

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Машински факултет

ВЕЋУ ДОКТОРСКИХ СТУДИЈА

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидаткиње Марте Р. Трнинић, дипл. инж. маш.

Одлуком 222/2 бр. од 06.02.2014. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Марте Р. Трнинић под насловом

**"МОДЕЛИРАЊЕ И ОПТИМИЗАЦИЈА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ КУКУРУЗНОГ
ОКЛАСКА"
(„CORN COB PYROLYSIS MODELING AND OPTIMATISATION“)**

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидаткињом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Кандидаткиња Марта Р. Трнинић, дипл. инж. маш., број индекса Д 3/07, уписала је докторске студије 07.11.2007. године на Машинском факултету Универзитета у Београду, на Катедри за процесну технику. Комисија за писање извештаја о испуњености услова кандидаткиње, научној заснованости теме докторске дисертације и мишљења о ментору у саставу проф. др Александар Јововић, проф др Драгослава Стојиљковић, проф др Мирослав Станојевић, проф др Дејан Радић, ван. проф и проф др Нико Семец, редовни професор на Машинском факултету Универзитета у Марибору (Fakulteta za strojništvo v Mariboru, Slovenia), поднела је Научно-наставном већу Машинског факултета у Београду извештај бр. 1126/3 дана 06.06.2013. године. Одлуком Научно-наставног већа бр. 1127/3 од 13.06.2013. год., прихваћен је предлог о испуњености услова кандидаткиње и научној заснованости теме докторске дисертације. На основу молбе кандидаткиње Марте Р. Трнинић и уз сагласност шефа Катедре за процесну технику проф. др Мирослава Станојевића и ментора проф. др Александра Јововића, Комисија за докторске студије Машинског факултета је 11.07.2013.

године донела одлуку број 9/8240 да се одобри статус мировања за школску 2010/2011 годину. Статус мировања је одобрен услед одсуства кандидаткиње Марте Р. Трнинић са матичног факултета због стручног усавршавања на Норвешком Универзитету за Науку и Технику у Трондхајму у периоду школске 2009/2010 и летњег семестра школске 2010/2011. године. На основу одлуке Наставно - научног већа Машинског факултета о испуњености услова кандидаткиње за израду докторске дисертације и о именовању ментора, а на основу сагласности Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду са седнице од 16.09.2013. године, Декан Машинског факултета Универзитета у Београду је одлуком број 1799/1 од 17.09.2013. године одобрио рад на теми докторске дисертације „Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка“ кандидаткиње Марте Р. Трнинић. За ментора дисертације је именован проф. др Александар Јововић.

На основу извештаја проф. др Александра Јововића, ментора, да је кандидаткиња Марта Р. Трнинић завршила докторску дисертацију „Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка“, као и предлога Катедре за процесну технику, Наставно-научно веће Машинског факултета донело је одлуку број 222/2 од 06.02.2014. године о именовању Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације у саставу проф. др Александар Јововић, проф. др Драгослава Стојиљковић, проф. др Мирослав Станојевић, проф. др Дејан Радић и проф. др Нико Самец са Универзитета у Марибору.

На основу молбе кандидаткиње Марте Р. Трнинић и уз сагласност ментора проф. др Александра Јововића, Комисија за докторске студије Машинског факултета је 18.11.2014 године, а сагласно одредбама Статута Универзитета у Београду, донела одлуку број 2038/2 да се одобри продужетак рока за завршетак докторских студија за два семестра.

С обзиром да кандидаткињи статус студента докторских студија истиче школске 2014/15 године, кандидаткиња има обавезу да одбрани докторску дисертацију до истека школске 2014/15 године.

1.2. Научна област дисертације

Докторска дисертација под насловом „**Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка**“ припада области техничких наука (машинство), ужа научна област процесна техника, а за коју је Факултет матичан у складу са Статутом, члан. 118.

Ментор рада је др Александар Јововић, запослен као редовни професор Машинског факултета, на катедри за Процесну технику, Модул за процесну технику и заштиту животне средине. Уже специјалности су му: процеси и опрема у областима сушења, високотемпературских процеса, термичког третмана отпада и нисковредних горива и ОИЕ, емисије из индустријских и енергетских постројења, енергетска ефикасност у индустрији и енергетици, управљање отпадом. Објавио је више од 50 научних референци, од којих 14 у научним часописима са Science Citation Index (SCI) листе који квалификују ментора за вођење докторске дисертације. Учесник је и руководиоца међународних и националних научноистраживачких, едукативних и инвестиционих пројеката, стратешких докумената и процена утицаја на животну средину. Члан је Одбора човек и животна средина Српске академије наука и уметности (САНУ).

1.3. Биографски подаци о кандидату

Марта Р. Трнинић је рођена 01. септембра 1977. године, у Београду, Република Србија.

Основну школу ”Моше Пијаде” је завршила у Београду, 1992. године. Упоредно са основном школом, похађала је и музичку школу „Владимир Ђорђевић“, одсек виолина.

Средњошколско образовање је завршила је у 14. београдској гимназији 1997. године. Исте године је уписала Машински факултет Универзитета у Београду. Дипломирала је 19.07.2007. на Катедри за Процесну технику, одбранивши дипломски рад на тему „Могућност увођења спрегнуте производње електричне и топлотне енергије, СПЕТЕ, у компанију кондиторских производа Соко Штарк, Београд“.

Докторске студије је уписала 2007. године на Катедри за процесну технику Машинског факултета у Београду у оквиру међународног студијског програма "Sustainable Energy and Environment in the Western Balkans" који је организован у сарадњи са Норвешким Универзитетом за Науку и Технологију - НТНУ у Трондхајму (Norwegian University of Science and Technology - NTNU, Trondheim, Norway) и финансиран је од стране владе Краљевине Норвешке. У оквиру студијског програма боравила је у Норвешкој у периоду септембар 2009. - јуни 2010. где се стручно усавршавала на Департману за енергетско и процесно инжењерство на НТНУ.

