

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Ивана Д. Којића, мастер хемичара

Поштоване колегинице и колеге,

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду - Хемијског факултета, одржаној 14.12.2017. године одређени смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Ивана Д. Којића**, мастер хемичара, пријављене под насловом:

„Проучавање синергетског ефекта копиризације лигнита и полиетилена високе густине у отвореном систему – петрографски и геохемијски приступ”

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној 01.02.2018. године на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације под редним бројем 61206-263/2-18.

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Ивана Д. Којића написана је на 98 страна А4 формата (фонт 12, проред 1), садржи 52 слике и 17 табела. Подељена је на седам поглавља: 1. Увод (3 стране), 2. Теоријски део (23 стране), 3. Циљ и план истраживања (2 стране), 4. Експериментални део (6 страна), 5. Резултати и дискусија (53 стране), 6. Закључци (4 стране) и 7. Литература (7 страна, 124 цитата). Поред тога, дисертација садржи Захвалницу (1 страна), Извод на српском и енглеском језику (по 2 стране), Садржај (2 стране), Биографију кандидата (1 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У Уводу кандидат даје преглед истраживања изведених у овој дисертацији са освртом на њихов фундаментални и практични значај. Кандидат истиче проблеме недостатка енергије и негативних аспеката примене лигнита ниског квалитета за производњу електричне енергије и употребу у домаћинствима. Такође, сагледава растући проблем загађења животне средине услед нагомилавања отпадних полимерних материјала, чија су производња и примена у све већем порасту. Укратко су приказани и садржаји свих осталих поглавља.

У овом поглављу кандидат таксативно истиче предмет и циљеве рада. Циљ докторске дисертације је детаљно испитивање пиролизе узорка литотипова лигнита, полиетилена високе густине (*енг.* High Density Polyethylene, HDPE) и копиризације њихове смеше у отвореном систему, као могуће методе за рационалну примену нискоквалитетног лигнита (са садржајем пепела и преко 40 % и садржајем органског угљеника нижим од 30%) уз истовремену употребу пластичних кеса. Основни циљ је

био проучавање утицаја HDPE на принос и састав производа пиролизе различитих литотипова лигнита и испитивање присуства синергетског ефекта током копиролизе лигнита и HDPE, у поређењу са засебним пиролизама лигнита и HDPE. Поред тога, циљ је био и утврђивање могућности примене течног производа пиролизе смеше литотипова лигнита и HDPE, као пандана сировој нафти или синтетичкој нафти добијеној из уљних шејлова. Експерименти су изведени на барском, ксилитном и земљастом литотипу лигнита из басена Костолац, HDPE и њиховој смеси (копиролиза) у масеном односу 1:1. Као извор HDPE употребљена је пластична кеса. Пиролитички експерименти су урађени на температурама 400, 450 и 500 °C, које су изабране на основу резултата термогравиметријске анализе узорака, у циљу испитивања утицаја температуре на принос и својства производа пиролизе, као и ради утврђивања минималне температуре неопходне за постизање оптималног синергетског ефекта при копиролизи смеше лигнит/ HDPE. За један узорак (барски литотип лигнита који је имао најнижи садржај органског угљеника), HDPE и њихову смешу, пиролизе су урађене и на 550 и 600 °C, да би се проверило да ли даљи пораст температуре доприноси синергетском ефекту. Синергетски ефекат је праћен на свим пиролитичким производима, течном, чврстом и гасовитом, а детаљно испитивање ових производа уједно је омогућило целокупно сагледавања процеса у смислу квалитета производа копиролизе, у поређењу са производима засебних пиролиза лигнита и HDPE.

У Теоријском делу кандидат је дао преглед литературних података о постанку и саставу угља. У посебним целинама обрађени су подела угљева према пореклу органске супстанце, степену карбонификације и класама. Обрађен је састав угљева, при чему је посебна пажња посвећена органској супстанци. Описани су литотипови лигнита, као и микроскопске компоненте угља, које подразумевају преглед мацерала хуминитске, липтинитске и инертинитске групе. У овом поглављу приказани су процес производње полиетилена, његови типови, структура, својства и области примене. Посебна пажња је посвећена полиетилену високе густине, као супстрату који је коришћен у овој докторској дисертацији. Следећа целина у оквиру Теоријског дела обухвата опис пиролизе угља и производа који се овом методом добијају, као и утицај параметара пиролизе на принос и састав производа. На исти начин обрађена је и пиролиза полиетилена високе густине. Последња целина овог поглавља односи се на копиролизу угља и HDPE, и обухвата интеракције органске супстанце угља и полимера, карактеризацију добијених производа и методе за праћење синергетског ефекта између ова два супстрата током термалног третмана.

У поглављу Циљ и план истраживања још једном су јасно дефинисани задаци и циљеви рада на докторској дисертацији и изнесен план рада. Такође, објашњене су основе за одабир узорака лигнита, масеног односа лигнита и HDPE при копиролизи, као и избора пиролитичког поступка и примењеног температурног опсега.

