b) i 500 °C (c).

Legenda: *n*-Alkani su obeleženi prema broju ugljenikovih atoma; NPr – norpristan; ΔPr – pristen; Pr – pristan; Ph – fitan; Δ – *n*-alk-1-eni sa istim brojem ugljenikovih atoma kao i *n*-alkani; α i β označavaju konfiguraciju na C₁₇ u C₂₇ hopanima; ββ, βα i αβ označavaju konfiguraciju na C₁₇ i C₂₁ u C₂₉-C₃₂ hopanima.



Slika 30. TIC alifatične frakcije pirolizata ksilitnog litotipa lignita na 500 °C.

Legenda: Za oznake skraćenica na hromatogramu videti legendu slike 29.



Slika 31. Fragmentogram jona m/z 71 alifatične frakcije pirolizata barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita na 500 °C.

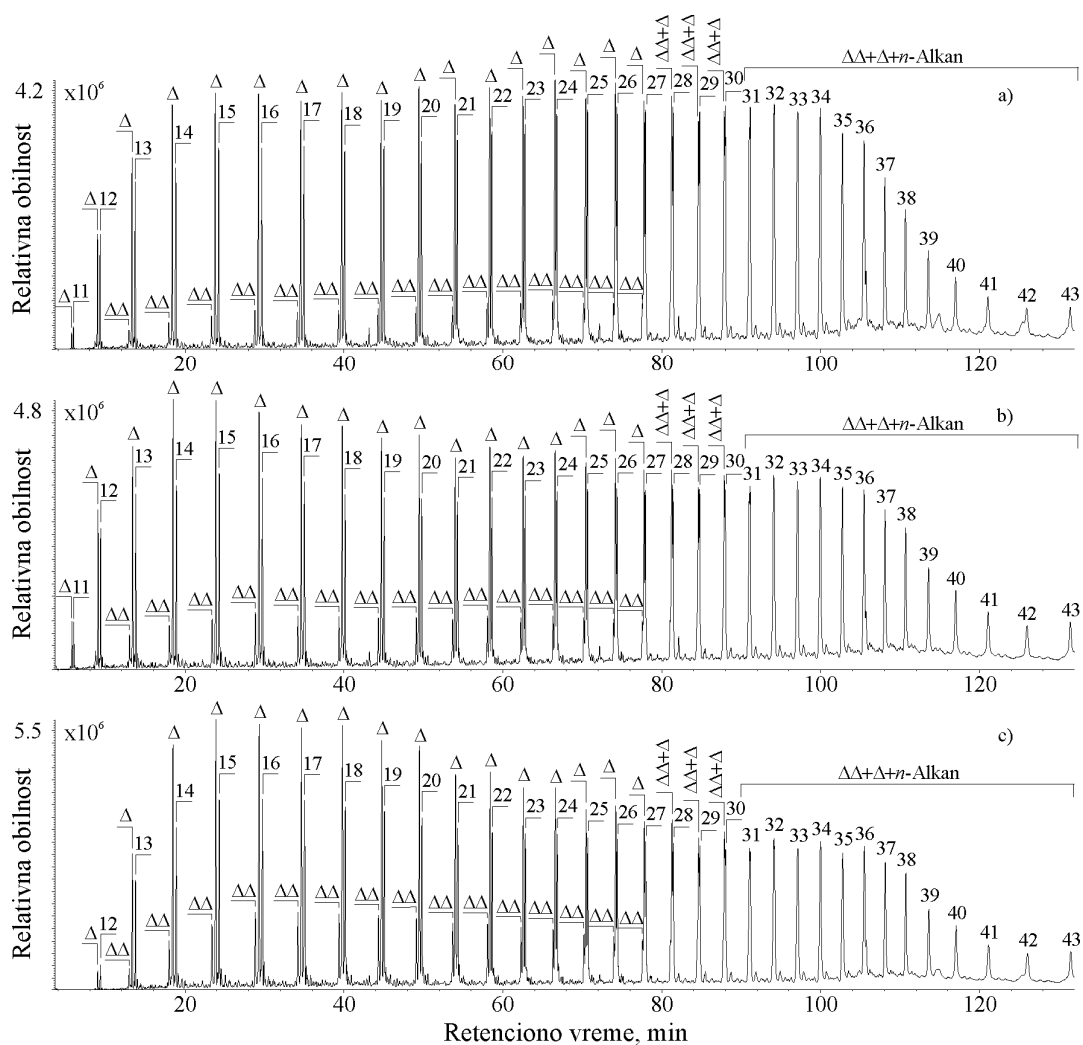
Legenda: Za oznake skraćenica na hromatogramima videti legendu slike 29.

5.4.3. Molekulskih sastav tečnih proizvoda pirolize HDPE

Budući da je u ovom radu kao izvor HDPE korišćena plastična kesa, a ne komercijalni proizvod, molekulski sastav tečnog pirolizata HDPE je detaljno analiziran, pre nego što je ovaj materijal upotrebljen za pirolizu sa lignitom.

Glavni sastojci svih tečnih pirolizata HDPE su terminalni *n*-alkeni, *n*-alkani i terminalni *n*-dieni (slika 32). Ova jedinjenja su identifikovana u opsegu od C₁₂ do C₄₃. Pikovi pojedinačnih *n*-alkena, *n*-alkana i *n*-diena mogu se precizno odvojiti i integraliti u TIC do homologa C₂₇. Stoga je opšti sastav tečnih proizvoda pirolize najpre procenjen na osnovu ukupnih količina C₁₂–C₄₃ ugljovodonika, koji predstavljaju zbir *n*-alkana, *n*-alk-1-ena i terminalnih *n*-diena, koji sadrže isti broj ugljenikovih atoma (tabela 11).

Tečni pirolizat HDPE dobijen na 400 °C karakteriše širok maksimum u opsegu od C₂₄ do C₃₂ (slika 32a). Tečni proizvod pirolize na 450 °C ima skoro identične sadržaje ukupnih normalnih ugljovodonika opsega C₁₅–C₃₃, dok su u tečnom pirolizatu na 500 °C najzastupljeniji C₁₅–C₁₉ homolozi (slika 32b, c). Na osnovu ovog rezultata može se pretpostaviti da tokom pirolize u otvorenom sistemu na temperaturama ispod 450 °C, uglavnom dolazi do razgradnje polimera HDPE u dugolančane i srednjelančane ugljovodonike normalnog niza, dok se iznad ove temperature odvija i krakovanje navedenih jedinjenja. Ovo je u saglasnosti sa zapažanjem da su normalni lanci manje molekulske mase stabilniji od početnog polimera (Kumar et al., 2011). U sva tri tečna pirolizata, terminalni *n*-alkeni u opsegu C₁₂–C₂₇ preovlađuju nad odgovarajućim *n*-alkanima i terminalnim *n*-dienima, dostižući skoro jednak sadržaj od ~ 51 %. Porast temperature sa 400 na 500 °C rezultuje porastom sadržaja terminalnih *n*-diena, što je praćeno sa skoro identičnim smanjenjem zastupljenosti *n*-alkana (tabela 11).



Slika 32. TIC ukupnog pirolizata HDPE na 400 (a), 450 (b) i 500 °C (c).

Legenda: *n*-Alkani su obeleženi prema broju ugljenikovih atoma; Δ – *n*-alk-1-eni sa istim brojem ugljenikovih atoma kao i *n*-alkani; $\Delta\Delta$ – terminalni dieni sa istim brojem ugljenikovih atoma kao i *n*-alkani.

Tabela 11. Procenti ukupnih C_{12} – C_{27} *n*-alkana, *n*-alk-1-ena, terminalnih *n*-diena i njihovi odnosi u tečnim pirolizatima HDPE na 400, 450 i 500 °C, izračunati iz TIC

Uzorak	Sadržaj ukupnih C_{12} – C_{27} homologa (%)			Odnos sadržaja C_{12} – C_{27} homologa		
	<i>n</i> -Alkani	<i>n</i> -Alk-1-eni	Terminalni <i>n</i> -dieni	<i>n</i> -Alk-1-eni/ <i>n</i> -alkani	Terminalni <i>n</i> -dieni/ <i>n</i> -alk-1-eni	Terminalni <i>n</i> -dieni/ <i>n</i> -alkani
HDPE 400	40,95	51,38	7,66	1,25	0,15	0,19
HDPE 450	37,73	51,50	10,77	1,37	0,21	0,29
HDPE 500	35,00	51,50	13,50	1,47	0,26	0,39

Primena tipičnog jonskog fragmentograma m/z 71 omogućava precizno razdvajanje i integraciju *n*-alkana do C_{32} . Tečni proizvod pirolize dobijen na 400 °C karakteriše preovladavanje srednjelančanih i dugolančanih *n*-alkana, C_{23} – C_{32} nad nižim homologima, C_{12} – C_{22} , sa širokim maksimumom u opsegu od C_{24} do C_{28} . Tečni proizvod pirolize na 450 °C ima skoro ujednačen sadržaj svih homologa, C_{12} – C_{32} *n*-alkana, dok je u pirolizatu dobijenom na 500 °C zapažena dominacija nižih homologa, C_{12} – C_{22} , sa maksimumima u opsegu C_{15} – C_{18} (slika 32; tabela 12). Tečni proizvod pirolize HDPE na temperaturi od 500 °C ima raspodelu *n*-alkana, sličnu naftnoj (Tissot, Welte, 1984). Sadržaj kratko- (C_{12} – C_{18}), srednje- (C_{19} – C_{25}) i dugolančanih (C_{26} – C_{32})

homolga ukazuje da porast temperature pirolize dovodi do smanjenje koncentracije dugolančanih homologa, što je praćeno istovremenim povećanjem količine kratkolančanih *n*-alkana, dok zastupljenost srednjelančanih homologa ostaje skoro nepromenjena (slika 32; tabela 12). CPI vrednosti (Bray, Evans, 1961), koje predstavljaju odnos neparnih i parnih homologa *n*-alkana, su bliske 1, kako u celom opsegu *n*-alkana (C₁₂–C₃₂), tako i za kratko- (C₁₂–C₁₈), srednje- (C₁₉–C₂₅) i dugolančane (C₂₆–C₃₂) homologe, nezavisno od temperature pirolize. Međutim, primećena je blaga dominacija neparnih homologa za kratkolančane *n*-alkane u opsegu C₁₂–C₁₈ (tabela 12).

Raspodele terminalnih *n*-alkena su analizirane primenom karakterističnog fragmentograma jona *m/z* 83, što je omogućilo precizno razdvajanje i integraciju pikova do C₃₂. Raspodele terminalnih *n*-alkena u tečnim pirolizatima, na sve tri temperature, veoma su slične raspodelama *n*-alkana (slika 32) i imaju skoro identične vrednosti parametara ACL (srednja dužina ugljovodoničnog niza; eng. Average Chain Length) i CPI (tabela 12). Ovaj rezultat sugerise da su navedene dve klase ugljovodonika formirane u istim radikalnim reakcionim procesima, u skladu sa prisustvom jednog glavnog pika u DTG HDPE (slika 15).

Tabela 12. Parametri izračunati iz raspodele pojedinačnih *n*-alkana (*m/z* 71), *n*-alk-1-ena (*m/z* 83) i terminalnih *n*-diena (*m/z* 81) u tečnim pirolizatima HDPE na 400, 450 i 500 °C

Jedinjenja										
<i>n</i> -Alkani										
Parametar	Procentni sastav			ACL			CPI			
Uzorak	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂
HDPE 400	28,43	35,39	36,18	15,45	22,06	28,93	1,01	1,06	1,00	0,99
HDPE 450	33,89	33,34	32,77	15,28	21,98	28,98	1,01	1,04	0,99	1,00
HDPE 500	34,76	35,90	29,34	15,76	21,79	28,93	1,01	1,08	1,00	0,99
Jedinjenja										
<i>n</i> -Alk-1-eni										
Parametar	Procentni sastav			ACL			CPI			
Uzorak	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂
HDPE 400	27,06	36,57	36,38	15,63	22,05	28,86	0,96	1,04	0,94	0,95
HDPE 450	33,16	35,21	31,63	15,46	21,94	28,87	0,97	1,03	0,95	0,95
HDPE 500	34,20	37,75	28,04	15,90	21,75	28,80	0,97	1,05	0,96	0,95
Jedinjenja										
Terminalni <i>n</i> -dieni										
Parametar	Procentni sastav			ACL			CPI			
Uzorak	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₂
HDPE 400	33,97	37,58	28,45	15,62	21,92	28,82	1,02	1,11	0,99	1,02
HDPE 450	41,31	35,65	23,04	15,42	21,83	28,75	1,04	1,11	1,00	1,01
HDPE 500	40,07	39,01	20,92	15,94	21,66	28,68	1,04	1,10	1,05	1,02

Legenda: ACL – Prosečna dužina ugljovodoničnog niza; CPI – odnos sadržaja neparnih i parnih homologa, određen za raspodele *n*-alkana, *n*-alk-1-ena, i terminalnih *n*-diena; $CPI (C_{12}-C_{32}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparni } (C_{13}-C_{31}) / \Sigma \text{parni } (C_{12}-C_{30}) + \Sigma \text{neparni } (C_{13}-C_{31}) / \Sigma \text{parni } (C_{14}-C_{32})]$; $CPI (C_{12}-C_{18}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparni } (C_{13}-C_{17}) / \Sigma \text{parni } (C_{12}-C_{16}) + \Sigma \text{neparni } (C_{13}-C_{17}) / \Sigma \text{parni } (C_{14}-C_{18})]$; $CPI (C_{19}-C_{25}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparni } (C_{19}-C_{25}) / \Sigma \text{parni } (C_{18}-C_{24}) + \Sigma \text{neparni } (C_{19}-C_{25}) / \Sigma \text{parni } (C_{20}-C_{26})]$; $CPI (C_{26}-C_{32}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparni } (C_{27}-C_{31}) / \Sigma \text{parni } (C_{26}-C_{30}) + \Sigma \text{neparni } (C_{27}-C_{31}) / \Sigma \text{parni } (C_{28}-C_{32})]$; C_x označava homolog *n*-alkana, *n*-alk-1-ena, ili terminalnog *n*-diena, a x predstavlja ukupan broj atoma ugljenika u molekulu.

Detaljna analiza fragmentograma jona *m/z* 83, omogućila je identifikaciju serije *n*-alkilcikloheksana u opsegu C₁₂–C₂₆. Prisustvo *n*-alkilcikloheksana, iako u tragovima u poređenju sa *n*-alkenima, *n*-alkanima i terminalnim *n*-dienima, ukazuje na reakcije ciklizacije radikala tokom pirolize, koje se odvijaju i pri krakovanju kerogena u prirodnim geološkim uslovima. Odnos ukupnih *n*-alkilcikloheksana prema ukupnim *n*-alk-1-enima, izračunat iz fragmentograma jona *m/z* 83 je relativno uniforman ~ 0,03, i pokazuje veoma slab porast od 400 °C do 450 °C, a zatim vrlo blag pad, od 450 °C do 500 °C. Raspodele *n*-alkilcikloheksana su veoma slične u svim pirolizatima i pokazuju maksimum na homologu C₂₁ (podrazumeva ukupan broj ugljenikovih atoma). Ipak, nešto izraženije krakovanje i kod ove klase jedinjenja je uočeno na višim temperaturama, što se ogleda

kroz pojavu dodatnih maksimuma na C₁₉ u pirolizatu HDPE na 450 °C, odnosno C₁₆, i C₁₈ pirolizatu HDPE na 500 °C.

Raspodele terminalnih *n*-diena su analizirane primenom karakterističnog fragmentograma jona *m/z* 81, koji je omogućio precizno razdvajanje i integraciju pikova do C₃₂. Tečni proizvod pirolize HDPE dobijen na 400 °C karakteriše relativno ujednačena zastupljenost svih homologa, a za razliku od *n*-alkana i *n*-alkena ne primećuje se dominacija viših nad nižim homolozima. Tečni proizvodi pirolize na 450 i 500 °C imaju veći sadržaj kraćih homologa, posebno na 500 °C. ACL vrednosti su slične onima za *n*-alkane i terminalne *n*-alkene, što ukazuje da se sva tri tipa ugljovodonika stvaraju u istim radiklaskim reakcijama. Vrednosti CPI su veoma blizu 1, međutim, kao i u slučaju *n*-alkana, primećeno je blago preovladavanje neparnih nad parnim homolozima za kratkolančane C₁₂–C₁₈ diene (tabela 12).

Tečni pirolizati HDPE na svim temperaturama sadrže aromatične ugljovodonike samo u tragovima. *n*-Alkilbenzeni (*m/z* 91+92) i *n*-alkiltolueni (*m/z* 105+106) čine jedine klase aromatičnih jedinjenja primećene u pirolizatima HDPE, ali samo u tragovima (nivo GC-MS šuma), što onemogućava njihovu preciznu identifikaciju, integraciju i kvantifikaciju. Ova jedinjenja nastaju i u prirodnim geološkim uslovima dehidrociklizacijom reaktivnih radikala. Međutim, kako je u otvorenom sistemu, vreme zadržavanja primarnih proizvoda krakovanja HDPE kratko usled odvođenja iz reakcionog medijuma inertnim gasom, sekundarni procesi su u najvećoj meri onemogućeni, uključujući i dehidrociklizaciju (aromatizaciju), što je rezultovalo minornim sadržajem aromatičnih ugljovodonika u tečnim pirolizatima.