Од 15.09.2008. године ради као истраживач - приправник на Катедри за процесну технику Машинског факултета у Београду. Одлуком Истраживачко - стручног већа Машинског факултета у Београду бр. 21 - 1129/6 од 14.11.2013. бирана је у звање истраживач-сарадник.

Од 2008. године је била ангажована у настави (одржавање аудиторних вежби) на Машинском факултету у Београду из предмета Апарати и машине у процесној индустрији (предметни професор: проф. др Србислав Генић), (ОАС) и Процеси и опрема у области животне средине (предметни професор: проф. др Александар Јововић), (ОАС). Такође, током боравка у Норвешкој (2009-2010) кандидаткиња је била ангажована као демонстратор у одржавању лабораторијских вежби за мастер студенте (предметни професори: проф. др Ivar Ståle Ertesvåg и др Morten Grønli) на Норвешком техничком Универзитету.

Кандидаткиња активно учествује на пројектима Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. У периоду од 2008. до 2011. је учествовала на пројекту технолошког развоја „Технологија коришћења биомасе за производњу електричне енергије и за когенерацију“, под евиденционим бројем ТР 18026А. Од 2011. до 2014. године је учесник на пројекту технолошког развоја „Развој и изградња демонстративног постројења за комбиновану производњу топлотне и електричне енергије са гасификацијом биомасе“, под евиденционим бројем ТР 33049.

Учествовала је на више од 10 пројеката на пословима израде планске и техничке документације, елабората и студија енергетске ефикасности као и на пословима спровођења енергетских прегледа и мерења у индустријским предузећима.

Такође, кандидаткиња је учествовала на већем броју курсева стручног и научноистраживачког усавршавања. Најзначајнији курсеви су: „Kinetic modeling of biomass pyrolysis“, мај 2011., и „Analytical Techniques in Combustion“, мај 2009. године, организовани од стране Норвешког Универзитета за Науку и Технологију (NTNU), као и курсеви “Energy Management and Control and Alternative and Renewable Energy Sources”- други модул, организован у сарадњи Привредне коморе Републике Србије, Машинског факултета Универзитета Београд и Института за међународни менаџмент Галилеја Универзитета у Израелу (Galilee International Management Institute, University of Israel) у периоду од 10.–12. новембра 2008. године, у Београду, “Energy Management and Control and Alternative and Renewable Energy Sources” - први модул, организован у сарадњи Привредне коморе Републике Србије, Машинског факултета Универзитета Београд и Института за међународни менаџмент Галилеја Универзитета у Израелу, (Galilee International Management Institute, University of Israel), у периоду од 15.–17. октобра 2008. године, у Београду, “Thermo - Fluid Mechanics”, организован од стране Немачког Техничког Универзитета Ерланген (Friedrich Alexander Universität Erlangen, Nürnberg, Deutschland), у периоду од 1.–5. септембра 2008. године, у Херцег Новом, „Sustainable Development and Renewable Energy in South East

Europe”, организован од стране Машинског факултета Универзитета у Сарајеву, у периоду од 25.–29. септембра 2008. године, у Фојници, Република Босна и Херцеговина.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидаткиње Марте Р. Трнинић, дипл. инж. маш. инж., под насловом „Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка“ изложена је на 298 страна. Дисертација садржи следећа поглавља:

Предговор

Резиме

Садржај

1. Увод

2. Термохемијска конверзија биомасе

3. Пиролиза биомасе

4. Математичко моделовање процеса пиролизе – литературни приказ

5. Моделирање кинетике процеса пиролизе кукурузног окласка

6. Достицање теоријског удела фиксног угљеника у коксном остатку пиролизом кукурузног окласка

7. Дефинисање модела гасификације применом развијеног модела пиролизе кукурузног окласка

8. Закључак и будући рад

Литература

Списак коришћених ознака

Прилози (три прилога)

Биографија аутора

Дисертација садржи 84 слике, 50 табела и 87 једначина.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У уводу је дат је приказ основних појмова и класификација везаних за биомасу (хемијски и физички састав биомсе, структура биомасе, врсте биомасе и сл.). Потом је извршена компаративна анализа потенцијала и искоришћености обновљивих извора енергије у Европској Унији и Републици Србији. Посебно је разматран теоријски и технички потенцијал биомасе у Републици Србији, њено тренутно искоришћење и преглед и анализа регулатива за њено коришћење за производњу енергије и горива за транспорт.

У оквиру другог поглавља, дефинисани су термохемијски процеси: сагоревање, гасификација и пиролиза. Приказан је значај изучавања ових термохемијских процеса за конверзију хемијске енергије садржане у биомаси у низ различитих продуката који имају могућност ефикасне примене као енергената у производњи електричне и топлотне енергије, у производњи горива за транспорт и као сировина у фармацеутској и у хемијској индустрији. Будући да је тема докторске дисертације детаљна анализа процеса пиролизе, поглавље се завршава кратким описом процеса пиролизе и објашњењем важности коришћења овог процеса у производњи нових енергената за производњу енергије.

У оквиру трећег поглавља, детаљно је описан процес пиролизе биомасе. У оквиру поглавља обухваћени су: основни појмови везани за процес пиролизе, физичке карактеристике процеса пиролизе, анализа процеса пиролизе свих компоненти биомасе (хемицелулоза, целулоза, лигнин, екстракти), опис примарних и секундарних реакција, феномени преноса топлоте, продукти пиролизе, утицај радних параметара на ток процеса пиролизе. Познавање

наведених појмова представља основу за разумевање процеса пиролизе а самим тим и основу за унапређење процеса и реактора процеса пиролизе.