У поглављу Експериментални део је дат преглед метода и инструмената који су коришћени током израде ове дисертације и детаљно су описане експерименталне процедуре. Термогравиметријском анализом (*енг.* Thermogravimetric analysis, TGA) литотипова лигнита и пластичне кесе, као и њихове смеше утврђене су оптималне температуре при којима је деградација узорака најинтензивнија и прелиминарно окарактерисан међусобни утицај органске супстанце лигнита и HDPE при термичком третману. Пиролиза преекстрахованих лигнита, HDPE и њихове смеше, у масеном односу 1:1, је изведена на температурама од 400, 450 и 500 °C у отвореном систему. Пиролизе су извођене у отвореном систему да би се спречиле секундарне реакције (даље краковање, циклизација, ароматизација и коксовање добијених течних производа пиролизе на чврстом остатку), што доприноси већем приносу течног пиролизата. Температурни опсег пиролизе, 400-500 °C је изабран на основу термогравиметријских

особина узорака лигнита и HDPE, те чињенице да је лигнит у овом температурном опсегу у пластичном стању. Масени однос лигнита и HDPE је изабран на основу прелиминарних испитивања и литературних података, који су показали да је максималан синергетски ефекат примећен код меша које садрже између 20 и 50 % угља, као и чињенице да већи садржај пластике може да створи „дебео“ филм који спречава ослобађање течних и гасовитих производа пиролизе. За један узорак (барски литотип лигнита који је имао најнижи садржај органског угљеника), HDPE и њихову смешу, пиролизе су урађене и на 550 и 600 °C, да би се проверило да ли даљи пораст температуре доприноси синергетском ефекту. Синергетски ефекат је праћен на свим пиролитичком производима, течном, чврстом и гасовитом, и уједно је испитан њихов састав и квалитет. Битумени изоловани из узорака лигнита и течни пиролитички производи су након таложења асфалтена, раздвојени применом хроматографских техника на алифатичну, ароматичну и поларну (NSO) фракцију и одређен је њихов групни састав. Молекулски састав алифатичне и ароматичне фракције битумена лигнита и свих течних пиролизата је детаљно испитан гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (*енг.* Gas Chromatography-Mass Spectrolemtry, GC-MS). Урађено је мерење изотопског састава угљеника појединачних једињења у алифатичној и ароматичној фракцији свих течних пиролизата (литотипови лигнита, HDPE и њихове меше), применом гаснохроматографске-изотопски однос-масеноспектрометријске анализе (*енг.* Gas Chromatography-Isotope Ratio-Mass Spectrometry, GC-IR-MS). У полазним супстратима и чврстим производима пиролизе одређен је садржај хигроскопне влаге и пепела Чврсти производи пиролизе и копиризе, као узорци литотипова лигнита, су даље детаљно окарактерисани петрографским методама. Оне су обухватале одређивање квантитативног састава мацерала хуминитске (текстинит, улминит, атринит, денсинит, гелинит и корпохуминит), витринитске (телинит, колотелинит, витродетринит, колодетринит, корпогелинит и гелинит), липтинитске (споринит, кутинит, резинит, суберинит, битуминит и липтодетринит), инертинитске групе (фузинит, семифузинит, макринит, фунгинит, микринит и инертдетринит) и минералних материја (глине, карбонати, пирит и др.), као и за мерење рефлексије хуминита/витринита. Полазни узорци лигнита, HDPE, њихове меше и сви чврсти производи пиролизе су окарактерисани и Rock-Eval анализом, на основу које је израчунат велики број параметара и урађена процена утицаја HDPE на генеративни угљоводонични потенцијал литотипова лигнита. Елементарном анализом је одређен садржај укупног угљеника, органског угљеника, сумпора, водоника, азота и кисеоника у свим полазним супстратима и чврстим производима пиролизе. Одређена је топлотна моћ узорака лигнита и чврстих производа њихове пиролизе и копиризе са HDPE. Пошто при пиролизи у отвореном систему није могуће сакупити и непосредно анализирати гасовите производе, њихов састав је процењен индиректно, применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом купловане са TGA (*енг.* Thermogravimetric analysis coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, TGA-FTIR).

Поглавље Резултати и дискусија подељено је у пет великих целина у којима су изложени и детаљно продискутовани резултати ове дисертације.

Први део поглавља обухвата интерпретацију резултата термогравиметријске анализе. Резултати TGA показују да се интензивно разлагање и лигнита и HDPE одвија у сличном температурном опсегу, од 400 до 500 °C. У присуству сва три литотипа лигнита, HDPE почиње да се топи на око 5 °C нижој температури него при термичком разлагању самог HDPE, јер ослобађање влаге из лигнита које претходи топљењу HDPE поспешује овај процес. Невезано од литотипа лигнита, почетак интензивног губитка масе HDPE у меши са лигнитом се помера за око 10 °C нижу температуру у односу на

термограм HDPE. Процент неизреговалог остатка на 500 °C за смешу лигнит/HDPE је код барског и земљастог литотипа за око 6 % нижи од теоријског, док су код ксилитног литотипа ове вредности сличне. У температурном опсегу од 500 до 900 °C не долази до значајнијег утицаја HDPE на деградацију органске супстанце сва три литотипа лигнита, будући да су експериментални и теоријски проценат неизреговалог остатка приближни.

У следећој целини урађена је интерпретација приноса производа пиролизе лигнита, HDPE и њихове смеше у отвореном систему и одређен синергетски ефекат. Као што је и очекивано, повећање температуре пиролизе резултовало је повећањем конверзије свих испитиваних узорака (литотипови лигнита, HDPE и њихове смеше) у течне и гасовите производе. Међутим, пораст приноса течних и гасовитих производа са порастом температуре пиролизе је израженији за HDPE и смеше литотипова лигнита са HDPE, него за саме узорке литотипова лигнита. Принос гасовитих производа за сва три литотипа добијен копиролизом лигнит/HDPE нижи је у односу на пиролизу самих лигнита на 400 °C. На 450 °C, приноси су слични, док је на температури од 500 °C, принос гасовитих производа добијен копиролизом смеше лигнит/HDPE 1,4-1,8 пута већи од оног из пиролизе самог лигнита. Принос гаса добијеног копиролизом смеше лигнит/HDPE већи је од приноса гаса који се добија пиролизом HDPE у целом температурном интервалу 400-500 °C, а на 500 °C повећање приноса је од 2,5 до 2,9 пута. Највећи принос течних пиролизата за све испитиване узорке забележен је на 500 °C, док је на вишим температурама фаворизовано њихово даље краковање у гасовите производе. Приноси течних производа добијених копиролизом смеше литотипова лигнита са HDPE знатно су већи од оних добијених пиролизом самог лигнита (5,3-16,8 пута на температурама ≥ 450 °C). Ови резултати указују да је за пораст приноса и течних и гасовитих производа при копиролизи оптимална температура 500 °C. Позитиван синергетски ефекат при копиролизи смеше лигнит/HDPE, који је резултовао већим приносима течних (до 10 %) и гасовитих производа (до 20 %), и мањим приносом чврстог производа (око 30 %) од теоријских, јасно се примећује на температури ≥ 450 °C, а највећи је на 500 °C.

