

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ  
ФАКУЛТЕТ:



UNIVERZITET U BANJA LUCI  
TEHNOLOŠKI FAKULTET  
BANJA LUKA

Priloga: 27.02.2014.			PRILOGA:
BRG. JED.	BRGJ	ARH. ŠIFRA	UNIVERZITET U BANJA LUCI TEHNOLOŠKI FAKULTET BANJA LUKA
15/1. 356/14			

## ИЗВЈЕШТАЈ о оцјени урађене докторске тезе

### ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

Одлуком Наставно-научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци бр.15/3.261-5.3/14 од 13.02.2014. године именовани смо у Комисију за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата **мр Саше Папуге**, под називом „**Копиролиза отпадне пластике и биомасе**“.

Комисија у саставу:

1. **Др Петар Гверо, ванредни професор** Машинског факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Термотехнички системи, ментор;
2. **Др Радана Ђуђић, редовни професор** Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Органска хемија, члан;
3. **Др Милорад Максимовић, редовни професор** Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Реакцијско инжењерство (Процесно инжењерство), члан;
4. **Др Љиљана Вукић, ванредни професор** Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Реакцијско инжењерство (Еколошко инжењерство), члан и
5. **Др Александар Јововић, редовни професор** Машинског факултета Универзитета у Београду, ужа научна област Процесна техника, члан.

прегледала је достављену докторску дисертацију и о својим запажањима и оцјени овог рада, Научно-наставном вијећу Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци подноси сљедећи извјештај:

### 1. УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСКЕ ТЕЗЕ

Докторска дисертација кандидата **Саше Папуге**, под називом „**Копиролиза отпадне пластике и биомасе**“ написана је латиничним писмом (*Times New Roman; фонт 12; проред 1,5*) прегледно, јасно и језички коректно, на укупно 140 страна и садржи 54 слике и 32 табеле. У дисертацији је кориштено 163 литературних навода.

Дисертација садржи шест поглавља: **Увод, Преглед литературе, Материјал и методе рада, Резултати и дискусија, Закључци, Литература**. Осим наведених поглавља, дисертација садржи сажетак на српском и енглеском језику и прилог.

## 2.УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

У теоријском дијелу рада, кандидат је у два поглавља на 62 стране представио увод (поглавље 1) и преглед литературе (поглавље 2). У оквиру поглавља 1, кандидат је описао циљеве истраживања (поглавље 1.1.) и хипотезе (поглавље 1.2.). Кандидат наводи да садашњи начин третирања и уопште управљања отпадом пластиком не задовољава услове прописане важећим, како ЕУ тако и домаћим, законским оквирима. Развојем пилот постројења за пиролизу отпадних материјала могуће је дати нови увид у природу сложених процеса пиролизе и копиризације пластике и биомасе, а који се одвијају у реалним условима рада пилот постројења. Наводи се да је пиролизом пластичног отпада у шаржном реактору могуће добити вриједне продукте, који се могу даље користити као енергент или као полазна сировина за друге процесе.

**У првом поглављу (Увод)** кандидат је на пет страна теоријски образложио основу докторске дисертације, која обухвата истраживања пиролизе отпадне пластике, биомасе и копиризације смјесе отпадне пластике и биомасе, те развој пилот постројења за пиролизу на којем су спроведена сва истраживања.

Кандидат истиче проблематику везану за стално повећање потрошње пластичних материјала и продукцију отпадне пластике. Влада Републике Српске донијела је Уредбу о управљању амбалажом и амбалажним отпадом, по угледу на важеће ЕУ директиве, у којој се третира и проблематика отпадне пластике, те се поставља циљ од 22,5% рециклаже отпадне пластике и даје се предност поступцима поновне употребе, рециклаже и енергетске обнове, у односу на одлагање на депоније. Једна од техника хемијске рециклаже пластичних маса је и пиролиза, која представља термохемијски процес, којим се услед загријавања изазива разлагање органске материје у инертној атмосфери. Као производ процеса пиролизе настаје чврста фаза у виду карбонизоване чађи и испарљива фракција која се даље раздваја на кондензабилне угљоводонике (пиролитичко уље), састављене од парафина, изопарафина, олефина, нафталена и ароматских једињења и некондензабилни високо калорични гас. Подешавањем радних услова процеса могуће је контролисати релативни удио појединих фаза, те добијати различите производе. Стога је у литератури могуће уочити велике варијације у добијеним резултатима.