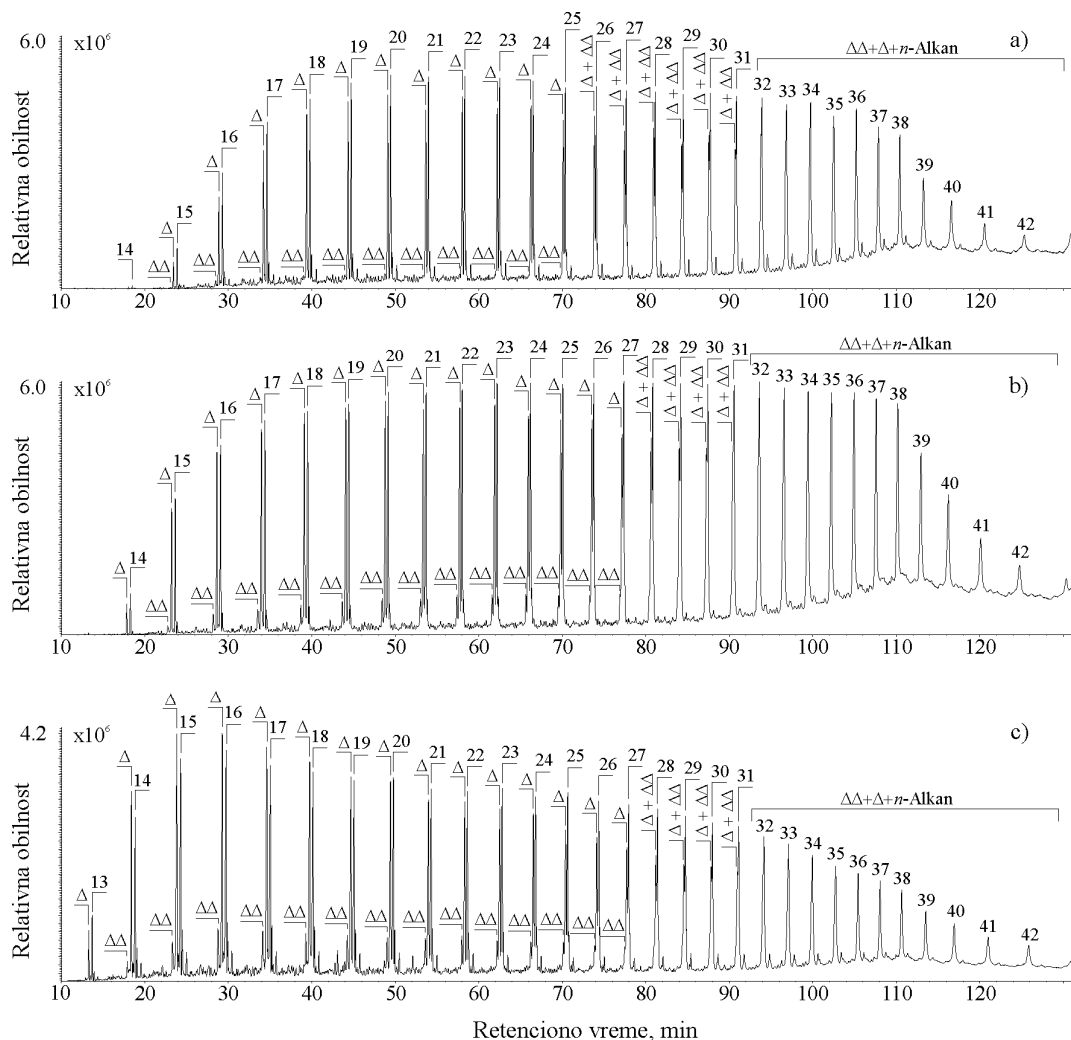
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se pirolizom u otvorenom sistemu HDPE može konvertovati u vredan tečni proizvod. Ovo se posebno odnosi na pirolizat dobijen na 500 °C, koji ima distribuciju *n*-alkana sličnu sirovoj nafti kopnenog porekla, generisanoj u ranoj fazi „naftnog prozora“ (slika 32c) (Tissot, Welte, 1984). Pirolizat dobijen na 400 °C karakteriše dominacija viših ugljovodonika (slika 32a), što ukazuje da u primenjenom pirolizeru ova temperatura nije dovoljna za stvaranje tečnog proizvoda zadovoljavajućih osobina. Ovaj podatak je u saglasnosti sa rezultatima TGA analize (slika 15), koja je pokazala zanemarljivu degradaciju HDPE na 400 °C. S obzirom da je HDPE tokom pirolize u otvorenom sistemu bio izložen zagrevanju na 400 °C tokom 4 h, za razliku od TGA (svega 6 s), a budući da ni u prvom slučaju nije došlo do značajnije degradacije, može se zaključiti da temperatura ima mnogo veći uticaj na proces razgradnje nego vreme izlaganja određenoj temperaturi. Ovakvo ponašanje HDPE je slično ponašanju kerogena tokom procesa maturacije u prirodnim geološkim uslovima (Kostić, 2010). Prisustvo *n*-alkena i *n*-diena u tečnim pirolizatima nije nepoželjno, jer se ova jedinjenja lakše konvertuju u račvaste i ciklične ugljovodonike od *n*-alkana, što daje mogućnost za proizvodnju visokooktanskih goriva. Sa druge strane, terminalni *n*-alkeni, koji se mogu izolovati, imaju veliku primenu u petrohemijskoj industriji, gde se koriste kao sirovina za proizvodnju plastičnih materijala i detergenata (Onwudili et al., 2009).

Dobijeni rezultati pokazuju da piroliza HDPE u otvorenom sistemu ne može poslužiti za direktnu proizvodnju benzina ili dizela, već samo kao predtretman za dobijanje proizvoda kojeg dodatno treba preraditi u rafineriji. Važna ekološka karakteristika tečnog pirolizata HDPE u odnosu na sirovu naftu i veštačku naftu koja se dobija iz uljnih šejlova je gotovo odsustvo aromatičnih ugljovodonika i odsustvo nepoželjnih organosumpornih jedinjenja.

5.4.4. Molekulski sastav alifatične frakcije tečnih proizvoda pirolize smeše lignita i HDPE

Molekulski sastav alifatične frakcije tečnih pirolizata smeše litotipova lignita i HDPE je sličan pirolizatima HDPE, što je i očekivano, budući da je dodatkom HDPE lignitu, generativni potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika, izražen preko vodoničnog indeksa porastao oko 8 puta (tabela 5). Slično kao i kod pirolizata HDPE, nevezano od temperature pirolize, najzastupljenija jedinjenja su homolozi *n*-alkana, *n*-alk-1-ena i terminalnih *n*-diena (slika 33). Izoprenoidi, hopani i diterpani koji su prisutni u alifatičnoj frakciji pirolizata litotipova lignita (slike 29 i 30) se zbog suviše niske koncentracije ne mogu detektovati u tečnim pirolizatima lignita sa HDPE, čak ni pri

korišćenju njihovih tipičnih fragmentacionih jona (m/z 183, 191 i 123, respektivno). Pored toga, kao i pri pirolizi samih lignita (slike 29c i 30) ne primećuje se značajnija razlika u sastavu alifatične frakcije u zavisnosti od litotipa (slika 34).

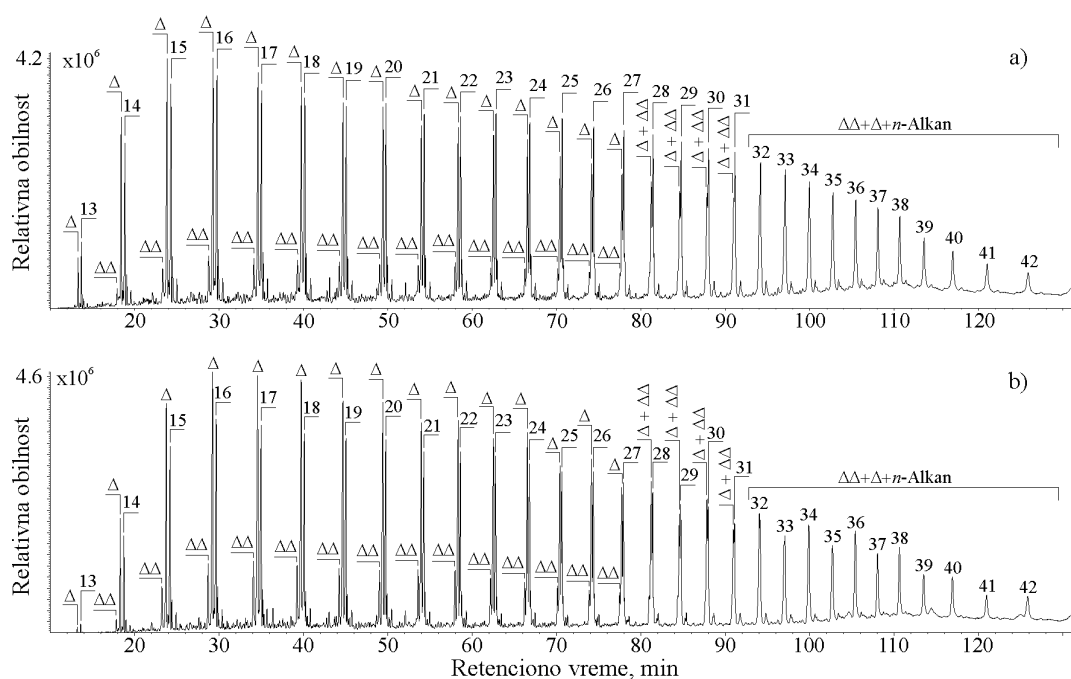


Slika 33. TIC alifatične frakcije tečnog pirolizata barskog litotipa lignita sa HDPE na 400 (a), 450 (b) i 500 °C (c).

Legenda: Za oznake skraćenica na hromatogramima videti legendu slike 32.

U tečnim pirolizatima lignita, *n*-alkani preovlađuju nad terminalnim *n*-alkenima (slike 29 i 30); u pirolizatu HDPE primećuje se suprotan trend (slika 32); dok su u pirolizatima lignit/HDPE ova jedinjenja zastupljena u vrlo sličnim količinama (slike 33 i 34). Sa porastom temperature pirolize, odnos *n*-alkena i *n*-alkana se povećava u svim pirolizatima (lignit, HDPE i njihova smeša), što je u saglasnosti sa podacima iz literature (Abadi et al., 2014) i ukazuje na intenzivniju termalnu degradaciju i dalje disproporcionisanje formiranih slobodnih radikala (slike 29, 32 i 33; tabela 13).

Tečni proizvodi pirolize HDPE i smeše litotipa lignita sa HDPE na temperaturi 400 °C imaju veću zastupljenost dugolančanih homologa sa širokim maksimumom, u opsegu C₂₄ do C₃₂. Ova dominacija je nešto manje izražena u pirolizatima HDPE i lignit/HDPE na 450 °C, dok je u tečnim proizvodima pirolize na 500 °C evidentno povećanje zastupljenosti homologa kraćeg niza (slike 32-34; tabela 13).



Slika 34. TIC alifatične frakcije tečnog pirolizata barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita sa HDPE na 500 °C.

Legenda: Za oznake skraćenica na hromatogramima videti legendu slike 32.

Među ugljovodonicima sa normalnim nizom (alkani, alkeni i dieni), serija *n*-alkana se može najpreciznije odvojiti od alkena i diena, koristeći karakteristični fragmentacioni jon m/z 71 (slika 35), čime je omogućena integracija i kvantifikacija pikova do C₃₃.

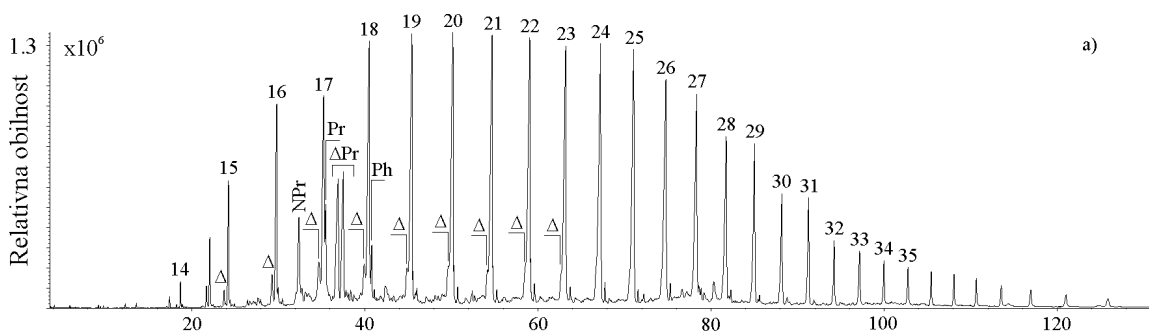
Za detaljnije ispitivanje interakcija organske supstance litotipa lignita i HDPE tokom procesa pirolize korišćeni su tipični geohemijski parametri zasnovani na raspodelama *n*-alkana (tabela 13). Svi pirolzati imaju vrlo ujednačene obilnosti neparnih i parnih homologa, sa vrednostima CPI bliskim jedinici, pri čemu se zapaža blago sniženje ovog parametra sa porastom temperature. Kao što je već pomenuto (poglavlje 5.4.2, slika 31), tečni pirolzati litotipova lignita na sve tri temperature imaju veoma sličnu raspodelu *n*-alkana sa dominacijom srednjelančanih homologa. U sva tri tečna pirolzata HDPE, primećuje se dominacija dugolančanih homologa; međutim, sa porastom temperature zapaža se smanjenje koncentracije dugolančanih homologa, praćeno povećanjem udela kratkolančanih *n*-alkana i bez značajnije promene u sadržaju srednjelančanih homologa (slika 32; tabela 12). Tečni proizvodi pirolize litotipa lignita sa HDPE na 400 °C imaju skoro identičnu raspodelu *n*-alkana (tabela 13), kao i pirolizat HDPE na ovoj temperaturi, što je u saglasnosti sa mnogo većim doprinosom HDPE od organske supstance lignita u tečnom pirolizatu (tabela 4). Ovo još jednom potvrđuje da nema značajne interakcije između kerogena lignita i HDPE na 400 °C. U pirolizatima lignita sa HDPE na temperaturi 450 °C, raspodela *n*-alkana je i dalje slična onoj u pirolizatu HDPE na istoj temperaturi, mada pirolizat HDPE ima nešto niži sadržaj dugolančanih homologa u poređenju sa pirolizatima barskog i ksilitnog litotipa sa HDPE, dok je kod zemljastog litotipa rezultat obrnut, verovatno kao posledica manjeg udela drvenaste biljne biomase u ovom uzorku. U poređenju sa pirolizatima lignita na 450 °C, pirolzati lignit/HDPE imaju veći sadržaj dugolančanih homologa i proporcionalno manju količinu srednjelančanih *n*-alkana (tabela 13). Navedeni podaci ukazuju da je na temperaturi od 450 °C interakcija između kerogena lignita i HDPE rezultovala intenzivnijim oslobađanjem dugolančanih homologa. Ovo je u skladu sa zapažanjem da su normalni nizovi manje molekulske mase stabilniji od početnog polimera (Kumar et al., 2011) i nezrelog kerogena (Peters et al., 2005). Na temperaturi od 500 °C, detektovan je veći procenat kratkolančanih *n*-alkana u svim pirolizatima lignit/HDPE u

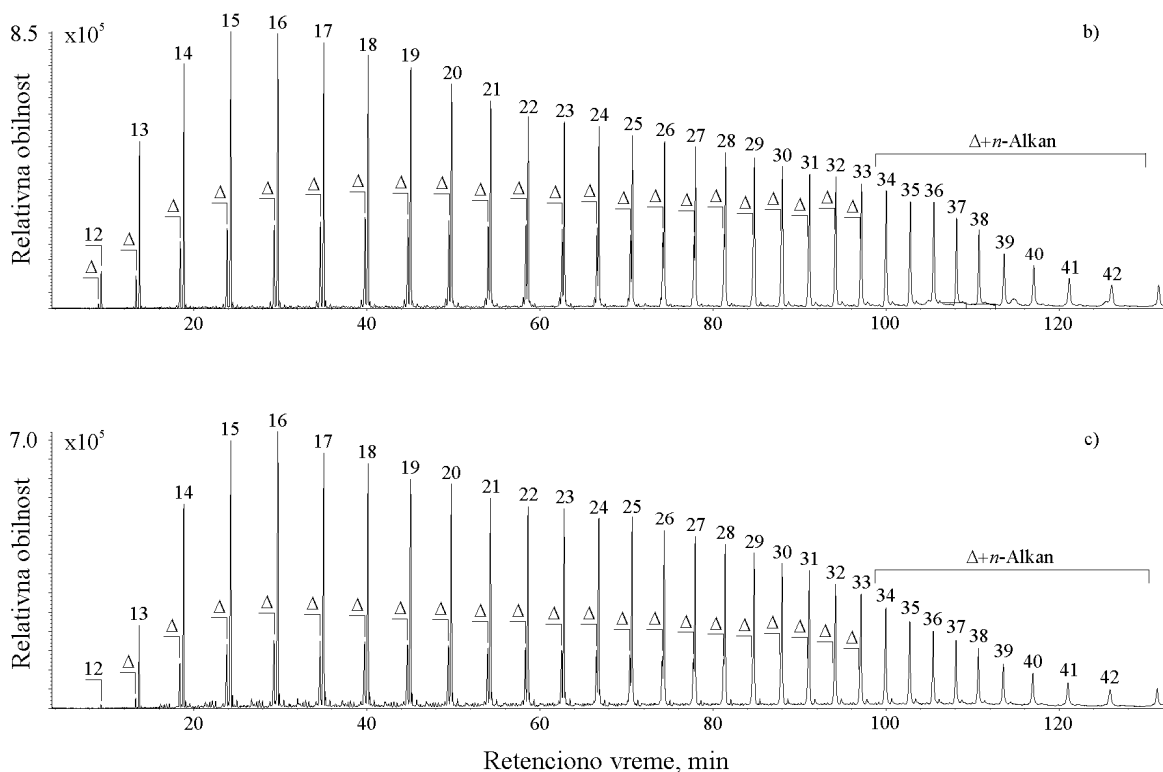
odnosu na pirolizate kako lignita, tako i HDPE (slika 35; tabela 13), što jasno ukazuje na sinergijski efekt. Takođe, pirolizati lignita sa HDPE na 500 °C imaju raspodele *n*-alkana, slične naftnim.

Tabela 13. Vrednosti odnosa $\Sigma n\text{-alk-1-eni}/\Sigma n\text{-alkani}$ i organsko-geohemijskih parametara izračunatih na osnovu raspodele *n*-alkana u bitumenu lignita i tečnim proizvodima pirolize lignita, HDPE i njihove smeše

Uzorak	$\Sigma n\text{-alk-1-eni}/\Sigma n\text{-alkani}$	CPI	<i>n</i> -C ₁₅ – <i>n</i> -C ₂₀ (%)	<i>n</i> -C ₂₁ – <i>n</i> -C ₂₅ (%)	<i>n</i> -C ₂₆ – <i>n</i> -C ₃₃ (%)	<i>n</i> -C ₁₇ / <i>n</i> -C ₂₇
Barski litotip	/	4,61	1	17	82	0,003
Ksilitni litotip	/	5,24	5	20	75	0,07
Zemljasti litotip	/	3,77	2	16	82	0,03
Barski litotip 400	0,38	1,12	23	49	28	0,14
Barski litotip 450	0,41	1,08	24	45	31	0,26
Barski litotip 500	0,64	1,05	24	48	28	0,29
Ksilitni litotip 400	0,73	1,17	26	50	24	0,59
Ksilitni litotip 450	0,76	1,12	30	42	28	0,88
Ksilitni litotip 500	0,78	1,05	22	43	35	1,10
Zemljasti litotip 400	0,36	1,08	25	40	35	0,54
Zemljasti litotip 450	0,39	1,06	28	41	31	0,64
Zemljasti litotip 500	0,43	1,05	29	38	33	0,66
HDPE 400	1,25	1,03	27	24	49	0,93
HDPE 450	1,37	0,96	32	23	45	1,17
HDPE 500	1,47	0,95	37	24	39	1,53
Barski litotip/HDPE 400	0,93	1,00	24	27	49	0,83
Barski litotip/HDPE 450	0,96	1,03	25	26	49	0,82
Barski litotip/HDPE 500	0,97	1,02	39	23	38	1,39
Ksilitni litotip/HDPE 400	1,11	0,91	23	28	49	0,79
Ksilitni litotip/HDPE 450	1,19	0,97	26	23	51	0,91
Ksilitni litotip/HDPE 500	1,32	0,95	41	26	33	1,50
Zemljasti litotip/HDPE 400	0,78	0,96	21	25	54	0,70
Zemljasti litotip/HDPE 450	0,89	1,02	32	27	41	1,04
Zemljasti litotip/HDPE 500	1,00	0,98	40	27	33	1,58

Legenda: / – nije određeno zbog odsustva *n*-alk-1-ena u bitumenu lignita (slika 28); CPI – odnos sadržaja neparnih i parnih homologa, određen za raspodelu *n*-alkana C₂₃-C₃₃, $CPI = 1/2 [\Sigma \text{ neparni } (n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33})/\Sigma \text{ parni } (n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{32}) + \Sigma \text{ neparni } (n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33})/\Sigma \text{ parni } (n\text{-C}_{24} - n\text{-C}_{34})]$; $n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20} (\%) = (\Sigma n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20}) \times 100/\Sigma \text{ ukupni } (n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{33})$ *n*-alkani; $n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{25} (\%) = (\Sigma n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{25}) \times 100/\Sigma \text{ ukupni } (n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{33})$ *n*-alkani; $n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{33} (\%) = (\Sigma n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{33}) \times 100/\Sigma \text{ ukupni } (n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{33})$ *n*-alkani; C_x označava *n*-alkan, a x predstavlja ukupan broj atoma ugljenika u *n*-alkanu; odnos $\Sigma n\text{-alk-1-eni}/\Sigma n\text{-alkani}$ je izračunat na osnovu TIC alifatičnih frakcija; *n*-alkanski parametri su izračunati iz tipičnog fragmentograma jona *m/z* 71 alifatične frakcije.