У оквиру четвртог поглавља, урађен је детаљан литературни приказ постојећих истраживања и достигнућа у области математичког моделирања хемијске кинетике процеса пиролизе биомасе. Литературни приказ обухвата преглед развоја различитих математичких метода примењених у моделирању хемијске кинетике процеса пиролизе. Приказане су шеме, односно механизми коришћени при математичком моделирању процеса пиролизе, почев од најједноставнијих општих шема па до сложених вишестепених које у себи укључују утицаје примарних и секундарних реакција процеса пиролизе. Литературни приказ је урађен у намери да се што потпуније објасни важност сталног усавршавања математичких модела кинетике термохемијског процеса, чијом применом је омогућен увид у реакције које се одвијају током посматраног процеса, симулација и оптимизација процеса, а потом и успешно конструисање реактора у којем се посматрани процес одвија.

У оквиру петог поглавља, приказан је термогравиметријско експериментално истраживање и дефинисање кинетике процеса пиролизе кукурузног окласка. Кинетика процеса пиролизе кукурузног окласка је дефинисана применом математичког модела дистрибуције енергије активације.

У оквиру шестог поглавља, урађена је: потпуна карактеризација кукурузног окласка (елементарна и техничка анализа) и његовог пепела (топљивост, синтерован итд.) и сумирање резултата експерименталних истраживања процеса споре пиролизе кукурузног окласка. Термогравиметријска експерименталних истраживања споре пиролизе кукурузног окласка обухватају анализу утицаја различитих параметара процеса (маса узорка, гранулације узорка, секундарних реакција и притиска) на крајње продукте процеса, а посебно на квантитет и квалитет коксног остатка. На основу резултата експериментално дефинисан је статички модел процеса пиролизе, на основу којег је могуће дефинисати удео и састав продуката пиролизе независно од хемијског састава биомасе.

У оквиру седмог поглавља, дате су препоруке за будућа истраживања у овој научној области. У том циљу, приказан је статички модел гасификације кукурузног окласка, који је настао интеграцијом развијеног статичког модела процеса пиролизе кукурузног окласка. У оквиру овог поглавља дефинисане су основне карактеристике процеса гасификације, преглед досада развијених модела гасификације биомасе и поступак дефинисања предложеног модела гасификације. Модел гасификације показао је одговарајуће слагање са резултатима приказаним у литератури. Добијени резултати се могу искористити за оптимизацију процеса гасификације биомасе у циљу добијања квалитативно и квантитативно оптималног приноса гасовитог производа.

У оквиру осмог поглавља, закључног разматрања, сажето су приказани остварени резултати и њихов значај за унапређење процеса споре пиролизе не само кукурузног окласка већ и других врста пољопривредних биомаса а у циљу повећања ефикасности и економичности процеса.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Укупна производња примарне енергије у Републици Србији, у 2011. године, износила је 11,2 Мтен. Са друге стране укупни енергетски потенцијал биомасе износи 3,4 тен, од чега 1,7 Мтен садржано је у пољопривредној биомаси. Укупни потенцијал пољопривредне биомасе чини приближно 15 % укупне производње примарне енергије. Најзаступљенија пољопривредна култура је кукуруз. Укупни годишњи енергетски потенцијала остатка од

кукуруза износи око 8 милиона тона, односно, уколико се узме у обзир и друге намене ове биомасе (сточна храна, сточна простирка) енергетски потенцијал износи 0,9 Мтен.

Национални акциони план за коришћење обновљивих извора енергије Републике Србије, предвиђа учешће обновљивих извора енергије (ОИЕ) у бруто финалној потрошњи енергије (БФПЕ), у 2020 години, од 27,0 % (односно 2,56 Мтен). Од укупног учешћа ОИЕ, 56 % би чинила биомаса (1,43 Мтен). Такође, предвиђа се да удео биогорива у сектору саобраћаја, у 2020. години износи 10% (односно 0,24 Мтен). С обзиром на расположиви потенцијал ОИЕ и неискоришћене потенцијале, Република Србија може да оствари постављени циљ за 2020. годину из домаћих извора осим у погледу обавезујућег удела биогорива од 10 % у сектору саобраћаја 2020. године. Из наведених разлога потпуно је јасно да се у оквиру било које политике одрживог развоја као један од основних постулата мора предвидети и коришћење биомасе за потребе генерисања енергије.

Хемијску енергије биомасе могуће је трансформисати у топлотну и/или електричну енергију, применом различитих процеса термичке конверзије биомасе као што су: сагоревање, гасификације и пиролиза.

Процес пиролизе, представља још ефикаснији и економичнији процес за добијање био уља (тера), био – угља (коксног остатка) и гаса. Процес пиролизе, спада у групу тзв. чистих процеса (ниска емисија сумпорних једињења, азотних оксида, фурана, диоксида, честица итд.). Потребно је напоменути да процес пиролизе представља не само независан процес већ и прву фазу процеса гасификације и сагоревања, од које зависи даље одвијање ових процеса.

Иако постоји велики број повољних експерименталних резултата, лабораторијских реактора пиролизе, као и пројеката о примени пиролизе биомасе, комерцијализација и развој ове технологије је на ниском нивоу не само у Републици Србији већ и у Европи. Иако је процес пиролизе стар 6000 година, удео најтраженијег продукта, коксног остатка износи само 20% с.б. у случају традиционалне производње (карбунице, копе или мулци) или 25 – 37% с.б. у случају индустријске производње (пиролитички реактори). У циљу интензивног развоја и имплементације процеса пиролизе биомасе у привреду, потребно је не само испитати потенцијално гориво већи детаљно истражити сам процес. С обзиром да је веома често економски неисплативо конструисати реакторе за пиролизу за сврхе испитивања, потребно је применити алтернативни метод за добијање потребних информација о процесу. То је могуће остварити применом математичког моделирања и симулацијом одабраног процеса коме подлеже одабрана биомаса. У циљу успешног дефинисања процеса пиролизе и конструисања реактора у којем ће се одабрани процес одвијати, веома је важно познавати утицаје различитих радних параметара на продукте процеса као и кинетику самог процеса. На основу успостављених корелација између утицајних параметара процеса пиролизе (режим загревања, величина и маса узорка, време задржавања, проток радног медијума) и крајњих продуката процеса пиролизе могуће је дефинисати одговарајуће математичке моделе који дефинишу дати процес. Математички модели омогућавају симулацију и оптимизацију процеса, што посредно утиче на пројектовање, конструисање, а самим тим и на усавршавање карактеристика лабораторијских и индустријских реактора.