Трећа целина обухвата карактеризацију чврстих производа пиролизе лигнита, HDPE и њихове смеше. При пиролизи сва три литотипа лигнита у присуству HDPE, у поређењу са пиролизом самог лигнита на истој температури, уочене су промене, пре свега у концентрацији витринита и липтинита, али у случају витринита на различитим мацералима ове групе (корпогелинит, колотелинит и колодетринит), у зависности од литотипа. Међу мацералима липтинитске групе у присуству HDPE највеће промене у концентрацији запажене су за липтодетринит и суберинит, а међу инертинитским мацералима, за микринит и донекле, инертодетринит. Типично својство земљастог литотипа је појава мацерала битуминита при пиролизи у присуству HDPE. Пораст температуре пиролизе значајно повећава степен зрелости органске супстанце сва три литотипа лигнита и у присуству HDPE и без њега (од стадијума лигнита до камених угљева). Поређење вредности рефлексије витринита у чврстим остацима пиролизе литотипова лигнита са HDPE и без њега на истој температури показује да су мерене рефлексије на 400 °C нешто ниже у присуству HDPE, услед преферентног краковања алифатичних низова HDPE, што резултује смањењим степеном ароматизације витринита. На 450 °C рефлексије витринита чврстих остатака су готово идентичне у чврстим остацима пиролизе са HDPE и без њега, док су на 500 °C сличне, или благо повишене у присуству HDPE, што је у сагласности са најизраженијим синергетским ефектом на овој температури и скоро потпуним искоришћењем угљоводоничног генеративног потенцијала чврстих остатака копиролизе лигнит/HDPE. Резултати Rock-Eval анализе показују да додатак HDPE лигниту повећава његов генеративни потенцијал за стварање угљоводоника за око 8 пута. Чврсти остаци свих узорака након

пиролизе у отвореном систему показују тренд смањења водоничног (HI) и кисеоничног индекса (OI) са повећањем температуре пиролизе, што је резултат стварања течних и гасовитих производа. Нагли пад HI за чврсте остатке HDPE и смеше лигнит/HDPE између 400 и 500 °C је у складу са највећим губитком масе у истом температурном опсегу током TGA анализе. Вредности Rock-Eval параметара (S1, S2 и HI, који указују на потенцијал за генерисање, пре свега течних угљоводоника) за полазне смеше лигнит/HDPE веће су од теоријских вредности, (лигнит + HDPE)/2, код сва три литотипа. С друге стране, експерименталне вредности поменутих Rock-Eval параметара за смеше лигнит/HDPE су ниже од теоријских за чврсте остатке добијене пиролизом на 450 и 500 °C. Ови резултати су у сагласности са приносима производа пиролизе и потврђују синергетски ефекат између сва три литотипа лигнита и HDPE на наведеним температурама, који резултује повећаним стварањем течних и гасовитих производа. Резултати елементарне анализе, у сагласности са подацима из Rock-Eval пиролизе, показали су да чврсти остаци копиризације лигнит/HDPE имају већи садржај органског угљеника и нижи садржај водоника и кисеоника од почетног лигнита и чврстих производа пиролизе лигнита, што позитивно утиче на топлотну моћ. Теоријске (израчунате) вредности и експериментални резултати елементарне анализе су скоро идентични за полазну смешу лигнит/HDPE и врло слични за чврсте производе добијене на 400 °C. Са друге стране, повећање садржаја угљеника праћено двоструким смањењем садржаја водоника, у поређењу са теоријским вредностима, за чврсте производе копиризације смеше лигнит/HDPE добијене на температурама ≥ 450 °C, потврђује присуство синергетског ефекта. Доња топлотна моћ чврстих остатака лигнита/HDPE је већа у поређењу са лигнитом и пиролизатима лигнита, и слична вредностима за мрке и камене угљеве са високим садржајем испарљивих материја.

У четвртој целини овог поглавља урађена је интерпретација резултата испитивања течних производа пиролизе литотипова лигнита, HDPE и њихове смеше. Течни производ копиризације сва три литотипа лигнита са HDPE на температури ≥ 450 °C садржи преко 65 % угљоводоника, што је више од теоријске вредности за смешу лигнит/HDPE, и слично садржају угљоводоника у нафти генерисаној у раној фази „нафтног прозора“. Молекулски састав алифатичне фракције течних пиролизата смеше литотипова лигнита и HDPE је релативно сличан пиролизатима HDPE, што је и очекивано, будући да је додатком HDPE лигниту, генеративни потенцијал за стварање угљоводоника порастао око 8 пута. Слично, као и код пиролизата HDPE, неvezано од температуре пиролизе, најзаступљенија једињења су хомолози *n*-алкана, *n*-алк-1-ена и терминалних *n*-диена, са уједначеном заступљеношћу непарних и парних хомолога. Значајнија разлика у саставу алифатичне фракције у зависности од литотипа лигнита није запажена. Течни производи пиролизе смеше литотипа лигнита са HDPE на температури 400 °C имају већу заступљеност дуголанчаних хомолога нормалног низа, у опсегу од C₂₄ до C₃₂. Ова доминација је нешто мање изражена у пиролизатима лигнит/HDPE на 450 °C, док је на температури од 500 °C, детектован већи проценат кратколанчаних хомолога у свим пиролизатима лигнит/HDPE, у односу на пиролизате како лигнита, тако и HDPE, што јасно указује на синергетски ефекат. Такође, пиролизати лигнита са HDPE на 500 °C имају расподеле *n*-алкана, сличне нафтним. Ароматичне фракције течних пиролизата лигнита и пиролизата лигнит/HDPE састоје се од нафталена, фенантрена, флуорена, пирена, хризена, дибензофурана и њихових метилованих деривата. Иако пиролизати HDPE не садрже ароматична једињења присутна у пиролизатима литотипова лигнита, разлике у садржају индивидуалних ароматичних једињења у пиролизатима лигнита и смеше лигнит/HDPE су очигледне за сва три литотипа и огледају се пре свега кроз варијације у садржају фенантрена у односу на његове метиловане деривате, као и односе фенантрена и кадалена, односно