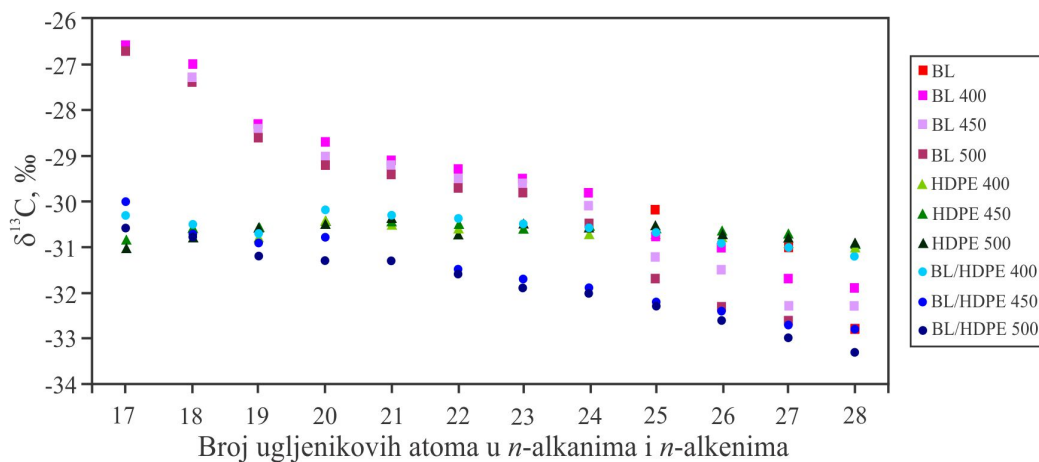


Slika 35 Fragmentogrami jona m/z 71 alifatične frakcije pirolizata barskog litotipa lignita (a), HDPE (b) i njihove smeše (c) na 500 °C.

Legenda: Za oznake skraćenica na hromatogramima videti legendu slike 32.

5.4.5. Izotopski sastav ugljenika u n -alkanima i n -alkenima

Interakcije između kerogena lignita i HDPE su detaljnije ispitane merenjem izotopskog sastava ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) u pojedinačnim parovima n -alkan+ n -alk-1-en (dovoljno precizno razdvajanje njihovih pikova u TIC nije bilo moguće), koji su predstavljali najzastupljenija jedinjenja u svim tečnim proizvodima pirolize (slike 29, 30 i 32-34). Rezultati su prikazani u tabeli 14 i na slikama 36 i 37.

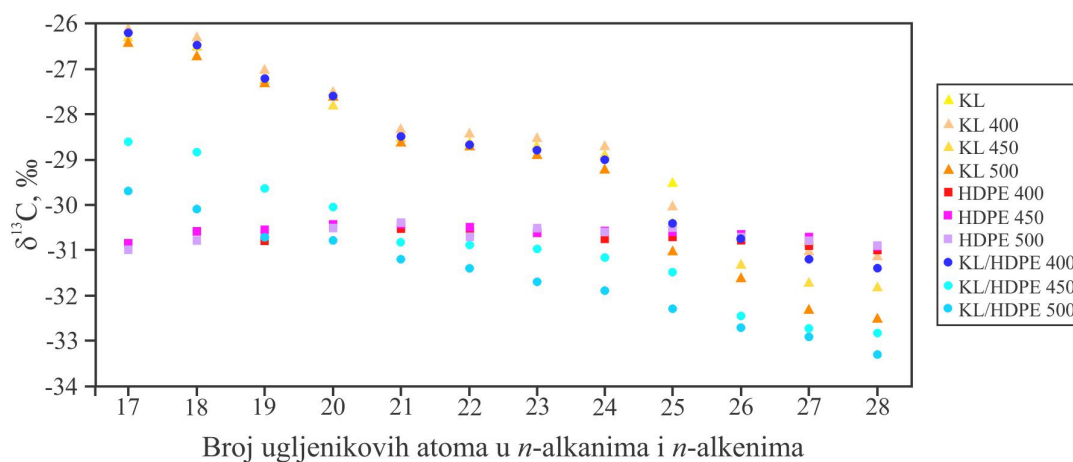


Slika 36. Izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) pojedinačnih dubleta (n -alkan + n -alk-1-en) u alifatičnim frakcijama bitumena barskog litotipa (BL) lignita i tečnih proizvoda dobijenih pirolizom barskog litotipa lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu.

Tabela 14. Izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) pojedinačnih dubleta (n -alkan + n -alk-1-en) u alifatičnim frakcijama bitumena lignita i tečnih proizvoda dobijenih pirolizom lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu na 400 °C, 450 °C i 500 °C

Uzorak	Broj ugljenikovih atoma u dubletu n -alkan + n -alk-1-en											
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Barski litotip*									-30,2			-31,0
Ksilitni litotip*									-29,5			-30,8
Zemljasti litotip*									-30,7			-31,2
Barski litotip 400	-26,6	-27,0	-28,3	-28,7	-29,1	-29,3	-29,5	-29,8	-30,8	-31,0	-31,7	-31,9
Barski litotip 450	-26,7	-27,3	-28,4	-29,0	-29,2	-29,5	-29,6	-30,1	-31,2	-31,5	-32,3	-32,3
Barski litotip 500	-26,7	-27,4	-28,6	-29,2	-29,4	-29,7	-29,8	-30,5	-31,7	-32,3	-32,6	-32,8
Ksilitni litotip 400	-26,1	-26,3	-27,0	-27,5	-28,3	-28,4	-28,5	-28,7	-30,0	-30,7	-31,0	-31,1
Ksilitni litotip 450	-26,3	-26,5	-27,2	-27,8	-28,5	-28,6	-28,7	-28,9	-30,4	-31,3	-31,7	-31,8
Ksilitni litotip 500	-26,4	-26,7	-27,3	-27,6	-28,6	-28,7	-28,9	-29,2	-31,0	-31,6	-32,3	-32,5
Zemljasti litotip 400	-27,0	-27,3	-28,5	-28,8	-29,3	-29,4	-30,1	-30,5	-31,4	-31,4	-31,7	-31,9
Zemljasti litotip 450	-26,8	-27,4	-28,6	-28,9	-29,4	-29,5	-30,3	-30,9	-31,7	-31,8	-32,1	-32,4
Zemljasti litotip 500	-27,1	-27,7	-28,8	-28,9	-29,6	-29,7	-30,5	-31,3	-32,3	-32,5	-32,8	-32,9
HDPE 400	-31,0	-30,8	-30,8	-30,5	-30,5	-30,6	-30,6	-30,7	-30,7	-30,8	-30,9	-31,0
HDPE 450	-30,9	-30,6	-30,6	-30,4	-30,4	-30,5	-30,6	-30,6	-30,6	-30,6	-30,7	-30,9
HDPE 500	-31,0	-30,8	-30,6	-30,5	-30,4	-30,7	-30,5	-30,6	-30,5	-30,7	-30,8	-30,9
Barski litotip/HDPE 400	-30,3	-30,5	-30,7	-30,2	-30,3	-30,4	-30,5	-30,6	-30,7	-30,9	-31,0	-31,2
Barski litotip/HDPE 450	-30,0	-30,7	-30,9	-30,8	-31,3	-31,5	-31,7	-31,9	-32,2	-32,4	-32,7	-32,8
Barski litotip/HDPE 500	-30,6	-30,8	-31,2	-31,3	-31,3	-31,6	-31,9	-32,0	-32,3	-32,6	-33,0	-33,3
Ksilitni litotip/HDPE 400	-26,2	-26,5	-27,2	-27,6	-28,5	-28,7	-28,8	-29,0	-30,4	-30,8	-31,2	-31,4
Ksilitni litotip/HDPE 450	-28,6	-31,0	-31,2	-31,2	-31,4	-31,6	-32,0	-32,3	-32,5	-33,0	-33,4	-33,6
Ksilitni litotip/HDPE 500	-29,7	-30,1	-30,7	-30,8	-31,2	-31,4	-31,7	-31,9	-32,3	-32,7	-32,9	-33,3
Zemljasti litotip/HDPE 400	-30,5	-30,7	-30,7	-30,3	-30,5	-30,7	-30,8	-31,0	-31,5	-31,7	-32,0	-32,2
Zemljasti litotip/HDPE 450	-30,1	-30,8	-31,0	-30,9	-31,0	-31,4	-31,7	-32,0	-32,3	-32,6	-32,9	-33,2
Zemljasti litotip/HDPE 500	-30,9	-31,0	-31,2	-31,2	-31,4	-31,6	-32,0	-32,3	-32,5	-33,0	-33,4	-33,6

Legenda: * – Bitumeni lignita ne sadrže n -alk-1-ene (slika 28), tako da vrednost $\delta^{13}\text{C}$ odgovara n -alkanu.



Slika 37. Izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) pojedinačnih dubleta (n -alkan + n -alk-1-en) u alifatičnim frakcijama bitumena ksilitnog litotipa (KL) lignita i tečnih proizvoda dobijenih pirolizom ksilitnog litotipa lignita, HDPE i njihove smeše u otvorenom sistemu.

Homolozi do C_{28} su uključeni u interpretaciju, zbog mogućeg uticaja hopana na $\delta^{13}\text{C}$ viših homologa u pirolizatima lignita (slike 29 i 30). Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ ugljovodonika sa normalnim nizom u pirolizatima lignita u rasponu od -26,1 do -32,9 ‰ su tipične za prekursorske lipide C_3 -kopenih biljaka (Leary, 1981) i pokazuju opadajući trend sa povećanjem dužine ugljovodoničnog niza u svim uzorcima, kao što je uobičajeno za ugljeve (Đoković et al., 2018; Collister et al., 1994; Huang

et al., 1995; Rieley et al., 1993). Dugolančani homolozi pokazuju blago obogaćivanje izotopom ugljenika ^{12}C sa povećanjem temperature, dok je ova promena manje izražena kod kratkolančanih homologa (tabela 14). Ovaj rezultat je u saglasnosti sa poreklom dugolančanih *n*-alkana iz viših biljaka, kao i činjenicom da se C-C veze u kerogenu u kojima učestvuje lakši ugljenikov izotop preferentno raskidaju.

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ pojedinačnih *n*-alkana+*n*-alk-1-ena u pirolizatima HDPE su prilično ujednačene, u rasponu od -30,5 do -31,0 ‰, ne pokazujući skoro nikakve promene sa temperaturom (tabela 14). Ovo je u skladu sa njihovim poreklom iz polimernog materijala, a ne iz organske supstance prirodnih sedimenata, u kojima kratko-, srednje- i dugolančani homolozi imaju različite prekursore (Peters et al., 2005).

U saglasnosti sa veoma sličnim raspodelama ugljovodonika normalnog niza u tečnim pirolizatima HDPE i smeše lignita sa HDPE na 400 °C (slike 32a i 33a), izotopski sastav je takođe veoma sličan (tabela 14). U pirolizatima smeše lignit/HDPE na 450 °C, $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti kratkolančanih homologa su i dalje približnije onima u pirolizatu HDPE nego u pirolizatu lignita, što ukazuje na njihovo preovlađujuće poreklo iz HDPE, dok su $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti za srednje- i dugolančane homologe negativnije nego u pirolizatima lignita i pirolizatima HDPE. U kopirolizatima smeše lignit/HDPE na temperaturi od 500 °C ovaj efekat obogaćivanja ugljovodonika izotopom ^{12}C (u poređenju sa pirolizatima lignita i HDPE) je evidentan u celom opsegu $\text{C}_{17}\text{--}\text{C}_{28}$ (tabela 14). Dobijeni podaci potvrđuju pojačanu interakciju između organske supstance lignita i HDPE na temperaturi od 450 °C, a posebno na 500 °C, što favorizuje degradaciju labilnijih $^{12}\text{C}\text{--}^{12}\text{C}$ veza, kako u HDPE, tako i u kerogenu lignita.

5.4.6. Molekulski sastav aromatične frakcije

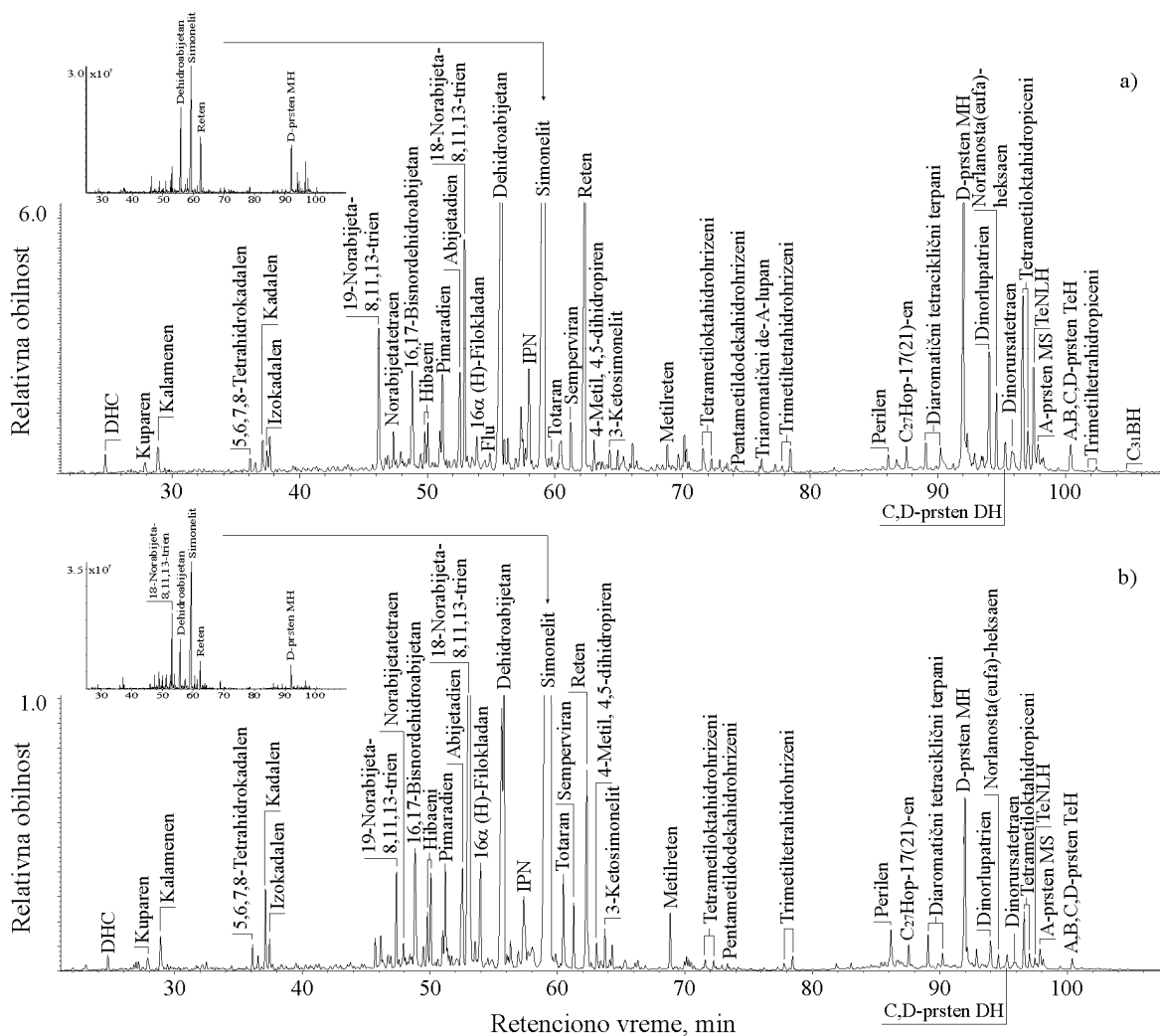
Najzastupljenija jedinjenja u aromatičnoj frakciji bitumena litotipova lignita su aromatični diterpani, triterpani sa nehopanoidnim skeletom, hopani i seskviterpani, tj. aromatizovani analozi biomarkera detektovanih u alifatičnoj frakciji (slike 28 i 38).

Aromatične frakcije tečnih pirolizata lignita i pirolizata lignit/HDPE sastoje se od naftalena, fenantrena, fluorena, pirena, hrizena, dibenzofurana i njihovih metilovanih derivata (slike 39-42), i bitno se razlikuju od bitumena polaznih lignita (slika 38), što je u saglasnosti sa porastom termičke zrelosti, izražene preko porasta refleksije vitrinita (tabela 9) i značajnim promenama u sastavu alifatične frakcije (slike 28-30, 33 i 34). Jedina jedinjenja prisutna i u bitumenu lignita i u tečnim pirolizatima lignita, odnosno lignit/HDPE su reten i kadalen.

Kao što je očekivano, porast temperature pirolize rezultovao je povećanjem vrednosti maturacionih organsko-geohemijskih parametara izračunatih iz raspodele metilovanih derivata naftalena, fenantrena i fluorena (Van Aarssen et al., 1999; George et al., 1997; Radke et al., 1982; Radke, 1987; Ishiwatari, Fukushima, 1979; Vuković et al., 2016) u pirolizatima sva tri litotipa lignita i njihovih smeša sa HDPE (tabela 15). Izuzetak su odnosi MPI 1 i MFI 1 (u imeniocu sadrže nesupstituisani fenantren, odnosno fluoren, respektivno), koji su pokazali suprotan trend, ili sniženje od 400 °C do 450 °C, a zatim porast na 500 °C (tabela 15). Ovo se može pripisati favorizovanom oslobađanju nesupstituisanih aromata iz lignita, u poređenju sa njihovim metilovanim derivatima, sa povećanjem temperature pirolize, što je još uočljivije na osnovu smanjenja indeksa alkilovanja fenantrena (PAI 1) i fluorena ($\Sigma\text{MF}/\text{F}$) (tabela 15).

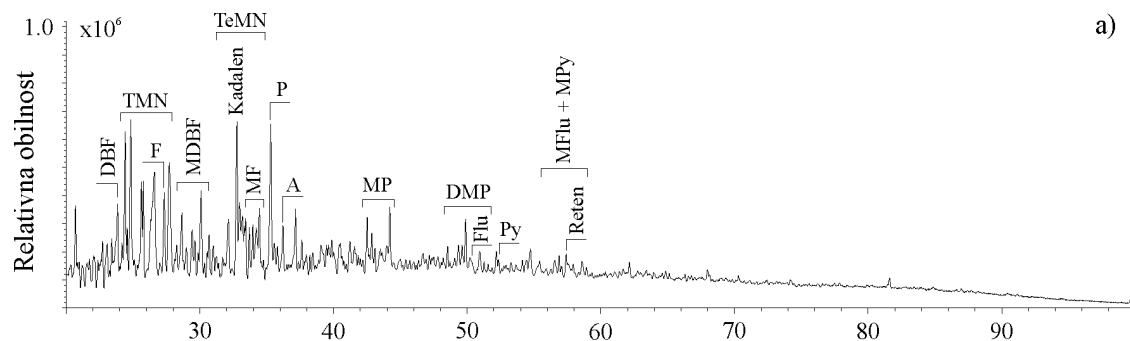
Iako pirolizati HDPE ne sadrže aromatična jedinjenja, prisutna u uzorcima bitumena litotipova lignita i njihovim pirolizatima, razlike u TIC aromatičnih frakcija pirolizata lignita i smeše lignit/HDPE su očigledne za sva tri litotipa. Ovaj uticaj HDPE na krakovanje kerogena lignita se ogleda pre svega kroz varijacije u sadržaju fenantrena u odnosu na njegove metilovane derivate, kao i odnose fenantrena i kadalena, odnosno trimetil- i tetrametilnaftalena (slike 39-46; tabela 16). Uticaj HDPE na raspodelu aromatičnih ugljovodonika dobijenih krakovanjem kerogena lignita se takođe zapaža i na osnovu razlika u vrednostima maturacionih parametara koje su više u prisustvu HDPE (tabela 15). Ove razlike su na temperaturi od 400 °C gotovo zanemarljive, dok sa

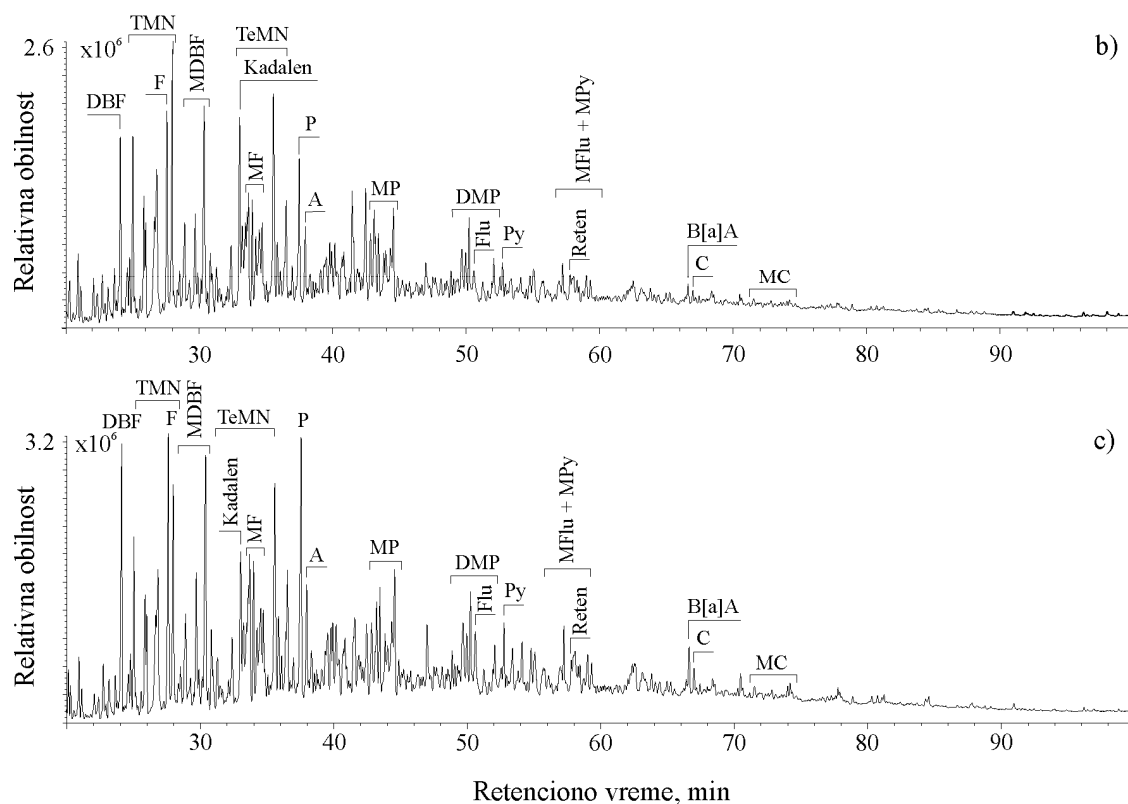
porastom temperature postaju izraženije, što potvrđuje sinergetski efekat pri kopirolyzi lignit/HDPE na 450 °C i pogotovu na 500 °C (tabela 15).