У погледу проблематике пиролизе биомасе, кандидат истиче да се тај процес већ вијековима користи у производњи дрвеног угља, те се наводи да новија истраживања механизма пиролизе лигноцелулозних материјала (прије свега биомасе), сугеришу на могућности мијењања релативног удјела гасовитих, течних и чврстих продуката уз варирање брзине загријавања, температуре и времена задржавања. У обради питања копиризације отпадне пластике и биомасе, истакнуто је да неколико аутора у својим истраживањима указују на могућност остваривања синергетског ефеката у виду повећања приноса течних продуката процеса. Насупрот томе, неколико других аутора навело је да у својим истраживањима нису уочили синергетске ефекте копиризације пластике и биомасе, што очигледно отвара могућности за даља истраживања и карактеризацију процеса при различитим радним условима. Наводи се да се истраживања спроводе, како у различитим експерименталним условима, често недовољно појашњеним, тако и у различитим типовима реактора, те да постоји значајна варијација у објављеним резултатима.

**У потпоглављу 1.1. (Циљ истраживања),** кандидат истиче претходно наведене чињенице, те наводи да је докторска дисертација базирана на истраживању оптималних услова пиролизе отпадне пластике, који су послужили за даља

истраживања пиролизе биомасе и копиризолузе смјесе пластике и биомасе на пилот постројењу, које је кандидат развио за дату намјену.

Кандидат је у ту сврху поставио следеће циљеве истраживања:

- Развој и анализа рада карактеристичног пилот постројења за пиролизу;
- Истраживање утицаја температуре, времена реакције и протока инертног гаса на принос процеса пиролизе отпадне пластике;
- Одређивање оптималних радних услова у циљу доприноса већем приносу пиролизног уља и укупне термохемијске конверзије отпадне пластике;
- Истраживање утицаја дефинисаних оптималних радних услова на принос процеса пиролизе биомасе;
- Анализа могућег синергетског ефекта копиризолузе отпадне пластике и биомасе у развијеном пилот постројењу за пиролизу и при дефинисаним радним условима;
- Анализа топлотне моћи и квалитативна хемијска анализа добијеног горива.

У другом поглављу (**Преглед литературе**) - Литературни извори из области која је предмет проучавања ове дисертације су груписани и приказани у оквиру пет потпоглавља, и то: Потенцијал и могућности рециклаже отпадне пластике (2.1); Пиролиза пластичних материјала (2.2); Биомаса као обновљиви извор енергије (2.3); Пиролиза биомасе (2.4) и Копирилизолуза пластичних материјала и биомасе (2.5). Бројни наводи из литературе, цитирани у овој докторској тези су везани за најзначајнија сазнања у овој области до којих се дошло и који су објављени углавном у иностраним часописима. Највећи дио података из литературе је новијег датума, односно, објављен је у задњих десетак година, при чему је 48 радова објављено у задњих пет година.

У потпоглављу **Потенцијал и могућности рециклаже отпадне пластике** кандидат је образложио питања везана за поријекло, састав и количине отпадне пластике, што је поткријепљено најновијом званичном европском и домаћом статистиком. Такође, наводе се могућности рециклаже отпадне пластике, при чему се указује да пиролиза, данас изазива све веће интересовање као еколошки и економски прихваћива опција обраде отпадних материјала. Наводи се да је могуће добити низ вриједних сировина, који се даље могу користити у низу индустријских процеса или као горива, прије свега, због високе топлотне моћи која је приближна топлотној моћи квалитетнијих угљева и нафте. Истиче се да и поред значајног напретка у пољу рециклаже, чак 61% отпадне пластике која се продукује у земљама западне Европе још увијек се одлаже на депоније. Преосталих 39% се рециклира, при чему се само 2% (0,35 милиона тона) подвргава процесима хемијске рециклаже.

У потпоглављу **Пиролиза пластичних материјала** кандидат је дао основне информације о скорашњем напретку у пољу пиролизе отпадне пластике, са посебним нагласком на полиолефине, који чине највећи проценат полимерних материјала. Образложена су основна питања везана за механизам, кинетику и моделовање процеса пиролизе пластике и критички сагледани приступи различитих аутора. Кандидат даје посебан осврт на принос, састав и особине продукта пиролизе, те се сагледава утицај различитих процесних параметара. Наводи се да поред утицаја процесних параметара, значајну улогу на принос и квалитет продукта пиролизе, има и хемијски састав полазне сировине, те да постоји директна веза између структуре полазног полимера и одговарајућих примарних продуката пиролизе. Истакнуто је да се стварна расподела продуката може одредити једино експериментално. На крају овог потпоглавља кандидат је дао преглед неких од комерцијализованих технологија

процеса пиролизе отпадне пластике.