триметил- и тетраметилнафталена. Састав појединачних угљоводоника у ароматичним фракцијама течног производа копиризације лигнит/HDPE, на свим температурама, а посебно на 500 °C су сличне оним у ароматичној фракцији угља вишег ранга и сировој нафти копненог порекла. Главна разлика између састава течних пиролизата лигнит/HDPE и сирове нафте запажена је у алифатичној фракцији и огледа се кроз присуство *n*-алкена и *n*-диена у пиролизатима, којих у сировој нафти нема. Међутим, присуство ових незасићених угљоводоника не представља значајнији проблем, будући да су *n*-алкени такође, регуларни састојци синтетичке нафте добијене из уљних шејлова. У сагласности са веома сличним расподелама угљоводоника нормалног низа у течним пиролизатима HDPE и смеше лигнита са HDPE на 400 °C, изотопски састав угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) је такође веома сличан. У пиролизатима смеше лигнит/HDPE на 450 °C, $\delta^{13}\text{C}$ вредности краткоранчаних хомолога су и даље приближније онима у пиролизату HDPE него у пиролизату лигнита, што указује на њихово преовлађујуће порекло из HDPE, док су $\delta^{13}\text{C}$ вредности за средње- и дуголанчане хомологе негативније него у пиролизатима лигнита и пиролизатима HDPE. У копиризацијама смеше лигнит/HDPE на температури од 500 °C овај ефекат обогаћивања угљоводоника изотопом ^{12}C (у поређењу са пиролизатима лигнита и HDPE) је евидентан у целом опсегу *n*-алкана и *n*-алк-1-ена. Ови подаци потврђују појачану интеракцију између органске супстанце лигнита и HDPE на температури од 450 °C, а посебно на 500 °C, што фаворизује деградацију лабилнијих ^{12}C - ^{12}C веза, како у HDPE, тако и у керогену лигнита. Поређењем $\delta^{13}\text{C}$ вредности индивидуалних ароматичних једињења у пиролизатима лигнита и пиролизатима лигнит/HDPE, добијеним на истој температури, запажа се благо снижење овог параметра, које се може приписати утицају HDPE који је знатно обогаћенији лакшим угљениковим изотопом. Ове разлике су најочљивије у пиролизатима на 500 °C, што још једном потврђује најјачи синергетски ефекат лигнит/HDPE на овој температури.

Последња, пета целина у овом поглављу односи се на резултате анализе гасовитих производа пиролизације литотипова лигнита HDPE и њихове смеше. TGA-FTIR термограми литотипова лигнита указују на неповољан састав гаса који се углавном састоји од водене паре, CO_2 и CO , док су угљоводоници присутни у малој количини и углавном су представљени гасовитим алкенима. Главне компоненте у гасовитом производу пиролизације HDPE су лаки угљоводоници (алкани и алкени), међу којима су најзаступљенији метан и етен. Идентификован је врло мали садржај CO_2 који се може објаснити присуством мале количине кисеоника у полазном HDPE, која највероватније потиче од адитива додатих ради побољшања својстава HDPE. TGA-FTIR термограми смеше сва три литотипа лигнита и HDPE показују да гас садржи сва једињења (CO_2 и CO , водену пару и лаке угљоводонике) присутна у TGA-FTIR термограмима самог лигнита и HDPE. Пораст садржаја угљоводоника указује да додаток HDPE лигниту може значајно побољшати квалитет састава гаса, у поређењу са гасом добијеним пиролизацијом лигнита, код сва три литотипа.

У поглављу Закључци кандидат је на основу детаљно продискутованих резултата, систематски резимирао закључке који су проистекли из ове докторске дисертације.

Поглавље Литература садржи 124 референце, наведене по абecedном реду и обухвата публикације релевантне за област истраживања.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У докторској дисертацији је урађено детаљно испитивање пиролизације барског, ксилитног и земљастог литотипа лигнита (из басена Костолац), полиетилена високе

густине (*енг.* High Density Polyethylene, HDPE) и копиролизу њихове смеше у отвореном систему, као могуће методе за рационалну примену нискоквалиетног лигнита (са садржајем пепела и преко 40 % и садржајем органског угљеника < 30%), уз истовремену употребу пластичних кеса. Основни циљ је био проучавање утицаја HDPE на принос и састав производа пиролизе различитих литотипова лигнита и испитивање присуства синергетског ефекта током копиролизу лигнита и HDPE, у поређењу са засебним пиролизама лигнита и HDPE. Поред тога, циљ је био и утврђивање могућности примене течног производа пиролизе смеше литотипова лигнита и HDPE, као пандана сировој нафти или синтетичкој нафти добијеној из уљних шејлова. Синергетски ефекат је праћен на свим пиролизичким производима, течном, чврстом и гасовитом, а детаљно испитивање ових производа уједно је омогућило целокупно сагледавање процеса у смислу квалитета производа копиролизу, у поређењу са производима засебних пиролиза лигнита и HDPE.