Slika 38. TIC aromatične frakcija bitumena barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita.

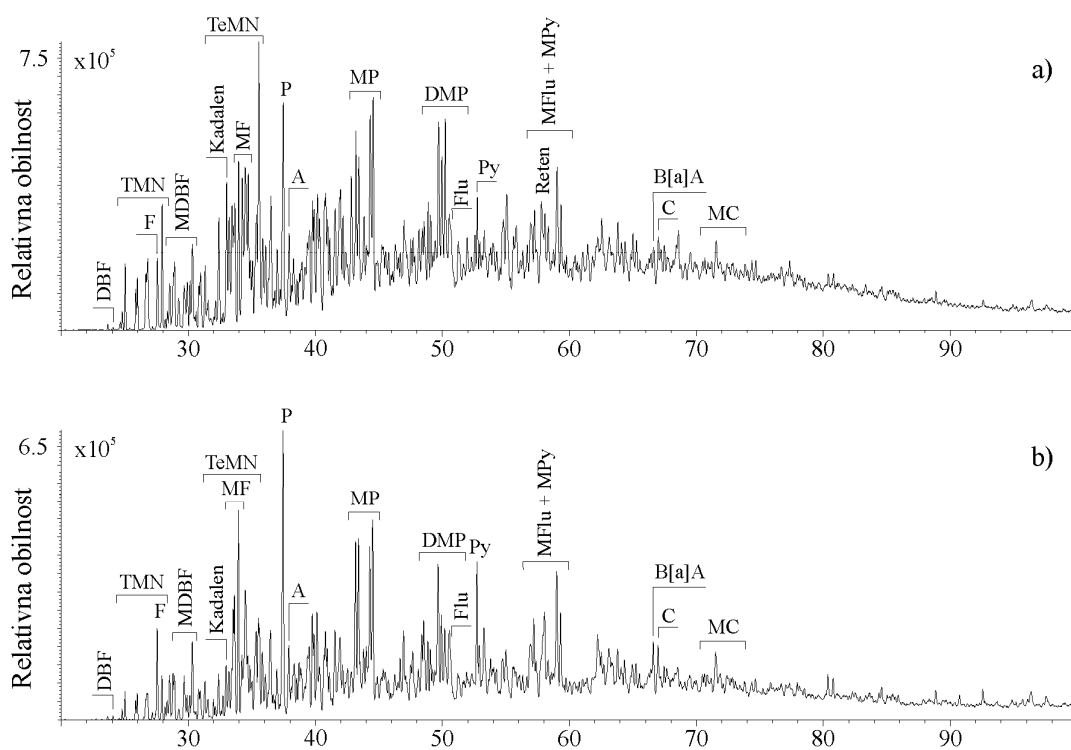
Legenda: DHC – dihidro-ar-kurkumen; Flu – fluoranten; IPN – 2-metil-1-(4'-metilpentil), 6-izopropilnaftalen; MH – monoaromatični hopan; DH – diaromatični hopan; TeNLH – tetranor-lupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaen; MS – monoaromatični steran; TeH – tetraaromatični hopan; BH – benzohopan.

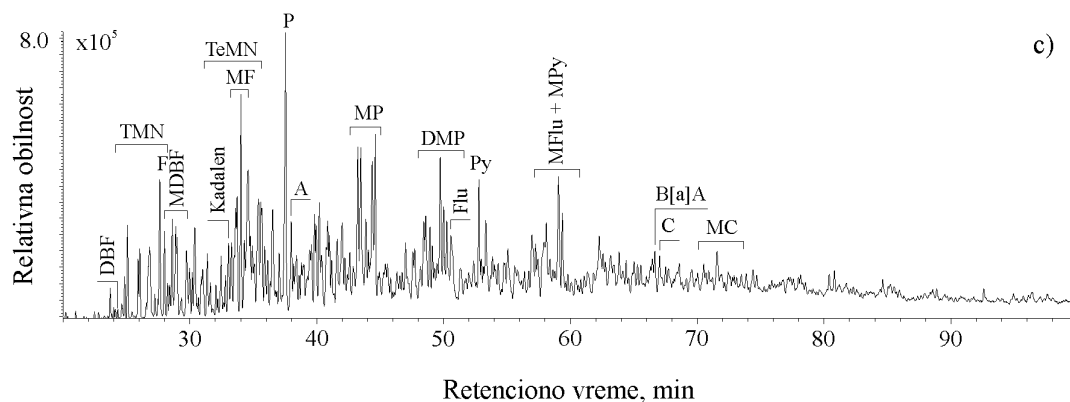




Slika 39. TIC aromatične frakcije tečnih proizvoda pirolize barskog litotipa lignita na 400 (a), 450 (b) i 500 °C (c).

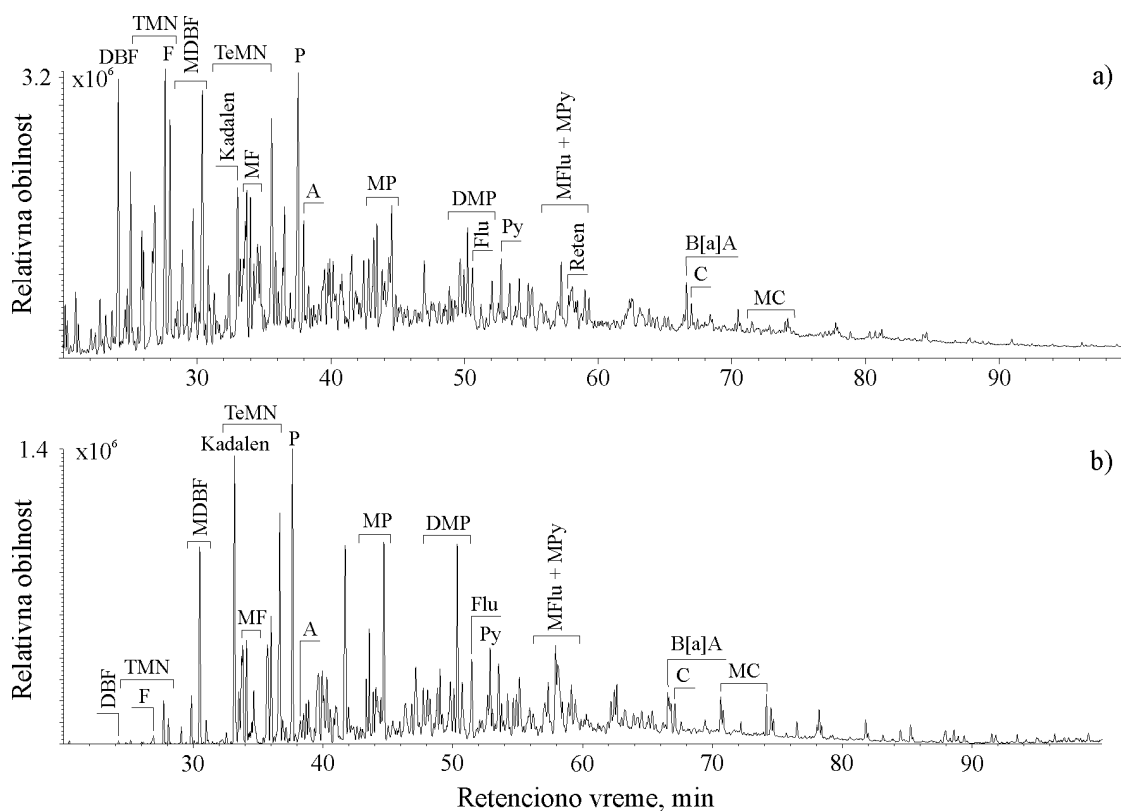
Legenda: DBF – dibenzofuran; TMN – trimetilnaftalen; TeMN – tetrametilnaftalen; F – fluoren; MDBF – metildibenzofuran; MF – metilfluoren, P – fenanthren; A – antracen; MP – metilfenantren; DMP – dimetilfenantren; Flu – fluoranten; Py – piren; MFlu – metilfluoranten; MPy – metilpiren; B[a]A – benzo[a]antracen; C – hrizen; MC – metilhrizen.





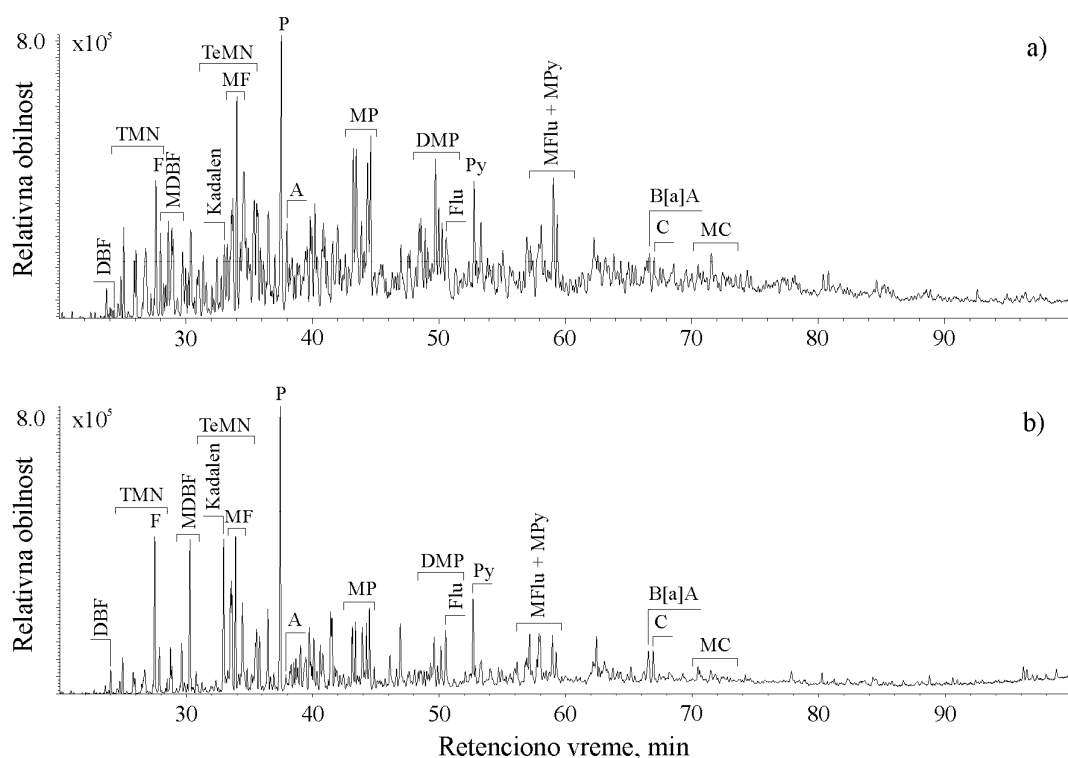
Slika 40. TIC aromatične frakcije tečnih proizvoda pirolize barskog litotipa lignita sa HDPE na 400 (a), 450 (b) i 500 °C (c).

Legenda: Za oznake pikova u hromatogramima videti legendu slike 39.



Slika 41. TIC aromatične frakcije tečnih proizvoda pirolize barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita na 500 °C.

Legenda: Za oznake pikova u hromatogramima videti legendu slike 39.



Slika 42. TIC aromatične frakcije tečnih proizvoda pirolize barskog (a) i ksiltnog (b) litotipa lignita sa HDPE na 500 °C.

Legenda: Za oznake pikova u hromatogramima videti legendu slike 39.

Tabela 15. Vrednosti organsko-geohemijskih parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti derivata naftalena, fenantrena i fluorena u tečnim pirolizatima lignita i njihove smeše sa HDPE

Uzorak	TMNR	TeMNR	MPI 1	MPI 3	PAI 1	MFI 1	MFI 2	ΣMF/F
Barski litotip 400	0,09	0,12	0,62	0,79	1,96	0,83	0,92	2,13
Barski litotip 450	0,17	0,16	0,53	0,89	1,27	0,76	1,05	1,75
Barski litotip 500	0,21	0,17	0,45	1,01	0,85	0,90	1,35	1,39
Ksiltni litotip 400	0,03	0,1	0,63	0,73	1,64	0,79	0,85	2,05
Ksiltni litotip 450	0,09	0,16	0,69	0,81	1,45	0,73	0,96	1,73
Ksiltni litotip 500	0,19	0,25	0,63	1,14	1,08	0,86	1,20	1,52
Zemljasti litotip 400	0,12	0,24	0,77	0,99	2,07	0,87	0,95	2,43
Zemljasti litotip 450	0,25	0,33	0,74	1,08	1,83	0,79	1,10	2,04
Zemljasti litotip 500	0,40	0,51	0,71	1,40	1,21	0,98	1,40	1,77
Barski litotip/HDPE 400	0,18	0,29	0,61	0,78	1,96	0,83	0,96	2,10
Barski litotip/HDPE 450	0,26	0,38	0,64	0,99	1,49	0,79	1,12	1,67
Barski litotip/HDPE 500	0,38	0,39	0,64	1,16	1,26	0,94	1,43	1,28
Ksiltni litotip/HDPE 400	0,05	0,12	0,59	0,73	1,61	0,78	0,87	2,05
Ksiltni litotip/HDPE 450	0,14	0,23	0,63	0,85	1,27	0,71	1,03	1,67
Ksiltni litotip/HDPE 500	0,25	0,37	0,61	1,25	0,99	0,82	1,31	1,42
Zemljasti litotip/HDPE 400	0,17	0,30	0,73	1,01	2,04	0,85	0,98	2,41
Zemljasti litotip/HDPE 450	0,36	0,46	0,75	1,15	1,93	0,81	1,15	1,97
Zemljasti litotip/HDPE 500	0,52	0,66	0,74	1,50	1,24	1,01	1,54	1,65

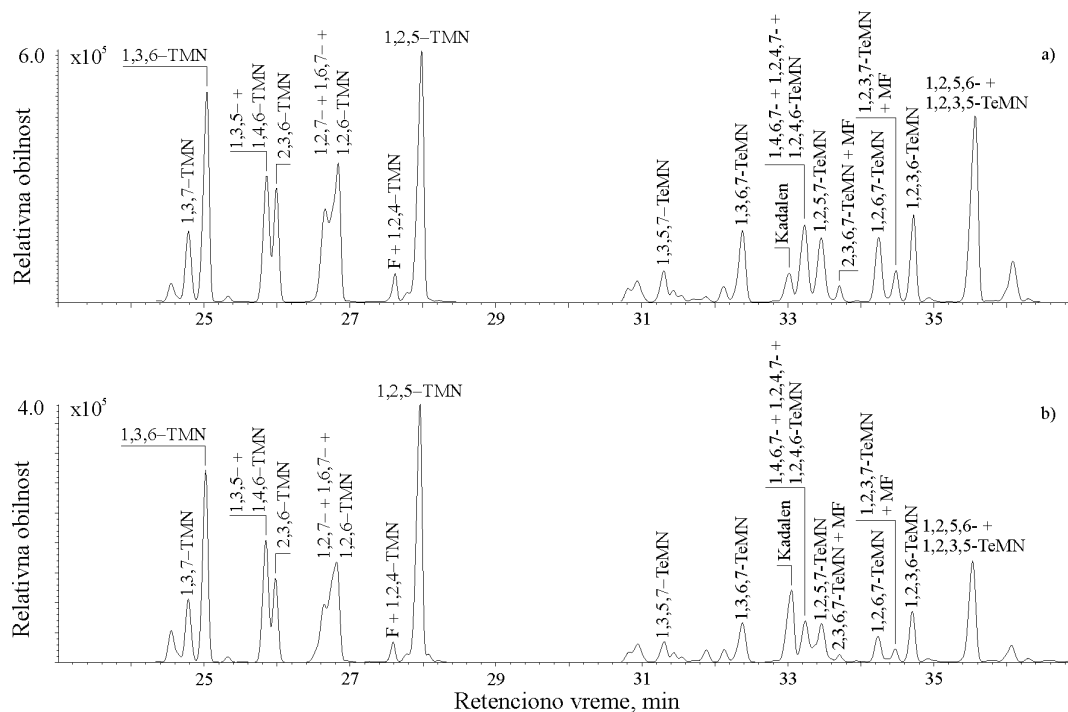
Legenda: Ovi parametri nisu izračunati u bitumenima lignita i tečnim pirolizatima HDPE zbog odsustva derivata naftalena i fenantrena (slike 32 i 38); TMNR = $1,3,7\text{-TMN}/(1,3,7\text{-TMN} + 1,2,5\text{-TMN})$ (Van Aarssen et al., 1999); TeMNR = $2,3,6,7\text{-TeMN}/1,2,3,6\text{-TeMN}$ (George et al., 1997); odnosi TMNR i TeMNR su izračunati iz tipičnih fragmentograma jona m/z 170 i 184 aromatične frakcije (slike 40; 41); MPI 1 = $1,5(2\text{-MP} + 3\text{-MP})/(1\text{-MP} + 9\text{-MP} + \text{P})$ (Radke et al., 1982); MPI 3 = $(2\text{-MP} + 3\text{-MP})/(1\text{-MP} + 9\text{-MP})$ (Radke, 1987); PAI 1 = $(2\text{-MP} + 3\text{-MP} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP})/\text{P}$ (Ishiwatari, Fukushima, 1979); odnosi MPI 1, MPI 3 i PAI 1 su izračunati iz tipičnih fragmentograma jona m/z 178 i 192 aromatične frakcije (slike 42; 43); MFI 1 = $1,5(2\text{-MF} + 3\text{-MF})/(1\text{-MF} + 4\text{-MF} + \text{F})$; MFI 2 = $(2\text{-MF} + 3\text{-MF})/(1\text{-MF} + 4\text{-MF})$ (Vuković et al., 2016); odnosi MFI 1, MFI 2 i ΣMF/F su izračunati iz tipičnih fragmentograma

jona m/z 166 i 180 aromatične frakcije; TMN – trimetilnaftalen; TeMN – tetrametilnaftalen; P – fenantren; MP – metilfenantren; F – fluoren; MF – metilfluoren.