Сходно томе, у оквиру докторске дисертације детаљно су дефинисани утицајни параметри процеса пиролизе кукурузног окласка на принос коксног остатка и фиксног угљеника током пиролизе као и кинетика самог процеса. Докторска дисертација је подељена на два дела: (1) дефинисање утицајних параметара споре пиролизе на квантитет и квалитет коксног остатка и (2) анализа кинетике пиролизе. Кукурузни окласак је изабран за испитивану биомасу сходно горе поменутој чињеници да је најзаступљенија пољопривредна култура у нашој земљи.

У оквиру првог дела докторске дисертације, анализиран је утицај различитих радних параметара на квантитет и квалитет коксног остатка. Наиме, велики број параметара утиче на не само на квантитет коксног остатка већ и квалитете произведеног коксног остатка, као што су: састав и маса узорка биомасе, максимална температура пиролизе, притисак током

одвијања процеса, врста и проток медијума, присуство катализатора, појава аутокатализације под дејством гасовитих продуката пиролизе, одвијање секундарних реакција, итд. Сходно томе, у литератури постоји велики број публикација које се баве истраживањима у циљу побољшања удела коксног остатка а које износе закључке да принос коксног остатка значајно расте са повишењем притиска. Међутим, коришћење опреме под притиском је скупа и захтева стални надзор. Покренута је хипотеза да је могуће произвести виши принос коксног остатка (и фиксног угљеника у коксном остатку) при атмосферском притиску, повећањем величине, масе узорка, као и подстицањем одвијања секундарних реакција пиролизе (задржавањем волатила у контакту са примарним коксним остатком). Односно, повећање приноса коксног остатка и фиксног угљеника је последица одвијања хетерогених реакција (секундарних реакција) између гасовите фазе пиролизе и биомасе која се карбонизује (тј. тек формиран коксни остатак). Ова хипотеза је условила серију експерименталних термогравиметријских испитивања споре пиролизе кукурузног окласка у циљу дефинисања процесних параметра кључних за остваривање одговарајућег приноса коксног остатка са задовољавајућим садржајем угљеника. У реализацији постављених циљева, полазило се од теоријске вредности удела фиксног угљеника у коксном остатку, која је базирана на резултатима елементарне и техничке анализе кукурузног окласка. Теоријски принос фиксног угљеника је мера у односу на коју се и одређује ефикасност вођења процеса карбонизације, односно указује на максималну вредност приноса фиксног угљеника коју је могуће добити из биомасе. Термогравиметријска експериментална истраживања пиролизе кукурузног окласка су показала да са порастом масе и/или величине узорка расте и принос фиксног угљеника. При пиролизи узорака већих маса или величине, узорци су компактније структуре, пружају већи отпор волатилима на њиховом путу од микропора до околног гаса, па самим тим повећава се утицај секундарних реакција и задржавање угљеника формираног крековањем тера унутар узорка. Потом, принос фиксног угљеника је значајно већи, одвијању секундарних реакција пиролизе, услед дужег задржавања гасовите фазе у контакту са коксним остатком, што условљава разградњу тера тј карбонизацију тера и виши принос фиксног угљеника. Секундарне реакције су кључне за повећање приноса фиксног угљеника. Маса, величина узорка, задржавање гасовитих продуката у дужем контакту са коксним остатком (продуктима примарне пиролизе), подстичу одвијање секундарних реакција, под чијим се дејством одвија разградња тера на коксни остатак и гасовите продукте. У оквиру првог дела докторске дисертације дефинисан је математички модел процеса споре пиролизе који омогућава дефинисање квантитета и квалитета продуката пиролизе кукурузног окласка. Дефинисање модела је засновано на експерименталним резултатима споре пиролизе кукурузног окласка. У оквиру модела добијени резултати експерименталних истраживања приказани су у виду општих једначина које успостављају корелације између утицајних параметара процеса и продуката процеса. Математички модел је имплициран у програм Engineering Equation Solver (EES), који омогућава јасан увид у све утицајне параметре процеса на крајње продукте процеса пиролизе. Модел омогућава приказ заступљености крајњих продуката пиролизе: удео гасовите фазе, као и састав гаса и топлотна моћ гаса, удео коксног остатка, удео тера. Валидација модела, која се састојала у поређењу резултата моделовања са резултатима приказаних у литератури и са експерименталним резултатима процеса споре пиролизе кукурузног окласка, показала је одговарајуће поклапање резултата. Потребно је напоменути, да је модел могуће користити при анализи споре пиролизе различитих врста биомаса.

У оквиру другог дела докторске дисертације, дефинисан је математички модел кинетике процеса пиролизе кукурузног окласка. У литератури се сусрећу различити модели који су међусобно противречни. Противречност у литературним подацима, узрокована је поједностављењем доминантних хемијских реакција процеса, применом различитих математичких метода, применом међусобно различитих метода вођења процеса, различитим карактеристикама испитиваних биомаса. С обзиром да је стандардизација експерименталних поступака тешко могућа, као и тачно прецизно дефинисање свих сложених хемијских