У потпоглављу **Биомаса као обновљиви извор енергије** кандидат обрађује основна питања везана за значај и могућности коришћења биомасе као обновљивог извора енергије. Наводи се да процеси трансформација биомасе у горива и хемикалије постају све значајнији како у погледу ублажавања (митигације) глобалног загријавања, тако у погледу проширења могућности коришћења различитих енергетских ресурса. Даје се осврт на потрошњу енергије и енергетски потенцијал биомасе у свијету и БиХ, те се истиче да је данас биомаса препозната као главни обновљиви извор енергије за замјену све мањих количина фосилних горива.

У подпоглављу **Пиролиза биомасе** кандидат је прво дао основне податке о хемијском саставу и термофизичким особинама биомасе, а које су важне у разумијевању процеса, након чега даје преглед механизма пиролизе, односно настанак појединих врста продуката, карактеристике продуката и утицај основних параметара процеса на принос пиролизе. Слично као и код процеса пиролизе пластике, кандидат наводи да састав и количина продуката пиролизе биомасе зависе од низа фактора, као што су радни услови у којима се спроводи процес (брзина загријавања, температура, вријеме реакције, притисак и др.), тип и квалитет сировине и конфигурација реакционог систем. Наводи се да све ово чини поређење резултата различитих истраживања веома отежаним, те се указује на низ радова који третирају проблематику приноса продуката пиролизе. На крају овог потпоглаваља кандидат је дао увид у основне типове пиролизе биомасе, те се наводи да су данас од посебног интереса процеси брзе пиролизе са циљем производње течних горива, која се могу складиштити и транспортовати са нижим трошковима у односу на чврсту биомасу.

У потпоглављу **Копиролиза пластичних материјала и биомасе** кандидат је према најновијим сазнањима, презентовао досадашња истраживања копиризације пластике и биомасе. Даје се преглед радова са одговарајућим условима спровођења процеса и истраживаним сировинама, у којима аутори наводе да су регистровали или нису регистровали синергетски ефекат заједничке пиролизе, односно копиризације пластике и биомасе. Кандидат наводи да су у већини истраживања, као узорак коришћени чисти (свјеже синтетизовани) појединачни полимери или њихове смјесе, при чему су бирани или фиксни удјели појединих полимера или је у неким истраживањима вршена и варијација овог удјела, како би се испитало и дошло до оптималних удјела појединих компонената, што додатно усложњава анализу и поређење различитих система и експерименталних услова. Такође, кандидат наводи (цитира) и сопствена објављена истраживања из поља копиризације биомасе и пластике.

Кандидат је истакао и јасно навео разлоге и циљеве због којих су истраживања спроведена. На основу прегледа релевантне литературе, може се констатовати да су наведена најзначајнија сазнања, као и резултати претходних истраживања пиролизе пластике, биомасе и копиризације пластике и биомасе. Узимајући у обзир наведену констатацију, као и постављене циљеве истраживања, може се констатовати да је кандидат дао допринос у рјешавању изучаване проблематике и то при конкретним условима рада пилот постројења, са реактором са фиксним слојем, а који је кандидат развио за намјену проведених истраживања.

### 3. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

У поглављу **Материјал и методе рада** (поглавље 3) обухваћен је дио докторске тезе у којем кандидат даје план и преглед методологије истраживања, начин извођења

експеримента и обраде добијених резултата. Материјал и методе рада су приказана у три потпоглавља и то: План истраживања (3.1); Припрема узорака (3.1) и Методологија испитивања и опис експеримента (3.3). Приликом планирања истраживања, те избора материјала и метода рада, кандидат је имао у виду постављене задатке рада, као и резултате претходних истраживања.