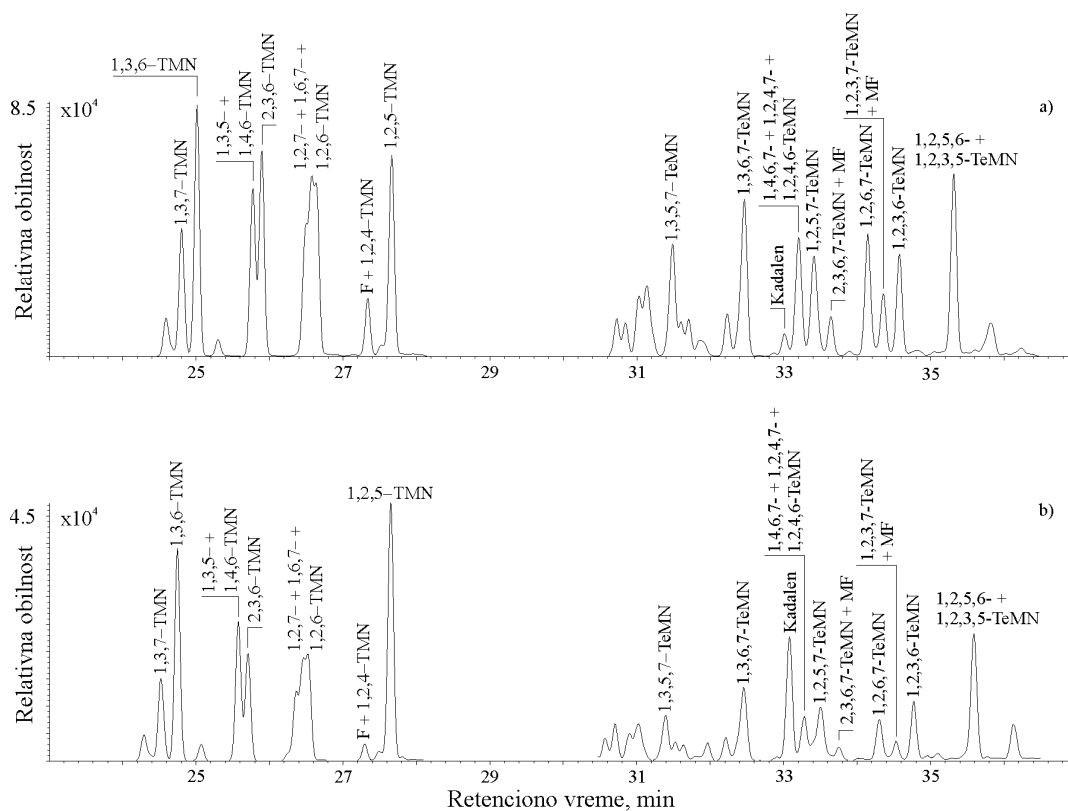
Tabela 16. Sadržaj pojedinačnih jedinjenja (%) u aromatičnoj frakciji tečnih proizvoda pirolize barskog litotipa lignita i njegove smeše sa HDPE

Jedinjenje	Barski litotip 400	Barski litotip 450	Barski litotip 500	Barski litotip/ HDPE 400	Barski litotip/ HDPE 450	Barski litotip/ HDPE 500
DBF	3,41	3,06	3,74	0,02	0,10	0,05
Σ TMN	24,22	18,22	14,41	5,00	6,95	2,85
F	3,17	3,86	4,20	0,88	2,13	1,54
Σ MDBF	8,73	9,86	8,91	3,00	4,63	3,45
Σ TeMN	19,39	16,19	14,09	21,16	9,11	9,80
Kadalen	4,11	3,92	2,98	1,99	1,30	1,07
Σ MF	6,83	8,51	8,67	3,15	12,16	10,54
P	3,11	3,90	5,30	4,18	5,78	6,60
A	1,67	2,10	2,28	1,87	2,07	1,84
Σ MP	6,87	7,11	9,29	14,48	16,02	18,31
Σ DMP	11,52	11,36	10,77	19,82	16,83	16,18
Flu	2,34	2,55	2,58	4,90	3,56	4,21
Py	0,75	1,21	1,56	2,19	2,64	3,39
Reten	0,97	1,16	1,16	/	/	/
Σ MPy	2,91	3,83	6,41	9,12	8,42	13,46
B[a]A	/	0,95	1,20	1,94	1,63	2,09
C	/	0,83	1,06	2,16	2,65	2,10
Σ MC	/	1,39	1,38	4,12	4,02	2,53

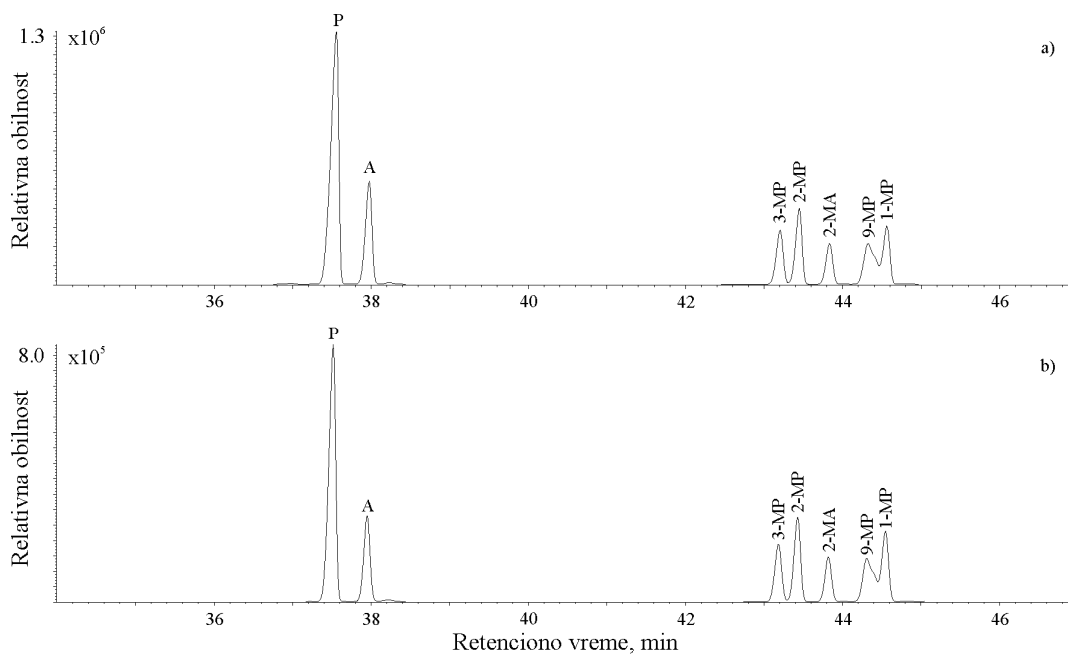
Legenda: Za oznake jedinjenja videti legendu slike 39.



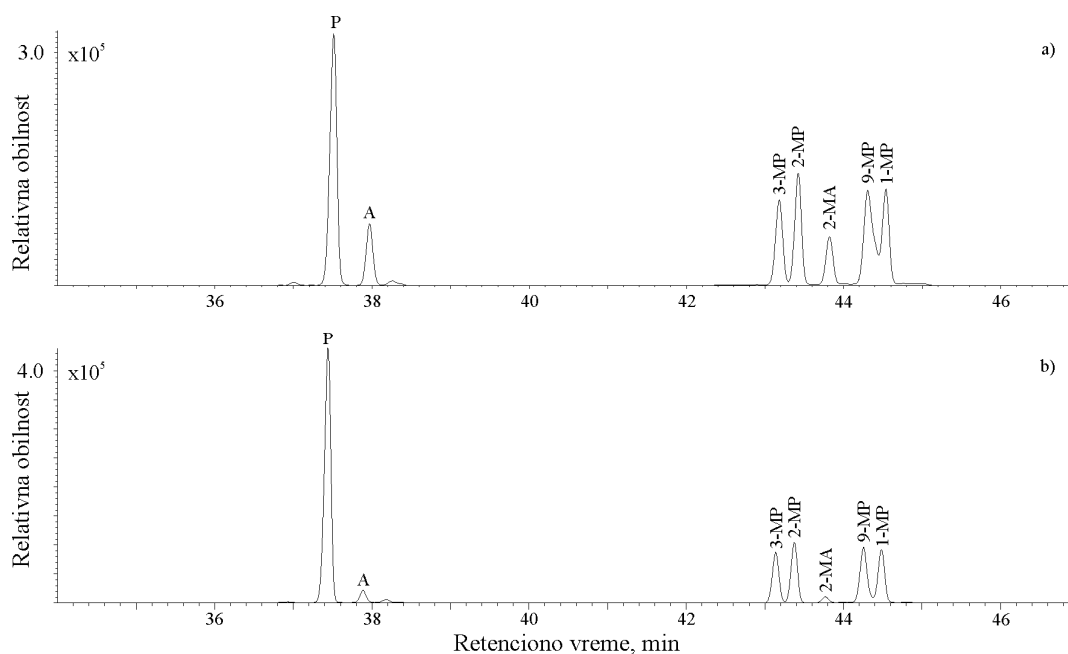
Slika 43. Fragmentogrami jona trimetilnaftalena (m/z 170, TMN) i tetrametilnaftalena (m/z 184, TeMN) u aromatičnoj frakciji pirolizata barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita na 500 °C.



Slika 44. Fragmentogrami jona trimetilnaftalena (m/z 170, TMN) i tetrametilnaftalena (m/z 184, TeMN) u aromatičnoj frakciji pirolizata barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita sa HDPE na 500 °C.



Slika 45. Fragmentogrami jona fenantrena (m/z 178, P) i metilfenantrena (m/z 192, MP) u aromatičnoj frakciji pirolizata barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita na 500 °C.
Legenda: A – antracen; MA – metilantracen.



Slika 46. Fragmentogrami jona fenantrena (m/z 178, P) i metilfenantrena (m/z 192, MP) u aromatičnoj frakciji pirolizata barskog (a) i ksilitnog (b) litotipa lignita sa HDPE na 500 °C.

Legenda: A – antracen; MA – metilantracen.

Sastav pojedinačnih ugljovodonika u aromatičnim frakcijama tečnog proizvoda koprolize lignit/HDPE, na svim temperaturama, a posebno na 500 °C su slične onima u aromatičnoj frakciji uglja višeg ranga i sirovoj nafti kopnenog porekla. Glavna razlika između sastava tečnih pirolizata lignit/HDPE i sirove nafte zapaža se u alifatičnoj frakciji i ogleda se kroz prisustvo *n*-alkena i *n*-diena u pirolizatima (slike 33 i 34), kojih u sirovoj nafti nema. Međutim, kao što je naglašeno u diskusiji tečnih pirolizata HDPE, prisustvo ovih nezasićenih ugljovodonika ne predstavlja značajan problem. Osim toga, *n*-alkeni su takođe, regularni sastojci sintetičke nafte dobijene iz uljnih šejlova.

5.4.7. Izotopski sastav ugljenika u aromatičnim ugljovodonicima

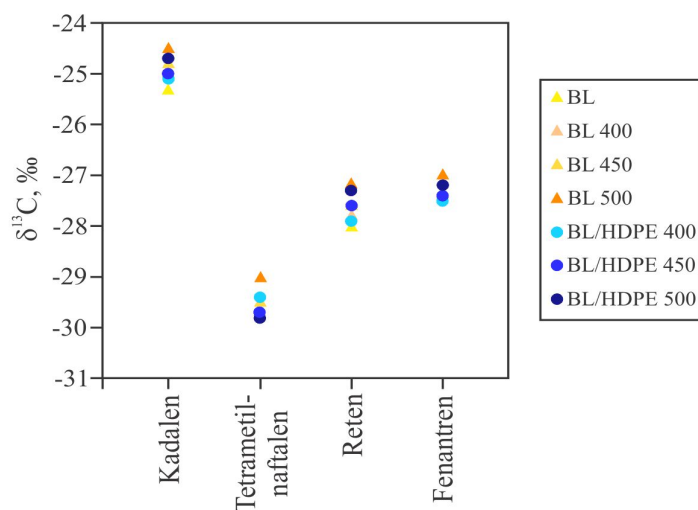
Slično kao i za pojedinačna jedinjenja u alifatičnoj frakciji, interakcije između kerogena lignita i HDPE su dalje detaljnije ispitane merenjem izotopskog sastava ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) u aromatičnim ugljovodonicima. U tu svrhu su korišćeni pikovi jedinjenja (kadalen, tetrametilnaftalen, reten i fenantren), koji su bilo jasno diferencirani u TIC aromatičnih frakcija i koji su ujedno imali visoku obilnost (slike 39-42). Izotopski sastav ovih jedinjenja je meren u lignitu (kadalen, reten), pirolizatima lignita i pirolizatima smeše lignit/HDPE, budući da pirolizati HDPE sadrže aromatična jedinjenja na nivou GC-MS šuma. Rezultati su prikazani u tabeli 17 i na slikama 47 i 48.

$\delta^{13}\text{C}$ vrednosti retena (-27,5 – -28,4 ‰) su slične u bitumenima lignita i pirolizatima lignita na 400 °C, ukazujući na poreklo ovog biomarkera iz diterpenoida golosemenica (slike 47 i 48; tabela 17). $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti fenantrena u svim pirolizatima lignita, u rasponu od -26,7 do -28,0 ‰ su bliske $\delta^{13}\text{C}$ vrednostima retena u lignitu i pirolizatima lignita (-27 – -28,4 ‰), potvrđujući direktnu genetsku povezanost između ova dva jedinjenja (tabela 17). Kadalen, takođe ima slične vrednosti izotopskog sastava u bitumenima lignita (-25,2 – -25,5 ‰) i pirolizatima lignita (-23,7 – -25,1 ‰) za sve litotipove, što pokazuje da ovo jedinjenje u analiziranim lignitima uglavnom potiče od diterpenoida (Đoković et al., 2018; Stefanova et al., 2005).

Tabela 17. Izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) pojedinačnih aromatičnih ugljovodonika u aromatičnim frakcijama bitumena lignita i tečnih proizvoda dobijenih pirolizom lignita i njihove smeše sa HDPE u otvorenom sistemu na 400 °C, 450 °C i 500 °C

Uzorak	Jedinjenje			
	Kadalen	Tetrametilnaftalen	Reten	Fenantren
Barski litotip	-25,3	/	-28,0	/
Ksilitni litotip	-25,5	/	-28,4	/
Zemljasti litotip	-25,2	/	-27,8	/
Barski litotip 400	-25,0	-29,7	-27,8	-27,4
Barski litotip 450	-24,8	-29,5	-27,6	-27,4
Barski litotip 500	-24,5	-29,0	-27,2	-27,0
Ksilitni litotip 400	-25,1	-30,1	-28,2	-28,0
Ksilitni litotip 450	-24,9	-29,8	-28,0	-27,9
Ksilitni litotip 500	-24,6	-29,4	-27,5	-27,7
Zemljasti litotip 400	-24,7	-29,3	-27,5	-27,3
Zemljasti litotip 450	-24,1	-29,2	-27,3	-27,2
Zemljasti litotip 500	-23,7	-28,7	-27,0	-26,7
Barski litotip/HDPE 400	-25,1	-29,8	-27,9	-27,5
Barski litotip/HDPE 450	-25,0	-29,7	-27,6	-27,4
Barski litotip/HDPE 500	-24,7	-29,4	-27,3	-27,2
Ksilitni litotip/HDPE 400	-25,1	-30,2	-28,2	-28,1
Ksilitni litotip/HDPE 450	-25,0	-30,1	-27,9	-28,0
Ksilitni litotip/HDPE 500	-24,8	-29,7	-27,3	-27,8
Zemljasti litotip/HDPE 400	-24,7	-29,3	-27,5	-27,3
Zemljasti litotip/HDPE 450	-24,2	-29,4	-27,4	-27,3
Zemljasti litotip/HDPE 500	-23,8	-29,0	-27,1	-26,9

Napomena: $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti tetrametilnaftalena i fenantrena nisu merene u bitumenima lignita zbog odsustva ovih jedinjenja (slika 38).

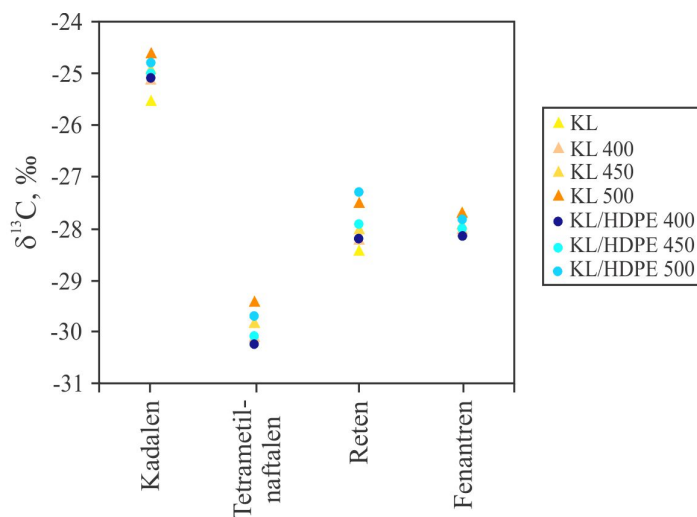


Slika 47. Izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) pojedinačnih aromatičnih ugljovodonika u aromatičnim frakcijama bitumena barskog litotipa (BL) lignita i tečnih proizvoda dobijenih pirolizom barskog litotipa lignita i njegove smeše sa HDPE u otvorenom sistemu.

Tetrametilnaftaleni imaju negativnije vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ u svim pirolizatima lignita (-28,7 – -30,1 ‰) od kadalena i fenantrena, što se može objasniti njihovim delimičnim poreklom iz triterpenoida sa nehapanoidnim skeletom koji potiču od skrivenosemenica i koji su obogaćeni izotopom ^{12}C u poređenju sa diterpenoidima golosemenica (Bechtel et al., 2008).

Vrlo slabo obogaćenje analiziranih aromatičnih ugljovodonika izotopom ^{13}C je zapaženo pri porastu temperature od 400 do 500 °C, kako u pirolizatima lignita, tako i u pirolizatima smeše lignit/HDPE za sve litotipove (tabela 17). Ovakav rezultat može se objasniti činjenicom da pri

krakovanju alifatičnih struktura, obogaćenih u ^{12}C , iz kerogena, ostatak kerogena postepeno aromatizuje i postaje obogaćen težim izotopom ugljenika, ^{13}C . Poređenjem $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti individualnih aromatičnih jedinjenja u pirolizatima lignita i pirolizatima lignit/HDPE, dobijenim na istoj temperaturi, zapaža se blago sniženje ovog parametra, koje se može pripisati uticaju HDPE koji je znatno obogaćeniji lakšim ugljenikovim izotopom ($\delta^{13}\text{C}$ u opsegu od -30,5 do -31,0 ‰; tabela 14). Ove razlike su najuočljivije u pirolizatima na 500 °C, što još jednom potvrđuje najjači sinergijski efekat lignit/HDPE na ovoj temperaturi.