реакција процеса, потребно је применити другачији метод анализе кинетике процеса пиролизе. Свака врста биомасе се састоји из три основне псеудокомпоненте: целулозе, хемицелулозе и лигнина. Поред ових псеудокомпоненти, у зависности од врсте биомасе могу присуствовати пектин и екстракти. У зависности од врсте биомасе, удео ових псеудокомпоненти се разликује. Свака од псеудокомпоненти биомасе карактерише одређени температурни опсег у оквиру којег се разлаже, затим вредност активационе енергије и брзина разградње. У складу са тим, најпоузданији метод изучавања кинетике пиролизе је примена модела расподеле активационе енергије. На основу ове методе је могуће дефинисати подручја у којима се посматрана компонента разлаже, утицати на њу у циљу добијања жељеног продукта (нпр. лигнин је главни извор коксног остатака). Термогравиметријска експериментална истраживања кинетике пиролизе кукурузног окласка спроведена су применом различитих температурних програма, а све у циљу прикупљања информација о термохемијским карактеристикама кукурузног окласка. Експериментални резултати су анализирани применом модела расподеле активационе енергије, али и применом најчешће примењиваних модела (заснованих на реакцијама n -тог реда, 1 реда итд). Поузданост постављеног модела расподеле активационе енергије проверена је на три начина: (1) одређивањем грешке моделирања, (2) провером могућности примене добијених резултата, за ужи скуп експеримената, за прорачун серије скупова експеримената, (3) примена модела при различитим условима вођења процеса. Модел расподеле активационе енергије показао резултате најприближнијим експерименталним резултатима и могућност примене независно од услова вођења процеса пиролизе. На крају су резултати експеримената кукурузног окласка прорачунати истовремено а потом добијени параметри су коришћени за прорачун кинетике процеса других пољопривредних остатака који су прикупљени из литературе. Овај тест је урађен у циљу провере применљивости модела за различите узорке пољопривредних остатака, што је и потврђено. Моделирање кинетике процеса пиролизе кукурузног окласка урађено је применом програмских језика: Fortran 95, C++ и Matlab.

Уопштено речено, докторска дисертација представља детаљну и свеобухватну анализу пиролизе кукурузног окласка. Представљени математички модели омогућавају јасније разумевање целокупног процеса пиролизе развој и унапређење процеса, усавршавање лабораторијских и индустријских реактора пиролизе.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Списак литературе која је коришћена у докторској дисертацији је дат у посебном поглављу. Прегледом списка коришћене литературе може се закључити да је кандидаткиња у доброј мери располагала савременом референтном литературом из области: термохемијске конверзије биомасе, метода за оптимизацију процеса пиролизе, метода за математичко моделирање процеса пиролизе, експерименталног испитивања пиролизе различитих биомаса, феномена преноса масе и енергије током одвијања процеса пиролизе, хемијске и физичке карактеризације биомасе итд. Коришћена је литература из међународних научних часописа, стручних уџбеника, релевантних међународних стандарда и референтних докумената. Кандидаткиња је коректно проучила и цитирала литературне изворе који су јој послужили као основа за систематизацију постојећих сазнања из области која је предмет докторске дисертације.

Потребно је нагласити да прегледом расположиве литературе нису пронађени примери потпуне и детаљне карактеризације кукурузног окласка као и потпуне и детаљне карактеризација процеса пиролизе кукурузног окласка.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У циљу бољег разумевања и усавршавања процеса пиролизе, неопходно је детаљно извршити карактеризацију горива (кукурузни окласак) и његовог пепела, као и понашање посматраног горива приликом одвијања самог процеса. Карактеризација кукурузног окласка и његовог пепела обухватала је техничку и елементарну анализу, која се изводила у складу са АСТМ стандардима (American Society for Testing and Materials): одређивање садржаја воде у складу са стандардом ASTM E 871, одређивање садржаја волатила у складу са стандардом ASTM E 872, одређивање садржаја пепела у складу са стандардом ASTM D 1102. Елементарна анализа кукурузног окласка је урађена применом елементарног анализатора vario macro CHNS, док је елементарна анализа пепела кукурузног окласка урађена применом методе индуковане спрегнуте плазма атомске емисионе спектрометрије (ICP–AES). Неоргански елементи, који улазе у састав пепела, утичу на процесе термохемијске конверзије биомасе (сагоревања, гасификације, пиролизе), као и на топлљивост пепела, синтеровање пепела, корозију на зидовима постројења. Од изузетне важности је познавање количине неорганских елемената у кукурузном окласку (и било које врсте биљне биомасе), потом реакције и ефекте које они проузрокују током процеса пиролизе, а све у циљу ефикасног вођења процеса пиролизе и пројектовања/конструисања реактора у којем се процес пиролизе одвија (што важи и за процесе гасификације и сагоревања). На основу одређивања температуре топлљивости пепела, могуће је било дефинисати оптималну температуру процеса пиролизе кукурузног окласка.

У циљу јасног разумевања како се процес пиролизе кукурузног окласка одвија, а опет у циљу усавршавања датог процеса и уређаја, извршени су термогравиметријски експерименти применом микро-TGA. Термогравиметријска анализа је најтачнија метода термичке анализе, која омогућава праћење промене масе узорка у зависности од температуре. Загревање се одвија по тачно утврђеном режиму загревања (брзина промене температуре, време задржавање узорка на одређеним температурним нивоима, итд.) и у контролисаној инертној атмосфери (азот, аргон, и сл.). Термогравиметријска анализа пиролизе биомасе, показује да се свака врста биомасе јединствено понаша током процеса пиролизе, на основу различитих удела компоненти присутних у њој. Графички приказ термогравиметријске анализе, пружа увид у понашање одређене биомасе током процеса пиролизе. Равне линије, указују да није дошло до промене у маси узорка. Нагиби и криве указују да су се догодиле промене у маси, односно дошло је до разлагања одређених компоненти од којих се посматрана биомаса састоји. Криве су такође квантитативни показатељи, губици масе узорка између два посматрана температурна нивоа, одговарају губитку одређене компоненте испитиване биомасе. На бази промене масе, могуће је утврдити и тачне процентне односе продуката пиролизе, као и стехиометријске односе конституента у једињењима. Термогравиметријска анализа одређене биомасе, даје потребне информације о процесу разлагања биомасе (састав биомасе, утицај параметра на састав продуката пиролизе).

