

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

МАШИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Миодраг М. Животић

ПОНАШАЊЕ ДОМАЋИХ ЛИГНИТА
КОЛУБАРСКОГ И КОСТОЛАЧКОГ БАСЕНА
ТОКОМ ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ
РАЗЛАГАЊА

Докторска дисертација

Београд, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE

MECHANICAL FACULTY

Миодраг М. Животић

BEHAVIOUR OF DOMESTIC LIGNITES FROM
KOLUBARA AND KOSTOLAC MINES DURING
THERMAL DECOMPOSITION PROCESS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Подаци о члановима комисије и датуму одбране

- Ментор: др Драгослава Стојиљковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Машински Факултет
- Ментор: др Александар Јововић, редовни професор
Универзитет у Београду, Машински Факултет
- Чланови комисије: др Драгана Животић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Рударско Геолошки Факултет
- др Небојша Манић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Машински Факултет
- др Марта Трнинић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Машински Факултет

Датум одбране:

*Својим синовима, Андреју и Михајлу,
У нади да их жеља за истраживањем света око нас никада неће напустити*

*Својој супрузи Ани,
Без чије подршке овај рад никада не би био завршен*

ЗАХВАЛНИЦА

Када човек заврши неки дугачак пут, осврне се уназад и присети се тренутака када је корачање тим путем било тешко или, као у магли, без правог путоказа. Током рада на дисертацији и сам сам имао такве тренутке, али су се они успешно решавали уз несебичну помоћ ментора, проф. др Драгославе Стојиљковић. Овим путем изражавам своју дубоку захвалност професорки др Стојиљковић, која ме је у сваком одсудном тренутку водила у правом смеру, и која је својим знањем и залагањем помогла да се овај рад и заврши.

Проф. др Драгани Животић се захваљујем на помоћи и стрпљењу при увођењу у област петрологије. За мене као некога ко је на почетку израде дисертације био потпуно неупућен у ову област, професорка Животић је својим несебичним објашњењима и заједничким временом проведеним над микроскопом заиста много помогла.

Захваљујем се др Марти Трнанић која ми је била стална подршка. Њени коментари, као и наши разговори допринели су прво у распознавању финеса у области дисертације, а потом и у њеном писању.

Захвалност дугујем и др Небојши Манићу, који ми је својим искуством о кинетичким моделима указао на правце размишљања, а који су се показали неопходним за успешан завршетак овог дела дисертације.

Такође се захваљујем и проф. др Александру Јововићу, који је својим коментарима у финалним тренуцима израде дисертације поставио права питања, која су допринела знатном унапређењу израде дисертације.

И на крају, посебну захвалност дугујем својој породици, која ми је свих ових година била важан ослонац и сталан мотив да започет рад приведем крају.

ПОНАШАЊЕ ДОМАЋИХ ЛИГНИТА КОЛУБАРСКОГ И КОСТОЛАЧКОГ БАСЕНА ТОКОМ ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА

Сажетак

Предмет ове докторске дисертације је испитивање трансформација кроз које пролазе домаћи нискокалорични угљеви (лигнити), Колубаре и Костолаца при процесу деволатилизације. Испитивања су обухватала експериментална истраживања и испитивање могућности примене математичког модела на предвиђање приноса волатила.

У експерименталном делу докторске дисертације вршене су техничка и елементарна анализа лигнита, потом испитивања у реактору са усијаном мрежицом и у термогравиметријском (ТГА) реактору. Из експерименталних испитивања су добијени приноси волатила у зависности од гранулације ($x < 0,10$ mm; $0,10 < x < 0,25$ mm; $0,25 < x < 0,50$ mm и $0,50 < x < 1,00$ mm) и температуре (500, 700 и 900°C). Експериментална испитивања су употпуњена петрографским анализама – мерена је рефлексија и одређен мацерални састав угља, у зависности од гранулације и температуре (300, 500, 700 и 900°C).

Извршена је регресиона анализа у оквиру које су повезани резултати мацералне анализе и техничке анализе угљева.

У делу истраживања везаном за примену математичког модела испитава је могућност примене CPD (*Chemical Percolation Devolatilization*) модела. Испитивана су два основна сценарија: први који је обухватао проналажење угља из базе модела који је по својим карактеристикама најсличнији угљевима Колубара и Костолац и потом упоређивања резултата коришћења модела на угљу из базе модела и резултата добијених експерименталним путем. Други сценарио је обухватао убацивање улазних података угљева Колубара и Костолац у модел и упоређивање тако добијених резултата са оним добијеним експерименталним путем.

Кључне речи: лигнит, угаљ, деволатилизација, Chemical Percolation Devolatilization, CPD модел, реактор са усијаном мрежицом, TGA

Научна област: Машинство

Ужа научна област: Погонски материјали и сагоревање

УДК број: 662.64(497.11) : 662.611(043.3)

BEHAVIOUR OF DOMESTIC LIGNITES FROM KOLUBARA AND KOSTOLAC MINES DURING THERMAL DECOMPOSITION PROCESS

Abstract

The subject of this Doctoral dissertation is research of transformation through which domestic low-calorific coals (lignites), Kolubara and Kostolac undergo through the process of devolatilization. The research included experimental research and testing of the possibility of applying the mathematical model for the purpose of volatile yield prediction.

In the experimental part of the doctoral dissertation, technical and elemental analysis were carried out, followed by research in wire mesh reactor and thermogravimetric (TGA) reactor. From the experimental research, volatile yields were obtained, in dependence of granulation ($x < 0,10$ mm; $0,10 < x < 0,25$ mm; $0,25 < x < 0,50$ mm и $0,50 < x < 1,00$ mm) and temperature (500, 700 и 900°C). Experimental test were completed with petrographic analyzes – the reflection and maceral composition were measured, and their dependence on the granulation and temperature (300, 500, 700 и 900°C).

A regression analysis was performed in which the results of maceral analysis and technical analysis of coal were linked.

In the part of research related to the application of the mathematical model, possibility of applying of the CPD (Chemical Percolation Devolatilization) model was examined. Two basic scenarios were examined: the first one involved finding of the coal from model's database, which is by its characteristics the most similar to the coals Kolubara and Kostolac; and then the comparison of the results of using the model coal and results obtained experimentally. The second scenario included the input of the Kolubara and Kostolac coals input data into the model and comparing the results obtained with results obtained experimentally.

Keywords: lignite, coal, devolatilisation, CPD model, Chemical Percolation Devolatilization model, wire mesh reactor, TGA

Scientific discipline: Mechanical Engineering

Scientific subdiscipline: Fuels and Combustion

UDC: 662.64(497.11) : 662.611(043.3)

САДРЖАЈ

1.	УВОД	1
1.1	Енергетска ситуација Републике Србије	3
1.2	Тема и значај докторске дисертације	4
2.	ТЕХНОЛОГИЈЕ И ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ ПРОЦЕСА САГОРЕВАЊА	7
2.1	Процес сагоревања угља.....	11
2.2	Дефиниција угља и његов настанак	14
2.2.1	Органски део угља – мацерали.....	17
2.2.2	Неоргански део угља	26
2.2.3	Сагоревање мацерала	28
2.3	Преглед испитивања процеса деволатилизације.....	30
2.4	Опис експерименталних апаратура и техника	47
2.5	Приказ испитиваних басена Републике Србије	54
3.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСПИТИВАЊА	61
3.1	Узорковање и испитивање угља	61
3.2	Експериментална апаратура – реактор са усијаном мрежицом.....	62
3.2.1	Избор радних параметара	67
3.2.2	Подешавање инсталације и избор додатних параметара.....	69
3.2.3	Ток испитивања	72
3.2.4	Одређивање броја понављања.....	73
3.3	Експериментална апаратура – ТГА	75
3.4	Петрографска анализа.....	76
4.	МОДЕЛОВАЊЕ ПРОЦЕСА ДЕВОЛАТИЛИЗАЦИЈЕ	78
4.1	Увод.....	78
4.2	Једноставни модели	78
4.2.1	Једностепени модел.....	78
4.2.2	Двостепени модел.....	80
4.2.3	Модел расподеле активационе енергије.....	82
4.3	Статистички модели угљене решетке	84
4.3.1	FG-DVC модел	87
4.3.2	FLASHCHAIN модел.....	95
4.3.3	CPD модел.....	115

4.3.4	Поређење статистичких модела	127
5.	РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ИСПИТИВАЊА	136
5.1	Резултати елементарне и техничке анализе.....	136
5.2	Резултати приноса волатила мерењем у реактору са усијаном мрежицом	137
5.3	Резултати приноса волатила мерењем у ТГА реактору	138
5.4	Резултати добијени петрографским испитивањима	139
5.5	Измерене рефлексије и карактеристични изгледи мацерала после деволатилизације.....	145
5.6	Кинетички параметри	151
5.7	Регресиона анализа	152
6.	РЕЗУЛТАТИ МОДЕЛОВАЊА	155
6.1	Резултати моделовања – Сценарио 1.....	156
6.2	Резултати моделовања – Сценарио 2.....	157
7.	АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА	160
8.	ЗАКЉУЧАК	177
9.	ЛИТЕРАТУРА.....	182
	ПРИЛОЗИ	192
	Прилог 1: Интервали бушотине 17-ТЗ/13 (Огх/ОЈ-133.75) на пољу Тамнава-Запад, колубарског басена угља	193
	Прилог 2: Максималне температуре при варирању улазних параметара, током пробних испитивања инсталације.....	195
	Прилог 3: Резултати добијених приноса волатила, мерењем у реактору са усијаном мрежицом.....	197
	Прилог 4: Резултати добијених приноса волатила, мерењем у ТГА реактору	201
	Прилог 5: Резултати добијени петрографским испитивањима.....	202
	Прилог 6: Сlike делимично одреаговалог угља и коксног остатка на различитим температурама	211
	Биографија аутора.....	218
	Изјава о ауторству.....	219
	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	220
	Изјава о коришћењу.....	221

СПИСАК СЛИКА

Слика 1.1 Расподела употребе енергената за потребе производње примарне енергије у периоду од 2005-2015. године [4].....	1
Слика 1.2 Предвиђања потрошње у будућем периоду до 2040. године [5]	2
Слика 2.1 Шематски приказ сагоревања угља у спрашеном стању [21]	12
Слика 2.2 Ефекат брзине загревања и времена задржавања на максималној температури на масу приноса волатила угља Pittsburgh бр. 8. \square – 1000 K/s, задржавање 0 s, \square – 1 K/s, задржавање 0 s, Δ - 1000 K/s и задржавање 30 s [55]	32
Слика 2.3 Ефекат брзине загревања на принос волатила и тера угља Pittsburgh бр. 8, на максималној температури од 700 °C, са задржавањем од 30 s. \square – волатили, \square – тер, Δ - волатили под вакуумом (~0,133 Pa) [55].....	33
Слика 2.4 Ефекат притиска на принос волатила угља Lindby у атмосфери хелијума и водоника при брзини загревања од 625 K/s, максималној температури од 600 °C и времену задржавања на тој температури од 10 s.	35
Слика 2.5 Ефекат промене брзине загревања на принос волатила угља Pittsburg бр. 8. у атмосфери хелијума и водоника при максималној температури од 600 °C, времену задржавања на тој температури од 10 s, и притиску од 70 bar. \square – водоник, \bullet – хелијум [56]	36
Слика 2.6 Ефекат времена задржавања по достизању максималне температуре од 600 °C на принос волатила угља Pittsburg бр. 8. у атмосфери водоника на 70 bar и дифузионим режимом избацавања. \square – брзина загревања од 5 K/s, Δ - брзина загревања од 1000 K/s [56]	36
Слика 2.7 а) Ефекат промене брзине загревања на принос волатила, на притиску од 1 bar, б) ефекат промене притиска на принос волатила, при брзини загревања од 1000 K/s. Угаљ Illinois бр. 6: Δ – тер, \square – укупни волатили; угаљ Tilmanstone: \blacktriangle – тер, \bullet – укупни волатили [57]	38
Слика 2.8 Маса угљеника по пиролизи угља А, на атмосферском притиску и температурама 300-1000 °C [60]	41
Слика 2.9 Маса водоника по пиролизи угља А, на атмосферском притиску и температурама 300-1000°C [60]	41
Слика 2.10 Упоређивање добијених резултата експериментално и по CPD моделу [60] ...	42
Слика 2.11 Кумулативна еволуција гасних фракција угља А и Б при 1 bar [60]	42
Слика 2.12 Кумулативна еволуција гасних фракција угља А при различитим притисцима [60].....	44
Слика 2.13 Расподела мацерала по фракцијама испитиваних угљева [64]	47
Слика 2.14 Схематски приказ реактора са усијаном мрежицом [63]	50
Слика 2.15 Рударски басен Костолац [68].....	55
Слика 2.16 Рударски басен Колубара [70].....	56
Слика 3.1 Схема инсталације реактора са усијаном мрежицом [79]	63
Слика 3.2 Реактор са усијаном мрежицом [79].....	64
Слика 3.3 Изглед програма за управљање и контролу процеса деволатилизације	66
Слика 3.4 Максималне температуре при варирању улазних параметара.....	71
Слика 3.5 Зависност температуре од напона	72
Слика 4.1 Симулација Монте Карло за квадратно дводимензиону решетку,.....	85

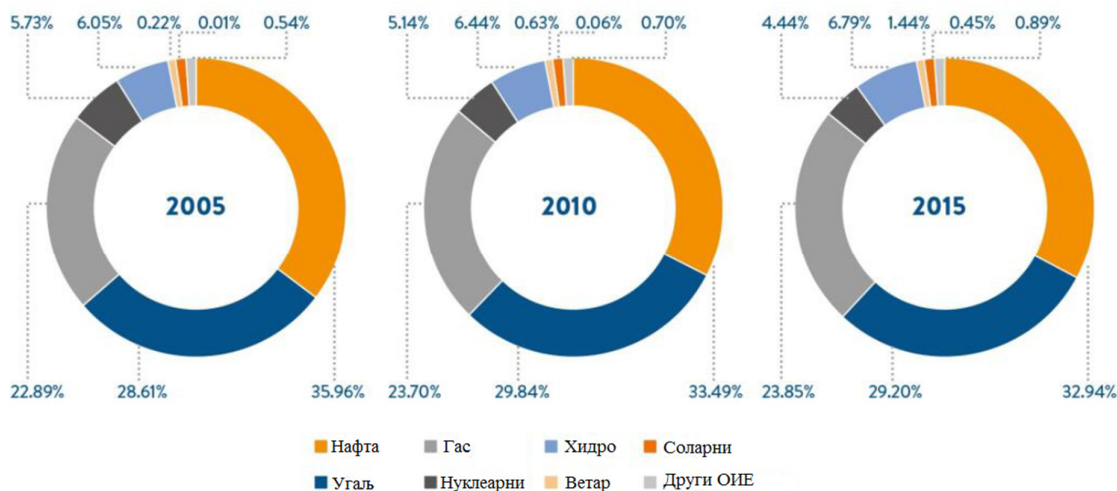
Слика 4.2 Монте Карло метода – мрежа макромолекула [89].....	86
Слика 4.3 <i>Bethe</i> псеудо мреже, са координационим бројевима 2,2 и 4 [89].....	87
Слика 4.4 Фазе процеса деволатилизације угља [93]	91
Слика 4.5 Приказ модела функционалних група [94]	92
Слика 4.6 DVC подмодел [94]	94
Слика 4.7 Макромолекул FLASHCHAIN модела [95]	97
Слика 4.8 FLASHCHAIN модел [95].....	98
Слика 4.9 CPD модел угља [90].....	116
Слика 4.10 Шема хемијских реакција CPD модела [97]	116
Слика 4.11 CPD прорачун временски зависних приноса коксног остатка, тера и лакних гасова, као и популације веза, за угаљ Illinois #6 [104]	125
Слика 5.1 Приноси волатила угља Колубара (реактор са усијаном мрежицом)	137
Слика 5.2 Приноси волатила угља Костолац (реактор са усијаном мрежицом)	137
Слика 5.3 Приноси волатила угља Колубара (ТГА реактор)	138
Слика 5.4 Приноси волатила угља Костолац (ТГА реактор).....	138
Слика 5.5 Промена рефлексије са променом температуре, угаљ Колубара	139
Слика 5.6 Промена рефлексије са променом температуре, угаљ Костолац.....	140
Слика 5.7 Дијаграми мацералног састава угља Колубара према температурама и гранулацијама.....	141
Слика 5.8 Дијаграми мацералног састава угља Костолац према температурама и гранулацијама.....	142
Слика 5.9 Утицај гранулације на мацерални састав угља Колубара, за различите температуре	143
Слика 5.10 Утицај гранулације на мацерални састав угља Костолац, за различите температуре	144
Слика 5.11 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 300°C.....	145
Слика 5.12 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 500°C.....	146
Слика 5.13 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 700°C.....	147
Слика 5.14 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 900°C.....	148
Слика 5.15 Карактеристичан изглед мацерала угља у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно).....	149
Слика 5.16 Карактеристичан изглед мацерала угља у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно).....	150
Слика 7.1 Упоредни приказ резултата добијених експериментима и моделом	167
Слика 7.2 Примена модела на стандардну методу	174
Слика 7.3 Упоредни приказ коригованих резултата моделовања.....	176

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 2.1 Основни параметри различитих система сагоревања [21].....	7
Табела 2.2 Упоредни приказ предности и недостатака употребе система сагоревања на решетки, у флуидизованом слоју и у спрашеном стању [21].....	8
Табела 2.3 Класификација угљева према рангу [29]	17
Табела 2.4 Класификација мацерала хуминитске и витринитске групе [30][32]	21
Табела 2.5 Класификација мацерала инертинитске групе [40]	24
Табела 2.6 Најчешћи минерали нађени у угљу и нискотемпературном пепелу угља [43]	27
Табела 2.7 Карактеристике испитиваног угља [55].....	30
Табела 2.8 Карактеристике испитиваног угља [56].....	34
Табела 2.9 Приноси деволатилизације и карактеризација угља и коксних остатака добијених испитивањем деволатилизације угљева GD и TM[59].....	39
Табела 2.10 Анализа угљева А и Б [60]	40
Табела 2.11 ТГА техничка анализа угљева [61].....	45
Табела 2.12 Класификација брзина загревања и типови реактора за процесе конверзије угља [62].....	48
Табела 2.13 Типични параметри рада различитих апаратура за испитивање деволатилизације [65].....	51
Табела 2.14 Параметри деволатилизације домаћих лигнита.....	59
Табела 3.1 Радни параметри експеримента	69
Табела 3.2 Резултати испитивања за одређивање броја понављања	74
Табела 3.3 Класификација чврстог остатка после сагоревања[82]	77
Табела 4.1 Концентрације у оквиру FLASHCHAIN модела [95]	100
Табела 4.2 CPD параметри на које утиче садржај угљеника [97]	124
Табела 4.3 Параметри коришћени у CPD моделу [104]	127
Табела 4.4 Упоредни приказ модела мрежа [90]	129
Табела 5.1 Елементарна и техничка анализа угља из Колубаре	136
Табела 5.2 Елементарна и техничка анализа угља из Костолаца.....	136
Табела 5.3 Кинетички параметри угља Колубара и Костолац	151
Табела 6.1 Преглед угљева из базе CPD модела који по садржају угљеника и односу С/Н одговарају испитиваним угљевима	156
Табела 6.2 Улазни подаци за модел угља 29_PSOC_1520 (BYU).....	157
Табела 6.3 Резултати моделовања за угаљ 29_PSOC_1520 (BYU)	157
Табела 6.4 Улазни подаци за модел угља Колубара.....	158
Табела 6.5 Улазни подаци за модел угља Костолац.....	158
Табела 6.6 Резултати моделовања са параметрима угља Колубара, Сценарио 2а	158
Табела 6.7 Резултати моделовања са параметрима угља Костолац, Сценарио 2а	159
Табела 6.8 Резултати моделовања са параметрима угља Колубара, Сценарио 2б	159
Табела 6.9 Резултати моделовања са параметрима угља Костолац, Сценарио 2б	159
Табела 7.1 Масени принос тера и лаког гаса.....	168
Табела 7.2 Разлике између резултата стандардне методе, РУМ, ТГА и CPD модела...	175
Табела 7.3 Разлике између резултата, после корекције	176

1. УВОД

Енергетска ситуација у свету је једна од увек актуелних тема. Промене у енергетици у последњих 20 година су биле велике, како у погледу потрошње тако и у технолошком развоју. Раст потрошње примарне енергије који је предвиђен најсмелијим сценаријима постављеним почетком 21. века је премашен. Овај непредвиђени раст потрошње је амортизован сталним преиспитивањем резерви енергената, повећањем производње енергије и унапређењем технологија везаних за производњу. Сви сектори производње примарне енергије (угаљ, нафта, гас, хидро, обновљиви извори енергије, нуклеарни извори) нису расли подједнако, те је временом дошло до прерасподеле употребе различитих енергената у сврси производње примарне енергије (Слика 1.1). У 2005. години је производња примарне енергије износила 10537,1 милиона t_{oe}^1 [1], у 2010. години је износила 12002,4 милиона t_{oe} [2], док у 2015. години износи 13147,3 милиона тона еквивалентне нафте [3].

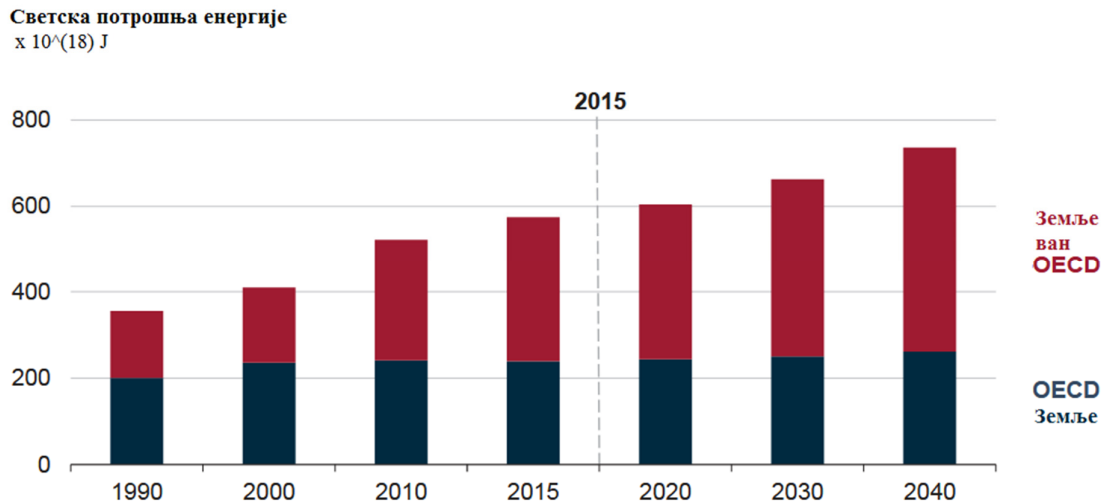


Слика 1.1 Расподела употребе енергената за потребе производње примарне енергије у периоду од 2005-2015. године [4]

У будућности се очекује даљи раст потрошње енергије. Предвиђа се, да ће у периоду од 2015 до 2040. године раст потрошње енергије износити 28% (Слика 1.2) [5]. Удео угља

¹ t_{oe} – тона еквивалентне нафте

у укупној производњи примарне енергије се, зависно од сценарија, креће у границама између 5-17% за 2060 годину [6].



Слика 1.2 Предвиђања потрошње у будућем периоду до 2040. године [5]

Захваљујући ниској цени, доброј распрострањености широм света и сигурности снабдевања, угљ је у последњим деценијама један од најчешће коришћених енергената. Највеће резерве угља су у САД, Русији, Кини, Аустралији и Индији. Тренутно угљ подмирује око 30% глобалне потрошње примарне енергије [4]. У оквиру производње електричне енергије на глобалном нивоу, 40% се добија употребом угља [4]. Иако ће у будућности проценат употребе угља опадати, апсолутна потрошња ће расти. Најразвијеније земље Европе и Северне Америке, као и земље у развоју тренутно базирају своје енергетске капацитете на угљу. Међутим, и поред свих позитивних аспеката угља (ниска цена, велике резерви, итд), утицај на животну средину је изразито негативан. Тренутно се законска регулатива и технологија највише баве питањима емисија загађујућих материја (SO_x, NO_x, прашкасте материје) [7][8], енергетском ефикасношћу процеса сагоревања [9][10] и правцима употребе угља ван класичног сагоревања (нпр. гасификација, сагоревање у атмосфери чистог кисеоника итд.) [11][12], који би сви заједно имали ефекат смањења негативног утицаја употребе угља на животну средину. У земљама у развоју, где законска регулатива још није поштрена као у развијеним земљама, угљ ће остати главни енергент (Индија). У другим земљама у развоју где је национална стратегија прелазак на чистије технологије (Кина), потрошња

угља ће стагнирати или ће у блиској будућности достићи свој максимум (Кина први пут 2014 није имала прираштај потрошње угља) [4].

Даљи развој енергетског сектора зависи од одрживости употребе енергије тј. од решавања „енергетске трилеме“:

- енергетске сигурности,
- енергетске расположивости и
- одрживости животне средине [13].

За фосилна горива, па самим тим и угаљ, изазов у помирењу ова три питања ће се огледати у редуцији емисија штетних гасова, и гасова стаклене баште (CO_2 , CH_4 , N_2O , хлорофлуороугљеници), што укључује и поштовање потписаних међународних споразума о њиховом смањењу, као и смањења зависности од увоза и цене.

1.1 Енергетска ситуација Републике Србије

Енергетску привреду Републике Србије, у најширем смислу, сачињавају рудници угља, нафтна и гасна привреда, електроенергетика и децентрализовани системи градских топлана и индустријске енергетике. У обим система улази експлоатација примарне енергије, производња електричне и топлотне енергије, експлоатација и секундарна прерада угља, као и транспорт и дистрибуција енергије и енергената до потрошача финалне енергије.

Као доминантан извор енергије, у Републици Србији, издваја се нискокалоричан угаљ – лигнит, односно његово сагоревање у великим ложиштима термоелектрана. Резерве лигнита представљају 93% укупних резерви угља, док су 7% резерви остале врсте угља (камени, мрки, мрко лигнитски). Највећа лежишта лигнита у Србији су површински копови Колубара и Костолац. Укупне геолошке резерве лигнита у колубарском басену су преко 2,987 милијарди тона, а у источном делу костолачког басена преко 812 милиона тона [14]. У западном делу костолачког басена, у оквиру кога нису рађена детаљна геолошка испитивања, резерве угља су процењене на 1,35 милијарди тона [14]. Резерве лигнита Ковин износе 275 милиона тона угља [14]. Мрки и мрко-лигнитски угаљ се у Србији експлоатишу у оквиру подземне експлоатације, чије су резерве билансиране на 111 милиона тона мрког и преко 279 милиона тона мрко-лигнитског угља [14].

У близини колубарског и костолачког басена се налазе и највећи термоенергетски капацитети. Електропривреда Србије, као највећи произвођач електричне енергије у Србији, поседује термоелектране инсталисане нето снаге 4032 MW [15], за чије потребе је током 2016 године произведено ~36 милиона тона угља [15]. Као доминантна технологија сагоревања лигнита у великим ложиштима термоелектрана, издваја се сагоревање у спрашеном стању.

Национални планови о будућим правцима развоја енергетике у Републици Србији [16] предвиђају угаљ ослонцем добијања електричне енергије. Негативан утицај употребе угља на животну средину у виду емисија штетних гасова и честица у ваздух (SO_x , NO_x , CO_2 , прашкасте материје, итд.) постаје изузетно важан у долазећем периоду, због константног поштравања граничних емисија одговарајућом регулативом.

Проучавање карактеристика и понашања домаћих лигнита при сагоревању игра важну улогу у поменутом смањењу штетних материја и отварању могућности примене технологија хомогенизације угља, косагоревања са биомасом или гасификације угља, тј. даљој употреби „чистијег угља“.

1.2 Тема и значај докторске дисертације

Ова докторска дисертација има за циљ да изврши карактеризацију понашања домаћих лигнита из колубарског и костолачког басена током процеса термичког разлагања. Иако су ова испитивања вршена и раније, с обзиром на промене карактеристика угља услед експлоатације (развој басена и појединих поља), као и развој технологија које захтевају детаљнију карактеризацију, потребно је извршити другачија испитивања, усмеренија на проналажење одговарајућих експерименталних техника које ће у доброј мери подражавати реалне процесе, као и на моделирање процеса или делова процеса.

Сваки елемент периодног система, се у различитим концентрацијама, налази у угљу. Већина њих, ако се налази у повећаним концентрацијама, може довести до негативног утицаја на животну средину и човеково здравље. Међутим, утицај не зависи само од концентрације, већ и од облика и веза којим је елемент везан у угљу. Облик и везе могу битно утицати на његово понашање приликом сагоревања и на сам облик продукта

сагоревања. Тако састав минералних материја и количине појединих минерала у угљу могу утицати на појаву корозије, ерозије и стварање наслага унутар постројења за сагоревање, или на рад млинова.

Приликом разматрања настајања продуката сагоревања који имају негативан утицај на животну средину, петрохемијске анализе су углавном занемариване као утицајни фактор, међутим тај утицај посредно постоји. Од облика и величина појединих мацерала зависи и мељивост, облик и величина честица спрашеног угља, и самим тим и пепела насталог у процесу сагоревања. Део несагорелог угљеника током сагоревања може створити полицикличне ароматичне угљоводонике (енг. PAH), за које се зна да могу довести до појаве прогресивних патолошких промена епитела респираторног система и до канцера плућа [17][18].

С обзиром да је доминантан процес сагоревања угља у термоелектранама у Србији – сагоревање у спрашеном стању, дисертација се бави проучавањем једне од фаза овог процеса - процес термичког разлагања (деволатилизације). Ова фаза сагоревања је изузетно важна јер утиче на даљи ток одвијања процеса – на процес образовања продуката деволатилизације, паљење, брзину сагоревања и однос међупроизвода који утичу на крајњи састав продуката сагоревања, укључујући и токсичне компоненте. Као утицајни фактори испитивања процеса ће се узети сви они фактори који значајно утичу на деволатилизацију – величина честица угља, брзина загревања, максимална температура. Истраживања ће обухватати како експериментална истраживања, тако и моделирање процеса деволатилизације. До сада је већ испитивана примена појединих модела на колубарски и косточачки лигнити. У оквиру ове дисертације ће бити сагледана могућност примене „CPD“ модела (CPD модел – Chemical Percolation Devolatilization Model). У оквиру CPD модела, угаљ је представљен као низ макромолекула, чија су градивна једињења спојених ароматичних прстенова различитих типова и величина, који укључују и ароматична једињења са азотом и кисеоником. Ови ароматични прстенови су спојени хемијским везама, од којих поједине представљају слабе везе које се током процеса деволатилизације разграђују, док су друге постојане на одређеним температурама. CPD модел поседује просту шему хемијских реакција. Раскидањем слабе везе настаје реактивна међуфазна веза која је нестабилна и која одмах улази у следећу реакцију. Овај реактивни међуфазни продукт чине два слободна бочна ланца, привремено заробљена унутар реакције. Могућност даљег реаговања реактивне

међуфазне везе је једна од две паралелне реакције. Прва паралелна реакција као резултат има стварање два бочна ланца који бивају придодати својим ароматичним једињењима. Бочни ланци бивају разграђени и долази до стварања лаког гаса. Друга паралелна реакција представља стабилизацију реактивне међуфазне везе где се ствара коксна веза и отпушта лаки гас. Наведена поставка макромолекула угља и његове разградње је погодна за примену проучавања процеса деволатилизације лигнита. Лигнити садрже велику масу бочних ланаца и веза, што је у сагласности са високом вредношћу моларне масе коришћене у CPD моделу.

Применом модела, као и експерименталним испитивањем које ће употпунити истраживање, допринеће се бољем разумевању процеса деволатилизације и сагоревања домаћих лигнита, употпунити знање о трансформацијама појединих једињења која настају као продукт сагоревања, а утичу на животну средину. Добијени резултати омогућиће и добијање кинетичких параметара процеса (брзина деволатилизације, енергија активације и др.) значајних за проучавање процеса деволатилизације и њених утицаја, као и успостављање везе између промене структуре угља и других параметара важних за деволатилизацију. Овим ће се, применом у пракси – на постојећим постројењима, омогућити боље одвијање процеса деволатилизације и започињање процеса сагоревања са циљем да се обезбеди што потпуније сагоревање и спречи образовање штетних једињења. Такође, ова испитивања ће створити основу за даља испитивања везана за могућност косагоревања са биомасом или његову примену у процесу гасификације.

2. ТЕХНОЛОГИЈЕ И ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ ПРОЦЕСА САГОРЕВАЊА

Сагоревање представља процес везивања горивих елемената са оксидатором, односно оксидисање гориве материје [19].

Основни задатак било које технологије сагоревања представља сагоревање са стабилним пламеном које производи одговарајући прелаз топлоте уз минималне емисије загађујућих материја [20]. Ова три критеријума – стабилности, прелаз топлоте и емисије загађујућих материја су често међусобно супротни захтеви и избор коју технологију употребити за дефинисано гориво представља изазов. Чврста горива се битно разликују међусобно по свом саставу и квалитету. Због тих разлика је развијено више различитих уређаја за њихово сагоревање:

- Систем сагоревања на решетци,
- Систем сагоревања у флуидизованом слоју,
- Систем сагоревања у спрашеном стању (у лету).

Табела 2.1 приказује неке од основних параметара сагоревања ова три система сагоревања, док Табела 2.2 укратко приказује предности и недостатке употребе ових технологија.

Табела 2.1 Основни параметри различитих система сагоревања [21]

Систем сагоревања	Пречник честица [mm]	Брзина загревања [K/s]	Време сушења и деволатилизације [s]
На решетци	100	10^0 - 10^2	~100
У флуидизованом слоју	5-10	10^3 - 10^4	10-50
У спрашеном стању	0,05-0.1	10^4 - 10^6	<0,1

Код система за сагоревање на решетци, гориво је распоређено у слоју на статичкој или покретној решетци. Ваздух за сагоревање се може доводити, према смеру довођења горива и ваздуха: супротно, унакрсно и паралелно.

Табела 2.2 Упоредни приказ предности и недостатака употребе система сагоревања на решетци, у флуидизованом слоју и у спрашеном стању [21]

Систем сагоревања на решетци	Систем сагоревања у флуидизованом слоју	Систем сагоревања у спрашеном стању
Предности:		
<ul style="list-style-type: none"> - Релативно мала припрема горива, - Једноставан концепт / процес, - Висока расположивост, - Једноставно руковање, - Ниска ел. потрошња помоћне опреме, - Ниска емисија NO_x за камене угљеве, - Делимично одсумпоравање додавањем кречњака. 	<ul style="list-style-type: none"> - Релативно мала припрема горива, - За чишћење димног гаса неопходна изградња само филтера за прикупљање прашкастих материја, - Количина несагорелог занемарљива. 	<ul style="list-style-type: none"> - Висока расположивост, - Велики капацитети, - Висока густина енергије - Добро изгарање, - Пепео искористив.
Недостаци:		
<ul style="list-style-type: none"> - Високи губици у несагорелом, - Високе температуре димног гаса услед ограниченог предгревања ваздуха, - Неодговарајући поступак за гориво мање гранулације. 	<ul style="list-style-type: none"> - Висока потрошња кречњака за потребе одсумпоравања, - Пепео неискористив, без додатне обраде. 	<ul style="list-style-type: none"> - Релативно велика припрема горива, - За чишћење димног гаса неопходна изградња постројења за чишћење од прашкастих материја, SO_x, NO_x.

Код шеме са супротним довођењем горива и ваздуха, гориво се доводи одозго, а ваздух одоздо, кроз зазоре између елемената решетке. Димни гасови се одводе нагоре, а чврсти остаци сагоревања надолу. Код унакрсне шеме, гориво се доводи са стране, а ваздух одоздо,

кроз зазоре између елемената решетке. Димни гасови се одводе нагоре, а чврсти остаци у истом смеру као и гориво, са друге стране решетке. Код паралелне шеме, решетка има облик реторте и гориво се доводи пужним додавачима одоздо на горе. Ваздух се доводи кроз зазоре на ретортама. Димни гасови се одводе на горе, а чврсти остаци на страну. Свака од ових шема захтева посебан облик конструкције убацивача горива, решетке и доњег дела ложишта где се налази решетка, који се међусобно разликују.

Сагоревање на решетци је радо прихватљив метод за сагоревање горива у балираном облику – чврст индустријски отпад или биомаса.

У случају система за сагоревање у флуидизованом слоју, гориво сагорева у двофазној мешавини гас-чврсто гориво. Гас се креће нагоре и кроз слој горива. При малим брзинама, честице су близу једна другој и пружају отпор кретању. При већим брзинама, долази до тачке где је сила довољно велика да раздвоји честице горива (минимална брзина флуидизације). Слој горива бива флуидизован и честице добијају карактеристике флуида тј. могу да се крећу слободно.

Разликују се два основна типа система за флуидизацију: мехурасти флуидизовани слој и циркулациони флуидизовани слој. При малим брзинама флуидизације и крупнијим честицама горива, флуидизовани слој је збијен и има видљиву површину. Вишак ваздуха потребан за флуидизацију пролази кроз овакав слој у виду мехурова, те се назива мехурасти флуидизовани слој. Одлике мехурасте флуидизације су ниска улазност честица горива у струју димног гаса и мала потреба за одржавањем материјала у слоју рециркулисањем. Са већим брзинама флуидизације и финијим честицама горива, површина слоја се губи, тј. постаје дисусована. Да би се одржала количина материјала у слоју, неопходна је већа циркулација. Густина слоја се смањује повећањем висине ложишта. Флуидизован слој у овом случају се зове циркулациони флуидизовани слој – систем има велику количину честица коју стално рециркулише из ложишта у рециркулациону грану и из ње назад у ложиште. Типичне брзине флуида у мехурастом и циркулационом флуидизованом слоју су 1,2-3,0 m/s и 4,6-9,1 m/s, респективно [22].

Због могућности да се у слој доведе кречњак, флуидизовани слој је изузетно погодан за смањење емисије сумпорних оксида.

У ЈП² Електропривреда Србије, практично једина технологија сагоревања у термоенергетским објектима је сагоревање у спрашеном стању.

Сагоревање угља у спрашеном стању је комплексна технологија која обухвата низ међусобно зависних процеса – од допреме угља на локацију термоелектране до опреме за пречишћавање димног гаса и његово испуштање у ваздух. За потребе сагоревања у спрашеном стању, гориво се суши и меље до одређене гранулације у млиновима (на термоелектранама у Србији у широком опсегу расподеле чеситца, 0-1,5 mm [23]). Из млинова се припремљено гориво транспортује до горионика помоћу којих се убацује у ложиште котла. Транспортни ваздух којим се гориво допрема до горионика је мали део укупног ваздуха који се убацује у ложиште. Остатак ваздуха се убацује одвојено, на вишој температури, тако да се постигне одговарајуће мешање са горивом у ложишту. Само сагоревање се одвија на високим температурама, и преко 1000°C, где су брзине хемијских реакција веома велике.

Сагоревање у спрашеном стању зависи од гранулације угља и од његових физичко-хемијских својстава (елементарни састав, густина, рефлексија, порозност). У току овог процеса долази до преноса масе и топлоте, чија комплексност није једнозначно одређена простим параметрима. За сврху пројектовања и квалитетног рада котлова, као и сагледавања последица сагоревања у погледу емисије полутаната, неопходно је знати међусобне зависности карактеристика угља и самог процеса сагоревања. У току пројектовања је неопходно узети у обзир специфичности испитиваног угља, с обзиром да поједини параметри сами за себе нису довољни показатељ понашања угља при сагоревању. Потребно је успоставити ове зависности у кључним фазама сагоревања, која је за домаће лигните, због своје количине волатила, фаза деволатилизације.

² ЈП – Јавно Предузеће

2.1 Процес сагоревања угља

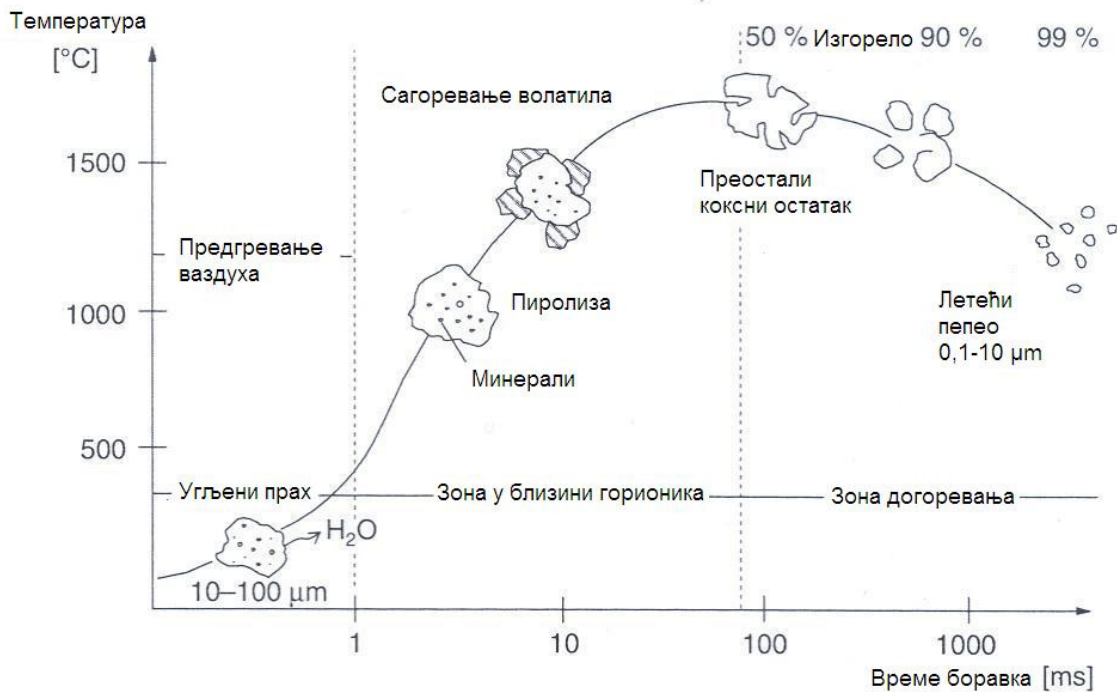
С обзиром да је угаљ хетерогено гориво, састављено од органског и неорганског дела, његово сагоревање представља комплексан процес.

Како се честице угља загревају, почиње ослобађање горивих испарљивих материја – волатила (процес деволатилизације). Током овог процеса долази до стварања: међуфазних продуката водоника, сумпора, азота; угљен монооксида и коксног остатка. Паљењем почиње процес сагоревања. Неопходни услови за паљење су довољна количина кисеоника из ваздуха који ће са волатилима створити запаљиву смешу и одговарајућа температура. По паљењу долази прво до сагоревања волатила, а затим и коксног остатка. Разликује се пет фаза процеса сагоревања угља (Слика 2.1):

1. Загревање и сушење,
2. Ослобађање волатила (деволатилизација),
3. Паљење,
4. Сагоревање волатила,
5. Сагоревање коксног остатка.

Прве две фазе представљају разлагање угља које настаје као последица загревања. Неопходна енергија (тј. топлота) за достизање температуре паљења се добија конвекцијом. У последње две фазе, органска материја сагорева хомогеним и хетерогеним реакцијама. Ове две фазе нису неопходно једна иза друге, већ се могу одвијати и паралелно. Време сагоревања волатила је знатно краће од времена потребног за сагоревање коксног остатка.

Сушење угља се одвија загревањем и на 100°C влага почиње да испарава. На температурама преко 300°C влага је у парном стању и ван честица угља. Поред влаге, на вишим температурама од 300°C долази до разградње органске структуре угља и ослобођања волатила. На температурама до 600°C долази до стварања гасова (CO_2 , CH_4 и лакши угљоводоници као што су C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2) и тера. Тер су комплексни угљоводоници који испаравају на температурама између $500\div 600^{\circ}\text{C}$ и врло лако се кондензују.



Слика 2.1 Шематски приказ сагоревања угља у спрашеном стању [21]

Сушење угља се одвија загревањем и на 100°C влага почиње да испарава. На температурама преко 300°C влага је у парном стању и ван честица угља. Поред влаге, на вишим температурама од 300°C долази до разградње органске структуре угља и ослобођања волатила. На температурама до 600°C долази до стварања гасова (CO_2 , CH_4 и лакши угљоводоници као што су C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2) и тера. Тер су комплексни угљоводоници који испаравају на температурама између 500÷600°C и врло лако се кондензују.

До температуре од 400°C, честице угља не мењају форму, док изнад ове температуре долази до омекшавања честице. Када температуре досегну 550°C, тер и гасови унутар честице угља доводе до бубрења честице. На температурама преко 600°C волатили су напустили честицу и долази до стварања коксног остатка.

Производи примарне деволатилизације (тј. разлагања угљене масе) морају проћи кроз микропоре до површине међупора или макропора. На том путу, они могу даље реаговати са околном органском масом угља (секундарне реакције). Степен реаговања зависи од брзине дифузије и од брзине хемијских реакција.

При повећању температуре, разлагањем тера настају H_2 , CO и чађ. Фракције и садржај волатила зависе од типа угља, величине честица, притиска на коме се процес одвија, врсте атмосфере у којој се процес одвија, брзине загревања и висине крајње температуре сагоревања. О овоме ће посебно бити речи у наставку овог поглавља.

Температура паљења је температура чијим достизањем, долази до сагоревања без потребе за додатном количином топлоте тј. брзина реакције досеже вредности где је количина топлоте која се одаје у околину мања од топлоте која се ослобађа хемијском реакцијом.

При сагоревању угља, неопходно је да волатили и коксни остатак дођу до температуре паљења. За паљење горивих испарљивих материја је неопходно стварање одговарајуће смеше са ваздухом и достизање температуре паљења ($500\div 700^\circ C$), док је за паљење коксног остатка неопходно досезање температуре паљења ($800^\circ C$) и довољно кисеоника на површини честице.

Процес паљења и трајање сагоревања зависи од брзине загревања и величине честица: код малих честица угља, паљење се дешава на површини честице. С обзиром на велики однос површине и запремине, температура паљења честице бива досегнута пре стварања запаљиве смеше волатила.

Сагоревање волатила је брзо и сматра се хомогеним (одвија се у гасовитиј фази). Период сагоревања је одређен временом ослобађања волатила из честице угља и периодом стварања запаљиве смеше са ваздухом. Највеће концентрације волатила су на површини честице, док удаљењем од површине честице, концентрација опада. Пречник пламена је већи од пречника честице $3\div 5$ пута. При сагоревању угља у спрашеном стању, процес сагоревања волатила се спаја између честица, па се сагоревање угља на овај начин може посматрати као сагоревање кохерентног гасног пламена.

Ослобађањем волатила из честице, остаје порозни материјал састављен претежно од угљеника и минералних материја, који се заједно називају коксни остатак. Брзина реакције хетерогеног сагоревања коксног остатка је мања од брзине реакције сагоревања волатила.

Око коксног остатка се стварају продукти сагоревања CO и H₂, и оксиданти O₂, CO₂ и H₂O. Кроз гасовити слој, оксиданти морају да прођу и дођу до коксног остатка, док продукти сагоревања морају да допру изван честице, односно до површине. Могуће је раздвојити три зоне у којима долази до различитих процеса:

- Зону хемијске реакције,
- Зону дифузије,
- Зону граничног слоја дифузије.

У зони хемијске реакције, O₂ продире у коксни остатак кроз систем пора, без већих промена честице. Брзина реакције је условљена једино хемијском реакцијом угљеника са кисеоником на површини пора. У зони дифузије, брзина реакције се повећава повећањем температуре. Унутар коксног остатка, у смеру ка центру честице, концентрације кисеоника опада. Брзина сагоревања зависи од тога колико брзо може доћи до снабдевања честице O₂ процесом дифузије унутар коксног остатка. У зони граничног слоја дифузије, на још вишим температурама, није могуће да кисеоник продре у поре. Сагоревање се одвија само на спољашњој површини честице. Током сагоревања, унутар коксног остатка, количина пепела се повећава. Око честице се ствара слој од пепела која отежава дифузију кисеоника. Како процес сагоревања напредује, тако је слој све дебљи, све више смањујући брзину сагоревања. У зависности од порекла угља, и количине волатила, приликом ослобађања волатила, ствара се мање или више порозна структура коксног остатка, што утиче на однос површине и запремине, и самим тим и на процес сагоревања [19][24].

2.2 Дефиниција угља и његов настанак

Постоји више различитих дефиниција, подела и модела термина угаљ. Тако у зависности од употребе постоји научна или техничка дефиниција, у зависности од гране науке које се угљем бави – геолошка дефиниција, хемијска, итд. Може се дати употребљива, кратка и свеобухватна дефиниција да је угаљ седиментна стена, која садржи преко 50% органске масе у односу на неорганску [25] и има способност да гори.

Угаљ је веома хетероген материјал који је прошао различите трансформације од праматерије до данашњих дана. Настао је масовним разлагањем биљних ткива и ћелија, које је прекрила плитка вода која је онемогућила додир овог материјала са ваздухом и брзо распадање биолошког материјала у угљен-диоксид и воду. Овај талог би касније прекрили слојеви песка и муља, стварајући анаеробне услове. У овим условима, анаеробне бактерије би довеле до даље трансформације органске материје.

Наталожене форме угљоводоника би, додатним таложењем материјала на површини и тектонским поремећајима, тонуле све дубље у земљу, где су током дугог временског периода (неколико милиона до стотина милиона година) биле изложене вишим температурама и притисцима, стварајући слојеве и претварајући се прво у тресет, а потом у лигнит, мрки и камени угаљ.

Временом, садржај угљеника је растао, а садржај водоника и кисеоника је опадао – угаљ би пролазио кроз еволутивне фазе мењајући физичко-хемијску структуру – од лигнита, преко мрких и камених угљева, све до антрацита (процес карбонификације). У зависности од околних услова (време, температура, притисак), као и особина почетне материје, створени су угљеви различитих технолошких карактеристика и топлотне моћи [26].

У зависности од почетне материје, pH^3 и Eh^4 тресетне мочваре, састава палеорелефа басена, близине вулкана и степена хемијске зрелости органске материје, у угљевима се могу наћи различита једињења и макро-молекули које ови елементи граде, у различитим количинама. Сваки басен, као и лежишта угља унутар басена, имају своје специфичности у виду разноликости почетног материјала и услова који су довели до стварања угља, те се угљеви међусобно разликују. У већим басенима може доћи и до већих варијације између појединих лежишта.

Порекло и еволуцију угља је могуће карактеризовати у три техничка параметра [27]:

³ pH вредност – мера активности водоникових јона (H^+)

⁴ Eh – редокс потенцијал – тенденција за примањем / отпуштањем електрона

1. Ранг угља – представља степен физчко-хемијских трансформација почетне материје у угаљ (процес карбонификације). Зависи од температуре којој је материјал био изложен и временског периода тог утицаја. Карбонификација је праћена смањењем садржаја влаге и испарљивих материја, а повећањем садржаја угљеника и рефлексije хуминита/витринита (Табела 2.3),
2. Тип угља – показује порекло основног материјала који је учествовао у стварању угља (нпр. дрво, папрат, алге итд.) односно мацерални састав,
3. Класа угља – показује чистоћу органске материје од неорганске, током формирања и процеса карбонификације угља.

У зависности од количине, елементи у угљу се могу поделити на [28]:

1. Макро елементе – елементе у количини преко 1000 ppm (C, H, O, N, S),
2. Микро елементе и халогене елементе – елементе у количини између 100÷1000 ppm (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti и халогени Cl, Br, I),
3. Елементе у траговима – елементе у количини испод 100 ppm (Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Se, Th, Tl, U, V, везани Zn).

Ови елементи у угљу могу различито бити везани у оквиру органског (већег) и неорганског (мањег) дела. Сматра се да је угаљ састављен од: (а) великог броја ароматичних група повезаних алифатичним ланцима, (б) алифатичних, карбоксилних и карбонилних бочних ланаца везаних за ароматичне групе и (в) појединачних компоненти везаних слабом везом. Ароматична једињења се састоје највише од угљеника, али садрже још и кисеоник, сумпор и азот. Хемијске везе су знатно јаче унутар коксног остатка, формираног након сагоревања угља, него везе унутар угља пре сагоревања.

Садржај угљеника, влаге и горивих испарљивих материја, као и осталих параметара техничке и елементарне анализе варира унутар класа и подкласа угља, а зависи од литотипног састава. У оквиру исте подкласе угља садржај угљеника ће бити виши код ксилитног угља, а нижи код земљастог и барског литотипа. Такође, садржај горивих испарљивих материја биће виши код земљастог и барског литотипа, него код ксилитног, јер садрже више мацерала липтинитске групе (остака спора, полена, кутикула, смола, воскова,

алги...). Виши садржај горивих испарљивих материја имају липтобиолитски угљеви у односу на хумусне угљева истог ранга и подкласе.

Табела 2.3 Класификација угљева према рангу [29]

Ранг	Подкласа	Садржај угљеника (%)	Садржај испарљивих материја (%)	Садржај влаге (%)	Рефлексија хуминита/витринита %R _r
Тресет		<60	>60	75	До 0,25
Лигнит		60,1-71	60,1-52	30	0,26-0,40
Мрки угаљ	С				
	В	71,1-80	52,1-40	5	0,41-0,50
	А				
Камени угаљ са високим садржајем горивих испарљивих материја	С				
	В	80,1-86	40,1-31	3	0,51-1,00
	А				
Камени угаљ са средњим садржајем горивих испарљивих материја					
		86,1-90	31,1-22	<1	1,01-1,50
Камени угаљ са ниским садржајем горивих испарљивих материја					
		90,1-91	22,1-14	1	1,50-2,00
Полуантрацит		91,1-92	14,1-8	1	2,01-2,50
Антрацит		92,1-95	8,1-2	2	2,51-5,00
Мета антрацит		95,1-98	<2	<1	5,01-6,50
Полуграфит		>98			6,51-9,00
Графит		>99			9,01-12,00

2.2.1 Органски део угља – мацерали

Структуре фосилизованог биљног материјала које чине угаљ, са својственим физичким и хемијским особинама, које детектујемо у микроскопу, називају се мацерали [29]. Постоје три групе мацерала: хуминит/витринит, липтинит и инертинит. Група хуминита/витринита се дели на три подгрупе, на основу присуства ћелијске структуре, степена очувања првобитне структуре, гелификације, морфолошких одлика, рефлексије и др. Класификација и идентификација мацерала се обавља на основу њихових оптичких својстава у одбијеној светлости, при микроскопском испитивању полираних препарата.

Хуминити/Витринити

Хуминити су мацерали који се појављују искључиво код угља ниског ранга – лигнита, и представљају прекурсоре мацерала витринитске групе у угљевима вишег ранга. Порекло воде, као и витринити, од лигнина, целулозе и танина и у литератури се не одвајају од витринита. Поредећи их са другим мацералима, карактеристичан им је висок садржај кисеоника и мали садржај угљеника и водоника. Као и код витринита, порастом ранга, расте садржај угљеника и опада садржај кисеоника. Елементарни састав хуминита је у следећим границама [30]:

- Угљеник – 60-77%,
- Водоник – 4-6%,
- Кисеоник – 18-28%.

Током процеса карбонификације који подразумева процесе хумификације, гелификације и витринизације, ткива биљака се трансформишу из хуминита у витрините.

Витринити воде порекло од дрвенастог биљног материјала – дебала, грана, лишћа и корења. Зависно од услова седиментације и процеса гелификације, на узорцима се могу уочити ћелијске структуре. Хемијски гледано, у питању су полимери, целулоза и лигнин. Из овог разлога, код већине угљева ова група мацерала је количински доминантна. Елементарни састав витринита зависи од ранга и креће се у следећим границама [31]:

- Угљеник – 77-96%,
- Водоник – 6-1%,
- Кисеоник – 16-1%.

Са повећањем ранга угљева, расте и садржај аромата код витринита. Што су мањи односи Н/С и О/С, виши је садржај ароматичних једињења.

Хуминити и витринити се деле на по три подгрупе мацерала, где свака подгрупа има по два мацерала (Табела 2.4). Хемијски састав и готово све оптичке и технолошке особине ових мацерала зависе од ранга угља.

Хуминити су оптички изотропни, међутим анизотропија може да се јави ако су још увек присутни остаци целулозе. Витринити су оптички анизотропни и код њих бирефлексија расте са повећањем зрелости угља [32]. Интензитет и боја флуоресценције код мацерала хуминитске групе су променљиви и зависе од самих мацерала, ранга угља, степена деградације и хумификације органске супстанце [30]. Флуоресцентна својства витринита зависе од врсте мацерала, ранга угља и степена битуминизације тј. ароматизације [32]. Носиоци су највеће количине угљеника и основних својстава (хемијских, физичких и технолошких) угљева. У поређењу са липтинитима и инертинитима, хуминити и витринити имају релативно висок садржај кисеоника. Степен зрелости тј. ранг угља одрђује се мерењем рефлексија хуминита/витринита и то мерењем рефлексије на улминиту Б (светли подтип) и колотелиниту Б (светли подтип).

Табела 2.4 приказује класификацију мацерала витринитске и хуминитске групе.

Мацерали подгрупе телохуминита воде порекло од ћелијских зидова биљака. Изграђени су од целулозе и лигнина и прекурсори су теловитринита. Текстинит је мацерал са добро очуваном структуром ткива која нису гелифицирана [33][30] и још увек имају отворене шупљине ћелија и велику сличност са примарним биљним материјалом. Разликују се два подтипа: Текстинит А (тамни), тамно сиве до тамно браон боје и јако ниске рефлексије и Текстинит Б (светли) сиве до браон боје и нешто вишом рефлексијом. Улминит може да представља потпуно или местимично гелифицирано ткиво са препознатљивом ћелијском структуром. Као резултат биохемијске и/или геохемијске гелификације текстинит прелази у улминит. Флуоресценција улминита је променљива, а њен интензитет се смањује са повећањем ранга угља. Разликују се два подтипа А (тамније сиве боје са ниском рефлексијом) и подтип Б (светло сиве боје са вишом рефлексијом). Телинит и колотелинит камених угљева образују се из добро очуваних хумифицираних ткива, које се налазе у тресету и лигнитима, тј. из телохуминита: текстинита и улминита, који се разликују према степену гелификације. Током процеса геохемијске гелификације улминит прелази у телинит, мацерал камених угљева са очуваном структуром и колотелинит, мацерал без јасно видљиве структуре биљака. За оба мацерала камених угљева карактеристично је велико колебање рефлексије витринита, мада услед јако високог нивоа карбонификације камених угљева на стадијуму антрацита, те разлике и нису велике.

Мацерали детрохуминитске подгрупе настају интензивним разлагањем ткива биљака и прекурсори су детровитринита. Сачињени су од финих честица величине мање од 10 μm . Издвојена су два мацерала атринит и денсинит. За атринит је карактеристична сунђераста до порозна структура и величина честица мања од 10 μm [30][33]. Има низак интензитет флуоресценције, али он зависи и од хемијског састава мацерала. Денсинит је мацерал који се састоји од финих дезинтегрисаних честица хуминита (<10 μm) разних облика који су цементовани аморфном хумусном супстанцом. У препаратима за одбијену светлост овај мацерал показује мање или више хомогену структуру са неизраженим рељефом. Денсинит је мање или више гелифицирана детритусна хумусна основна маса. Флуоресценција му је врло слаба или у потпуности одсуствује. У процесима гелификације денсинит, прелази у колодетринит камених угљева. Колодетринит је мацерал који представља мешавину финих честица витринита (величине <10 μm) и аморфне витринитске масе [32]. Такође садржи и мацерале липтинитске и инертинитске групе, као и субмикроскопске остатке неорганске материје. Има нижу рефлексију од колотелинита, која се на стадијуму антрацита скоро изједначава. Колодетринит флуоресцира у жуто браон до црвено наранцасту боју или одсуствује код камених угљева са ниском садржајем испарљивих материја. Витродетринит је мацерал подгрупе детровитринита који се јавља у виду мањих фрагмената витринита детритусног порекла различитог облика, која су оивичена не-витринитским материјалом, најчешће минералним материјама. Флуоресценција витродетринита је слична флуоресценцији теловитринита, док је рефлексија витродетринита нижа од колотелинита и колодетринита.

Мацерали гелохуминитске подгрупе имају разноврсно порекло. Настају од гелифицираних биљних ткива и хумусног детритуса, хумусног гела и флобафена – полифенолних супстанци из биљних ткива. Прекурсори су највећег дела геловитринита. Корпохуминит се јавља у хомогеним глобуларним или плочастим агрегатима, компактне или шупљикаве структуре. Не поседује флуоресцентна својства. Издвајају се два субмацерална: флобафинит и псеудофлобафинит [30]. У процесима гелификације корпохуминит, прелази у корпогелинит камених угљева. Гелинит је секундарни мацерал хомогене грађе који запуњава празне просторе, а образује се из колоидних хумусних раствора. Може да има компактну или порозну текстуру. Не флуоресцира у ултраљубичастој светлости. Издвојена су два субмацерала: левигелинит и поригелинит.

Табела 2.4 Класификација мацерала хуминитске и витринитске групе [30][32]

МРКИ УГЉЕВИ					КАМЕНИ УГЉЕВИ				
Група мацерала	Подгрупа мацерала	Мацерал	Тип мацерала	Варијетет	Група мацерала	Подгрупа мацерала	Мацерал	Варијетет	
ХУМИНИТИ	Телохуминит	Текстинит		А (тамни) Б (светли)	ВИТРИНИТИ	Теловитринит	Телинит		
		Улминит		А (тамни) Б (светли)			Колотелинит	А (тамни) Б (светли)	
	Детрохуминит	Атринит				Детровитринит	Витродетринит		
		Денсинит					Колодетринит		
	Гелохуминит	Корпохуминит	Флобафинит Псеудо-флобафинит			Геловитринит	Корпогелинит		
		Гелинит	Левигелинит Поригелинит				Гелинит		

Рефлексија хуминита/витринита

Рефлексија хуминита/витринита је параметар на основу ког се одређује ранг угља, сем пар изузетака [34]. Само мерење је стандардизовано (ISO 7404-5 (2009)[35] и ASTM D2798-05 (2005)[36]) и врши се под микроскопом, на коме се мери проценат рефлектоване монохроматске зелене светлости о полирану површину мацерала у узорку. На једном узорку се мери најмање 100 тачака, и врши статистичка обрада и одређивање средње рефлексије [37].

Боја витринита је од тамно сиве код угљева ниског ранга, до светло сиве и беле код угљева вишег ранга. Рефлексија се креће у опсегу између 0,5% до >7,0% [32].

Липтинити

Група липтинита изграђена је од једнородних делова биљака, које су отпорне на разлагање тј. воде порекло од спора, кутикула, воскова, смола, биљних масти и уља.

Липтинити су најволатилнији мацерали. Садрже највише водоника и алифатичних угљеводоника нормалног низа у односу на остале мацерале. Због високог садржаја водоника, при термичком третману стварају велику количину течних и гасовитих производа. На високим температурама се већина липтинита разлаже, док преостали задобијају оптичка својства слична витринитима [38].

Рефлексија липтинита је нижа од рефлексије витринита истог угља. Ова особина омогућава добру идентификацију и разликовање ове две врсте мацерала. Боја и интензитет флуоресценције варира од зелено жуте до тамно браон. Интензитет флуоресценције постепено опада са повећањем ранга угља и нестаје на стадијуму антрацита [38].

Мацерали липтинитске групе су [38]:

- Споринит-Полинит,
- Кутинит,
- Резинит,
- Суберинит,
- Алгинит,
- Липтодетринит,
- Битуминит,
- Хлорофилинит,
- Ексудатинит.