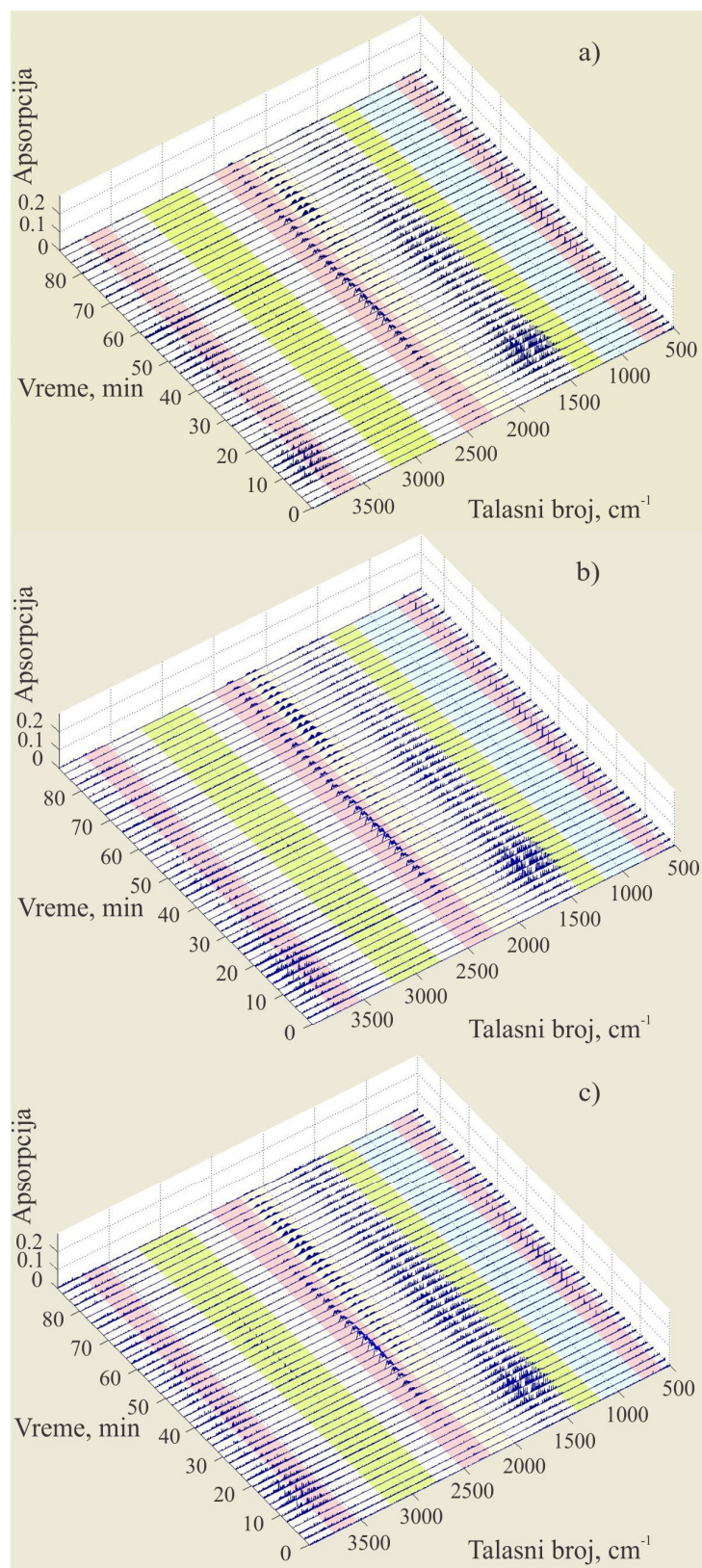
Slika 48. Izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{C}$) pojedinačnih aromatičnih ugljovodonika u aromatičnim frakcijama bitumena ksilitnog litotipa (KL) lignita i tečnih proizvoda dobijenih pirolizom ksilitnog litotipa lignita i njegove smeše sa HDPE u otvorenom sistemu.

5.5. Karakterizacija gasovitih proizvoda pirolize lignita, HDPE i njihove smeše

Tokom pirolize uzoraka u otvorenom sistemu nije bilo moguće sakupiti i neposredno analizirati gasovite proizvode. Stoga je kvalitativni sastav gasova procenjen indirektno, primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom kuplovane sa TGA (TGA-FTIR) (slike 49-52; Onwudili et al., 2009; Singh et al., 2012). Međutim, treba napomenuti da određene razlike u sastavu gasova dobijenih primenom TGA i pirolizom u otvorenom sistemu postoje, jer on zavisi od uslova pirolize i brzine zagrevanja.

TGA-FTIR termogrami litotipova lignita (slika 49; detaljne oznake pikova su date na slici 52) pokazuju da se proizvedeni gas uglavnom sastoji od vodene pare (pik istežanja O–H na oko 3700 cm^{-1} i pik savijanja O–H od 1400 do 1700 cm^{-1}), CO_2 (pikovi između 2300 cm^{-1} i 2400 cm^{-1} koji odgovaraju C=O istežanju) i CO (pikovi između 2100 cm^{-1} i 2200 cm^{-1} koji predstavljaju C–O istežanje). Pikovi koji odgovaraju vodenoj pari su vidljivi na 100 °C , što ukazuje na uklanjanje vlage iz lignita, dok pikovi u temperaturnom opsegu od 420 do 620 °C odgovaraju uklanjanju H_2O dehidratacijom kerogena lignita (npr. alkoholne grupe) i iz minerala glina, koji predstavljaju glavne neorganske sastojke lignita (tabela 8).

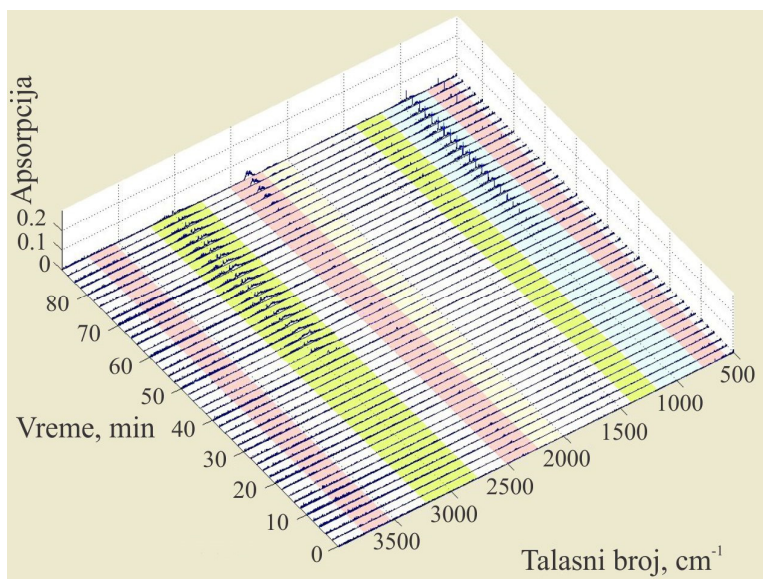
Oslobađanje CO_2 počinje iznad 220 °C i može se pripisati reakcijama dekarboksilacije kerogena lignita, koji je bogat karboksilnim grupama, dok CO_2 formiran na temperaturama $> 650\text{ °C}$ odgovara razgradnji karbonata.



Slika 49. TGA-FTIR termogrami zemljastog (a), barskog (b) i ksilitnog litotipa lignita (c), koji predstavljaju apsorpciju u odnosu na vreme i talasni broj (detaljne oznake pikova su date na slici 52).

Oslobađanje CO počinje na oko 500 °C, a najizraženije je na oko 700 °C. Ovo odražava reakcije dekarbonilacije, ali CO se takođe može formirati reakcijom između CO₂ i male količine generisanih ugljovodonika na visokim temperaturama. Ugljovodonici u gasovitim proizvodima pirolize lignita su prisutni samo u tragovima, i oni su uglavnom predstavljeni gasovitim alkenima, što se odražava kroz pikove niske obilnosti na oko 3100 cm⁻¹, koji odgovaraju C–H istežanju; na oko 1650 cm⁻¹, što odgovara C=C istežanju; i na oko 950 cm⁻¹, što odgovara C–H savijanju (slika 49).

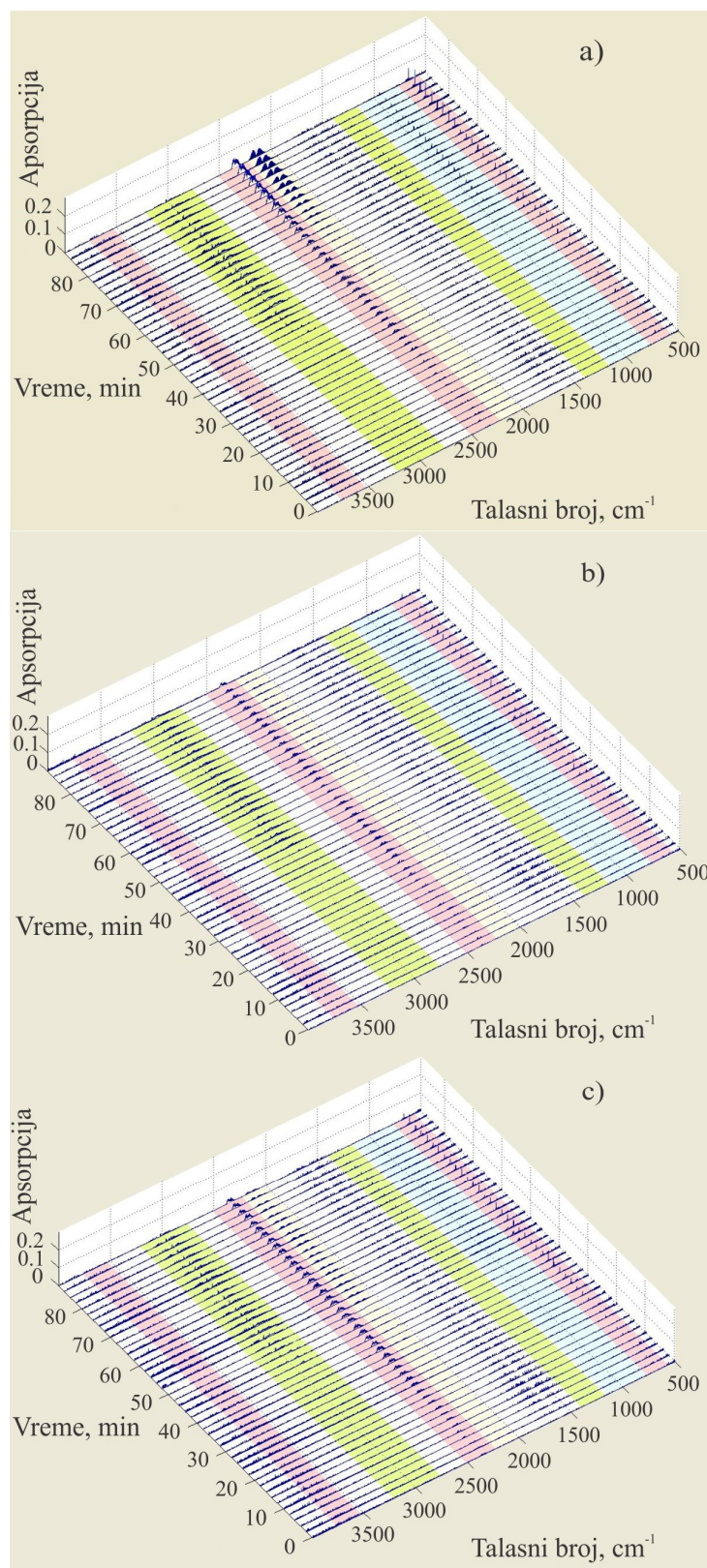
Glavne komponente u gasovitim proizvodima pirolize HDPE su laki ugljovodonici (alkani i alkeni). Gasoviti alkani se odlikuju pikovima na oko 2950 cm⁻¹, koji predstavljaju C–H istežanje, i na oko 1370 cm⁻¹, koji predstavljaju C–H seckanje i savijanje. Gasoviti alkeni su predstavljeni pikovima na oko 3100 cm⁻¹, što odgovara C–H istežanju, pikovima na oko 1450 cm⁻¹, što odgovara C=C istežanju, kao pikovima uočenim na oko 950 cm⁻¹, što odgovara C–H savijanju (slika 50; detaljne oznake pikova su date na slici 52). Izraženiji C–H, nego C–C ili C=C vibracioni pikovi ukazuju da su glavni gasoviti proizvodi metan i eten. Intenzivno oslobađanje ugljovodonika počinje na temperaturama iznad 450 °C. Mala količina proizvedenog CO₂ (pikovi između 2300 cm⁻¹ i 2400 cm⁻¹, što odgovara C=O istežanju) može se objasniti prisustvom male količine kiseonika u polaznom HDPE (tabela 6; Kojić et al., 2018), koji najverovatnije potiče od aditiva dodatih radi poboljšanja svojstava HDPE (Arias et al., 2009). Dalja reakcija oslobođenog CO₂ sa ugljovodonicima na visokim temperaturama (iznad 850 °C) dovela je do stvaranja CO, čije je prisustvo dokumentovano pikovima između 2100 cm⁻¹ i 2200 cm⁻¹ koji odgovaraju C–O istežanju (slika 50). Dobijeni rezultat pokazuje da pirolizom HDPE nastaje vredan gasoviti proizvod bogat ugljovodonicima.



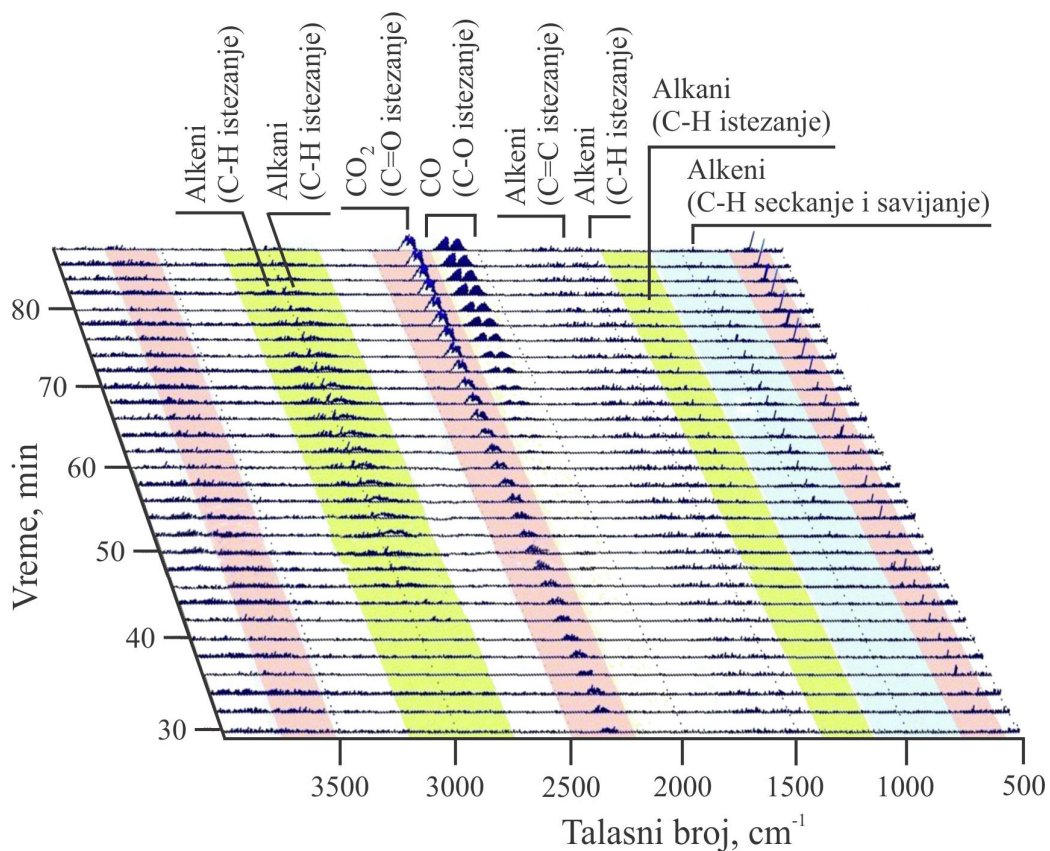
Slika 50. TGA-FTIR termogram HDPE, koji predstavlja apsorpciju u odnosu na vreme i talasni broj (detaljne oznake pikova su date na slici 52).

TGA-FTIR termogrami smeše lignita i HDPE pokazuju da gas sadrži sva navedena jedinjenja (CO₂, CO, vodenu paru i lake ugljovodonike) prisutna u TGA-FTIR termogramima samog lignita i HDPE, sa dominacijom CO₂ i CO (slike 51 i 52). Porast sadržaja ugljovodonika ukazuje da dodatak HDPE lignitu može značajno poboljšati kvalitet sastava gasa, u poređenju sa gasom dobijenim pirolizom lignita kod sva tri litotipa.

Iako TGA-FTIR termogrami omogućavaju samo kvalitativnu procenu sastava gasa, dobijeni rezultati su u saglasnosti sa objavljenim preciznijim rezultatima GC analize gasovitih proizvoda dobijenih pirolizom uglja, HDPE i njihove smeše (Sharypov et al., 2007; Ye et al., 2017).



Slika 51. TGA-FTIR termogrami smeđe zemljastog (a), barskog (b) i ksilitnog litotipa lignita (c) sa HDPE u masenom odnosu 1:1, koji predstavljaju apsorpciju u odnosu na vreme i talasni broj (detaljne oznake pikova su date na slici 52).



Slika 52. Uvećana slika TGA-FTIR termograma smeše barskog litotipa lignita i HDPE sa označenim pikovima. Vreme od 20 min odgovara temperaturi 227 °C, 40 min 427 °C, 60 min 627 °C i 80 min 827 °C. Brzina zagrevanja tokom analize je bila 10 °C/min.

6. Zaključci

U okviru ove doktorske disertacije proučavan je sinergetski efekat između organske supstance lignita i polietilena visoke gustine (HDPE) pri pirolizi u otvorenom sistemu, u cilju dizajniranja racionalne metode za upotrebu niskokvalitetnih lignita uz istovremeno iskorišćenje otpadnog HDPE. Eksperimenti su izvedeni na barskom, ksilitnom i zemljastom litotipu lignita, HDPE i njihovoj smeši (kopiroliza) u masenom odnosu 1:1. Kao izvor HDPE upotrebljena je plastična kesa. Pirolitički eksperimenti su urađeni na temperaturama 400, 450 i 500 °C, koje su izabrane na osnovu rezultata termogravimetrijske analize (TGA) uzoraka, u cilju ispitivanja uticaja temperature na prinos i svojstva proizvoda pirolize, kao i radi utvrđivanja minimalne temperature neophodne za postizanje optimalnog sinergetskog efekta pri kopirolizi smeše lignit/HDPE. Za jedan uzorak (barski litotip lignita koji je imao najniži sadržaj organskog ugljenika), HDPE i njihovu smešu, pirolize su urađene i na 550 i 600 °C, da bi se proverilo da li dalji porast temperature doprinosi sinergetskom efektu. Sinergetski efekat je praćen na svim pirolitičkom proizvodima, tečnom, čvrstom i gasovitom. Detaljno ispitivanje ovih proizvoda ujedno je omogućilo celokupno sagledavanje procesa kopirolize lignit/HDPE u smislu sastava i kvaliteta proizvoda, u poređenju sa proizvodima zasebnih piroliza lignita i HDPE. Slede zaključci izvedeni na osnovu rezultata istraživanja.

Rezultati TGA pokazuju da se intenzivno razlaganje i lignita i HDPE odvija u sličnom temperaturnom opsegu, od 400 °C do 500 °C. HDPE, u prisustvu sva tri litotipa lignita, počinje da se topi na oko 5 °C nižoj temperaturi nego pri termičkom razlaganju samog HDPE, jer oslobađanje vlage iz lignita koje prethodi topljenju HDPE pospešuje ovaj proces. Nevezano od litotipa lignita, početak intenzivnog gubitka mase HDPE u smeši sa lignitom se pomera za oko 10 °C nižu temperaturu u odnosu na termogram HDPE. Procenat neizregovalog ostatka na 500 °C za smešu lignit/HDPE je kod barskog i zemljastog litotipa za oko 6 % niži od teorijskog, dok su kod ksilitnog litotipa ove vrednosti slične. U temperaturnom opsegu 500 °C do 900 °C ne dolazi do značajnijeg uticaja HDPE na degradaciju organske supstance sva tri litotipa lignita.