У потпоглављу **План истраживања** кандидат јасно наводи план спроведених истраживања, који обухвата слjedeће фазе:

- Техничку и гранулометријску анализу узорака сировине;
- Развој пилот постројења за пиролизу;
- Истраживање пиролизе пластике које је подразумевало:
  - почетни избор времена реакције,
  - почетни избор температуре реактора,
  - испитивање утицаја времена реакције,
  - испитивање утицаја температуре реактора,
  - испитивање утицаја протока гаса носача на принос процеса пиролизе пластике,
  - статистичку анализу утицаја температуре реактора и протока инертног гаса и
  - развој математичког модела пиролизе отпадне пластике;
- Истраживање пиролизе биомасе које је подразумевало испитивање приноса пиролизе биомасе при претходно изабраним фиксним вриједностима процесних параметара за оптимални принос пиролизе отпадне пластике;
- Истраживање копиризације смјесе отпадне пластике и биомасе, које је подразумевало испитивање приноса копиризације смјесе отпадне пластике и биомасе у односима 1:3, 1:1 и 3:1, при претходно изабраним фиксним вриједностима процесних параметара за оптимални принос пиролизе отпадне пластике;
- Анализу течних продуката тј. пиролитичког уља добијеног из експеримента са подешеним оптималним условима пиролизе уз коришћење калориметријског одређивања топлотне моћи и квалитативне хемијске анализе уз коришћење FTIR спектроскопије,
- Анализу термичког понашања реактора.

У потпоглављу **Избор и припрема узорака**, кандидат наводи да су за истраживање коришћене три најзаступљеније врсте отпадне пластике у комуналном отпаду, и то полипропилен, полиетилен ниске густине и полиетилен високе густине, односно њихова карактеристична смјеса: пропилен 40%, полиетилен ниске густине 35% и полиетилен високе густине 25%. За узорак биомасе послужила је смјеса двије типичне врсте отпадне дрвне биомасе, пиљевине букве и пиљевина смрче, које су помјешане у једнаким масеним односима. За припрему узорака полипропилена и полиетилена високе густине послужила је отпадна амбалажа, док је као узорак полиетилена ниске густине послужио гранулат који се користи за производњу пластичних кеса. Отпадна амбалажа је припремљена тако да је прво детаљно опрана, осушена, уситњена и на крају самљевена у лабораторијском млину. Након мљења припремљена смјеса полипропилена и полиетилена високе густине еа у изабраним масеним односима је подвргнута гранулометријској анализи уз одређивање просјечног дијаметра гранула смјесе. Припремљена смјеса је након тога измјешана са гранулама полиетилена ниске густине ваљкастог облика (2,20 x 5,03 мм), сходно

одабраним масеним односима. Сви узорци биомасе, тј. пиљевина смрче и пиљевина букве, су припремљени у масеним односу 1:1, након чега је узорак сушен до константне масе, 24 сата на температури 105°C, а како би се избјегао утицај варијације влажности у полазној сировини. Такође, вршена је и гранулометријска анализа смјесе биомасе и одређиван је просјечни дијаметар честица пиљевине. Сви узорци су вагани на лабораторијској ваги *KERN KB 1200-2*.

У потпоглављу **Методологија испитивања и опис експеримената** кандидат наводи да је развио пилот постројење које омогућава испитивање утицаја најзначајнијих параметара процеса (температуре, времена реакције, протока гаса носача, потрошње топлотне енергије), уз одговарајући систем аутоматизације и регулације процеса, те да су сва испитивања спроведена на истом. Наводе се основне карактеристике развијеног система, односно начини мјерења карактеристичних величина. Промјена температуре реактора је праћена у три карактеристичне тачке, док је температура некондензабилних гасова снимана на излазу из система сепарације. Све температуре су мјерене термосондама К-типа и снимане преко *OMRON* програмског пакета *CX-Thermo*. Регулација рада гријача, односно контрола температуре, извршена је примјеном температурног контролора *CelciuX (EJIN-TC4A-QQ)*, фирме *OMRON*, уз претходно подешавање *PID* константи, те задавања наведених константи као и других карактеристичних величина у систему регулације, такође коришћењем поменутог софтвера *CX-Thermo*. Прије сваког експеримента који је укључивао нову врсту сировине, тј. смјесу пластике, биомасу и смјесу пластика/биомаса, проведена су мјерења уз самоподешавајућу опцију *PID* константи (*autotuning*), а како би се одредила карактеристика система односно одговарајуће *PID* константе за даља мјерења. Протоци инертног гаса су мјерени масеним мјерачем протока фирме *Bronkhorst*, модел *MASS-VIEW MB-304*, који има и додатну могућност fine регулације протока, те покрива мјерне опсеге од 0,04-20 L/min. Као гас носач служио је азот, чистоће 99,99 %. Потрошња топлоте за испитиване процесе одређивана је на основу утрошка електричне енергије који је мјерен уређајем фирме *Wolcraft, Energy Check 3000*. Принос течне фазе, пиролизног уља, одређиван је мјерењем масе добијених продуката након њиховог прикупљања у систему сепарације. Мањи дио продуката који је заостајао у систему кондензације, такође је прикупљан и мјерен, те је представљен збирно са масом течне фазе из система сепарације. Чврсти остатак је одређиван мјерењем масе материјала који преостане у реактору након спроведеног процеса и хлађења истог. Принос гасне фазе је одређиван из материјалног биланса као разлика масе сировине и суме маса течне фазе + маса чврстог остатка. Сви узорци, као и продукти су вагани на лабораторијској ваги *KERN KB 1200-2*. Одређивање кинематске вискозности пиролизног уља, вршено је капиларним вискозиметром (*Termostat, LAUDA Viskozimetri po Ubbelohdeu*) методом *BAS ISO 3104*. Одређивање садржаја сумпора вршено је рендгено-флуоресцентном спектрометријом (*XRF Oxford*) методом *ISO 20847*. Квалитативна хемијска анализа добијених биогорива вршена је *FTIR* спектроскопијом (*FTIR 1600 Perkin Elmer*) методом *CEI IEC 590*. Топлотна моћ добијених биогорива одређивана је калориметром, фирме *Parr Instrument Company, mode 6400 Automatic Isoperibol Calorimeter*, примјеном динамичке методе мјерења. Мјерења су спроведена најмање 3 пута, те резултати наведени у табели представљају просјечне вриједности, односно аритметичке средине извршених мјерења. У овом потпоглављу кандидат даје и детаљан опис спроведених експеримената, који обухвата:

- начин дозирања узорка и припреме реакционог система за спровођење

експеримента,

- постизање и регулацију процесних параметара (температуре реактора, инертне атмосфере, времена реакције),
- начин мјерења процесних параметара,
- принцип аутоматизације и регулације процеса уз аквизицију процесних параметара на рачунару.

С обзиром на презентоване методе истраживања, начин спровођења експеримената и одговарајућа мјерења, а имајући у виду методологију коју примјењују други аутори при испитивању предметних процеса, може се констатовати да су примјењене методе адекватне, довољно тачне и савремене.

Кандидат, у односу на планирани обим истраживања из пријаве докторске дисертације, није имао промјена. Спроведена су предвиђена истраживања, те испитивани параметри дају довољно елемената за поуздане резултате, који су јасно приказани графички, табеларно и статистички обрађени.

#### 4. РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

Резултати истраживања и дискусија резултата представљени су у поглављу 4 и груписни у седам потпоглавља која одговарају утврђеном редослиједу плана истраживања: Техничка и гранулометријска анализа узорака сировине (4.1); Развој пилот постројења за пиролизу пластике и биомасе (4.2); Истраживање пиролизе пластике (4.3); Истраживање пиролизе биомасе (4.4); Истраживање копиризолитне отпадне пластике и биомасе (4.5); Анализа топлотне моћи и квалитативна хемијска анализа пиролитичког уља (4.6); Анализа термичког понашања реактора (4.7). Након презентовања добијених резултата, кандидат исте дискутује те пореди са одговарајућим резултатима објављеним од стране других аутора.

У потпоглављу **Техничка и гранулометријска анализа узорака сировине** наводи се да је техничка анализа спровођена са циљем утврђивања садржаја укупних испарљивих материја, односно да се дође до податка о максималним вриједностима волатила. Одређен је приближно подједнак садржај испарљивих материја у смрчи и букви, 86,17% и 84,26%, респективно, док је код полиетилена високе густине овај садржај износио 99,20%, код полипропилена 99,46%, а код полиетилена ниске густине 99,79%. Средњи пречник честица смјесе отпадне пластике је износио 1,40 mm, а честица смјесе пиљевине: 0,767 mm. Детаљи анализе дати су у Прилогу.