Споринит-полинит води порекло од полена и спора копнених биљака. Јавља се у појединачним, добро очуваним формама променљиве величине зрна, дебљине опне. Најчешћи је липтинитски мацерал у угљевима. Кутинит води порекло од кутикула листова. Јавља се у добро очуваним и издуженим формама, са назубљеним ивицама и високим рељефом. Резинит настаје од биљних смола, воскова, масти и уља. Јавља се у виду овоидних (јајастих), глобуларних и неправилних форми, као запуна у ћелијским просторима или импрегнација у витринитима. У оквиру резинита се понекад нађу и балони гаса различитих величина. Оптичка својства могу да варирају зависно од порекла и ранга. Суберинит настаје од суберинског ткива (воскаста водонепропусна материја) и има ћелијску структуру и интензивну флуоресценцију. Алгинит води порекло од различитих врста алги, које се налазе најчешће у колонијама. Редак је у хумусним угљевима, а главни је састојак сапропела. Алгинит се јавља као: телалгинит, у виду појединачних дискова или колонија, са развијеном унутрашњом структуром и интензивном флуоресценцијом и ламалгинит, у виду ламела тањих од 5 μm , променљиве дужине и нижег степена флуоресценције у односу на телалгинит. Липтодетринит настаје од фрагмената других липтинитских мацерала. Јавља се у виду ситних форми неправилног облика, променљивих оптичких својстава и флуоресценције. Јавља се у виду сочива и у потпуно неправилним формама. Битуминит представља бактеријски производ разлагања алги и фитокласта. Аморфан је и често гради основну масу око осталих мацерала и флуоресцира у наранџасто-браон боји. Хлорофилинит потиче од хлорофила биљака. Променљивог је облика, најчешће у виду чесиа величине 1-5 μm , и има интензивну црвену боју у ултраљубичастој светлости. Редак је мацерал, а присутан је у угљевима, који су настали у хладнијим климатском условима. Ексудатинит је

секундарни мацерал, који настаје од ослобођених угљоводоничних супстанци и на рачун других мацерала липтинитске групе. Испуњава шупљине и ћелијске структуре. У одбијеној светлости је готово црн, али има итезивну флуоресценцију [38].

Инертинит

Група инертинита је по пореклу слична групи витринита. Ове групе се разликују по присуству кисеоника у инертинитима. За инертините је карактеристично да имају велику количину угљеника, и малу количину кисеоника и водоника у одосу на друге мацералне групе [39].

У односу на остале мацерале најмање су волатилни. У односу на витрините, рефлектована светлост инертинита је већа и креће се изнад 6%. Боја је светло сива, сивкасто-бела до бела. Инертинити показују врло слабу флуоресценцију. Табела 2.5 приказује класификацију мацерала инертинитске групе.

Табела 2.5 Класификација мацерала инертинитске групе [40]

Мацерали са добро очуваном ћелијском структуром биљака	- Фузинит - Семифузинит - Фунгинит
Мацерали са делимично очуваном ћелијском структуром биљака	- Секретинит - Макринит - Микринит
Фрагменти инертинита	- Инертодетринит

С обзиром на разлике у пореклу између витринита и инертинита, постоје и прелазни мацерали – фузинит и семифузинит. Фузинит се лако уочава препознатљивом ћелијском структуром и белом бојом, док се код семифузинита теже препознају ћелијске структуре – структуром је ближи витринитима. Семифузинит је беле боје и ниже рефлексије од фузинита.

Елементарни састав фузинита је у следећим границама [39]:

- Угљеник – 71,0-94,0%,
- Водоник – 4,0-2,0%,
- Кисеоник – 20,3-2,2%.

Фунгинит настаје од спора, склероција, хифа, мицелија и других ткива гљива. Јавља се у сферичним и другим формама са израженом ћелијском структуром. Високе је рефлексије. Не флуоресцира, осим уз присуство битумена. Секретинит се јавља у глобуларним, овалним, полиедарским и везикуларним формама нећелијске структуре. Високе је рефлексије, а његово порекло није у потпуности јасно; највероватније настаје оксидацијом смола и смолних тела. Макринит настаје алтерацијом хумусног гела. Високе је рефлексије. Јавља се у виду неправилних форми и компактних заобљених фрагмената већих од 10 μm . Микринит се јавља као производ карбонификације, настаје од остатака липидних супстанци и при изразитом уситњавању других инертинитских мацерала. Састоји се од врло ситних честица, мањих од 2 μm . Беле је боје и високе рефлексије. Инертодетринит се јавља у виду ситних зрна, мањим од 10 μm , беле боје, неправилног облика и непрепознатљиве структуре. Карактеристичан је за сапропелне угљеве [39].

Како расте ранг угља тако се разлике у саставу између витринита и инертинита смањују [40].

Литотипови и микролитотипови

Распоред и структура мацерала се разликује од угља до угља, чинећи асоцијације које су макроскопски препознатљиве, и називају се литотипови. Према својим макроскопским карактеристикама (боја, прелом) могуће је раздвојити и препознати четири литотипова мрких угљева [27]: барски, ксилитни, фузенизирани и земљасти, и четири литотипова камених угљева: витрен, кларен, дурен и фузен.

За разлику од литотипова, на микроскопском нивоу сем мацерала одређују се и микролитотипови. У зависности од броја мацералних група које улазе у њихов састав, микролитотипови су подељени на мономацерале (кад су изграђени од једне групе

мацерала), бимацерале (кад су изграђени од две групе мацерала) и тримацерале (када су изграђени од три групе мацерала).

2.2.2 Неоргански део угља

Неоргански део угља обухвата:

1. Растворене соли и друге неорганске материје унутар влаге у угљу,
2. Неорганска једињења срасла са мацералима,
3. Различити минерали који граде засебна зрна (кристалне и/или аморфне структуре).

Садржај и врста минералних материја зависе од састава и врсте стена које изграђују палеорељеф басена, термалног флукса басена, близине мора и активног вулкана, као и нивоа воденог стуба у тресетној мочвари.

Најчешћи елементи неорганског дела угља су силицијум (Si), алуминијум (Al), натријум (Na), калцијум (Ca), магнезијум (Mg) и гвожђе (Fe). До добре расподеле ових елемената у угљу долази као последица добре растворљивости њихових соли у води, која омогућава миграцију јона, који су везани за карбоксилну (-COOH), хидроксилну (-OH) или фенолну (C₆H₅) групу [41].

Минерали који се јављају у угљу могу бити сингенетски, створени у исто време када је вршена депозиција органске материје, и епигенетски, накнадно створени због промене услова тј. из редукциониху оксидационе и/или утицај лаве, магме или хидротермалних раствора [42].

Табела 2.6 приказује најчешће минерале који се јављају у угљу.

Најчешћи минерали у угљу су минерали глина, затим кварц, пирит, сидерит, калцит, доломит, анкерит, зеолит и апатит.

Глине се у угљеном слоју појављују најчешће у виду прослојака и/или сочива различите дебљине, као и фино распршених честица у оквиру органског дела.

Табела 2.6 Најчешћи минерали нађени у угљу и нискотемпературном пепелу угља [43]

Силикати		Карбонати	
Кварц	SiO ₂	Калцит	CaCO ₃
Калцедон	SiO ₂	Арагонит	CaCO ₃
Глине:		Доломит	CaMg(CO ₃)
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Анкерит	(Fe,Ca,Mg)CO ₃
Илит	K _{1.5} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{1.5})O ₂₀ (OH) ₄	Сидерит	FeCO ₃
Смектит	Na _{0.33} (Al _{1.67} Mg _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Давсонит	NaAlCO ₃ (OH) ₂
Хлорит	(MgFeAl) ₆ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Стронцијани	SrCO ₃
		т	
		Витерит	BaCO ₃
		Алстонит	BaCa(CO ₃) ₂
Фелдспати	KAlSi ₃ O ₈		
	NaAlSi ₃ O ₈	Сульфати	
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Турмалин	Na(MgFeMn) ₃ Al ₆ B ₃ Si ₆ O ₂₇ (OH) ₄	Базанит	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O
Аналцим	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	Анхидрид	CaSO ₄
Клиноптилоли	(NaK) ₆ (SiAl) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	Барит	BaSO ₄
т			
Хеиландит	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·6H ₂ O	Коквимбит	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
		Розенит	FeSO ₄ ·4H ₂ O
Сулфиди		Сзомолнокит	FeSO ₄ ·H ₂ O
Пирит	FeS ₂	Натројарозит	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Маркасит	FeS ₂	Тенардит	Na ₂ SO ₄
Пиротин	Fe _(1-x) S	Глауберит	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂
Сфалерит	ZnS	Хексахидрид	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Галенит	PbS	Чермигит	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
			О
Антимонит	SbS		
Милерит	NiS	Остало	
		Анатас	TiO ₂
		Рутил	TiO ₂
Фосфати		Бемит	Al·O·OH
Апатит	Ca ₅ F(PO ₄) ₂		

Крандалит	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гетит	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Горексит	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Крокоит	PbCrO_4
Гојазит	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Хромит	$(\text{Fe}, \text{MG})\text{Cr}_2\text{O}_4$
Монацит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd})\text{PO}_4$	Клаусталит	PbSe
Ксенотим	$(\text{Y}, \text{Er})\text{PO}_4$	Циркон	ZrSiO_4

Кварц је минерал који је доста присутан у угљу, у који доспева када се кроз водене токове и спирањем из околних стенапреноси у тресетну мочвару. Кварц се у угљу се јавља у облику зрна, као и унутар пукотина, када запуњава пукотине и тада је најчешће епигенетски створен.

Пирит је најчешћи сулфид гвожђа, а настаје радом сумпорних бактерија. Више концентрације пирита настају у јако редукционим и алкалним срединама. Разноврсност облика сулфида у угљу доводи до закључка да су ови облици настајали у различитим фазама стварања. Сингенетски пирит настао је током депоновања органске материје у тресетној мочвари, и претежно се налази у витриниту у виду стиних индивидуалних кристала или агрегата. Може се, такође, наћи у пукотинама и шупљинама унутар различитих мацерала и минерала (обично епигенетски). Ови пирити се јављају у виду самосталних кристала и њихов настанак је често везан са циркулацијом хидротермалних раствора.

Карбонати, као и сулфиди гвожђа, могу бити сингенетски и епигенетски, а унутар угљеног слоја јављају се у виду прослојака и сочива. Сидерит је присутан у угљу у виду већих сферних комада, сочива, прослојака или испуна претежно насталих током стварања басена. Постоје и епигенетски сидерити, који су настали као резултат циркулисања флуида кроз микрошупљине и микропрслине. Калцит, доломит и анкерит настају као самостална зрна, у виду сочива или испуна пукотина и прслина. Сидерит је уобичајен за угљеве настале у језерским – слатководним срединама, док се анкерит и калцит јављају код паралских угљева [44].

2.2.3 Сагоревање мацерала

Током сагоревања, количина створеног CO_2 је везана за количину угљеника у угљу и топлотну моћ угља. Ове две величине су зависне од садржаја мацерала у угљу, који због

својих различитих физичких и хемијски особина, битно утичу на сагоревање [45]. Витринит и липтинит су хемијски реактивни током деволатилизације, док код инертинита нема једнозначних резултата. Реактивност мацерала се смањује следећим редоследом: липтинити > витринити > инертинити.

Процес деволатилизације угља зависи од ранга угља тј. од садржаја хуминита/витринита. У односу на друге мацерале, витринит сагорева на благо вишим температурама [46]. Угљеви који садрже доста витринита у процесу деволатилизације производе набубрели коксни остатак, који је веома порозан [47]. Порозност највише зависи од ранга угља [48], где се смањењем ранга повећава структурална комплексност коксног остатка [49].

Због велике количине водоника, липтинит је најреактивнији мацерал. Због алифатичне природе липтинита, они се најчешће разлажу у волатиле, те добро потпомажу паљење и сагоревање. Када угљ садржи већу количину липтинита, честа је нижа температура паљења [50]. Како се повећава ранг угља, особине угља богатог липтинитом постају сличне онима богатим витринитима. Током деволатилизације, међу-продукти сагоревања липтинита могу реаговати са другим материјама (мацералима) и довести до агломерације честица [51].

Инертинити различито реагују при сагоревању. Поједини инертинити се понашају реактивно, док се други понашају инертно. Поготову је уочљива разлика између појединих подврста инертинита која може бити већа него између појединих мацерала. Утврђено је да границу реактивности одређује ранг угља, и да испод те границе инертинити постају флуидни током деволатилизације [52]. Облик коксног остатка насталог током деволатилизације инертинита зависи од рефлексije инертинита. У случају реактивних инертинита, коксни остатак је неправилног облика, често издуженог, са дугим, уским и паралелним порима [53].

Упоредним експериментом деволатилизације витринита и инертинита код кинеских угљева [54] дошло се до закључка да су почетна температура издвајања волатила и температура максималног издвајања волатила код ових мацерала различите – обе температуре су више код инертинита. Витринит увек има виши садржај алифатичних једињења са доста функционалних група у односу на инертинит, што утиче и на нижу

термичку стабилност него код инертинита. Коксни остатак витринита је у односу на инертините богатији водоником и сиромашнији угљеником, на истој температури деволатилизације. Повећањем температуре, разлике у садржају угљеника, водоника и кисеоника, као и однос Н/С и О/С између витринита и инертинита у коксном остатку постаје све мањи. На температури од 900 °С, ови односи у коксном остатку су приближно исти.

2.3 Преглед испитивања процеса деволатилизације

Количине и садржај волатила и тера добијених у процесу деволатилизације зависи од низа фактора – зависе од типа угља, величине честица, притиска на коме се процес одвија, врсте атмосфере у којој се процес одвија, брзине загревања, висине крајње температуре сагоревања итд. Вршен је велики број оваквих испитивања са променом неких од наведених параметара, а у оквиру дисертације ће бити приказан преглед само испитивања која су обухватала промену величина које су мењане у оквиру експеримента (ове дисертације) или директно утичу на сам процес.

Gibbins-Matham и Kandiyoti [55] су испитивали пиролизу угља у реактору са мрежицом. За узорке су користили четири врсте угља (Табела 2.7).

Табела 2.7 Карактеристике испитиваног угља [55]

Угаљ	Ранг	Аналитичка маса, %				
		Сагорива маса			Сува маса	
		С	Н	О	С	А
Wyodak-Anderson	Мрки угаљ	74	5,1	19	0,5	8
Illinois бр. 6	Камени угаљ са високим садржајем испарљивих материја	77	5,7	10	5,4	16
Pittsburgh бр. 8	Камени угаљ са високим садржајем испарљивих материја	83	5,8	8	1,6	9
Pocahontas бр. 3	Камени угаљ са ниским садржајем испарљивих материја	91	4,7	3	0,9	5

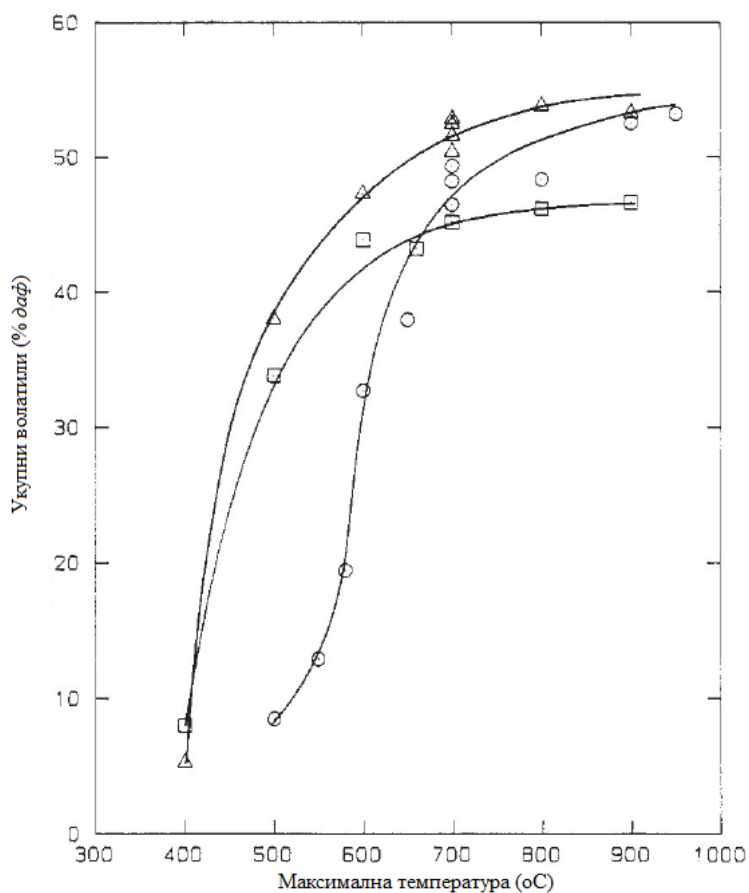
Испитивања су вршена са угљем величине честица између 100-150 μm , масе узорка 5-10 mg по испитивању. Испитивање је вршено са брзином загревања од 1-1000 K/s и без и

са периодом задржавања на максималној температури по постизању исте. По престанку задржавања на максималној температури, реактор је хлађен брзином од ~ 500 K/s. По завршетку испитивања, волатили су се задржавали најдуже око 2 ms у реактору, одакле би их инертним гасом (хелијум) под притиском испирали.

Слика 2.2 приказује добијене резултате за угаљ Pittsburgh бр. 8.

Са Сlike 2.2 се закључује да су приноси волатила у зависности од брзине загревања (1 и 1000 K/s), без задржавања по достизању максималне температуре, различити. Уочено је да је, до температуре од 700 °C, количина добијених волатила током спорог загревања већа од оне добијене брзим загревањем. На датој температури при загревању од 1 K/s приноса волатила достиже свој максимум. Даљим повећањем температуре, при брзини загревања од 1000 K/s долази до повећања приноса волатила. Дакле, повећањем брзине загревања, може се добити мањи или већи принос волатила, зависно од максимално досегнуте температуре.

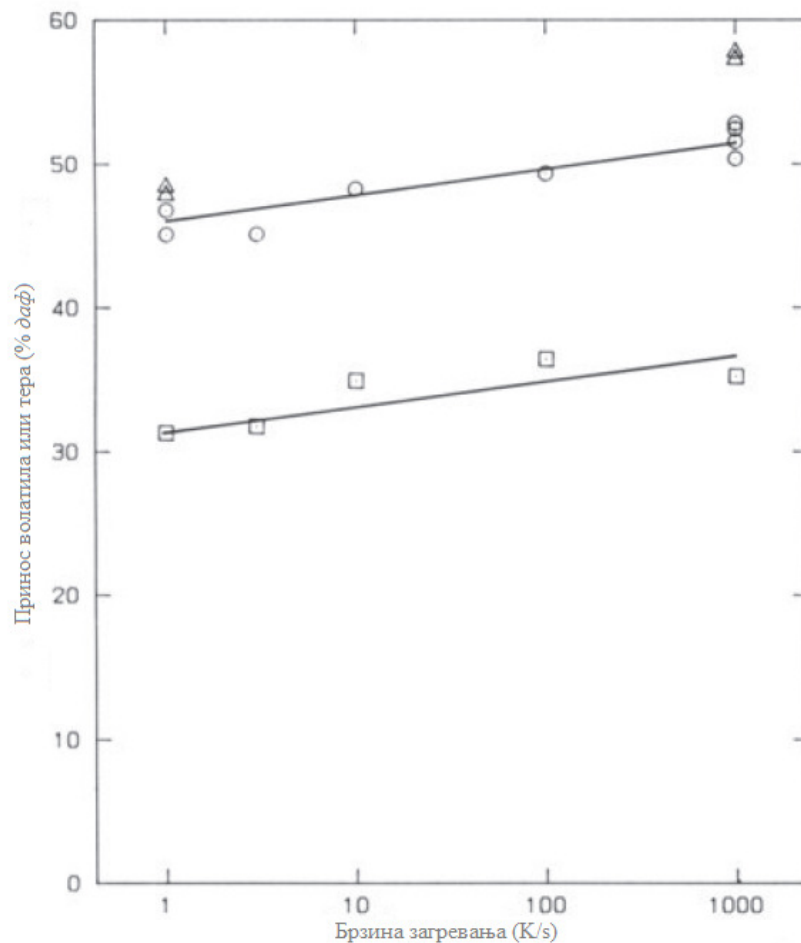
Ако се по достизању максималне температуре, та температура одржава још 30 s, при малим брзинама (1 K/s), крива неће много одступати од оне без задржавања (није приказано на преузетој слици [55]). Међутим, при брзим загревањима (1000 K/s), долази до промене изгледа криве, која је сада по изгледу приближнија оној за брзину загревања од 1 K/s. На температурама изнад 400 °C се добија већи принос волатила за случај са задржавањем у односу на без задржавања (1000 K/s). При мањим максималним температурама, разлика приноса волатила између случаја без и са задржавањем на максималној температури је већа; док се та разлика смањује повећањем максималне температуре. Ово смањење разлика приноса волатила се уочава око температуре 600 - 700 °C и представља показатељ да је досегнута граница у хемијској реакцији.



Слика 2.2 Ефекат брзине загревања и времена задржавања на максималној температури на масу приноса волатила угља Pittsburgh бр. 8. □ – 1000 K/s, задржавање 0 s, ○ – 1 K/s, задржавање 0 s, △ - 1000 K/s и задржавање 30 s [55]

На Слици 2.3 су приказани приноси укупних волатила и тера при промени брзине загревања за угљак Pittsburgh.

Претпоставило се да је при малим брзинама загревања, пренос масе кроз честице угља ограничен, те да зато постоји већи принос волатила при већој брзини загревања. Ова претпоставка је испитивана тако што се при различитим брзинама загревања користио уместо атмосферског притиска – вакуум. Вршена је пиролиза до 700°C, са временом задржавања на максималној температури од 30 s, и коришћена је „хватаљка тера“. За резултат се добило да вакуум утиче више на принос волатила при брзини загревања од 1000 K/s него код брзине загревања од 1 K/s, што је потпуно супротно од очекиваног.



Слика 2.3 Ефекат брзине загревања на принос волатили и тера угља Pittsburgh бр. 8, на максималној температури од 700 °C, са задржавањем од 30 s. о – волатили, □ – тера, Δ - волатили под вакуумом (~0,133 Pa) [55]

Ово се може објаснити тиме да при преносу масе пластичност угља игра већу улогу од притиска – при мањој брзини загревања не долази до бубрења узорка те се волатили и даље не ослобађају из унутрашњости честице, док при већој брзини долази до бубрења (иако је оно мање под вакуумом него при атмосферском притиску). Такође је уочено повећање приноса тера повећањем брзине загревања, што наводи на закључак да до повећања укупног приноса волатили долази повећањем приноса тера.

У наставку свог истраживања Gibbins и Kandiyoti [56] су испитивали два различита угља (Табела 2.8) и додатно варирали радни медијум током процеса пиролизе, режим пражњења реактора са мрежицом и притисак.

Табела 2.8 Карактеристике испитиваног угља [56]

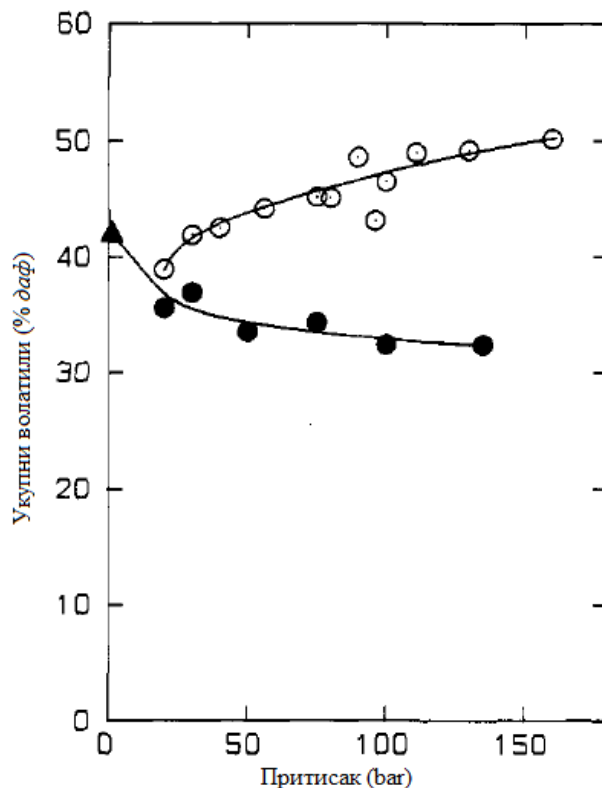
Угаљ	Ранг	Сува маса, %						
		Зап	А	С	Н	О ^а	Н	С
Lindby	камени ниског ранга	36,0	4,0	77,8	5,1	10,1	1,6	1,4
Pittsburgh No. 8	камени	37,82	9,25	75,50	4,83	6,74	1,49	2,10

^а – Кисеоник као разлика до 100%, укључује садржај хлора итд., као и грешке

Као радни медијуми су коришћени хелијум и водоник. Усвојена је максимална температура од 600°C, превасходно због приноса тера. Принос тера се битно не повећава повећавањем максималне температуре преко 600°C, ако је време задржавања на максималној температури дуже од 5 s и ако је брзина загревања до 1000 K/s. Испитивана времена задржавања су била у интервалу од 0 до 200 s. Као режими пражњења реактора су употребљавана два режима: брзи и дифузни режим (дифузни – пражњење протоком гаса са дна реактора на горе брзином од 1 l/min).

Притисак је вариран између 0-150 bar. Резултати испитивања приказани су на Слици 2.4. Као што се уочава са слике, принос волатила при деволатилизацији у атмосфери хелијума (инертни гас) са порастом притиска (до ~25 bar) прво нагло, а потом блаже опада. У атмосфери водоника, принос волатила у првом тренутку, са порастом притиска, опада, међутим, како притисак расте, тако и принос волатила расте.

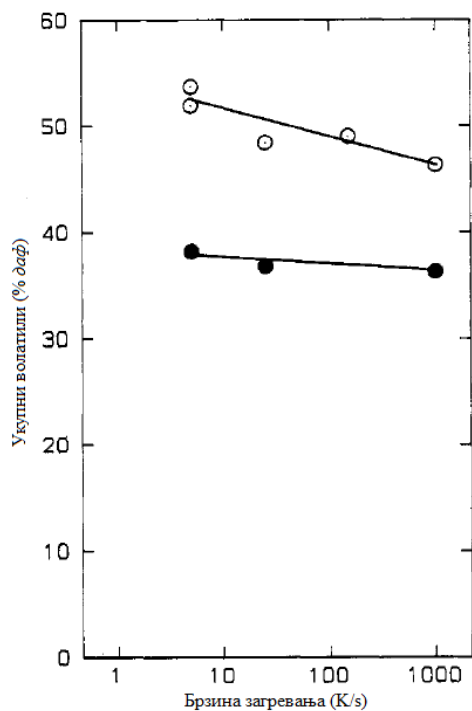
Утицај промене брзине загревања се уочава и на вишим притисцима (Слика 2.5). У обе атмосфере, хелијумовој и водониковој, долази до промене приноса волатила. У атмосфери хелијума (инертни гас) повећањем брзине загревања долази до благог пада приноса, док у атмосфери водоника, при повећању брзине загревања долази до видно мањег приноса волатила. Разлика у приносима волатила приликом примене две различите атмосфере је већа при мањим брзинама загревања. До ове појаве долази услед тога што на мањим брзинама загревања постоји већа хемијска интеракција између водоника (из атмосфере реактора) и угља.



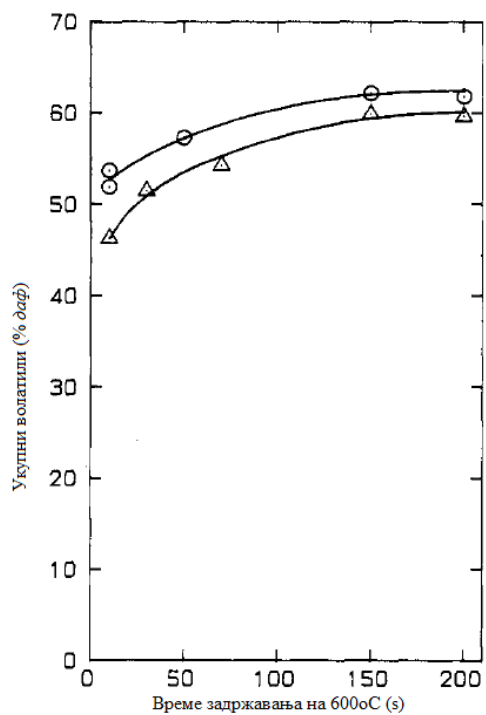
Слика 2.4 Ефекат притиска на принос волатила угља Lindby у атмосфери хелијума и водоника при брзини загревања од 625 K/s, максималној температури од 600 °C и времену задржавања на тој температури од 10 s.

○ – водоник, 10 s задржавања, дифузни режим; ● – хелијум, 10 s задржавања, дифузиони режим; ▲ – хелијум, 30 s задржавања, брзо испирање реактора [56]

Међутим, са овог дијаграма се не може уочити да ли је ова разлика већа зато што водоник потпомаже принос волатила током почетног периода деволатилизације или је реч о дужем (10 s) термичком разлагању коксног остатка. Из тог разлога је урађено испитивање са променљивим временом задржавања, при брзинама загревања од 5 и 1000 K/s (Слика 2.6). Са Сликe 2.6 се може уочити да, повећавањем времена задржавања, разлика између брзина загревања постаје мања. При вредности од 200 s, ова разлика је око 2%, што иако може бити разлика у утицају брзине загревања, пре је последица разлике настале при експерименталним испитивањима.



Слика 2.5 Ефекат промене брзине загревања на принос волатила угља Pittsburgh бр. 8. у атмосфери хелијума и водоника при максималној температури од 600 °С, времену задржавања на тој темп. од 10 s, и притиску од 70 бар. ○ – водоник, ● – хелијум [56]

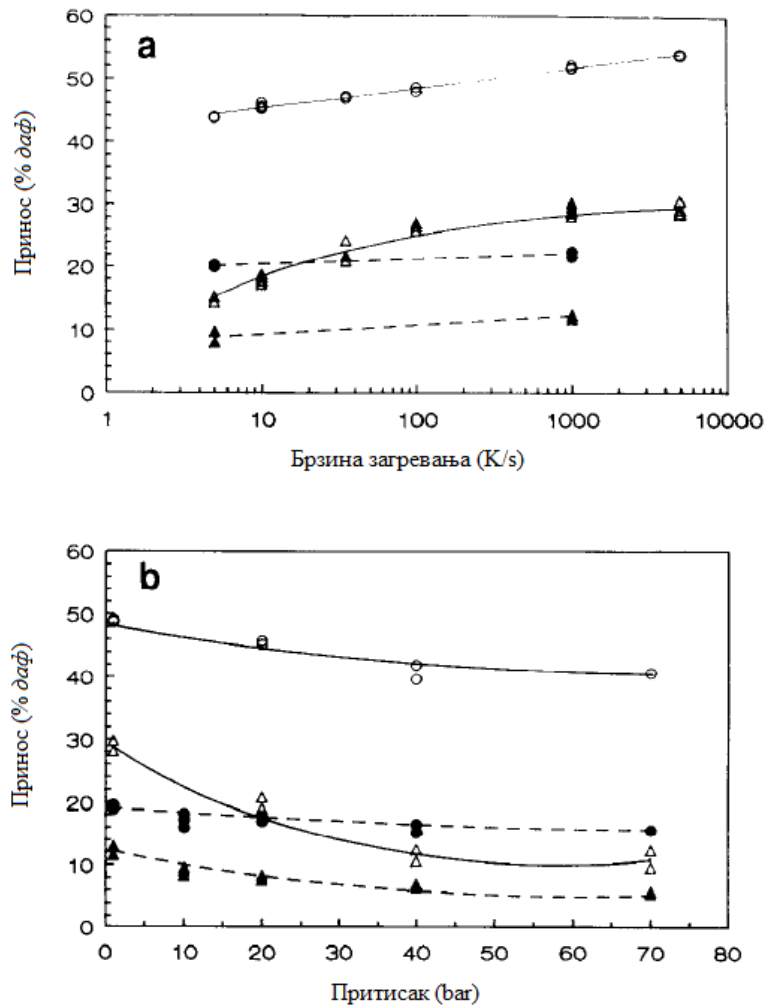


Слика 2.6 Ефекат времена задржавања по достигању максималне темп. од 600 °С на принос волатила угља Pittsburgh бр. 8. у атмосфери водоника на 70 бар и дифузионим режимом избацивања. ○ – брзина загревања од 5 K/s, Δ - брзина загрев. од 1000 K/s [56]

Сai и сарадници [57] су анализирали различите угљеве (Illinois бр.6 (SBN) и Tilmanstone) и утицај брзина загревања и притисака на принос волатила. За испитивања су коришћени угљеви гранулације 106-150 μm , где је маса по узорку била 5-7 mg. Као медијум за испирање волатила из реактора је коришћен хелијум. Приликом испитивања процеса деволатилизације угља при притисцима до 1 bar, брзина загревања варирана је између 5-5000 K/s. Максимална температура процеса је износила 950 °C, док је време задржавања на овој температури износило 5 s. Приликом испитивања процеса деволатилизације угља при притисцима између 1-70 bar, брзине загревања износила је 1000 K/s. Максимална температура је износила 700 °C са временом задржавања на овој температури од 10 s.

На Слици 2.7 се виде резултати утицаја брзине загревања и притиска – повећањем брзине загревања расте принос волатила при притиску од 1 bar, док са повећањем притиска опада принос волатила (услед већег спољашњег притиска који волатили морају да савладају да би напустили честицу). Такође је уочљиво да угаљ Illinois бр.6 има веће приносе волатила од угља Tilmanstone, већа варирања приноса при премени ових параметара, што је последица састава ових угљева (тј. мањег ранга угља Illinois бр.6 од ранга угља Tilmanstone).

Може се приметити да је за угаљ Illinois принос волатила наставио да расте повећањем брзине загревања преко 1000 K/s, док је принос тера растао минимално. Такође, при повећању притиска, опадање укупног приноса волатила је мање од опадања приноса тера, што доводи до закључка да је дошло до крековања дела тера у гасовите угљеводонике. Zeng је у свом испитивању потврдио овакве закључке [58]. На повишеним притисцима долази до смањења приноса тера услед тога што тежи молекули тера (богати угљеником и сиромашни водоником) испаравају на нижим притисцима. На вишим притисцима испарава тер богат водоником. Овај тер садржи више водоника од коксног остатка, и учествује у процесу стварања лаког гаса. Овим се на повишеним притисцима јавља повећани принос лаког гаса.



Слика 2.7 а) Ефекат промене брзине загревања на принос волатила, на притиску од 1 bar, б) ефекат промене притиска на принос волатила, при брзини загревања од 1000 K/s. Угаљ Illinois бр. 6: Δ – тер, ◻ – укупни волатили; угаљ Tilmanstone: ▲ – тер, ● – укупни волатили [57]

Ове две појаве нису уочене код угља Tilmanstone.

Wang и сарадници су у свом раду [59] испитивали реактивност коксног остатка и утицај температуре и брзине загревања. Испитивање су вршили на два угља: Gedling (GD) и Taff Merthyr (TM), где је први камени угаљ из Уједињеног Краљевства, богат волатилима, док је други камени угаљ сиромашан волатилима. Испитивање је вршено на узорцима гранулације 106-150 μm и масе 5-7 mg. Узорци су испитивани у реактору са усијаном мрежицом и брзином загревања између 274-5273 K/s, на температурама до 1500°C и дужином задржавања до 30 s. Тер је у реактору сакупљан „хватачем“ која се налазила изнад мрежице, и реактор је хлађен течним азотом. Резултати елементарне

анализе угља и деволатизованих производа су дате у Табела 2.9. Количина тера је дата из разлике маса тежине „хватача“ пре и после деволатилизације.

Табела 2.9 показује да се у коксном остатку GD принос угљеника налази у границама између 80,5-84,3% и да се повећањем температуре благо повећава и принос угљеника. Повећањем температуре деволатилизације принос водоника се битно смањује, где је при достизању температуре од 950 °C количина водоника нагло сведена испод 1%. Битно повећање приноса тера и укупних волатила су запажене код Gedling угља на 700 °C при повећању брзине загревања од 274-1273 K/s. Даљим повећањем брзине загревања на 5273 K/s, укупни принос волатила се благо повећава, док принос тера остаје исти. Укупни принос волатила се такође повећава повећањем температуре – при загревању од 1273 K/s принос волатила се повећава са 45,2% на 700 °C до 53,5% на 1500 °C. Повећањем температуре изнад 700 °C не утиче на количину тера. Са изузетком узорка GD700/1/30 (угаљ GD, максимална температура 700°C, брзина загревања 1 °C s⁻¹, време задржавања на максималној температури 30 s), принос тера је увек већи од половине укупног приноса добијених волатила.

Табела 2.9 Приноси деволатилизације и карактеризација угља и коксних остатака добијених испитивањем деволатилизације угљева GD и TM[59]

Узорак	Укупно вол.*	Принос тера*	C*	H*	N*	N/C x 10 ⁻²	H/C
Угаљ GD			74,6	4,7	1,6	1,8	0,76
Угаљ TM			87,9	3,9	1,4	1,4	0,53
GD700/1/30	38,4	15,7	82,0	2,3	1,8	1,9	0,34
GD700/200/30	43,3	26,0	80,5	2,2	1,8	1,9	0,33
GD700/1000/30	45,2	28,9	81,3	2,2	1,7	1,8	0,32
GD700/5000/30	46,2	28,9	80,7	2,1	1,7	1,8	0,31
GD950/1000/30	47,7	27,4	83,3	0,9	1,8	1,9	0,13
GD950/5000/30	49,0	29,4	83,8	0,8	1,6	1,6	0,11
GD1100/1000/5	49,7	28,2	82,9	0,7	1,6	1,7	0,10
GD1200/1000/2	50,8	28,0	82,6	0,4	1,6	1,7	0,06
GD1500/1000/2	53,5	-	84,3	0,4	0,9	0,9	0,06
TM1000/50/2	12,3	7,0	90,5	0,7	1,3	1,2	0,09
TM1000/5000/2	17,4	9,3	89,0	0,5	1,3	1,3	0,07

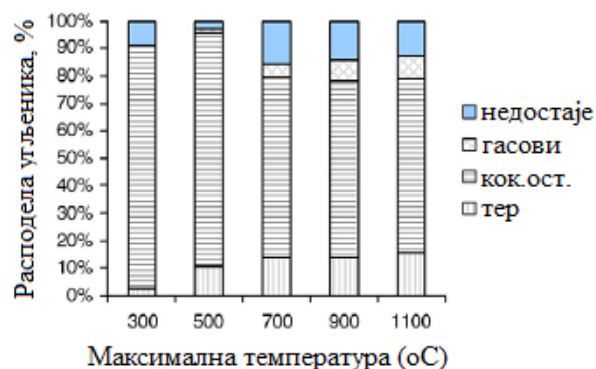
* - % m/m (сува маса)

Chen и сарадници [60] су вршили испитивање деволатилизације два узорка угља, угаљ ниског ранга А и мрки угаљ Б. Узорци су испитивани на температури од 1100°C при брзини загревања од 1000 K/s и притисцима до 50 bar. Састав ових угљева је дат у Табели 2.10. Узорци су били масе 10 mg, величине честица 106-150 μm . За испитивање су користили реактор са усијаном мрежицом и „хватаљком“ за тер. Продукти деволатилизације су испирани хелијумом из реактора у посебне посуде, где су били испитивани гасним хроматографом.

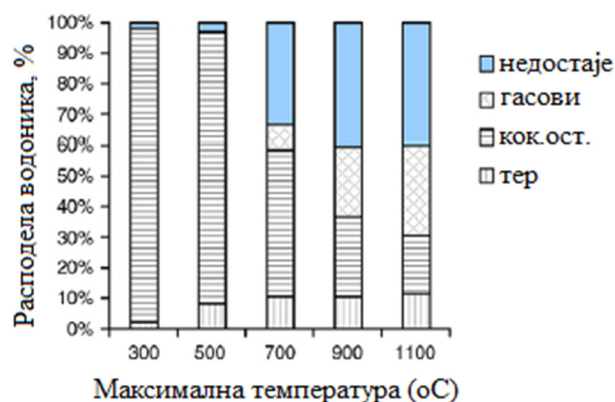
Табела 2.10 Анализа угљева А и Б [60]

Елементарна анализа (% суве масе)	Угаљ А	Угаљ Б
Угљеник	70,17	75,92
Водоник	4,87	5,30
Азот	1,00	1,66
Сумпор	0,26	2,43
Хлор	-	0,19
Кисеоник (из разлике до 100%)	17,77	7,58
Волатили	43,61	40,19
Угљеник	50,46	52,89
Пепео	5,93	6,92

Масени баланс приноса коксног остатка, тера и лаког гаса је мерен помоћу остатка на мрежици, у „хватаљци“ за тер и гасним хроматографом, респективно. Кумулативни приноси ова три продукта деволатилизације су била близу 100%. Масени биланси угљеника и водоника су такође мерени у продуктима деволатилизације. Ови резултати су приказани на Сликама 2.8 и 2.9. Недостатак угљеника на Слици 2.8 је највероватније последица испаравања лаких фракција тера, док је недостатак водоника на Слици 2.9 највероватније последица губитка водене паре и лаких угљеводоника на температурама већим од 700°C.

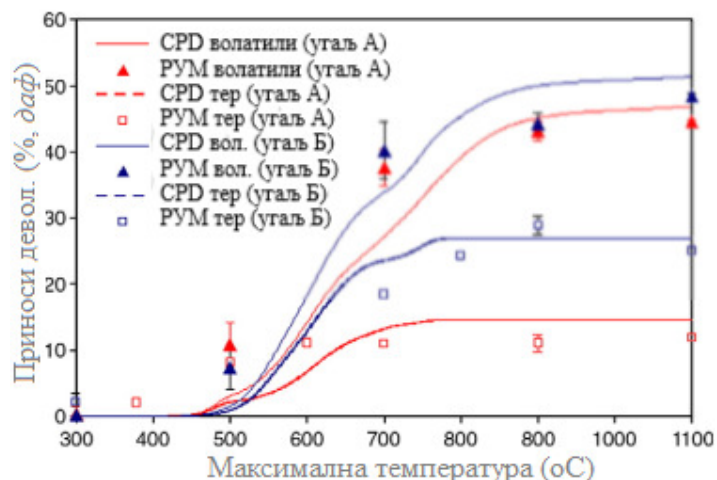


Слика 2.8 Маса угљеника по пиролизи угља А, на атмосферском притиску и температурама 300-1000 °C [60]



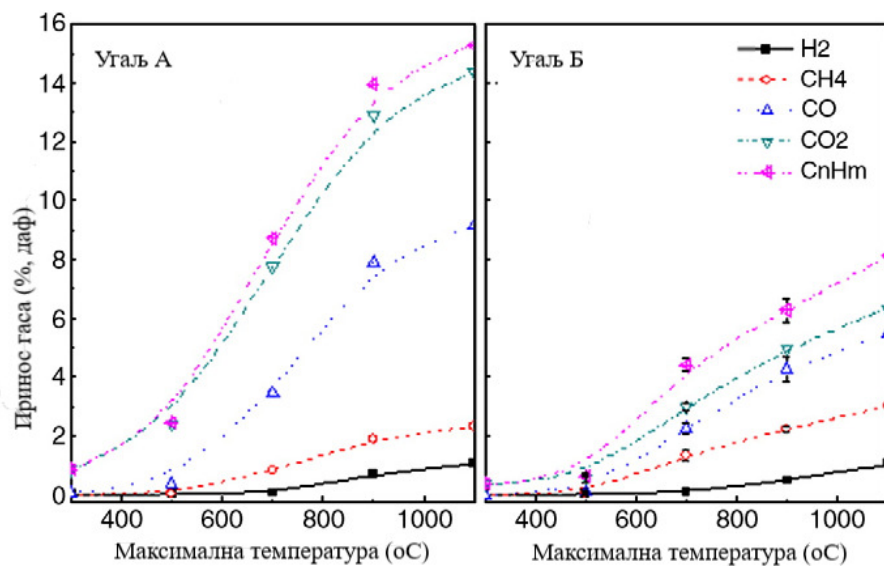
Слика 2.9 Маса водоника по пиролизи угља А, на атмосферском притиску и температурама 300-1000°C [60]

Принос укупних волатила и тера при промени температуре деволатилизације (300-1100°C), при атмосферском притиску је приказан на Слици 2.10. Упоредно са добијеним резултатима су приказане прорачунске вредности приноса, по моделу CPD (енг. *Chemical Percolation Devolatilization model*). Више речи о моделу ће бити у наредном поглављу. Са слике се види да су укупни приноси волатила за угљеве А и Б приближно исти (2-3% разлике). Међутим, приноси тера за мрки угаљ Б је скоро дупло већи од приноса тера за угаљ ниског ранга А.



Слика 2.10 Упоредивање добијених резултата експериментално и по CPD моделу [60]

Даље је испитивано стварање појединих гасова приликом деволутилизације ових угљева при брзини загревања од 1000 K/s, притисцима од 50 bar, температурама од 300-1100°C са интервалима од 200°C. Резултати експеримента за ове услове, за угљеве А и Б су приказани на Слици 2.11.



Слика 2.11 Кумулативна еволуција гасних фракција угља А и Б при 1 bar [60]

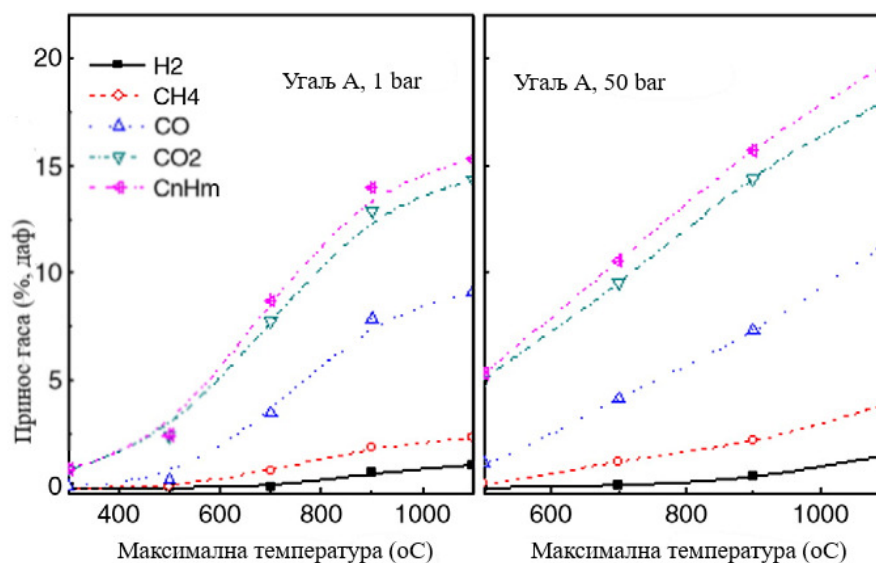
Са Слике 2.11 се може уочити да је долазило до формирања и ослобађања различитих гасова на различитим температурама: формирање CO_2 је почело на око 300°C, затим на око 500-700°C долази до формирања угљоводоника (H_2 или C_nH_m). Ослобађање CO је

трајало у дужем периоду – између температура 500-1100°C, док водоник није започео ослобађање пре високих 700°C. Угаљ А ослобађа више CO и CO₂ од мрког угља Б.

Оно што је уочљиво је да без обзира на количине приноса гасова, температуре на којима долази до формирања и ослобађања појединих гасова, за угљеве различитог ранга (А и Б), су приближно исте, и одвијају се по одређеном (истом) редоследу. Наиме деволатилизација угља се одвија у две фазе – примарној и секундарној деволатилизацији. Формирање тера, алифатичних гасова и алифатичног водоника (H_{al}) су уско међусобно везане и чине примарну деволатилизацију. CO₂, лаки алифатични гасови, одређени део CH₄ и H₂O могу настати током овог дела процеса. На око 550°C, CH₄ је формиран из концентрованих метил група унутар коксног остатка насталог примарном деволатилизацијом. Настајање CO настаје током раскидања етарских веза (O_{et}), док H₂ настаје углавном током елиминације водоника из ароматичних угљоводоника (H_{ar}).

Занимљиво је да се пораст приноса CO и H₂ наставља и по достизању највише температуре у овом испитивању (1100°C), не показујући асимптотско понашање. Претпоставља се да је разлог томе или разлагање фенолних, етарских и карбоксилних група или разлагање алифатичних, ароматичних и хетероцикличних етара. Ове реакције имају висок ниво енергије активације и погодују им високе температуре.

Даље испитивање је вршено на угљу А са повећаним притиском (Слика 2.12), брзином загревања од 1000 K/s и временом задржавања од 0 s. Са слике се може уочити да пораст притиска утиче на благи пораст приноса свих гасова, осим на принос CO. Пораст притиска на 50 bar значајно утиче на пораст приноса CO₂, док укупни принос волатила остаје непромењен (није приказан на слици), што указује да долази до термичког разлагања тера при повишеном притиску.



Слика 2.12 Кумулативна еволуција гасних фракција угља А при различитим притисцима [60]

Мап и сарадници [61] су испитивали богаћење млевених фракција угља појединим мацералима и њихов утицај на укупни принос волатила [61]. За испитивање су користили два камена угља Daw Mill и Kellingly, затим угаљ Pittsburgh, и један угаљ, Shirebrook Blackshale (SB), обогаћен витринитом (95% витринит) (Табела 2.11). Угљеви су млевени на фракције 150-106, 106-75, 75-53, 53-38 и <38 μm . Узорци витринита су припремани млевењем на шест фракција: 300-250, 250-212, 212-150, 150-106, 106-75 и <75 μm .

У другом пролазу, фракције 150-106 μm су раздвојене на четири фракције, од којих су три поново млевене: <106 μm , <75 μm и <53 μm . Ово поновно млевење је извршено ради смањења утицаја обогаћења појединих фракција мацералима.

За испитивање, Мап и сарадници су користили реактор са усијаном мрежицом, узорке од 10 mg, и за испирање – хелијум. Сви узорци су загревани брзином од 1000 K/s на температуру од 950°C и дужином задржавања од 10 s. За испитивање мацерала је коришћена стандардна процедура, која подразумева употребу светлосног микроскопа за одбијену светлост, и бројем тачака од 500 у угљу по узорку.

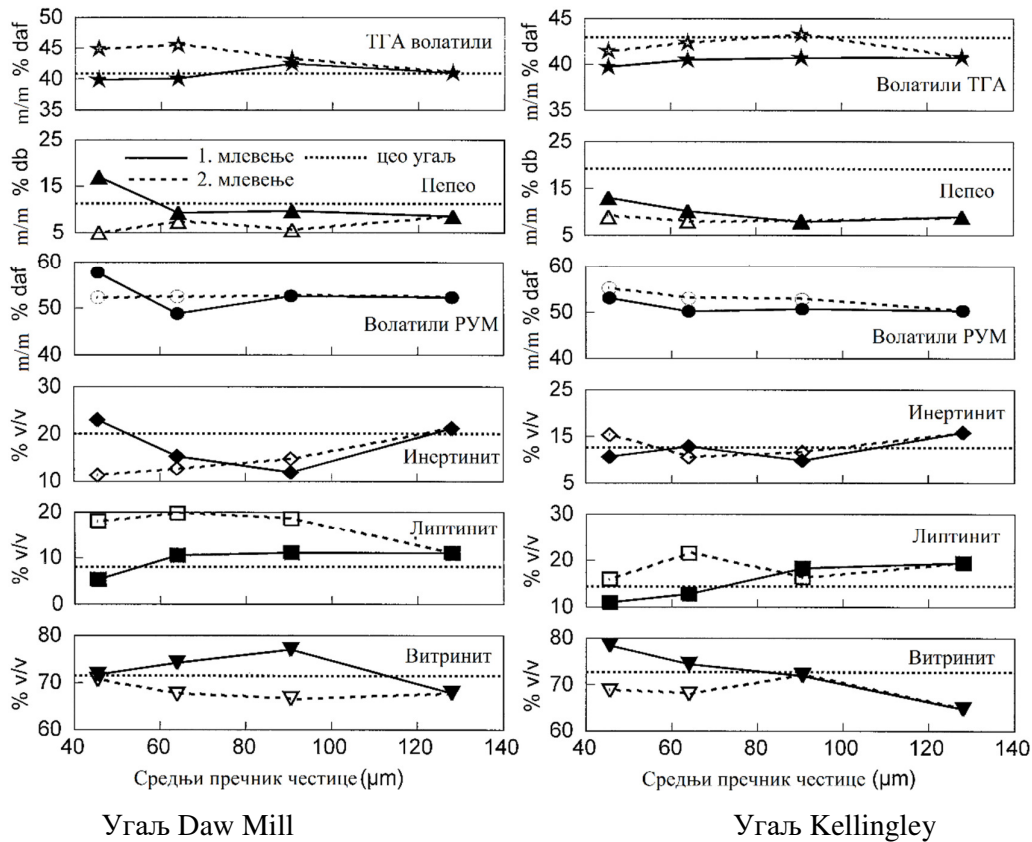
Табела 2.11 ТГА техничка анализа угљева [61]

Угаљ	Волатили*, %	Угљеник (фиксни)*, %	Пепео*, %	Волатили**, %
Daw Mill	36,3	52,3	11,4	41,0
Kellingley	34,7	46,0	19,3	43,0
Pittsburgh No.8	35,1	56,6	8,3	38,3
SB витринит	36,3	63,4	0,3	36,4

* - сува маса, ** - чиста горива маса.

Добијени резултати за угљеве Daw Mill и Kellingley показују знатно повећање садржаја минералних примеса са смањењем пречника честица. Пошто се минералне примесе јављају у виду самосталних зрна у угљу, али и као исупна пукотина у угљу, ове форме се лако одвајају од угља током процеса мљења и бивају концентрисаније у ситнијим фракцијама. Угаљ Pittsburgh показује другачије резултате, тј. само обогаћење унутар фракције 75-106 μm . Ово је највероватније последица другачије структуре и састава минералних примеса овог угља, као и последице другачије мељивости. Узорак SB витринита показује мало промена у садржини минералних примеса после мљења.

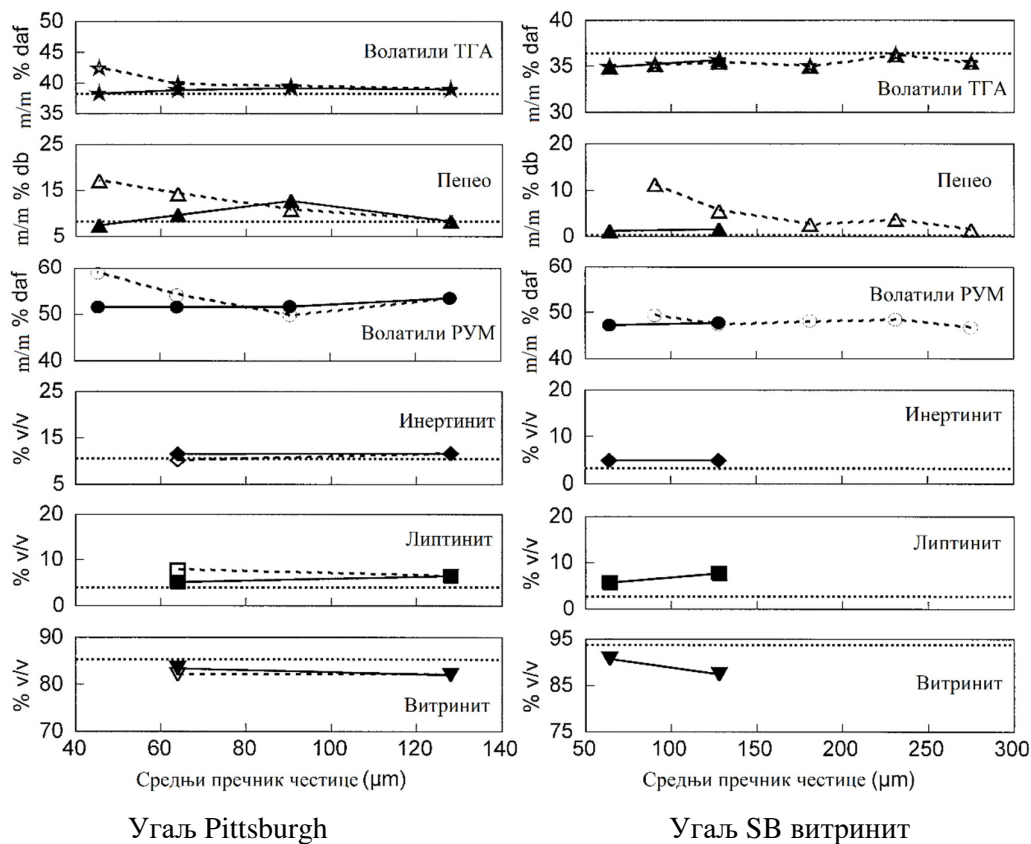
За угљеве Daw Mill и Kellingley, испитивани узорци пепела настали од угља после два мљења дају приближно исте резултате. Овим је показано да је раст количине пепела смањењем величине честица (тј. после првог мљења) настао искључиво као последица уситњавања минералних примеса из угља. Ова појава се уочава и код угља Pittsburgh, али, по претпоставци, као последица различите расподеле минералних примеса у почетном угљу (Слика 2.13 и Слика 2.14).



Слика 2.13 Расподела мацерала по фракцијама испитиваних угљева [64]

ТГА резултати садржаја волатила показују да се након првог млевења они мало мењају међу различитим фракцијама. Резултати након другог млевења су већи него после првог млевења.

Угаљ Daw Mill, величине фракција 38-53 µm после првог млевења показује веће приносе волатила, највероватније због повећане количине инертинита – инертинит садржи семи-фузинит тзв. „реактивни инертинит“. За SB витринит се уочава да нема великог одступања у приносима променом величине фракције од 250-300 до 53-75 µm. Како нема веће разлике у мацералном саставу после млевења и како нема веће разлике у приносима, долази се до закључка да не постоји директан утицај величине честица на деволатилизацију.



Слика 2.14 Расподела мацерала по фракцијама испитиваних угљева [64] - наставак

Овим се закључује да са променом величине честице између 38-300 μm није било већих промена у приносу волатила, већ је уместо величином честице, промена условљена садржајем мацералног и минералног састава, односно процесом преноса масе, временима задржавања волатила и појавом секундарних реакција.

2.4 Опис експерименталних апаратура и техника

Као што је описано у претходном поглављу, резултати процеса деволатилизације зависе од више фактора: брзине загревања, притиска и састава атмосфере, максималне температуре, времена задржавања на максималној температури као и од присутности секундарних реакција. Један од најважнијих параметара неизотермског процеса деволатилизације је промена температуре у времену, тј. брзина загревања. У зависности од брзине загревања, постоје различити типови реактора који се могу користити у експерименталној фази (Табела 2.12).

У коксним пећима и гасификаторима са непокретним слојем се изводе процеси са малом брзином загревања – испод 1 K/s. За средње брзине загревања (5-10 K/s) се користе карбонизери, нпр. Лурги-Рухргас карбонизатор. Брзине загревања преко 500 K/s се могу остварити у реактору са флуидизованим слојем или у реактору са усијаном мрежицом. Тренутна загревања, тј. максималне брзине загревања се остварују у плазма реакторима, где се могу достићи и температуре од 3000 K [62].

С обзиром да је у пракси утврђено да сваки експеримент зависи и од апаратуре на којој се изводи. Као последица ове разлике, резултати добијени на различитим експерименталним апаратурама су различити и често неупоредиви.

Carpenter и Skorupska [63] наводе велики број реактора различите конструкције. За експерименте споре деволатилизације најчешће се користи термогравиметријска анализа – ТГА, за експерименте средње брзине деволатилизације се примењује реактор са усијаном мрежицом, док се за брзе деволатилизације најчешће користи Curie-point апаратура (тј. техника).

Табела 2.12 Класификација брзина загревања и типови реактора за процесе конверзије угља [62]

Брзина загревања [K/s]		Време загревања до 1000°C за $d_p = 100 \mu\text{m}$	Тип реактора
Споро	<1	>20 min	Коксна пећ, Гасификатор са непокретним слојем
Средње	5-10	100 s – 4 min	Лурги-Рухргас карбонизатор
Брзо	500-10000	10 ms – 2 s	Флуидизован слој и реактор са усијаном мрежицом
Тренутно	>10 ⁵	<1 ms	Плазма реактор

Термогравиметријска анализа (ТГА) је метода термогравиметријске анализе, који може радити у два режима рада: 1. где се мала количина узорка загрева на осетљивој ваги, при константној температури или константној брзини загревања (промена масе узорка је функција температуре у пећи (неизотермски режим) или времена (изотермски режим)); 2. где се промена температуре мери у функцији константне промене масе узорка (и добијају се тзв. профили сагоревања).

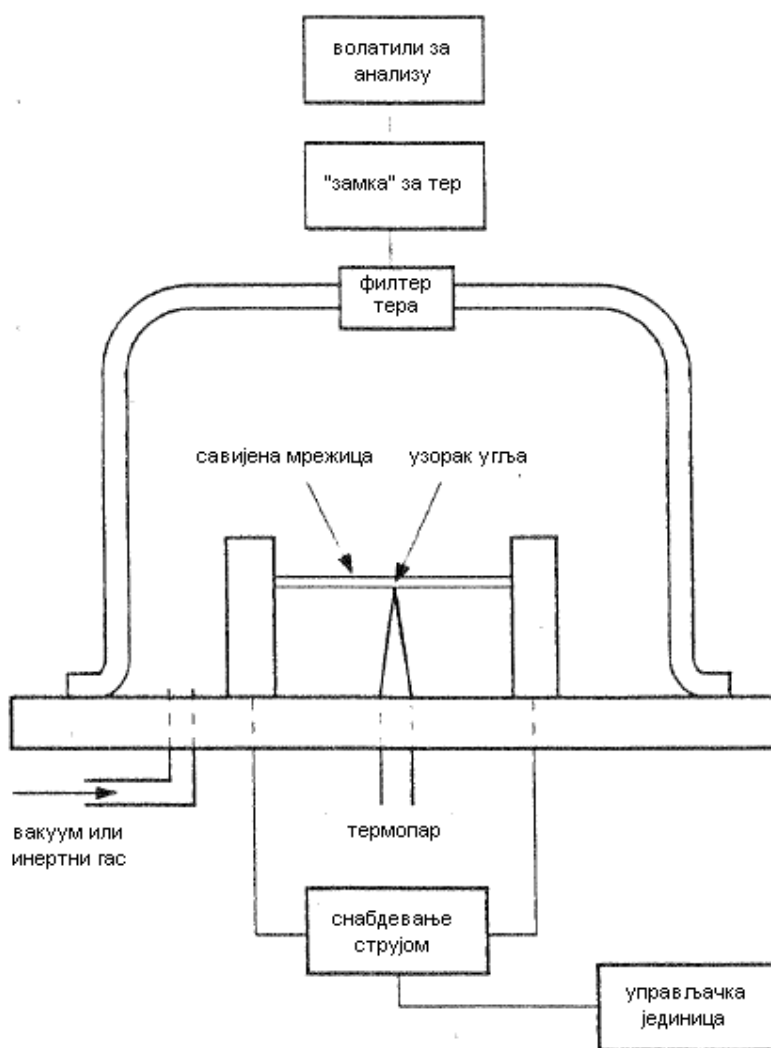
ТГА методом може се мерити садржај влаге, волатила и фиксног угљеника; садржај пиритног сумпора (користећи ТГ-термомагнетни метод), садржај минералних материја, калоријска вредност угља, као и температуре паљења и сагоревања и стабилност пламена. Применом ове методе могу се пратити карактеристике процеса пиролизе, гасификације итд.

Предности ТГА у односу на друге методе су: метода је објективна, прецизна, поновљива, јефтина и брза. Међутим, ова метода не може да симулира сагоревање угља у спрашеном стању или у флуидизованом слоју, метода је ограничена на релативно ниске температуре, употребом ове методе је тешко сагледати утицај физичке промене кокса, и анализа резултата може бити компликована [63].