Позитиван синергетски ефекат при копиролизи смеше сва три литотипа лигнита са HDPE, који је резултовао већим приносима течних (до 10 %) и гасовитих производа (до 20 %), и мањим приносом чврстог производа (за око 30 %) од теоријских, установљен на температури ≥ 450 °C, а највећи је био на 500 °C.

Додатак HDPE лигниту повећава његов угљоводонични генеративни потенцијал за око 8 пута. Принос гасовитих производа за сва три литотипа добијен копиролизом лигнит/HDPE нижи је у односу на пиролизу лигнита на 400 °C. На 450 °C, приноси су слични, док је на температури од 500 °C, принос гасовитих производа добијен копиролизом смеше лигнит/HDPE, 1,4-1,8 пута већи од оног из пиролизе самог лигнита. Гасовити производи добијени копиролизом сва три литотипа лигнита са HDPE имају већи садржај угљоводоника у поређењу са гасом добијеним пиролизом лигнита, и састоје се од CO, CO₂, угљоводоника (са доминацијом етена) и водене паре.

Највећи принос течних пиролизата за све испитиване узорке забележен је на 500 °C, док је на вишим температурама фаворизовано њихово даље краковање у гасовите производе. Приноси течних производа добијених копиролизом смеше литотипова лигнита са HDPE знатно су већи од оних добијених пиролизом самог лигнита (5,3-16,8 пута на температурама ≥ 450 °C). Групни састав и угљоводонични састав алифатичне и ароматичне фракције течних производа копиролизу лигнит/HDPE, на 500 °C су веома слични онима у синтетичкој нафти добијеној из уљних шејлова. Једина разлика између састава течних пиролизата смеше лигнит/HDPE и сирове нафте запажа се у алифатичној фракцији и огледа се кроз присуство *n*-алкена и *n*-диена у пиролизатима, којих у сировој нафти нема. Међутим, присуство ових незасићених угљоводоника не би требало да представља проблем. Изотопски састав угљеника у индивидуалним *n*-алканима и *n*-алк-1-енима, и ароматичним угљоводонцима, који показује обогаћење ¹²C изотопом у копирозатима смеше сва три литотипа лигнита са HDPE, у поређењу са пиролизатима самог лигнита и HDPE, недвосмислено потврђује синергетски ефекат на 450 °C и посебно, на 500 °C, који фаворизује деградацију како HDPE, тако и керогена лигнита, праћену преферентним раскидањем лабилнијих ¹²C-¹²C веза.

При пиролизи сва три литотипа лигнита у присуству HDPE, у поређењу са пиролизом самог лигнита на истој температури, уочене су промене, пре свега у концентрацији витринита и липтинита, али у случају витринита на различитим мацералима ове групе (корпогелинит, колотелинит и колодетринит), у зависности од литотипа. Међу мацералима липтинитске групе у присуству HDPE највеће промене у концентрацији запажене су за липтодетринит и суберинит, а међу инертинитским мацералима, за микринит и донекле, инертдетринит. Пораст температуре пиролизе значајно повећава степен зрелости органске супстанце сва три литотипа лигнита и у присуству HDPE и без њега (од стадијума лигнита до камених угљева). Поређење

вредности рефлексије витринита у чврстим остацима пиролизе литотипова лигнита са HDPE и без њега на истој температури показује да су мерене рефлексије на 400 °C нешто ниже у присуству HDPE, услед преферентног краковања алифатичних низова HDPE, што резултује смањеним степеном ароматизације витринита. На 450 °C рефлексије витринита чврстих остатака су готово идентичне у чврстим остацима пиролизе са HDPE и без њега, док су на 500 °C сличне, или благо повишене у присуству HDPE, што је у сагласности са најизраженијим синергетским ефектом на овој температури и скоро потпуним искоришћењем угљоводоничног генеративног потенцијала чврстих остатака копиролизе лигнит/HDPE.

Елементарна анализа и Rock-Eval пиролиза су показали да чврсти остаци копиролизе лигнит/HDPE имају већи садржај органског угљеника и нижи садржај водоника и кисеоника од почетног лигнита и чврстих производа пиролизе лигнита за сва три литотипа, што позитивно утиче на топлотну моћ. Доња топлотна моћ чврстих остатака копирилизе лигнит/HDPE је већа у поређењу са лигнитом и пиролизатима лигнита, и слична вредностима за мрке и камене угљеве са високим садржајем испарљивих материја.

Синергетски ефекат при копиролизи сва три литотипа лигнита са HDPE запажен је на температури ≥ 450 °C, док су оптимални услови за пораст приноса течних и гасовитих производа, као и квалитет угљоводоничног састава течних производа достигнути на 500 °C. Резултати лабораторијских истраживања изведених у овој дисертацији указују да се копироза у отвореном систему на 500 °C може сматрати додатном методом од интереса за рационалну употребу нискоквалитетних лигнита, уз истовремено искоришћење пластичних кеса израђених од HDPE.

V. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

У великом броју земаља у свету, укључујући и Републику Србију лигнит је значајан енергетски ресурс. Наша земља је на трећем месту у Европи по производњи лигнита у 2017. години, иза Немачке и Пољске, односно на петом месту, ако се у обзир узму и делимично европске земље, Русија и Турска.¹ Међутим, примена лигнита претежно је ограничена на сагоревање у ложиштима котлова термоелектрана. Лигнит је мрки угаљ ниског квалитета са релативно високим садржајем пепела и воде, те има ниску доњу топлотну моћ, што се посебно односи на земљасте, а у појединим случајевима и на барски литотип лигнита,² док одлагање пепела на депоније ствара озбиљан проблем у животној средини. С друге стране, енормни пораст употребе материјала на бази HDPE захтева проналажење решења за ефикасан третман и искоришћење овог пластичног отпада. Имајући у виду да HDPE може бити извор водоника током пиролизе водоником сиромашних супстрата, као што је органска супстанца лигнита, те да копироза лигнита и HDPE резултује балансом у садржају водоника и угљеника, циљ ове докторске дисертације био је да кроз детаљно испитивање утицаја HDPE на пиролизу лигнита омогући унапређење примене лигнита, уз истовремени третман отпадног HDPE.

Последњих десетак година извођена су слична истраживања утицаја HDPE на пиролизу чврстих горива.³⁻⁷ Међутим, испитивање синергетског ефекта при копиролизи углавном је било углавном ограничено на примену термогравиметријске анализе и поређење приноса течних, гасовитих и чврстих производа копиролизе са теоријским приносима. Генерално, ретке су публикације у којима је детаљно испитиван састав течних и гасовитих производа на молекулском нивоу,^{4,8} а, врло су оскудни и подаци који се односе на анализу чврстог производа.

У овој дисертацији је по први пут урађена мацерална анализа и мерење рефлексије витринита на чврстом производу копиролизе лигнит/HDPE, што је омогућило да се утврди које компоненте керогена лигнита у највећој мери интерагују са HDPE при копиролизи. Такође, по први пут је мерена рефлексија витринита на чврстим производима копиролизе лигнит/HDPE, што је уз одређивање матурационих параметра израчунатих на основу обилности индивидуалних једињења у течним пиролизатима омогућило да се утврде промене зрелости органске супстанце лигнита у присуству HDPE и установи оптимална температура за добијање течног производа задовољавајућег угљоводоничног састава. У овој дисертацији је по први пут измерен изотопски састав угљеника у индивидуалним алифатичним и ароматичним угљоводонцима, у течним копиролизатима лигнит/HDPE. Ова мерења недвосмислено су потврдила појачану деградацију органске супстанце лигнита и HDPE при копиролизи и потврдила резултате осталих примењених метода о оптималној температури копиролизе. У овој докторској дисертацији је по први пут примењена Rock-Eval пиролиза, као метода за утврђивање пораста угљоводоничног генеративног потенцијала при копиролизи лигнита са HDPE и праћење синергетског ефекта. Резултати ове анализе су били у потпуној сагласности са експерименталним подацима других метода. Приноси течних производа добијени копиролизом смеше литотипова лигнита са HDPE знатно су већи од оних добијених пиролизом самог лигнита (5,3-16,8 пута на температурама ≥ 450 °C). Приноси течних и гасовитих продуката добијени копиролизом лигнит/HDPE на 450 °C у овом истраживању два пута су већи и слични, респективно, онима који су реферисани у литератури за пиролизу лигнита бољег квалитета (74,05 % органског угљеника без влаге и пепела) на 550 °C,⁹ док је експеримент на 500 °C обезбедио два пута веће приносе и течних и гасовитих производа, него у наведеној референци. Копиролиза смеше литотипова лигнита и HDPE на 450 и 500 °C дала је веће приносе течних и гасовитих производа од пиролизе лигнита бољег квалитета (64,35 % органског угљеника, без влаге; доња топлотна моћ 25,78 MJ/kg) на температури од 600 °C.⁸ Приноси течних и гасовитих производа копиролизе све три смеше лигнит/HDPE на 500 °C, такође су већи од приноса ових производа добијених третманом лигнита на температури 450 °C и притиску од 11,5 МПа, у присуству растварача, катализатора и водоника,¹⁰ који је садржао скоро два пута већу количину органског угљеника од барског и земљастог литотипа лигнита, коришћених током овог истраживања.

Актуелност ове проблематике потврђује и чињеница да је Иван Којић на основу планова и циљева истраживања ове дисертације добио престижну аустријску интернационалну стипендију “Ernst Mach“ (2018. године), што је и омогућило да се по први пут ураде детаљне изотопске анализе појединачних једињења у течним копиролизатима. Успешна међународна сарадња илустрована је кроз заједничке публикације наведене у поглављу „Г“ овог извештаја.

Литература:

1. Reichl C., Schatz M. (2019) *World Mining Data, Volume 34, Minerals Production*. Federal Ministry for Sustainability and Tourism, Republic of Austria, Vienna, 262 pp. (<https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2019.pdf>).
2. Đoković N., Mitrović D., Životić D., Bechtel A., Sachsenhofer R., Matić V., Glamočanin L., Stojanović K. (2018) Petrographical and organic geochemical study of the lignite from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac Basin, Serbia). *International Journal of Coal Geology* **195**, 139-171 (<https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.06.005>).
3. Aboulkas A., Makayssi T., Bilali L., El harfi K., Nadifiyine M., Benchanaa M. (2012) Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields. *Fuel Processing Technology* **96**, 209-213 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.001>).