Приликом анализе процеса пиролизе кукурузног окласка, термогравиметријска анализа процеса пиролизе је вођена динамички и изотермно. Изотермна (статичка) термогравиметрија прати промену масе узорка при константној температури (температуре реактора је константна) у зависности од времена. Неизотермна (динамичка) термогравиметрија прати промену масе узорка у функцији температуре (промена узорка и реактора се мења са временом). Коришћење података добијених применом статичке термогравиметрије у циљу анализе кинематике одвијања реакција пиролизе је мање поуздана од коришћења података добијених динамичком термогравиметријском анализом. Примена статичке термогравиметрије је немогућа при анализи пиролизе на температурама изнад 600°C. Примена динамичке термогравиметрије је поузданија, с обзиром да у реалним условима, термички процеси су нестационарни, и пренос топлоте радијацијом на узорак се мора узети у обзир приликом анализе транспорта топлоте током пиролизе. Анализирање

пиролизе биомасе, применом динамичке термогравиметријске анализе, поседује неколико значајних предности у односу на примену статичке термогравиметријске анализе: 1. подаци потребни за анализу кинетике, као промена масе узорка са временом, добијају се у кратком временском за широк распон температуре; 2. проблем неконтролисане разградње анализиране избегнуто, с обзиром да се применим динамичке термогравиметријске методе. Дата метода даје могућност да подстакне разлагање биомасе и на нижим температурама од карактеристичне температуре разградње биомасе. Такође, метода омогућава праћење процеса пиролизе биомасе при различитим брзинама загревања, као и посматрање “понашања” биомасе на одређени температурним нивоима (на пример задржавање биомасе на одређеном температурном нивоу).

Процес пиролизе биомасе, обухвата већи број сложених реакција, као и велики број нус производа и крајњих продуката пиролизе. Дефинисање прецизног модела кинетике пиролизе, условљава тачно познавање читавог хемизма процеса пиролизе.

Обрада експерименталних података и критеријуми на основу којих се процењује тачност кинетичких параметара којима се описује посматрани процес су најважнији при моделирању процеса пиролизе. Раније се анализа процеса заснивала на различитим техникама линеаризације, цртање различитих функција експерименталних резултата у зависности од $1/T$. Ова метода нажалост није поуздана и најчешће њеном применом се не могу обрадити целокупни подаци добијени експериментом.

Постављањем одговарајућег модела, могуће је варијацијом различитих параметара (температура пиролизе, брзина процеса загревања, влажност биомасе, и сл.), извршити оптимизацију процеса, омогућити темељније разумевање самог процеса пиролизе, па самим тим детаљно анализирање утицајних параметара на крајње продукте пиролизе.

Прецизно дефинисање сложеног процеса пиролизе, захтева примену сложенијих математичких модела који садрже више непознатих параметара. Повећање броја непознатих параметра условило је примену истовремене анализе читавих серија експеримената вођених при различитим условима посматраног процеса. При прорачуну експерименталних података, примењена је метода најмањих квадрата. Метода најмањих квадрата при прорачуну експерименталних података процеса пиролизе примењује се још од Broido и Weinstein, пионира кинетичке анализе процеса пиролизе па све до данас. Параметри методе најмањих квадрата одређени су применом модификоване Hook-Jeeves минимизације, док је расподела реактивности апроксимира Гаусовом расподелом активационе енергије.

Изабране методе су у потпуности адекватне за проблем који је предмет истраживања, правилно су искоришћене за анализу добијених резултата и извођење релевантних закључака.

3.4. Применљивост остварених резултата

Развијени модели су омогућили детаљну карактеризацију процеса пиролизе кукурузног окласка (одређивање брзине пиролизе, активационе енергије свих компоненти посматране биомасе, концентрацију и састав продуката процеса пиролизе). Ефикасност моделирања ових процеса се огледа и у њиховој стабилности при решавању и задовољавајућем трајању компјутерских прорачуна, што омогућава спровођење симулација у реалном времену или времену краћем од реалног. Добијени резултати валидирани су поређењем са одговарајућим експерименталним резултатима и са резултатима аналитичког модела, при чему је постигнуто добро слагање резултата.

Приказани резултати поред научне, поседују и високу практичну и употребну вредност. Развијени модели и процедуре су применљиви и за друге врсте биомасе и различите услове пиролизе (изотермне и неизотермне).

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Чланови комисије сматрају да је кандидаткиња показала способност да самостално и системски решава инжењерске и научне проблеме, да користи расположиву литературу и да успешно влада савременим истраживачким методама. Поседује широко теоријско знање и лабораторијско искуство потребно за даљи успешан научно-истраживачки рад

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Ова дисертација је документовано проширила постојећа знања и остварила научни допринос у области процесне технике.

Остварени су следећи научни доприноси:

- Прегледан приказ научних сазнања која се односе на област истраживања дисертације.
- Потпуна карактеризација кукурузног окласка и његовог пепела. На основу карактеризације пепела (алкални индекс - AI), дефинисан је максимална температура вођења процеса пиролизе.
- Дефинисање услова при којима се обезбеђује висок принос коксног остатка, чија је вредност блиска теоријској вредности коксног остатака.
- Развој математичког модела за дефинисање корелација између параметара процеса пиролизе и крајњих продуката процеса. Применом ове методе могуће је одредити састав и количину продуката споре пиролизе (тера, смеше гасова и коксног остатка). Овај модел је могуће имплементирати у модел гасификације и сагоревања имајући у виду да је пиролизе почетни степен процеса гасификације и сагоревања.
- Одабир прецизног модела кинетике процеса пиролизе. Разлагање кукурузног окласка, се описује као сума реакција разлагања псеудокомпоненти (пектин, хемицелулоза, целулоза и лигнин) које се одликују различитом реактивношћу, а која се описује различитим вредностима активационе енергије.