Реактор са усијаном мрежицом се састоји из цеви унутар које се налазе бакарне или месингане електроде. Узорак се поставља у мрежицу која се учвршћава између електрода. На мрежици је постављен и термопар за мерење температуре. Пре експеримента се реактор испира (најчешће) инертним гасом. Експеримент се одвија пуштањем струје кроз мрежицу. Реактор се напаја струјом преко уређаја који омогућава веома прецизну регулацију снаге напајања и времена трајања реакције. По завршетку реакције и прекида струног кола, узорак се хлади зрачењем на хладне зидове реактора. Резултати деволатилизације узорка се добијају мерењем разлике маса пре и после реакције, док се волатили могу ухватити у специјално за то направљену „замку“ тј. посуду. За потпунију слику особина угља тј. састава добијених гасова, могуће је за реактор повезати fNIR (*енг. Functional near-infrared spectroscopy*). У зависности од модела реактора, експеримент се може извести под атмосферским притиском, вакуумом или надпритиском.

Слика 2.15 приказује схематски приказ реактора са усијаном мрежицом.

Предност испитивања у реактору са усијаном мрежицом у односу на друге методе су: поновљивост, релативна прецизност, објективност, може се делимично аутоматизовати, техника је брза и комерцијално доступна, метода је погодна за све врсте угља, омогућава добре материјалне балансе и еволуцију волатила, минимизује утицај секундарних реакција. Велики недостатак ове методе је ограничење топлотног флукса на месту повезивања термопара са мрежицом, и последично нејасна температура узорка угља при вишим брзинама загревања [63].



Слика 2.15 Схематски приказ реактора са усијаном мрежицом [63]


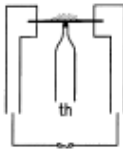
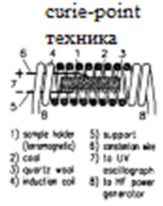
Curie-point техника (CPT) се базира на континуалној анализи продуката деволатилизације (тер и гасови), на нивоу моларних маса. Мала количина узорка угља

се поставља у танку мрежицу са феромагнетским својствима. Мрежица се загрева до своје Curie температуре – температуре где материјал мрежице прелази из својих феромагнетских својстава у парамагнетска. На овој температури, апсорпција енергије стаје. Curie температура и време које је потребно да се она досегне се могу варирати избором материјала и пречника нити мрежице. Комора се потом испира инертним гасом и загрева независним извором да би се спречила кондензација продуката сагоревања [64]. Масени спектар зависи од методе јонизације – код јонизације високим напонем долази до дељења молекула у мање јоне, док се код јонизације ниским напонем добијају молекули јона; те је сама квантификација тешко изводљива.

Предности СРТ у односу на друге методе су: метода је прецизна, поновљива, објективна, комерцијално доступна, брза и може се аутоматизовати. Ова метода обезбеђује директно континуално мерење волатила (тер и гасови) на нивоу молекулских маса, због великих брзина загревања омогућује непостојање или минимални утицај секундарних реакција и феномена преноса топлоте и масе. Међутим, ова метода је емпиријска, комплексна, не може да обезбеди потпун масени биланс нити тачну температуру честица [63].

Wiktorsson и Wanzl [65] су упоређивали утицај ове три апаратуре и добијене резултате деволатилизације и њихове разлике (Табела 2.13).

Табела 2.13 Типични параметри рада различитих апаратура за испитивање деволатилизације [65]

	ТГА	Усијана мрежица	Curie-point техника*
Реактор (апаратура)			
Типичне брзине загревања	3 K/min	200 K/s	10 ⁴ K/s
Типичан притисак	0,1 – 10 МПа	0,01 – 9 МПа	0,01 – 30 МПа
Атмосфера у реактору	N ₂ , H ₂ , H ₂ O _D	He, N ₂ , H ₂	N ₂ , H ₂
Типична маса узорка	1,5 g	10 mg	5 mg
Типична величина узорка	0,8 – 1,0 mm	0,063 – 2,0 mm	0,063 – 0,8 mm

* Позиције: 1. држач узорка, 2. угаљ, 3. кварцна вуна, 4. индукциони калем, 5. држач, 6. континуална жица, 7. ка УВ осцилографу, 8. ка високофреквентном снабдевачу струје

Упоредна анализа апаратура је рађена при различитим брзинама загревања (0,05; 270; 9000 K/s), где су резултати једне апаратуре били екстраполирани на услове рада других апаратура.

Аутори [65] су за тер претпоставили да настаје хемијском реакцијом првог реда. При брзинама загревања од 0,05 K/s, максимум стварања тера у апаратурама са усијаном мрежицом и Curie-point техником је био достигнут на 120 K мањој температури него у апаратури за ТГА (која се узима релевантном при овако малим брзинама загревања). При брзини загревања од 270 K/s, Curie-point техника предвиђа настанак тера на температури 100 K већој од оне која се добија у реактору са усијаном мрежицом. ТГА добија температуру за 70 K већу од Curie-point технике. При изотермским условима, стварање тера у реактору са усијаном жицом и ТГА дају резултате који су сувише брзи да би били прецизни – три пута брже дође до стварања тера код ТГА апаратуре него код Curie-point технике и пет пута брже дође до стварања тера код реактора са усијаном мрежицом него код Curie-point технике.

Уколико би се посматрало формирање тера као хемијска реакција другог реда, дошло би до мањих разлика од претходно описаних. За брзине загревања 0,05 K/s постоји добра корелација између реактора са усијаном мрежицом и ТГА. Curie-point техника даје за 25 K мању температуру за стварање максимума тера. Како се брзина загревања повећава, Curie-point техника се све више разликује од друге две методе.

У овом раду [65], поред тера је дат упоредни опис дијаграма стварања метана, етана, етилена, водоника, угљен монооксида и угљен диоксида.

Поред ових разлика у добијеним вредностима максимума тера, метана и др. уочене су и друге променљиве које доприносе разлици резултата:

- Мерење температуре,
- Ефекат преноса масе и топлоте,
- Стварање секундарних реакција,
- Грешка мерења.

Мерење температуре

Код ТГА методе, због мале брзине загревања, ово представља мали проблем. Температура узорка угља је најчешће ± 5 К температуре термопара. Код Curie-point технике, узорак угља је приближно на Curie температури (± 10 К), па и код ове технике мерење температуре не представља проблем. Међутим код реактора са усијаном мрежицом, мерење температуре је компликованије. Показано је да температура узорка може бити и 200 °С већа од температуре коју показује термопар постављен у зони узорка постављеног у мрежицу. Разлог овако велике разлике је постојање лема између крајева термопара и мрежице. Провођење топлоте од узорка до мрежице је добро, поготову што честице узорка имају више контактних места са окцима мрежице.

Ефекат преноса масе и топлоте

Код реактора са усијаном мрежицом и Curie-point технике величина узорка угља је мала и при већим брзинама загревања које се користе у овим апаратурама, не долази до појаве преноса масе и топлоте. Код ТГА методе, величина честица је 0,8-1,0 mm и због малих брзина долази до појаве преноса масе и топлоте.

Стварање секундарних реакција

Секундарних реакција се јављају код ТГА методе, између осталог, и због тога што се волатили не хладе као код реактора са усијаном мрежицом или Curie-point технике. Код ТГА, волатили бивају изложени врелом реактору неко време, пре него што бивају охлађени. У том периоду времена долази до секундарних реакција. Додатно, споро загревање код ТГА методе не поспешује брзо напуштање тера из пора честица угља, чинећи услове погодним за интеракцију тера и честице.

Грешка мерења

ТГА има предност да је распрострањена техника са одличном контролом температуре. Што је брзина загревања већа, као код реактора са усијаном мрежицом и Curie-point

технике, масени баланс и анализа гаса се морају радити после сваког експеримента, и резултати обрађивати статистички. Ово је извор грешака.

Тежина узорка код ТГА методе је у грамима, док је код друге две технике у милиграмима. Тако због своје величине узорка, мала грешка код Curie-point технике и реактора са усијаном мрежицом, може довести до велике грешке у резултатима.

С обзиром на изложене карактеристике експерименталних апаратура и с обзиром да је у термоелектранама у Србији доминантно сагоревање у спрашеном стању, са великим брзинама загревања, за апаратуру која може најближе да подражава услове у ложишту при оваквом виду сагоревању је за експериментално испитивању у оквиру дисертације изабран Реактор са Усијаном Мрежицом (РУМ). Како је испитивање са реактором са усијаном мрежицом нестандардан вид испитивања, одлучено је да се изврши и додатно испитивање стандардизованом термогравиметријском анализом (ТГА).

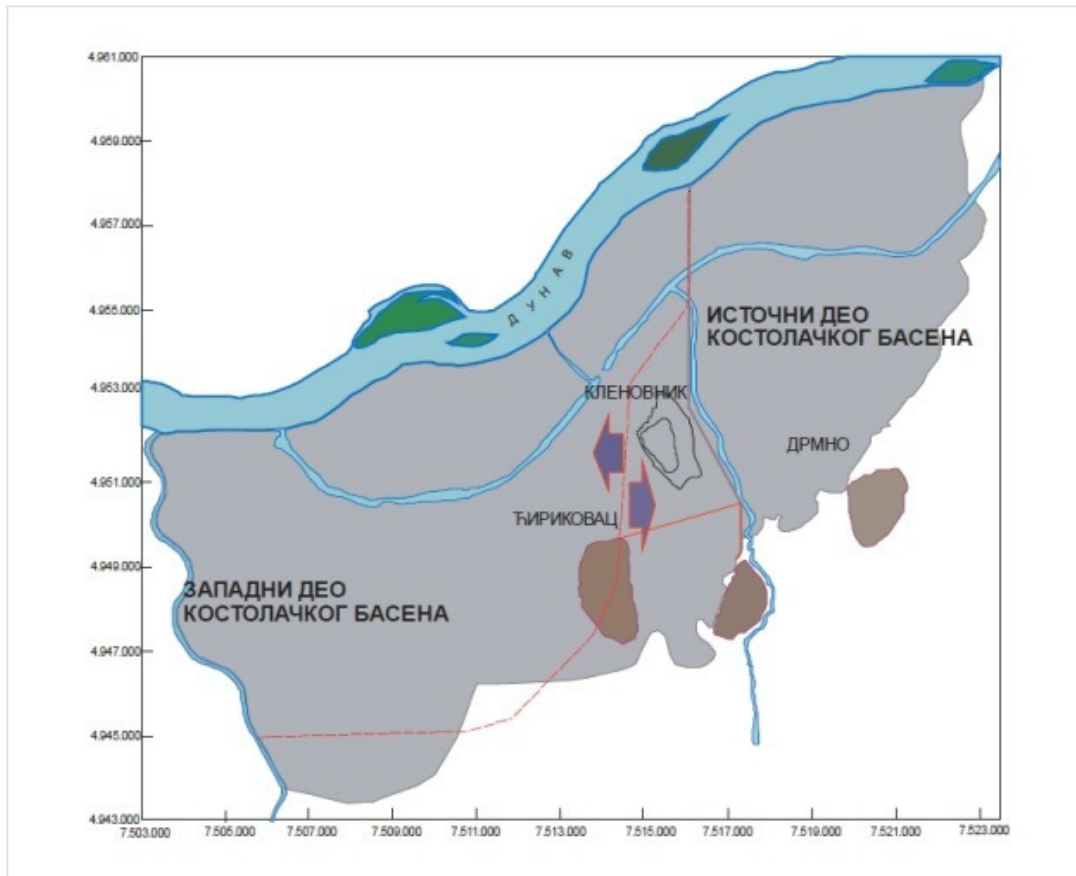
2.5 Приказ испитиваних басена Републике Србије

Лигнити, угљеви ниске топлотне моћи, представљају економски и стратешки најзначајнију минералну сировину Републике Србије. Према ресурсима и резервама издвајају се два басена: костолачки и колубарски. Угљеви из ова два басена су предмет истраживања ове докторске дисертације.

Костолачки угљени басен

У Костолачком басену (Слика 2.16) геолошким истражним радовима констатовано је присуство пет угљених слојева (одоздо навише) [66]: III угљени слој, IIa, II, Ia и I угљени слој. Економски су интересантни и налазе се или су били у експлоатацији III, II и I угљени слој. Тренутно се експлоатишу III и II угљени слој у пољу Дрмно. Угаљ костолачког басена је типичан представник лигнита и изграђен је од барског тракастог слабо гелифицираног литотипа са честим прослојцима ксилитног литотипа и то тракастог и структурног варијетета, који су ниског степена зрелости. У појединим деловима слојева често је присуство земљастог литотипа са високим садржајем липтинита и минералних материја.

Биљна материја од које је настао трећи слој угља је хипаутохтоног порекла. Повећање дебљине трећег угљеног слоја од периферије ка центру басена указује на тресетиште које је стварано у плиткој мочвари. У лежишту Дрмно постоји локална редуција дебљине трећег угљеног слоја, која је настала као последица палео-речне ерозије [67].



Слика 2.16 Рударски басен Костолац [68]

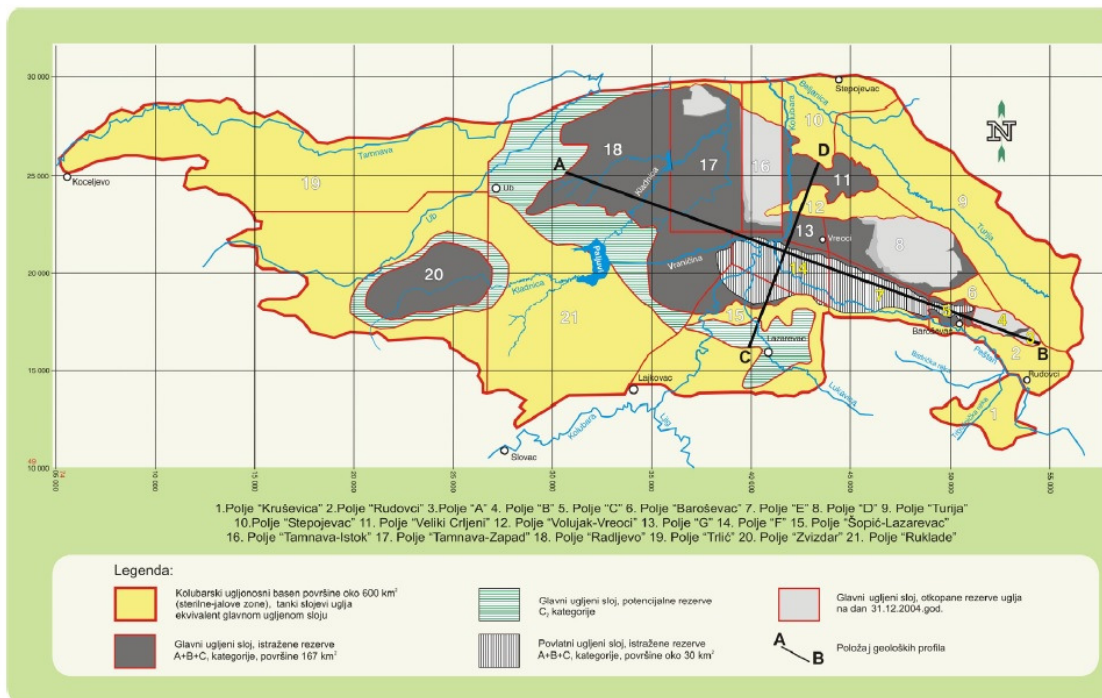
Трећи угљени слој представља основни ресурс басена Костолац и захвата највећу површину. Простире се од Кличевца (на истоку), преко Брадарца и Ћириковца (на југу), тоне према северозападу, ка Дунаву, и западу, у Поморавље (око 90 km²). Просечна дебљина трећег слоја је 15,2 m, са локалним задебљањима и до 30-40 m. Издавачка зона трећег угљеног слоја чини источну, југоисточну и јужну границу лежишта Дрмно. Други угљени слој, који је млађи од трећег, се простире на мањој површини, углавном у централним деловима басена, око костолачко-пожаревачке греде. Просечна дебљина другог угљеног слоја износи 2,67 m, а максимална – 9 m. Издавачка зона другог угљеног слоја је паралелна издавачкој зони трећег угљеног слоја. Први угљени слој (најмлађи) се

простире на још ужем простору, у подручју северних делова костолачко-пожаревачке греде, од Кленовника на југу до Дунавца на северу, и дебљине је око 14 m.

Површински коп Дрмно је једино активно поље, одакле ће се и у следећим деценијама експлоатисати угаљ за потребе сагоревања у термоелектранама.

Колубарски угљени басен

Геолошка грађа подручја Колубарског басена је комплексна: заступљене су разне геолошке формације различитих старости, од којих је понтска (горњомиоценска) најзначајнија. Досадашња испитивања показују да је угаљ у Колубарском басену настао од изразито мочварне вегетације која је егзистирала на месту где су формиран угљени слојеви. У оквиру површинских копова, откопава се главни угљени слој, и то делови главног угљеног слоја који нису или су незнатно раслојени.



Слика 2.17 Рударски басен Колубара [70]

Колубарски басен се простире на површини око 600 km², у оквиру кога је издвојено 21 поље. Басен је морфолошки подељен у две целине: источни део басена, источно од Колубаре, и западни део басена, између Колубаре на истоку и Тамнаве и Уба на западу

и северозападу (Слика 2.17). У оквиру басена Колубара експлоатација се одвија на четири површинска копа: Поље Б, Поље Д, Велики Црљени и Тамнава-Западно Поље [69].

Испитивања угља из костолачког и колубарског басена

До сада је урађено више испитивања предметних угљева, од којих ће укратко бити приказано пар карактеристичних са тематиком блиском теми ове дисертације.

Миловановић [71] је испитивао угљеве Колубара и Костолац. За потребе експеримента је користио реактор са усијаном мрежицом. Гранулација угља је 0,08-0,1 mm, максималне температуре 300, 500, 700 и 900°C, време задржавања на максималној температури 3, 5, 12, 20 и 28 s, брзина загревања 300°C/s. Кинетички параметри су установљени коришћењем модела који су користили Anthony и Howard – модел са великим бројем паралелних реакција са константном брзине реакције [72]. Миловановић је установио две групе температура (300-500 и 700-900°C) за које се резултати кинетичких параметара разликују. Добијени резултати се налазе у Табела 2.14.

Јанкес и сарадници [73] су испитивали угљеве Костолац и Колубара. Користили су реактор са усијаном мрежицом, и радне параметре истоветне онима које је користио Миловановић [71]. Разлика у резултатима кинетичких параметара је занемарљива (Табела 2.14). За приносе волатила су добијени резултати у зависности од температура и крећу се у распону од 42-52% за угаљ Колубара и 40-51,5% за угаљ Костолац. У раду [73] су извршена и петрографска испитивања. Ова испитивања су показала да на 300°C долази до минималних промена у угљу. На 500°C долази до појаве ценосфера и порозне структуре. Повећањем температуре на 700 и 900°C долази до повећања порозности оба угља, док се однос ценосфера са танким и дебелим зидовима мења.

Јанкес је у својој докторској дисертацији [23] испитивао угаљ Колубара у цевном реактору. Гранулације испитиваног угља су биле 0,090-0,063, 0,125-0,090, 0,300-0,250 и 0,500-0,400 mm, температуре 300, 500 и 700°C. Употребљена је инертна атмосфера азота и атмосферски притисак. Брзина гаса у цеви је била у распону 1,5-2,0 m/s. Добијени приноси волатила су зависили и од етажне цевног реактора са које је узиман узорак, и кретале су се , за 700°C у распону од 42,5-82%. У дисертацији су извршена и микроскопска испитивања коксног остатка гранулације 0,125-0,090 mm. Закључено је да

променом етаже (тј. времена деоватилизације) и крајње температуре долази до промене изгледа зрна, рефлексије, изгледа ценосфера. На последњој етажи долази до агрегације честица.

Стојиљковић [74] је у својој докторској дисертацији испитивала угаљ Колубара. Испитивања су вршена на више различитих апаратура – ТГА, РУМ и пиросондом. Гранулације угља коришћена за деоватилизацију у дисертацији је била <0,212 mm. За ТГА је коришћена брзина загревања 0,4 °C/s, за РУМ 1150 °C/s, а за пиросонду 800 °C/s. Максималне температуре су биле 950 за ТГА, 950 и 1150 за РУМ и 1000°C за пиросонду. Атмосфера коришћена у експерименту са ТГА је била азотна, са РУМ је била аргонска, док је за пиросонду коришћен водоник и хелијум. ТГА експериментом је добијен принос волатила од 70,04% [g]. Енергија активације износи 66,38 kJ/mol и предекспоненцијални фактор 369,5 s⁻¹. За кинетички модел је примењена хемијска једначина првог реда. Приноси волатила при експерименту са РУМ су 68,2% [g] (950°C) и 74,64% [g] (1150°C). Добијена је енергија активације 13,02 kJ/mol и предекспоненцијални фактор 1,69 s⁻¹. При експерименту са пиросондом је добијен принос волатила од ~53% [g], што је нешто ниже од приноса добијених стандардном методом у оквиру дисертације – претпоставка је да је температура пиросонде била већа него температура узорка (могућа одступања и до 200°C [74]).

Табела 2.14 Параметри деволатилизације домаћих лигнита

Аутор	-	Миловановић [71]		Јанкес и сар. [73]		Стојиљковић [74]		
Угаљ	-	Колубара	Костолац	Колубара	Костолац	Колубара		
Апаратура	-	РУМ		РУМ		ТГА	РУМ	Пиросонда
Гранулација	[mm]	0,08-0,1		0,08-0,1		<0,212		
Брзина загревања	[°C/s]	300		120, 160, 220, 270		0,4	1150	800
Време задржавања	[s]	3, 5, 12, 20, 28		3, 5, 12, 20, 28		3600	2,44	5
Температура	[°C]	300, 500, 700, 900		300, 500, 700, 900		до 950	950 и 1150	1000
Кинетички модел	-	Велики број паралелних реакција са константном брзином реакције		Велики број паралелних реакција са константном брзином реакције		Хемијска реакција првог реда		
Активациона енергија	[kJ/mol]	183,1 (темп. 300-500°C) 226,1 (темп. 700-900°C)	204,1 (темп. 300-500°C) 234,4 (темп. 700-900°C)	182,9 (темп. 300-500°C) 224,4 (темп. 700-900°C)	203,9 (темп. 300-500°C) 230,3 (темп. 700-900°C)	66,38	13,02	

Пре- експоненцијални фактор	[s ⁻¹]	6,5*10 ¹¹ (темп. 300- 500°C) 1,1*10 ¹¹ (темп. 700- 900°C)	5,5*10 ¹² (темп. 300- 500°C) 3,5*10 ¹¹ (темп. 700- 900°C)	7,4*10 ¹¹ (темп. 300- 500°C) 1,1*10 ¹¹ (темп. 700- 900°C)	9*10 ¹² (темп. 300- 500°C) 5*10 ¹¹ (темп. 700- 900°C)	369,5	1,69	
-----------------------------------	--------------------	--	--	--	--	-------	------	--

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСПИТИВАЊА

3.1 Узорковање и испитивање угља

Узорковање угља Костолац је извршено са тракастог додавача термоелектране Костолац Б (Дрмно). Са копа дрмног угља стиже на локални отворени бункер, а са бункера тракасти додавач допрема угља у дневни бункер. Временски услови при узимању узорка су:

- Падавине: да, киша,
- Температура: ~ 2 °C
- Влажност ваздуха $\sim 89\%$.

Узорковање је извршено лопатом, на заустављеној линији на термоелектрани [27]. Инспекцијом на лицу места, пре самог паковања, установљено је да узорак није садржао видљиве слојеве глине или песка, нити стране елементе.

Узорковање угља из Колубаре је вршено бушењем, на пољу Тамнава-Запад. Бушење је извршено са равномерним интервалима, на дубинама између 45 и 125 cm, као што је дато у прилогу 1. Композитни узорак је направљен механичким мешањем појединачних узорака, где су прослојци песка и глине избацивани и нису узети у обзир.

Узорци су на одговарајући начин упаковани у вреће после вађења, да не би дошло до варирања количине влаге у угљу у додиру са ваздухом.

Груба влага узорака је одстрањена у сушници на 40°C. Пре убацивања у сушницу, угља се просејавао кроз сито, са отвором вчине 20 mm и у једнаком слоју простирао на плоче који су убацивани у сушницу. Узорци су вађени свака 2 h и мерени на аналитичкој ваги, све док релативна разлика између два узастопна мерења није била мања од 0,3% [75].

Одређивање хигроскопске влаге је урађено по стандарду SRPS B.Н8.390:1987 [70]. Урађене су елементарна [76] и техничка [77] анализа свих испитиваних гранулација. Аналитичка маса угља је даље припремана за експеримент дробљењем, млевењем и просејавањем.

За одабир количине масе по једном просејавању и одржавање квалитета просејавања, коришћен је стандард СРПС ИСО 2591-1 [78]. Време просејавања зависи од више фактора, и није директно дато стандардом, већ стандард допушта његов избор. На основу претходног искуства са угљем ових фракција је одређено да минимално време за просејавање буде пет минута, при највећој брзини машине. Праћењем процеса просејавања је утврђено да ово време задовољава услов да не дође до гомилања угља на једном од сита у низу.

За експериментална испитивања, коришћене су четири фракције:

- 1,00 – 0,50 mm,
- 0,50 – 0,25 mm,
- 0,25 – 0,10 mm,
- Мање од 0,10 mm.

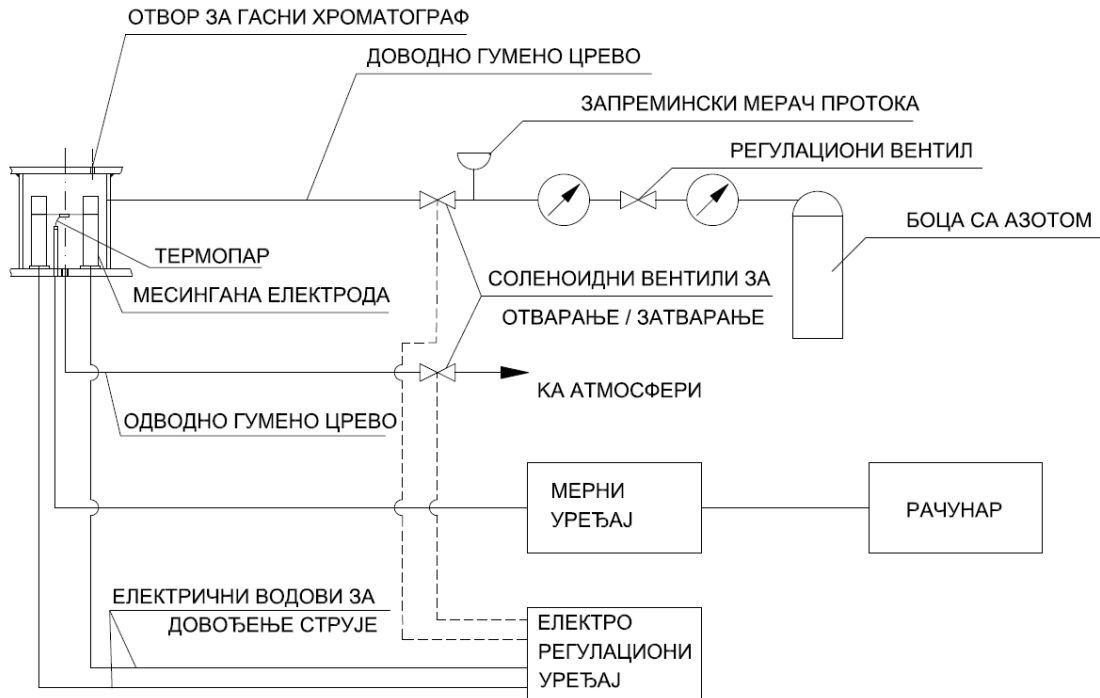
За потребе ове дисертације изабрани су реактор са усијаном мрежицом (РУМ) и термогравиметријска анализа (ТГА), на којима су изведена експериментална испитивања.

3.2 Експериментална апаратура – реактор са усијаном мрежицом

Реактор са усијаном мрежицом је пројектован и израђен на Машинском Факултету у Београду. Приликом пројектовања апаратуре извршена је детаљна анализа апаратура ове врсте у литератури [63][55][56], као и претходна искуства из ове области [23][79].

Слика 3.1 приказује схему инсталације реактора са усијаном мрежицом.

Реактор је направљен од прохромске цеви, дуге 120 mm, унутрашњег пречника 115 mm. Цев је са обе стране затворена прохромским прирубницама са по осам вијака. Реактор се испира гасом који се уводи кроз отвор у доњем поклопцу. Отвор за излаз гаса је постављен тангенцијално на цев, 50 mm од горње прирубнице. На горњем поклопцу се налази отвор за прикључење гасног хроматографа. Слика 3.2 приказује схему реактора.



Слика 3.1 Схема инсталације реактора са усијаном мрежицом [79]

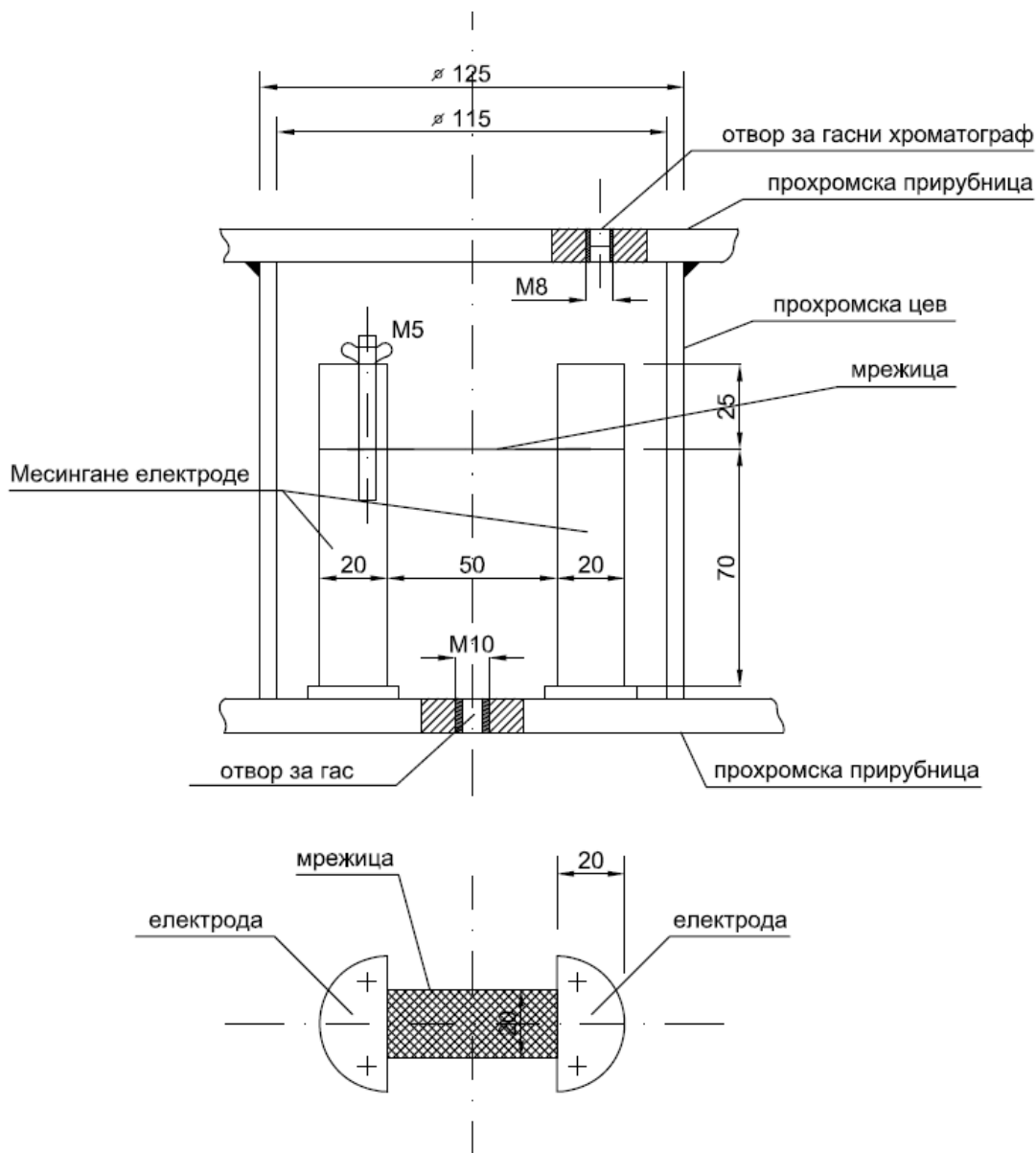
Довод и одвод гаса се врши гуменим цревима. Пречник доводног црева је 8 mm, док је пречник одводног црева 10 mm. На овим цревима се налазе соленоидни вентили за отварање/затварање протока гаса. Давање сигнала о отварању и затварању соленоидних вентила се врши из електро-регулационог уређаја.

На доњем поклопцу се налазе улази за прикључак за термопар и улази електричних водова. По један електрични вод доводи струју на масивне месингане електроде унутар суда. Поред месинганих електрода, у суду се налази и прикључак за термопар, са два отвора.

Узорак спрашеног угља се поставља на мрежицу која се поставља између електрода. Узорак се поставља у танком, равномерном слоју у средишњем делу мрежице, тако да се куглица термопара налази тачно изнад средине узорка.

Мрежица је прохромска и има величину окца 0,08 mm. Мрежица је у положају за експеримент савијена два пута, тако да чини три једнаке површине, величине 50 x 10 mm. По стављању узорка на средњу површину, друге две се савијају преко узорка

ономогућавајући испадање узорка током експеримента. На горњој савијеној мрежици се налази термопар.



Слика 3.2 Реактор са усијаном мрежицом [79]

Термопар типа К (направљен од легуре никл + хром (хромел) и легуре никл + алуминијум (алумел)) служи за мерење промене температуре током процеса деволатилизације. Његови крајеви су спојени у куглицу величине 0,65 mm, док су саме жице пречника 0,01 mm. Поставља се тако што се кроз горњи део мрежице направе

отвори на два места, кроз које се жице термопара провуку остављајући куглицу унутар мрежице.

У реактору постоји додатни мерач температуре, који мери температуру унутар реактора. Овај мерач је фиксни.

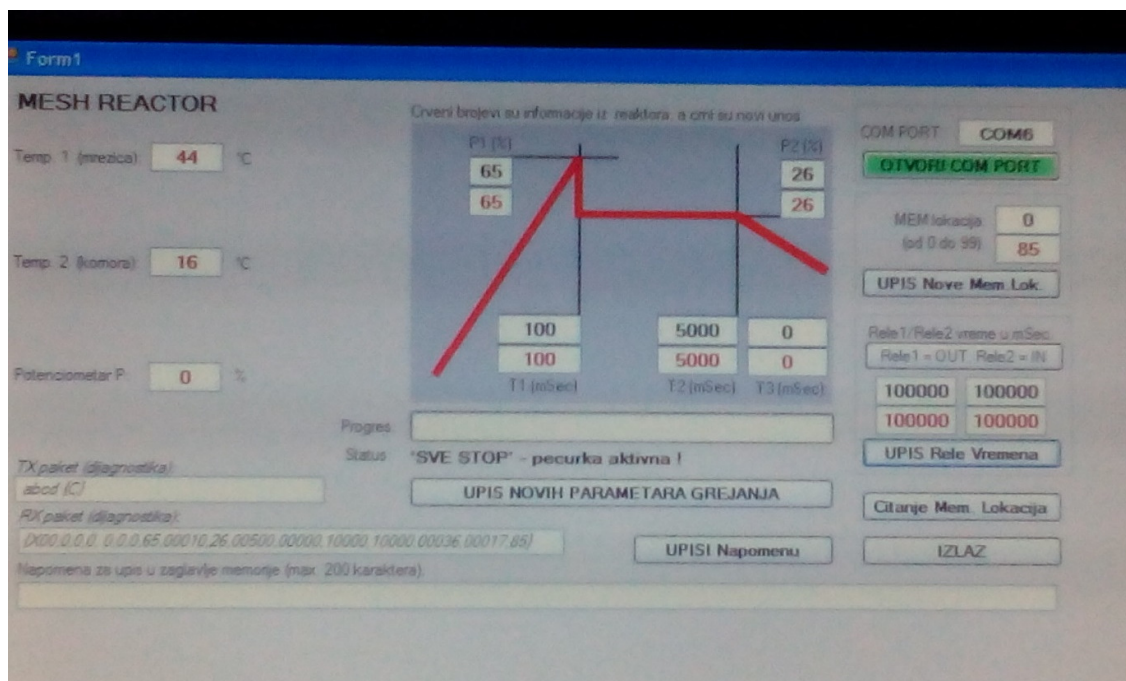
За потребе експеримента је потребно обезбедити линеарну промену температуре за време загревања узорка, што се постиже константном струјом одређене јачине. Ово се постиже помоћу напојне јединице – трансформатора, која обезбеђује одговарајући напон једносмерне струје. Напојна јединица је саставни део електро регулационог уређаја. С обзиром да је $I=U/R$, где је R отпор терета који је константан, јачина струје се мења променом напона. Изведено је да се промена напона може извести потенциометрима, ручно или аутоматски преко рачунара.

Рачунаром је могуће управљати целим процесом, осим пуштања струје кроз мрежицу (ово се изводи притиском на дугме на мерном уређају). На рачунару се могу подешавати следеће величине:

- Период загревања,
- Напон загревања,
- Период одржавања радног напона и
- Радни напон.

Прве две величине (период и напон загревања), у суштини одређују брзину загревања $\tau=U/t$, док се помоћу друге две (период одржавања радног напона и вредност радног напона) одржава одређена температура у узорку, одређено време. Комбинацијом различитих вредности наведених напона и одговарајућих времена се добијају различите температуре, брзине загревања, време одржавања константне температуре, и последично – зависности промене температуре од времена.

Слика 3.3 приказује изглед екрана рачунарског програма за управљање.



Слика 3.3 Изглед програма за управљање и контролу процеса деволатилизације

P1 – потенциометар – напон загревања, P2 – потенциометар – радни напон, t1 – период загревања, t2 – период одржавања радног напона, t3 – време хлађења, Rele1 – период отворености вентила на излазу из реактора, Rele2 – период отворености вентила на улазу у реактор, MEM локација – меморијска локација за складиштење података мерења, Temp1 (мреџица) – тренутна вредност температуре чију вредност даје термопар на мрежици, Temp2 (комора) - тренутна вредност температуре чију вредност даје термопар у комори

На Слици 3.3 се види да је остављена могућност праћења зависности температуре од времена и после заустављања радног напона (дефинисањем параметра t3 – тј. дефинисањем његовог трајања). Приликом израде ове дисертације ова опција није коришћена, већ је због могућности поређења са сличним експериментима / радовима, остављено да се реактор хлади природним путем (конвекцијом преко зидова реактора).

Програмом је такође могуће управљати отварањем и затварањем соленоидних вентила за довод/одвод гаса за испирање, као и подешавање времена њихове отворености. Уколико је потребно, управљање овим вентилима је могуће и ручно, путем прекидача изведених на електро регулационом уређају.

Предности ове апаратуре у односу на друге су:

- Апаратура је једноставне конструкције. Нису потребни посебни материјали или опрема (грејачи) за достизање и одржавање одговарајуће радне температуре;
- Избор процесних параметара се врши преко рачунара, што омогућава једноставно подешавање и вођење процеса;
- Могуће је сакупљање целокупне количине производа реакције, што омогућава директно одређивање количине и састава волатила;
- Промена температуре, од почетне температуре до температуре реакције, је линеарна, па је за обраду података експеримента могуће применити неизотермски модел деволатизације;
- Због мале величине слоја угља на мрежици и због брзог хлађења производа реакције, секундарне реакције ослобођених волатила су занемарљиве.

Недостаци ове апаратуре у односу на друге су:

- Мала количина материјала после експеримента деволатизације, па је потребно више понављања ради добијања количина минимално потребних за даље анализе;
- Због конструктивног решења довода гаса за испирање кроз доњи поклопац, тачно испод мрежице, није могуће поставити „хватаљку“ за мерење тера, што би употпунило добијене резултате, и омогућило детаљнију анализу.

3.2.1 Избор радних параметара

Као што је раније наведено, у Србији два најважнија копа угља са којих се снабдевају термоелектране у оквиру ЈП ЕПС су колубарски и косточачки коп. Из овог разлога су изабрани угљеви оба копа.

С обзиром да је доминатно сагоревање у термоелектранама ЈП ЕПС – сагоревање у лету, гранулације угљева приликом млевења варирају до величине од 1,5 mm [23]. Фракција средње финоће честица се може сматрати она која садржи честице величине у опсегу од 0,09 до 0,5 mm [23]. Овај интервал је усвојен и подељен на две фракције. Додате су још две фракције, једна већа и једна мања од наведеног интервала, како би се добио свеобухватнији преглед о утицају гранулације на процес деволатизације. На тај начин, за експериментална испитивања одабране су четири гранулације угља.

За процес деволатилизације је најбитнија температура на којој се процес одвија. С обзиром да процес деволатилизације започиње на температурама вишим од 200 и одвија се до 1000°C, као најнижа радна температура је изабрана температура од 300°C јер се тек на овој температури уочавају промене које се не могу приписати статистичкој грешци [71]. Као максимална температура је изабрана температура од 900°C, јер на вишим температурама код реактора са усијаном мрежицом долази до већих вибрација мрежице и немогућности обезбеђивања конзистентности добијених резултата. Појава вибрирања мрежице на вишим температурама је установљена током вршења припремних и баждарних мерења. Припремна мерења су вршена ради установљавања могућности инсталације и мрежице да поднесу одговарајуће температуре, брзине загревања, као и одређивање оптималне масе узорка. Баждарна мерења су вршена ради одређивања одговарајућих корелација између процесних величина.

За процес деволатилизације је унутар реактора потребно обезбедити инертну атмосферу. Као радни гас је изабран инертни гас азот. Разлог оваквог избора проистиче из тога што је процес деволатилизације у инертној атмосфери азота најсличнији условима који постоје у почетном стадијуму сагоревања. Процес испирања и пуњења реактора азотом се обавља пре сваког мерења, ради уклањања кисеоника и заосталих волатила из реактора. По завршетку експеримента се не врши испирање, због уоченог одношења најситнијих честица са мрежице, поготову код мањих фракција угља, већ се реактор само отвара.

За масу узорка је изабран интервал између 0,075-0,095 g на основу серије припремних испитивања. Разлог дефинисања масе је могућност упоређивања понављања експеримента са истим параметрима (конзистентност добијених података). Одређен је минимум, јер је циљ био прикупљање што веће количине материјала по процесу деволатилизације, ради добијања довољне количине узорка за даља истраживања. Максимум је одређен искуствено – веће количине од 0,1 g утичу на добијене резултате – долази до појаве преношења топлоте услед повећања слоја узорка. С обзиром да у том случају постоји дебљи слој честица угља, постоје честице угља које уопште не додирују мрежцу, већ само суседне честице. Загревање ових честица се дешава другачијим механизмом преношења топлоте, касни и мањег је интензитета од оног ком су изложене честице које су у директном контакту са мрежицом. Добијају се резултати са мањим вредностима од предвиђених, као и другачијим карактеристикама.

Табела 3.1 приказује радне параметре експеримента.

Табела 3.1 Радни параметри експеримента

Угљеви:	Колубарски Костолачки
Гранулација:	0,50<x<1,00 mm 0,25<x<0,50 mm 0,10<x<0,25 mm x<0,10 mm
Температура:	300°C 500°C 700°C 900°C
Атмосфера:	N ₂
Маса узорка:	0,075-0,095 g
Притисак:	Атмосферски

3.2.2 Подешавање инсталације и избор додатних параметара

За одређивање тачне вредности напона загревања и радног напона, као и периода загревања и периода одржавања радног напона, извршена су пробна мерења са различитим величинама ових параметара. Пробна мерења су вршена варирањем ових напона и времена. Резултати пробних мерења су дати у Прилогу 2.

На основу добијених резултата, успостављене су зависности између поменутих величина и оне су приказане на Слици 3.4. На основу добијених вредности, уочава се да су криве за потенциометар P1=65 са мањим нагибом у односу на криве са избором параметра P1=75. Ово указује да мањи утицај избора времена загревања на максималне температуре при P=65. Такође, уочено је да при мањем напону загревања долази до мањег оштећења мрежица током експеримента.

Као вредност параметра t_2 изабрана је вредност од 5000 ms, јер се обезбеђује потпуно одвијање процеса деволатилизације и јер је само овом вредности могуће достићи једну од изабраних температура за експеримент – 900°C.

Посматрајући време загревања t_1 (100, 200, 250 ms) уочава се да оно, за $t_2=5000$ ms, не утиче битно на вредност максималне температуре, те је изабрана вредност од 100 ms, јер се њоме добија највећа вредност брзине загревања.

За добијање потребних температура варира се параметар P2. На Слици 3.5 приказана је зависност температуре од потенциометра P2 тј. зависност од радног напона. Зависност се може приказати следећом једначином:

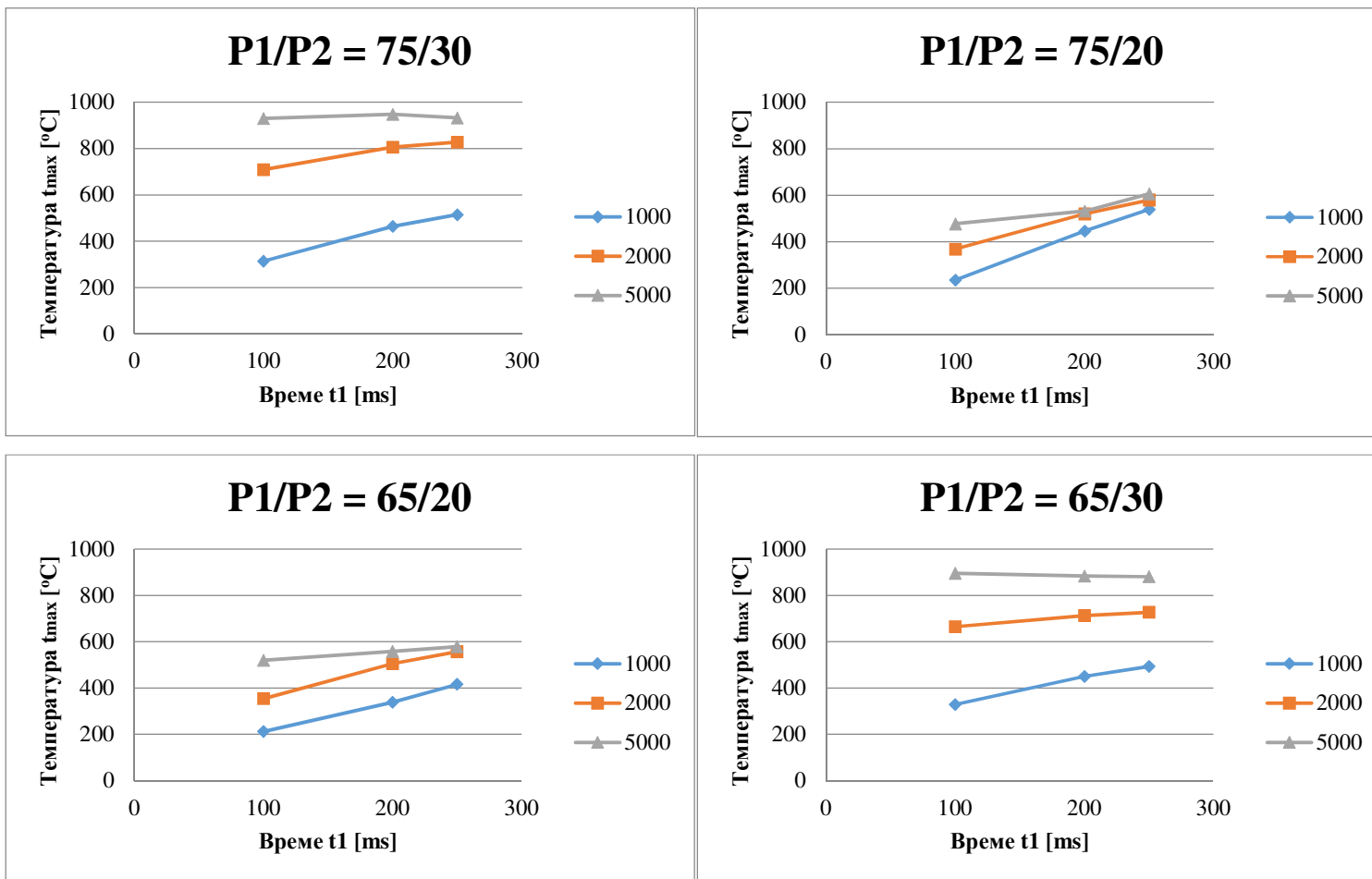
$$\text{Предвиђена температура испитивања (900,700,500,300)} = 37,6 \cdot P2 - 232.$$

С обзиром да су у прилогу 2 приказане измерене највише вредности, а да термопар осцилира (у нултом стању до ~20°C од фиксног мерача температуре), измерене вредности су више од реалних. Стога би једначину требало померити у координатном систему за ~20°C. Модификована једначина гласи:

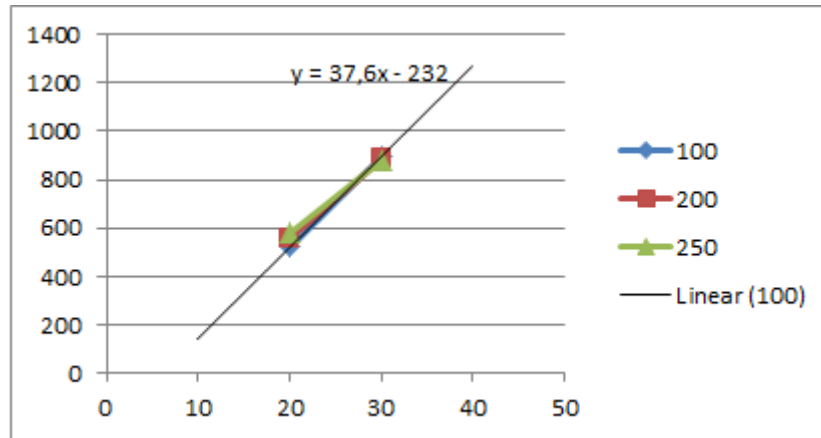
$$\text{Жељена температура (900,700,500,300)} = 37,6 \cdot P2 - 250.$$

На основу свега претходно изнетог, као додатни радни параметри за експеримент изабране су следеће вредности:

Темп. [°C]	P1 [%]	P2 [%]	t1 [ms]	t2 [ms]
900		31		
700	65	26	100	5000
500		20		
300		15		



Слика 3.4 Максималне температуре при варирању улазних параметара



Слика 3.5 Зависност температуре од напона

Одређивање количине азота за испирање и пуњење реактора

Потребна количина азота за испирање и пуњење реактора је дефинисана захтевом да је жељени број запремина испирања/пуњења реактора једнак двома запреминама реактора. Испирање се врши континуално, отварањем соленоидних вентила у времену од 100 s. Након завршетка овог временског интервала, оба соленоидна вентила се затварају.

Вредност од 100 s је добијена на основу познате запремине реактора (1,25 l), пречника црева за снабдевање азотом (Ø8 mm), брзине азота у доводном цреву (0,5 m/s) и жељеног броја запремина испирања/пуњења.

3.2.3 Ток испитивања

1. Вођење дневника испитивања - упис улазних параметара.
2. Мерење масе мрежице без узорка – m1.
3. Мерење масе мрежице са узорком угља – m2.
4. Постављање мрежице у реактор и везивање термопара. Затварање реактора.
5. Пуњење реактора гасом.
6. Пуштање струје кроз мрежицу.
7. Меморисање добијених података на рачунару. Природно хлађење реактора.

8. Отварање реактора. Вађење мрежице са коксним остатком из реактора.
9. Мерење мрежице са остатком материјала – m3.
10. Прикупљање остатка материјала у посебне кесице, ради даљег испитивања.
11. Мерење мрежице без материјала – m4.
12. Уписивање добијених резултата у дневник испитивања.

Дневник испитивања садржи табеле са уписаним улазним параметрима напона P1 и P2, температура t1 и t2, масе мрежице без и са узорком пре пуштања струје кроз мрежицу, масе мрежице са и без узорка после пуштања струје кроз мрежицу, као и њихове разлике.

3.2.4 Одређивање броја понављања

Да би измерени подаци били статистички релевантни, неопходно је одредити минимални број понављања чији резултати ће бити репрезентативни. За одређивање броја понављања је изабран угаљ Колубара, гранулације $0,50 < x < 1,00$ mm, температуре реакције од 900°C. Урађено је 10 понављања, и она су приказана у Табели 3.2. Извршено је њихово сређивање од најмање до највеће вредности. По сређивању се могу видети минимална и максимална вредност добијених резултата (40,19% и 56,34%). Израчуната средња вредност износи 52,07% коксног остатка. Ако се из даље анализе при изради сваке следеће варијанте, одбаце минимум и максимум, као екстремне вредности, добија се нових осам, шест и четири резултата.

Стандардна девијација код измерених 10 узорака износи ~4,5%, што је прихватљиво. Уколико би узорци са минималном и максималном вредношћу били уклоњени из стандардне анализе, добија се низ од осам узорака (Var1, Табела 3.2). Код овог низа узорака стандардна девијација узорка смањује се испод ~1,5%, што је повољнији случај од претходног. Даљим смањивањем броја узорака, сталним одбацивањем нових максимума и минимума добијају се низови од шест и четири узорка (Var2 и Var3, Табела 3.2). Сасвим је природно да се при овом процесу стандардна девијација узорка смањује (4,48% → 1,42% → 1,26% → 0,97%).

Табела 3.2 Резултати испитивања за одређивање броја понављања

	Коксни остатак							
	Добијени резултати [%]	Сређени резултати [%]	Вар1 [%]	Вар2 [%]	Вар3 [%]	Вар4 [%]	Вар5 [%]	Вар6 [%]
1.	51,83	40,19	51,19	51,24	51,83	51,83	53,48	54,70
2.	40,19	51,19	51,24	51,83	53,20	40,19*	54,15	51,24
3.	54,70	51,24	51,83	53,20	53,48	54,70	56,34	53,48
4.	51,24	51,83	53,20	53,48	54,15	51,24	51,19	54,15
5.	53,48	53,20	53,48	54,15		53,48	53,20	56,34
6.	54,15	53,48	54,15	54,36		54,15	54,36	51,19
7.	56,34	54,15	54,36					
8.	51,19	54,36	54,70					
9.	53,20	54,70						
10.	54,36	56,34						
Минимална вредност	40,19		51,19	51,24	51,83	51,24	51,19	51,19
Средња вредност	52,07		53,02	53,04	53,16	53,08	53,79	53,52
Максимална вредност	56,34		54,70	54,36	54,15	54,70	56,34	56,34
Станд. девијација узорка	4,48%		1,42%	1,26%	0,97%	1,85	2,12	1,52
Коеф. варијације узорка	8,60%		2,68%	2,37%	1,83%	3,49	3,95	2,84
Станд. девијација популације	4,25%		1,33%	1,15%	0,84%	1,33	1,54	1,84
Коеф. варијације популације	8,16%		2,50%	2,16%	1,59%	2,51	2,86	3,45

* уклоњено из одређивања девијација/варијација, због превеликог одступања од средње вредности

С обзиром на не тако велике разлике између средњих вредности низова узорака као и стандардних девијација, претпостављено је да ће шест испитивања (узорака)(Var2) за даљу анализу бити са одговарајућом тачношћу. Ово је проверено стварањем додатних варијанти низова Var4, Var5 и Var6 са по шест узорака. Ови низови су обували по шест првих, последњих и средњих узорака у низу, пре самог сређивања узорака.

Показало се да стандардне девијације узорака низова Var4, Var5 и Var6 износе око 2%, што је прихватљиво. Да би добили још прецизнији резултат, после шест мерења могуће је одбацивање минималне и максималне вредности (екстрема) и добијање низа од четири узорка. Даља анализа по овом питању ће бити урађена у делу доктората везаном за анализу добијених резултата.

3.3 Експериментална апаратура – ТГА

За потребе мерења са ТГА коришћен је *NETZSCH STA 445 F5 Jupiter* систем. Инертна атмосфера унутар реактора је обезбеђена коришћењем азота високе чистоће (класа 4.6). Овај гас је такође служио да обезбеди осетљиву унутрашњу равнотежу узорка (0,1 μg). Усвојени протоци ова два тока азота су $\varphi = 50 \text{ mL min}^{-1}$.

Мерења маса су извршена коришћењем ваге уграђене у уређај. Мерењем су добијени следећи резултати: Колубара – $15,45 \pm 0,10 \text{ mg}$ и Костолац – $13,70 \pm 0,50 \text{ mg}$. Посуде за узорке су од алуминијума, и током сваком мерења су бивале напуњене приближно до половине. Посуда је током експеримента затворена са горње стране поклопцем са отвором (кроз који волатили напуштају посуду), како би се омогућио оптимални пренос топлоте.

Сваки од узорака је тестиран са три различите брзине загревања. Усвојене брзине загревања су 10, 15 и 20 K/min . Ове брзине су усвојене због процене да ће довести до најупоредљивијих кинетичких параметара.

Мерења су вршена са угашеним управљачем температуре узорка (енг. sample temperature controller - STC). Загревање је вршено до 900 °C, што је температура у реактору. Оваквим начином извођења експеримента је добијено да је температура узорака била мања од циљаних 900 °C, али је омогућена боља линеарност промене температуре него што би то било могуће са упаљеним STC.

3.4 Петрографска анализа

За потребе микроскопских испитивања, припремљени су полирани препарати за одбијену светлост, утапањем уситњених узорака угљева и чврстих остатака деволатилизације угљева свих гранулација и температура у епоксидну смолу. Препарати су даље полирани према стандардној процедури [80].

Мацерална анализа урађена је на моторизованом микроскопу Zeiss Axio Imager II који је повезан са Diskus-Fossil софтвером на 500 мерних тачака у угљу [81] у нормалној и ултраљубичастој одбијеној светлости. Одређивање мацерала вршено је према номенклатури која је развијена од стране Међународног комитета за петрографију угља и органску петрологију (ICCP) за лигните тј., хумините [30], камене угљеве, тј. за витрините [32], липтините [38] и инертините [40]. Идентификација и одређивање чврстог остатка после деволатилизације (на реактору са усијаном мрежицом) рађена је на 500 мерних тачака, а према номенклатури која је развијена од стране Међународног комитета за петрографију угља и органску петрологију (Табела 3.3) [82].

Мерења рефлексије хуминита и витринита (коксни остатак) извршена су у монохроматској светлости таласне дужине 546 nm на аутоматизованом Zeiss Axio Imager II микроскопскоу који је повезан са Diskus-Fossil софтвером за мерење рефлексије. Као оптички стандард узет је стандард рефлексије 0,899% у угљу. Мерење рефлексије извршено је на мацералима улминиту Б и колотелиниту Б (коксни остатак код измењеног угља) на 50 тачака за сваки појединачни узорак [35].

Табела 3.3 Класификација чврстог остатка после сагоревања[82]

Категорија зрна (Char type)	Опис зрна
Ценосфере са танким зидовима (енг. Tenuisphere)	Зрна су овалног до угаоног облика са дебљином зида < 3 μm и порозношћу >80%, >50%.
Ценосфере са дебелим зидовима (енг. Crassisphere)	Зрна су овалног до угаоног облика са дебљином зида > 3 μm и порозношћу >60%, >50%.
Мрежаста са танким зидовима (енг. Tenuinetwork)	Унутрашња мрежаста структура са зидовима дебљине < 3 μm и порозношћу >70%, >50% зида дебљине < 3 μm .
Мрежаста са дебелим зидовима (енг. Crassinetwork)	Унутрашња мрежаста структура са зидовима дебљине > 3 μm и порозношћу >40%, >50% површине зида дебљине > 3 μm .
Мешовита порозна (енг. Mixed Porous)	Зрна са стопљеним и нестопљеним деловима и порозношћу >60%. Има више од 25% и мање од 75% нестопљених зрна.
Мешовита збијена (енг. Mixed Dense)	Зрна са стопљеним и нестопљеним деловима чија се порозност креће од 40 до 60%. Има више од 25% и мање од 75% нестопљених зрна.
Инертоид (енг. Inertoid)	Зрна са стопљеним и нестопљеним деловима чија се порозност креће од 5 до 40%.
Фузиноид/Стопљена (енг. Fusinoid/Solid)	Зрна наслеђене структуре или стопљена, чврста зрна са порозношћу <5%.
Минероид (енг. Mineroid)	Зрна са >50% неорганске материје.

Наведена испитивања обављена су на Катедри за економску геологију Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду.

4. МОДЕЛОВАЊЕ ПРОЦЕСА ДЕВОЛАТИЛИЗАЦИЈЕ

4.1 Увод

За математичко описивање процеса деволатилизације је развијено више различитих једноставних кинетичких модела, између осталих једностепени, двостепени и модел расподеле активационе енергије. Ово су једноставни модели који нису узимали у обзир хемијску структуру угља, већ су се пре базирали на емпиријским подацима. Као резултат оваквог приступа, могућност ових модела да предвиде понашање одређених угљева при деволатилизацији је ограничено на усклађивање експериментално добијених података са параметрима одређеног модела. Ови модели имају примену у областима где није потребно знати хемијску структуру или принос појединих продуката деволатилизације, већ укупне приносе продуката и константе брзине реакције.

Како су се развијале технике испитивања угља, тако су се мењали и модели како би узели у обзир новодобијене податке. Са могућношћу одређивања хемијске структуре угља почео је и развој статистичких модела угљене решетке. Ови комплексни модели су, између осталих, FG-DVC (*Functional Group – Depolymerization, Vaporization, Cross-Linking*), FLASHCHAIN и CPD (*Chemical Percolation Devolatilization*) модели. Ови модели укључују моделовање угљене решетке, препознавање структуре угља, реакције деполимеризације, поновног повезивања и стварања тера, коксног остатка и лаког гаса.

4.2 Једноставни модели

4.2.1 Једностепени модел

Једностепени модел је најједноставнији кинетички модел деволатилизације и шематски се може представити на следећи начин [23]:



где су: $X(1/100\%)$ – проценат волатила у угљу,
 $k_1(1/s)$ – константа брзине реакције.

Константа брзине реакције се израчунава на основу Аренијусовог закона (енг. *Arrhenius law*):

$$k_1 = k_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_1}{RT}\right] \quad (2)$$

где су: k_0 (1/s) – предекспоненцијални фактор,

E_1 (J/mol) – енергија активације,

R (J/K) – гасна константа,

T (K) – апсолутна температура.

Брзина реакције се може представити једначином [23]:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(X^* - X)^n \quad (3)$$

где су: X^* – укупни садржај волатила (за $t \rightarrow \infty, X \rightarrow X^*$),

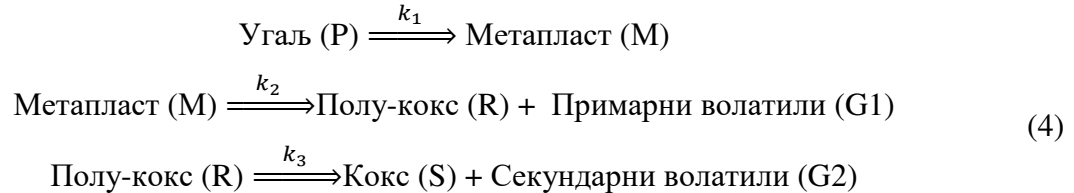
n – ред реакције ($n=0,1,2,3$)

Предекспоненцијални фактор и активациона енергија се одређују експериментално и зависе од врсте угља и од експерименталних услова за које је модел примењен.

Велика предност овог модела је његова једноставност. Највећи недостатак модела је што једначина за брзину реакције не може да опише зависност укупног садржаја ослобођених волатила од крајње температуре, иако су ове две вредности директно зависне. Такође, за сваку брзину загревања се добијају посебне вредности активационе енергије и предекспоненцијалног фактора, што ограничава модел и захтева већи број испитивања, сходно броју промена брзине загревања.