- Matali S., Rahman N.A., Idris S.S., Alias A.B., Mohatar M.R. (2015) Co-pyrolysis and characteristics of Malaysian sub-bituminous coal and waste HDPE blends via TGA. *Jurnal Teknologi* **76**, 21-26 (<https://journals.utm.my/index.php/jurnalteknologi/article/view/5787>).
- Cai J., Wang Y., Zhou L., Huang Q. (2008) Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere. *Fuel Processing Technology* **89**, 21-27 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.006>).
- Melendi-Espina S., Alvarez R., Diez M.A., Casal M.D. (2015) Coal and plastic waste co-pyrolysis by thermal analysis–mass spectrometry. *Fuel Processing Technology* **137**, 351-358 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.024>).
- Brat Z., Janković B., Stojiljković D., Radojević M., Manić N. (2021) The assessment of synergistic effect on performing the co-pyrolysis process of coal and waste blends based on thermal analysis *Thermal Science*, OnLine-First (<https://doi.org/10.2298/TSCI210516310B>).
- Xu Y., Zhang Y., Wang Y., Zhang G., Chen L. (2013) Gas evolution characteristics of lignite during low-temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **104**, 625-631 (<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.004>).
- Ye C.P., Yang Z.J., Li W.Y., Rong H.L., Feng J. (2017) Effect of adjusting coal properties on HulunBuir lignite pyrolysis. *Fuel Processing Technology* **156**, 415-420 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.002>).
- You Q., Wu S.Y., Wu Y.Q., Huang S., Gao J.S., Shang J.X., Min X.J., Zheng H.A. (2017) Product distributions and characterizations for integrated mild-liquefaction and carbonization of low rank coals. *Fuel Processing Technology* **156**, 54-61 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.022>).

Г. Објављени и саопштени радови који чине део дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у врхунском часопису међународног значаја (M21), једном раду штампаном у часопису међународног значаја (M23) и седам саопштења штампаних у изводу на научним скуповима међународног значаја (M34).

Рад у врхунском часопису међународног значаја (M21)

- Kojić I., Bechtel A., Aleksić N., Životić D., Trifunović S., Gajica G., Stojanović K. (2021) Study of the synergetic effect of co-pyrolysis of lignite and high-density polyethylene aiming to improve utilization of low-rank coal. *Polymers* **13**, 759 (<https://doi.org/10.3390/polym13050759>) (Polymer Science 18/91; IF₂₀₂₀ = 4,329).

Рад у часопису међународног значаја (M23)

- Kojić I., Bechtel A., Kittinger F., Stevanović N., Obradović M., Stojanović K. (2018) Study of pyrolysis of high density polyethylene in the open system and estimation of its capability for co-pyrolysis with lignite. *Journal of the Serbian Chemical Society* **83**, 923-940 (<https://doi.org/10.2298/JSC171215027K>) (Chemistry, Multidisciplinary 140/172; IF₂₀₁₈ = 0,828).

Саопштења на научним скуповима међународног значаја штампана у изводу (M34)

- Kojić I., Gajica G., Životić D., Bechtel A., Stojanović K. (2015) Pyrolysis of lignite, HDPE and lignite/HDPE mixture. 67th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Potsdam, Germany, September 5-11, 2015. ICCP Program & Abstract Book, pp. 96-97.
- Kojić I., Bechtel A., Životić D., Stojanović K. (2016) Study of the synergetic effect of co-pyrolysis of lignite lythotypes and high density polyethylene. 68th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Houston, USA, September 18-23, 2016. ICCP Program & Abstract Book, pp. 77-78.

3. Kojić I., Bechtel A., Životić D., Stojanović K. (2017) Co-pyrolysis of lignite and high density polyethylene – characterisation of solid and liquid products. 69th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Bucharest, Romania, September 3-9, 2017. ICCP Program & Abstract Book, pp. 96-97.
4. Kojić I., Bechtel A., Trifunović S., Stojanović K. (2017) Pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in the open system. 28th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2017), Florence, Italy, September 17-22, 2017. Abstracts, Poster 194.
5. Kojić I., Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Životić D., Stojanović K. (2019) Maturation and isotopic changes of individual hydrocarbons in lignite lithotypes through diagenesis and early catagenesis. 29th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2019), Gothenburg, Sweden, September 1-6, 2019. Poster 288. ISBN: 978-946282304-4. Publisher: European Association of Geoscientists and Engineers, EAGE (<https://doi.org/10.3997/2214-4609.201903023>).
6. Kojić I., Životić D., Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Stojanović K. (2019) The influence of high density polyethylene on lignite organic matter during pyrolysis – insights from maceral and liquid hydrocarbons composition. 71st Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), The Hague, Netherlands, September 15-21, 2019. Book of Abstracts, p. 30.
7. Stojanović K., Kojić I. (2020) Thermal recycling of high density polyethylene and polypropylene old/new challenge during COVID-19 pandemic. 11th International Conference “Oil and Gas Chemistry”, Tomsk, Russia, September 28-October 2, 2020. Proceedings, p. 13. ISBN: 978-5-94458-185-3. Publisher: IOA of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk (https://www.ipc.tsc.ru/conf/11m2020/Conference_materials_2020.pdf).

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације проверена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (*Гласник Универзитета у Београду*, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма “iThenticate” утврђено је да количина подударана текста износи 14 %. Од тога, 3 % преклапања нађено је са радом проистеклим из докторске дисертације: Kojić I., Bechtel A., Aleksić N., Životić D., Trifunović S., Gajica G., Stojanović K. (2021) Study of the synergetic effect of co-pyrolysis of lignite and high-density polyethylene aiming to improve utilization of low-rank coal. *Polymers* **13**, 759, што је пре свега последица чињенице да овај рад садржи термине, који се наводе у сажетку дисертације на енглеском језику, ознаке параметара и њихове бројне вредности које су, разумљиво, у идентичном облику дате и у докторској дисертацији, а што је у складу са чланом 9. Правилника. Преклапање од 1 % нађено је са интернет страницом fedorabg.bg.ac.rs, и оно се пре свега односи на опште појмове. Преклапање од 1 % нађено је и са једном докторском дисертацијом из области лигнита, одбрањеном на Хемијском факултету, као резултат употребе општих термина који се тичу састава и поделе угљева, назива литотипова лигнита, мацерала, података о хемикалијама, уређајима и хроматографским методама, те ознака и формула за израчунавање геохемијских параметара. Преклапање са свим осталим изворима је мање од 1 %, и последица је цитата, личних имена/звања, библиографских података у коришћеној литератури, назива и скраћеница органских једињења и инструменталних техника, тј. тзв. општих места и појмова. Стога, Комисија сматра да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те да се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације **Ивана Д. Којића**, под насловом „Проучавање синергетског ефекта копиролизе лигнита и полиетилена високе густине у отвореном систему – петрографски и геохемијски приступ” закључила да је кандидат успешно одговорио на све постављене задатке и циљеве.