Досадашњи недостаци из области дефинисања процеса пиролизе биомасе, која су избегнута или решена у оквиру дисертације:

- У литератури постоји мали број радова који приказују резултате детаљне анализе пиролизе одређене биомасе (а посебно пољопривредне биомасе). Најчешће се посматрана биомаса (као у случају дрвета) разматра као хомоген узорак (без присуства псеудокомпоненти).
- У термогравиметријским експериментима, најчешће примењивани температурни програм је линеарни температурни програм. Примена овог температурног програма не даје потпуну анализу пиролизе посматране биомасе с обзиром да је применљива само до температуре од 600°C. С друге стране, имајући у обзир хетерогеност биомасе и податак да се поједине компоненте биомасе разлажу у приближним температурним доменима, као могућа појава неконтролисане разградње компоненти, диференцирање температурних области, разлагања појединих компоненти и праћење карактеристика истих је немогуће урадити без коришћења различитих температурних програма.
- Највећи број математичких модела заснован на експерименталним подацима. Емпиријски модели упрошћавају сложену физичко хемијску структуру посматране биомасе и сложене феномене транспорта (масе и топлоте), фокусирајући се на укупну деволатилацију (не узимајући у обзир заступљеност и састав продуката процеса).

Сходно овим особинама, емпиријски модели су погодни само за оквирна, уопштена разматрања пиролизе посматране биомасе. Такође, нису поуздани за анализу пиролизе других биомаса осим оне биомасе на основу чијих експерименталних података је дефинисан.

- Кинетички модели пиролизе биомасе који узимају у обзир и примарне и секундарне реакције пиролизе су веома ретки у литератури. Сходно томе, мали број кинетичких модела је погодан за потребе унапређивања конструкција реактора и самог процеса пиролизе.
- С обзиром да је процес пиролизе почетни степен свих термохемијских процеса (гасификација и сагоревања), имплементација математичких модела пиролизе у моделе гасификације и/или сагоревања омогућава тачну и целокупну оптимизацију ових процеса (сегмент пиролизе се не разматра као „црна кутија“).

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

У докторској дисертацији је на адекватан начин извршена систематизација постојећих сазнања из области пиролизе биомасе, оптимизације процеса пиролизе и улоге нумеричких модела у том поступку.

Истраживања спроведена у оквиру докторске дисертације обухватила су интеграцију експерименталних истраживања, аналитичких и нумеричких модела у циљу дефинисања утицајних параметара на продукте пиролизе кукурузног окласка, који су искоришћени као улазни подаци за оптимизацију система (дефинисање статичког модела пиролизе), и у циљу дефинисања модела кинетике процеса кукурузног окласка.

Поређењем резултата добијених експериментима и нумеричким симулацијама уочена су извесна одступања. Могући разлози за одступања, код примене статичког модела, су претпоставка о стационарном процесу и занемаривањем утицаја феномена преноса масе и топлоте. Даљи рад у овој области се може усмерити ка унапређењу модела и могућој имплементацији у моделе гасификације и сагоревања. Имплементација модела пиролизе у моделе гасификације и сагоревања је од изузетне важности код горива са великим садржајем волатила, с обзиром да читав процес гасификације и сагоревања зависи од удела и састава продуката пиролизе.

4.3. Верификација научних доприноса

Доприноси докторске дисертације су верификовани кроз следеће радове које је кандидаткиња (докторанткиња) објавила у међународним часописима и саопштила на међународним и домаћим скуповима:

M21 Радови у врхунском међународном часопису

1. Wang L., **Trninić M.**, Skreiberg Ø., Grønli M., Antal Jr M. J.: Is Elevated Pressure Required To Achieve a High Fixed-Carbon Yield of Charcoal from Biomass? Part 1: Round-Robin Results for Three Different Corncob Materials, - *Energy & Fuels*, Vol 25, No 7, pp. 3251-3265, 2011 (**IF=2.999**) (dx.doi.org/10.1021/ef200450h).
2. **Trninić M.**, Wang L., Varhegyi G., Grønli M., Skreiberg Ø.: Kinetics of Corncob Pyrolysis, - *Energy & Fuels*, Vol 26, No 4, pp. 2005-2013, 2012 (**IF=3.047**) (dx.doi.org/10.1021/ef3002668).

M23 Радови у међународном часопису

1. Jankes G., **Trninić M.**, Stamenić M., Simonović T., Tanasić N., Labus J., Biomass Gasification with CHP Production – A Review of State of the Art Technology and near future Perspectives, - *Thermal Science*, Vol 16, No 1, pp. S115- S130, 2012 (**IF=0.838**) (doi:10.1021/ef200450h).