4.2.2 Двостепени модел

Двостепени модел се заснива на класичној Ван Кревелен-Фитзгералд шеми деволатилизације [83]:



Први корак процеса је дефинисан константом брзине реакције k_1 , и као продукт има пластичну стабилну међуфазу – метапласт. Други корак процеса је дефинисан константом брзине реакције k_2 , и представља поновно стврдњавање међуфазног материјала. Трећи корак процеса је дефинисан константом брзине реакције k_3 и представља испуштање очврсле масе.

Једначине константи брзина ових реакција су следеће [83]:

$$-\frac{dP}{dt} = k_1 P \quad (5)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_1 P - k_2 M \quad (6)$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{dG_1}{dt} + \frac{dG_2}{dt} = k_2 M + k_3 R \quad (7)$$

где су: t – време (s),

k – константа брзине реакције (1/s),

P, M, R, G – масе сировог угља, метапласта, полу-кокса и волатила, респективно.

Овај систем једначина се може упростити претпоставком да су $k_1 \approx k_2 \approx k_3$, што је случај због тога што је температура на којој долази до максималног губитка масе веома блиска

температури максималне флуидности угља. Додатно упрошћење се добија претпоставком да се секундарно издвајање волатила одвија тек после максималног губитка масе.

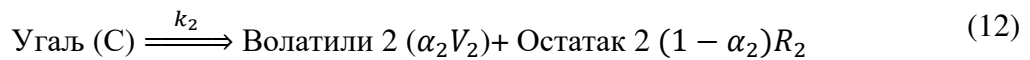
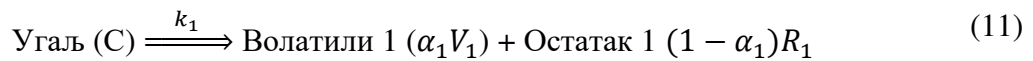
Са овим упрошћењима, ако се узму у обзир почетни стадијуми деволатилизације ($\frac{dG_2}{dt} \approx 0$), систем једначина гласи [83]:

$$\frac{dG}{dt} = kM \quad (8)$$

$$\frac{dM}{dt} = k(P - M) \quad (9)$$

$$\frac{dP}{dt} = kP \quad (10)$$

Модел са две паралелне реакције је дао Kobayashi [84] 1976. године. Овај модел се састоји од две реакције првог реда, а његова шема је следећа:



где су k_1 и k_2 константе брзине реакције које се израчунавају из Аренијусовог закона.

Систем диференцијалних једначина следи [83]:

$$\frac{dM_C}{dt} = -(k_1 + k_2)M_C \quad (13)$$

$$\frac{dM_{V_1}}{dt} = -\alpha_1 M_C \quad (14)$$

$$\frac{dM_{V_2}}{dt} = -\alpha_2 M_C \quad (15)$$

4.2.3 Модел расподеле активационе енергије

Модел расподеле активационе енергије је комплекснији од претходног. Овај модел претпоставља да се деволатилизација одвија преко више реакција првог реда које се одвијају истовремено тј. разлагање поједине хемијске везе или једињења представља реакцију првог реда. За сваку од ових реакција важи [23][85]:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_i(X_i^* - X_i)^1 \quad (16)$$

где је i – i -та реакција.

Решавањем интеграла за претходну једначину и заменом константе брзине реакције која је израчуната на основу Аренијусовог закона, добија се следећа једначина [23]:

$$X_i^* - X_i = X_i^* \cdot \exp[k_{0i}t \cdot \exp\left(\frac{-E_{1i}}{RT}\right)] \quad (17)$$

Ова једначина даје количину волатила X_i која се добија за време t према i -тој реакцији. Вредности X_i^* , k_{0i} и E_{1i} се добијају експерименталним путем. Ако је број реакција велики, што код деволатилизације и јесте, могу се усвојити следеће претпоставке [23]:

- k_{0i} се разликују само по енергијама активације (E_{1i}), тј. предекспоненцијални фактор је једнак за све реакције ($k_{0i}=k_0$),
- Уводи се функција континуалне расподеле за енергију активације $f(E)$, тако да $f(E)dE$ представља део укупне количине волатила X^* који има исту енергију активације, и то у интервалу $[E, E+dE]$.

Функција континуалне расподеле гласи [23]:

$$dX^* = X^* f(E)dE \quad (18)$$

$$\int_0^{\infty} f(E)dE = 1 \quad (19)$$

Применом ове једначине на промену укупне количине волатила добија се једначина [23]:

$$\frac{X^* - X}{X^*} = \int_0^\infty \exp \left[-k_0 \int_0^t \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dt \right] f(E) dE \quad (20)$$

У овој једначини, непознате су k_0 и $f(E)$. Најчешће се за k_0 усваја константна вредност за све реакције, ради поједностављења. Крива расподеле $f(E)$ се одабира тако да одговара експерименталним подацима, и генерално је представљена Гаусовом расподелом, са средњим активационим енергијама E_0 и стандардном девијацијом σ [23]:

$$f(E) = \left[\sigma(2\pi)^{\frac{1}{2}} \right]^{-1} \exp \left[\frac{-(E - E_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (21)$$

Међутим, применом оваквих параметара долази до одређене грешке – Гаусова расподела некада не одговара стварној ситуацији [86].

Коуџи Миура [87][88] је предложио да за правилно решавање једначине добијања волатила нису потребне претпоставке ове две вредности, већ их је могуће добити директно из експерименталних података, па је процедура следећа:

- 1) Одређивање $X/X^* - T$ однос при минимално три различите брзине загревања;
- 2) Израчунавање $\bar{k} = \frac{dX}{dt} \frac{1}{X^* - X}$ за неколико вредности X/X^* при различитим брзинама загревања; затим цртање Аренијусове криве за \bar{k} за исте вредности X/X^* ;
- 3) Утврђивање активационе енергије из Аренијусове криве за различите X/X^* , а затим успостављање зависности X/X^* од активационе енергије;
- 4) Одређивање првог извода X/X^* по E да би се одредила $f(E)$.
- 5) Одређивање k_0 за сваку вредност E за све брзине загревања a_j , коришћењем следеће једначине ($a_j=1,2,3$) [87]:

$$\frac{0,545a_jE}{k_0RT^2} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (22)$$

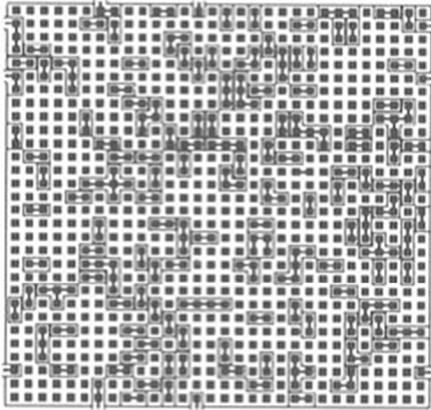
На основу претходних, средњу вредност k_0 се примењује као стварну вредност k_0 .

4.3 Статистички модели угљене решетке

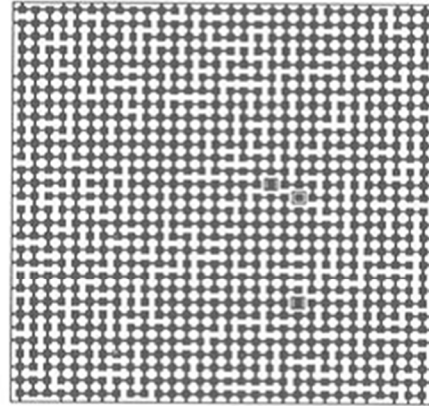
Недостаци претходних модела су указале да је потребно применити комплексније моделе, те су описани модели током протеклих деценија замењени сложенијим моделима. Они узимају у обзир зависност укупног садржаја волатила од других параметара. Најпознатији од ових модела су: FG-DVC (eng. *Functional Group Depolymerization, Vaporization, Cross-linking*), FLASHCHAIN и CPD (eng. *Chemical Percolation Devolatilization*). За описивање структуре угља и процеса деволатилизације, ови модели користе статистичку мрежу молекула, где су групе ароматичних једињења повезане нестабилним везама различите реактивности. Геометрија (или степен гранања) је дефинисан бројем веза по групи молекула, тј. као координациони број, $\sigma+1$, и уделом нетакнутих веза n . Бочни ланци прикачени за групе се описују као слабе везе. Неразграната линеарна мрежа са једном везом која повезује једињење за групу има 2 везе по групи и има координациони број 2. Групе са везама ка 4 суседне групе имају координациони број 4. Чворном тачком се сматра свака група која има више од 2 везе, односно има координациони број већи од 2 [89][90].

Током деловатилизације постојеће везе се разлажу и долази до стварања нових. Статистика ових модела описује којом брзином долази до разлагања веза и којом брзином долази до поновног спајања фрагмената у решетку угља. Ове брзине су функција концентрација веза, веза са коксним остатком и другим реакционим групама. Статистичке методе на којима се базирају ови модели, се користе ради предвиђања концентрација мономера, олигомера или мономера повезаних заједно. Израчунавањем средњих вредности молекулских маса одвојених једињења може се добити количина тера и коксног остатка.

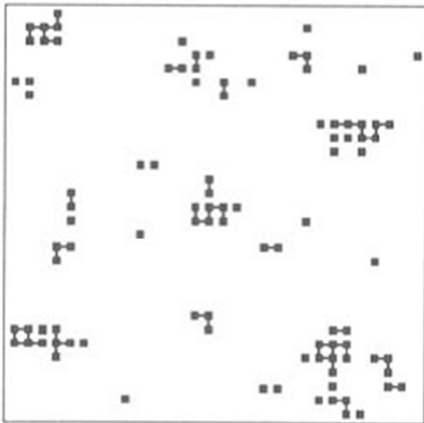
Важност статистике угљених решетки у деволатилизацији се може илустровати примером где је за различите вредности удела нетакнутих веза n посматрана дводимензиона решетка, са координационим бројем 4.



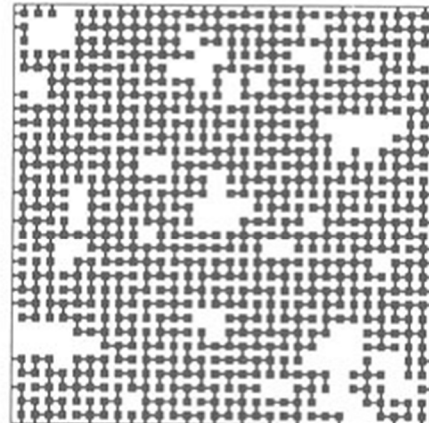
а. $p=0.1$



б. $p=0.8$



ц. $p=0.55$, коначни фрагменти



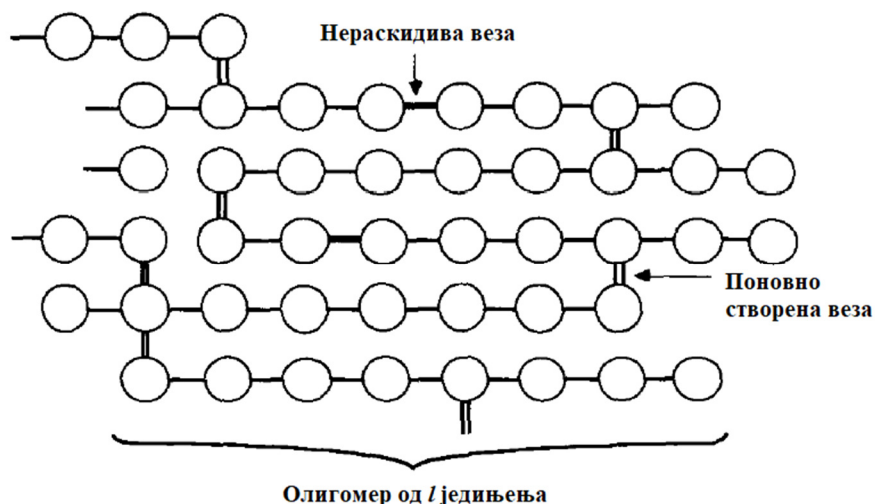
д. $p=0.55$ бесконачна решетка

Слика 4.1 Симулација Монте Карло за квадратно дводимензиону решетку, са координационим бројем 4 [91]

На Слика 4.1.а. уочавају се једињења коначне дужине, док се на Слика 4.1.б. уочавају само три места (мономера) ван бесконачне решетке. Слика 4.1.б. има 897 (од 900) места која припадају решетки, без обзира што је дошло до кидања 20% ланаца. На Слика 4.1.ц само 11% места су коначна једињења.

Статистичка обрада података се обавља Монте Карло методом или теоријом пробијања. Метода Монте Карло користи мрежу приказану на Слика 4.2. Предност ове методе је да лако описује реакције деполимеризације и поновног успостављања веза без потребе за

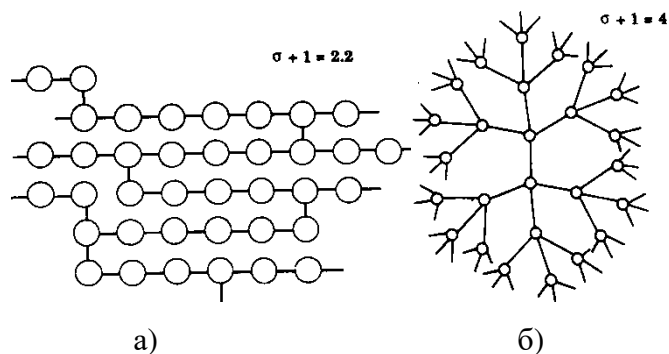
константним координационим бројем, као и расподелу молекулске масе мономера. На Слика 4.2 је приказан линеарни олигомер са l једињења, приказаним као хоризонтални ланци једињења. Вертикалним линијама су приказане везе између група једињења. Током термичког разлагања долази до кидања мостова и стварања нових веза, где се нова молекулска маса олигомера одређује помоћу насумично лоцираних промена.



Слика 4.2 Монте Карло метода – мрежа макромолекула [89]

За теорију пробијања се користи *Bethe* псеудо-мрежа [89]. Примери ове решетке са координационим бројем 2,2 и 4, и са $p=1$ су дати на Слици 4.3. Удео нетакнутих веза од 100% значи да на сваком могућем мосту постоји веза. Велика предност *Bethe* мреже је што не постоје петље, омогућавајући простије математичке прорачуне у односу на методу Монте Карло.

Теорија пробијања описује расподелу величина ароматичних једињења спојених нетакнутим везама и одвојених од свих осталих веза. У случају да је удео нетакнутих веза мањи од 100%, везе су насумично распоређене унутар решетке.



Слика 4.3 *Bethe* псеудо мреже, са координационим бројевима 2,2 и 4 [89]

Даље ће бити дат кратак приказ три статистичка модела угљених решетке који се разликују по својој геометрији решетке, претпостављеним хемијским реакцијама растављања веза и њиховог поновног спајања у мрежу, дефиницији тера и коксног остатка, претпоставкама за транспорт масе и употребе статистичког модела.

4.3.1 FG-DVC модел

FG-DVC модел је дефинисао Solomon са сарадницима [92]. Модел се састоји од два подмодела спојена у један: FG подмодела који се базира на разлагању функционалних група и стварању гаса, и DVC подмодела који описује деполимеризацију макромолекуларне мреже, укључујући растављање веза, успотављања нових веза, формирање тера. Основне поставке овог модела су [92]:

1. Разлагање функционалних група унутар угља доводи до стварања приноса лаког гаса.
2. Разлагање макромолекуларне решетке доводи до стварања метапласта и тера.
3. Расподела молекуларне масе метапласта зависи од координационог броја.
4. Разлагање решетке је контролисано раскидањем веза. Број раскиданих веза је ограничен расположивим водоником.
5. Очвршћавање решетке се дешава образовањем нових веза. Образовање веза се одиграва са стварањем угљен-диоксида и метана (претпоставка 1). Ово значи да код нпр. угљева ниског ранга (лигнита) долази до стварања нових веза пре него што долази до раскидања веза стварањем угљен-диоксида (CO_2).

6. Формирање тера је контролисана феноменом транспорта масе, у оквиру ког лаки молекули тера бивају ослобођени из угља. Брзина ове трансформације је пропорционална притиску паре и приносу лаког гаса.

FG подмодел описује еволуцију појединачних група угљоводоника на високим температурама и при великим брзинама загревања. Подмодел је осмишљен поделом угља на функционалне групе и описом трансформације функционалних група током деволатилизације. Стварање тера је паралелан процес еволуцији функционалних група, и садржан је у оквиру DVC подмодела.

Разлагање подмодела функционалних група је приказано на Слика 4.4. На слици се виде два паралелна механизма деволатилизације. Индивидуалне функционалне групе се разлажу и стварају лаки гас. Фрагментацијом макромолекула, најлакше фракције испаравају као тер, у паралелном (конкурентном) процесу разлагања функционалних група. На слици је бројем (1) обележено разлагање карбоксилних група, где се као производ добија угљен-диоксид CO_2 . Растављање алифатичне везе обележено је бројем (2), где се као продукт раздвајања добија метан CH_4 и фрагмент тера. Метил групе дају метан, кондензацијом хидроксилних група добија се вода и етарска веза (3). Крај процеса стварања тера (примарна деволатилизација) се дешава када је утрошен сав водоник из хидроароматичних и алифатичних једињења. При секундарној деволатилизацији долази до стварања: додатне количине метана (CH_4), цијановодоника (HCN) из прстенова који садрже азотна једињења, угљен-моноксида (CO) из етарских веза и молекула водоника (H_2) услед кондензације ароматичних прстенова.

На Слика 4.5 су приказана два паралелна конкурентна механизма ослобађања функционалних група из угља. На Y-оси су приказани удели функционалних група, где Y_i^0 представља почетну расподелу удела функционалне групе i . Укупна сума Y_i^0 је једнака 1. Диференцијалном једначином првог реда се описује промена елемената функционалних група у лаки гас: $dY_i/dt = -k_i Y_i$. На X-оси се налази кондензована фаза: коксни остатак, X и тер (1-X). Удео елемента унутар функционалне групе у коксном остатку је:

$W_i(\text{koksni ostatak}) = XY_i$. Промена функционалне групе i у гасну фазу, тј. брзина образовања i , се изражава следећом једначином [92]:

$$\frac{dW_i(\text{gas})}{dt} = k_i W_i(\text{koksni ostatak}) \quad (23)$$

где су: k_i - константа брзине промене, и

$W_i(\text{koksni ostatak})$ - извор функционалне групе преостао у коксном остатку.

Слично се може написати следећа једначина за промену функционалне групе i у тер [92]:

$$\frac{dW_i(\text{ter})}{dt} = k_{\text{ter}} W_i(\text{koksni ostatak}) \quad (24)$$

Из ове две једначине се добија:

$$-\frac{dW_i(\text{koksni ostatak})}{dt} = \frac{dW_i(\text{gas})}{dt} + \frac{dW_i(\text{ter})}{dt} \quad (25)$$

Константе брзине k_{ter} и k_i се добијају из Аренијусовог закона.

DVC подмодел обезбеђује статистичку основу за формирање тера, и обухвата деполимеризацију, поновно спајање, унутрашњи и спољашњи транспорт тера.

Раскидање веза се сматра да је истоветно раскидању једноструке етиленске везе. Овај процес је праћен трошењем водоника, и добијањем слободних радикала. Етиленске везе су један од главних извора водоника, и у процесу раздвајања долази до стварања везе између атома угљеника који такође уклања слабе везе. Ароматични циклични угљеводоници који у свом саставу имају водоник су такође основни извор водоника, који настаје ароматизацијом прстена.

Једначина која описује нестанак слабих веза услед раскидања и настанка водоника је следећа [74]:

$$\frac{dW_B}{dt} = -2k_B W_B \quad (26)$$

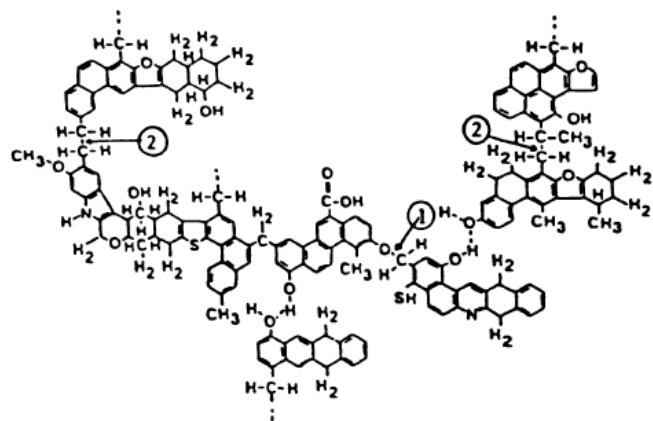
Смањење броја слабих веза је једнако двострукој брзини раскидања, из разлога што се при сваком раскидању једна слаба веза претвара у јаку давањем водоника, и што се у суштини процеси нестанка слабих веза и давања водоника дешавају истовремено.

Процес поновног везивања за угљену решетку је везан за стварање лаког гаса, конкретно CO_2 и CH_4 . CO_2 се формира из карбоксилне групе, док се CH_4 формира из метил групе. Оба формирања су праћена стварањем слободних радикала који бивају стабилизовани процесом поновног везивања за угљену решетку. Брзине формирања CO_2 и CH_4 су обухваћене FG подмоделом.

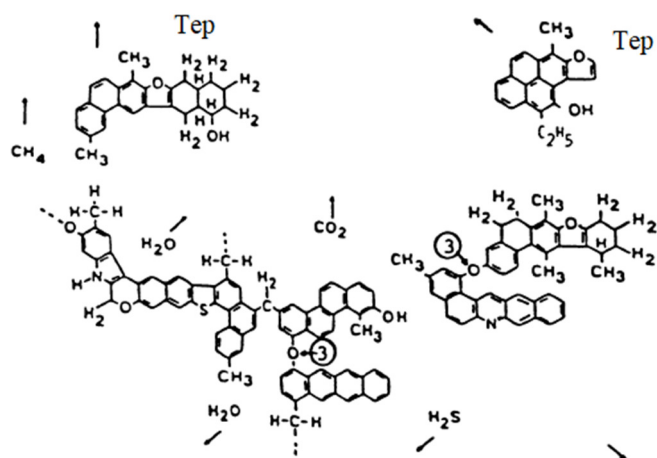
DVC подмодел претпоставља да се молекули тера формирају или са површине угљене честице или као мехурови, чија молекулска маса и температура зависе од притиска гасне фазе. С обзиром да се унутрашњи притисак третира као подесив параметар унутар модела, не постоји математички приказ унутрашњег транспорта.

Шематски приказ DVC подмодела је дат на Слика 4.6. Кружићи на слици представљају мономере са молекулском масом цикличних угљоводоника и периферних група.

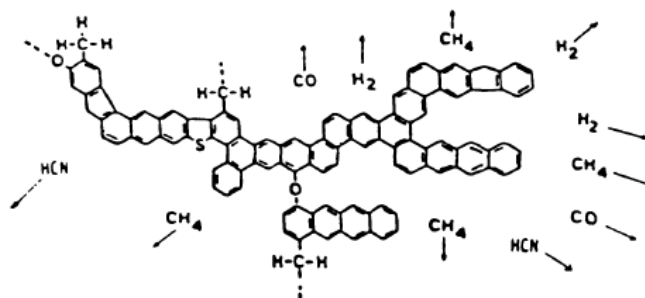
Угаљ је представљен дводимензионалном решетком мономера повезаних јаким и слабим везама σ . Почетне попречне везе између мономера, m_0 , су додате као за које модел претпоставља да су етиленски, су представљени једноструком везом, док су јаке везе представљене двоструком везом. Молекулска маса мономера се представља Гаусовом расподелом, са средњом вредношћу M_{av} и стандардном девијацијом вертикалне линије на слици, ради повезивања олигомера дужине l и добијања везе између: моларне масе између попречних веза, M_c , и експерименталних вредности.



а) Угаљ



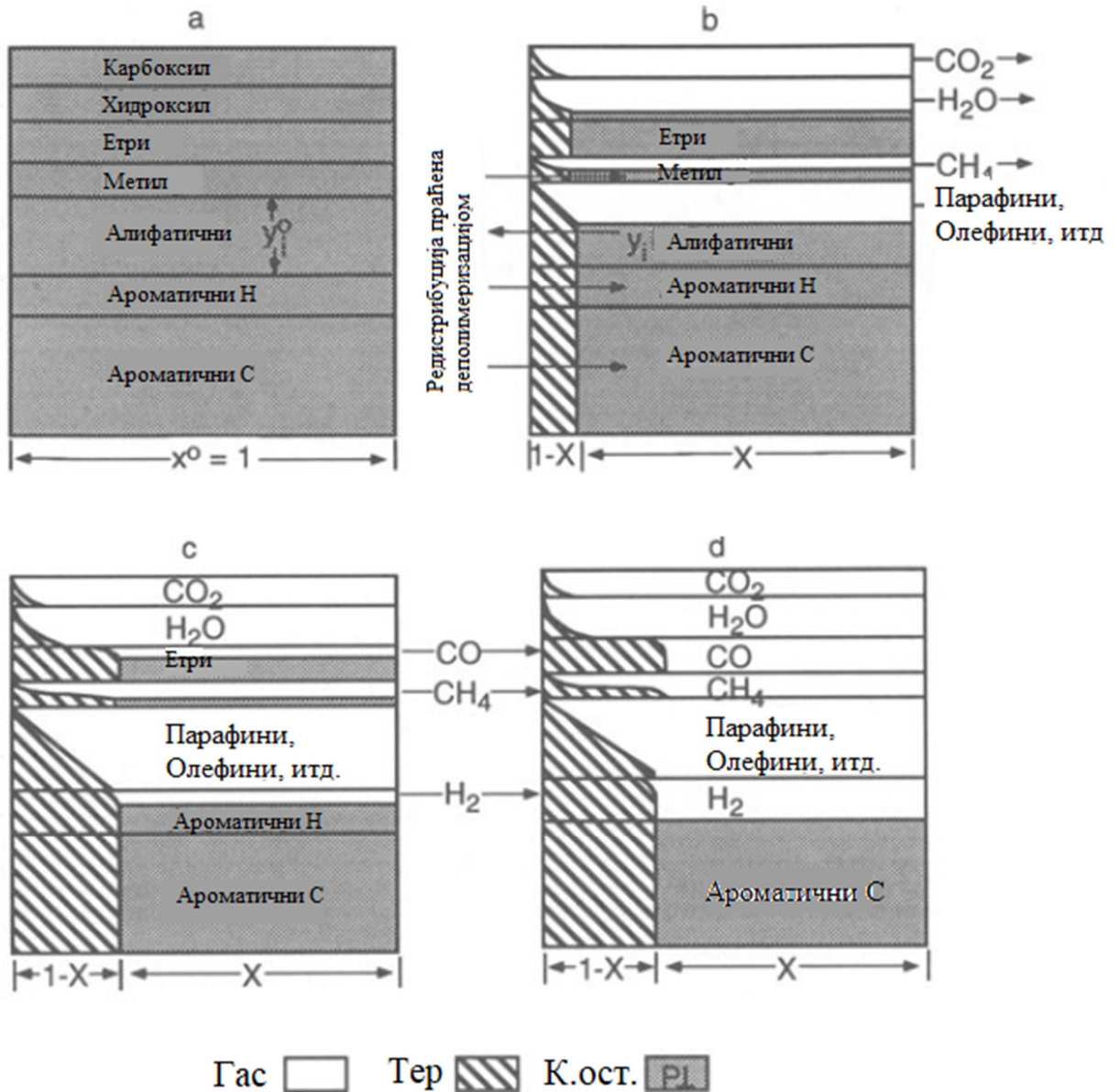
б) примарна деволатилизација



с) секундарна деволатилизација

Слика 4.4 Фазе процеса деволатилизације угља [93]

Неповезани „гостујући“ молекули су добијени као остатак од експериментално измерене вредности l . Број слабих веза, W_B је усвојен тако да задовољава резултате о приносима тера, добијене експериментално. Параметри M_c , M_{av} , l и σ одређују молекулску масу олигомера у почетном угљу.



Слика 4.5 Приказ модела функционалних група [94]

- а) почетни састав угља, б) састав током образовања гасовитих волатила и тера, в) састав после образовања гасовитих волатила и тера, д) састав после завршетка процеса деволатилизације

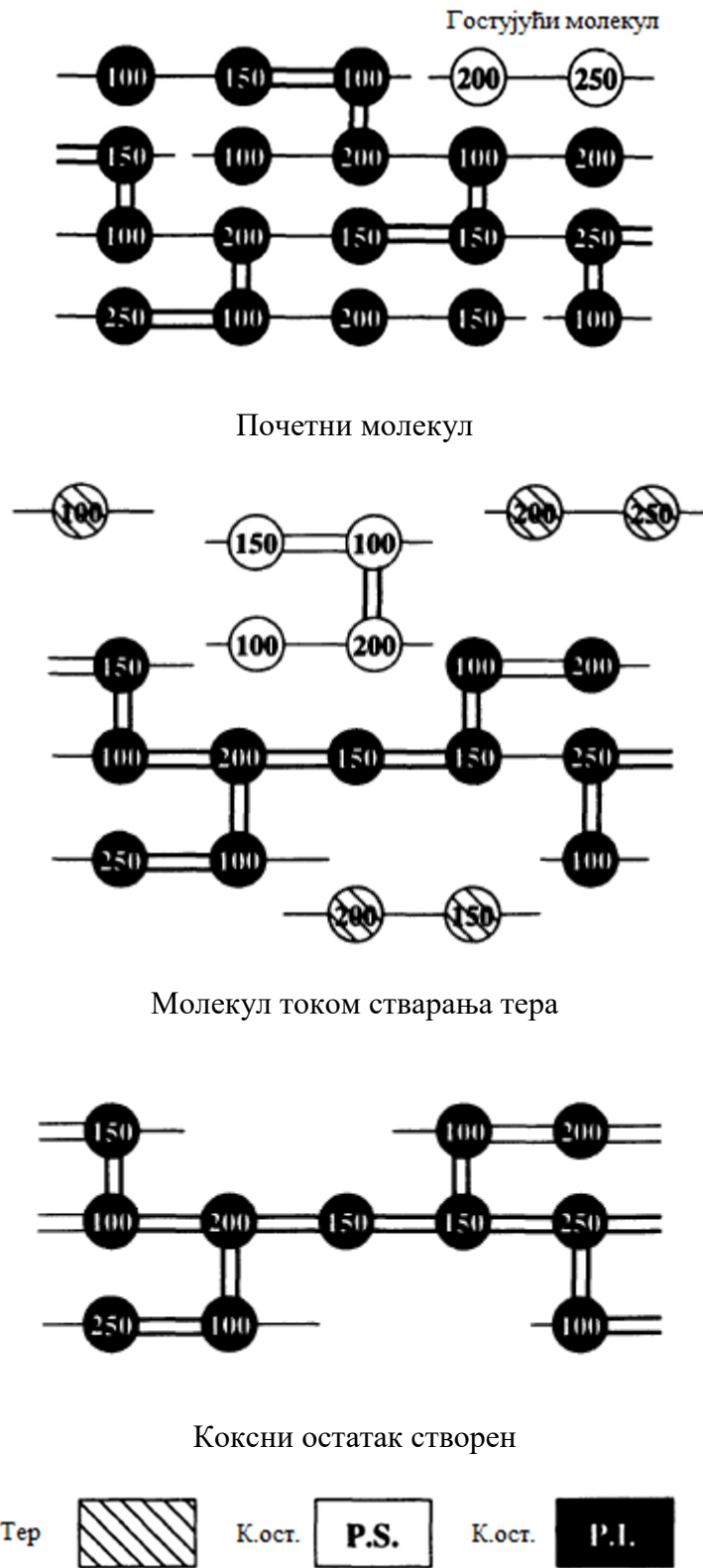
По одређивању почетних параметара, модел прорачунава итерације, пролазећи кроз низ изотермских корака. Током деволатилизације брзине раскидања веза и поновног везивања за угљену решетку се добијају из FG подмодела. До раскидања веза долази насумично, брзином k_B . Свако раскидање ствара два слободна радикала који троше водоник. Број поновно створених веза се одређује из еволуције CO_2 и CH_4 унутар FG подмодела. Поновно стварање веза је насумично распоређено унутар коксног остатка у оквиру DVC подмодела. Принос тера која се добије у сваком кораку се одређује преко притиска гасне фазе. Поједини атоми водоника стабилизују слободне радикале, стварајући две нове метил групе (по вези), и то двоструком нераскидивом везом. Коначни облик коксног остатка нема преосталог водоника и пун је двоструких јаких веза. Метапласт је елиминисан стварањем тера и поновним стварањем веза.

Деволатилизација је завршена када су све функционалне групе елиминисане из коксног остатка.

Примена модела

Solomon и сарадници [94] су испитивали камени угаљ Pittsburgh и лигнит Beulah-Zap. Упоредивши ова два угља дошли су до закључка да се лигнит моделује са великим количинама функционалних група CO_2 и H_2O , и мањим количинама CH_4 , у односу на камени угаљ. CO_2 суштински улази у обраду модела само за лигнит, што за последицу има рано стварање веза (пре ослобађања тера). Број места на којима долази до повезивања CH_4 унутар мреже, по мономеру, $m(\text{CH}_4)$, је упоредив за ова два угља.

DVC подмодел показује да лигнит у почетном тренутку има више веза, са мањим масеним уделом слабих веза W_B , али са великим масеним уделом периферних група W_P .



Слика 4.6 DVC подмодел [94]

Брзина загревања утиче на количину добијених волатила, преко брзине реакција стварања тера, укључујући раскидање веза, стварање нових веза и транспорта масе. Ове реакције се међусобно такмиче, а њихове брзине зависе од температуре. Као најутицајни параметар везан за принос и утицај брзине загревања се издваја однос брзина унутрашњег транспорта према брзини раскидања веза. При мањим температурама, унутрашњи транспорт ограничава еволуцију тешких молекула, резултујући у стварању мањих молекула тера, неефикасном донирању водоника и бројчано већем везивању. Предвиђајући молекулске тежине коксног остатка и тера угља Pittsburgh и Veuleh-Zap лигнита, дошло се до закључка да камени угаљ ствара велики број прекурсора тера, екстракта и течности, док прерано повезивање унутар лигнита ограничава стварање ових продуката.

4.3.2 FLASHCHAIN модел

FLASHCHAIN модел су 1991. године представили Niksa и Kerstein [95]. У оквиру овог модела, угаљ је представљен линеарним ланцима ароматичних једињења, спојених slabим везама, са периферним групама на крајевима фрагмената. Статистика модела узима у обзир расподелу маса искључиво великих фрагмената. Стварање тера из метапласта се описује аналогијом са “флеш“ (eng. *flash*) деволатилизацијом. Фазна равнотежа одређује молекулску масу тера у гасном стању и однос добијеног тера и метапласта. Модел подразумева да не постоје унутрашњи отпори масеном транспорту волатила, не постоје функционалне групе, као ни реакције потрошње / донирања водоника.

Модел претпоставља да је угаљ спој ланчаних фрагмената, који се по величини крећу од мономера до бесконачних ланаца. Фрагменти су састављени од идентичних ароматичних нуклеуса, спојених у парове двома различитим везама, са периферним групама на неким од крајева фрагмената. Фрагменти су састављени искључиво од ароматичних нуклеуса, slabих веза, коксних веза и периферних група. Све структурне компоненте истог типа су идентичне – ово значи нпр. да све слабе везе имају исту моларну масу и елементарни састав. Ароматични нуклеуси садрже сав азот, представљају непроменљиве јединице, и спојени су двома везама – лабилним тј. slabим везама или коксним везама. Ни једна од ове две везе

није хемијска веза. Слабе везе су алифатичне, алицикличне или хетероатомске групе, и не садрже ароматичне групе. Ове групе су претече лакних гасова⁵. Коксне везе су масено лакше, без хетероатома и потпуно ароматизоване. Периферне групе су остаци слабих веза, и имају исту структуру и само једну половину њихове масе.

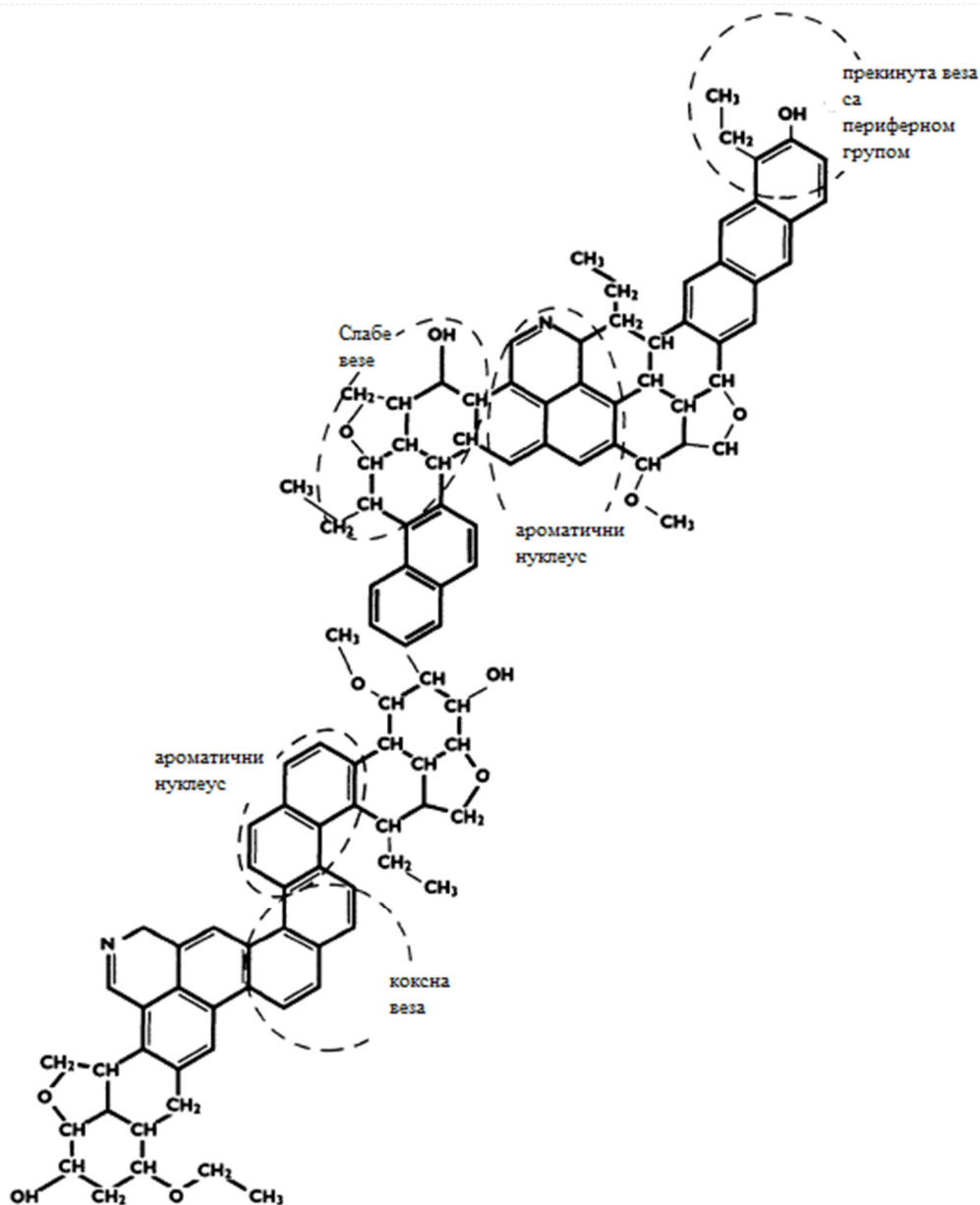
Део макромолекула модела FLASHCHAIN је приказан на Слика 4.7. Сваки ароматизовани нуклеус садржи 10 атома угљеника. Слаба веза садржи 11 атома угљеника, док коксна веза садржи осам угљеника. Прекинута веза у десном горњем углу слике садржи половину броја атома угљеника у односу на број који је имала пре раздвајања.

Почетна конфигурација угља је одређена односом између раздвојених и недирнутих веза (слаби + незапаљиви). Величина фрагмента је одређена бројем повезаних нуклеуса, тако да број прекинутих веза одређује почетну расподелу величина фрагмената. Слабе везе могу да се раздвоје током деволатилизације или да се спонтано кондензују у коксну везу, тако да постоје две путање којом реакција може да крене. Прва путања је стварање мањих фрагмената са новим периферним групама на новим крајевима, док друга путања обухвата стварање коксне везе, при чему долази до ослобађања периферних група и стварања лаког гаса. Стварањем коксних веза долази до смањења броја слабих веза и самим тим се смањује могућност стварања мањих фрагмената и даљег стварања лаког гаса. До стварања коксних веза може доћи и бимолекуларном рекомбинацијом између крајева најмањих фрагмената. Рекомбинација увек даје коксну везу, а може дати и лаки гас уколико минимум један (мањи) фрагмент има периферну групу. Трансформација периферне групе у лаки гас се математички моделује као реакција првог реда. Овај начин стварања лаког гаса је по количини створеног гаса далеко иза претходно описаног, јер је број периферних група у макромолекулу у почетном тренутку мали.

Хемијске и структурне промене између фрагмената током фазе кондензације битно утичу на стварање тера, аналогно са теоријом ултра брзе деволатилизације. Ако се фазна равнотежа описује Raoult–овим законом за континуалне мешавине, може се добити утицај

⁵ Лаки гас – продукти деволатилизације који при спуштању температуре на собну остају у гасном стању

величине фрагмента на промену фазе. Брзина стварања тера је базирана на брзини стварања лаког гаса. Цела реакциона шема је приказана на Слика 4.8.

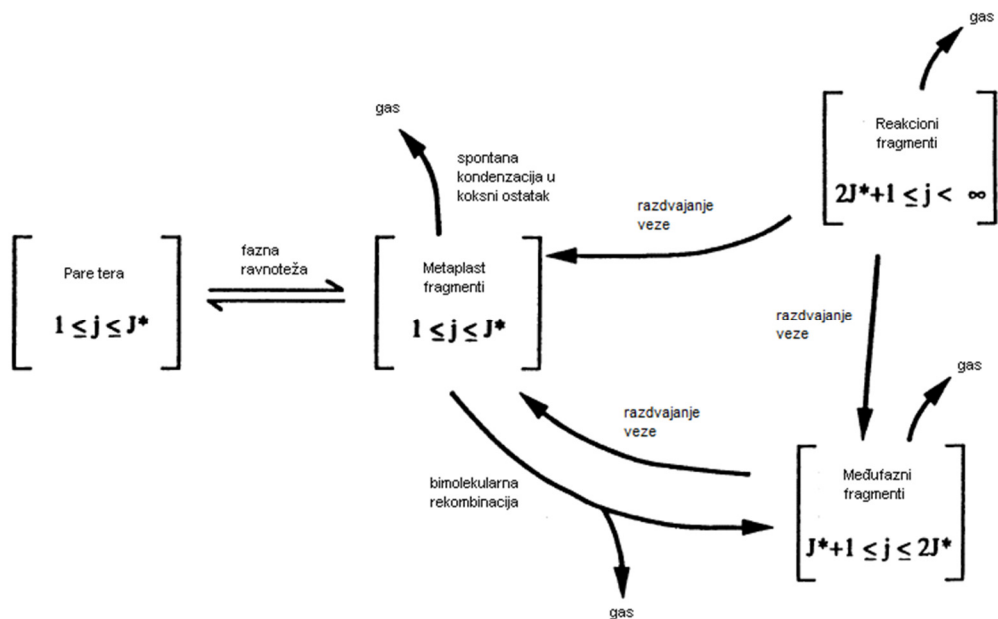


Слика 4.7 Макромолекул FLASHCHAIN модела [95]

У оквиру модела, и како је приказано на Слика 4.8, фрагменти у кондензованој фази су подељени на реактантне, међуфазне и метапласт фрагменте. Фрагменти метапласта су најмањи, и садрже сав потенцијалан тер. Параметар J^* представља максимални степен полимеризације метапласта, који је минимално велики колико је велики и највећи фрагмент који испарава. Мали фрагменти се разликују од осталих по још две особине: њихова мала

величина омогућава велику мобилност, и њихов велики број током реакције омогућава да се већина потенцијалних места за бимолекуларну рекомбинацију нађе међу њима. Модел претпоставља да се сва бимолекуларна рекомбинација дешава управо између фрагмената метапласта, чије присуство тиме постаје неопходно за стварање тера. Фрагменти метапласта се у великим количинама стварају раздвајањем веза других фрагмената.

Током почетних фаза деволатилизације, већи део масе угља чине реакциони фрагменти, док је на крају деволатилизације маса коксног остатка подељена између реакционих и међуфазних фрагмената. У оквиру ових група, испаравање је занемарљиво, и бимолекуларна комбинација је смањеног обима због малог броја крајева фрагмената. Реактантски фрагменти се разлажу у метапласт и међуфазне фрагменте брзином зависном од процеса раздвајања веза. Када се заврши спонтана кондензација (све слабе везе су раскинуте) престаје и цепање фрагмената у мање фрагменте. Лаки гасови бивају испуштени само до тренутка докле постоје слабе везе и докле периферне групе не замене слабе везе. Метапласт фрагменти могу бити трансформисани у међуфазне процесом бимолекуларне рекомбинације.



Слика 4.8 FLASHCHAIN модел [95]

У оквиру FLASHCHAIN модела, моларне концентрације свих врста су сразмерне броју мола по запремини полазног угља. Количине реактантских, међуфазних, метапласт фрагмената, тера и лакога гаса су обележене са R , N , M , T и G , респективно. Концентрације фрагмената различитог степена полимеризације j (тј. j повезаних нуклеуса) су обележене са r_j , n_j , m_j и t_j , респективно. Са J^* је обележен степен полимеризације највећег метапласта. Међуфазни фрагменти могу бити до два пута већи од метапласта, док реакциони фрагменти могу бити бесконачни. Хемијска структура фрагмената је изражена преко четири структурна елемента: веза (В), кокних веза (С), периферних група (S) и ароматичних нуклеуса (А). За опис просечног хемијског састава сваке групе фрагмената потребно је по три једначине, по једна за: удео потенцијалних веза које су нетакнуте ($p_I(t)$), удео потенцијалних веза које чине слабе везе ($p^b(t)$), и удео свих крајева фрагмената који поседују периферну групу ($p^e(t)$). Овде индекс I означава R , N , M и T . Број потенцијалних веза је означен са $\sum jx_j$, где x може бити r , n , m и t . Приказ свих вредности је дат табеларно (Табела 4.1).

Табела 4.1 Концентрације у оквиру FLASHCHAIN модела [95]

Врста	Количина	Величина	Фрагмент	Нетакнуте везе	Слабе везе	Периферне групе
Реактантски	R	$2J^* + 1 \leq j < \infty$	r_j	$p_R = \frac{B_R + C_R}{\sum_{j=2J^*+1}^{\infty} j r_j}$	$p_R^b = \frac{B_R}{\sum_{j=2J^*+1}^{\infty} j r_j}$	$p_R^e = \frac{S_R}{2 \sum_{j=2J^*+1}^{\infty} r_j}$
Међуфазни	N	$J^* + 1 \leq j \leq 2J^*$	n_j	$p_N = \frac{B_N + C_N}{\sum_{j=J^*+1}^{2J^*} j n_j}$	$p_N^b = \frac{B_N}{\sum_{j=J^*+1}^{2J^*} j n_j}$	$p_N^e = \frac{S_N}{2 \sum_{j=J^*+1}^{2J^*} n_j}$
Метапласт	M	$1 \leq j \leq J^*$	m_j	$p_M = \frac{B_M + C_M}{\sum_{j=1}^{J^*} j m_j}$	$p_M^b = \frac{B_M}{\sum_{j=1}^{J^*} j m_j}$	$p_M^e = \frac{S_M}{2 \sum_{j=1}^{J^*} m_j}$
Тер	T	$1 \leq j \leq J^*$	t_j	$p_T = \frac{B_T + C_T}{\sum_{j=1}^{J^*} j t_j}$	$p_T^b = \frac{B_T}{\sum_{j=1}^{J^*} j t_j}$	$p_T^e = \frac{S_T}{2 \sum_{j=1}^{J^*} t_j}$
Лаки гас	G	-				

За све врсте укупно, важе следеће једначине [95]:

$$p(t) = (B + C) / \sum_{j=1}^{\infty} jx_j \quad (27)$$

$$p^b(t) = B / \sum_{j=1}^{\infty} jx_j \quad (28)$$

$$p^e(t) = S/2 \sum_{j=1}^{\infty} jx_j \quad (29)$$

Удео слабих веза по броју недирнутих веза се израчунава на следећи начин [95]:

$$F_I^b = \frac{B_I}{B_I + C_I} = \frac{p_I^b}{p_I} \quad (30)$$

F_b представља однос $B/(B+C)$ за све недирнуте везе.

Атомске односе Н/С, О/С, N/С и S/С, FLASHCHAIN модел уврштава молекулску масу просечног мономера. Ове вредности се добијају експериментално.

Почетна концентрација $p_b(0)$ слабих веза унутар угља, као део броја нуклеуса, може се изразити као $p(0)F_b(0)$ [95]. Тако је и удео коксних веза $p(0)(1-F_b(0))$ [95]. Удео слабих веза и периферних група је $1-p(0)(1-F_b(0))$ [95].

Број атома угљеника додељених просечном мономеру унутар фрагмента се израчунава на следећи начин [95]:

$$C_T = C_A + (1 - \beta)C_B + \beta C_C \quad (31)$$

где је: C_T - укупан број атома угљеника унутар мономера,

C_A - број атома угљеника унутар нуклеуса,

C_B - број атома угљеника унутар слабих веза,
 C_C - број атома угљеника унутар коксних веза, и
 $\beta = p(0)(1 - F^b(0))$ [95].

Уколико се усваја C_T као јединична мера, претходна једначина подељена са C_T гласи [95]:

$$1 = \bar{C}_A + (1 - \beta)\bar{C}_B + \beta\bar{C}_C \quad (32)$$

где је $\bar{C}_i = C_i/C_T$.

С обзиром да се периферне групе сматрају алифатичним, ароматичност угљеника се предпоставља да представља само нуклеусе и коксне везе унутар угља, те следи да је ароматичност угљеника [95]:

$$f_a' = \bar{C}_A + \beta\bar{C}_C \quad (33)$$

У оквиру модела, лаки гас се ствара на основу слабих веза или периферних група. С обзиром да је почетна количина периферних група мала за дугачке линеарне фрагменте, слабе везе сачињавају највећу групу претече лаког гаса. Хетероатоми који се налазе у оквиру лаког гаса су делови периферних група. Кисеоник се сматра делом слабих веза, као претечом кисеоника у оквиру лаког гаса и тера. Азот је део ароматичног нуклеуса из два разлога: азот је у оквиру угља скоро у потпуности хетероцикличан, и еволуција азота током деволатилизације, конкретно HCN, је продукт деволатилизације тера. Органски сумпор се налази и у алифатичним групама и као хетероцикличан, те није могуће поуздано тврдити где се тачно налази. У оквиру угљева нижег ранга, сумпор се налази у алифатичним једињењима, док се код угљева вишег ранга налази у ароматичним једињењима (тиофени). Модел предвиђа да је сумпор део слабих веза, што је у складу са претварањем органског сумпора у лаки гас H₂S. Узимајући у виду ове поставке, бездимензионе моларне масе градивних елемената у односу на масу атома угљеника су дефинисане следећим једначинама [95]:

$$\overline{MW}_A = \frac{MW_A}{12C_T} = \bar{C}_A \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{H}{C} \right) \frac{H f_a'}{f_a'} \right\} + \frac{14}{12} \left(\frac{N}{C} \right) \quad (34)$$

$$\overline{MW}_C = \frac{MW_C}{12C_T} = \bar{C}_C \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{H}{C} \right) \frac{H f_a'}{f_a'} \right\} \quad (35)$$

$$\overline{MW}_B = \frac{MW_B}{12C_T} = \bar{C}_B + \left(\frac{H}{C} \right) \frac{1 - H f_a'}{12(1 - \beta)} + \left(\frac{O}{C} \right) \frac{16}{12(1 - \beta)} + \left(\frac{S}{C} \right) \frac{32}{12(1 - \beta)} \quad (36)$$

Ове три једначине, као и претходне две, заједно чине систем од пет независних једначина и седам непознатих: три једначине за угљеник, три једначине за моларну масу нуклеуса, веза и коксних веза и β .

Параметар β је одређен вредностима $p(0)$ и $Fb(0)$. $Fb(0)$ није могуће одредити аналитички и узима се као корекциони фактор. Вероватноћа $p(0)$ за недирнуте мостове у угљу се добија из екстракта приноса у оквиру пиридина.

Постоје четири различите хемијске реакције које описују деволатилизацију макромолекула угља: раздвајање веза, спонтана кондензација, бимолекуларна рекомбинација и елиминација периферних група.

Раздвајање веза може бити схематски приказано спонтаном дисоцијацијом, на следећи начин [95]:



У оквиру једначине, цртицом „·“ је приказана слаба веза између сегмената x_{j-k} и x_k мера дужине j . Раздвајање везе ствара два мања фрагмента: мер дужине $(j-k)$ и мер дужине k , са половином коксне везе и периферне групе на сваком новоствореном крају, што је у шеми представљено тачкицом. Брзина реакције прекидања веза унутар угља се могу представити континуалном поделом активационих енергија, $f(E)$, тј. [95]:

$$\frac{dB}{dt} = \int_0^{\infty} A_B e^{-\frac{E}{RT}} \exp \left\{ - \int_0^t A_B e^{-\frac{E}{RT}} dt \right\} f(E) dE \quad (38)$$

где су:

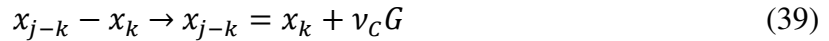
$$f(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \exp \left[- \frac{(E - E_B)^2}{2\sigma^2} \right]$$

A_B је фреквенциони фактор за разлагање свих веза,

E_B је средња вредност активационе енергије у $f(E)$,

σ је стандардна девијација око тачке E_B у оквиру функције $f(E)$.

Спонтана кондензација мења слабе везе између сегмената фрагмента, али без промене величине самог фрагмента, и претвара део материјала везе у лаки гас. Шематски овај процес је следећи [95]:

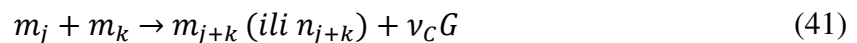


где је ознаком „=“ представљен нова непроменљива веза, и ν_C је стехиометријски коефицијент [95]:

$$\nu_C \equiv \frac{MW_B - MW_C}{MW_G} \quad (40)$$

где је MW_G просечна моларна маса лаког гаса.

Трећа реакција је бимолекуларна рекомбинација. Свака рекомбинација обухвата стварање коксне везе која спаја пар метапласт фрагмената, стварајући већи фрагмент и ослобађајући лаки гас на месту стварања везе [95]:



Продукти бимолекуларне рекомбинације су или већи метапласт или међуфазни фрагменти, зависно од полимеризације реактаната. Ова реакција се може описати Аренијусовом једначином другог реда (уводећи A_R и E_R).

До стварања лаког гаса долази ослобађањем периферних група, као што је шематски приказано [95]:



где је $\nu_E = \frac{\nu_C}{2}$.

Овде је са ознаком „-“ означен полу-веза са које је ослобођена периферна група S. Ова реакција се може описати Аренијусовом једначином првог реда (уводећи A_G и E_G) [95]:

$$\frac{dS_i}{dt} = -k_G S_i \quad (43)$$

С обзиром на ν_C , моларна маса периферних група се добија из једначине [95]:

$$MW_E = \frac{MW_B - MW_C}{2MW_G} \quad (44)$$

Концентрација мера величине j је одређена следећом једначином [95]:

$$\frac{dr_j}{dt} = -\nu_B k_B (j - 1) r_j \frac{p_R^b}{p_R} + 2\nu_B k_B \frac{p_R^b}{p_R} \sum_{k=j+1}^{\infty} r_k \quad (45)$$

где је $2J^* + 1 \leq j < \infty$.

Први члан са десне стране једначине представља брзину којом се раскидају сопствене слабе везе, по вези $\nu_B k_B$ и укупног броја слабих веза r_j , где је од $j - 1$ веза само удео $\frac{p_R^b}{p_R}$

представља слабе везе. Други члан представља стварање слабих веза r_j раскидањем већих фрагмената. Овај члан зависи од концентрације већих фрагмената $\sum_{k=j+1}^{\infty} r_k$ и брзине раскидања по вези $v_B k_B$. Међутим, озбиљан проблем представљају границе за j , где се може закључити да постоји бесконачни број диференцијалних једначина.

Ако од брзине прекидања слабих веза зависи и вероватноћа укупног броја веза, и ако је спонтана кондензација занемарљива, може се написати [95]:

$$\frac{dp}{dt} = -v_B k_B p^b \quad (46)$$

$$\frac{dp^b}{dt} = -k_B p^b \quad (47)$$

Ове две једначине могу заменити претходну, и елиминишу бесконачни број диференцијалних једначина.

Вероватноће реактаната $p_R(t)$ и $p_R^b(t)$ морају такође бити дефинисане. $p_R^b(t)$ се одређује из следеће једначине [95]:

$$p_R^b = B_R / \sum_{j=2J^*+1}^{\infty} j r_j \quad (48)$$

где је B_R концентрација слабих веза, која зависи од прекидања и спонтаних кондензација, као и од трансфера фрагмената са slabим везама у међуфазне и метапласт фрагменте. Једначина за B_R гласи [95]:

$$\frac{dB_R}{dt} = -k_B B_R - \frac{p_R^b}{p_R} \sum_{j=J^*+1}^{2J^*} (j-1) \left. \frac{dn_j}{dt} \right|_R - \frac{p_R^b}{p_R} \sum_{j=1}^{J^*} (j-1) \left. \frac{dm_j}{dt} \right|_R \quad (49)$$

где је $\left. \frac{dn_j}{dt} \right|_R$ брзина стварања n_j из раскидања реактантских фрагмената и $\left. \frac{dm_j}{dt} \right|_R$ брзина стварања m_j из раскидања реактантских фрагмената. Преостали део једначине, $(j-1) \frac{p_R^b}{p_R}$ представља број слабих веза унутар мера дужине j [95].

Брзина стварања метапласта раскидањем реактантских фрагмената је иста за фрагменте било које величине. Једначина гласи [95]:

$$\left. \frac{dm_j}{dt} \right|_R = 2\nu_B k_B \frac{p_R^b}{p_R} \sum_{j=2J^*+1}^{2J^*} r_k \quad (50)$$

С обзиром да су брзине независне од дужине j , укупна брзина за све метапласт фрагменте је [95]:

$$\sum_{j=1}^{J^*} \left. \frac{dm_j}{dt} \right|_R = 2\nu_B k_B J^* \frac{p_R^b}{p_R} \sum_{j=2J^*+1}^{2J^*} r_k = 2\nu_B k_B J^* \frac{p_R^b}{p_R} p^{2J^*} (1-p) \quad (51)$$

Слична анализа важи и за стварање међуфазних фрагмената, те се добија следећа једначина [95]:

$$\frac{dB_R}{dt} = -k_B B_R - \frac{2\nu_B k_B J^* (2J^* - 1) (1-p) B_R^2}{p^{2J^*} [(2J^* - 1) (1-p) + 1]^2} \quad (52)$$

Периферне групе напуштају фрагменте или кроз отпуштање или кроз трансфер из скупа фрагмената са периферном групом у скуп метапласт и међуфазних фрагмената. Концентрација периферних група се израчунава следећом једначином [95]:

$$\frac{dS_R}{dt} = -k_G S_R + 2\nu_B k_B B_R - (1 + p_R^e) \sum_{k=1}^{J^*} \left. \frac{dm_k}{dt} \right|_R - (1 + p_R^e) \sum_{k=J^*+1}^{2J^*} \left. \frac{dn_k}{dt} \right|_R \quad (53)$$

Део $(1 + p_R^e)$ показује да периферна група мора бити на крају сваког новоформираног фрагмента, али не и неопходно на другом крају оригиналног ланца. Употребом израза за p_R^e из табеле 1, добија се [95]:

$$\frac{dS_R}{dt} = k_G S_R + 2\nu_B k_B B_R - [S_R + 2p^{2J^*} (1 - p)] \frac{2\nu_B k_B J^* p_R^b}{p_R} \quad (54)$$

Почетне вредности вероватноћа за B_R и S_R су [95]:

$$B_R(0) = p_R^b(0)p(0)^{2J^*} [2J^*(1 - p(0)) + 1] \quad (55)$$

$$S_R(0) = 2p^e(0)p(0)^{2J^*} (1 - p(0)) \quad (56)$$

Брзина еволуције концентрације m_j је дата следећом једначином [95]:

$$\begin{aligned} \frac{dm_j}{dt} = 2\nu_B k_B \left\{ \sum_{k=l+1}^{j^*} \frac{p_{m_k}^b}{p_{m_k}} m_k + \sum_{k=j^*+1}^{2j^*} \frac{p_{n_k}^b}{p_{n_k}} n_k + \frac{p_R^b}{p_R} p^{2j^*} (1 - p) \right\} - \\ \nu_B k_B (j-1) m_j \frac{p_{m_j}^b}{p_{m_j}} - k_R m_j \sum_{k=1}^{j^*} m_k + \frac{k_R}{2} \sum_{k=1}^{j-1} m_k m_{j-k} - \Gamma_j \end{aligned} \quad (57)$$

Три члана груписана са десне стране показују развој услед прекидања већег метапласта и свих међуфазних и реактантских фрагмената. Следећи чланови представљају: смањење услед прекидања сопствених веза, смањење услед рекомбинације са неким другим метапластом, и повећање услед рекомбинације мањих фрагмената. Γ_j представља губитак m_j услед ултра брзе деволатилизације у тер.

Једначине за метапласт и међуфазне фрагменте је следећа [95]:

$$p_{x_j} = \frac{(B_{x_j} + C_{x_j})}{j x_j} \quad (58)$$

где је $x = n$ или m . Вероватноће су дате следећим једначинама [95]:

$$p_{x_j} = \frac{j-1}{j} \quad (59)$$

$$p_{x_j}^b = \frac{B_{x_j}}{jx_j} \quad (60)$$

Следи да је:

$$\frac{p_{x_j}^b}{p_{x_j}} = \frac{B_{x_j}}{(j-1)x_j} \quad (61)$$

Овај однос одређује број слабих веза према броју веза $j-1$ у оквиру x_j . Када се одреде концентрације свих m_j , одређује се p_M , и то следећом једначином [95]:

$$p_M = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{J^*} m_j}{\sum_{j=1}^{J^*} jm_j} \quad (62)$$

Концентрација слабих веза за сваки мер унутар скупа метапласт фракција се одређује на следећи начин [95]:

$$\begin{aligned}
\frac{dB_{m_j}}{dt} = & -k_B B_{m_j} \\
& + 2\nu_B k_B \left\{ (j-1) \sum_{k=j+1}^{J^*} \left(\frac{p_{m_k}^b}{p_{m_k}} \right)^2 m_k + (j-1) \sum_{k=J^*+1}^{2J^*} \frac{p_{n_k}^b}{p_{n_k}} n_k \right. \\
& + (j-1) \frac{p_R^b}{p_R} p^{2J^*} (1-p) - \frac{(j-1)(j-2)}{2} \left(\frac{p_{m_j}^b}{p_{m_j}} \right)^2 m_j \left. \right\} \\
& + \frac{k_R}{2} \left\{ \sum_{k=1}^{j-1} m_k m_{j-k} \left[(k-1) \frac{p_{m_k}^b}{p_{m_k}} + (j-k-1) \frac{p_{m_{j-k}}^b}{p_{m_{j-k}}} \right] - 2(j-1) \left(\frac{p_{m_j}^b}{p_{m_j}} \right) m_j \sum_{k=1}^{J^*} m_k \right\} \\
& - (j-1) \frac{p_{m_j}^b}{p_{m_j}} \Gamma_j
\end{aligned} \tag{63}$$

Са десне стране једначине, први члан означава раскидање и кондензацију слабих веза мера дужине j . У загради прва три члана означавају додавање веза раскидањем већих мерова скупова метапласт, међуфазних и реактантских фрагмената. Четврти члан у загради представља одузимање веза ка мањим меровима. Два члана уз $\frac{k_R}{2}$ представљају додавање веза у m_j процесом рекомбинације мањих фрагмената, и одузимање веза када се m_j рекомбинује са другим метапласт фрагментима. Последњи члан једначине представља везе који напуштају m_j и стварају тер.