Svi litotipovi lignita sadrže dominantno kerogen tipa III, i imaju slab potencijal za generisanje tečnih ugljovodonika, dok vrednosti T_{max} i PI pokazuju nizak stepen zrelosti organske supstance, u saglasnosti sa izmerenom refleksijom huminita i sastavom bitumena. Sa druge strane, HDPE ima vrednost HI koja prevazilazi čak i vrednosti za nezreo kerogen tipa I, što ukazuje na izuzetno visok potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika. Dodatak HDPE lignitu povećava njegov generativni potencijal za stvaranje ugljovodonika za oko 8 puta.

Kao što je i očekivano, povećanje temperature pirolize rezultovalo je povećanjem konverzije svih ispitivanih uzoraka (litotipovi lignita, HDPE i njihove smeše) u tečne i gasovite proizvode. Međutim, porast prinosa tečnih i gasovitih proizvoda sa porastom temperature pirolize je izraženiji za HDPE i smeše litotipova lignita sa HDPE, nego za same uzorke litotipova lignita. Prinos gasovitih proizvoda za sva tri litotipa dobijen kopirolizom lignit/HDPE niži je u odnosu na pirolizu samih lignita na 400 °C. Na 450 °C, prinosi su slični, dok je na temperaturi od 500 °C, prinos gasovitih proizvoda dobijen kopirolizom smeše lignit/HDPE 1,4–1,8 puta veći od onog iz pirolize samog lignita. Prinos gasa dobijen kopirolizom smeše lignit/HDPE veći je od prinosa gasa koji se dobija pirolizom HDPE u celom temperaturnom intervalu 400–500 °C, a na 500 °C povećanje prinosa je od 2,5 do 2,9 puta. Najveći prinos tečnih pirolizata za sve ispitivane uzorke zabeležen je na 500 °C, dok je na višim temperaturama favorizovano njihovo dalje krakovanje u gasovite proizvode. Prinosi tečnih proizvoda dobijenih kopirolizom smeše litotipova lignita sa HDPE znatno su veći od onih dobijenih pirolizom samog lignita (5,3–16,8 puta na temperaturama ≥ 450 °C), i generalno niži (za do 10 %) nego pri pirolizi HDPE. Ovi rezultati ukazuju da je za porast prinosa i tečnih i gasovitih proizvoda pri kopirolizi optimalna temperatura 500 °C.

Pozitivan sinergetski efekat pri kopirolizi smeše lignit/HDPE, koji je rezultovao većim prinosima tečnih (do 10 %) i gasovitih proizvoda (do 20 %), i manjim prinosom čvrstog proizvoda (oko 30 %) od teorijskih, jasno se primećuje na temperaturi ≥ 450 °C, a najveći je na 500 °C. Ovo je

takođe, dokumentovano Rock-Eval analizom, budući da su eksperimentalne vrednosti S1, S2 i HI za čvrste ostatke pirolize smeše lignit/HDPE niže od teorijskih, na 450 i 500 °C.

Tečni proizvod kopirolize sva tri litotipa lignita sa HDPE na temperaturi ≥ 450 °C sadrži preko 65 % ugljovodnika, što je više od teorijske vrednosti za smešu lignit/HDPE, i slično sadržaju ugljovodnika u nafti generisanoj u ranoj fazi „naftnog prozora“.

Glavni sastojci alifatične frakcije tečnih proizvoda pirolize lignita na svim temperaturama su *n*-alkani i terminalni *n*-alkeni, koji se karakteršu ujednačenom raspodelom neparnih i parnih homologa i dominacijom srednjelančanih *n*-alkana C₂₀-C₂₅.

Glavni sastojci tečnih pirolizata HDPE su terminalni *n*-alkeni, *n*-alkani i terminalni *n*-dieni, sa ujednačenom raspodelom neparnih i parnih homologa. Tečni pirolizat HDPE dobijen na 400 °C karakteriše širok maksimum u opsegu od C₂₄ do C₃₂. Tečni proizvod pirolize na 450 °C ima skoro identične sadržaje ukupnih normalnih ugljovodnika opsega C₁₅-C₃₃, dok su u tečnom pirolizatu na 500 °C najzastupljeniji C₁₅-C₁₉ homolozi. Dobijeni rezultati pokazuju da piroliza HDPE u otvorenom sistemu ne može poslužiti kao jedina operacija za proizvodnju benzina ili dizela, već samo kao predtretman za dobijanje proizvoda kojeg dodatno treba preraditi u rafineriji. Važna ekološka karakteristika tečnog pirolizata HDPE, u odnosu na sirovu naftu i veštačku naftu koja se dobija iz uljnih šejlova, je skoro potpuno odsustvo aromatičnih ugljovodnika i odsustvo nepoželjnih organosumpornih jedinjenja.

Molekulski sastav alifatične frakcije tečnih pirolizata smeše litotipova lignita i HDPE je relativno sličan pirolizatima HDPE, što je i očekivano, budući da je dodatkom HDPE lignitu, generativni potencijal za stvaranje ugljovodnika, izražen preko vodoničnog indeksa porastao oko 8 puta. Slično kao i kod pirolizata HDPE, nevezano od temperature pirolize, najzastupljenija jedinjenja su homolozi *n*-alkana, *n*-alk-1-ena i terminalnih *n*-diena, sa ujednačenom zastupljenošću neparnih i parnih homologa. Značajnija razlika u sastavu alifatične frakcije u zavisnosti od litotipa lignita nije zapažena. Tečni proizvodi pirolize smeše litotipa lignita sa HDPE na temperaturi 400 °C imaju veću zastupljenost dugolančanih homologa normalnog niza, u opsegu C₂₄ do C₃₂. Ova dominacija je nešto manje izražena u pirolizatima lignit/HDPE na 450 °C, dok je na temperaturi od 500 °C, detektovan veći procenat kratkolančanih homologa u svim pirolizatima lignit/HDPE, u odnosu na pirolizate kako lignita, tako i HDPE, što jasno ukazuje na sinergetski efekat. Takođe, pirolizati lignita sa HDPE na 500 °C imaju raspodele *n*-alkana, slične naftnim.

Aromatične frakcije tečnih pirolizata lignita i pirolizata lignit/HDPE sastoje se od naftalena, fenantrena, fluorena, pirena, hrizena, dibenzofurana i njihovih metilovanih derivata. Iako pirolizati HDPE ne sadrže aromatična jedinjenja prisutna u pirolizatima litotipova lignita, razlike u sadržaju individualnih aromatičnih jedinjenja u pirolizatima lignita i smeše lignit/HDPE su očigledne za sva tri litotipa i ogledaju se pre svega kroz varijacije u sadržaju fenantrena u odnosu na njegove metilovane derivate, kao i odnose fenantrena i kadalena, odnosno trimetil- i tetrametilnaftalena. Sastav pojedinačnih ugljovodnika u aromatičnim frakcijama tečnog proizvoda kopirolize lignit/HDPE, na svim temperaturama, a posebno na 500 °C su slične onima u aromatičnoj frakciji uglja višeg ranga i sirovoj nafti kopnenog porekla. Glavna razlika između sastava tečnih pirolizata lignit/HDPE i sirove nafte zapaža se u alifatičnoj frakciji i ogleda se kroz prisustvo *n*-alkena i *n*-diena u pirolizatima, kojih u sirovoj nafti nema. Međutim, prisustvo ovih nezasićenih ugljovodnika ne predstavlja značajniji problem, budući da su *n*-alkeni takođe, regularni sastojci sintetičke nafte dobijene iz uljnih šejlova.

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ *n*-alkana + *n*-alk-1-ena u pirolizatima lignita pokazuju opadajući trend sa povećanjem dužine ugljovodoničnog niza u svim uzorcima, kao što je uobičajeno za ugljeve. Dugolančani homolozi pokazuju blago obogaćenje izotopom ugljenika ¹²C sa porastom temperature pirolize, dok je ova promena manje izražena kod kratkolančanih homologa. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa poreklom dugolančanih *n*-alkana iz viših biljaka, kao i činjenicom da se C-C veze u kerogenu u kojima učestvuje lakši ugljenikov izotop preferentno raskidaju. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ pojedinačnih *n*-alkana + *n*-alk-1-ena u pirolizatima HDPE su prilično ujednačene, u rasponu od -30,5 do -31,0 ‰, ne pokazujući skoro nikakve promene sa temperaturom. Ovo je u skladu sa njihovim poreklom iz polimernog materijala, a ne iz organske supstance prirodnih sedimenata, u

kojima kratko-, srednje- i dugolančani homolozi imaju različite prekursore. U saglasnosti sa veoma sličnim raspodelama ugljovodonika normalnog niza u tečnim pirolizatima HDPE i smeše lignita sa HDPE na 400 °C, izotopski sastav je takođe veoma sličan. U pirolizatima smeše lignit/HDPE na 450 °C, $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti kratkolančanih homologa su i dalje približnije onima u pirolizatu HDPE nego u pirolizatu lignita, što ukazuje na njihovo preovlađujuće poreklo iz HDPE, dok su $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti za srednje- i dugolančane homologe negativnije nego u pirolizatima lignita i pirolizatima HDPE. U kopirolizatima smeše lignit/HDPE na temperaturi od 500 °C ovaj efekat obogaćivanja ugljovodonika izotopom ^{12}C (u poređenju sa pirolizatima lignita i HDPE) je evidentan u celom opsegu *n*-alkana i *n*-alk-1-ena. Ovi podaci potvrđuju pojačanu interakciju između organske supstance lignita i HDPE na temperaturi od 450 °C, a posebno na 500 °C, što favorizuje degradaciju labilnijih ^{12}C - ^{12}C veza, kako u HDPE, tako i u kerogenu lignita.

Vrlo slabo obogaćenje analiziranih aromatičnih ugljovodonika (kadalen, tetrametilnaftalen, reten i fenantren) izotopom ^{13}C zapaženo je pri porastu temperature od 400 °C do 500 °C, kako u pirolizatima lignita, tako i u pirolizatima smeše lignit/HDPE za sve litotipove. Ovakav rezultat može se objasniti činjenicom da pri krakovanju alifatičnih struktura, obogaćenih u ^{12}C , iz kerogena, ostatak kerogena postepeno aromatizuje i postaje obogaćen težim izotopom ugljenika, ^{13}C . Poređenjem $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti individualnih aromatičnih jedinjenja u pirolizatima lignita i pirolizatima lignit/HDPE, dobijenim na istoj temperaturi, zapaža se blago sniženje ovog parametra, koje se može pripisati uticaju HDPE koji je znatno obogaćeniji lakšim ugljenikovim izotopom. Ove razlike su najuočljivije u pirolizatima na 500 °C, što još jednom potvrđuje najjači sinergetski efekat lignit/HDPE na ovoj temperaturi.

TGA-FTIR termogrami litotipova lignita ukazuju na nepovoljan sastav gasa koji se uglavnom sastoji od vodene pare, CO_2 i CO , dok su ugljovodonici prisutni u maloj količini i uglavnom su predstavljeni gasovitim alkenima.

Glavne komponente u gasovitom proizvodu pirolize HDPE su laki ugljovodonici (alkani i alkeni), među kojima su najzastupljeniji metan i eten. Identifikovan je vrlo mali sadržaj CO_2 koji se može objasniti prisustvom male količine kiseonika u polaznom HDPE, koja najverovatnije potiče od aditiva dodatih radi poboljšanja svojstava HDPE, dok se prisustvo minorne količine CO može pripisati daljoj reakciji oslobođenog CO_2 sa ugljovodonicima na visokim temperaturama.

TGA-FTIR termogrami smeše sva tri litotipa lignita i HDPE pokazuju da gas sadrži sva jedinjenja (CO_2 , CO , vodenu paru i lake ugljovodonike) prisutna u TGA-FTIR termogramima samog lignita i HDPE, sa dominacijom CO_2 i CO . Porast sadržaja ugljovodonika ukazuje da dodatak HDPE lignitu može značajno poboljšati kvalitet sastava gasa, u poređenju sa gasom dobijenim pirolizom lignita, kod sva tri litotipa.

Elementarna analiza i Rock-Eval piroliza su pokazali da čvrsti ostaci kopirolizacije lignit/HDPE imaju veći sadržaj organskog ugljenika i niži sadržaj vodonika i kiseonika od početnog lignita i čvrstih proizvoda pirolize lignita, što pozitivno utiče na toplotnu moć. Donja toplotna moć čvrstih ostataka lignita/HDPE je veća u poređenju sa lignitom i pirolizatima lignita, i slična vrednostima za mrke i kamene ugljeve sa visokim sadržajem isparljivih materija. Iako sam HDPE, uključujući i plastičnu kesu korišćenu u ovom radu, i čvrsti ostaci dobijeni pirolizom ovog polimera imaju izuzetno visoku vrednost za toplotnu moć ($> 38,9 \text{ MJ/kg}$), njihova upotreba za sagorevanje u industrijskim postojenjemima je ograničena zbog topljenja. Čvrsti proizvodi kopirolizacije lignit/HDPE imaju bolja svojstva tokom sagorevanja, jer lignit ima stabilizujući efekat na morfologiju plastičnih ostataka i sprečava njihovo topljenje. Teorijske (izračunate) vrednosti i eksperimentalni rezultati elementarne analize su skoro identični za polaznu smešu lignit/HDPE i vrlo slični za čvrste proizvode dobijene na 400 °C. Sa druge strane, povećanje sadržaja ugljenika praćeno dvostrukim smanjenjem sadržaja vodonika, u poređenju sa teorijskim vrednostima, za čvrste proizvode kopirolizacije smeše lignit/HDPE dobijene na temperaturama $\geq 450 \text{ °C}$, potvrđuje prisustvo sinergetskog efekta.

Na osnovu rezultata maceralne analize utvrđeno je da HDPE ima različit uticaj na maceralni sastav litotipova lignita pri pirolizi. Generalno, pri pirolizi sva tri litotipa u prisustvu HDPE, u poređenju sa pirolizom samog lignita na istoj temperaturi, uočene su promene u koncentraciji

vitritina i liptinita, ali u slučaju vitritina na različitim maceralima ove grupe, što je verovatno posledica delom različitog porekla, a delom različite asocijacije sa drugim maceralima i mineralnim materijama. Kod ksilitnog litotipa u prisustvu HDPE dolazi do smanjenja koncentracije telinita i korpogelinita na svim temperaturama u odnosu na pirolizu samog lignita. Za barski litotip u prisustvu HDPE, minorno smanjenje sadržaja vitritina primećuje se tek na 500 °C, pre svega kao rezultat smanjenog sadržaja korpogelinita. Kod zemljastog litotipa opadajući trend koncentracije vitritina u prisustvu HDPE zapaža se na 400 i 450 °C, kao rezultat smanjene koncentracije kolotelinita i kolodetrinita. Među inertinitskim maceralima, u prisustvu HDPE promene se ogledaju kroz smanjenje koncentracije mikrinita i donekle, inertodetrinita, dok su među maceralima liptinitske grupe u prisustvu HDPE najveće promene u koncentraciji zapažene za liptodetrinit i suberinit. Tipično svojstvo zemljastog litotipa je pojava macerala bituminita pri pirolizi u prisustvu HDPE.

Porast temperature pirolize značajno povećava stepen zrelosti organske supstance sva tri litotipa lignita i u prisustvu HDPE i bez njega (od stadijuma lignita do kamenih ugljeva). Poređenje vrednosti refleksije vitritina u čvrstim ostacima pirolize litotipova lignita sa HDPE i bez njega na istoj temperaturi pokazuje da su merene refleksije na 400 °C nešto niže u prisustvu HDPE, usled preferentnog krakovanja alifatičnih nizova HDPE, što rezultuje smanjenjem stepenom aromatizacije vitritina. Na 450 °C refleksije vitritina čvrstih ostataka su gotovo identične u čvrstim ostacima pirolize sa HDPE i bez njega, dok su na 500 °C slične, ili blago povišene u prisustvu HDPE, što je u saglasnosti sa najizraženijim sinergetskim efektom na ovoj temperaturi i skoro potpunim iskorišćenjem ugljovodoničnog generativnog potencijala čvrstih ostataka kopirolize lignit/HDPE. U saglasnosti sa merenom refleksijom vitritina, bitumenski maturacioni parametri su pokazali nešto više vrednosti u prisustvu HDPE, sa izuzetkom indeksa alkilovanja fenantrena i fluorena, što potvrđuje niži stepen aromatizacije kerogena. Ove razlike su na temperaturi od 400 °C gotovo zanemarljive, dok sa porastom temperature postaju izraženije, što je još jedan dokaz sinergetskog efekta pri kopirolizi lignit/HDPE na 450 °C i pogotovu na 500 °C.

Sinergetski efekat pri kopirolizi sva tri litotipa lignita sa HDPE zapažen je na temperaturi ≥ 450 °C, dok su optimalni uslovi za porast prinosa tečnih i gasovitih proizvoda, kao i kvalitet ugljovodoničnog sastava tečnih proizvoda dostignuti na 500 °C. Rezultati laboratorijskih istraživanja izvedenih u ovoj disertaciji ukazuju da se kopiroliza u otvorenom sistemu na 500 °C može smatrati dodatnom metodom od interesa za racionalnu upotrebu niskokvalitetnih lignita, uz istovremeno iskorišćenje plastičnih kesa izrađenih od HDPE.

7. Literatura

- Abadi, A.M.S., Haghghi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.G., 2014. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109, 272-277.
- Abbas, T., Awais, M.M., Lockwood, F.C., 2003. An artificial intelligence treatment of devolatilization for pulverized coal and biomass in co-fired flames. *Combustion and Flame* 132, 305-318.
- Aboulkas, A., Makayssi, T., Bilali, L., El harfi, K., Nadifiyine, M., Benchanaa, M., 2012. Co-pyrolysis of oil shale and plastic: influence of pyrolysis parameters on the product yields. *Fuel Processing Technology* 96, 209-213.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., 2010. Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis. *Chemical Engineering Research and Design* 88, 1599-1606.
- American Society for Testing and Materials ASTM D2797-04, 2004. *Standard practice for preparing coal samples for microscopical analysis by reflected light*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 4 pp.
- American Society for Testing and Materials ASTM D2799-05, 2005a. *Standard test method for microscopical determination of the maceral composition of coal*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 3 pp.
- American Society for Testing and Materials ASTM D2798-05, 2005b. *Standard test method for microscopical determination of the vitrinite reflectance of coal*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 4 pp.
- American Society for Testing and Materials ASTM D2799-21, 2021. *Standard test method for microscopical determination of the maceral composition of coal*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 6 pp.
- American Society for Testing and Materials ASTM D2798-21, 2021. *Standard test method for microscopical determination of the vitrinite reflectance of coal*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 6 pp.
- Annamalai, K., Sweeten, J.M., Ramalingam, S.C., 1987. Technical Notes: Estimation of Gross Heating Values of Biomass Fuels. *Transactions of the ASAE* 30, 1205-1208.
- Arias, M., Penichet, I., Ysambertt, F., Bauzab, R., Zougagh, M., Ríos, Á., 2009. Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction. *Journal of Supercritical Fluids* 50, 22-28.
- Ballice, L., 2002. Classification of volatile products evolved from temperature - programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Sırnak-Asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, 267-281.
- Bechtel, A., Gratzner, R., Sachsenhofer, R.F., Gusterhuber, J., Lücke, A., Püttmann, W., 2008. Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through Cenozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 262, 166-175.
- Boie, W., 1953. Fuel technology calculations. *Energietechnik* 3, 309-316.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Chunmei, Q., Min, Z., Jianghong, W., Puhai, Y., Xu, Y., 2014. Pyrolysis and co-pyrolysis of lignite and plastic. *International Journal of Mining Science and Technology* 24, 137-141.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. *Organic Geochemistry* 21, 619-627.
- Consea, J.A., Font, R., Marcilla, A., Garcia, A.N., 1994. Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor. *Energy Fuels* 8, 1238-1246.
- Coplen, T.B., 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25, 2538-2560.