У потпоглављу **Развој пилот постројења за пиролизу пластике и биомасе** кандидат наводи да је на основу изучавања доступне литературе о постојећим истраживањима пиролизе, приступио пројектовању и конструкцији пилот постројења за пиролизу предметних отпадних материјала. Истиче се да је у постојећој литератури веома оскудно описана техничка изведба оваквих постројења, с обзиром да су овакви системи заштићени патентима, а комерцијалне фирме не дају увид у њихове расположиве технологије. Развијено пилот постројење за пиролизу отпадних материјала, које се због својих специфичности може сматрати ауторским дјелом инсталирано је у Лабораторији за технолошке операције на Технолошком факултету и садржи сљедеће елементе:

- реакторски систем са могућношћу полушаржног /полуконтинуираног рада,
- систем за дозирање сировине уз могућност одвајања од тијела реактора, ради

вагања сировине и продуката процеса,

- систем брзог хлађења односно кондензације пиролитичког уља у два степена (два кондензатора),
- систем сепарације гасовитих и течних продуката,
- систем за постизање инертне атмосфере у условима рада инсталације,
- систем за регулацију и контролу процеса, са системом аквизиције података.

Кандидат даје шематски приказ реактора, шематски приказ система за двостепену кондензацију и сепарацију течних продуката, те даје опис постројења укључујући опис инсталисаног система аутоматизације и регулације процеса, мјерења протока и аквизиције података. Развијено постројење омогућава спровођење следећих мјерења: мјерење промјене температуре у функцији времена на свим инсталисаним термосондама ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ); мјерење протока гасова ( $\text{mL}/\text{min}$ ); индиректно израчунавање времена задржавања гасовитих продуката у зони реакције; мјерења температурних профила унутар тијела реактора – мјерењем температуре у 3 карактеристичне тачке реактора ( $^{\circ}\text{C}$ ); одређивање ефикасности система кондензације – мјерење температура флуида на улазима и излазима из оба система кондензације ( $^{\circ}\text{C}$ ); мјерење укупно потрошене електричне енергије ( $\text{Wh}$ ); максималне и минималне снаге ( $\text{W}$ ); мјерења масе течних и чврстих продуката пиролизе и постављање материјалних биланси.

У потпоглављу **Истраживање пиролизе пластике** кандидат добијене резултате дискутује и групише као: Почетни избор времена и температуре реакције (4.3.1); Утицај времена реакције на пиролизу пластике (4.3.2); Утицај температуре на пиролизу пластике (4.3.3); Утицаја протока инертног гаса на пиролизу пластике (4.3.4); Статистичка анализа утицаја температуре и протока инертног гаса на принос пиролизе отпадне пластике (4.3.5) и Развој математичког модела пиролизе отпадне пластике (4.3.6).

*Почетни избор температуре и времена реакције.* Кандидат врши избор температуре од  $400^{\circ}\text{C}$  за почетно снимање, јер се тек од те температуре могу очекивати веће брзине разградње, а с обзиром на бројне литературне наводе. За другу температуру изабрана је температура од  $500^{\circ}\text{C}$ , с обзиром да се према резултатима бројних ТГ и DTG кривих максималне брзине разградње испитиваних полимера налазе испод дате температуре. За почетни експеримент изабрано је вријеме од 60 min. У свим даљим експериментима је вршено варирање како времена (30-90 min), тако и температура ( $400\text{-}525^{\circ}\text{C}$ ). Дати су резултати почетних експеримената (60 min. на  $400^{\circ}\text{C}$  и  $500^{\circ}\text{C}$ ), бројчано и графички, из којих се види да је на почетној изабраној температури од  $400^{\circ}\text{C}$  знатан дио сировине остао неизреагован (39,86%), док је на температури од  $500^{\circ}\text{C}$  практично сва сировина изреаговала (остатак 1,43%). Кандидат наводи да се у литератури није могао пронаћи исти реакторски систем, који је примијењен у овом истраживању, нити исти карактеристичан састав сировине, тако да се сва поређења односе на оне реакторске системе, услове спровођења експеримената и изабране сировине које су најсличније предметним истраживањима. Кандидат је дискутовао примјењени избор температура и времена за испитивања, поредио их са наводима других аутора који су такође бирали сличне температурне и временске интервале.

*Утицај времена реакције на пиролизу пластике.* С обзиром на резултате претходних експеримената, односно већу конверзију сировине на температури од  $500^{\circ}\text{C}$ , него на другој испитиваној температури од  $400^{\circ}\text{C}$ , за испитивања утицаја времена реакције, кандидат бира фиксну температуру од  $500^{\circ}\text{C}$ . Вријеме реакције је варирано у интервалу 30 – 90 min, при фиксном протоку азота од  $0,5 \text{ Ln}/\text{min}$  и фиксној брзини



загријавања од 12 K/min. Резултати су представљени бројчано и графички, из којих се види да се при времену реакције од 45 min десила потпуна конверзија сировине у гасовите и течне продукте, уз занемарљиву промјену масе чврстог остатка која је износила 1,46% при 45 min односно 1,47 при времену од 90 min. Такође, уочава се и максималан принос пиролитичког уља од 32,8% при времену од 45 min. Са даљим повећањем времена реакције није долазило до значајнијих промјена у конверзији сировине и приносу гасовитих односно течних продуката. Кандидат је закључио да је вријеме од 45 min довољно за потпуну конверзију сировине на температури од 500°C, што је у складу и са испитивањима других аутора на другим карактеристичним системима за пиролизу, што кандидат и дискутује.