У докторској дисертацији је урађено детаљно испитивање пиролизе барског, ксилитног и земљастог литотипа лигнита, полиетилена високе густине (*енг.* High Density Polyethylene, HDPE) и копиролизе њихове смеше у отвореном систему, као могуће методе за рационалну примену нискоквалиетног лигнита (са садржајем пепела и преко 40 % и садржајем органског угљеника < 30%), уз истовремену употребу пластичних кеса. Основни циљ је био проучавање утицаја HDPE на принос и састав производа пиролизе различитих литотипова лигнита и испитивање присуства синергетског ефекта током копиролизе лигнита и HDPE, у поређењу са засебним пиролизама лигнита и HDPE. Поред тога, циљ је био и утврђивање могућности примене течног производа пиролизе смеше литотипова лигнита и HDPE, као пандана сировој нафти или синтетичкој нафти добијеној из уљних шејлова.

Позитиван синергетски ефекат при копиролизи смеше сва три литотипа лигнита са HDPE, који је резултовао већим приносима течних (до 10 %) и гасовитих производа (до 20 %), и мањим приносом чврстог производа (за око 30 %) од теоријских, установљен на температури ≥ 450 °C, а највећи је био на 500 °C. То је такође, документовано термогравиметријском анализом лигнита, HDPE и њихове смеше, Rock-Eval анализом полазних супстрата и свих чврстих производа пиролизе и мерењем рефлексије хуминита/витринита у њима. Изотопски састав угљеника у индивидуалним угљоводонцима, који показује обogaћење ¹²C изотопом у течним копиролизатима смеше сва три литотипа лигнита са HDPE, у поређењу са течним пиролизатима самог лигнита и HDPE, недвосмислено потврђује синергетски ефекат на 450 °C и посебно, на 500 °C.

Додатак HDPE лигниту повећава његов угљоводонични генеративни потенцијал за око 8 пута. На температури од 500 °C, принос гасовитих производа добијен копиролизом смеше лигнит/HDPE је 1,4-1,8 пута већи од оног из пиролизе самог лигнита. Гасовити производи добијени копиролизом сва три литотипа лигнита са HDPE имају већи садржај угљоводоника у поређењу са гасом добијеним пиролизом лигнита, и састоје се од CO, CO₂, угљоводоника (са доминацијом етена) и водене паре. Највећи принос течних пиролизата за све испитиване узорке забележен је на 500 °C. Приноси течних производа добијених копиролизом смеше литотипова лигнита са HDPE знатно су већи од оних добијених пиролизом самог лигнита (5,3-16,8 пута на температурама ≥ 450 °C). Течни производ копиролизе сва три литотипа лигнита са HDPE на температури ≥ 450 °C садржи преко 65 % угљоводоника, што је слично садржају угљоводоника у сировој нафти, генерисаној у раној фази „нафтног прозора“. Индивидуални угљоводонични састав алифатичне и ароматичне фракције течних производа копиролизе лигнит/HDPE, на 500 °C је веома сличан оним у синтетичкој нафти добијеној из уљних шејлова, док се једина разлика у односу сирове нафте огледа кроз присуство *n*-алкена и *n*-диена у течним пиролизатима, којих у сировој нафти нема.

При пиролизи сва три литотипа лигнита у присуству HDPE, у поређењу са пиролизом самог лигнита на истој температури, уочене су промене, пре свега у концентрацији витринита и липтинита, али у случају витринита на различитим мацералима ове групе (корпогелинит, колотелинит и колодетринит), у зависности од литотипа. Међу мацералима липтинитске групе у присуству HDPE највеће промене у

концентрацији запажене су за липтодетринит и суберинит, а међу инертинитским мацералима, за микринит и донекле, инертдетринит. Чврсти остаци копиризације лигнит/HDPE имају већи садржај органског угљеника и нижи садржај водоника и кисеоника од почетног лигнита и чврстих производа пироллизације лигнита за сва три литотипа, што позитивно утиче на топлотну моћ. Доња топлотна моћ чврстих остатака копиризације лигнит/HDPE је већа у поређењу са лигнитом и пироллизатима лигнита, и слична вредностима за мрке и камене угљеве са високим садржајем испарљивих материја.

Резултати лабораторијских истраживања изведених у докторској дисертацији указују да се копириза у отвореном систему на 500 °C може сматрати додатном методом од интереса за рационалну употребу нискоквалитетних лигнита, уз истовремено искоришћење пластичних кеса израђених од HDPE.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у врхунском часопису међународног значаја (M21), једном раду штампаном у часопису међународног значаја (M23) и седам саопштења штампаних у изводу на научним скуповима међународног значаја (M34).

Комисија сматра да резултати ове докторске дисертације представљају значајан научни допринос у области органске геохемије и да се у потпуности уклапају у савремене трендове ове научне дисциплине.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета да поднету докторску дисертацију **Ивана Д. Којића** под насловом „**Проучавање синергетског ефекта копиризације лигнита и полиетилена високе густине у отвореном систему – петрографски и геохемијски приступ**” прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

Комисија:

др Ксенија Стојановић, редовни професор, ментор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

др Бранимир Јованчићевић, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

др Драгана Животић, редовни професор
Универзитет у Београду - Рударско-геолошки факултет

др Марко Обрадовић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Машински факултет

Београд, 25. фебруар 2022. године