По одређивању B_{m_j} , одређује се вероватноћа слабих веза у оквиру метапласт скупа фрагмената [95]:

$$p_M^b = \frac{\sum_{j=1}^{J^*} B_{m_j}}{\sum_{j=1}^{J^*} j m_j} \tag{64}$$

Периферне групе унутар метапласта еволуирају према следећој једначини [95]:

$$\begin{aligned}
\frac{dS_M}{dt} = & k_G S_M + 2v_B k_B B_M \\
& + 2v_B k_B J^* \left\{ (1 + p_N^e) \sum_{j=J^*+1}^{2J^*} \frac{p_{n_j}^b}{p_{n_j}} n_j + (1 + p_R^e) \frac{p_R^b}{p_R} p^{2J^*} (1 - p) \right\} \\
& - 2k_R p_M^e \sum_{j=J^*+1}^{2J^*} \sum_{k=j-J^*}^{J^*} m_k m_{j-k} - k_R p_M^e \sum_{j=1}^{J^*} \sum_{k=1}^{J^*-j} m_k m_{j-k} \\
& - 2p_M^e \sum_{j=1}^{J^*} \Gamma_j
\end{aligned} \tag{65}$$

Почетни услови за везе и периферне групе у оквиру метапласта су [95]:

$$B_{m_j}(0) = (j - 1) \left(\frac{p^b(0)}{p(0)} \right) p(0)^{j-1} (1 - p(0))^2 \tag{66}$$

$$S_M(0) = 2p^e(0)(1 - p(0))(1 - p(0)^{J^*}) \tag{67}$$

Све ове једначине важе и за међуфазне фрагменте, наравно са дугачијим ознакама n_j , B_{nj} , S_N итд.

Брзина промене еволуције лаког гаса се одређује следећом једначином [95]:

$$\begin{aligned}
\frac{dY_G}{dt} = & v_C(1 - v_B)k_B[B_R + B_N + B_M] + \frac{v_C k_G}{2}[S_R + S_N + S_M] \\
& + \frac{v_C k_R}{2} p_M^e \left(\sum_{j=1}^{J^*} m_j \right)^2
\end{aligned} \tag{68}$$

Прва два члана са десне стране једначине представљају спонтану кондензацију слабих веза и елиминацију периферних група. Последњи члан представља еволуцију гаса када су периферне групе избачене са крајева рекомбинованих метапласт фрагмената.

Удео губитка масе се може израчунати из претходне једначине на следећи начин [95]:

$$W_G = \frac{MW_G Y_G}{\langle MW \rangle (p(0), p^b(0), p^e(0))} \quad (69)$$

Сав лаки гас се сматра ослобођеним. Занемарује се секундарна деволатилизација унутар саме честице угља.

Стварање тера се базира на аналогном процесу ултра брзе деволатилизације. Процес занемарује акумулацију гасне фазе, већ се сматра да је проток материје једини транспортни механизам. Да би се одржао унутрашњи притисак, брзина којом лаки гас напушта честице је једнака брзини његове производње услед хемијске реакције [95]. Брзина промене броја молова се може добити из следеће једначине[95]:

$$\Gamma_j = \frac{t_j H}{\sum_{j=1}^{J^*} t_j} \left\{ \frac{1}{G} \frac{dY_G}{dt} \right\} \quad (70)$$

где је G моларни удео лаких гасова, H моларни удео пара тера.

У оквиру модела, Raoult-ов закон је одређен следећом једначином [95]:

$$\sum_{j=1}^{J^*} p_j = HP_0 = x_{m_j} P^{sat}(T, MW_{t_j}) \quad (71)$$

где је p_j парцијални притисак t_j , x_{m_j} моларни удео m_j у кондензационој фази, $P^{sat}(T, MW_{t_j})$ притисак сатурације паре метапласта [95]. Овај притисак се може добити на следећи начин [95]:

$$P^{sat}(T, MW_{t_j}) = P_c \exp\left(-\frac{AMW_{t_j}^2}{T}\right) \quad (72)$$

где су P_C , A и z константе везане за приносе тера, MWD и MW_{ij} . MW_{ij} је тренутна молекулска маса t_j , која се добија следећом једначином [95]:

$$MW_{t_j} = MW_A \left[j + (j-1) \frac{p_{m_j}^b MW_B}{p_{m_j} MW_A} + (j-1) \left(1 - \frac{p_{m_j}^b}{p_{m_j}} \right) \frac{MW_C}{MW_A} + \frac{MW_C}{MW_A} + p_M^e \left(\frac{MW_B - MW_C}{MW_A} \right) \right] \quad (73)$$

Ова једначина показује како је хемијска структура тера одређена из структуре метапласта.

Укупна брзина промене моларне концентрације тера се састоји из збира свих појединачних брзина [95]:

$$\frac{dY_T}{dt} = \sum_{j=1}^{J^*} \Gamma_j \quad (74)$$

Како се моларна маса тера мења временом, принос тера се добија интегралнењем тренутне брзине промене моларне концентрације [95]:

$$\frac{dW_T}{dt} = \frac{\langle MW_{Tar} \rangle}{\langle MW \rangle (p(0), p^b(0), p^e(0))} \frac{dY_T}{dt} \quad (75)$$

где је $\langle MW_{Tar} \rangle$ тренутни број просечних MW тера [95]:

$$\langle MW_{Tar} \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{J^*} t_j MW_{t_j}}{\sum_{j=1}^{J^*} t_j} \quad (76)$$

Примена модела

Резултати FLASHCHAIN модела су анализирани у више радова. Niksa [96] је анализирао могућности примене модела на осам ANL угљева (Argonne Premium Coal Samples). Резултати [96] показују да су моларне масе слабих веза веће од моларних маса ароматичних нуклеуса, што је у супротности са резултатима добијеним ^{13}C NMR апаратуром. Из овог разлога се за добијање моларне масе лаких гасова из масе веза користи параметар ν_C . За удео слабих веза $F^b(0)$ и за коефицијент раскида веза, ν_B , уочена су велика расипања података у зависности од ранга угља. Удео $F^b(0)$ се смањује са повећањем садржаја угљеника у угљу, наговештавајући реакције карбонификације. Коефицијент ν_B је линеарно пропорционалан са односом О/С за угљеве који имају испод 83% угљеника, и константан за угљеве преко ове вредности садржаја угљеника. Ова зависност указује да је поновно повезивање фрагмената у оквиру угљене решетке зависно од стварања CO_2 . Једињења из којих настаје CO_2 не постоје у великом броју у каменим угљевима и угљевима вишег ранга (антрацитима).

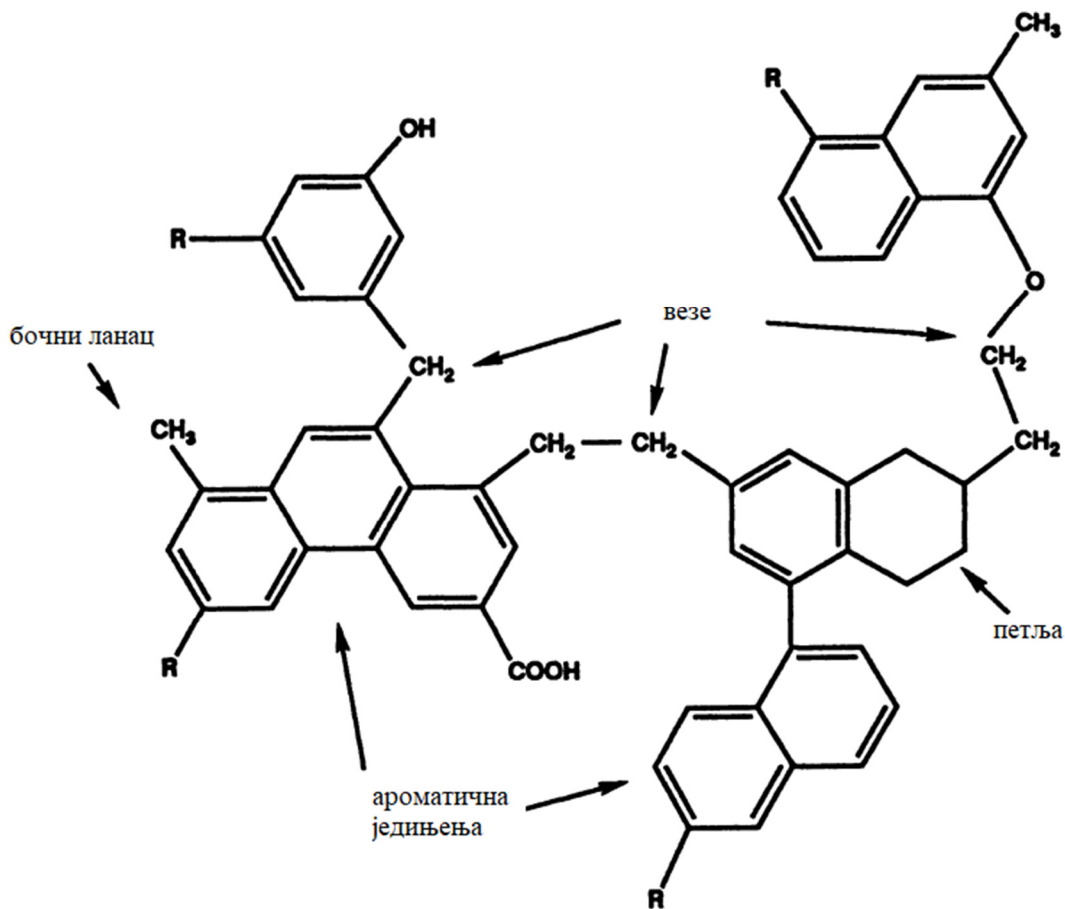
Код лигнита, код којих је већина веза слаба ($F^b(0)=0,88$) [96], велики садржај кисеоника поспешује реакције спонтаног стварања кокса пре него реакцију раскидања веза. Као последица овог процеса велике количине лаког гаса бивају одвојене од угљене решетке, али не долази до фрагментације решетке. Код камених угљева са ниском садржајем испарљивих материја, волатила, иако половина ослобађених веза ствара мање фрагмент ($\nu_B = 0,5$), веома мали број веза је слабо у почетној макромолекулској структури ($F^b(0)=0,37$) да би се створио тер. За камене угљеве са високим садржајем волатила, већина нуклеуса је у оквиру метапласта, и стварање тера је ограничено реакцијама испаравања и полимеризације, које се међусобно такмиче [96].

Како угљеви високог ранга имају мали број слабих веза, они дају и малу количину лаког гаса. Са малим бројем ситних метапласт фрагмената и великим бројем кокских веза у оквиру угља, потребно је да дође до растављања већег броја веза пре него што се створи већи број ситнијих фрагмената. Последично, потребно је дуже време за деволатилизацију угљева високог ранга.

4.3.3 CPD модел

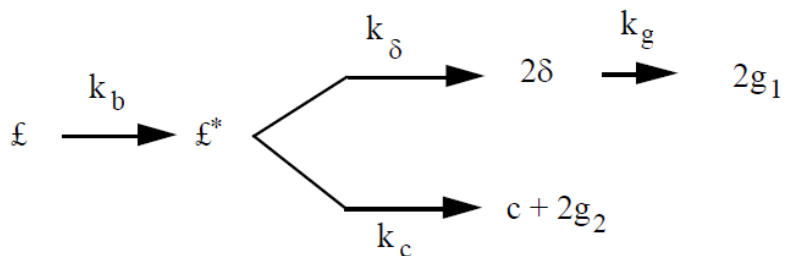
CPD (Chemical Percolation Devolatilization) модел су представили у свом раду Grant и Fletcher [91]. За потребе испитивања модела и истраживања његових граница је испитивано 19 различитих угљева [97]. Касније је CPD модел упоређиван са другим моделима [90][98][99][86] или коришћен за успешно моделовање других горива осим угља (уљни шкриљци, биомаса, итд.) [100][101][102][103].

У оквиру овог модела, угаљ је представљен као низ макромолекула, чија су градивна једињења спојених ароматичних прстенова различитих типова и величина, који укључују и ароматична једињења са азотом и кисеоником (Слика 4.9)[97]. Ови ароматични прстенови су спојени хемијским везама, од којих поједине представљају слабе везе које се током процеса деволатилизације разграђују, док су друге постојане на одређеним температурама. Ове потоње се називају коксним везама. Број слабих и коксних веза зависи од температуре и кинетичких параметара посматране везе. Бочни ланци ароматичних прстенова садрже метоксилне ($-CH_3$) и карбоксилне ($-COOH$) функционалне групе, које су творци лаког гаса. Ослобођени фрагменти садрже више једињења ароматичних прстенова са пратећим ланцима. Постоји мали број једињења која нису везана за угљену решетку и могу се екстраковати без растављања ковалентних веза.



Слика 4.9 CPD модел угља [90]

Fletcher и сарадници [97] су у свом раду о CPD моделу увели просту шему хемијских реакција (Слика 4.10).



Слика 4.10 Шема хемијских реакција CPD модела [97]

На Слика 4.10, £ представља слабу везу која се прекида брзином реакције k_b и ствара реактивну међуфазну везу £^* која је веома нестабилна и која одмах улази у следећу

реакцију. Овај реактивни међуфазни продукт чине два слободна бочна ланца, привремено заробљена унутар реакције. Могућност даљег реаговања реактивне међуфазне везе је једна од две паралелне реакције. Прва паралелна реакција се одиграва брзином k_δ , и као резултат има стварање два бочна ланца δ који бивају придодати својим ароматичним једињењима. Овим путем тер се ствара када се довољан број веза прекине стварајући фрагменте чија је моларна маса довољно мала да не дође до испаравања. Бочни ланци δ бивају разграђени брзином реакције k_r и долази до стварања лаког гаса g_1 . Друга паралелна реакција се одиграва брзином реакције k_c и представља стабилизацију реактивне међуфазне везе \mathcal{E}^* где се ствара коксна веза c и отпушта лаки гас g_2 . Фрагменти који остају у кондензованом стању чине метапласт. У сваком тренутку иницијална угљена маса се може поделити на лаки гас, тер, метапласт и кокс. Статистика CPD модела одређује број (популацију) фрагмената (тер+метапласт) у функцији од односа нетакнутих и прекинутих веза.

Конкурентност реактивног међуфазног моста \mathcal{E}^* је вођена односом брзине стварања бочних ланаца и брзине стварања кокса. Кинетичке једначине за ове механизме гласе [97]:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = -k_b\mathcal{E} \quad (77)$$

$$\frac{d\mathcal{E}^*}{dt} = k_b\mathcal{E} - (k_\delta + k_c)\mathcal{E}^* \quad (78)$$

Када се у обзир узме претпоставка да се ради о стационарном режиму, добија се [97]:

$$\frac{d\mathcal{E}^*}{dt} = 0 \quad (79)$$

$$\mathcal{E}^* = \frac{k_b\mathcal{E}}{(k_\delta + k_c)} \quad (80)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_c\mathcal{E}^* = \frac{k_c k_b \mathcal{E}}{(k_\delta + k_c)} = \frac{k_b \mathcal{E}}{(\rho + 1)} \quad (81)$$

где је $\rho = k_\delta/k_c$. На исти начин се добијају и следеће једначине [97]:

$$\frac{d\delta}{dt} = 2k_{\delta}\mathcal{E}^* - k_g\delta = \left[\frac{2k_c k_b \mathcal{E}}{(k_{\delta} + k_c)} \right] - k_g\delta = \left[\frac{2\rho k_b \mathcal{E}}{(\rho + 1)} \right] - k_g\delta \quad (82)$$

$$\frac{dg_1}{dt} = k_g\delta \quad (83)$$

$$\frac{dg_2}{dt} = 2 \frac{dc}{dt} \quad (84)$$

Удео недирнутих веза, p , се може израчунати преко \mathcal{E} и c [97]:

$$p = \mathcal{E} + c \quad (85)$$

Удео раскинутих веза, f , се може израчунати на следећи начин [97]:

$$f = 1 - p \quad (86)$$

Закон о одржању масе примењен на CPD модел даје следеће релације [97]:

$$g = g_1 + g_2 \quad (87)$$

$$g_1 = 2f - \delta \quad (88)$$

$$g_2 = 2(c - c_0) \quad (89)$$

Почетни услови су дефинисани следећим релацијама [97]:

$$c(0) = c_0 \quad (90)$$

$$\mathcal{E}(0) = \mathcal{E}_0 \quad (91)$$

$$\delta(0) = f_0 = 2(1 - c_0 - \mathcal{E}_0) \quad (92)$$

$$g(0) = g_1(0) = g_2(0) = 0 \quad (93)$$

Брзине реакција раздвајања веза и ослобађања гаса су дате Аренијусовим једначинама [97]:

$$k_b = A_b \exp \left[- \frac{(E_b \pm V_b)}{RT} \right] \quad (94)$$

$$k_g = A_g \exp \left[- \frac{(E_g \pm V_g)}{RT} \right] \quad (95)$$

где су: A_i , E_i и V_i - пре-експоненцијални фактор, активациона енергија и дистрибутивна варијација активационе енергије за i -ти процес.

Укупна маса по једињењу се израчунава следећом једначином [97]:

$$m_{total}(t) = m_a + m_b(1 - c_0) \frac{(\sigma + 1)}{2} \quad (96)$$

где су m_a – просечна маса спојених прстенова (једињења), док други део једначине са десне стране означава масу веза m_b , преправљену за број веза које су се већ стабилизовале у почетном тренутку $(1-c_0)$. Део $(\sigma + 1)/2$ представља однос броја веза према броју једињења, и претвара параметар $(1-c_0)$ у „по једињењу“.

Маса ослобођеног гаса до тренутка t се израчунава следећом једначином [97]:

$$m_{gas}(t) = \frac{m_b g (\sigma + 1)}{2} \quad (97)$$

Додатни фактор, $1/2$, је додат једначини ради претварања масе веза m_b у масу полу-веза која је једнака просечној маси бочних ланаца и ослобођеног лаког гаса.

Маса коначног фрагмента величине n ($n=1$ мономер - нпр. бензен, нафтален итд., $n=2$ димер - нпр. два бензена спојена алифатичном везом) се израчунава следећом једначином [97]:

$$m_{frag,n} = nm_a + (n - 1)m_b \left(\frac{E}{p} \right) + \frac{\tau m_b \delta}{4(1 - p)} \quad (98)$$

где први члан са десне стране једначине представља моларну масу n једињења унутар фрагмента. Други члан представља моларну масу слабих веза m_b помножену уделом

нетакнутих слабих веза $(n - 1) \left(\frac{\mathcal{E}}{p}\right)$. Трећи члан представља моларну масу бочних ланаца $\frac{\delta}{2(1-p)}$, помножену бројем растављених веза τ , и помножен масом сваког бочног ланца $m_\delta = \frac{m_b}{2}$.

Укупна маса свих фрагмената величине n је једнака маси фрагмената $m_{frag,n}$ помножена бројем ових фрагмената $Q_n(p)$ [97]:

$$m_{fin,n} = m_{frag,n} Q_n(p) = \left\{ nm_a + (n - 1)m_b \left(\frac{\mathcal{E}}{p}\right) + \frac{\tau m_b \delta}{4(1 - p)} \right\} Q_n(p) \quad (99)$$

Укупна маса свих коначних фрагмената се добија сабирањем маса свих фрагмената свих величина [97]:

$$m_{fin}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} m_{fin,n}(t) \quad (100)$$

Уколико се усвоји да је $r = m_b/m_a$, тј. однос између масе веза и масе једињења, може се добити једначине за масу лаког гаса, коначних фрагмената и коксног остатка [97]:

$$f_{gas}(t) = \frac{m_{gas}(t)}{m_{total}} = \frac{rg(\sigma + 1)}{4 + 2r(1 - c_0)(\sigma + 1)} \quad (101)$$

$$f_{fin}(t) = \frac{m_{fin}(t)}{m_{total}} = \frac{2}{2 + r(1 - c_0)(\sigma + 1)} [\Phi F(p) + \Omega K(p)] \quad (102)$$

$$f_{char}(t) = [1 - f_{gas}(t) - f_{fin}(t)] \quad (103)$$

где су [97]:

$$\Phi = 1 + r \left[\frac{\mathcal{E}}{p} + \frac{(\sigma - 1)\delta}{4(1 - p)} \right]$$

$$\Omega = \left[\frac{\delta}{2(1 - p)} - \frac{\mathcal{E}}{p} \right]$$

$$F(p) = \left[\frac{p^*}{p} \right]^{\frac{\sigma+1}{\sigma-1}}$$

$$F(p) = \left[\frac{p^*}{p} \right]^{\frac{\sigma+1}{\sigma-1}}$$

$$K(p) = \left[1 - \left(\frac{\sigma+1}{2} \right) p^* \right] \left[\frac{p^*}{p} \right]^{\frac{\sigma+1}{\sigma-1}}$$

где је p^* квадратни корен једначине $p^*(1-p^*)^{\sigma-1} = p(1-p)^{\sigma-1}$ [97].

Принос лаког гаса је $g(\infty) = 2(1-c_0)$, с обзиром да су $\mathcal{E}(\infty)$ и $\delta(\infty)$ једнаки нули. У истом тренутку $t = \infty$, $\Omega = 0$ и $\Phi = 1$, па је [97]:

$$f_{tar}(\infty) = [1 - f_{gas}(\infty)]F(p)|_{t=\infty} \quad (104)$$

где се $F(p)$ добија из услова $p = c(\infty)$.

У оквиру модела CPD користе се и подмоделу ултра брзе деволатилизације и поновног стварања веза са угљеном решетком.

Код ултра брзе деволатилизације може се претпоставити да су f_i – молови врсте i пре равнотеже пара-течност, l_i – молови врсте i у метапласту после успостављања равнотеже пара-течност, v_i – молови врсте i у парној фази после успостављања равнотеже пара-течност. У том случају важи следеће [97]:

$$f_i = v_i + l_i \quad (105)$$

$$F = V + L \quad (106)$$

па је:

$$f_i = z_i F, \quad v_i = y_i V, \quad l_i = x_i L \quad (107)$$

Однос пара-течност се може изразити на следећи начин [97]:

$$y_i = K_i x_i \quad (108)$$

Комбиновањем једначина добија се [97]:

$$z_i F = K_i x_i V + x_i L = x_i (F - V) + x_i K_i V \quad (109)$$

Из ове једначине, за $\sum_i y_i + \sum_i x_i = 0$, добија се [97]:

$$f\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1)\left(\frac{V}{F}\right) + 1} \quad (110)$$

Поновно стварање веза са угљеном решетком је представљено једноставном Аренијусовом једначином [97]:

$$\frac{dm_{cross}}{dt} = -\frac{dm_{meta}}{dt} = -k_{cross} m_{meta} \quad (111)$$

где су: m_{meta} – маса метапласта,

m_{cross} – маса метапласта која се поновно прикачила за бесконачну угљену решетку,

k_{cross} – Аренијусова константа реакције $k_{cross} = A_{cross} \exp\left(-\frac{E_{cross}}{RT}\right)$.

Маса метапласта се поново прерачунава после сваког корака.

Механизам поновног везивања за решетку у оквиру CPD модела је заснован на статистици. Претпостављено је да овај процес не доводи до новог механизма отпуштања лаког гаса, те се број бочних ланаца не мења овим процесом. Тер који је ослобођен из честице угља садржи слабе везе (ϵ), коксне везе (c) и бочне ланце (δ). Број бочних ланаца се израчунава на следећи начин [97]:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2\rho k_b \mathcal{E}}{(\rho + 1)} - k_g \delta \quad (112)$$

где је k_g - брзина формирања лаког гаса из бочних ланаца (g_l). Први члан са десне стране представља стварање бочних ланаца услед раскидања слабих веза, док други члан представља ослобађање бочних ланаца у виду лаког гаса g_l . Маса лаког гаса настала од бочних ланаца се израчунава на следећи начин [97]:

$$g_1 = 2(1 - p) - \delta \quad (113)$$

где је: p - број недирнутих веза ($\mathcal{E}+c$).

Први део једначине представља укупан број раскинутих слабих веза, док други члан представља број преосталих бочних ланаца. Количина лаког гаса која настаје током стварања коксног остатка се израчунава из промене броја коксних веза [97]:

$$g_2 = 2(c - c_0) \quad (114)$$

У оквиру модела реакција гасне фазе тера се не рачуна, већ модел обрађује искључиво стварање гаса из коксног остатка и метапласта. Да би се ово узело у обзир, маса формираног гаса (m_{gas}) је нормализована приносом тера [97]:

$$m'_{gas} = m_{gas}(1 - f_{tar}) \quad (115)$$

где је: f_{tar} – маса дела угља еволуирана као тер и
 m'_{gas} – нормализована количина гаса.

Утицај садржаја угљеника у угљу на параметре модела

Fletcher и сарадници [97] су у анализирали утицај садржаја угљеника на параметре модела, конкретно на координациони број, почетни удео недирнутих веза, моларну масу бочних ланаца, број ароматичних угљеника по једињењу и моларну масу једињења. Број ароматичних угљеника је добијен заједно са моларном масом једињења. Преглед утицаја и опсег параметара је дат табеларно (Табела 4.2).

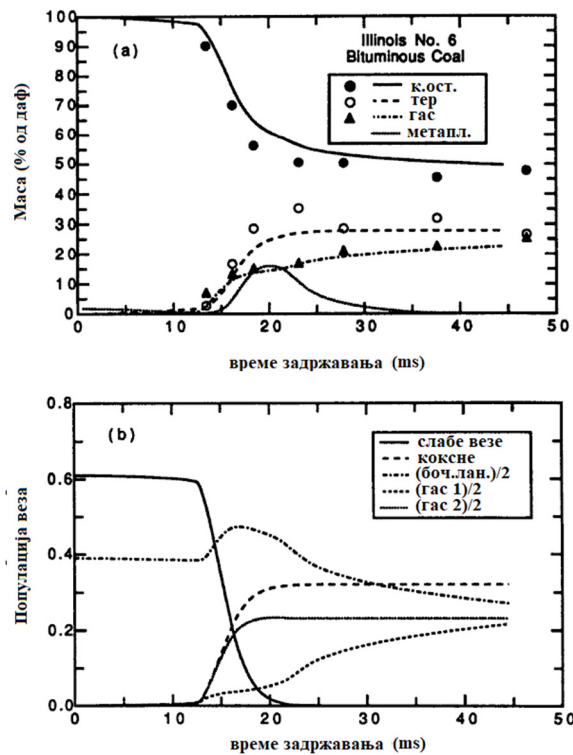
Табела 4.2 CPD параметри на које утиче садржај угљеника [97]

Параметар	Координациони број ($\sigma + 1$)	Почетни удео недирнутих веза (p_0)	Моларна маса бочних ланаца (m_δ)	Моларна маса једињења (M_{clust}),
Опис	Представља укупан број веза по једињењу (укључујући бочне ланце, слабе и коксне везе)	Представља збир слабих веза у почетном угљу и стварног удела стабилних веза на температури деволатилизације	Једнака је половини моларне масе слабих веза	Састављена је од ароматичних и алифатичних радикала
Опсег	3,9-5,8	0,42-0,89	≤ 52	270-656
Утицај ранга угља	Не мења се у зависности од ранга угља	Не мења се у зависности од ранга угља	Смањује се повећањем ранга угља	Смањује се повећањем ранга угља

Примена модела

За предвиђање приноса волатила и тера и њихово упоређивање са моделом CPD се користе директно добијени подаци из NMR апаратуре. Предвиђање деволатилизације камених угљева је без додатних корекционих параметара ($c_0=0,0$). За лигните се користи корекциони фактор c_0 . Применом CPD модела на каменом угљу Illinois #6, добијени су резултати приказани на Слика 4.11.

На Слика 4.11 се види да долази до смањења масе метапласта при почетним фазама ослобађања тера, што одговара ослобађању фрагмената из угљене решетке. Ово је праћено раскидањем слабих веза, што доводи до стварања фрагмената подједнако распоређених унутар маса тера и метапласта. Раскидање слабих веза такође доводи до стварања бочних ланаца. Смањење броја бочних ланаца се поклапа са крајем раскидања слабих веза и повећањем стварања лаког гаса. Постоји одређена количина бочних ланаца на крају процеса деволатилизације, што је у сагласности са експерименталним резултатима добијеним помоћу NMR.



Слика 4.11 CPD прорачун временски зависних приноса коксног остатка, тера и лаквих гасова, као и популације веза, за угаљ Illinois #6 [104]

Користећи податке добијене испитивањем Argonne premium угљева TGA методом (Solomon [105]) и угљеве испитиване у цевном реактору при брзој деволатилизацији (Serio [93]) може се уочити да угљеви ниског ранга (65-75% угљеника) имају исти укупни принос волатила као и камени угљеви (80-85% угљеника). Код угљева високог ранга (>85% угљеника) се

принос волатила смањује. Принос тера је мали код угљева ниског ранга, достиже максимум код камених угљева, и поново опада код угљева високог ранга.

Могућност CPD модела да предвиди масу просечног молекула тера не показује јасну тенденцију функције ранга.

Лигнит садржи велику масу бочних ланаца и веза, што је у сагласности са високом вредношћу моларне масе коришћене у моделу. Број алифатичних угљеникових атома по једињењу се одређује NMR апаратуром и за лигните је двоструко већи него за камене угљеве. На атмосферском притиску, бочни ланци везани за тер се ослобађају заједно са тером, и могу бити ослобођени од тера као лаки гас, у случају да је околна температура гаса довољно велика. Код експеримената са усијаном мрежицом, бочни ланци остају везани за тер. При повишеним притисцима, више тера остаје у оквиру угљене решетке лигнита, а бочни ланци бивају ослобођени као лаки гас.

Параметри модела

Улазни параметри, директно из NMR мерења: p_0 , c_0 , $\sigma + 1$, M_{clust} , m_δ .

Кинетички параметри: E_b , A_b , σ_b , E_g , A_g , σ_g , ρ , E_{cross} , A_{cross} .

Улазни параметри дефинишу конфигурацију решетке и зависни су од угља. Кинетички параметри нису зависни од угља и користи се низ параметара који је исти за све угљеве. Дефинисани кинетички параметри CPD модела су дати у Табела 4.3.

Табела 4.3 Параметри коришћени у CPD моделу [104]

Параметар	Вредност	Опис
E_b	232 kJ/mol	Активациона енергија раскидања веза
A_b	$2,6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	Фактор учесталости раскидања веза
σ_b	7,5 kJ/mol	Стандардна девијација E_b
E_g	289 kJ/mol	Активациона енергија ослобађања лаког гаса
A_g	$3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	Фактор учесталости ослобађања лаког гаса
σ_g	34 kJ/mol	Стандардна девијација E_g
ρ	0,9	Однос константи k_δ/k_c
E_{cross}	272 kJ/mol	Активациона енергија поновног стварања веза
A_{cross}	$3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	Фактор учесталости поновног стварања веза

4.3.4 Поређење статистичких модела

Сва три претодно приказана модела (FG-DVC, FLASHCHAIN, CPD) обухватају процесе моделирања макромолекула угља, описа структуре угља, реакције полимеризације, реакције поновног успостављања веза, реакције стварања лаког гаса, тера и коксног остатка. Међутим, приступ поменутих реакцијама и начин решавања одређених поставки се разликује [90].

Битна разлика између модела је избор угљене решетке. FG-DVC модел користи двопараметарску *Bethe* решетку, FLASHCHAIN користи модел ланаца без тродимензионалних веза, док CPD модел користи тродимензионалну *Bethe* решетку.

Сва три модела користе поделу унутар угља на ароматични нуклеус, слабе и јаке или коксне везе и периферне групе. FG-DVC моделира везе као етиленске везе, док друга два модела моделују раздвајање везе у две периферне групе. За опис кинетике периферних група, FG-DVC модел користи податке добијене помоћу опреме TG-fTIR. На основу ових података је могуће моделовати ослобађање лаког гаса. Преостала два модела за периферне групе користе просечне величине, те се лаки гас добијен из периферних група не квантификује.

Реакције деполимеризације тј. раздвајања веза, се код FG-DVC модела моделују као раздвајање етиленске везе. Друга два модела подразумевају конкурентни процес. Могућност да раздвајање веза доведе до спонтаног стварања коксне везе се у оквиру FLASHCHAIN модела добија помоћу коефицијента селективности. Код CPD модела реактивна веза међуфазног фрагмента се или стабилизује и ствара периферну групу или се поново везује стварајући коксну везу. FG-DVC модел квантитативно моделује поновно везивање, стварањем CO₂ и CH₄; док код FLASHCHAIN модела долази до рекомбинације. CPD модел има прост механизам поновног везивања.

Реакције тера у оквиру деволатилизације сва три модела моделују на исти начин – као “флеш“ деволатилизацију, при којој су претеча теру метапласт фрагменти. У оквиру FLASHCHAIN модела коксни остатак садржи дуге ланце повезане коксним везама, док се метапласт или ослободи или се поново повеже са угљеном решетком. CPD модел третира метапласт фрагменте тако да лакши испаравају, док се тежи фрагменти везују за коксну матрицу.

Упоредни приказ модела мрежа је дат у Табела 4.4.

Табела 4.4 Упоредни приказ модела мрежа [90]

Параметар деволатилизације	FG-DVC модел	FLASHCHAIN модел	CPD модел
Модел мреже	Претходно моделован Монте Карло методом, са олигомером дужине l добијеним из реултата приноса. Касније моделован као две $(\sigma+1)$ Bethe мреже – једна за раскидање веза, друга за рекомбинацију.	Ланац $(\sigma+1)=2,0$	Bethe мрежа, одређена помоћу удела нетакнутих веза p и координационог броја $(\sigma+1)$. Оба податка се добијају из NMR мерења.
Описивање угља	Моларна маса мономера: $M_{av}(\sigma)$ (из NMR или FIMS података); број почетних места са везама по мономеру, m_0 , масени удео слабих веза W_B , масени удео нуклеуса W_N , масени удео периферних група W_P , моларна маса слабих веза M_L (етилен 28), моларна маса веза које нису слабе M_{NL} (26), масени удео донираног водоника $H(al)$ ($2/28 W_B$).	Угаљ: ароматични нуклеус, слабе везе (алифатични ланци који садрже две периферне групе и коксну везу), коксне везе и периферне групе. C_A, C_B, C_C = број угљеникових атома у оквиру ароматичних нуклеуса, слабих веза, коксних веза, MW_A = просечна молекулска моларна маса ароматичних	Угаљ: ароматични нуклеус, слабе везе ξ , стабилне или коксне везе, s , и периферне групе δ . Просечна маса ароматичних једињења (M_{clust}), и маса бочних ланаца (m_δ), преузети директно из NMR података; $c_0=0$ за већину угљева, у супротном се одређује из криве расподеле измерених приноса тера за лигнит и

		<p>нуклеуса (одређена из елементарне анализе и NMR података); MW_B = просечна моларна маса слабих веза; MW_C = просечна моларна маса коксних веза; почетни удео слабих веза $p^b(0)=p(0)F^b(0)$, $p(0)$ почетни удео недирнутих веза; $F^b(0)$ = почетни удео слабих веза (подесив параметер); коксни удео $= p(0)(1-F^b(0))$.</p>	<p>камени угаљ. m_b се добија из M_{clust} и m_δ.</p>
<p>Раздвајање веза деполимеризацијом</p>	<p>Претпостављено је да су слабе везе – етиленске везе, у вези са донираним водоником W_B.</p> <p>$A_B = 0,86 \times 10^{15}$, $E_B = 230$ kJ/mol, $\sigma = 12,5$ kJ/mol.</p>	<p>Раскидање слабих веза: $A_B = 2 \times 10^{-11}$ s⁻¹, $E_B = 167$ kJ/mol, $\sigma = 20,5$ kJ/mol.</p>	<p>Слаба веза ξ се разлаже, k_b, да би створио међуфазну веома реактивну везу ξ^*. Компетитивни процес: ξ^* је стабилизован, k_δ формира 2δ или се везује за угљену матрицу коксном везом k_c. Располовив водоник за стабилизацију ξ^* је укључен у</p>

			k_{δ} , k_b одређен Аренијусовим законом: $E_b=232 \text{ kJ/mol}$, $A_b=2,6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_b=7,5 \text{ kJ/mol}$, $\rho=0,9$.
Поновно везивање за угљену матрицу	Одговара стварању CO_2 и CH_4 што се одређује из FG подмодела. $m(\text{CO}_2)$ и $m(\text{CH}_4)$ - број потенцијалних места за поновно везивање, по мономеру, услед стварања лаког гаса.	Метапласт фрагменти, због своје мобилности, се рекомбинују са већим фрагментима, према реакцији другог реда: $A_R=6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $E_R=217 \text{ kJ/mol}$.	Механизам везивања за угљену матрицу упарен са теоријом пробијања. Количина метапласта m_{cross} се поново везује реакцијом првог реда, Аренијусовом константом брзине реакције k_{cross} , $E_{\text{cross}}=272 \text{ kJ/mol}$, $A_{\text{cross}}=3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.
Стварање лаког гаса	FG подмодел: 19 функционалних група, укључујући карбоксилну, хидроксилну, етарску, метил и метиленску, се термички разлажу у лаки гас, тер и коксни остатак. Свака функционална група се моделује према сопственој једначини одређеној из TG-fTIR експериментом.	Стварање гаса из периферних група, једначином првог реда: $A_G = 1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $E_G=230 \text{ kJ/mol}$, и стехиометријским коефицијентом за ослобађање лаког гаса из периферних група	Гас се формира разлагањем бочних ланаца, δ , преко k_g : $E_g=289 \text{ kJ/mol}$, $A_g=3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_g=33,9 \text{ kJ/mol}$. Гас такође настаје током реакције стварања коксног остатка, k_c , дуплом брзином у односу на брзину којом се стварају везе унутар коксног остатка, c .

		$v_E (1/2 v_C)$. Лаки гас се такође ствара спонтаном кондензацијом и бимолекуларном рекомбинацијом, помоћу стехиометријског коефицијента за претварање веза у лаки гас v_C .	
Стварање тера	Тер се ствара из фракција метапласта. Транспортни механизми су вођени унутрашњим притиском.	Тер се ствара процесом аналогним ултра брзој дестилацији фрагмената метапласта. Тер се транспортује конвективно, брзином ослобађања лаког гаса.	Метапласт фрагменти се формирају са довољним бројем раскидања слабих веза, k_d . Тер се формира аналогним процесом “флеш“ деволатилизације из метапласт фрагмената. Запремина пара тера је довољна за транспорт тера ван честица.
Стварање коксног остатка	Стварање тера се зауставља када се потроши сав донирајући водоник или све слабе везе. Фрагменти се везују за	Деволатилизација се завршава елиминацијом слабих веза и метапласта	Елиминацијом слабих веза долази до заустављања стварања тера. Лаки

	<p>угљену матрицу и долази до даљег кондензовања стварањем метана и водоника.</p>	<p>услед стварања и рекомбинације тера. Коксни остатак се ствара од дугих ланаца, спојених коксним везама.</p>	<p>метапласт фрагменти су искоришћени услед испаравања, а тешки метапласт се поново везао за коксну структуру. Коксни остатак се састоји од веза и метапласта повезаних коксним везама.</p>
--	---	--	---

На основу претходно датог у Табели 4.4. могуће је сумирати најважније карактеристике модела:

- FG-DVC модел се састоји од два подмодела спојена у један: FG и DVC подмодела. FG подмодел описује еволуцију појединачних група угљоводоника на високим температурама и при великим брзинама загревања. Подмодел је осмишљен поделом угља на функционалне групе и описом трансформације функционалних група током деволатилизације. DVC подмодел обезбеђује статистичку основу за формирање тера, и обухвата деполимеризацију, поновно спајање, унутрашњи и спољашњи транспорт тера.
- У оквиру FLASHCHAIN модела угаљ је представљен линеарним ланцима ароматичних једињења, спојених slabим везама, са периферним групама на крајевима фрагмената. Статистика модела узима у обзир расподелу маса искључиво великих фрагмената. Стварање тера из метапласта се описује аналогично са “флеш” (eng. *flash*) деволатилизацијом. Фазна равнотежа одређује молекулску масу тера у гасном стању и однос добијеног тера и метапласта. Модел подразумева да не постоје унутрашњи отпори масеном транспорту волатила, не постоје функционалне групе, као ни реакције потрошње / донирања водоника.
- У оквиру CPD модела, угаљ је представљен као низ макромолекула, чија су градивна једињења спојених ароматичних прстенова различитих типова и величина, који укључују и ароматична једињења са азотом и кисеоником. Ови ароматични прстенови су спојени хемијским везама, од којих поједине представљају слабе везе које се током процеса деволатилизације разграђују, док су друге постојане на одређеним температурама. Ове потоње се називају коксним везама. Број слабих и коксних веза зависи од температуре и кинетичких параметара посматране везе. Бочни ланци ароматичних прстенова садрже метоксилне и карбоксилне функционалне групе, које су творци лаког гаса. Ослобођени фрагменти садрже више једињења ароматичних прстенова са пратећим ланцима. Постоји мали број једињења која нису везана за угљену решетку и могу се екстрактовати без растављања ковалентних веза.

CPD модел poseduje prostu šemu hemijskih reakcija. Rasкидањем слабе везе настаје реактивна међуфазна веза која је нестабилна и која одмах улази у следећу реакцију. Овај реактивни међуфазни продукт чине два слободна бочна ланца, привремено заробљена унутар реакције. Могућност даљег реаговања реактивне међуфазне везе је једна од две паралелне реакције. Прва паралелна реакција као резултат има стварање два бочна ланца који бивају придодати својим ароматичним једињењима. Овим путем тер се ствара када се довољан број веза прекине стварајући фрагменте чија је моларна маса довољно мала да не дође до испаравања. Бочни ланци бивају разграђени и долази до стварања лаког гаса. Друга паралелна реакција представља стабилизацију реактивне међуфазне везе где се ствара коксна веза и отпушта лаки гас. Фрагменти који остају у кондензованом стању чине метапласт. У сваком тренутку иницијална угљена маса се може поделити на лаки гас, тер, метапласт и кокс.

5. РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ИСПИТИВАЊА

5.1 Резултати елементарне и техничке анализе

Резултати техничке (ISO 17246:2010 [77]) и елементарне анализе (ISO 17247:2013 [76]) за испитиване узорке угљева су дати у Табела 5.1 и Табела 5.2.

Табела 5.1 Елементарна и техничка анализа угља из Колубаре

Гранулација, [mm]	x<0,10	0,10<x<0,25	0,25<x<0,50	0,50<x<1,00
Елементарна анализа				
Угљеник, С [%] ^[g]	63,44	67,18	65,13	60,55
Водоник, Н [%] ^[g]	6,08	6,29	6,13	6,07
Кисеоник, О [%] ^[g]	28,19	24,51	26,48	30,85
Азот, N [%] ^[g]	0,82	0,88	0,85	0,95
Сумпор, S [%] ^[g]	1,46	1,13	1,40	1,59
Техничка анализа				
Волатили, VM [%] ^[g]	61,76	62,33	61,50	64,95
Влага, М [%] ^[a]	7,06	7,19	7,72	7,43
Пепео, А [%] ^[a]	27,48	28,73	23,79	28,38

[g] – чиста горива маса (без влаге и пепела), [a] – аналитичка маса

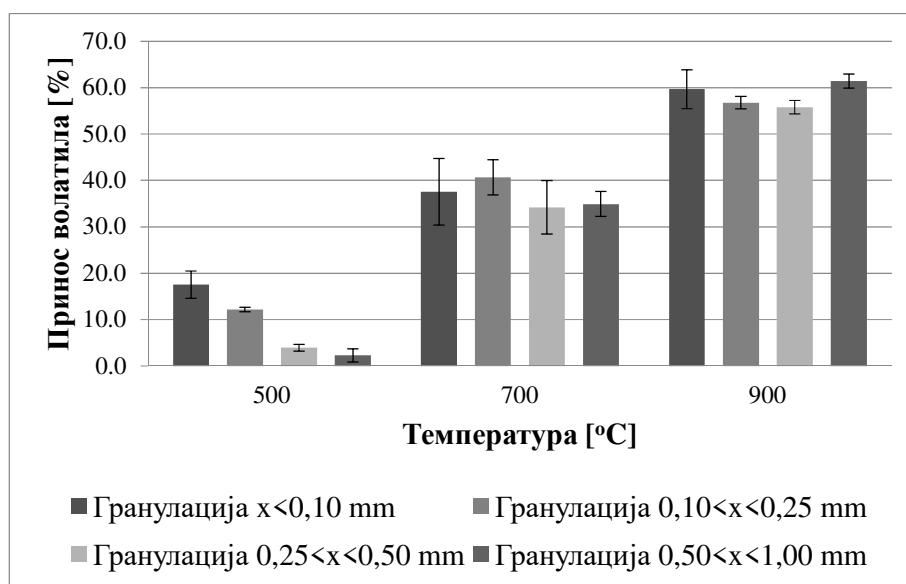
Табела 5.2 Елементарна и техничка анализа угља из Костолица

Гранулација, [mm]	x<0,10	0,10<x<0,25	0,25<x<0,50	0,50<x<1,00
Елементарна анализа				
Угљеник, С [%] ^[g]	61,81	67,69	67,67	67,11
Водоник, Н [%] ^[g]	5,70	6,05	6,34	6,10
Кисеоник, О [%] ^[g]	27,24	21,99	22,11	23,24
Азот, N [%] ^[g]	1,11	1,14	1,06	1,15
Сумпор, S [%] ^[g]	4,15	3,13	2,81	2,39
Техничка анализа				
Волатили, VM [%] ^[g]	63,03	59,55	60,95	61,42
Влага, М [%] ^[a]	7,63	8,32	8,07	7,69
Пепео, А [%] ^[a]	35,57	33,59	30,81	31,12

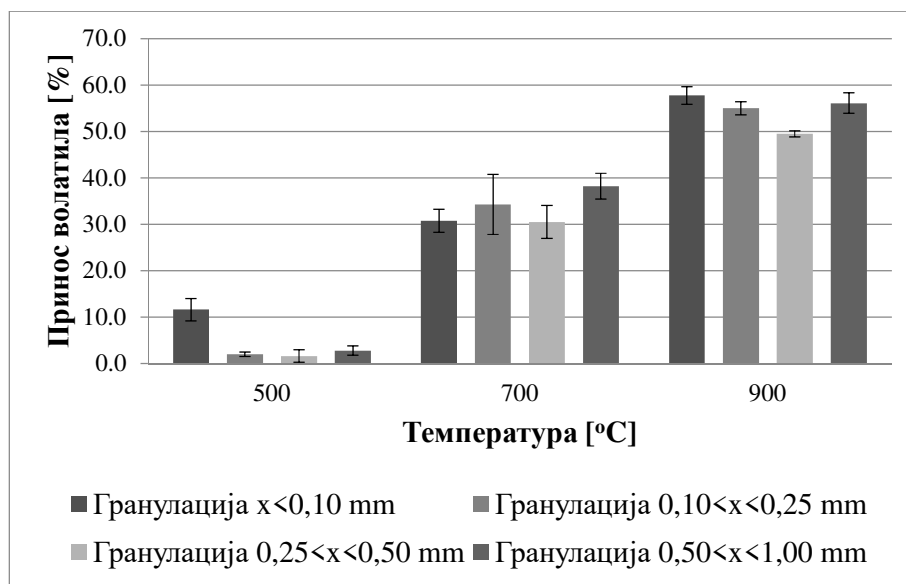
[g] – чиста горива маса (без влаге и пепела), [a] – аналитичка маса

5.2 Резултати приноса волатила мерењем у реактору са усијаном мрежицом

Ради бољег прегледа су у наставку дате Слика 5.1 и Слика 5.2, док се сви резултати мерења налазе у Прилогу 3. На сликама су приказане средње вредности добијене одбацивањем најмање и највеће измерене вредности (Avg4 из Прилога 3) и прерачунате на чисту гориву масу. Вредности за 300°C нису приказане дијаграмима, јер су приноси волатила мали и не прелазе 4,75%.



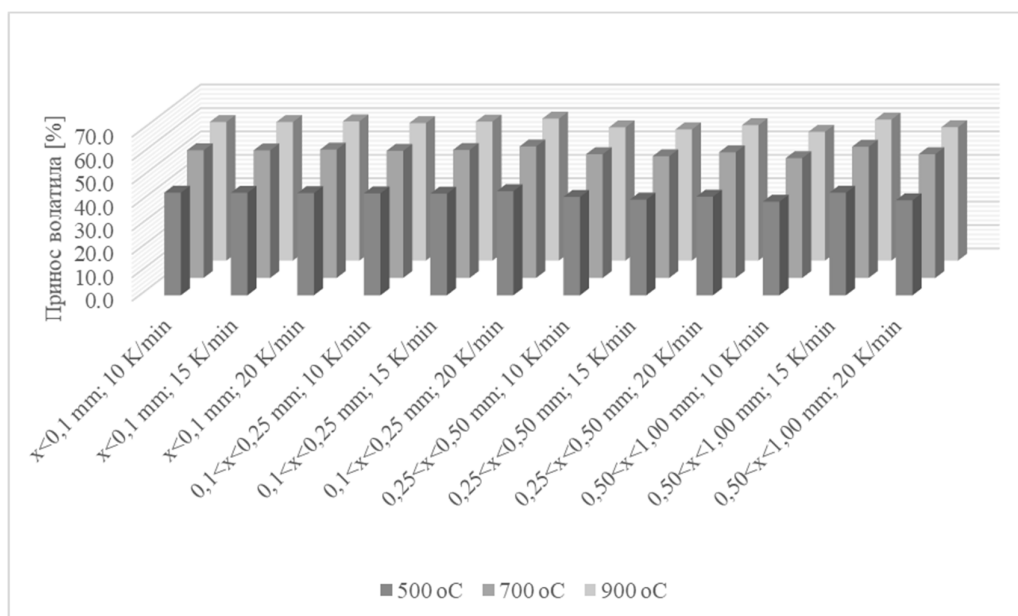
Слика 5.1 Приноси волатила угља Колубара (реактор са усијаном мрежицом)



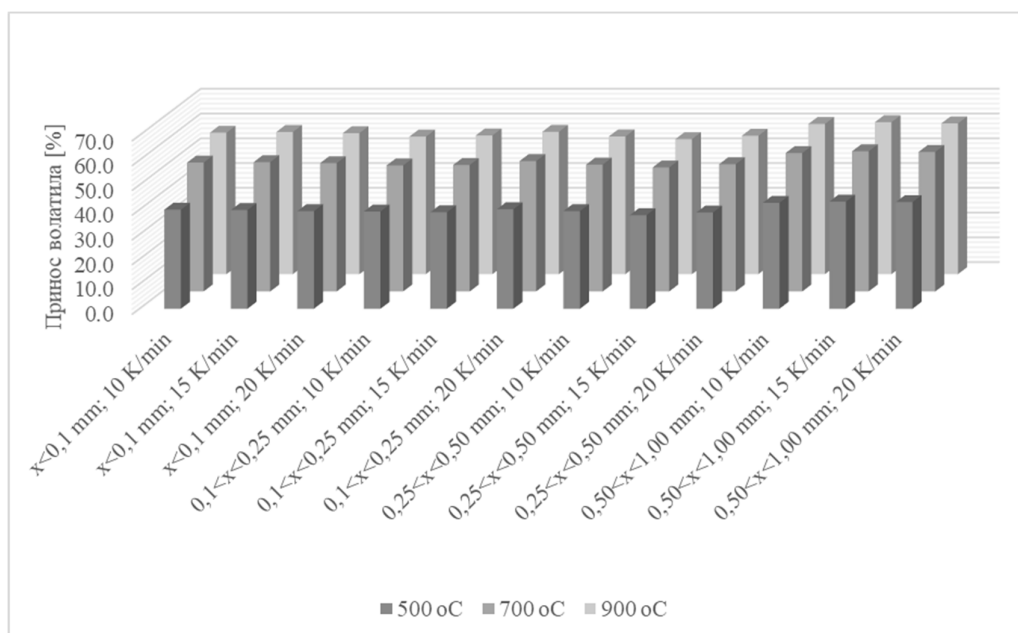
Слика 5.2 Приноси волатила угља Костолац (реактор са усијаном мрежицом)

5.3 Резултати приноса волатила мерењем у ТГА реактору

Резултати испитивања у ТГА, прерачунати на чисту гориву масу су приказани на Слици 5.3 и Слици 5.4. Резултати мерења на основу којих су приказани резултати се налазе у Прилогу 4.



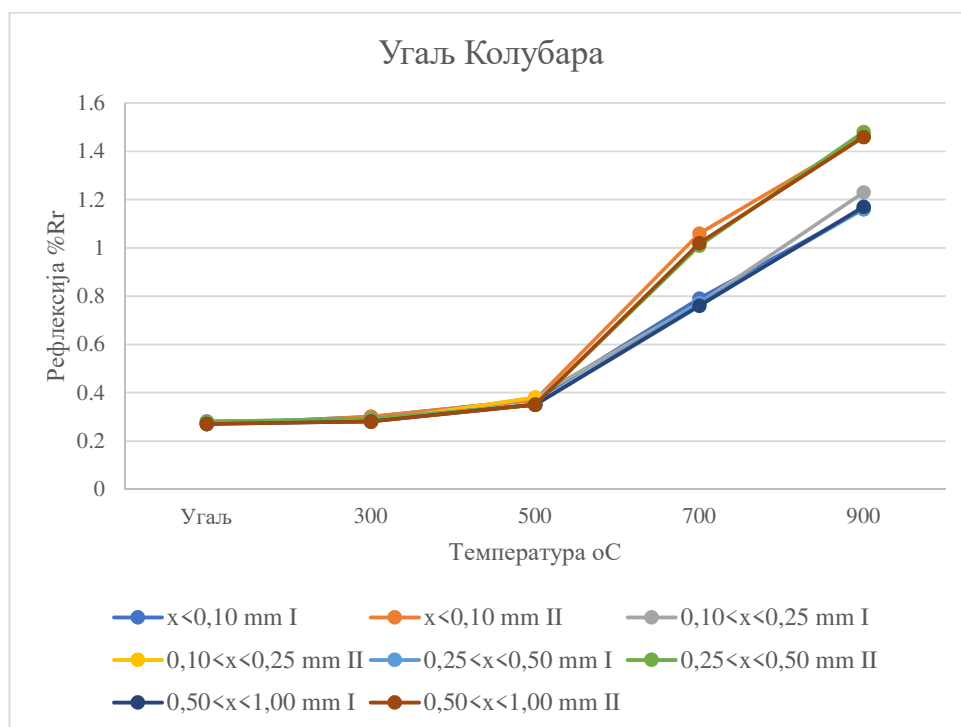
Слика 5.3 Приноси волатила угља Колубара (ТГА реактор)



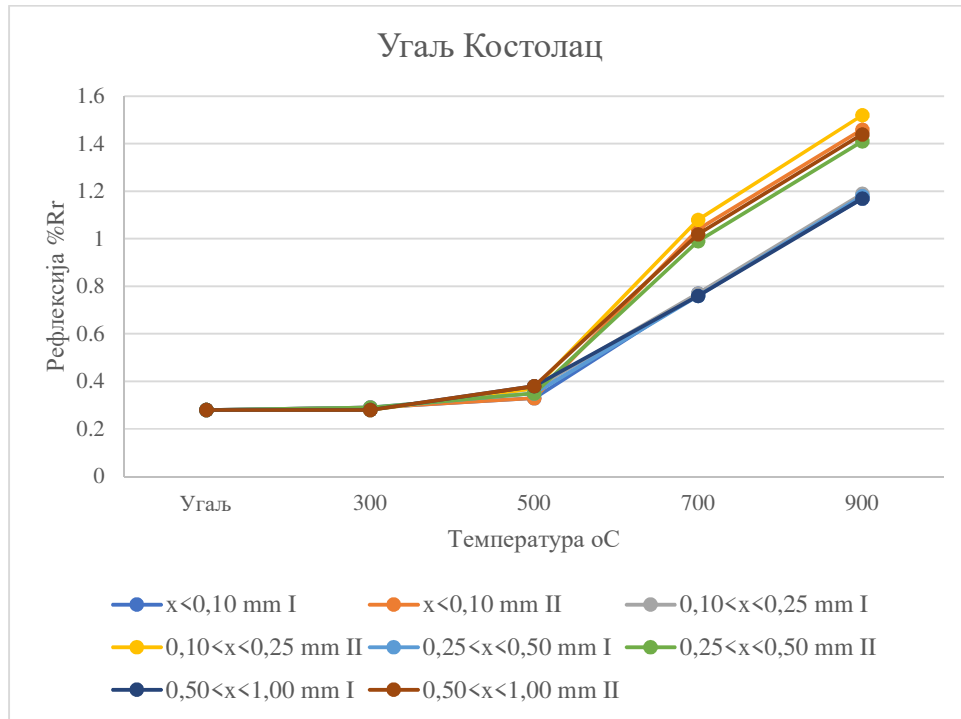
Слика 5.4 Приноси волатила угља Костолац (ТГА реактор)

5.4 Резултати добијени петрографским испитивањима

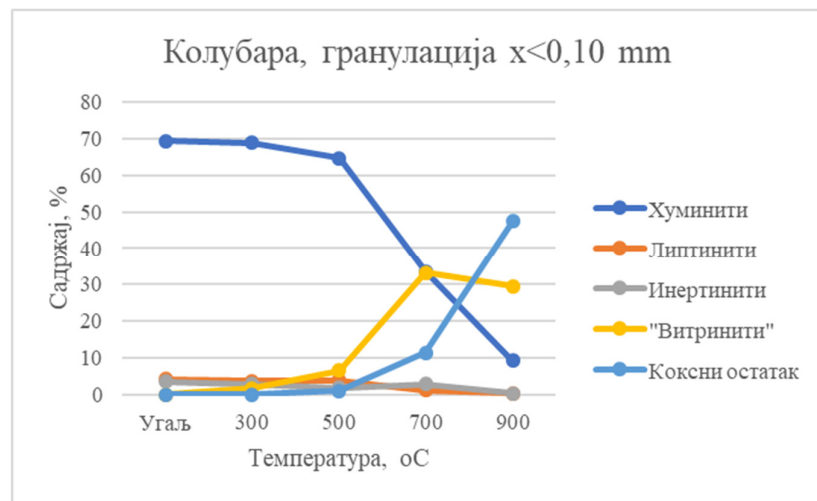
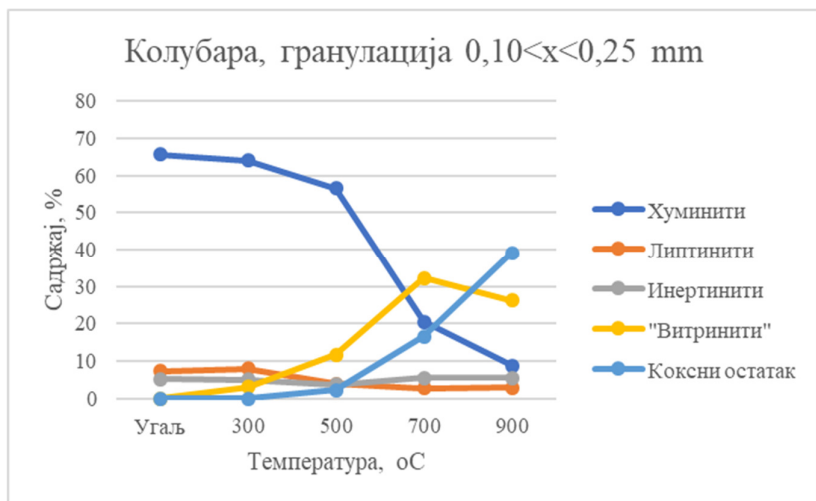
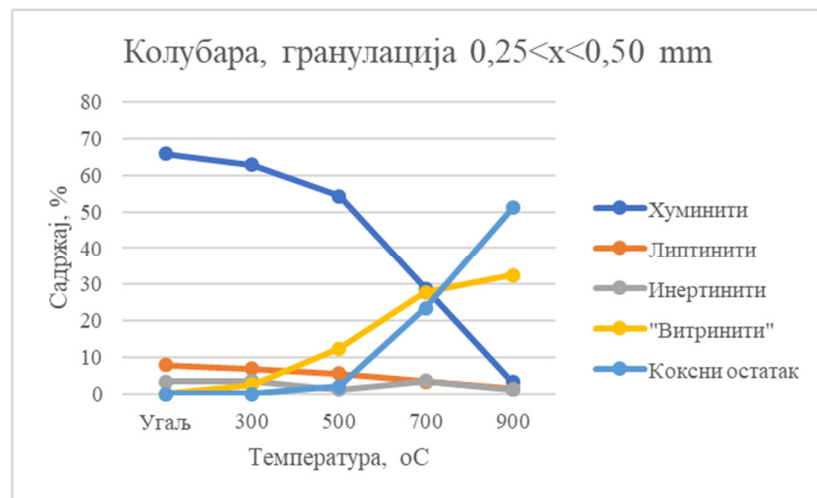
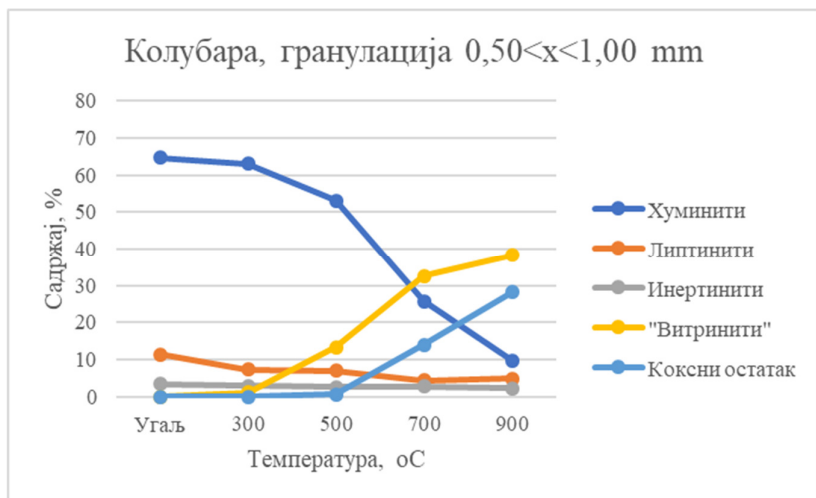
Резултати добијени петрографским анализама су дати у Прилогу 5. У наставку су на Сликама 5.5 и 5.6 приказане упоредне вредности промена рефлексација хуминита / витринита (%Rr) испитиваних угљева, после процеса деволатилизације, у зависности од температуре. Такође су приказане и промене мацералног састава према температурама и гранулацијама (Слика 5.7 и Слика 5.8) и утицај гранулације на мацерални састав, за различите температуре (Слика 5.9 и Слика 5.10).