*Утицај температуре на пиролизу пластике.* Кандидат за испитивање утицаја температуре реактора, на основу претходних анализа, бира интервал 450-525°C. Региструје се пораст конверзије сировине са порастом температуре, уз максималан принос течне фазе на 500°C, док је на 525°C занемарљиво мали пораст конверзије сировине у односу на температуру од 500°C, при чему се смањује принос пиролитичког уља на рачун већег приноса гасовитих продуката. Ово кандидат објашњава тиме да да вишим температурама почињу да доминирају секундарне реакције, при којима долази до даљег пуцања молекулских ланаца, при чему настају краћи молекули, односно некондензабилни гасови. Добијени резултати се пореде са наводима других аутора, који испитују пиролизу пластике у различитим реакционим системима. Кандидат констатује да принос течних продуката, као и конверзија сировине, зависе од: експерименталних услова (процесних параметара), типа сировине (отпадна или чиста синтетска пластика), састава сировине, типа постројења на којем се процес изводи, величине узорка, времена реакције, та наводи да је за сваки систем, или постројење у којем се одвија процес пиролизе, потребно јасно навести наведене параметре, те испитати одговарајући принос. Закључује се да је у испитиваном пилот постројењу за пиролизу, односно испитиваном реактору са фиксним слојем и карактеристичним загријавањем смјесе, оптимална температура реактора за пиролизу испитиване смјесе, у смислу максималног приноса течних продуката, 500°C при времену од 45 min. Наведене вриједности коришћене су као фиксне вриједности за наредни низ испитивања.

*Утицај протока инертног гаса на пиролизу пластике.* Кандидат за испитивање утицаја протока инертног гаса, азота, на принос процеса пиролизе у испитиваном постројењу бира интервал од 0,055 Ln/min до 2,5 Ln/min, с обзиром на техничке карактеристике изведеног система. Резултати експеримента су представљени бројчано и графички, из којих се уочва пораст приноса пиролитичког уља од почетне вриједности 39,55% при протоку од 0,055 Ln/min до максималних 44,47 % при протоку од 0,1 Ln/min, након чега долази до пада приноса пиролитичког уља, на рачун повећања гасовитих продуката од 46,69% до максималних 84,78% при највећој вриједности протока азота. Обрнуто је очекивањима, да ће са већим протоком азота, доћи до повећања приноса течних продуката, услед краћег времена задржавања продуката примарних реакција у зони високих температура, које узрокују даље секундарне реакције тј. скраћивања молекулских ланаца и настанка гасовитих (некондензабилних) продуката. Очигледно је да при већим протоцима гаса носача почињу да доминирају и чисто флуидодинамички услови, односно може се претпоставити да се одвија интензивнији контакт парних и гасовитих продуката са површином гријача у горњем дијелу реактора, чија је температура иначе виша од температуре у доњем дијелу реактора, те се одвијају интензивније секундарне реакције, које дају већи принос гасовитих продуката. Кандидат наводи да се у

доступној литератури није могла пронаћи слична анализа утицаја протока гаса носача на принос процеса пиролизе пластике у реактору са фиксним слојем. Наиме, истраживачи углавном крећу од већ претходно изабраног протока гаса носача, те се при том протоку врше анализе утицаја других параметара, или ако се ради о затвореним системима, аутоклавима, онда гас служи само за постизање инертне атмосфере и одговарајућег притиска те се тек након завршеног процеса врши одвајање добијених продуката. Може се претпоставити да истраживачи претходно изврше анализе утицаја протока, па при оптималном протоку врше даље анализе. Закључује се да је код испитиваног пилот постројења оптималан проток гаса носача, у смислу максимизација количине течних продуката,  $0,1 \text{ Ln/min}$ , те је могуће регулацијом овог протока утицати на принос реактора у смислу повећања или смањења жељених продуката, тј. гасова или пиролитичког уља. Такође потребно је примјетити да се добија изузетно висок принос гасовитих продуката, у свим експериментима, те је потребно у будућим истраживањима испитати квалитативну и енергетску вриједност добијеног гаса, јер и према наводима низа аутора добијени гас из процеса пиролизе може се икористити као енергент.