- Demirbaş, A., 2001. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Conversion and Management* 42, 183-188.
- Dodiuk, H., Goodman, S. H., 2014. *Handbook of Thermoset Plastics*, 3rd Edition. William Andrew Publishing, Oxford, 800 pp.
- Doković, N., Mitrović, D., Životić, D., Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Matic, V., Glamočanin, L., Stojanović, K., 2018. Petrographical and organic geochemical study of the lignite from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac Basin, Serbia). *International Journal of Coal Geology* 195, 139-171.
- Economic Commission for Europe, Committee on Sustainable Energy - United Nations (ECE-UN), 1998. *International Classification of in-Seam Coals*. United Nations, Geneva, 41 pp.
- Finkelman, R.B., Dai, S., French, D., 2019. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: A review. *International Journal of Coal Geology* 212, 103251.
- Foerst, W., Ullmann, F., 1963. *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 14. Band. Urban & Schwarzenberg, München, pp. 491-503.
- Garforth, A.A., Jesus, S.A., Martinez, H., Akhan, A., 2004. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8, 419-425.
- George, S.C., Lisk, M., Summons, R.E., Quezada, A.R., 1998. Constraining the oil charge history of South Pepper oilfield from the analysis of bearing fluid inclusions. In: Horsfield, B., Radke, M., Schaefer, R.G., Wilkes, H., (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1997, Part 1*. Pergamon Press, Oxford, pp. 631-648.
- Geyer, R., Jambeck, J., Law, K. L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3, e1700782.
- Han, J., Yao, X., Zhan, Y., Oh, S.Y., Kim, L.H., Kim, H.J., 2017. A method for estimating higher heating value of biomass - plastic fuel. *Journal of the Energy Institute* 90, 331-335.
- Hosokai, S., Matsuoka, K., Kuramoto, K., Suzuki, Y., 2016. Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels. *Fuel Processing Technology* 152, 399-405.
- Hower, J.C., Rathbone, R.F., Wild, G.D., Davis, A., 1994. Observations on the use of vitrinite maximum reflectance versus vitrinite random reflectance for high volatile bituminous coals. *Journal of Coal Quality* 13, 71-76.
- Huang, Y., Lockheart, M.J., Collister, J.W., Eglinton, G., 1995. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: Hydrocarbons and alcohols. *Organic Geochemistry* 23, 785-801.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. *International handbook of coal petrography*, 2nd edition. CNRS, Paris.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. *International handbook of coal petrography*, 1st supplement to 2nd edition. CNRS, Paris.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. *International handbook of coal petrography*, 3rd supplement to 2nd edition. University of Newcastle upon Tyne.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349-358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459-471.
- International Organization for Standardization ISO 11760, 2005. *Classification of coal*. International Organization for Standardization, Geneva, 9 pp.
- International Organization for Standardization ISO 5068-1, 2007. *Brown coals and lignites – Determination of moisture content - Part 1: Indirect gravimetric method for total moisture*. International Organization for Standardization, Geneva, 8 pp.
- International Organization for Standardization ISO 5068-2, 2007. *Brown coals and lignites – Determination of moisture content - Part 2: Indirect gravimetric method for moisture in the analysis sample*. International Organization for Standardization, Geneva, 6 pp.

- International Organization for Standardization ISO 7404-2, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals - Part 2: Methods of preparing coal samples*. International Organization for Standardization, Geneva, 12 pp.
- International Organization for Standardization ISO 7404-3, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals - Part 3: Method of determining maceral group composition*. International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.
- International Organization for Standardization ISO 7404-5, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite*. International Organization for Standardization, Geneva, 14 pp.
- International Organization for Standardization ISO 1171, 2010. *Determination of Ash. Standard Test methods for Coal Analysis*. International Organization for Standardization, Geneva, 5 pp.
- Ishaq, M., Ahmad, I., Shakirullah, M., Arsala Khan, M., Rehman, H., Bahader, A., 2006. Pyrolysis of some whole plastics and plastics - coal mixtures. *Energy Conversion and Management* 47, 3216-3223.
- Ishiwatari, R., Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1343-1349.
- Jamradloedluk, J., Lertsatitthanakorn, C, 2014. Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. *Procedia Engineering* 69, 1437-1442.
- Kathiravale, S., Yunus, M.N.M., Sopian, K., Samsuddin, A., Rahman, R., 2003. Modeling the heating value of municipal solid waste. *Fuel* 82, 1119-1125.
- Khedri, S., Elyasi, S., 2016, Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: A new isoconversional approach. *Polymer Degradation and Stability* 129, 306-318.
- Kim, S., Lee, N., Lee, J., 2020. Pyrolysis for Nylon 6 Monomer Recovery from Teabag Waste. *Polymers* 12, 2695.
- Kojić, I., Bechtel, A., Aleksić, N., Životić, D., Trifunović, S., Gajica, G., Stojanović, K., 2021. Study of the synergetic effect of co-pyrolysis of lignite and high-density polyethylene aiming to improve utilization of low-rank coal. *Polymers* 13, 759.
- Kojić, I., Bechtel, A., Kittinger, F., Stevanović, N., Obradović, M., Stojanović, K., 2018. Study of pyrolysis of high density polyethylene in the open system and estimation of its capability for co-pyrolysis with lignite. *Journal of the Serbian Chemical Society* 83, 923-940.
- Kostić, A., 2010. *Termička evolucija organske supstance i modelovanje geneze nafte i gasa u Panonskom basenu (Srbija)*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 150 str.
- Koukouzas, N., Kalaitzidis, S.P., Ward, C.R., 2010. Organic petrographical, mineralogical and geochemical features of the Achlada and Mavropigi lignite deposits, NW Macedonia, Greece. *International Journal of Coal Geology* 83, 387-395.
- Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., 2011. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling* 55, 893-910.
- Kurtz, S., 2009. *UHMWPE Biomaterials Handbook*, 2nd Edition. Academic Press, London, 543 pp.
- Leary, O.M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553-567.
- Lebarbé, T., Neqal, M., Grau, E., Alfos, C., Cramail, H., 2014. Branched polyethylene mimicry by metathesis copolymerization of fatty acid-based alpha,omega-dienes. *Green Chemistry* 16, 1755-1758.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2010. Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management* 30, 620-627.
- Lowry, H.H., 1947. *Chemistry of Coal Utilization, Volume 1*. JohnWiley & Sons Inc, New York, 920 pp.
- Meng, F., Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., Zhao, H., Lucas, J., Wall, T., 2014. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite. *Energy Fuels* 28, 275-284.

- Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., 2004. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability* 86, 357-366.
- Miskolczi, N., Nagy, R., 2012. Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models. *Fuel Processing Technology* 104, 96-104.
- Mitrović, D., Đoković, N., Životić, D., Bechtel, A., Šajnović, A., Stojanović, K., 2016. Petrographical and organic geochemical study of the Kovin lignite deposit, Serbia. *International Journal of Coal Geology* 168, 80-107.
- Mo, C., Shifeng, Z., Yanyan, Y., Yunpeng, D., 2012. Characteristics of pyrolysis Products of Bori lignite briquette. *Energy Procedia* 16, 307-313.
- Moser, B., Vermillion, K., Doll, K., Rajagopalan, N., 2014. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology* 122, 79-90.
- Motawie, M., Hanafi, S.A., Elmelawy, M.S., Ahmed, S.M., Mansour, N.A., Darwish, M.S.A., Abulyazied, D.E., 2015. Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels. *Egyptian Journal of Petroleum* 24, 353-361.
- Narcin, N., Aydm, S., Sesen, K., Dikec, F., 1995. Reduction of iron ore pellets with domestic lignite coal in a rotary tube furnace. *International Journal of Mineral Processing* 43, 49-59.
- Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J., 2009. Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 359-365.
- Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T., 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 293-303.
- Pantić, M., 2022. *Ispitivanje sorpcionih svojstava zemljastog litotipa lignita i proizvoda njegove pirolize prema teškim metalima i policikličnim aromatičnim ugljovodonicima*. Master rad, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet.
- Pantić, N., Nikolić, P., 1973. *Ugalj*. Naučna knjiga, Beograd, 559 str.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, 1155 pp.
- Punkkinen, H., Oasmaa, A., Luntama, L.J., Nieminen, M., Ylijoki, L.J., 2017. *Thermal Conversion of Plastic Containing Waste: A Review*. Research report no D4.1-22. Solution Architect for Global Bioeconomy & Cleantech Opportunities, Helsinki, 77 pp.
- Radke, M., 1987. Organic Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons. In: Radke, M. (Ed.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 141-205.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1-10.
- Reichl, C., Schatz, M., 2019. *World Mining Data, Volume 34, Minerals Production*. Federal Ministry for Sustainability and Tourism, Republic of Austria, Vienna, 262 pp.
- Rieley, G., Collister, J.W., Stern, B., Eglinton, G., 1993. Gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry of leaf wax n-alkanes from plants of differing carbon dioxide metabolisms. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 7, 488-491.
- Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L., Collura, S., Fingueneisel, G., Zimny, T., Weber, J.V., 2007. Influence of reaction parameters on brown coal-polyolefinic plastic co-pyrolysis behavior. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78, 257-264.
- Singh, B., Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* 93, 561-584.

- Singh, S., Wu, C., Williams, P.T., 2012. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 99-107.
- Solomon, P.R., Hamblen, D.G., Yu, Z.Z., Serio, M.A., 1990. Network models of coal thermal decomposition. *Fuel* 69, 754-763.
- Speight, J.G., 2015. *Handbook of Coal Analysis*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 368 pp.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1975. *Stach's Textbook of Coal Petrology, second completely revised edition*. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 428 pp.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology, 3rd Revised & Enlarged Edition*. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 535 pp.
- Statistički godišnjak Republike Srbije, 2020, Republički zavod za statistiku, Beograd, Srbija, 445 str.
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., Simoneit, B.R.T., 2005. Biomarkers in the fossils from the Miocene-aged Chukurovo lignite, Bulgaria: sesqui- and diterpenoids. *Bulletin of Geosciences* 80, 93-97.
- Stojanović, K., 2017. *Geohemija nafte i gasa*. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd, 219 str.
- Suárez-Ruiz, I., Iglesias, M. J., Jiménez, A., Laggoun-Défarge, F., Prado, J. G., 1994. Petrographic and Geochemical Anomalies Detected in Spanish Jurassic Jet. In: Mukhopadhyay, P., Dow, G., (Eds.), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter*, ACS Symposium Series Vol. 570, American Chemical Society, Washington, pp. 76-92.
- Suárez-Ruiz, I., Ward, C.R., 2008. Basic factors controlling coal quality and technological behavior of coal. In: Suárez-Ruiz, I., Crelling, J.C. (Eds.), *Applied Coal Petrology. The Role of Petrology in Coal Utilization*. Elsevier, Academic Press, Amsterdam, pp. 19-59.
- Sudip, R., Ralph, P.C., 2012. Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites. In: Kutz M. (Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2nd Edition. William Andrew Publishing, London, pp. 213-242.
- Sun, Y.H., Bai, F.T., Lü, X.S., Li, Q., Liu, Y.M., Guo, M.Y., Guo, W., Liu, B.C., 2015. A novel energy-efficient pyrolysis process: self-pyrolysis of oil shale triggered by topochemical heat in a horizontal fixed bed. *Scientific Reports* 5, 8290.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D., 2005. Classification of huminite: ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 62, 85-106.
- Taylor, G. H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C. F. K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 704 pp.
- Themelis, N.J., Castaldi, M.J., Bhatti, J., Arsova, L., 2011. *Energy and Economic Value of Non-Recycled Plastic (NRC) and Municipal Solid Waste (MSW) that are Currently Landfilled in the Fifty States*. Columbia University, New York, 33 pp.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition. Springer-Verlag, Heidelberg, 669 pp.
- Toscano, G., Pedretti, E.F., 2009. Calorific value determination of solid biomass fuel by simplified method. *Journal of Agricultural Engineering* 40, 1-6.
- Trossarelli, L., Brunella, V., 2003. *Polyethylene: discovery and growth*. Dipartimento di Chimica IFM dell'Università di Torino, Torino, Italy, 18 pp.
- Tsiamis, D.A., Castaldi, M.J., 2016. *Determining Accurate Heating Values of Non-Recycled Plastics (NRP)*. Earth Engineering Center City, University of New York, New York, 18-19.
- van Aarsen, B.G., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R. I., 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: Indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* 30, 1213-1227.

- van Heek, K.H., Hodek, W., 1994. Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances. *Fuel* 73, 886-896.
- Vitorović, D., 1990. *Hemijska tehnologija*. Naučna knjiga, Beograd, 449 str.
- Vitorović, D., Jovančičević, B., 2005. *Osnovi organske geohemije*. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 249 str.
- Vuković, N., Životić, D., Mendonça Filho, J.G., Kravić-Stevović, T., Hámor-Vidó, M., Mendonça, J.O., Stojanović, K., 2016. The assessment of maturation changes of humic coal organic matter - insights from closed-system pyrolysis experiments. *International Journal of Coal Geology* 154-155, 213-239.
- Waples, D.W., 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*. International Human Resources Development Corporation, Boston, 232 pp.
- Ward, C.R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology* 50, 135-168.
- Ward, C.R., 2016. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. *International Journal of Coal Geology* 165, 1-27.
- Wong, S., Ngadi, N., Abdullah, T., Inuwa, I., 2015. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50, 1167-1180.
- Xu, Y., Zhang, G., Chen, L., Ding, X., Zhang, Y., 2013a. Pyrolysis Products Properties from Lignite. *Asian Journal of Chemistry* 25, 4828-4832.
- Xu, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Zhang, G., Chen, L., 2013b. Gas evolution characteristics of lignite during low-temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 625-631.
- Ye, C.P., Yang, Z.J., Li, W.Y., Rong, H.L., Feng, J., 2017. Effect of adjusting coal properties on HulunBuir lignite pyrolysis. *Fuel Processing Technology* 156, 415-420.
- Yongli, C., Rong, H., 2011. Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 9, 72-79.
- You, Q., Wu, S.Y., Wu, Y.Q., Huang, S., Gao, J.S., Shang, J.X., Min, X.J., Zheng, H.A., 2017. Product distributions and characterizations for integrated mild-liquefaction and carbonization of low rank coals. *Fuel Processing Technology* 156, 54-61.
- Zhang, W., Wu, Z., Mao, H., Wang, X., Li, J., Mai, Y., Yu, J., 2020. Particle morphology, structure and properties of nascent ultra-high molecular weight polyethylene. *Royal Society Open Science* 7, 200663.
- Zhou, L., Luo, T., Huang, Q., 2009. Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends. *Energy Conversion and Management* 50, 705-710.
- Životić, D., 2018. *Geologija ugljeva*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 229 str.

Web reference:

- An Introduction to Chemistry: http://preparatorychemistry.com/Bishop_Addition_Polymers.htm (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).
- European Commission Briefing, 2017. Plastics in a circular economy: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2017/603940/EPRS_BRI\(2017\)603940_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2017/603940/EPRS_BRI(2017)603940_EN.pdf) (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).
- Godišnji izveštaj Elektroprivrede Srbije za 2018. godinu: http://www.eps.rs/cir/SiteAssets/Pages/tehnicki-izvestaji/TEH_Godisnjak2018_web.pdf (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1975: <http://www.iccop.org/documents/1975-iccpinternational-handbook-of-coal-petrography-2nd-suppl-to-2nd-ed-pdf.pdf> (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).
- Plastics Europe, 2020. Plastics – the Facts 2020: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/> (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).

Polymers: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/polymers.htm> (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).

Proces proizvodnje uglja: <http://www.eps.rs/lat/Stranice/proces-proizvodnje-uglja.aspx> (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).

Strategija razvoja energetike Republike Srbije do 2015. godine:

<http://www.smeits.rs/include/data/docs0066.doc> (poslednji put pristupljeno sajtu 10. 02. 2022).

BIOGRAFIJA

Ivan Kojić je rođen 1. avgusta 1987. godine u Smederevu. Osnovnu školu i gimnaziju (prirodno-matematički smer) je završio u Kovinu. Osnovne akademske studije na studijskom programu „Hemičar za zaštitu životne sredine” na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je 2008. godine i završio 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,42 i ocenom 10 na odbrani završnog rada. Master akademske studije na studijskom programu „Diplomirani hemičar - master”, na istom fakultetu upisao je 2013. i završio 2014. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i ocenom 10 na odbrani master rada. Doktorske akademske studije, studijski program „Hemija“ na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu upisao je školske 2014/2015. godine i položio sve planom i programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 10,00.

Dobitnik je nagrade iz fondacije „Profesor dr Mirjana Šaban“ (2014) za najbolji diplomski rad iz oblasti Organske geohemije i izuzetna dostignuća tokom celokupnih studija iz te naučne oblasti.

Od marta 2015. godine zaposlen je na Inovacionom centru Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta, kao istraživač pripravnik i angažovan na projektu „Geohemijska ispitivanja sedimenata - fosilna goriva i zagađivači životne sredine“, projekat br. 176006, rukovodilac prof. dr Branimir Jovančićević. Maja 2018. godine je izabran u zvanje istraživač saradnik.

U periodu 25.01.2016. – 04.03.2016. učestvovao u Tempus projektu „Mreža za obrazovanje i obuku javnih laboratorija za životnu sredinu (TEMPUS-NETREL)“, projekat broj 530554-TEMPUS-1-2012-1-SK-JPHES, u pripremi materijala i držanju kursa „Određivanje fenola i polihlorovanih alkana kratkog lanca u vodi pomoću GH-MS“.

Učestvovao je na bilateralnom projektu sa Narodnom Republikom Kinom, „Karakterizacija metalo-organskih zagađujućih supstanci i remedijacija jalovišta u životnoj sredini u okolini rudnika obojenih metala“ (projekat broj 4-18, 2017 – 2018).

U periodu od 01.02.2018 do 31.05.2018. godine boravio je na Departmanu za primenjene geonauke i geofiziku „Montan“ Univerziteta (Montanuniversität) u Leobenu, Austrija, kao dobitnik OeAD „Ernst Mach“ stipendije (Ref. No. ICM-2017-06512).

Učesnik je na bilateralnom projektu sa Saveznom Republikom Nemačkom, „Izvori i rasprostranjenost organofosfatnih usporivača gorenja u spoljašnjoj sredini i zatvorenom prostoru u Nemačkoj i Srbiji – procena rizika po zdravlje ljudi i moguće metode degradacije“ (projekat broj 451-03-01344/2020-09/4, 2021 – 2022).

Objavio je jedan rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), dva rada u međunarodnom časopisu (M23) i nekoliko saopštenja na međunarodnim i nacionalnim naučnim skupovima. Član je Srpskog hemijskog društva i Evropskog udruženja organskih geohemičara (EAOG).

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Ivan D. Kojić

Broj indeksa DH 13/2014

Izjavljujem

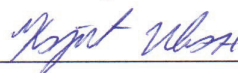
da je doktorska disertacija pod naslovom:

Proučavanje sinergetskog efekta kopirolize lignita i polietilena visoke gustine u otvorenom sistemu -
petrografski i geochemijski pristup

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 10. februara 2022. godine

Potpis autora



Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**

Ime i prezime autora Ivan D. Kojić
Broj indeksa DH 13/2014
Studijski program Doktor hemijskih nauka
Naslov rada Proučavanje sinergetskog efekta kopirolize lignita i polietilena visoke gustine u
otvorenom sistemu - petrografski i geohemijski pristup
Mentor Prof. Ksenija Stojanović

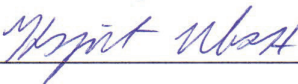
Izjavljujem da je štampana verzija mog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjenja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 10. februara 2022. godine

Potpis autora



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Proučavanje sinergetskog efekta kopirolize lignita i polietilena visoke gustine u otvorenom sistemu -
petrografski i geochemijski pristup

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
- ③ Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora

U Beogradu, 10. februara 2022.



1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.