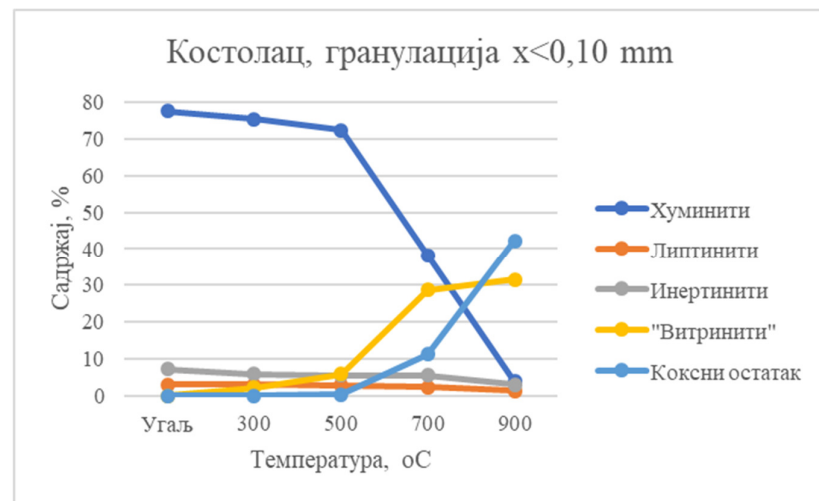
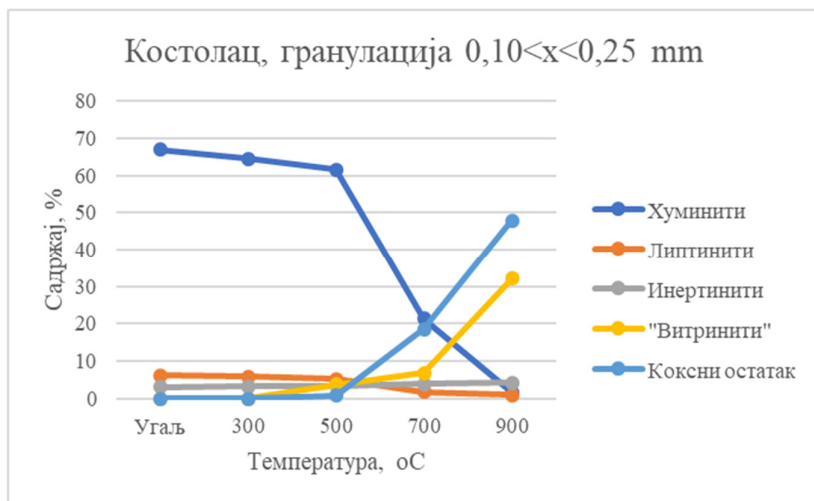
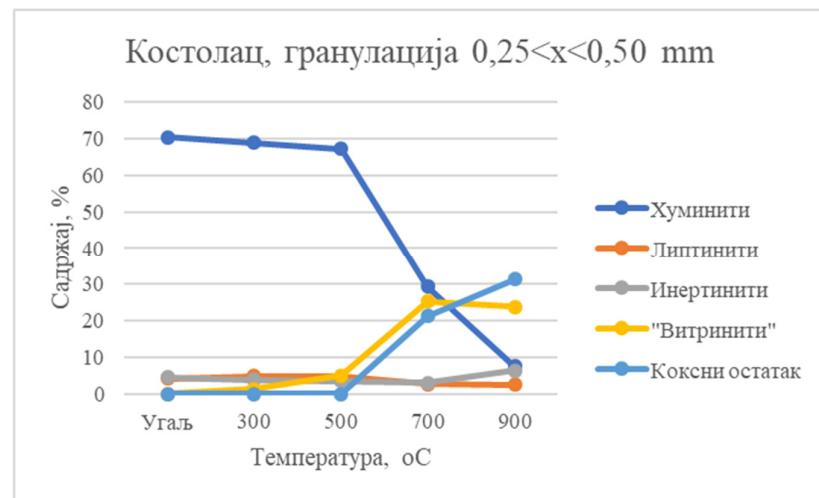
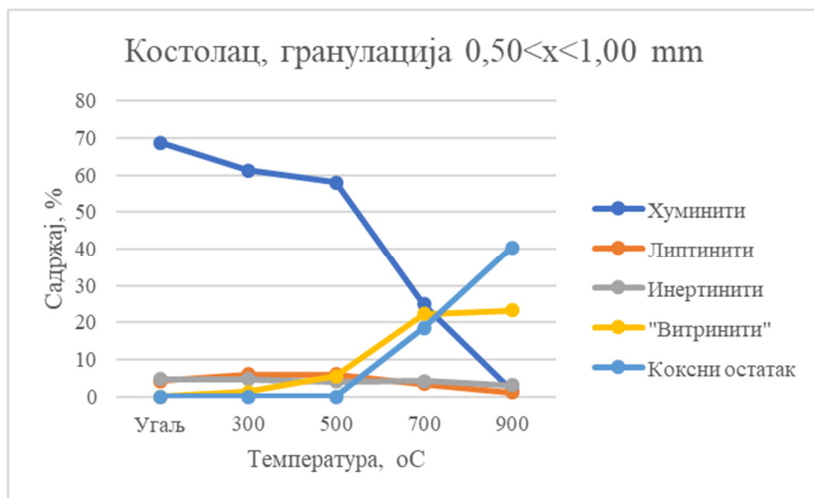
Слика 5.5 Промена рефлексације са променом температуре, угаљ Колубара



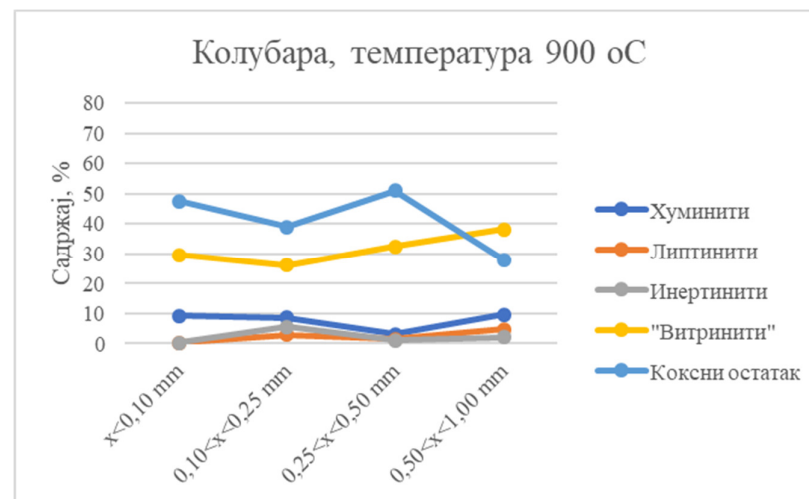
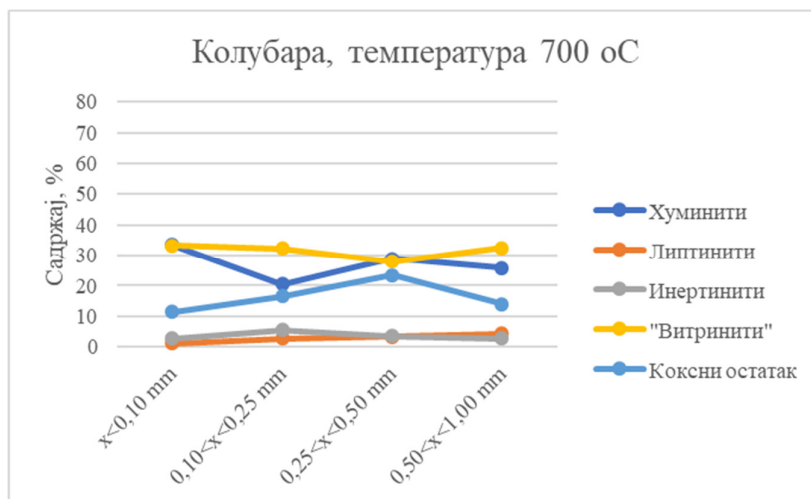
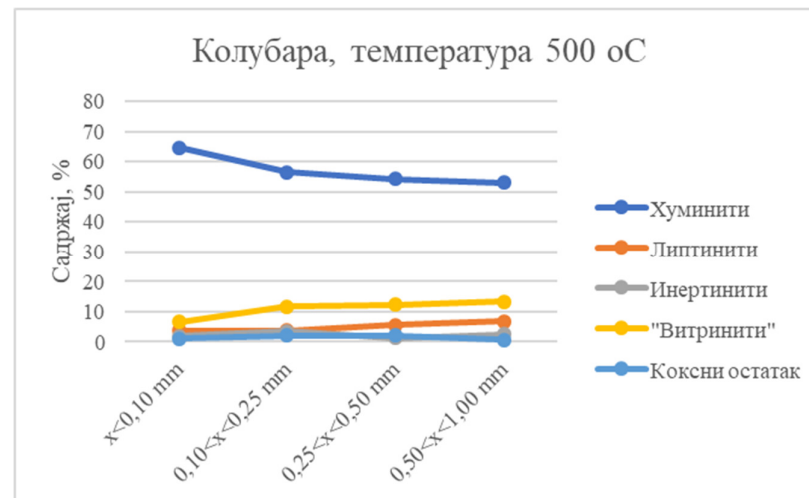
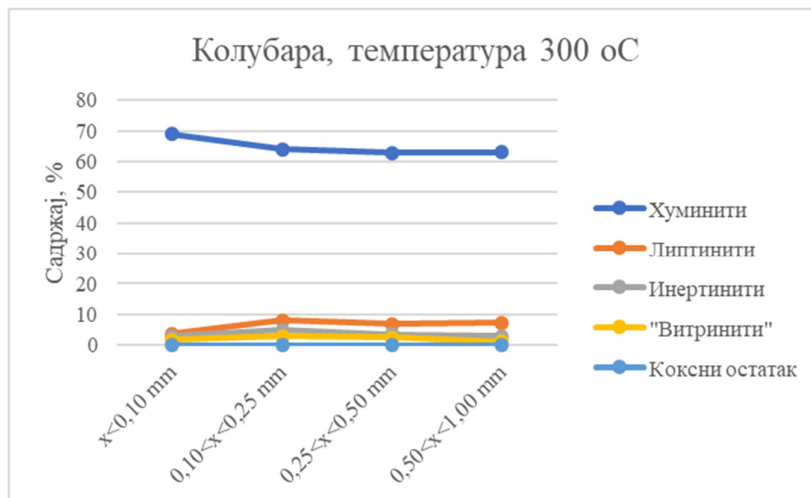
Слика 5.6 Промена рефлексије са променом температуре, угаљ Костолац



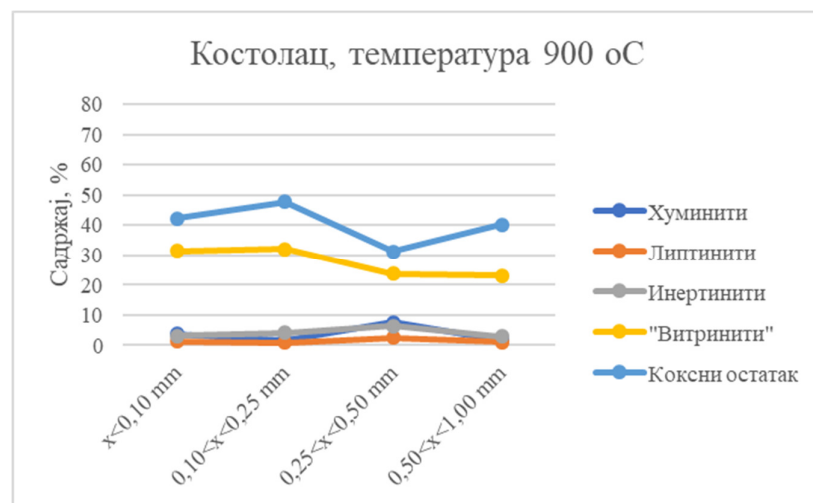
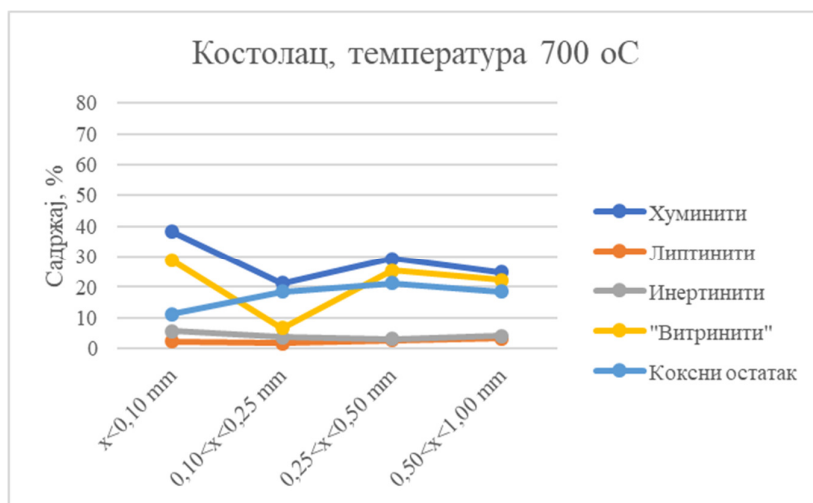
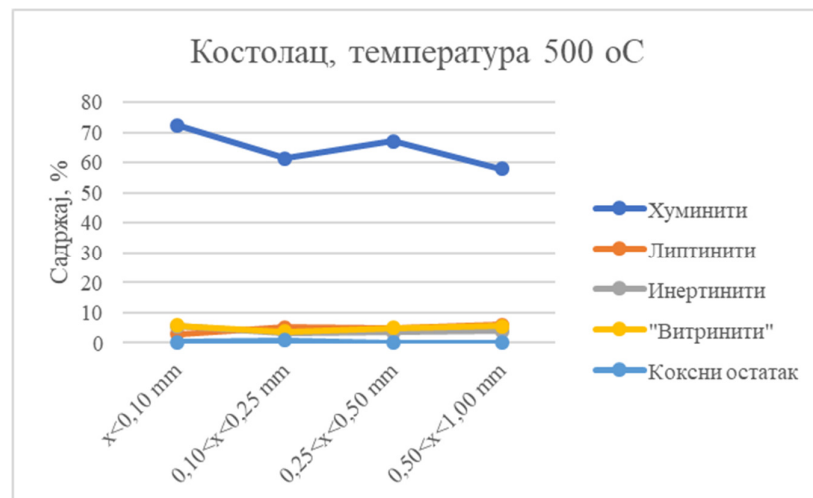
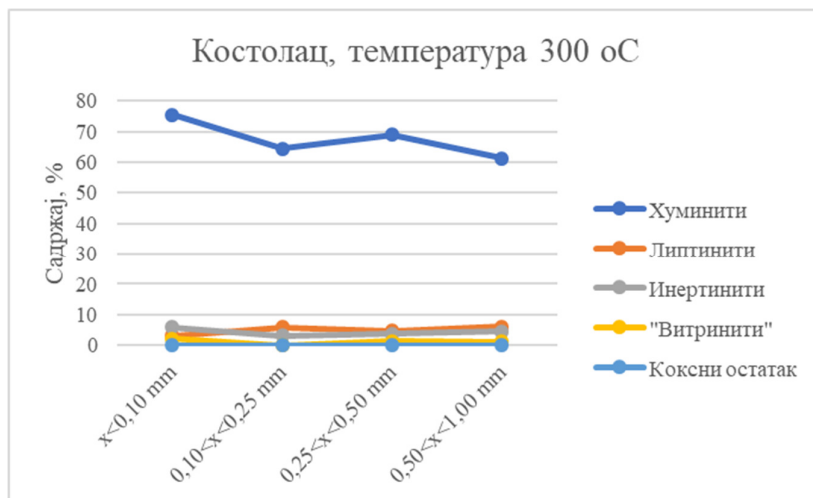
Слика 5.7 Дијаграми мацералног састава угља Колубара према температурама и гранулацијама



Слика 5.8 Дијаграми мацералног састава угља Костолац према температурама и гранулацијама



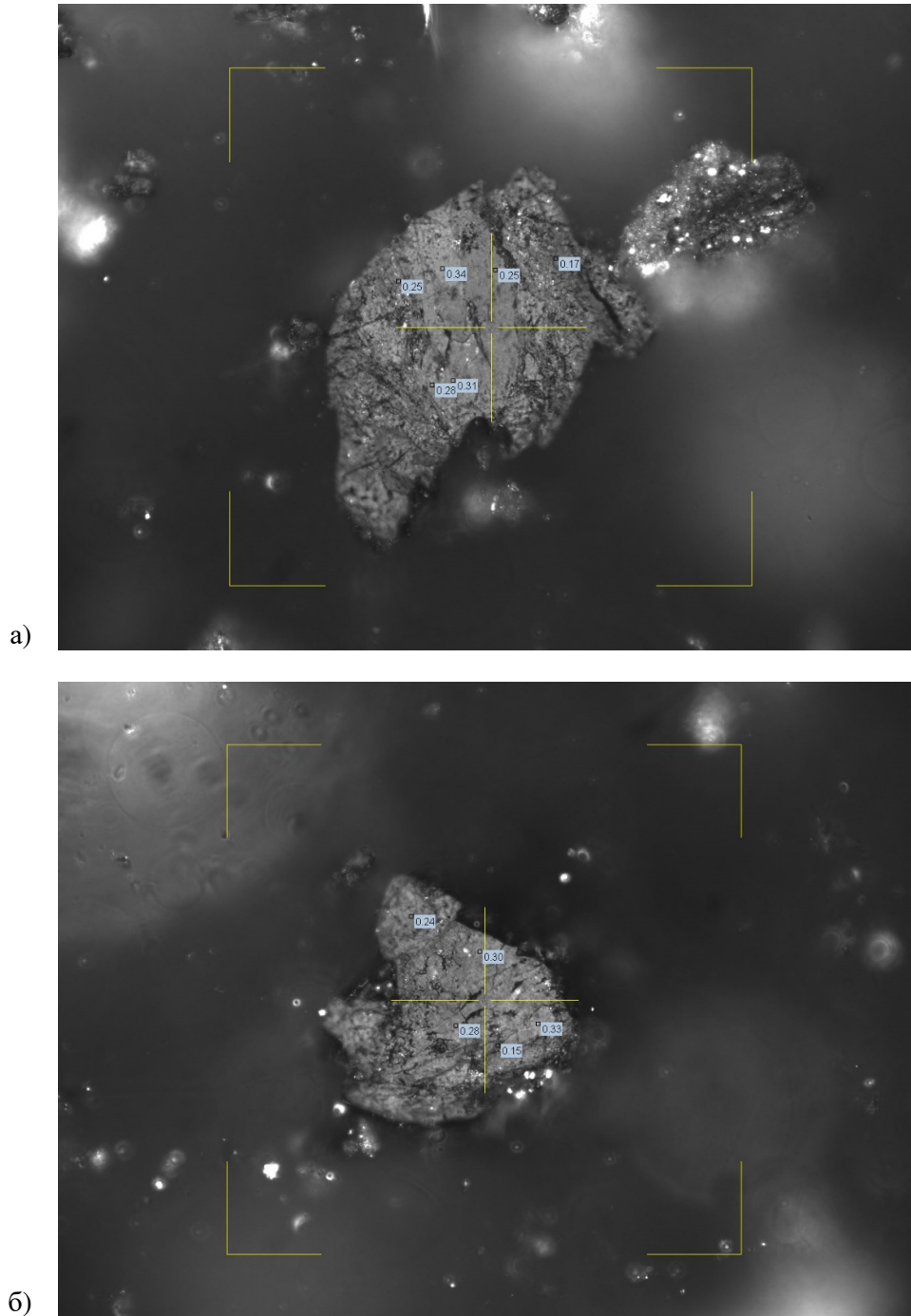
Слика 5.9 Утицај гранулације на мацерални састав угља Колубара, за различите температуре



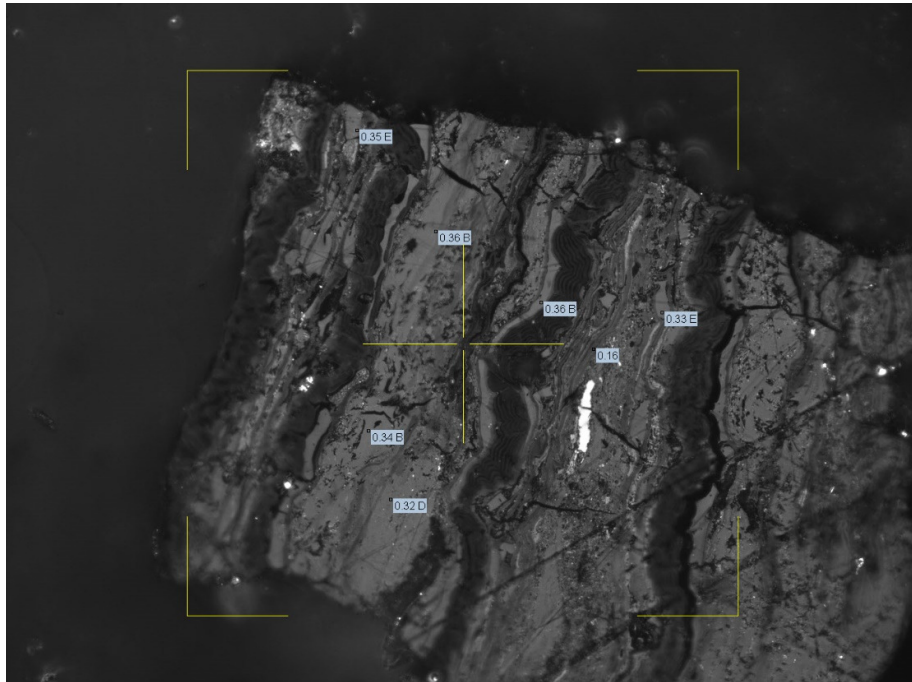
Слика 5.10 Утицај гранулатије на мацерални састав угља Костолац, за различите температуре

5.5 Измерене рефлексije и карактеристични изгледи мацерала после деволатилизације

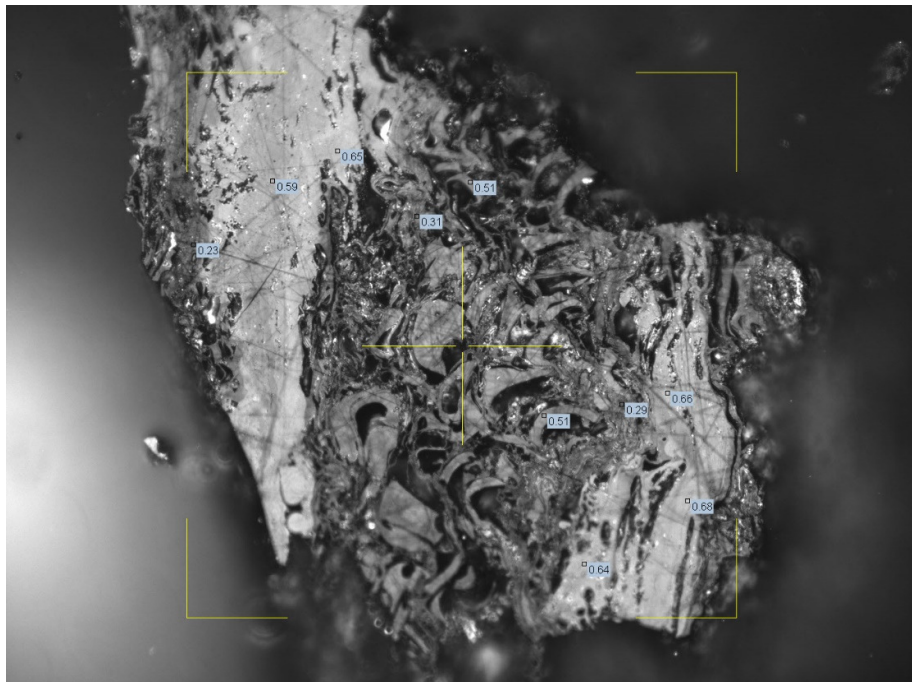
У наставку су дате микрофотографије са измереним рефлексјама хуминита/витринита (Слика 5.11-5.14), и карактеристични изгледи мацерала угља у рефлектованој видљивој светлости и ултраљубичастој светлости (Слика 5.15-5.16).



Слика 5.11 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексije хуминита/витринита остатка деволатилизације на 300°C

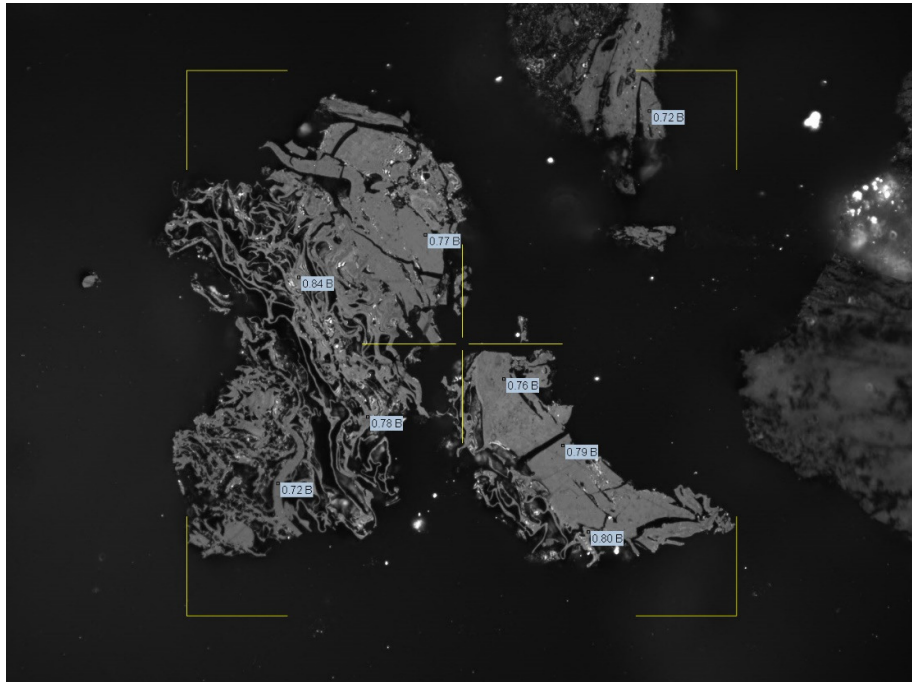


a)

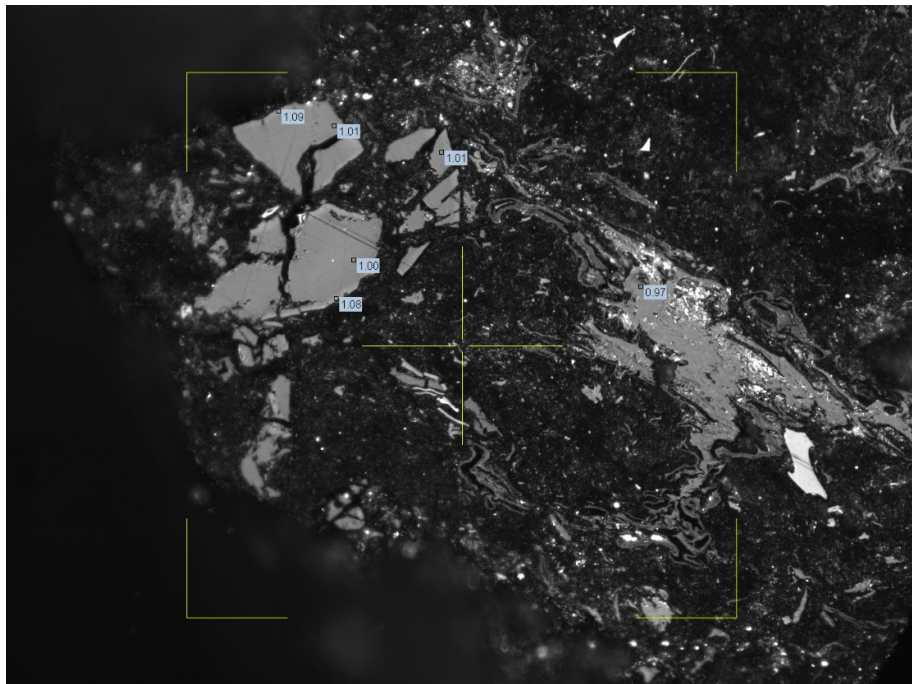


б)

Слика 5.12 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 500°C

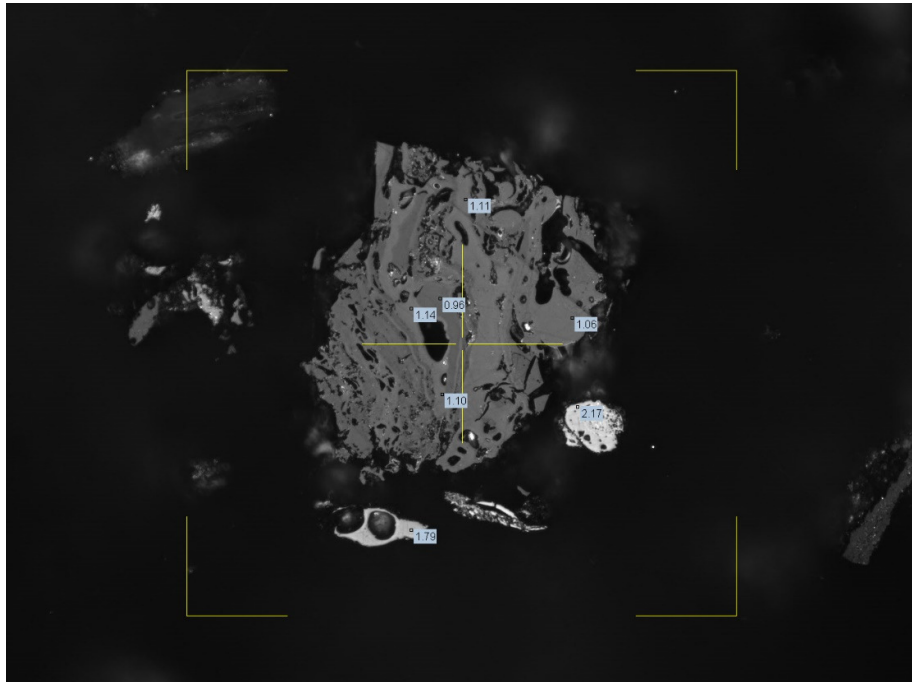


a)

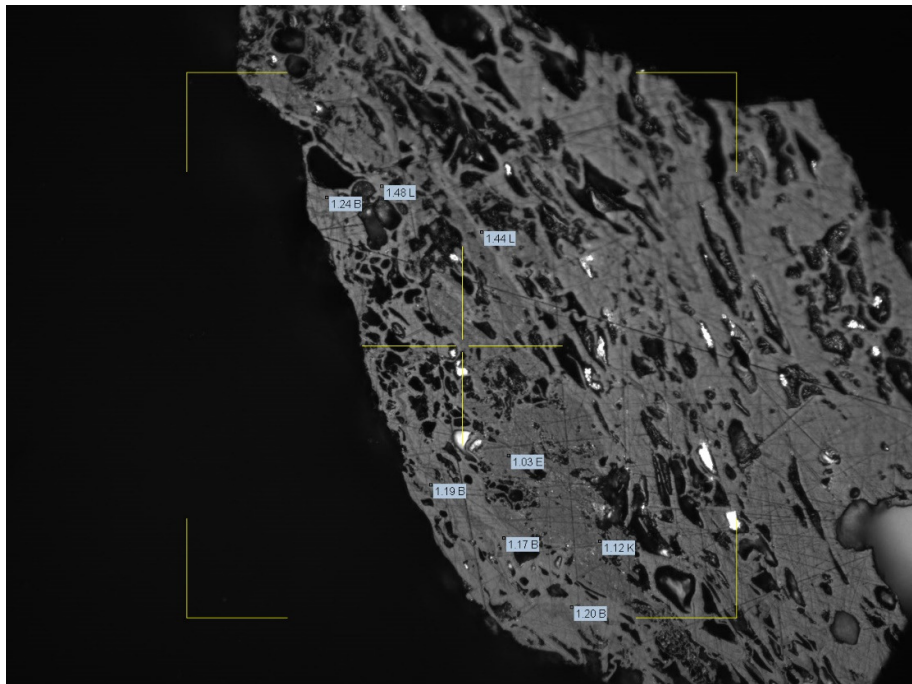


б)

Слика 5.13 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 700°C

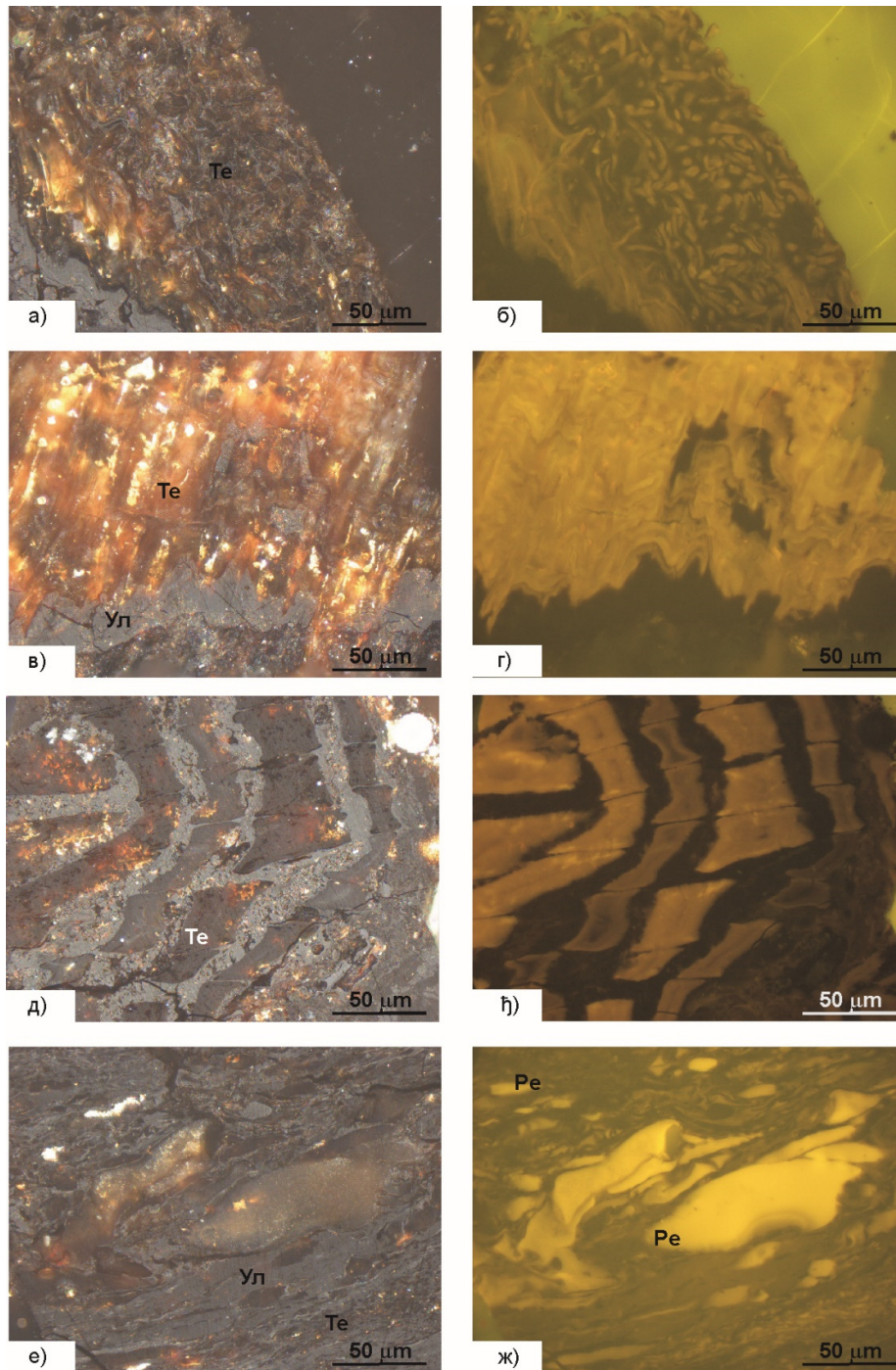


a)

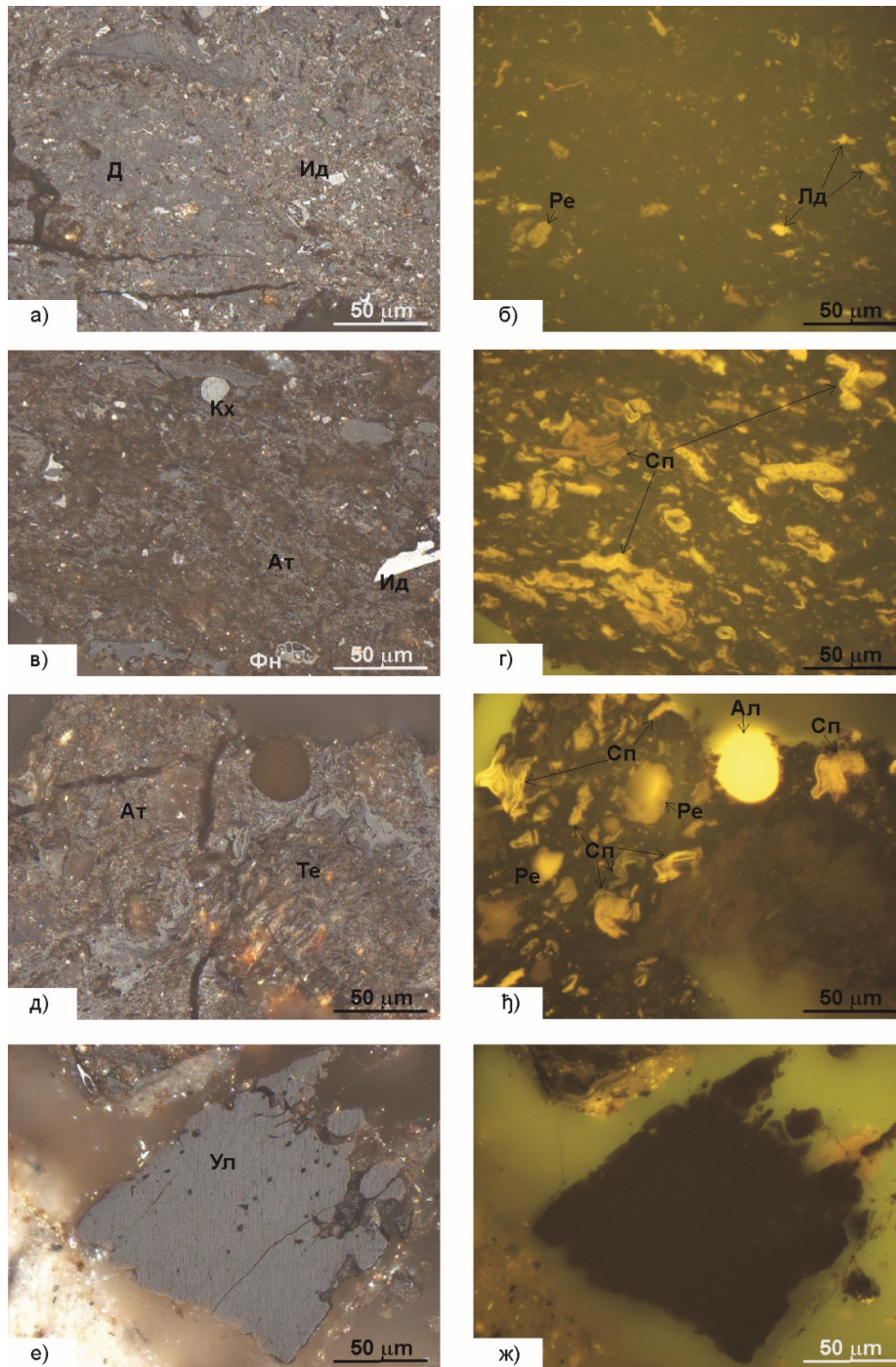


б)

Слика 5.14 Микрофотографије са измереним вредностима рефлексије хуминита/витринита остатка деволатилизације на 900°C



Слика 5.15 Карактеристичан изглед мацерала угља у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно)
Легенда: Т – текстинит; У – улминит; Ре – резинит.



Слика 5.16 Карактеристичан изглед мацерала угља у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно)

Легенда: Т – текстинит; У – улминит; Ат – атринит; Д – денсинит; Кх – корпохуминит;

Сп – споринит; Ре – резинит; Ал – алгинит; Лд – липтодетринит; Фн – фунгинит;

Ид – инертодетринит.

5.6 Кинетички параметри

На основу резултата добијених експериментално у реактору са усијаном мрежицом, и на основу Аренијусове једначине (116) и једначине хемијске равнотеже (117), израчунати су кинетички параметри:

$$(dV)/(dt)=k(VM-V) \quad (116)$$

$$k=k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (117)$$

где су: V – принос волатила [%],

VM – укупни принос волатила [%],

t – време [s],

k – константа хемијске равнотеже [1/s],

E_a – активациона енергија [J/mol],

k_0 – пре-експоненцијални фактор [1/s],

T – температура [K],

R – гасна константа [J/mol·K].

На основу резултата добијених у ТГА реактору и применом Кисинџерове методе [106] за три различите брзине загревања (10, 15 и 20 K/min), такође су израчунати кинетички параметри. Сви добијени кинетички параметри се налазе у Табели 5.3.

Табела 5.3 Кинетички параметри угља Колубара и Костолац

Угаљ	Апаратура	Гранулација, [mm]	Активациона енергија, E_a [J/kmol]	Пре-експоненцијални фактор, k_0 [s ⁻¹]
Костолац	Реактор са усијаном мрежицом	$x < 0,10$	46336	50,65
		$0,10 < x < 0,25$	83198	3340,25
		$0,25 < x < 0,50$	79914	1637,95
		$0,50 < x < 1,00$	76505	1622,30
	ТГА	$x < 0,10$	35180	$3,06 \times 10^4$
		$0,10 < x < 0,25$	41290	$2,31 \times 10^5$
		$0,25 < x < 0,50$	88380	$7,81 \times 10^{12}$
		$0,50 < x < 1,00$	141810	$7,22 \times 10^{19}$
Колубара	Реактор са усијаном мрежицом	$x < 0,10$	42608	46,07
		$0,10 < x < 0,25$	45700	55,09
		$0,25 < x < 0,50$	68341	603,35
		$0,50 < x < 1,00$	84129	3832,60

	ТГА	$x < 0,10$	38360	$8,45 \times 10^4$
		$0,10 < x < 0,25$	65180	$8,27 \times 10^8$
		$0,25 < x < 0,50$	82910	$2,20 \times 10^{11}$
		$0,50 < x < 1,00$	108950	$1,27 \times 10^{15}$

5.7 Регресиона анализа

На основу експерименталних резултата и петрографске анализе извршена је регресиона анализа. Циљ анализе је довођење у везу техничке анализе (коју је једноставно извести) са петрографским анализама.

Регресиона анализа је извршена помоћу софтвера *IBM Statistics*, и то посебно за сваки угаљ. За потребе анализе су претпостављене две врсте зависности: линеарна и нелинеарна зависност у облику полинома другог степена. Претпостављени полиноми су дати једначинама (118) и (119). Гранулација није узета у обзир директно (као зависно променљива), већ су све гранулације заједно чиниле узорак.

$$MAC = a + b \cdot VM + c \cdot M + d \cdot A + e \cdot t \quad (118)$$

$$MAC = a + b \cdot VM + c \cdot VM^2 + d \cdot M + e \cdot M^2 + f \cdot A + g \cdot A^2 + h \cdot t + i \cdot t^2 \quad (119)$$

где су: MAC – садржај мацерала на одговарајућој температури, и то:

HUM, LIP, INE, VIT, KO – садржај хуминита / липтинита / инертинита / витринита / коксног остатка [%],

VM, M, A – садржај волатила, влаге и пепела у техничкој анализи [%],

t – температура на којој се вршила деволатизација [K],

a, b, c, d, e, f, g, h, i – коефицијенти корелације [-].

Добијене су зависности са високим коефицијентом R^2 – и до 0,982. Међутим, провером у виду убацивања експериментално добијених резултата у корелације се добијају резултати који су више пута већи од предвиђених. Овиме је показано да се добијене корелације не могу употребити, и да не постоји корелација која може описати промене мацерала са променом температуре деволатизације.

Уколико се врши одређивање зависности само за поједине температуре, добијају се четири једначине (четири гранулације за сваку температуру) са четири непознате (три чине резултати техничке анализе, четврта је тражени садржај одређеног мацерала). Из овако постављеног система једначина, применом софтвера *IBM Statistics* се добијају следеће зависности:

- за угаљ Колубара:

Температура 500°C	$HUM=271,75+2,24*VM-33,678*M-2,179*A$ $LIP=-88,995+1,711*VM+1,229*M+0,543*A$ $INE=4,475-1,142*VM+4,404*M+0,455*A$ $VIT=-109,963-1,661*VM+20,747*M+1,351*A$ $KO=36,805-1,61*VM+4,823*M-0,173*A$
Температура 700°C	$HUM=72,564+8,358*VM-43,124*M-2,639*A$ $LIP=-72,153+0,203*VM+6,586*M+0,675*A$ $INE=49,312-2,803*VM+8,961*M+0,129*A$ $VIT=16,876+1,424*VM-8,238*M+0,615*A$ $KO=59,464-5,434*VM+27,567*M-0,837*A$
Температура 900°C	$HUM=-41,821+1,834*VM-7,59*M+1,108*A$ $LIP=-102,054+0,196*VM+8,361*M+1,287*A$ $INE=19,501-3,953*VM+16,396*M+0,905*A$ $VIT=-288,066+8,453*VM-9,093*M+1,459*A$ $KO=567,038-4,901*VM-19,447*M-6,699*A$

- за угаљ Костолац:

Температура 500°C	$HUM=-1383,957+18,74*VM+49,787*M+11,403*A$ $LIP=224,292-2,792*VM-7,121*M-1,887*A$ $INE=-49,733+0,815*VM+0,217*M+0,689*A$ $VIT=-42,109+0,934*VM-0,147*M+0,439*A$ $KO=27,176-0,497*VM-0,545*M-0,139*A$
Температура 700°C	$HUM=-1224,105+17,3*VM+35,641*M+10,434*A$ $LIP=27,341-0,058*VM-1,833*M-0,250*A$ $INE=45,549-0,493*VM-3,263*M+0,073*A$ $VIT=-1375,330+21,283*VM+35,430*M+10,452*A$ $KO=20,483-0,006*VM+6,09*M-1,561*A$
Температура 900°C	$HUM=-748,504+10,062*VM+28,528*M+4,904*A$ $LIP=-170,642+2,337*VM+6,586*M+1,069*A$ $INE=-307,822+3,991*VM+13,621*M+1,803*A$ $VIT=50,021-1,844*VM+0,908*M+1,14*A$ $KO=1319,294-18,403*VM-45,826*M-7,552*A$

Грешке при примени исказаних формула се заснивају на скраћивању децималног записа коефицијената добијених из софтвера, и минималног су карактера.

6. РЕЗУЛТАТИ МОДЕЛОВАЊА

С обзиром да је извршена детаљна анализа расположивих модела (FG-DVC, FLASHCHAIN, CPD), и модела који су коришћени за моделирање процеса деволатилизације домаћих лигнита у претходним истраживањима [71][74][73], за потребе ове дисертације одабран је CPD модел. За примену овог модела потребно је познавати следеће карактеристике угља и процеса деволатилизације:

- Улазне податке: почетни удео недирнутих веза (p_0), почетна количина кокских веза (c_0), координациони број ($\sigma+1$), моларна маса једињења (M_{clust}) и моларна маса бочних ланаца (m_δ). Ове променљиве дефинишу хемијску структуру угља, и добијају се директно из NMR анализе. Модел може, уместо података из NMR анализе, користити елементарну и техничку анализу, на основу којих врши рачунање улазних података.
- Кинетичке параметре (активациона енергија и пре-експоненцијални фактор за кидање слабих веза, отпуштање лаког гаса и поновно везивање у угљену решетку).
- Временско-температурски профил.
- Параметре времена (максимално време, временски корак, максимални број мерова за одређивање моларне масе тера ($=20$)).

При евалуацији могућности употребе CPD модела, одлучено је да се за потребе тезе разматрају два сценарија, сваки са по два под-сценарија:

Сценарио 1.:

CPD модел је примењен за угаљ из базе који карактеристикама највише одговараја угљевима Колубара и Костолац. Резултати моделовања угља из базе модела и резултати експеримента су упоређивани.

То би значило да се при примени модела усвајају кинетички параметри из базе модела, а мењају се временско-температурски профил и параметри времена – у зависности од експеримента су они различити. Сценарио 1а би одговарао експерименту у реактору са усијаном мрежицом док би сценарио 1б одговарао експерименту у ТГА реактору.

Сценарио 2.:

CPD модел је примењен мењањем параметара модела који су усвојени за све угљеве на основу којих је модел направљен, улазним подацима за угљеве Колубара и Костолац. Резултати моделовања угља Колубара и Костолац и резултати експеримента су упоређивани.

То би значило да би се поред мењања временско-температурског профила и параметра времена мењали и улазни подаци за угљеве. Сценарио 2а би одговарао експерименту у реактору са усијаном мрежицом док би сценарио 2б одговарао експерименту у ТГА реактору.

6.1 Резултати моделовања – Сценарио 1

За потребе избора угља са најсличнијим карактеристикама су узимани у обзир параметри: садржај угљеника у угљу, и однос садржаја угљеника и водоника у угљу (C/H). У Табели 6.1 дати су угљеви из базе модела који највише одговарају домаћим лигнитима Колубара и Костолац. На основу поређења карактеристика одабраних угљева и домаћих лигнита, одабран је угаљ 29_PSOC_1520 (BYU).

Табела 6.1 Преглед угљева из базе CPD модела који по садржају угљеника и односу C/H одговарају испитиваним угљевима

Угаљ	Лежиште	Ранг (ASTM)	Локација	C (%)	C/H (-)
29_PSOC_1520 (BYU)	Smith-Roland	SubC	Cambell Co., WY	67,40	12,55
15_PSOC_1507D (Sandia)	Beulah-Zap	ligA	Mercer Co., ND	66,60	15,63
19_DECS-1 (BYU)	Bottom	SubC	Freestone Co., TX	70,70	12,13
14_PSOC_1493D (Sandia)	Illinois #6	hvab	St. Clair Co., IL	74,1	14,94
Колубара				60,55 - 67,18*	9,98 - 10,68*
Костолац				61,81 - 67,69*	10,66 - 11,19*

* - зависно од гранулације.

На основу елементарне и техничке анализе угља 29_PSOC_1520 (BYU), (дате у Прилогу А [107]) извршен је прорачун потребних улазних параметара модела. Резултати прорачуна тј. улазни подаци за модел, су дати у Табели 6.2.

Табела 6.2 Улазни подаци за модел угља 29_PSOC_1520 (BYU)

Угаљ 29_PSOC_1520 (BYU)	
m_b^6	51,9
M_{clust}	386,1
p_0	0,564
$\sigma + 1$	4,19
c_0	0,150

Резултати моделовања за угаљ 29_PSOC_1520 (BYU) су дати у Табела 6.3.

Табела 6.3 Резултати моделовања за угаљ 29_PSOC_1520 (BYU)

Температура [°C]	CPD модел – принос волатила [%]			
	Сценарио 1а	Сценарио 1б		
		10 K/min	15 K/min	20 K/min
900	54,81	48,59	49,55	50,20
700	46,00	45,18	45,67	45,96
500	19,94	16,41	16,20	16,59

За температуру од 300°C као резултат из CPD модела за принос волатила добија се вредност 0%, тако да за ову температуру модел није примењиван.

6.2 Резултати моделовања – Сценарио 2

На основу резултата елементарне и техничке анализе угљева Колубара и Костолац (Табела 5.1, Табела 5.2) су израчунати улазни параметри које модел користи приликом прорачуна. Ови параметри су дати у Табели 6.4 и Табели 6.5. Резултати моделовања

⁶ m_b – моларна маса бочних ланаца, M_{clust} – моларна маса једињења, p_0 – почетни удео недирнутих веза, $\sigma + 1$ – координациони број, c_0 – почетна количина кокских веза

Сценарија 2а су дати у Табелама 6.6 и 6.7, док су резултати моделовања Сценарија 2б дати у Табелама 6.8 и 6.9.

Табела 6.4 Улазни подаци за модел угља Колубара

	Угаљ Колубара			
	0,1<x	0,1<x<0,25	0,25<x<0,50	0,50<x<1,00
m_{δ}	59,7	55,3	57,6	63,4
M_{clust}	474,1	502,8	481,2	468,1
p_0	0,522	0,452	0,494	0,563
$\sigma + 1$	3,34	4,01	3,67	2,66
c_0	0,150	0,150	0,150	0,150

Табела 6.5 Улазни подаци за модел угља Костолац

	Угаљ Костолац			
	0,1<x	0,1<x<0,25	0,25<x<0,50	0,50<x<1,00
m_{δ}	63,1	55,5	57,0	55,8
M_{clust}	428,6	478,2	528,4	479,9
p_0	0,545	0,444	0,405	0,455
$\sigma + 1$	2,86	4,07	4,04	3,97
c_0	0,150	0,133	0,135	0,150

Табела 6.6 Резултати моделовања са параметрима угља Колубара, Сценарио 2а

Гранулација [mm]	Температура [°C]	Волатили [%]	Гранулација [mm]	Температура [°C]	Волатили [%]
0,50<x<1,00	900	46,20	0,25<x<0,50	900	55,35
	700	39,69		700	41,74
	500	13,29		500	15,55
0,10<x<0,25	900	48,16	x<0,10	900	48,32
	700	41,01		700	41,47
	500	13,99		500	15,35

Табела 6.7 Резултати моделовања са параметрима угља Костолац, Сценарио 2а

Гранулација [mm]	Температура [°C]	Волатили [%]	Гранулација [mm]	Температура [°C]	Волатили [%]
0,50<x<1,00	900	50,24	0,25<x<0,50	900	48,95
	700	39,18		700	41,62
	500	16,32		500	12,06
0,10<x<0,25	900	51,86	x<0,10	900	52,23
	700	44,65		700	45,92
	500	17,06		500	19,2

Табела 6.8 Резултати моделовања са параметрима угља Колубара, Сценарио 2б

Гранулација [mm]	Брзина загревања [K/min]	Волатили [%]		
		500°C	700°C	900°C
x<0,10	10	11,94	31,68	34,37
	15	11,40	5,46	5,46
	20	11,06	31,67	35,10
0,10<x<0,25	10	12,16	7,77	7,77
	15	11,52	7,80	7,80
	20	11,10	33,08	36,63
0,25<x<0,50	10	12,34	7,24	7,24
	15	11,75	33,16	36,40
	20	11,36	33,23	36,79
0,50<x<1,00	10	10,36	26,88	29,19
	15	9,95	26,77	29,45
	20	9,69	26,73	29,68

Табела 6.9 Резултати моделовања са параметрима угља Костолац, Сценарио 2б

Гранулација [mm]	Брзина загревања [K/min]	Волатили [%]		
		500°C	700°C	900°C
x<0,10	10	12,16	32,22	34,93
	15	0,67	0,67	0,67
	20	0,68	0,68	0,68
0,10<x<0,25	10	8,18	8,13	8,13
	15	12,61	36,52	40,02
	20	12,16	36,68	40,52
0,25<x<0,50	10	12,16	5,52	5,52
	15	11,49	32,81	36,08
	20	11,04	32,77	36,38
0,50<x<1,00	10	12,79	34,96	37,88
	15	12,12	35,07	38,44
	20	11,68	35,22	38,92

7. АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА

Приноси волатила добијени експерименталним путем

Анализом добијених резултата из експеримента у реактору са усијаном мрежицом (Слике 6.1 и 6.2) се може закључити да се приноси волатила повећавају са повећавањем температуре деволатилизације. То важи за све гранулације, за оба угља Колубара и Костолац. Ово је очекивана појава, с обзиром да на нижим температурама долази до примарне деволатилизације, док је на вишим температурама деволатилизација интензивнија и долази до секундарних реакција. Ови резултати су у складу са резултатима из литературе који су презентовани у поглављу 3.

Генерално, повећањем гранулације угља долази до појаве температурског градијента од површине честице угља до њеног центра. Продукти деволатилизације који се стварају близу центра честице угља морају да пређу одређени пут до површине. На том путу може доћи до појаве њиховог крековања, кондензације и/или полимеризације, са таложењем угљеника. Маса наталоженог угљеника се повећава повећањем величине честице угља, те долази и до смањења приноса волатила [108].

Угаљ Колубара за температуру деволатилизације од 500°C показује тренд смањења приноса волатила са повећањем гранулације, што је очекивано. Овакав тренд, међутим, није уочен код угља Костолац. За угаљ Костолац су разлике у приносу волатила између гранулација (не рачунајући најмању гранулацију $x < 0,10$ mm) минималне (стандардна девијација износи 0,60). Претпоставка је да је код угља Костолац до ове појаве дошло услед карактера везивања водоника и сумпора – предпоставља се да се код најмање гранулације водоник и сумпор налазе углавном у оквиру алифатичних група, док су код осталих гранулација у оквиру ароматичних прстенова. Повишен садржај сумпора, такође доприноси повећаном приносу. Повишен садржај кисеоника најмање гранулације (у односу на остале гранулације), уколико је у облику етра, доприноси већем ослобађању H_2O и CO_2 , које може започети на нижим температурама ($< 500^\circ C$).

За температуру од 700°C не постоји уочљиви тренд у приносима волатила између гранулација, за оба угља. Ово је највероватније последица интензивирања процеса деволатилизације односно поред механизма примарне деволатилизације (раскидање веза, ослобађање тера и лаког гаса, стварање коксног остатка), долази и до појава карактеристичних за секундарну деволатилизацију (стварање гасова H_2O и CO_2 из коксног остатка, чађи и лаког гаса из тера)

За температуру од 900°C, за оба угља, се уочава тренд опадања приноса волатила са повећањем гранулације, изузев за највећу гранулацију (0,50<x<1,00 mm).

За ТГА реактор се уочава да повећањем температуре долази до повећања приноса волатила, за оба угља. Ова појава је очекивана, јер на вишим температурама долази до интензивнијег процеса термичког разлагања честица. Тренд промене приноса волатила променом брзине загревања није уочљив, као ни правилност услед утицаја гранулације. Разлог немогућности уочавања правилности између различитих брзина загревања објашњава се тиме да су ове брзине блиске и што је мерен принос волатила на високим температурама – 700°C и 900°C – где брзина загревања има минималан или никакав утицај [109][110][111]. У истој литератури, зависно од угља, на нижим температурама може постојати разлика, али не и неопходно. Претпоставка је да су добијене разлике настале услед састава појединих честица и карактеристика су самог угља, те зависе од састава и особина истог. Већа разлика и правилност расподеле приноса волатила између гранулација се не уочавају због мале брзине загревања односно дужег времена излагања угља одговарајућим температурама за које може доћи до издвајања волатила.

Петрографски састав

Мерења рефлексије хуминита потврђује припадност угља из Колубаре и Костолца рангу меких мрких угљева тј., лигнитима (0,27-0,28% R_g; Прилог 5). Код свих испитиваних узорака рефлексија хуминита је уједначена без варијација између различитих гранулација и басена.

Резултати мацералне анализе показали су да сви испитивани узорци имају релативно висок садржај хуминита (64,7-77,6 зап.%; Прилог 5), низак садржај инертинита (3,1-7,2 зап.%) релативно низак садржај липтинита у угљу из Костолца (3,0-6,2 зап.%) и нешто виши садржај у угљу из Колубаре (4,2-11,3 зап.%) и то у гранулацији до 1 милиметра (УГ1_1mm). Садржај минералних материја је повишен и уједначен у узорцима све четири гранулације угља из Колубаре, и три гранулације угља из Костолца. Најниже вредности минералних материја констатоване су у угљу из Костолца гранулације x<0,1 mm.

Најзаступљенији мацерали групе хуминита код угља оба басена су текстинит (22,1-41,0 зап.%), денсинит (7,5-17,5 зап.%) и улминит (8,8-16,1 зап.%), док је садржај атринита (2,3-13,1 зап.%) и корпохуминита (2,1-5,7 зап.%) нижи, а гелинита низак (0,2-1,6 зап.%).

Виши садржај текстинита констатован је у најситнијој фракцији угља оба басена (узорци УГ4 и УГ8). Код свих узорака доминантан је тип текстинита који интензивно флуоресцира у ултраљубичастој светлости (Слика 5.15а-ђ). Телохуминити (текстинит+улминит), који представљају ксилитну компоненту угља доминирају у најситнијој фракцији угља Колубарског и у фракцијама 0,1 и 0,25 mm Костолачког басена, а преовађују у угљу оба басена крупноће зрна 0,5 и 1 mm. Садржај детрохуминита (атринит+денсинит) је повишен и варира од 10,0 (УГ4) до 30,5 зап.% у угљу Костолачког басена гранулације до 0,5 mm (УГ6).

Најзаступљенији мацерали групе липтинита су липтодетринит и споринит, праћени нешто нижим садржајима резинита, и суберинита, док је садржај кутинита јако низак. Алгинит и битиминит се ретко јављају. Резинит (Слика 5.15 е, ж) и суберинит најчешће се јављају заједно са текстинитом, улминитом и корпохуминитом, а липтодетринит, споринит (Слика 5.16 б-ђ), алгинит и битуминит са денсинитом, атринитом, минералима глина и органо-минералним комплексом.

Међу инертинитима су најзаступљенији инертодетринит и фузинит, са мањим уделом семифузинита, фунгинит, фузинита и макринита. Инертодетринит и фунгинит (Слика 5.16 в) најчешће се јављају заједно са денсинитом и атринитом, а семифузинит и фузинит у облику самосталних зрна.

Међу минералним материјама доминирају минерали глина, праћени релативно ниским садржем пирита и ниским садржајем карбоната. Садржај и врста минерала глина неповољно утиче на процесе сагоревања и деволатилизацију јер повећава температуру сагоревања, што је потврђено и на узорцима из Колубаре и Костолца. Микроскопска испитивања су показала да су промене мацерала споринита, резинита и кутинита који су везани са минералима глина јако спори и незнатни при температурама сагоревања 300 и 500 °C (Прилог 6). Значајније промене поменутих мацерала евидентне су при температурама од 700 и 900°C, мада и даље остаје један део који је слабо одреаговао у процесу сагоревања (Прилог 6), вероватно због кратког времена сагоревања.

Карактеристике чврстог остатка после деволатилизације

Рефлексија хуминита / витринита

Интензитет рефлексије хуминита у процесу деволатилизације лигнита на температурама 300°C (0,28-0,30%; Прилог 5; Слика 5.5, Слика 5.6, Слика 5.11) и 500°C (0,33-0,38%; Слика 5.12) се врло мало повећао и није прешао стадијум лигнита. Величина честице

према овим мерењима није утицала на процес матурације угља, јер је вероватно време деволатилизације било кратко. Значајно повећање рефлексије хуминита уочава се код узорака свих гранулација чија је деволатилизација вршена на 700°C и 900°C, сврставајући ове производе у ранг каменог угља. Појава повећања рефлексије хуминита/витринита је у сагласности са запажањима код геолошких серија угљева растућег ранга [29], као и са бројним експериментима у којима је матурација угљева симулирана (нпр. [112][113]). Код узорака чија је деволатилизација вршена на 700°C уочено је присуство две групе честица са различитим рефлексијама. Прва, чије се просечне рефлексије крећу од 0,76 до 0,79% (Слика 5.5 и Слика 5.6) са ниском стандардном девијацијом (0,02-0,03) и друга група са знатно вишом рефлексијом (0,99-1,08; Слика 5.5 и Слика 5.6) и нешто вишом стандардном девијацијом (0,04-0,07). Мерење рефлексија чврстог остатка лигнита после деволатилизације на 900°C такође је показао расипање и присуство две групе честица, прва са просечном рефлексијом од 1,16 до 1,23% (Слика 5.5 и Слика 5.6) и стандардном девијацијом 0,06-0,09) и друга група са знатно вишом рефлексијом (1,41-1,53; Слика 5.5 и Слика 5.6) и стандардном девијацијом (0,05-0,12). Овакво понашање лигнита је у сагласности са запажањима код деволатилизације угљева ниског ранга [114].

Упадљиво је да су на температурама 300°C и 500°C вредности рефлексија хуминита код остатка деволатилизације угља из оба басена веома блиске, док је велики скок уочен код температура од 700°C и 900°C.

Мацерални састав

У производима чврстог остатка сагоревања угља на 300°C из Колубаре (узорци УЗ_31_300, УЗ_7_300, УЗ_15_300, УЗ_19_300; Прилог 5) и Костолца (узорци УЗ_11_300, УЗ_3_300, УЗ_23_300, УЗ_27_300; Прилог 5), запажено је благо смањење садржаја групе хуминита и благо повећање укупног садржаја измењеног угља који према рефлексији одговара витриниту („витринити“) и благо смањење садржаја липтинита (Слика 5.7-5.10). Слабе промене уочене су на текстинитима, док су код атринита и деснинита, који су богати липтинитима те промене незнатне. Садржај липтинита је релативно сличан, као у полазном угљу, при чему се у микроспону не уочавају промене на мацералима ове групе. Садржај инертинита је незнатно нижи или сличан садржају почетног угља.