M33 Саопштења са међународних скупова штампана у целини

1. Stamenić M., Jankes G., Tanasić N., **Trninić M.**, Simonović T., Energy audit as a tool for improving overall energy efficiency in Serbian industrial sector, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Environment - Friendly Energies and Applications (EFEA)*, 2012, pp. 118 – 122
2. Tanasić N., Jankes G., Stamenić M., **Trninić M.**, Simonović T., Airflow Measurements and Material and Heat Balance in a Cardboard Mill Hall to Approach Energy Efficiency, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Environment - Friendly Energies and Applications (EFEA)*, 2012, pp. 123 – 127
3. **Trninić M.**, Stamenić M., Simonović T., Tanasić N., Jankes G., Industrial scale demonstration plant with downdraft gasifier coupled to pebble bed regenerative heater for CHP, *Proceedings of ECOS 2012 - The 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, 2012, Perugia, Italy, pp. 212- 1 – 212-7
4. **Trninić M.**, Increasing energy efficiency: biomass gasification with CHP production, *Proceedings of the World Sustainable Energy Days 2012 (WSED)*, Wels, Austria, pp. 1 – 8
5. **Trninić M.**, Stamenić M., Jankes G., Downdraft Biomass Gasification of Corn Residues for the Combined Heat and Power Production, *Proceedings of the ICPS 2011 - 11th International Conference on Polygeneration Strategies*, 2011 Vienna, Austria, pp. 375 – 379
6. **Trninić M.**, Stamenić M., Jankes G., Simonović T., Biomass Gasification as a Technology for using Biomass Energy for Combined Heat and Power Generation, *Zbornik radova: III Regionalna konferencija o industrijskoj energetici i zaštiti životne sredine u zemljama jugoistočne evrope – IEEP '11*, Kopaonik 2011, Srbija, pp. 47 -48
7. **Trninić M.**, Grønli M., Јанкес Г., Стаменић М., Wang L., Кукурузни клип као веома квалитетно гориво погодно за комбиновану производњу топлотне и електричне енергије, *Зборник радова: II Регионална конференција о индустријској енергетици и заштити животне средине у земљама југоисточне европе – ИЕЕП '10, Посебна сесија*, Златибор, 2010, Србија, стр 1 -9
8. Јанкес Г., Грковић В., Стаменић М., **Trninić M.**, Демонстрационо Когенерацијско постројење снаге 200 kWел са гасификацијом чврсте биомасе, *Зборник радова: II Регионална конференција о индустријској енергетици и заштити животне средине у земљама југоисточне Европе – ИЕЕП '10*, Златибор, 2010, Србија
9. **Trninić M.**, Grønli M., Jankes G., Stamenić M., Using Biomass for Combined Heat and Power as a Method for improving Energy Efficiency in Serbian Industry, *Proceedings of the Renewable energy Research Conference – Renewable Energy Beyond 2010*, Trondheim 2010, Norway, pp. 100
10. **Trninić M.**, Cogeneration as a Method of energy Efficiency in Serbian Industry, *Proceedings of the 7th Balkan Conference*, Šibenik 2008, Croatia, pp. 1 -5

M34 Саопштења са међународних скупова штампана у изводу

11. Симоновић Т., **Trninić M.**, Стаменић М., Утицај притиска претпуњења гасног дела експанзионе посуде са мембраном на величину експанзионе посуде, *Зборник резимеа радова: 24. међународни конгрес о процесној индустрији - PROCESING '11*, Фрушка Гора, Србија, 2011, стр 64 – 65

М63 Саопштења са скупова националног значаја штампана у целини

12. Танасић, Н., Јанкес, Г., Стаменић, М., Николић, А., **Трнинић, М.**, Симоновић, Т., Смањење специфичне потрошње енергије рекулпацијом отпадне топлоте на сушној секцији папир машине, *Зборник радова са 19. Међународног Симпозијума из области Целулозе, Папира, Амбалаже и Графике-ЦПАГ*, Златибор, Србија, 25.-28. јун, 2013., стр. 187-192 (ISBN 978-86-7401-304-5)
13. Јанкес, Г., Стаменић, М., Танасић, Н., Николић, А., Трнинић, М., Симоновић, Т., Параметри енергетске ефикасности сушне секције папир машине, *Зборник радова са 18. Међународног Симпозијума из области Целулозе, Папира, Амбалаже и Графике-ЦПАГ*, Златибор, Србија, 19.-22. јун, 2012., стр. 130-137 (ISBN 978-86-7401-283-3)

Према ISI/Web of Science овде наведени рад под редним бројем [1] је цитиран пет пута, рад под редним бројем [2] тринаест пута, а рад под редним бројем [1] под поглављем Радови у међународном часопису, једном.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Прегледом докторске дисертације "Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка", кандидаткиње Марте Р. Трнинић, дипл. инж. маш., Комисија закључује следеће:

- Тема и резултати остварени у докторској дисертацији су од значаја за развој и унапређење процеса пиролизе кукурузног окласка. Резултати приказани у тези (математички модели) су универзални, односно могу се примењивати и за остале врсте биљне биомасе. Дефинисани математички модели се могу имплементирати у остале термохемијске процесе (гасификација и сагоревање), с обзиром да је процес пиролизе почетни степен сваког термохемијског процеса;
- Кандидаткиња је при решавању постављеног задатка користила савремене методе, стандардну стручну терминологију, а структура докторске дисертације и методологија излагања су у складу са универзитетским нормама;
- Реализованим истраживањима у актуелној области термохемијске конверзија биомасе (пиролиза кукурузног окласка) кандидаткиња је показала опширно знање и вештине у изучавању термохемијских процеса и математичком моделирању термохемијских процеса;
- На основу извршених експерименталних истраживања и добијених резултата кандидаткиња је овом дисертацијом дала научни допринос ефикасном развоју термохемијских процеса омогућавајући оптимизацију и симулацију истих. Свеобухватан приступ решавању проблема, иновативност и примена савремених научних метода указују на висок степен оригиналности докторске дисертације;
- Остварени научни и практични резултати су верификовани публикавањем два рада у врхунском међународном часопису, једног рада у међународном научном часопису, као и саопштењем и публикавањем по једанаест радова у зборницима радова на међународним и националним конференцијама. Радови публиковани у међународним и националним часописима су до сада цитирани преко двадесет пута од стране других аутора у међународним часописима.

На основу изложеног Комисија констатује да је докторска дисертација кандидаткиње Марте Трнинић, дипл. маш. инж. „Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка“ написана према свим стандардима у научно истраживачком раду, као и да испуњава све услове предвиђене Законом о високом образовању, стандардима и Статутом Машинског факултета Универзитета у Београду. Комисија констатује да остварени резултати у дисертацији под називом „Моделирање и оптимизација процеса пиролизе кукурузног окласка“ кандидаткиње Марте Трнинић, дипл. маш. инж. прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

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

др Мирослав Станојевић, редовни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

др Дејан Радић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

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

др Нико Самец, редовни професор
Машински факултет Универзитета у Марибору, Словенија
(Fakulteta za strojništvo v Mariboru, Slovenia)