Производи деволатилизације угљева на 500°C из Колубаре (узорци УЗ_30_300, УЗ_6_300, УЗ_14_300, УЗ_18_300; Прилог 5) и Костолца (узорци УЗ_10_300, УЗ_2_300,

УЗ_22_300, УЗ_26_300; Прилог 5), показују смањење садржаја мацерала групе хуминита и повећање укупног садржаја измењеног угља „витринита“, као и смањење садржаја липтинита у односу на почетни узорак. Уочавају се промене на неким текстинитима и корпохуминитима. Садржај липтинита је нижи него у полазном угљу, при чему се у микроскопу уочавају промене на појединим мацералима ове групе (резинитима) који нису везани са минералним материјама. Код угља гранулације $0,50 < x < 1,00$ mm и $0,10 < x < 0,25$ mm Колубаског басена уочен је нешто нижи садржај хуминита и виши садржај „витринита“ у односу на угаљ Костолачког басена. Овакво понашање угљева може да буде и због нешто вишег садржаја липтинита, који се концентришу у наведеним класама, односно начину њиховог појављивања у угљевима. Испитивања изведена на угљевима различитог ранга [115] показала су да већи утицај на деволатилизације угљева има начин појављивања липтинита, тј., да ли се налазе унутар хуминита/витринита, него њихов укупан садржај. Микроскопска испитивања угља из Колубаре показала су да се резинит јавља унутар текстинита, евентуално улминита (Слика 5.15), суберинит заједно са корпохуминитом често се налази унутар текстинита и улминита, а споринит и то у високим концентрацијама углавном у атриниту, подређено денситу и минералима глина. Оваква асоцијација мацерала свакако је имала утицаја и на процесе деволатилизације на различитим температурама. Садржај инертинита је сличан садржају почетног угља. Велике трансформације мацерала хуминитске групе одиграле су се на температурама од 700°C , код угља свих гранулација из оба басена (Прилог 5; Слика 5.7-5.10), што је уочено и код мерења рефлексије хуминита/витринита. Садржај измењеног угља „витринита“ је сличан садржају хуминита, док је код класе крупноће $0,10 < x < 0,25$ mm из оба басена уочено значајно повећање ових честица. Повећање је уочено и код угља Колубарског басена гранулације $0,50 < x < 1,00$ mm. Код свих испитиваних узорака уочено је и значајно присуство чврстог (коксног) остатка, али ниже од садржаја хуминита и „витринита“. Садржај липтинита и инертинита је нижи него у полазном угљу. Микроскопска испитивања остатка деволатилизације угља на температури од 900°C показала је високо присуство честица чврстог (коксног) остатка, нешто ниже присуство „витринита“ и присуство хуминита у ниским процентима у свим класама крупноће из оба басена (Прилог 5; Слика 5.7-5.10). Једино је код узорка из Колубаре гранулације $0,50 < x < 1,00$ mm садржај „витринита“ нешто виши у односу на чврсти (коксни) остатак. Евидентно је да су хуминити и липтинити добрим делом одреаговали, али су још увек присутни резинити и споринити који нису до краја одреаговали (Прилог 6).

Претходна истраживања показала су да морфологија коксног остатка после сагоревања јако пуно зависи од ранга угља и свакако учествује у термопластичним особинама угља током сагоревања. Угљеви ниског ранга, лигнити, обично стварају мрежасте (*network*) и стопљене-збијене (*solid*) структуре, што је потврђено и у случају угљева Костолац и Колубара. Са порастом ранга угља, код камених угљева са ниским садржајем испарљивих материја, тј са порастом ароматизације, садржај мрежасте структуре опада, а расте садржај ценосфера [116]. Мацерални састав угља има доминантну улогу у морфологији коксног остатка током сагоревања [116][117][118][119]. Уочене су значајне разлике у понашању мацерала током сагоравања угљева различитог ранга. Висок садржај витринита камених угљева вишег ранга утиче на стварање ценосфера са танким зидовима, док више присуство инертинита утиче на стварање ценосфера са дебелим зидовима [120][121][122]. Осим мацералног састава и ранга угља, на морфологију коксног остатка велики утицај имају температура и брзина загревања, као и притисак [123].

Кинетички параметри

Кинетички параметри добијени испитивањима у реактору са усијаном мрежицом и ТГА реактору (Табела 5.3) се разликују и међусобно и између гранулација. Разлике у добијеним активационим енергијама се могу објаснити различитом експерименталном апаратуром и условима испитивања тј. различитом брзином загревања и временом задржавања на одговарајућој температури, различитим начином одређивања кинетичких параметара, као и различитом гранулацијом. Из истих разлога постоји разлика између кинетичких параметара добијених у оквиру овог рада и оних из других испитивања угљева Костолац и Колубара

Активациона енергија расте порастом гранулације за угаљ Колубара, за оба реактора. Ово је последица више енергије која је потребна да би волатили напустили честицу. За угаљ Костолац се уочава иста правилност код ТГА реактора, док за реактор са усијаном мрежицом ова правилност не постоји. Уочава се да не постоји правилност између гранулација, већ да у поређењу са најмањом гранулацијом ($x < 0,10$ mm) остале имају знатно више активационе енергије. Локална превојна тачка (максимум) се јавља за гранулацију $0,10 < x < 0,25$ mm. Ова појава је у складу са добијеним приносима волатила (Слика 5.2). Разматрајући петрографски састав, конкретно садржај минералних материја (Прилог 5) може се уочити да је садржај минералних материја најмање гранулације доста

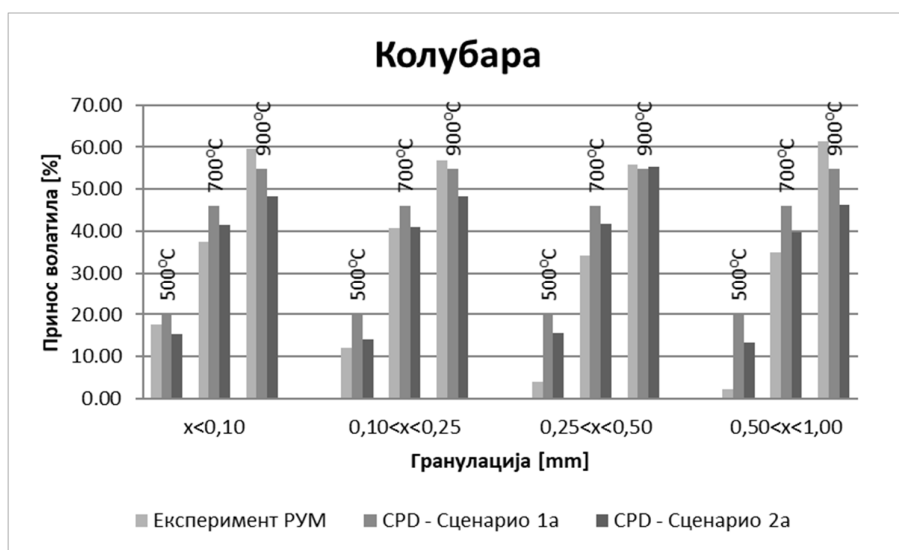
нижи од осталих гранулација, што омогућава волатилима несметанији пут ван честице, односно мањи отпор изласку и мању енергију потребну за напуштање честице.

Анализа корелационих зависности регресионе анализе

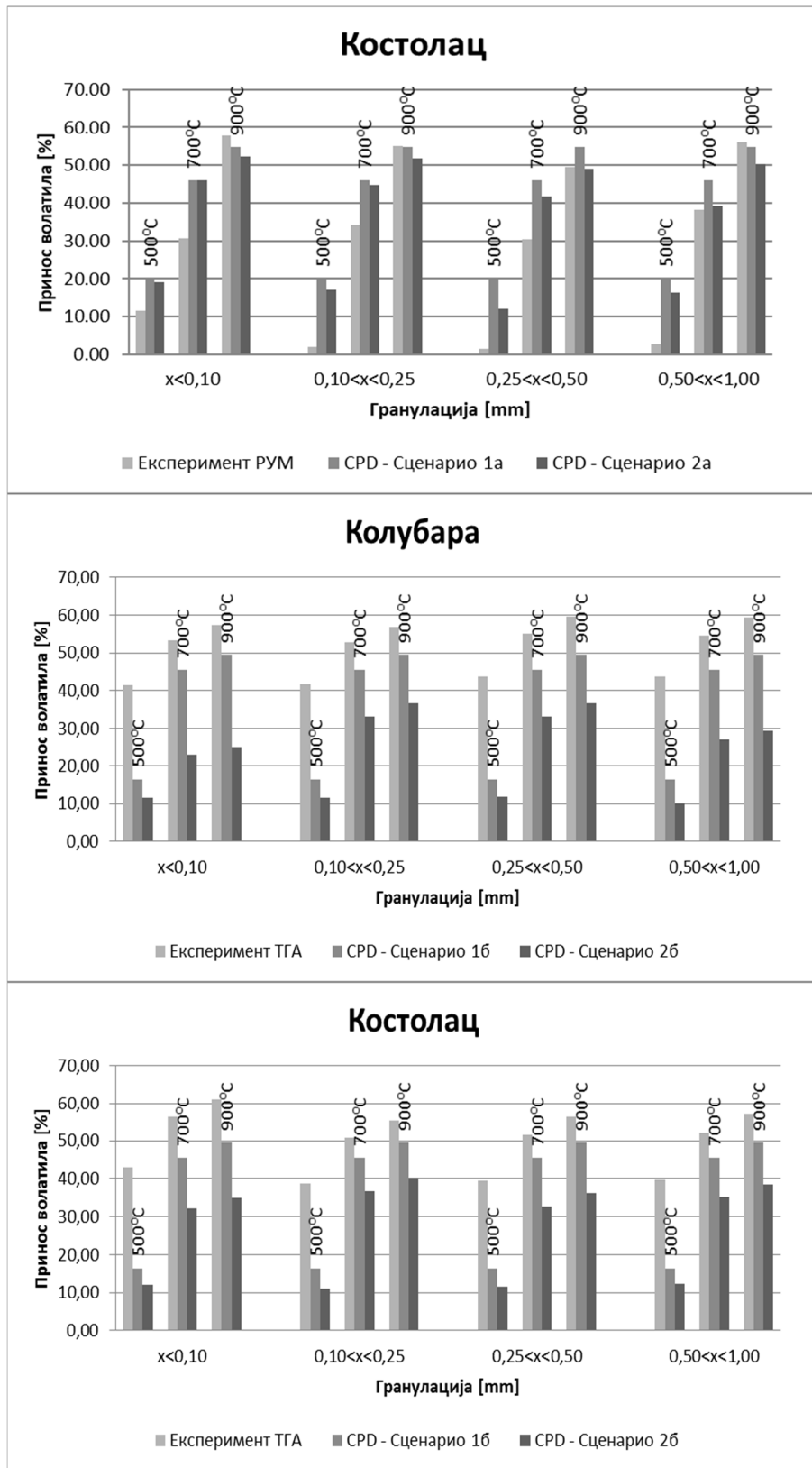
Добијене једначине потврђују линеарну зависност између резултата техничке анализе и садржаја мацерала. Ове зависности се могу разматрати само за дефинисане температуре, али не и за широки распон температура. Ово је последица ранга угља, где се код лигнита при деволатилизацији на температурама приближним 700°C отпуштају функционалне групе, након чега долази до ароматизације хунитиа и стварање „витринита“, што је потврђено рефлектометријским мерењима (Слика 5.13) односно до нагле промене састава угља.

Приноси волатила добијени моделовањем употребом CPD модела

Упоредни прикази резултата добијених експерименталним путем и применом модела приказани су на Слици 7.1.



Слика 7.1 Упоредни приказ резултата добијених експериментима и моделом



Слика 7.1 Упоредни приказ резултата добијених експериментима и моделом - наставак

Сценарио 1а и Сценарио 2а

Посматрајући принос волатила за угаљ Колубара, и узевши у обзир најмању гранулацију за поређење експерименталних резултата и резултата из модела за Сценарио 1а (најмања гранулација има најмањи отпор пролазу волатила, због најмањег пречника честица, те је пут потребан да волатили напусте честицу најкраћи), разлика између приноса је ~4,8%. Fletcher и сарадници су у свом раду [124] објаснили да модел ствара (генерише) одређене количине тера на нижим температурама, тако да је принос тера различит од нуле. Овај принос тера представља постојање одређених мобилних једињења у оквиру угљене решетке, која могу бити ослобођена на нижим температурама (227-327 К) или при нижим брзинама загревања (100 К/s). За анализирани угаљ, Pittsburg No. 8 [124], почетни принос тера је износио око 5%, што је приближно разлици добијеној за најмању гранулацију угља Колубара и угаљ и модела.

У корист овог објашњења је и Fletcher-ово објашњење транспорта масе описано моделом [97]. CPD модел разматра масени транспорт лаког гаса и тера одвојено. За случај угља Колубара, најмању гранулацију и температуру од 500°C, ослобађање лаког гаса и тера је приказано у Табели 7.1. Уочљиво је да принос тера није много мањи од приноса лаког гаса, а да су на нижим температурама приноси приближно исти.

Табела 7.1 Масени принос тера и лаког гаса

Температура [°C]	тер [%]	гас [%]
500	10,68	11,62
700	18,77	27,22
900	19,32	35,48

Генерално, приноси тера су већи повећавањем температуре деволатилизације до одређене вредности, најчешће до 450-600°C, у зависности од услова експеримента. Изнад ове температуре долази до секундарних реакција које доводе до крековања тера и деполимеризације, што опет доводи до повећања приноса лаког гаса. Високе температуре погодују раскидању веза унутар угљене матрице.

Повећање разлике између приноса волатила добијених експерименталним путем и применом модела је последица немогућности модела да разликује различите кинетичке параметре и утицај гранулације на принос волатила (Сценарио 1а).

За температуру од 700°C принос волатила добијених применом модела (Сценарио 1a) је већи од оног добијеног експерименталним путем. Ово важи за све гранулације. Разлика између приноса волатила (између експеримента и модела) је мања него што је то био случај за температуру од 500°C. Ова појава показује да се утицај почетног приноса тера смањује.

За температуру деволатилизације од 900°C принос волатила је већи за експеримент него за примену модела. Разлика између садржаја угљеника угља Колубара и изабраног угља из базе угљева модела (Сценарио 1a) је минимална – угаљ Колубара има садржај угљеника између 60,55-67,18% [g] – за све гранулације, док усвојени угаљ има садржај угљеника од 67,4% [g]. Међутим, однос угљеника и водоника је другачији – угаљ Колубара има овај однос између 9,98-10,69 док примењени угаљ из модела има C/H однос 12,55. Односи показују да угаљ Колубара има већи садржај водоника. Како се водоник ослобађа из честица на вишим температурама (почиње на 700°C [60]), укупна количина приноса волатила почиње да расте изнад ове температуре, што може бити једно од објашњења зашто принос волатила из експеримента надмашују оне из модела. Приноси волатила зависе и од порозности честица. L_i и сарадници [125] су у свом раду повезали порозност честица и параметре модела. Порозност честица расте или опада у зависности од параметара m_δ , M_{clust} , p_0 , $\sigma + 1$ и c_0 (Табела 6.4 и Табела 6.5)[125].

Параметар p_0 приказује почетни број веза и бочних ланаца. Повећањем параметра p_0 доводи до повећања броја веза и смањеног броја бочних ланаца, што проузрокује у повећању приноса g_2 и до стварања коксних веза. Принос g_1 (стварање тера) је смањен мањим бројем бочних ланаца. Реакција g_2 је бржа од реакције g_1 , и повећањем параметра p_0 долази до повећања порозности (и спољашњег масеног транспорта). Веза промене p_0 са променом приноса волатила различитих гранулација није уочљива.

Параметар c_0 представља почетну количину коксних веза. Повећањем овог параметра долази до смањења приноса тера, што доводи до повећања броја бочних ланаца. Повећање броја бочних ланаца доводи до повећања приноса лаког гаса. Како је повећање приноса лаког гаса мање него смањење приноса тера, повећањем параметра c_0 долази до смањења порозности и последично до смањења приноса волатила. Параметар c_0 је исти за све гранулације угља Колубара и истоветан је са посматраним угљем из базе модела. За угаљ Колубара, параметар не утиче на односе приноса волатила између експеримента и модела (Сценарио 1a).

Координациони број ($\sigma + 1$) означава број веза и бочних ланаца на сваком једињењу (групи молекула), и представља међусобну повезаност веза. Повећање овог параметра доводи до повечања приноса лаког гаса, и последично до повећања порозности (потребно је напоменути да повећање приноса тера не води директно у повећање порозности). Принос тера се смањује повећањем овог параметра, због повећања броја веза и бочних ланаца, и смањења могућности тера да напусти честицу. Повећање приноса лаког гаса је веће од смањења приноса тера, те се повећањем овог параметра повећавају порозност честице и принос волатила. Све гранулације угља Колубара имају мањи координациони број од координационог броја изабраног угља из базе модела, што има за последицу претпоставку да је принос тера угља Колубара већи од приноса тера угља из модела, и да је принос волатила угља Колубара мањи од приноса волатила угља из модела. Ово објашњење је у сагласности са објашњењем разлике између приноса волатила експеримента и модела (Сценарио 1а) за температуре 500 и 700°C, за све гранулације.

M_{clust} и m_{δ} представљају моларне масе једињења и бочних ланаца у оквиру угљене решетке. Повећањем масе једињења доводи до смањења масе бочних ланаца – постоји повећање масе која остаје у коксном остатку, те се смањује порозност. Повећањем масе бочних ланаца се повећава порозност. За угаљ Колубара, оба ова параметра су већа од истих за угаљ из базе модела (Табела 6.2, Табела 6.4 и Табела 6.5). Повећан параметар M_{clust} значи да би принос угља Колубара требало да буде мањи од приноса угља из модела. Овај параметар је већи за угаљ Колубара око 30%. Параметар m_{δ} за угаљ Колубара је већи него за угаљ из базе модела, што би требало да доводи до већег приноса волатила угља Колубара него што је принос волатила угља из базе модела. На нижим температурама, параметар M_{clust} је доминантан, и пошто је за угаљ Колубара мањи од угља из базе модела, укупан принос волатила угља Колубара је мањи. На вишим температурама, оба параметра имају ефекат (долази и до раздавајања једињења), што је у сагласности са добијеним резултатима за 900°C.

За угаљ Костолац постоје разлике у запажањима, у односу на угаљ Колубара.

За температуре 500 и 700°C, приноси волатила су већи за угаљ из базе модела него што су за угаљ Костолац (за све гранулације). Разлика за најмању гранулацију и температуру од 500°C износи ~92% (Слика 7.1). Ова разлика се не може објаснити као разлика у приносу тера, као што је то био случај код угља Колубара. Међутим, поређењем приноса волатила и параметра m_{δ} за све гранулације угља Костолац (Табела 6.2 и Табела 6.5) уочава се да поред великих вредности приноса волатила најмање гранулације постоје и

велике вредности моларне масе бочних ланаца, што означава високу порозност честица и високе приносе волатила.

За температуру деволатилизације од 900°C, принос волатила експерименталним путем је већи за све гранулације осим за гранулацију $0,25 < x < 0,50$ mm.

Разлика између садржаја угљеника угља Костолац и угља из базе модела је минимална – угаљ Костолац има садржај угљеника у границама од 61,81-67,69% [g](за све гранулације), док угаљ из базе модела има садржај угљеника од 67,4%[g]. Међутим, однос C/H је различит. За угаљ Костолац овај однос износи 10,66-11,19, док је за угаљ из базе модела – 12,55. Односи показују да угаљ Костолац има већи садржај водоника од угља из базе модела. Како се водоник ослобађа из честица на вишим температурама (почиње на 700°C [60]), укупна количина приноса волатила почиње да расте изнад ове температуре, што може бити једно од објашњења зашто принос волатила из експеримента надмашују оне из модела.

У погледу масе једињења и приноса волатила на 900°C, гранулација $0,25 < x < 0,50$ mm има мањи принос волатила од приноса волатила угља из базе модела. Параметар M_{clust} је већи код угља Костолац, али ово је случај и за све остале гранулације (угља Костолац и угља Колубара). Могуће објашњење је да је параметар M_{clust} толико висок да гуши ефекат параметра m_3 и значајно смањује порозност честица. У корист оваквог размишљања је да је M_{clust} за посматрану гранулацију највећи у односу на преостале гранулације, док је параметар p_0 најмањи (у односу на преостале гранулације).

Приноси волатила применом модела Сценарија 2а (параметри испитиваних угљева, РУМ) за угљеве Колубара и Костолац су, са једним изузетком (угаљ Колубара, гранулација $0,25 < x < 0,50$ mm, температура 900°C) мањи него што су приноси волатила добијени применом модела Сценарија 1а (угаљ из базе модела, РУМ). У односу на резултате добијене експерименталним путем, може се донети генерални закључак за оба угља, да је за температуру од 900°C, резултат добијен Сценариом 1а ближи резултату добијеном експерименталним путем, док су за температуре од 700 и 500°C резултати добијени Сценариом 2а ближи резултатима добијеним експерименталним путем. Изузетак су, за оба угља, гранулација $0,25 < x < 0,50$ mm и температура 900°C где је мања разлика између примене модела и експеримента, за резултат добијен Сценариом 2а.

Бољи резултат (тј. ближи експерименталном) је очекиван и потврђен за температуре 500 и 700°C. За температуру од 900°C ово није случај. Fletcher у свом раду [97] даје тачност примене модела у односу на резултате добијене експерименталним путем, а у зависности

од садржаја угљеника у угљу. За ниже садржаје угљеника (који одговарају угљевима Колубара и Костолац) постоји разлика између ова два, и то тако да је принос добијен експерименталним путем већи од оног добијеног применом модела. Међутим, ова разлика није велика као што је добијена у оквиру испитивања угљева Колубара (девијација и до 82,9%) и Костолац (девијација и до 88,4%). Могућа објашњења оваквог понашања су следећа:

- a) Како модел има две паралелне реакције стварања тера, коксног остатка и лаког гаса (Слика 4.10), овакав резултат би указивао на доминантну реакцију стварања коксног остатка на овој температури, тј. већег смањења стварања тера. Прегледом и упоређивањем излазних података из модела за температуре 900°C и 700°C се дошло до закључка да ово објашњење није одговарајуће. Приноси тера и лаког гаса расту са порастом температуре и није уочено заустављање приноса тера.
- b) Пренос масе формулисан моделом не одговара испитиваним угљевима. Ово за последицу има различите приносе тера који треба да напусти честицу угља. Модел формулише пренос масе раздвајајући приносе лаког гаса и тера. Претпоставка унета у модел је да је брзина отпуштања тера већа у поређењу са брзином везивања у угљену матрицу. Као последица овакве формулације модела, модел би требало да има веће приносе тера од експериментално добијених резултата, а самим тим и укупна количина волатила би била већа. Добијени резултати су директно супротни овој претпоставци.
- c) Различити кинетички параметри. У оквиру Сценарија 2а су у модел убачени улазни подаци испитиваних угљева, међутим, кинетички параметри су остали исти. Угљеви на којима се базирала израда модела се разликују од испитиваних угљева, и њихове NMR¹³ анализе не дају неопходно исте резултате као што би то дале анализе лигнита Колубара и Костолац.

Сценарио 1б и Сценарио 2б

Уочава се да су резултати добијени применом модела (Сценарио 1б (угаљ из базе модела, ТГА)) на оба угља, за све температуре мањи од оних добијених експерименталним путем. Разлике за угаљ Колубара су преко 150% за температуру од 500°C, 15,9-20,7% за температуру од 700°C и 15,1-20,5% за температуру од 900°C. Разлике за угаљ Костолац су преко 150% за температуру од 500°C, 11,6-23,5% за температуру од 700°C и 11,9-23,3% за температуру од 900°C. Претпоставка је да модел због спорог загревања рачуна

са већим бројем поново успостављених (коксних) веза за угљеном решетком, од броја који је стваран (током експеримента).

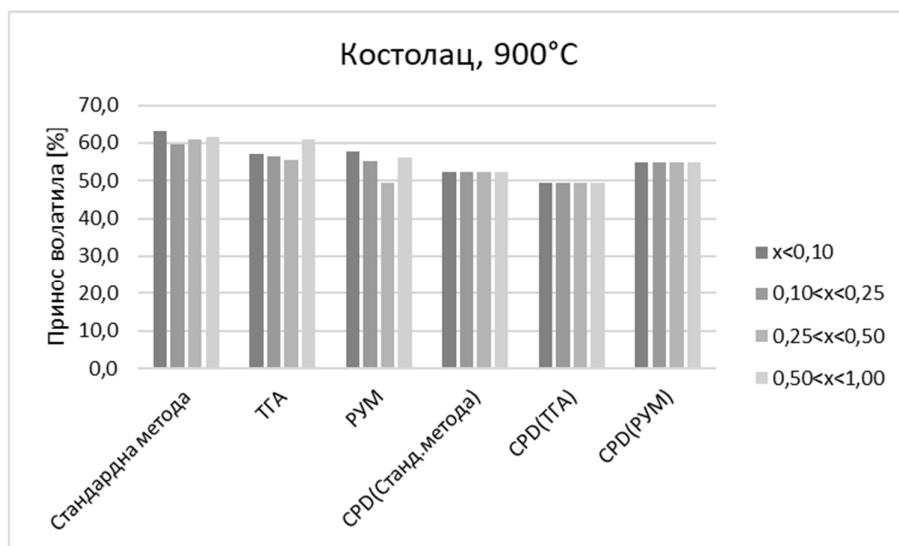
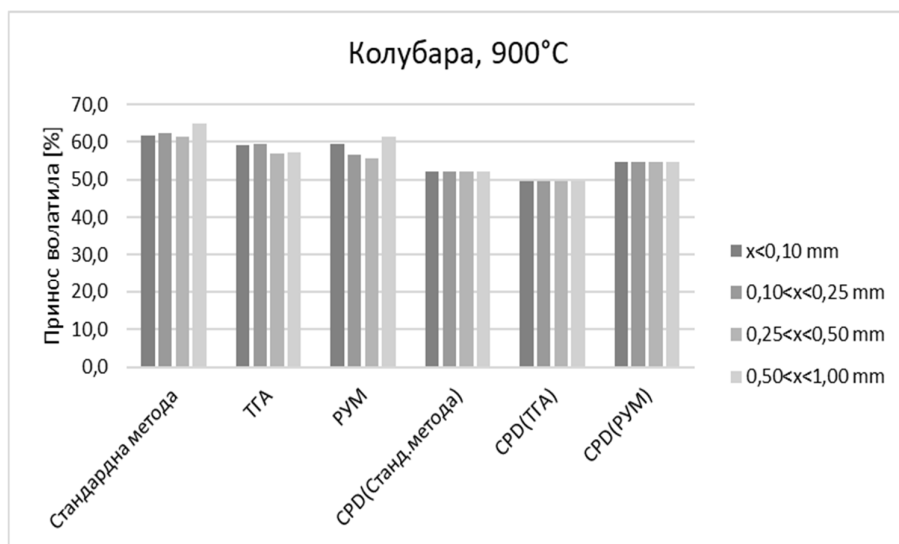
При употреби Сценарија 2б (параметри испитиваних угљева, ТГА) дошло је до прекида у извршењу програма за поједине грануалције и температуре (означено сивом бојом у Табела 6.8 и Табела 6.9). Разлог овоме је, највероватније, корак између итерација променљивих. Овај корак је могуће подесити у оквиру модела, али се тиме утиче на тачност резултата, те су у Слици 7.1 увршћене само вредности за које је модел извршио прорачун у потпуности. Добијене вредности су ниже од оних добијених Сценаријом 1б, и са већом разликом од експериментално добијених резултата (и до 338% за угаљ Колубару, $0,50 < x < 1,00 \text{ mm}$, 500°C).

Сумарно гледано, применом сваког од сценарија ради добијања приноса волатила даје резултате који се не поклапају са резултатима добијеним експерименталним путем. Одступања могу бити и преко 300%, чинећи CPD модел неприменљивим на угљеве Колубара и Костолац.

Унапређење тачности примене CPD модела

У жељи да се CPD модел примени на предметне угљеве извршен је покушај корекције резултата добијених моделом. Претпостављено је да би примена CPD модела са улазним параметрима деволатизације преузетим из стандардне методе (и примењене на угаљ из базе модела) могла да се упореди са применом стандардне методе на испитивани угаљ (Слика 7.2).

Извршен је покушај и упоређивања примене CPD модела са улазним параметрима преузетим из стандардне методе, примењеним на предметне угљеве (уместо на угаљ из базе модела). Оваква примена је довела до великих разлика и одбачена је за даље разматрање. На пример, применом модела и стандардне методе на угаљ Колубара, РУМ, 900°C и најмању гранулацију се добија резултат приноса волатила од 36,85%.



Слика 7.2 Примена модела на стандардну методу

Разлике између стандардне методе и примењеног модела на стандардни модел су израчунате помоћу једначине (120). Резултати су дати у првом реду Табеле 7.2.

$$\text{Девијација} = [1 - \text{резултат експеримента (Колубара или Костолац)} / \text{CPD (улазни подаци у експеримент, угаљ из базе модела)}] * 100 \quad (120)$$

Табела 7.2 Разлике између резултата стандардне методе, РУМ, ТГА и CPD модела

Бр.	Метод/Експеримент	Опсег девијације* [%]	
		Колубара	Костолац
1.	Стандардна метода - CPD(стандардна метода)	17,7-24,3	14,0-20,6
2.	ТГА - CPD(ТГА)	14,9-20,3	11,8-23,1
3.	РУМ - CPD(РУМ)	1,8-12,0	0,4-9,7

* - опсег у зависности од гранулације.

Постоји приметна разлика између резултата добијених стандардном методом и применом модела на стандардну методу. Ова разлика се може искористити како би се извршила корекција резултата, и то тако да се (ова) разлика дода резултатима добијеним моделовањем; што је формулисано следећом једначином:

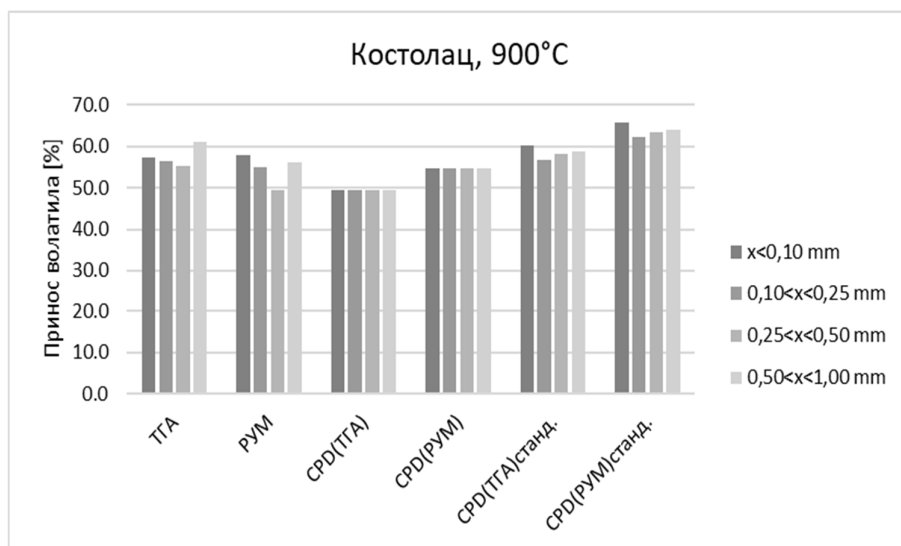
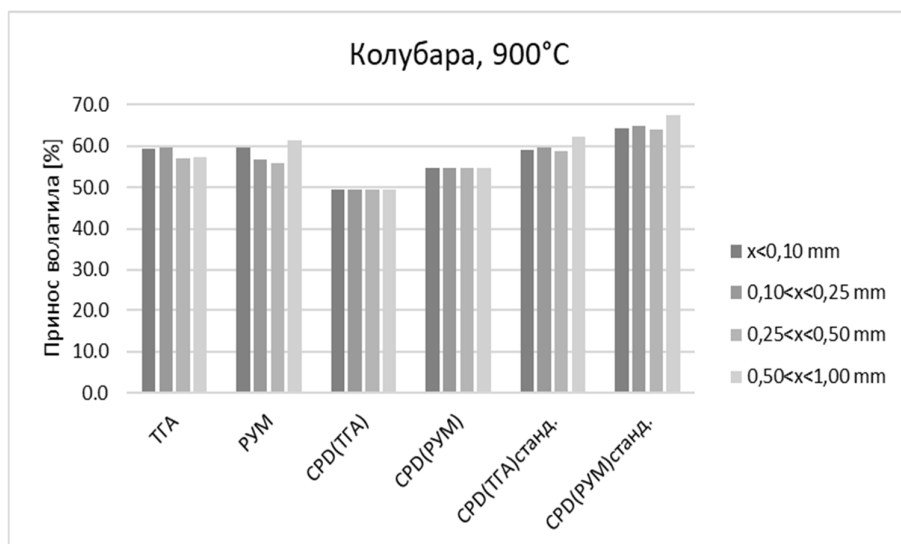
$$\begin{aligned}
 CPD_{\text{стандардизован}} = & CPD(\text{стандардна метода, угаљ из базе модела}) + \\
 & [\text{Експеримент}(\text{стандардна метода, Колубара/Костолац}) - \\
 & CPD(\text{стандардна метода, угаљ из базе модела})] \quad (121)
 \end{aligned}$$

Стандардизовани резултати су приказани на Слици 7.3, упоредо са експериментално добијеним и нестандардизованим.

Опсеги девијација коригованих резултата се налазе у Табели 7.3.

Резултати корекције показују умањење девијације код примене модела на ТГА реактор и повећање девијације код примене модела на РУМ, па се корекција препоручује само за употребу код ТГА реактора и температуру од 900°C.

При покушају да се корекција изврши и за ниже температуре (700°C и 500°C) резултати корекција су давали приближне или лошије резултате. Ово је очекивано с обзиром да се корекција врши помоћу вредности добијених стандардном методом, у оквиру које се врши деволатилизација на температури од 900°C. На пример, девијације за угаљ колубара, 700°C, ТГА реактор, се пре корекције крећу у оквирима од 6,7-11,1%, док се после корекције девијације крећу у опсегу од 6,8-14,0%



Слика 7.3 Упоредни приказ коригованих резултата моделовања

Табела 7.3 Разлике између резултата, после корекције

Бр.	Метод/Експеримент	Опсег девијације* [%]	
		Колубара	Костолац
1.	ТГА - CPD(ТГА)станд.	0,1-8,4	0,9-5,5
2.	РУМ - CPD(РУМ)станд.	7,9-14,8	12,9-28,4

* - опсег у зависности од гранулације.

8. ЗАКЉУЧАК

Докторском тезом су извршена проучавања једне од фаза процеса сагоревања - термичко разлагања (деволатилизација) угљева Колубара и Костолац. На основу ових испитивања се може закључити следеће:

1. У оквиру процеса сагоревања угља, почетни корак је процес деволатилизације. С обзиром на висок ниво волатила у домаћим лигнитима, деволатилизација представља битан корак у процесима термичких разлагања, а посебно при сагоревању угљева Колубара и Костолац.
2. Резултати експерименталних испитивања показују да приноси волатила расту са порастом температуре деволатилизације. Ово важи за обе експерименталне апаратуре (реактор са усијаном мрежицом, ТГА) све гранулације и за оба угља (Колубара и Костолац).
3. Уочен је ограничен утицај гранулације на принос волатила добијених из експеримента са реактором са усијаном мрежицом. За угаљ Колубара и температуру 500°C се принос смањује порастом гранулације. Ово је последица дужег пута који волатили морају да пређу да би напустили честице угља. Код угља Костолац није уочен овакав утицај, већ су приноси између гранулација скоро исти, изузев за најмању гранулацију. Ово је последица другачијег састава најмање гранулације у односу на остале (гранулације). За температуру од 700°C ни један од угљева не показује тренд утицаја гранулације – као последица интензивирања процеса деволатилизације. На 900°C је за оба угља уочљиво смањење приноса волатила порастом гранулације, осим за највећу гранулацију, код које се појављује виши принос од очекиваног. Испитивања нису дала објашњење за ову појаву – могуће је да је код највеће гранулације дошло до промене механизма транспорта масе тј. волатила кроз и ван честица.
Није уочена промена приноса волатила променом брзине загревања у ТГА реактору. За експеримент ТГА није уочена правилност утицаја гранулације на принос волатила. Ово су последице мале брзине загревања и непостојања развоја секундарних реакција.
4. Мерења рефлексије хуминита потврдила су припадност угља из Колубаре и Костолаца рангу меких мрких угљева тј., лигнитима (0,27-0,28% Rr). Код свих испитиваних узорака рефлексија хуминита је уједначена без варијација између различитих гранулација и басена. Интензитет рефлексије хуминита у процесу

деволатилизације лигнита на температурама 300°C (0,28-0,30%) и 500°C (0,33-0,38% Слика 5.12) се врло мало повећао и није прешао стадијум лигнита. Значајно повећање рефлексије хуминита уочава се код узорака свих гранулација чија је деволатилизација вршена на 700°C и 900°C, сврставајући ове производе у ранг каменог угља. Код узорака чија је деволатилизација вршена на 700°C уочено је присуство две групе честица са различитим рефлексијама (0,76-0,79% и 0,99-1,08%). Мерење рефлексија чврстог остатка лигнита после деволатилизације на 900°C такође је показао расипање и присуство две групе честица (1,16-1,23% и 1,41-1,53%). Овакво понашање лигнита је у сагласности са запажињима код сагоревања угљева ниског ранга.

5. Резултати мацералне анализе показали су да сви испитивани узорци имају релативно висок садржај хуминита (64,7-77,6 зап.%), низак садржај инертинита (3,1-7,2 зап.%) релативно низак садржај липтинита у угљу из Костолца (3,0-6,2 зап.%) и нешто виши садржај у угљу из Колубаре (4,2-11,3 зап.%) и то у гранулацији 0,50<x<1,00 mm. Садржај минералних материја је повишен и уједначен у узорцима све четири гранулације угља из Колубаре, и три гранулације угља из Костолца. Најниже вредности минералних материја констатоване су у угљу из Костолца, гранулације x<0,1 mm.

У производима чврстог остатка сагоревања угља на 300°C из Колубаре и Костолца, запажено је благо смањење садржаја групе хуминита и благо повећање укупног садржаја измењеног угља који према рефлексији одговара витриниту („витринити“) и благо смањење садржаја липтинита. Садржај инертинита је незнатно нижи или сличан садржају почетног угља.

Производи деволатилизације угљева на 500°C из Колубаре и Костолца, показују смањење садржаја мацерала групе хуминита и повећање укупног садржаја измењеног угља „витринита“, као и смањење садржаја липтинита у односу на почетни узорак. Код угља гранулације 0,50<x<1,00 mm и 0,10<x<0,25 mm Колубаског басена уочен је нешто нижи садржај хуминита и виши садржај „витринита“ у односу на угаљ Костолачког басена. Овакво понашање угљева може да буде и због нешто вишег садржаја липтинита, односно начину њиховог појављивања у угљевима. Садржај инертинита је сличан садржају почетног угља. Велике трансформације мацерала хуминитске групе одиграле су се на температурама од 700°C, код угља свих гранулација из оба басена. Садржај измењеног угља „витринита“ је сличан садржају хуминита, док је код класе

крупноће $0,10 < x < 0,25$ mm из оба басена уочено значајно повећање ових честица. Повећање је уочено и код угља Колубарског басена гранулације $0,50 < x < 1,00$ mm. Код свих испитиваних узорака уочено је и значајно присуство чврстог (коксног) остатка, али ниже од садржаја хуминита и „витринита“. Садржај липтинита и инертинита је нижи него у полазном угљу.

Микроскопска испитивања остатка деволатлизације угља на температури од 900°C показала је високо присуство честица чврстог (коксног) остатка, нешто ниже присуство „витринита“ и присуство хуминита у никим процентима у свим класама крупноће из оба басена. Једино је код узорка из Колубаре гранулације $0,50 < x < 1,00$ mm садржај „витринита“ нешто виши у односу на чврсти (коксни) остатка. Евидентно је да су хуминити и липтинити добрим делом одреаговали.

6. Кинетички параметри добијени испитивањима у реактору са усијаном мрежицом и ТГА реактору се разликују и међусобно и између гранулација. Разлике у добијеним активационим енергијама се могу објаснити различитом експерименталном апаратуром и условима испитивања тј. различитом брзином загревања и временом задржавања на одговарајућој температури, различитом методом одређивања кинетичких параметара, као и различитом гранулацијом. Разлика добијених резултата у односу на друге истраживаче који су испитивали домаће лигните је такође последица претходно наведеног.

Активациона енергија расте порастом гранулације за угаљ Колубара, за оба реактора. За угаљ Костолац се уочава иста правилност код ТГА реактора, док за реактор са усијаном мрежицом ова правилност не постоји. Уочава се да не постоји правилност између гранулација, већ да у поређењу са најмањом гранулацијом ($x < 0,10$ mm) остале имају знатно више активационе енергије. Ова појава је у складу са добијеним приносима волатила.

7. Регресиона анализа је показала да није могуће успостави линеарне или нелинеарне корелационе односе између техничке анализе угља и мацералног састава, уколико се као узорак обухвате све испитиване температуре. Уколико се изврши дељење на појединачне температуре, добијају се системи једначина помоћу којих се може корелисати садржај мацерала и техничка анализа угља. Ова анализа показује да код лигнита постоји температура (или распон температура) на којој долази до нагле промене састава.
8. Применом CPD модела на угљеве Колубара и Костолац се добијају резултати приноса волатила који се битно разликују од оних добијених експерименталним

путем. Ово важи за оба угља, све гранулације, температуре и обе експерименталне апаратуре.

9. Унапређење модела показује да је за случај примене модела за ТГА апаратуру и 900°C могуће извршити корекцију тако да се смањи разлика експеримент-модел.

Научни допринос. У оквиру испитивања обухваћених дисертацијом су остварени следећи научни доприноси:

- Извршено је истраживање значаја процеса деволатилизације на процес сагоревања, сагледани су утицајни параметри на процес деволатилизације, а посебно ранг угља. Извршено је истраживање концепта испитивања процеса деволатилизације на основу расположиве литературе, извршен је преглед карактеристика метода које су расположиве за испитивање процеса деволатилизације и упоређени су услови испитивања са условима који одговарају реалним процесима. Извршено је истраживање и преглед модела процеса деволатилизације; једноставни модели и статистички модели угљене решетке. Посебно је урађена анализа за CPD модел, могућност примене овог модела на процес деволатилизације лигнита.
- На основу експерименталног истраживања је утврђен утицај карактеристика угља и радних параметара процеса деволатилизације на принос волатила, извршена је анализа добијених резултата применом различитих метода испитивања.
- Успостављена је зависност између петрографског састава, рефлексије, карактеристика чврстог остатка после деволатилизације и мацералног састава са температуром и гранулацијом.
- Одређени су кинетички параметри (енергија активације и предекспоненцијални фактор) за домаће лигните. Одређени параметри су упоређени са резултатима других истраживача (до сада најчешће испитивана гранулација <0,212 mm и брзина загревања за РУМ <1000 C/s). Добијени кинетички параметри омогућавају даљу примену у проучавању процеса сагоревања, као и примену приликом развоја модела сагоревања домаћих лигнита, посебно за услове сагоревања у спрашеном стању као технологији сагоревања која је највише заступљена у котловима у термоенергетским објектима у Србији.
- Установљене су зависности - једначине веза између техничке анализе угљева и појединачних мацерала, за сваку испитивану температуру (500, 700 и 900°C).

Дисертација је обухватала и испитивања моделовања домаћих лигнита применом CPD модела (Chemical Percolation Devolatilization model), чија примена до сада није детаљно истражена. Извршен је покушај унапређења примене модела на основу добијених експерименталних резултата.

Даља истраживања су могућа у виду испитивања температурских режима изнад 900°C, варирања времена задржавања узорка на максималним температурама (PUM), покушаја примене CPD модела са овако промењеним улазним параметрима. Како је предмет дисертације било базично истраживање, оно може даље користити у испитивањима косагоревања са биомасом, хомогенизације и гасификације домаћих лигнита.

9. ЛИТЕРАТУРА

- [1] BP. Statistical Review of World Energy 2006:48.
- [2] Review BPS, June WE. BP Statistical Review of World Energy 2012:1–49.
- [3] BP. Statistical Review of World Energy. BP Stat Rev World Energy 2016:1–48. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.172.
- [4] World Energy Council. World Energy Resources 2016. World Energy Resour 2016 2016:4–37.
- [5] U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2017 Overview. Int Energy Outlook 2017;IEO2017.
- [6] Council WE. World Energy Scenario 2016. 2016.
- [7] Large Combustion Plant Directive (LCPD, 2001/80/EC) n.d.
- [8] Industrial Emissions Directive (IED, 2010/75/EU) n.d.
- [9] Hoya R, Fushimi C. Thermal efficiency of advanced integrated coal gasification combined cycle power generation systems with low-temperature gasifier, gas cleaning and CO₂ capturing units. Fuel Process Technol 2017;164:80–91. doi:10.1016/j.fuproc.2017.04.014.
- [10] Bezdek RH, Wendling RM. Economic, environmental, and job impacts of increased efficiency in existing coal-fired power plants. J Fusion Energy 2013;32:215–20. doi:10.1007/s10894-012-9556-y.
- [11] Ge X, Dong J, Fan H, Zhang Z, Shang X, Hu X, et al. Numerical investigation of oxy-fuel combustion in 700 °C-ultra-supercritical boiler. Fuel 2017;207:602–14. doi:10.1016/j.fuel.2017.06.119.
- [12] Roy B, Bhattacharya S. Oxy-fuel fluidized bed combustion using Victorian brown coal: An experimental investigation. Fuel Process Technol 2014;117:23–9. doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.019.
- [13] World Energy Council. World Energy Trilemma 2016 Defining Measures To Accelerate the Energy Transition. World Energy Council Rep 2016:1–113.
- [14] Strategija upravljanja mineralnim resursima Republike Srbije do 2030. godine n.d.
- [15] Elektroprivreda Srbije: Tehnički godišnjak. 2016.
- [16] Strategija razvoja energetike Republike Srbije do 2025. godine sa projekcijama

do 2030. godine n.d.

- [17] Mumford JL, Li X, Hu F, Lu XB, Chaung JC. Human exposure and dosimetry of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine from Xuan Wei, China with high lung cancer mortality associated with exposure to unvented coal smoke. *Carcinogenesis* 1995;16:3031–3036.
- [18] Vineis P, Husgafvel-Pursiainen K. Air pollution and cancer: biomarker studies in human populations. *Carcinogenesis* 2005;26:1846–1855.
- [19] D. D, M. R, Adžić M. Sagorevanje. Mašinski Fakultet, Beograd; 1986.
- [20] Wendt JOL. Fundamental Coal Combustion Mechanisms and Pollutant Formation in Furnaces. *Prog Energy Combust Sci* 1980;6.
- [21] Hartmut S. Power generation from solid fuels. Springer; 2010.
- [22] Singer JG. Combustion Fossil Power. Combustion engineering inc.; 1991.
- [23] Jankes G. Prilog proučavanju gasifikacije jugoslovenskih lignita. Faculty of Mechanical Engineering, 1990.
- [24] Jovanović V V. Istraživanje mogućnosti procene emisije sumpornih i azotnih oksida iz termoelektrana u Srbiji. Mašinski Fakultet u Beogradu, 2012.
- [25] Alpern B, Lemos de Sousa MJ. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. *Int J Coal Geol* 2002;50:3–41. doi:10.1016/S0166-5162(02)00112-X.
- [26] EPA Sector Notebook - Profile of the Fossil Fuel Electric Power Generation Industry - Part 2 [displayed 9. September 2006] n.d.
- [27] Suarez-Ruiz I, Crelling JC. Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilisation. Elsevier Ltd; 2008.
- [28] Vejehati F, Xu Z, Gupta R. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization - A review. *Fuel* 2010;89:904–11. doi:10.1016/j.fuel.2009.06.013.
- [29] Taylor G. H., M. T, A. D, C.F.K. D, R. L, P. R. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger-Berlin-Stuttgart; 1998.
- [30] Sýkorová I, Pickel W, Christanis K, Wolf M, Taylor GH, Flores D. Classification of huminite - ICCP System 1994. *Int J Coal Geol* 2005;62:85–106. doi:10.1016/j.coal.2004.06.006.

- [31] The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 1998;77:349–58. doi:10.1016/S0016-2361(98)80024-0.
- [32] ICCP. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 1998;77:349–58. doi:10.1016/S0016-2361(98)80024-0.
- [33] (ICCP) IC for CP. *International handbook of coal petrography*, 3rd Suppl to 2nd ed. 1993.
- [34] Wilkins RWT, George SC. Coal as a source rock for oil: A review. *Int J Coal Geol* 2002;50:317–61. doi:10.1016/S0166-5162(02)00134-9.
- [35] ISO 7404-5, 2009: Methods for the petrographic analysis of coals -- Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite n.d.
- [36] ASTM D2798-05: Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal 2005.
- [37] Standard ISO 7404-2009 n.d.
- [38] Pickel W, Kus J, Flores D, Kalaitzidis S, Christanis K, Cardott BJ, et al. Classification of liptinite – ICCP System 1994. *Int J Coal Geol* 2017;169:40–61. doi:10.1016/j.coal.2016.11.004.
- [39] Anon. New inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 2001;80:459–71. doi:10.1016/S0016-2361(00)00102-2.
- [40] New inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 2001;80:459–71. doi:10.1016/S0016-2361(00)00102-2.
- [41] Durie RA. *The Science of Victorian Brown Coal: Structure, Properties and Consequences for Utilization*. Butterworth-Heinemann; 1991.
- [42] Susilawati R, Ward CR. Metamorphism of mineral matter in coal from the Bukit Asam deposit, south Sumatra, Indonesia. *Int J Coal Geol* 2006;68:171–95. doi:10.1016/j.coal.2006.02.003.
- [43] Ward CR. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *Int J Coal Geol* 2002;50:135–68. doi:10.1016/S0166-5162(02)00117-9.
- [44] Vassilev S V., Vassileva CG. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. *Fuel Process Technol* 1996;48:85–106. doi:10.1016/S0378-3820(96)01021-1.
- [45] Choudhury N, Biswas S, Sarkar P, Kumar M, Ghosal S, Mitra T, et al. Influence of rank and macerals on the burnout behaviour of pulverized Indian coal. *Int J*

- Coal Geol 2008;74:145–53. doi:10.1016/j.coal.2007.11.002.
- [46] Crelling JC, Hippo EJ, Woerner BA, West DP. Combustion characteristics of selected whole coals and macerals. *Fuel* 1992;71:151–8. doi:10.1016/0016-2361(92)90003-7.
- [47] Lightman P., P.J. S. Microscopical examination of heat treated coal particles. *Fuel* 1968.
- [48] Bend SL, Edwards IAS, Marsh H. The influence of rank upon char morphology and combustion. *Fuel* 1992;71:493–501. doi:10.1016/0016-2361(92)90145-E.
- [49] Hamilton LH. Char morphology and behaviour of Australian vitrinites of various ranks pyrolysed at various heating rates. *Fuel* 1981;60:909–13. doi:10.1016/0016-2361(81)90084-3.
- [50] Tsai CY, Scaroni AW. Pyrolysis and Combustion of Bituminous Coal Fractions in an Entrained-Flow Reactor. *Energy and Fuels* 1987;1:263–9. doi:10.1021/ef00003a007.
- [51] Milligan JB, Thomas KM, Crelling JC. Temperature-programmed combustion studies of coal and maceral group concentrates. *Fuel* 1997;76:1249–55. doi:10.1016/S0016-2361(96)00236-0.
- [52] Jones RB, Morley C, McCourt CB. Maceral effect on the morphology and combustion of coal char. *Proc. Int. Conf. Coal Sci.*, vol. 64, Sydney: Australia: Pergamon; 1985, p. 669–72.
- [53] N.M. S. Coal Combustion. Newcastle upon Tyne University, 1987.
- [54] Sun Q, Li W, Chen H, Li B. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis. *Fuel* 2003;82:669–76. doi:10.1016/S0016-2361(02)00356-3.
- [55] Gibbins-Matham J, Kandiyoti R. Coal pyrolysis yields from fast and slow heating in a wire-mesh apparatus with a gas sweep. *Energy & Fuels* 1988;2:505–11. doi:10.1021/ef00010a017.
- [56] Gibbins J, Kandiyoti R. Experimental study of coal pyrolysis and hydrolysis at elevated pressures using a variable heating rate wire-mesh apparatus. *Energy & Fuels* 1989;3:670–7. doi:10.1021/ef00018a003.
- [57] Cai HY, G??ell AJ, Dugwell DR, Kandiyoti R. Heteroatom distribution in pyrolysis products as a function of heating rate and pressure. *Fuel* 1993;72:321–

7. doi:10.1016/0016-2361(93)90049-8.
- [58] Zeng D, Fletcher TH. Effects of Pressure on Coal Pyrolysis and Char Morphology 2005;1828–38. doi:10.1021/ef0500078.
- [59] Wang WX, Thomas KM, Cai HY, Dugwell DR, Kandiyoti R. NO Release and Reactivity of Chars during Combustion: The Effect of Devolatilization Temperature and Heating Rate. *Energy & Fuels* 1996;10:409–16. doi:10.1021/ef950158i.
- [60] Chen L, Zeng C, Guo X, Mao Y, Zhang Y, Zhang X, et al. Gas evolution kinetics of two coal samples during rapid pyrolysis. *Fuel Process Technol* 2010;91:848–52. doi:10.1016/j.fuproc.2010.02.010.
- [61] Man CK, Jacobs J, Gibbins JR. Selective maceral enrichment during grinding and effect of particle size on coal devolatilisation yields. *Fuel Process Technol* 1998;56:215–27. doi:10.1016/S0378-3820(98)00060-5.
- [62] van Heek KH, Hodek W. Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances. *Fuel* 1994;73:886–96. doi:10.1016/0016-2361(94)90283-6.
- [63] Carpenter AM, Skorupska NM. *Coal combustion - analysis and testing*. 1993
- [64] Poole CF. *The Essence of Chromatography*. Elsevier; 2002. doi:10.1016/B978-044450198-1/50024-0.
- [65] Wiktorsson LP, Wanzl W. Kinetic parameters for coal pyrolysis at low and high heating rates - a comparison of data from different laboratory equipment. *Fuel* 2000;79:701–16. doi:10.1016/S0016-2361(99)00138-6.
- [66] Zivotic D. Petrografski sastav i kvalitet uglja kostolačkog basena i njegov energetski potencijal. Univerzitet u BEogradu, Rudarsko-Geološki Fakultet, 2001.
- [67] Studija petrohemijskih, fizičko-hemijskih i petroloških osobina uglja kostolačkog ugljonosnog basena. 2008.
- [68] V. M, L. G. Elaborat o resursima i rezervama uglja u ležištu “Drmno.” 2013.
- [69] Petrografske, geohemijske i fizičko-hemijske karakteristike uglja kolubarskog ugljenog basena - Studija. 2006.
- [70] M. K. Ugljonosnost Kolubarskog basena. Elektroprivreda, JP Elektroprivr Srb

2011;LXIV.

- [71] Milovanovic N. The characteristics of the Yugoslav soft brown coals devolatilization process. Faculty of Mechanical Engineering, 1996.
- [72] Anthony DB, Howard JB, Hottel HC, Meissner HP. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal. *Fuel* 1976;55:121–8. doi:10.1016/0016-2361(76)90008-9.
- [73] Jankeš G, Cvetković O, Milovanović N, Ercegović M, Adžić M, Stamenić M. Rapid pyrolysis of serbian soft brown coals. *Therm Sci* 2009;13:113–26. doi:10.2298/TSCI0901113J.
- [74] Stojiljković D. Obrazovanje azotnih oksida pri sagorevanju domaćih lignita u sprasenom stanju. Faculty of Mechanical Engineering, 1999.
- [75] SRPS ISO 5068-2:2014 Mrki ugalj i lignit — Određivanje sadržaja vlage — Deo 2: Indirektna gravimetrijska metoda za određivanje sadržaja vlage u analitičkom uzorku 2014.
- [76] ISO 17247:2013 Coal - Ultimate analysis n.d.
- [77] ISO 17246:2010 Coal - Proximate analysis n.d.
- [78] SRPS ISO 2591-1: Ispitivanje prosejavanjem - Deo 1: Metode prosejavanjem na laboratorijskim sitima od tanke mreže od žice i perforirane metalne ploče 1992.
- [79] Milovanović N. Značaj volatila za proces sagorevanja uglja. Univerzitet u Beogradu, 1992.
- [80] ISO 7404-2, 2009 n.d.
- [81] ISO 7404-3, 2009 n.d.
- [82] Lester E, Alvarez D, Borrego AG, Valentim B, Flores D, Clift DA, et al. The procedure used to develop a coal char classification-Commission III Combustion Working Group of the International Committee for Coal and Organic Petrology. *Int J Coal Geol* 2010;81:333–42. doi:10.1016/j.coal.2009.10.015.
- [83] Suuberg EM. Rapid pyrolysis and hydrolyrolysis of coal. 1977.
- [84] Kobayashi H, Howard JB, Sarofim F. Coal Devolatilization at high temperatures. *Sixt. Symp. Combust. Combust. Institute, Pittsburgh, Pa*, 1977.
- [85] Donskoi E, McElwain DLS. Approximate modelling of coal pyrolysis. *Fuel* 1999;78:825–35. doi:10.1016/S0016-2361(98)00204-X.
- [86] Arenillas A, Rubiera F, Pevida C, Pis JJ. A comparison of different methods for

- predicting coal devolatilisation kinetics. *J Anal Appl Pyrolysis* 2001;58–59:685–701. doi:10.1016/S0165-2370(00)00183-2.
- [87] Miura K. A New and Simple Method to Estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data. *Energy & Fuels* 1995;9:302–7. doi:10.1021/ef00050a014.
- [88] Maki T, Takatsuno A, Miura K. Analysis of Pyrolysis Reactions of Various Coals Including Argonne Premium Coals Using a New Distributed Activation Energy Model. *Energy & Fuels* 1997;11:972–7. doi:10.1016/S0140-6701(97)86051-1.
- [89] Solomon PR, Hamblen DG, Yu ZZ, Serio MA. Network models of coal thermal decomposition. *Fuel* 1990;69:754–63. doi:10.1016/0016-2361(90)90042-O.
- [90] Smith KL, Smoot LD, Fletcher TH, Pugmire RJ. *The Structure and Reaction Processes of Coal*. Springer Science; 1994. doi:10.1007/978-1-4899-1322-7.
- [91] Grant DM, Pugmire RJ, Fletcher TH, Kerstein AR. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics. *Energy & Fuels* 1989;3:175–86. doi:10.1021/ef00014a011.
- [92] Solomon PR, Serio MA. A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour. *Fuel* 1993;72. doi:10.1016/0016-2361(94)90318-2.
- [93] Serio MA, Hamblen DG, Markham JR, Solomon PR. *Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis : Experiment and Theory*. *Energy & Fuels* 1987;1:138–52. doi:10.1021/ef00002a002.
- [94] Solomon PR, Hamblen DG, Carangelo RM, SERIO M a, Deshpande G V. General Model of Coal Devolatilization. *Energy & Fuels* 1988;2:405–22. doi:10.1021/ef00010a006.
- [95] Niksa S, Kerstein AR. Flashchain Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics .1. Formulation. *Energy & Fuels* 1991;5:647–65. doi:10.1021/ef00029a006.
- [96] Niksa S. FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics . 3 . Modeling the behavior of various coals FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics . 3 . Modeling the Behavior of Various Coals *2016:673–83*. doi:10.1021/ef00029a008.
- [97] Fletcher, Thomas H. and Kerstein AR, Pugmire, Ronald J. and Grant DM. A

- Chemical Percolation Model for Devolatilization: Summary. *J Chem Inf Model* 2013;53:1689–99. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [98] Jovanovic R, Milewska A, Swiatkowski B, Goanta A, Spliethoff H. Sensitivity analysis of different devolatilisation models on predicting ignition point position during pulverized coal combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. *Fuel* 2012;101:23–37. doi:10.1016/j.fuel.2011.02.024.
- [99] Richards AP, Fletcher TH. A comparison of simple global kinetic models for coal devolatilization with the CPD model. *Fuel* 2016;185:171–80. doi:10.1016/j.fuel.2016.07.095.
- [100] Fletcher TH, Barfuss D, Pugmire RJ. Modeling Light Gas and Tar Yields from Pyrolysis of Green River Oil Shale Demineralized Kerogen Using the Chemical Percolation Devolatilization Model. *Energy and Fuels* 2015;29:4921–6. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01146.
- [101] Sheng C, Azevedo JLT. Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. *Proc Combust Inst* 2002;29:407–14. doi:10.1016/S1540-7489(02)80054-2.
- [102] Fletcher TH, Pond HR, Webster J, Wooters J, Baxter LL. Prediction of tar and light gas during pyrolysis of black liquor and biomass. *Energy and Fuels* 2012;26:3381–7. doi:10.1021/ef300574n.
- [103] Lewis AD, Fletcher TH. Prediction of sawdust pyrolysis yields from a flat-flame burner using the CPD model. *Energy and Fuels* 2013;27:942–53. doi:10.1021/ef3018783.
- [104] Fletcher TH, Kerstein AR, Pugmire RJ, Solum MS, Grant DM. Chemical Percolation Model for Devolatilization . Direct Use of ¹³C NMR Data To Predict Effects of Coal Type. *Energy & Fuels* 1992;6:414–31. doi:10.1021/ef00034a011.
- [105] Solomon PR, Serio MA, Carangelo RM, Bassilakis R, Gravel D, Baillargeon M, et al. Analysis of the Argonne Premium Coal Samples by Thermogravimetric Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy and Fuels* 1990;4:319–33. doi:10.1021/ef00021a017.
- [106] Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res Natl Bur Stand (1934)* 1956;57:217. doi:10.6028/jres.057.026.

- [107] Genetti D. An advanced model of coal devolatilization based on chemical structure. Brigham Young University, 1999.
- [108] Borah RC, Ghosh P, Rao PG. A review on devolatilization of coal in fluidized bed. *Int J Energy Res* 2011;35:929–63. doi:10.1002/er.1833.
- [109] Jain AA, Mehra A, Ranade V V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. *Fuel* 2016;165:490–8. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.042.
- [110] Di Nola G, de Jong W, Spliethoff H. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen. *Fuel Process Technol* 2010;91:103–15. doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.001.
- [111] Soria-Verdugo A, Goos E, García-Hernando N. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. *Fuel Process Technol* 2015;134:360–71. doi:10.1016/j.fuproc.2015.02.018.
- [112] Cohen AD, Bailey AM. Petrographic changes induced by artificial coalification of peat: comparison of two planar facies (Rhizophora and Cladium) from the Everglades-mangrove complex of Florida and a domed facies (Cyrilla) from the Okefenokee Swamp of Georgia. *Int J Coal Geol* 1997;34:163–94. doi:10.1016/S0166-5162(97)00022-0.
- [113] Yao S, Xue C, Hu W, Cao J, Zhang C. A comparative study of experimental maturation of peat, brown coal and subbituminous coal: Implications for coalification. *Int J Coal Geol* 2006;66:108–18. doi:10.1016/j.coal.2005.07.007.
- [114] Alonso MJG, Borrego AG, Alvarez D, Kalkreuth W, Menéndez R. Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion. *Fuel* 2001;80:1857–70. doi:10.1016/S0016-2361(01)00071-0.
- [115] Suárez-Ruiz I, Jiménez A, Iglesias MJ, Laggoun-Defarge F, Prado JG. Influence of Resinite on Huminite Properties. *Energy and Fuels* 1994;8:1417–24. doi:10.1021/ef00048a033.
- [116] Bailey JG, Tate A, Diessel CFK, Wall TF. A char morphology system with applications to coal combustion. *Fuel* 1990;69:225–39. doi:10.1016/0016-2361(90)90179-T.

- [117] Jones RB, McCourt CB, Morley C, King K. Maceral and rank influences on the morphology of coal char. *Fuel* 1985;64:1460–7. doi:10.1016/0016-2361(85)90351-5.
- [118] J.M V, Menéndez RM, Roos CM, Thomas CG. Combustion in the burnout stage: the fate of inertinite. *Fuel Process Technol* 1993;36:91–9. doi:10.1016/0378-3820(93)90014-U.
- [119] Cloke M, Lester E. Characterization of coals for combustion using petrographic analysis: a review. *Fuel* 1994;73:315–20. doi:10.1016/0016-2361(94)90081-7.
- [120] Tsai CY, Scaroni AW. The structural changes of bituminous coal particles during the initial stages of pulverized-coal combustion. *Fuel* 1987;66:200–6. doi:10.1016/0016-2361(87)90241-9.
- [121] Hurt RH, Gibbins JR. Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distribution and combustion reactivity. *Fuel* 1995;74:471–80. doi:10.1016/0016-2361(95)98348-I.
- [122] Hurt H, Davis K a, Yang NYC, Mitchell D, Headley J. Residual boilers carbon from pulverized-coal-fired. *Science (80-)* 1995;74:1297–306.
- [123] Yu J, Lucas JA, Wall TF. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review. *Prog Energy Combust Sci* 2007;33:135–70. doi:10.1016/j.peccs.2006.07.003.
- [124] Fletcher TH, Kerstein AR, Pugmire RJ, Grant DM. Chemical percolation model for devolatilization. 2. Temperature and heating rate effects on product yields. *Energy & Fuels* 1990;4:54–60. doi:10.1021/ef00019a010.
- [125] Li S, Yang H, Fletcher TH, Dong M. Model for the Evolution of Pore Structure in a Lignite Particle during Pyrolysis. *Energy and Fuels* 2015;29:5322–33. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00726.

ПРИЛОЗИ

**Прилог 1: Интервали бушотине 17-ТЗ/13 (Огх/ОЈ-133.75) на пољу
Тамнава-Запад, колубарског басена угља**

Узорковање извршено дана 26-27.11.2013. године.

Ред. Бр.	Датум	Интервал	Литологија	Напомена
3.	26.11.'13.	48,65-49,60	Угаљ, ксилитни.	Повалтни део угљоносне серије
4.	26.11.'13.	49,60-50,60	Угаљ, ксилитни. У интервалу 50,05-50,10 cm угљевита глина.	
5.	26.11.'13.	50,60-51,60	Угаљ, ксилитни.	
6.	26.11.'13.	51,60-52,60	Угаљ, ксилитни. У интервалу 52,55-52,60 cm угљевита глина.	
9.	26.11.'13.	53,70-54,50	Угаљ, ксилитни. У интервалу 54,20-54,27 cm глина тамномрке боје са финим уклопцима угља.	
11.	26.11.'13.	55,10-55,80	Угаљ, ксилитни, делимично заглињен са „cm“ прослојцима тамномрке глине.	
16.	26.11.'13.	59,30-60,30	Угаљ, ксилитни.	
18.	26.11.'13.	65,70-66,50	Угаљ, ксилитни до барски, са „cm“ прослојцима угљевите глине.	
22.	26.11.'13.	78,80-79,80	Угаљ, ксилитни. У интервалу 79,10-79,17 cm прослојак угљевите глине.	
23.	26.11.'13.	79,80-80,70	Угаљ, ксилитни.	
27.	26.11.'13.	91,05-91,90	Угаљ, ксилитни и барски са „cm“ прослојком мрке глине.	
29.	27.11.'13.	92,20-93,10	Угаљ, ксилитни и барски.	
32.	27.11.'13.	96,10-97,10	Угаљ, ксилитни, компактан.	
40.	27.11.'13.	108,00-109,00	Угаљ, ксилитни, компактан.	Под нски део

42.	27.11.'13.	110,00- 110,90	Угаљ, ксилитни, компактан. На крају интервала у бочној смени са сивозеленом глином.	
44.	27.11.'13.	112,90- 113,90	Угаљ, ксилитни, компактан.	
48.	27.11.'13.	115,60- 116,60	Угаљ, ксилитни, компактан.	
50.	27.11.'13.	121,50- 122,40	Угаљ, ксилитни, компактан. При крају интервала присуство песковите компоненте.	

**Прилог 2: Максималне температуре при варирању улазних параметара,
током пробних испитивања инсталације**

Br.	P1	P2	t1	t2	tmax
	[%]		[ms]		[°C]
1	75	30	100	1000	314
2	75	30	200	1000	464
3	75	30	250	1000	515
4	75	30	100	2000	709
5	75	30	200	2000	806
6	75	30	250	2000	828
7	75	30	100	5000	930
8	75	30	200	5000	948
9	75	30	250	5000	932
10	75	20	100	1000	235
11	75	20	200	1000	446
12	75	20	250	1000	539
13	75	20	100	2000	368
14	75	20	200	2000	520
15	75	20	250	2000	579
16	75	20	100	5000	477
17	75	20	200	5000	532
18	75	20	250	5000	606
19	65	30	100	1000	329
20	65	30	200	1000	450
21	65	30	250	1000	493
22	65	30	100	2000	665
23	65	30	200	2000	713
24	65	30	250	2000	727
25	65	30	100	5000	896
26	65	30	200	5000	884
27	65	30	250	5000	881

28	65	20	100	1000	212
29	65	20	200	1000	338
30	65	20	250	1000	416
31	65	20	100	2000	354
32	65	20	200	2000	506
33	65	20	250	2000	557
34	65	20	100	5000	520
35	65	20	200	5000	558
36	65	20	250	5000	579

P1 – потенциометар – напон за време загревања, P2 – потенциометар – радни

напон,

t1 – време загревања, t2 – време трајња радног напона

Прилог 3: Резултати добијених приноса волатила, мерењем у реактору са усијаном мрежицом

Резултати мерења за угаљ из Колубаре, гранулације $0,50 < x < 1,00$ и $0,25 < x < 0,50$

Гранул.	Темп.	Резултати, %	Avg.6	Avg.4	Гранул.	Темп.	Резултати, %	Avg.6	Avg.4
$0,50 < x < 1,00$	900	51,24	53,04	53,16	$0,25 < x < 0,50$	900	51,84	54,28	54,06
		51,83					52,70		
		53,20					53,97		
		53,48					54,70		
		54,15					54,89		
		54,36					57,57		
	700	65,41	69,90	70,16		700	64,18	69,31	68,85
		67,73					65,28		
		70,31					65,93		
		70,83					70,65		
		71,75					73,55		
		73,39					76,30		
	500	89,83	91,83	91,12		500	87,84	90,59	89,58
		90,23					89,23		
		90,49					89,33		
		91,70					89,42		
		92,06					90,31		
		96,68					97,38		
	300	89,44	93,39	94,08		300	92,94	93,90	93,82
		93,70					93,31		
		93,99					93,34		
		94,23					93,83		
		94,40					94,82		
		94,56					95,14		

Резултати мерења за угаљ из Колубаре, гранулације $0,10 < x < 0,25$ и $x < 0,10$

Гранул.	Темп.	Резултати, %	Avg.6	Avg.4	Гранул.	Темп.	Резултати, %	Avg.6	Avg.4
0,10 < x < 0,25	900	55,02	56,45	56,45	x < 0,10	900	49,36	54,19	53,90
		55,21					51,06		
		56,55					52,09		
		56,87					55,98		
		57,16					56,49		
		57,87					60,17		
	700	62,80	66,86	66,75		700	62,91	68,57	68,36
		64,34					63,94		
		65,40					64,73		
		67,48					71,68		
		69,80					73,06		
		71,33					75,09		
	500	84,75	85,46	85,01		500	79,53	82,03	81,45
		84,80					79,61		
		84,87					80,27		
		84,89					82,04		
		85,48					83,89		
		87,95					86,81		
	300	93,26	93,52	93,53		300	87,57	89,87	89,83
		93,41					88,03		
		93,51					90,17		
		93,58					90,52		
		93,63					90,61		
		93,71					92,35		

Резултати мерења за угаљ из Костолца, гранулације $0,50 < x < 1,00$ и $0,25 < x < 0,50$

Гранул.	Темп.	Резултати,%	Avg.6	Avg.4	Гранул.	Темп.	Резултати,%	Avg.6	Avg.4
$0,50 < x < 1,00$	900	56,28	58,15	57,96	$0,25 < x < 0,50$	900	58,39	61,91	61,69
		56,30					61,10		
		57,85					61,84		
		58,09					61,88		
		59,61					61,96		
		60,77					66,31		
	700	67,24	70,01	68,92		700	69,05	73,26	73,28
		67,43					70,81		
		67,58					72,59		
		69,80					73,69		
		70,89					76,02		
		77,11					77,42		
	500	84,15	89,72	90,61		500	89,18	90,90	90,95
		90,05					89,81		
		90,35					90,99		
		90,58					91,31		
		91,47					91,70		
		91,70					92,41		
	300	94,01	94,45	94,39		300	93,21	93,61	93,56
		94,19					93,24		
		94,37					93,36		
		94,48					93,73		
		94,50					93,90		
		95,12					94,23		

Резултати мерења за угаљ из Костолца, гранулације $0,10 < x < 0,25$ и $x < 0,10$

Гранул.	Темп.	Резултати, %	Avg.6	Avg.4	Гранул.	Темп.	Резултати, %	Avg.6	Avg.4
0,10 < x < 0,25	900	58,53	59,75	59,72	x < 0,10	900	57,98	61,16	59,56
		58,55					58,38		
		59,88					59,13		
		60,00					59,81		
		60,45					60,92		
		61,09					70,73		
	700	66,16	71,57	71,77		700	72,10	75,05	74,91
		66,75					73,84		
		72,22					73,86		
		72,27					75,14		
		75,83					76,82		
		76,18					78,56		
	500	90,07	90,61	90,53		500	84,20	85,97	85,78
		90,32					84,43		
		90,34					84,79		
		90,54					86,69		
		90,91					87,21		
		91,47					88,51		
	300	93,48	93,94	93,89		300	88,10	89,80	89,95
		93,76					89,40		
		93,81					89,45		
		93,93					90,25		
		94,04					90,72		
		94,63					90,86		

- Напомене:
1. Резултати су сортирани од најмање до највеће добијене вредности, у датој категорији.
 2. Avg.6 и Avg.4 – средње вредности за (свих) шест узорака и за четири узорка добијена одбацивањем узорака са најмањом и највећом вредношћу.

Прилог 4: Резултати добијених приноса волатила, мерењем у ТГА реактору

Приноси волатила за угаљ Колубара

Гранулација [mm]	Брзина загревања [K/min]	Промена масе [%]			
		W RT-160	Vg-1 160-500	Vg-2 160-700	Vg-3 160-900
x<0,1	10	8,56	28,25	35,14	38,14
	15	8,53	28,21	35,11	38,13
	20	8,53	28,12	35,34	38,32
0,1<x<0,25	10	8,66	27,47	34,26	37,05
	15	8,69	27,38	34,48	37,44
	20	8,86	27,99	35,34	38,17
0,25<x<0,5	10	9,29	28,29	35,60	38,31
	15	8,99	27,61	35,11	37,85
	20	8,72	28,56	36,38	39,19
0,50<x<1,00	10	8,56	25,36	32,44	34,86
	15	8,37	27,85	35,61	38,27
	20	8,42	25,77	33,56	36,20

Приноси волатила за угаљ Костолац

Гранулација [mm]	Брзина загревања [K/min]	Промена масе [%]			
		W RT-160	Vg-1 160-500	Vg-2 160-700	Vg-3 160-900
x<0,1	10	9,01	22,40	29,13	31,97
	15	8,97	22,31	29,24	32,15
	20	9,05	22,05	28,98	31,86
0,1<x<0,25	10	9,35	22,56	29,24	31,91
	15	9,43	22,38	29,31	32,15
	20	9,39	23,07	30,23	33,01
0,25<x<0,5	10	9,64	23,70	30,79	33,43
	15	9,44	22,76	30,17	32,84
	20	9,31	23,46	30,99	33,72
0,50<x<1,00	10	9,63	25,64	33,50	36,35
	15	9,02	26,10	34,15	37,02
	20	8,69	26,08	34,11	36,86

Прилог 5: Резултати добијени петрографским испитивањима

Мацерални састав и рефлексије хуминита (%R_r) испитиваних угљева, пре процеса
деволатилизације

Мацерали и минерали, зап. %	КОЛУБАРА				КОСТОЛАЦ			
	УГ1 (1mm)	УГ2 (0,5mm)	УГ3 (0,25mm)	УГ4 (0,1mm)	УГ5 (1mm)	УГ6 (0,5mm)	УГ7 (0,25mm)	УГ8 (0,1mm)
Текстинит	25,5	29,0	22,1	41,0	26,0	26,9	30,8	38,1
Улминит	10,0	10,2	13,5	16,1	11,1	8,8	16,1	8,9
<i>Телохуминити</i>	<i>35,5</i>	<i>39,2</i>	<i>35,7</i>	<i>57,1</i>	<i>37,1</i>	<i>35,7</i>	<i>46,9</i>	<i>47,0</i>
Атринит	9,4	5,9	5,7	2,5	7,7	13,1	5,5	10,6
Денсинит	15,7	15,7	16,9	7,5	17,5	17,4	10,6	13,4
<i>Детрохуминити</i>	<i>25,0</i>	<i>21,6</i>	<i>22,7</i>	<i>10,0</i>	<i>25,1</i>	<i>30,5</i>	<i>16,1</i>	<i>24,0</i>
Корпохуминит	3,6	4,9	5,7	2,1	5,5	3,9	3,5	5,7
Гелинит	0,5	0,2	1,6	0,2	1,0	0,4	0,5	0,9
<i>Гелохуминити</i>	<i>4,1</i>	<i>5,1</i>	<i>7,3</i>	<i>2,3</i>	<i>6,5</i>	<i>4,3</i>	<i>4,0</i>	<i>6,6</i>
ХУМИНИТИ	64,7	65,9	65,6	69,4	68,7	70,5	66,9	77,6
Споринт	2,9	3,2	1,0	1,0	1,0	1,0	3,3	0,2
Кутинит	-	-	-	-	-	0,5	0,2	0,2
Резинит	1,3	1,2	1,8	1,1	-	0,4	0,7	0,4
Суберинит	3,2	1,7	1,0	0,9	1,5	1,8	0,9	0,9
Алгинит	Тр.	-	-	-	-	-	-	-
Липтодетринит	4,0	1,7	3,4	1,2	1,3	1,2	1,1	1,4
ЛИПТИНИТИ	11,3	7,9	7,3	4,2	3,8	4,2	6,2	3,0
Фузинит	0,5	0,3	2,3	0,7	0,9	0,7	1,3	2,5
Семифузнит	0,3	-	0,3	0,5	0,9	0,6	0,4	1,1
Макринит	0,2	0,2	0,5	0,2	-	0,3	-	0,5

Фунгинит	0,5	0,3	0,5	0,5	0,6	0,4	0,7	0,4
Микринит	-	-	-	-				
Инертодетринит	1,9	2,6	1,6	1,6	2,2	2,5	0,7	2,7
ИНЕРТИНИТ И	3,3	3,4	5,2	3,5	4,6	4,6	3,1	7,2
Минералне материје	20,8	22,8	21,9	23,0	22,9	20,8	23,8	12,2
Рефлексија %Rr±Стд	0,27± 0,02	0,28± 0,02	0,28± 0,02	0,27± 0,02	0,28± 0,02	0,28± 0,02	0,28± 0,02	0,28± 0,02

Вредности рефлексија хуминита / витринита (%Rr) испитиваних угљева, после процеса деволатилизације

	Ознака узорка	Гранулација а (mm)	Температура а (°C)	%Rr±стд	%Rr±стд
				I група	II група
КОЈУВАРА	УЗ 19	x<0,1	300	0,30±0,03	
	УЗ 18	x<0,1	500	0,37±0,03	
	УЗ 17	x<0,1	700	0,79±0,03	1,06±0,07
	УЗ 16	x<0,1	900	1,16±0,05	1,46±0,05
	УЗ 15	0,1<x<0,25	300	0,28±0,02	
	УЗ 14	0,1<x<0,25	500	0,38±0,03	
	УЗ 13	0,1<x<0,25	700	0,77±0,03	1,07±0,06
	УЗ 12	0,1<x<0,25	900	1,23±0,07	1,53±0,08
	УЗ 7	0,25<x<0,5	300	0,29±0,02	
	УЗ 6	0,25<x<0,5	500	0,35±0,02	
	УЗ 5	0,25<x<0,5	700	0,77±0,03	1,01±0,04
	УЗ 4	0,25<x<0,5	900	1,16±0,09	1,48±0,05
	УЗ 31	0,5<x<1,0	300	0,28±0,02	
	УЗ 30	0,5<x<1,0	500	0,35±0,02	
	УЗ 29	0,5<x<1,0	700	0,76±0,03	1,02±0,06
	УЗ 28	0,5<x<1,0	900	1,17±0,06	1,46±0,07

	Ознака узорка	Гранулациј а (mm)	Температур а (°C)	%R _г ±стд I група	%R _г ±стд II група
КОСТОЈАЦ	УЗ 27	x<0,1	300	0,29±0,03	
	УЗ 26	x<0,1	500	0,33±0,03	
	УЗ 25	x<0,1	700	0,77±0,03	1,04±0,06
	УЗ 24	x<0,1	900	1,17±0,07	1,46±0,08
	УЗ 23	0,1<x<0,25	300	0,28±0,02	
	УЗ 22	0,1<x<0,25	500	0,37±0,03	
	УЗ 21	0,1<x<0,25	700	0,77±0,03	1,08±0,06
	УЗ 20	0,1<x<0,25	900	1,19±0,07	1,52±0,12
	УЗ 3	0,25<x<0,5	300	0,29±0,03	
	УЗ 2	0,25<x<0,5	500	0,35±0,04	
	УЗ 1	0,25<x<0,5	700	0,76±0,04	0,99±0,07
	УЗ 32	0,25<x<0,5	900	1,18±0,07	1,41±0,09
	УЗ 11	0,5<x<1,0	300	0,28±0,02	
	УЗ 10	0,5<x<1,0	500	0,38±0,04	
	УЗ 9	0,5<x<1,0	700	0,76±0,03	1,02±0,04
	УЗ 8	0,5<x<1,0	900	1,17±0,07	1,44±0,06

Садржај микроскопских компонената лигнита, измењеног угља и коксног остатка колубарског басена

	Мацерали и минерали, зап. %	Гранулација 0,50<x<1,00 mm				Гранулација 0,25<x<0,50 mm				Гранулација 0,10<x<0,25 mm				Гранулација x<0,10 mm			
		УЗ_31_300	УЗ_30_500	УЗ_29_700	УЗ_28_900	УЗ_7_300	УЗ_6_500	УЗ_5_700	УЗ_4_900	УЗ_15_300	УЗ_14_500	УЗ_13_700	УЗ_12_900	УЗ_19_300	УЗ_18_500	УЗ_17_700	УЗ_16_900
УГЉ	Текстинит	19,7	17,0	10,6	3,3	35,1	25,1	8,5	0,5	24,0	22,4	5,3	0,6	30,6	26,3	8,6	1,3
	Улминит	12,9	11,9	5,4	1,9	13,4	12,0	10,1	0,4	16,0	14,2	8,6	2,3	16,0	16,2	9,4	3,3
	Атринит	10,7	10,4	1,6	0,3	1,5	7,7	1,7		6,0	7,7	1,8	0,2	7,7	5,5	3,3	0,2
	Денсинит	15,9	9,5	6,2	3,3	9,9	6,9	7,5	1,8	13,0	7,4	4,2	4,4	11,0	12,4	10,5	2,6
	Корпохуминит	3,6	3,7	1,6	0,6	3,0	2,4	0,9	0,4	4,0	4,4	0,5	0,5	3,5	4,2	1,3	1,3
	Гелинит	0,3	0,7	0,3	0,3		0,2	0,2	0,2	1,0	0,3	0,1	0,7	0,2		0,5	0,5
	Споринт	0,4	1,7	1,3	1,4	4,0	1,0	0,9	0,7	2,0	0,8	0,5	0,9	0,2	0,6	0,7	
	Кутинит				0,3						0,2						
	Резинит	0,1	0,5	1,0	0,3	0,5	0,7	1,0	0,4	1,0	0,3	0,3		1,2	1,0		
	Суберинит	3,8	0,8	1,0	0,7	1,0	1,0	0,7		1,0	1,4	0,9	0,3	1,4	1,1		
	Алгинит														0,2		
	Липтодетринит	2,9	3,8	1,3	2,2	1,5	2,9	0,7	0,4	4,0	1,2	0,9	1,7	0,9	0,9	0,5	0,3
	Фузинит	0,4	0,3	0,3		0,5		0,3		2,0	1,5	1,1	0,3	1,3	0,2	1,0	
Семифузнит					0,5								0,2		0,2		

	Мацерали и минерали, зап. %	Гранулација 0,50<x<1,00 mm				Гранулација 0,25<x<0,50 mm				Гранулација 0,10<x<0,25 mm				Гранулација x<0,10 mm			
		УЗ_31_300	УЗ_30_500	УЗ_29_700	УЗ_28_900	УЗ_7_300	УЗ_6_500	УЗ_5_700	УЗ_4_900	УЗ_15_300	УЗ_14_500	УЗ_13_700	УЗ_12_900	УЗ_19_300	УЗ_18_500	УЗ_17_700	УЗ_16_900
	Макринит						0,3							0,2			
	Фунгинит	0,3	0,3	0,6	0,3		0,5	0,5	0,7	1,0	0,5	0,5	0,9				
	Микринит							0,7				0,3	0,3			0,7	
	Инертодетринит	2,2	1,8	1,7	1,9	2,5	0,7	1,6	0,4	2,0	1,7	3,7	4,1	1,5	1,5	1,0	0,3
	Минерлне материје	25,7	23,6	20,5	14,7	24,3	24,4	12,5	3,6	20,0	22,2	21,8	13,7	22,8	22,1	18,0	6,9
ИЗМЕЊЕНИ УГЉИ - (ВИРГИНИТ ^с)	Телинит	1,0	2,3	4,1	6,1	1,0	2,2	1,2	9,6		2,6	3,9	2,0	0,4	1,5	2,0	3,3
	Колотелинит	0,1	2,6	7,3	9,4	1,5	7,9	8,9	6,1	2,0	3,9	8,0	8,2	0,6	3,3	12,7	10,2
	Витродетринит		2,2	4,4	5,8		0,7	1,7	2,9		0,9	2,3	5,5		0,2	0,3	0,3
	Колодетринит		4,0	10,3	13,3		1,2	13,6	10,4		2,6	11,9	6,2	0,7	1,1	12,7	11,5
	Корпогелинит		1,7	3,7	2,2		0,5	0,9	2,1	1,0	1,2	3,1	0,9		0,2	3,3	1,6
	Гелинит		0,5	2,7	1,4			1,6	1,4		0,5	3,0	3,2		0,2	2,1	2,6
КОКСНИ ОСТАТАК	Ценосфере са танким зидовима		0,3	0,2	0,3		0,5	0,2	1,1		0,2	0,3	0,3		0,5	1,0	4,9
	Ценосфере са дебелим зидовима			0,5			0,2	1,4	2,1			1,1	1,5		0,3	0,8	3,0
	Мрежаста са танким зидовима		0,3	3,2	2,2		0,5	2,8	2,5		0,5	0,9	3,5		0,2	1,8	3,3

	Мацерали и минерали, зап. %	Гранулација 0,50<x<1,00 mm				Гранулација 0,25<x<0,50 mm				Гранулација 0,10<x<0,25 mm				Гранулација x<0,10 mm			
		УЗ_31_300	УЗ_30_500	УЗ_29_700	УЗ_28_900	УЗ_7_300	УЗ_6_500	УЗ_5_700	УЗ_4_900	УЗ_15_300	УЗ_14_500	УЗ_13_700	УЗ_12_900	УЗ_19_300	УЗ_18_500	УЗ_17_700	УЗ_16_900
	Мрежаста дебелим зидовима			3,0	3,2		0,7	2,3	3,9		1,5	2,6	2,9			1,6	4,9
	Мешовита порозна			3,5	3,9			6,8	10,7			4,1	6,7			1,0	4,9
	Мешовита збијена			2,5	15,2			8,2	19,6			4,1	16,3			2,6	13,1
	Фузиноид/ Стопљена			0,3	1,1			1,0	5,0			0,1	2,3				2,3
	Инертоид			0,8	2,2		0,2	0,9	6,1			3,5	5,5			2,6	11,1
	Минероид			0,2	2,2			0,3	7,1			0,5	4,2				6,1
	ХУМИНИТИ	63,0	53,1	25,7	9,7	62,9	54,3	28,9	3,2	64,0	56,5	20,5	8,7	69,0	64,7	33,5	9,2
	ЛИПТИНИТИ	7,3	6,9	4,4	4,8	6,9	5,5	3,3	1,4	8,0	3,8	2,7	2,9	3,7	3,8	1,1	0,3
	ИНЕРТИНИТИ	2,9	2,5	2,7	2,2	3,5	1,2	3,5	1,1	5,0	3,6	5,5	5,5	2,9	1,9	2,8	0,3
	„ВИТРИНИТИ“	1,1	13,3	32,5	38,2	2,5	12,4	27,9	32,5	3,0	11,7	32,2	26,1	1,7	6,5	33,2	29,6
	КОКСНИ ОСТАТАК		0,6	14,0	28,1		2,1	23,5	51,1		2,2	16,6	39,0		1,0	11,4	47,5

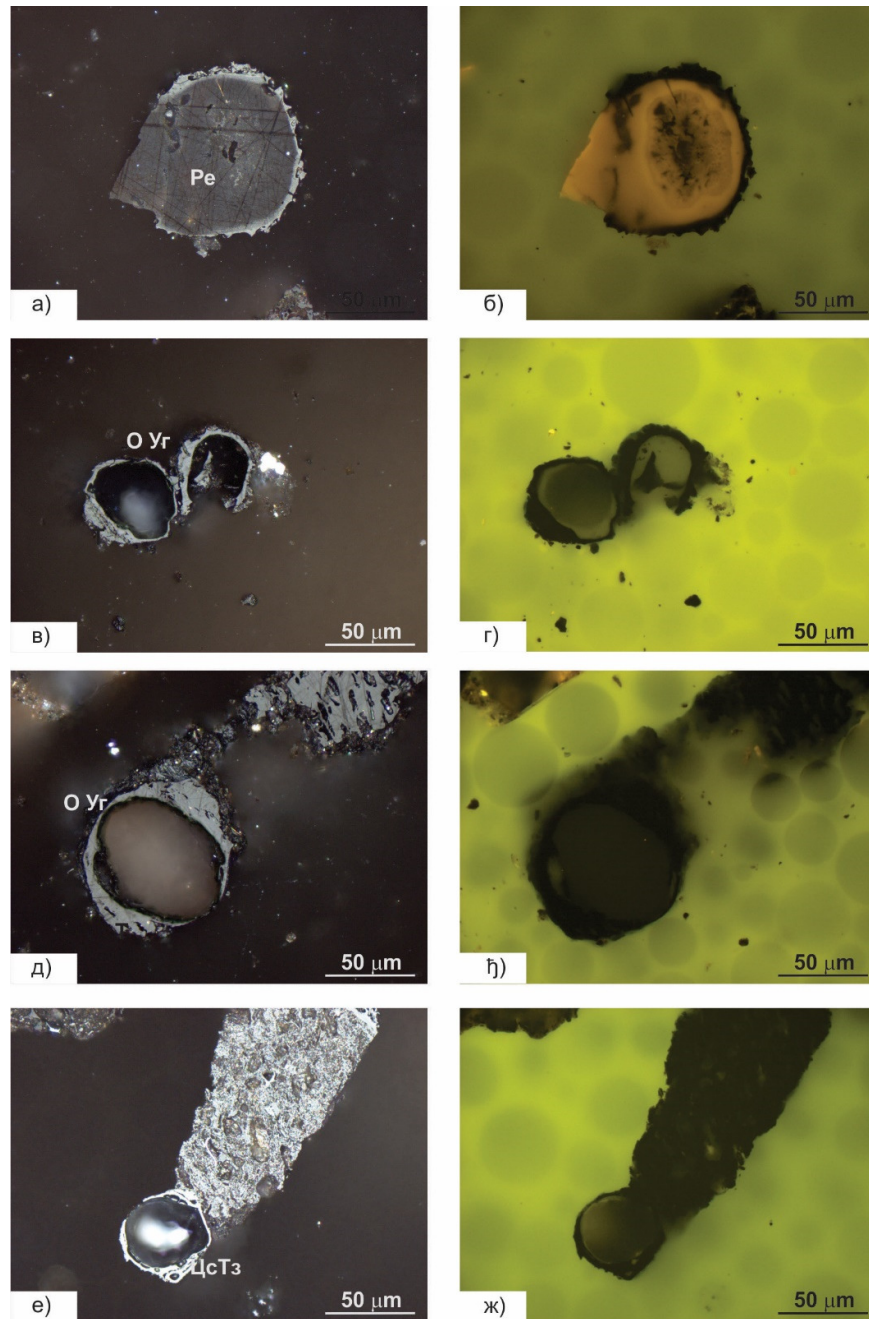
Садржај микроскопских компонената лигнита, измењеног угља и коксног остатка костолачког басена

	Мацерали и минерали, зап. %	Гранулација 0,50<x<1,00 mm				Гранулација 0,25<x<0,50 mm				Гранулација 0,10<x<0,25 mm				Гранулација x<0,10 mm			
		УЗ_11_300	УЗ_10_500	УЗ_9_700	УЗ_8_900	УЗ_3_300	УЗ_2_500	УЗ_1_700	УЗ_32_900	УЗ_23_300	УЗ_22_500	УЗ_21_700	УЗ_20_900	УЗ_27_300	УЗ_26_500	УЗ_25_700	УЗ_24_900
УГЉ	Текстинит	25,8	17,6	3,7	0,2	25,1	23,6	6,9	0,3	25,0	16,6	3,3	-	27,8	21,5	9,3	0,2
	Улминит	14,0	21,2	12,6	0,2	12,7	21,0	7,3	2,3	13,6	15,7	8,1	0,6	10,8	16,3	13,6	0,7
	Атринит	6,0	4,8	2,0	0,4	9,6	4,0	2,9	0,4	8,7	5,4	1,4	-	9,9	6,8	2,4	0,6
	Денсинит	13,4	11,9	4,8	0,2	16,2	14,9	9,8	3,0	14,0	21,4	7,4	0,6	22,1	25,0	11,4	1,1
	Корпохуминит	2,0	1,5	0,7	0,2	5,0	3,1	1,5	0,5	3,0	2,2	0,8	0,2	4,4	2,4	1,3	1,0
	Гелинит	-	1,0	1,0	0,5	0,4	0,6	1,0	1,0	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5	0,4	0,3	0,3
	Споринт	1,0	0,6	0,4	0,4	1,0	-	1,2	0,5	2,7	1,5	0,6	0,4	0,4	0,6	0,8	0,2
	Кутинит	-	0,4	-	-	0,5	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	0,3	-
	Резинит	-	0,8	0,6	0,2	0,4	1,0	0,8	0,2	0,3	0,2	-	0,4	0,4	0,3	-	0,2
	Суберинит	3,0	2,3	0,4	0,2	1,8	2,1	-	0,2	1,2	1,9	0,4	-	0,7	0,7	0,8	0,4
	Алгинит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Липтодетринит	2,0	1,9	2,0	0,4	1,2	1,6	0,8	1,6	1,6	1,5	0,6	0,2	1,7	1,3	0,5	0,6
	Фузинит	1,0	0,9	0,7	-	1,5	1,0	0,8	0,4	0,8	0,6	0,7	0,5	2,2	2,4	0,8	0,7
	Семифузнит	0,8	0,7	0,2	-	-	-	0,2	0,2	-	0,2	0,4	-	0,9	0,6	0,3	0,2
Макринит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	0,8	-	-	-	

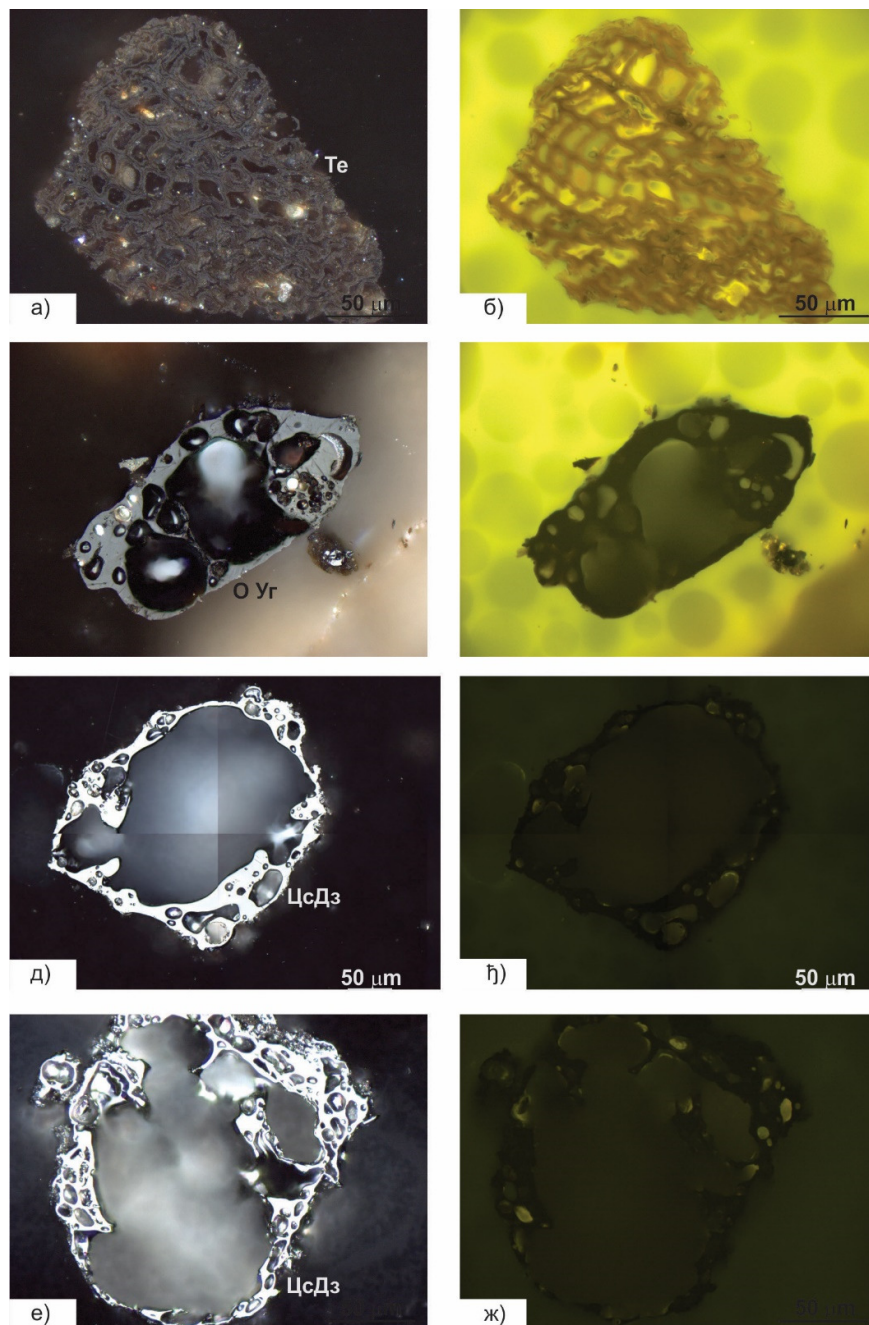
	Мацерали и минерали, зап. %	Гранулација 0,50<x<1,00 mm				Гранулација 0,25<x<0,50 mm				Гранулација 0,10<x<0,25 mm				Гранулација x<0,10 mm			
		УЗ_11_300	УЗ_10_500	УЗ_9_700	УЗ_8_900	УЗ_3_300	УЗ_2_500	УЗ_1_700	УЗ_32_900	УЗ_23_300	УЗ_22_500	УЗ_21_700	УЗ_20_900	УЗ_27_300	УЗ_26_500	УЗ_25_700	УЗ_24_900
	Фунгинит	0,7	0,4	-	0,2	1,2	1,0	-	0,5	0,4	0,6	0,4	-	-	-	-	-
	Микринит			0,7	0,2			-	-			0,3	-			0,5	0,4
	Инертодетринит	2,1	2,0	2,5	2,7	1,2	1,5	2,1	5,2	2,0	1,8	2,0	3,6	1,9	2,7	4,0	1,8
	Минералне материје	27,0	26,6	26,6	10,4	21,2	19,5	17,1	10,7	22,8	22,5	22,5	4,9	14,1	13,0	13,8	7,9
ИЗМЈЕНЈЕНИ УГЉИ - („ВИПРИНИТ“)	Телинит	-	0,2	1,1	1,5	-	0,5	6,2	1,3	1,0	0,5	1,0	1,7	-	0,3	1,9	2,9
	Колотелинит	0,3	3,2	4,4	5,2	0,9	3,0	4,4	6,7	1,4	3,0	9,4	5,1	1,1	3,5	14,4	15,3
	Витродетринит	-	-	2,2	3,2	-	-	2,6	3,2	0,2	0,5	7,5	1,7	-	-	0,8	1,3
	Колодетринит	0,9	2,1	11,9	9,2	0,4	1,5	8,3	8,5	1,1	2,7	10,0	14,7	1,1	2,0	9,5	9,4
	Корпогелинит	-	-	1,1	1,4	-	-	2,9	2,5	-	-	2,8	0,6	-	-	1,3	1,8
	Гелинит	-	-	1,5	2,6	-	-	1,1	1,5	-	-	1,4	0,2	-	-	0,8	0,7
КОКСНИ ОСТАТАК	Ценосфере са танким зидовима	-	-	0,4	0,5	-	-	0,2	0,2	-	-	0,3	0,1	-	-	-	1,5
	Ценосфере са дебелим зидовима		-	0,4	0,2		-	0,6	0,4		-	0,1	0,9		-	1,6	2,8
	Мрежаста са танким зидовима		-	3,3	2,4		-	4,6	1,9		-	0,6	1,9		-	1,5	2,2

Мацерали и минерали, зап. %	Гранулација 0,50<x<1,00 mm				Гранулација 0,25<x<0,50 mm				Гранулација 0,10<x<0,25 mm				Гранулација x<0,10 mm			
	УЗ_11_300	УЗ_10_500	УЗ_9_700	УЗ_8_900	УЗ_3_300	УЗ_2_500	УЗ_1_700	УЗ_32_900	УЗ_23_300	УЗ_22_500	УЗ_21_700	УЗ_20_900	УЗ_27_300	УЗ_26_500	УЗ_25_700	УЗ_24_900
Мрежаста са дебелим зидовима	-	-	1,9	1,7	-	-	3,1	0,4	-	0,8	2,1	5,3	-	0,3	1,9	5,3
Мешовита порозна		-	1,5	14,2		-	6,2	11,9		-	5,0	9,0		-	0,5	2,8
Мешовита збијена		-	7,9	15,2		-	5,4	11,2		-	6,8	19,9		-	4,1	16,4
Фузиноид/ Стопљена	-	-	2,2	3,6	-	-	0,4	2,7	-	-	2,3	6,6	-	-	0,3	5,5
Инертоид		-	1,0	2,5		-	1,0	2,7		-	1,4	4,0		-	1,3	5,7
Минероид	-	-	0,4	20,4	-	-	1,0	18,0	-	-	0,1	16,7	-	-	-	10,2
ХУМИНИТИ	61,2	58,0	24,8	1,6	68,9	67,2	29,4	7,6	64,5	61,5	21,3	1,6	75,5	72,4	38,3	3,8
ЛИПТИНИТИ	6,0	5,9	3,3	1,1	4,8	4,7	2,7	2,5	5,8	5,1	1,7	0,9	3,1	2,9	2,4	1,3
ИНЕРТИНИТИ	4,6	4,0	4,2	3,0	3,8	3,6	3,1	6,3	3,2	3,4	3,8	4,1	5,8	5,6	5,6	3,1
„ВИТРИНИТИ“	1,2	5,5	22,2	23,2	1,3	5,0	25,4	23,8		3,7	6,7	32,1	2,2	5,8	28,7	31,5
КОКСНИ ОСТАТАК	0,0	0,0	18,5	40,3	0,0	0,0	21,3	31,3	0,0	0,8	18,5	47,8	0,0	0,3	11,2	42,2

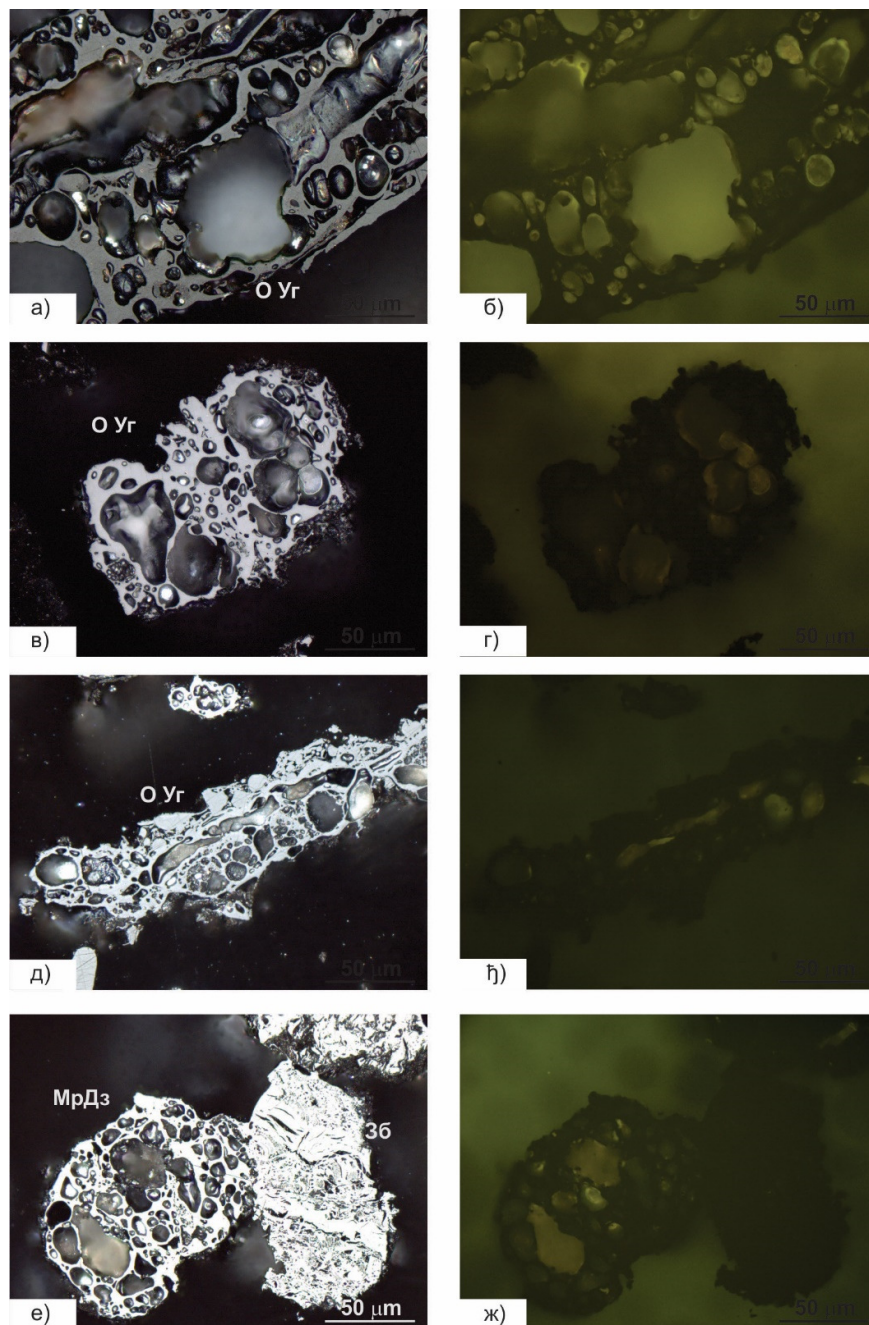
Прилог 6: Сlike делимично одреаговалог угља и коксног остатка на различитим температурама



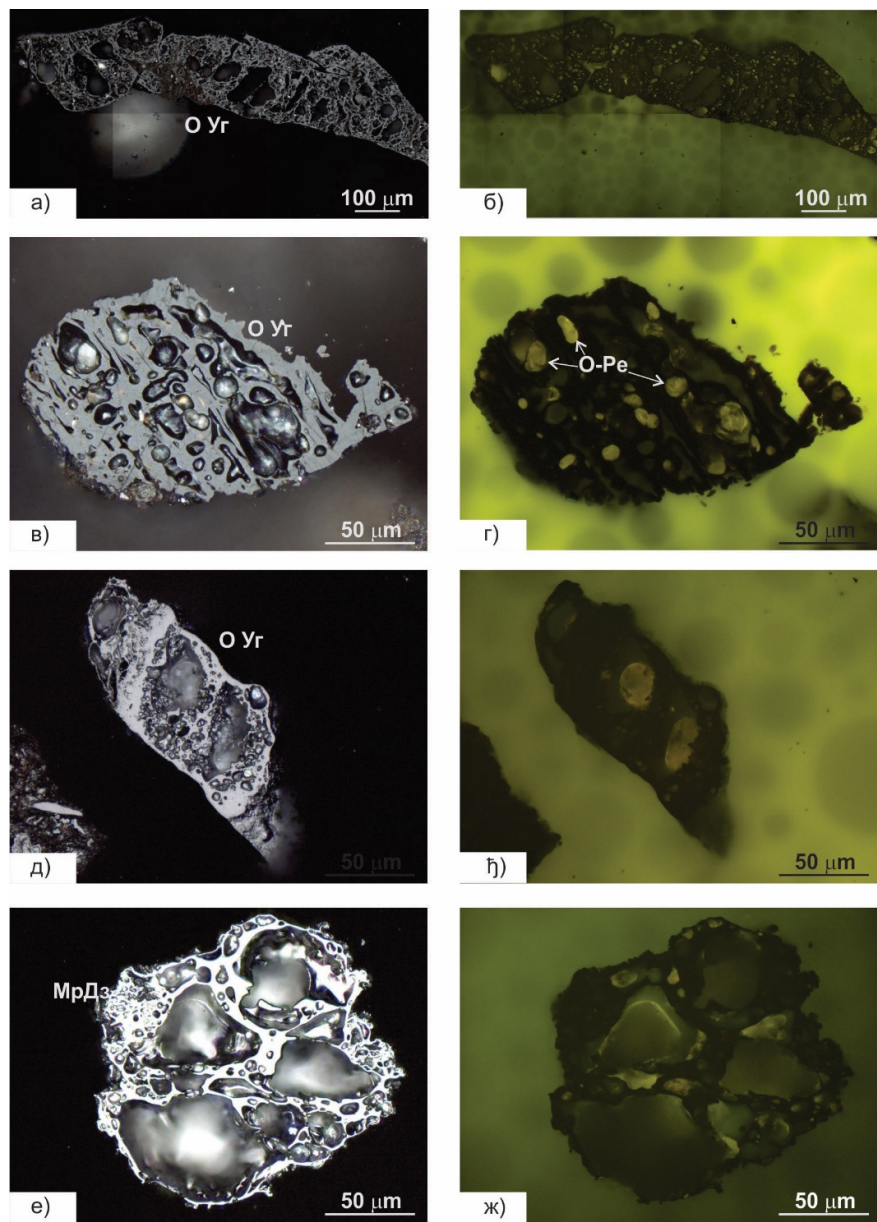
Прилог 6.1. Изглед одреаговалог угља на 500°C (а,б, в, г, д, ж) и зрна ценосфере са танким зидовима 900°C (е, ж) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно); Легенда: Ре – резинит; О Уг – одреаговали угаљ; ЦсТз – са танким зидовима.



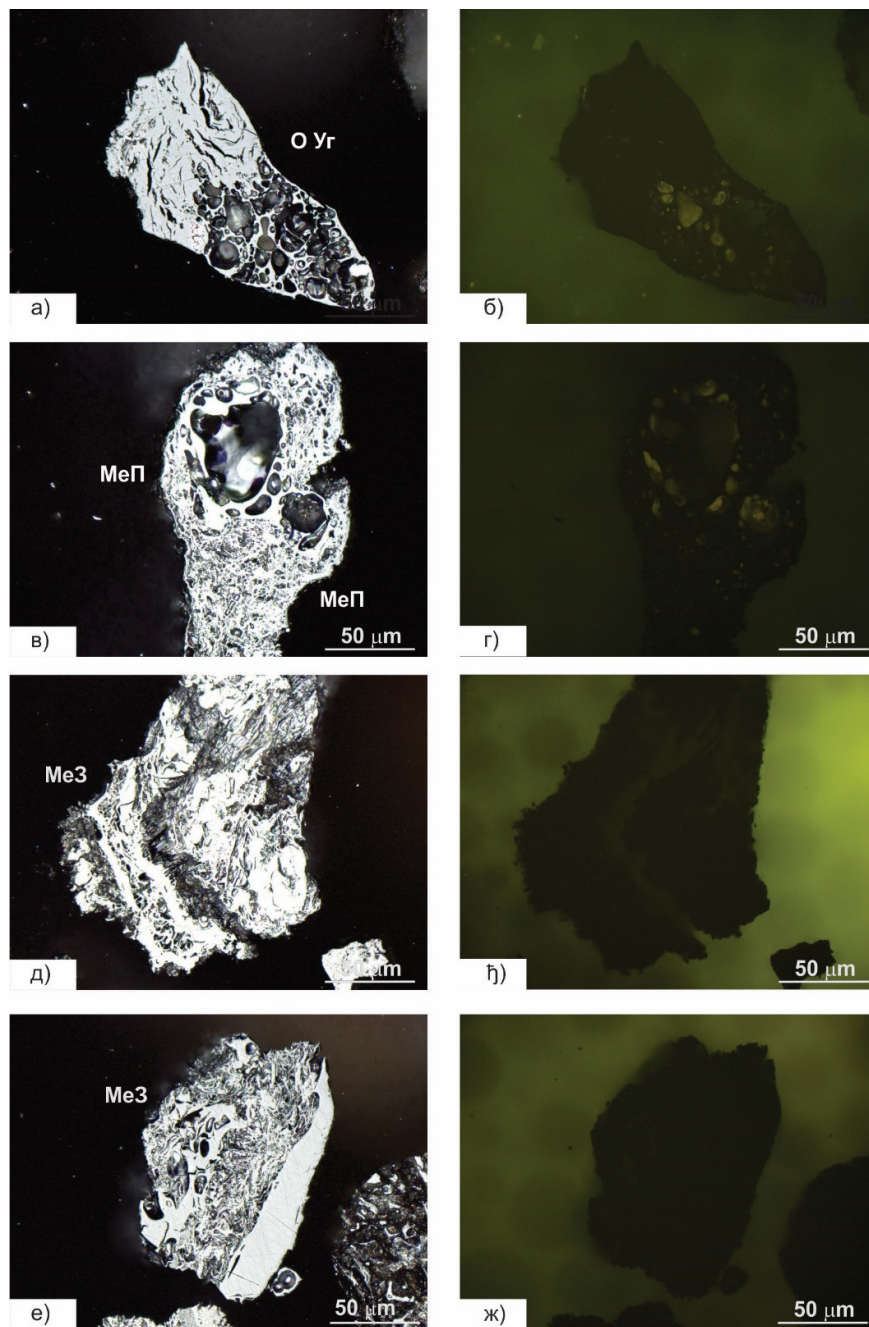
Прилог 6.2. Изглед делимично одреговалог угља на 300°C (а,б), одреговалим угљем 500 °С (в, г) и ценосфере са дебелим зидовима 900°C (д, ђ, е, ж) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно); Легенда: Те – текстинит; О Уг – одреговали угаљ; ЦсДз – са дебелим зидовима.



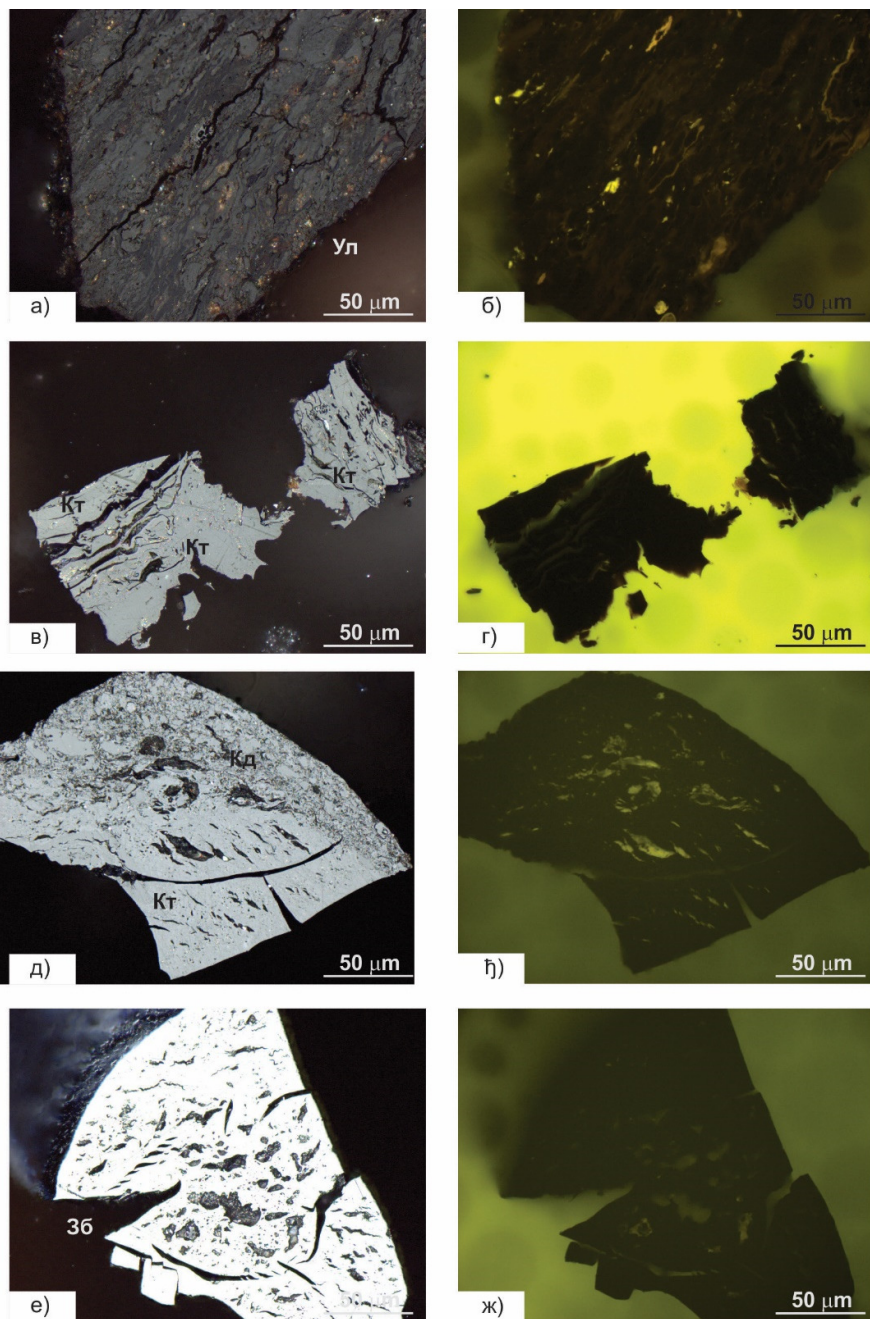
Прилог 6.3. Изглед одреаговалог угља на 300°C (а,б), 700 °C (в, г), 900°C (д, ђ) и зрна коксног остатка и то мрежасте са дебелим зидовима и збијене (900°C; е, ж) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно); Легенда: О Уг – одреаговали угаљ; Мрдз – мрежаста са дебелим зидовима; Зб – збијена.



Прилог 6.4. Изглед одреаговалог угља на 300°C (а,б), 500 °С (в, г), 900°C (д, ђ) и мрежасте са дебелим зидовима (900°C; е, ж) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно); Легенда: О УГ – одреаговали угаљ; ОРе – делимично одреаговали резинит; МрДз – мрежаста са дебелим зидовима.

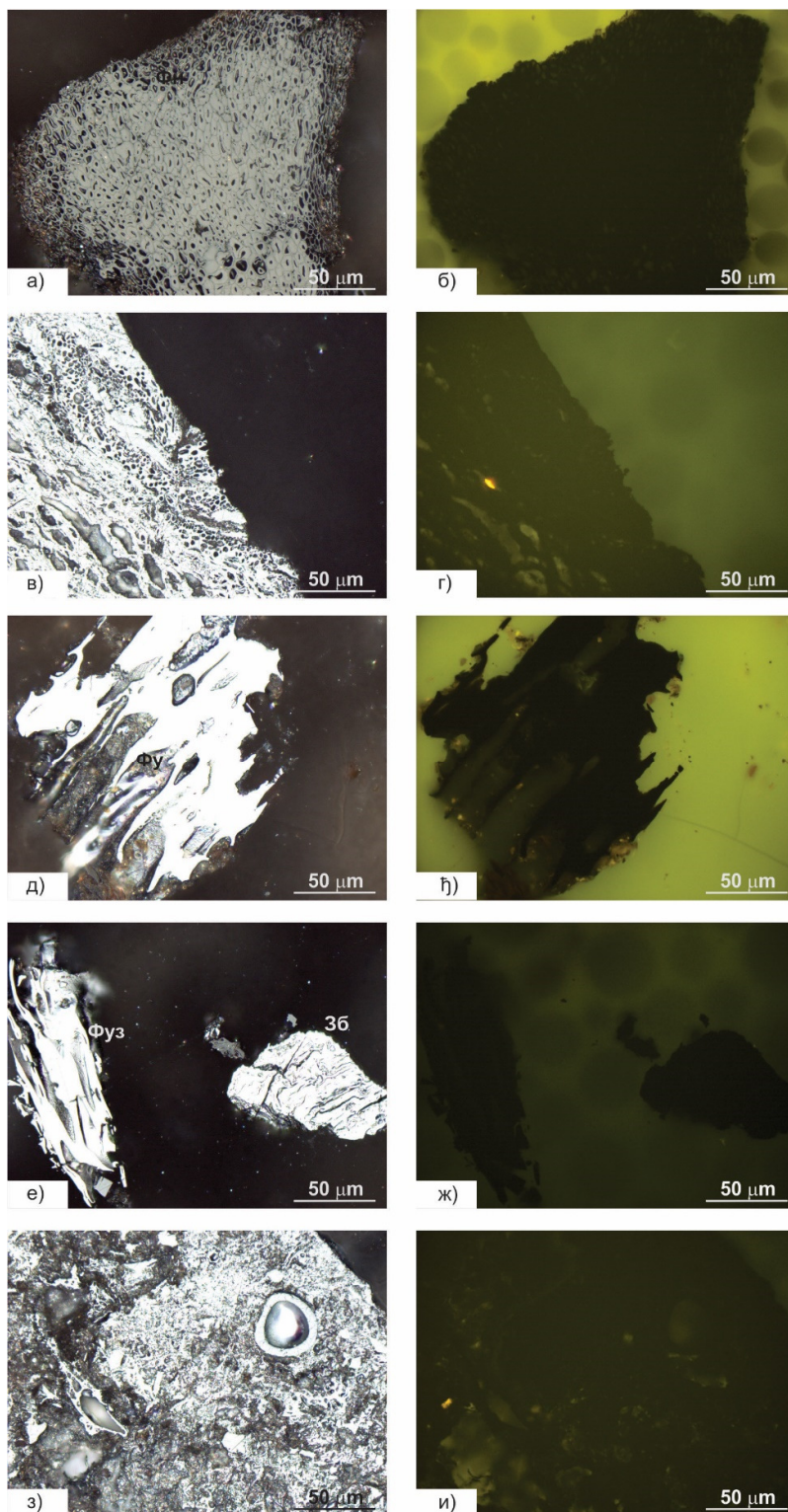


Прилог 6.5. Изглед одреаговалог угља на 900°C (а, б) и зрна мешовитог порозног и збијеног коксног остатка (900°C; в, г, д, ж, е, ж) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно); Легенда: О Уг – одреаговали угаљ („витринит“); МеП – мешовита порозна; МеЗ – мешовит збијена.



Прилог 6.6. Изглед слабодреаговалог угља на 700°C (а,б), одреаговалог угља („витринита) на 700 °С (в, г, д, њ) и зрна збијеног коксног остатка (900°C; е, ж) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно);

Легенда: Те – текстинит; Ул – улминит; Ат – атринит; Сп – споринит; Кт – колотелинит; Кд – колодетринит; Зб – коксни остатак - збијена.



Прилог 6.7. Изглед фузинита на 300°C (а,б), фунгинита на 700 °С (в, г) и фузиноида на 900°C (д, њ, е, ж, з, и) у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно); Легенда: Фу – фузинит; Фн – фунгинит; Фуз – фузиноид

Биографија аутора

Миодраг Животић рођен је 30.09.1981. године у Београду. Након завршене основне школе уписао је Четрнаесту гимназију у Београду (природно-математички смер), коју је завршио 2000. године. Машински факултет Универзитета у Београду уписао је 2000. године, а дипломирао је 2007. године, на одсеку термотехника.

Запосле је у компанији Енергопројект – ЕНТЕЛ а.д. од 16.12.2008. године где је тренутно на позицији Водећег инжењера. Током рада је учествовао на изради разноврсне пројектно-техничке документације, углавном везане за термоелектране и обновљиве изворе енергије, као и учествовао на консултантским уговорима у земљи и иностранству.

Служи се свим програмима из пакета Microsoft Office, као и специјализованим програмима за које поседује и сертификате: AutoCAD 2008 и MS Project 2007.

Такође поседује сертификате са специјалистичких обука:

- Основи рада Електрофилтра (у оквиру конференције ICESP),
- Практична употреба FIDIC услова уговарања,
- Основни / Виши курс управљања пројектима.

Положио је државни испит у Инжењерској комори и поседује лиценцу за одговорног пројектанта термотехнике, термоенергетике, процесне и гасне технике, и лиценцу за одговорног извођача термотехнике, термоенергетике, процесне и гасне технике.

Течно говори, чита и пише на енглеском језику.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Миодраг М. Животић _____

- Број индекса _____ D23/10 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ПОНАШАЊЕ ДОМАЋИХ ЛИГНИТА КОЛУБАРСКОГ И КОСТОЛАЧКОГ БАСЕНА
ТОКОМ ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА

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

Потпис аутора

У Београду, 13.07.2018.

Миодраг Животић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Миодраг М. Животић

Број индекса: D23/10

Студијски програм: Докторске академске студије – Машинско Инжењерство

Наслов рада: Понашање домаћих лигнита колубарског и костолачког басена током процеса термичког разлагања

Ментор: проф. др Драгослава Стојиљковић

Ментор: проф. др Александар Јововић

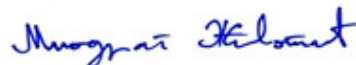
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис аутора

У Београду, 13.07.2018.



Изјава о коришћењу

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

ПОНАШАЊЕ ДОМАЋИХ ЛИГНИТА КОЛУБАРСКОГ И КОСТОЛАЧКОГ БАСЕНА
ТОКОМ ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА

која је моје ауторско дело.

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

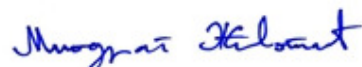
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 13.07.2018.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.