*Статистичка анализа утицаја температуре реактора и протока инертног гаса на принос пиролизе отпадне пластике.* С обзиром на резултате претходних испитивања и установљени оптималан проток инертног гаса од  $0,1 \text{ Ln/min}$ , кандидат је додатно испитао утицај температуре реактора на принос процеса пиролизе при овако дефинисаном протоку, а како би дошао до довољног броја података за анализу значаја утицаја ова два параметра на принос пиролитичког уља, гаса и чврстог остатка. Спроведена је двофакторска анализа варијансе (Анова). Кандидат је, представио почетне хипотезе и резултате анализа у облику табела, те уз ниво значајности од  $0,01$  извео сљедеће закључке: проток инертног гаса значајно утиче на принос пиролитичког уља; температура реактора и проток инертног гаса значајно утичу на принос гасовитих продуката пиролизе; температура значајно утиче на масу чврстог остатка односно на укупну конверзију сировине; проток инертног гаса не утиче значајно на масу чврстог остатка односно на укупну конверзију сировине. Кандидат наводи да се ови закључци односе на пиролизу отпадне пластике у реактору са фиксним слојем у посматраном температурном интервалу  $450\text{-}525^\circ\text{C}$  и анализираним утицајима протока инертног гаса од  $0,1$  до  $0,5 \text{ Ln/min}$ :

*Развој математичког модела пиролизе отпадне пластике.* Кандидат је добијене податке о утицају температуре и протока инертног гаса на пиролизу отпадне пластике искористио за развој „Blas box“ математичког модела процеса пиролизе у развијеном пилот постројењу. За одређивање параметара математичког модела примијењена је метода најмањих квадрата, а за нумеричку оптимизацију параметара кориштен је математички алат Regression из програмског пакета Microsoft Excel. Анализирани су мултилинерани модели са двије промјенљиве, као и полиноми другог степена са двије промјенљиве. Као најприхватљивији показали су се мултилинеарни модели. Усвојени математички модели се односе на пиролитичко уље (модел 1), гасовите продукате (модел 3) и чврсти остатак (модел 5), те на истраживани интервал температура, протока, и изабрано оптимално вријеме реакције од  $45 \text{ min}$ . Модели су представљени и графички у облику 3Д приказа.

У потпоглављу **Истраживање пиролизе биомасе** кандидат даје резултате испитивања приноса процеса пиролизе биомасе при претходно дефинисаним оптималним условима пиролизе смјесе пластичног отпада ( $500^\circ\text{C}$ ,  $0,1 \text{ Ln/min}$ ;  $45 \text{ min}$ ). Кандидат наводи да се на тај начин испитује (у даљим истраживањима) евентуални синергетски ефекат заједничке пиролизе отпадне пластике и биомасе, те

се позива на слична истраживања, спроведена од стране других аутора. Кандидат је поред горе наведених услова спровео и испитивања приноса пиролизе биомасе при температурама 450°C, 475°C и 525°C, те је резултате заједно са испитивањима на 500°C, представио графички и бројчано. Принос пиролитичког уља је износио 27,22%, гаса 31,27% и чврстог остатка 42,61%, при 500°C, 0,1 Ln/min и 45 min. Кандидат дискутује добијене податке те се позива на наводе других аутора, који објављују приближне вриједности. Кандидат уочава да се принос пиролитичког уља (био-уља) релативно мало мијења са промјеном температуре у посматраном температурном интервалу, те наводи да је то очекивано, с обзиром да пиролиза биомасе, односно њених конституената почиње на нижим температурама, те се са даљим порастом температуре утиче на износ секундарних реакција, односно мијења се релативни однос продуката. Кандидат пореди принос при времену од 120 min, са приносом при времену од 45 min (500°C), те наводи незнатну промјену у приносу пиролитичког уља, као и релативно мало смањење чврстог остатка са 41,84 % на свега 37,12%. Из овог кандидат критички закључује, да се већа конверзија биомасе, односно добијање мање чврстог остатка, може остварити једино измјеном изведбом реакционог система, који ће омогућити бољи пренос топлоте унутар слоја сировине, односно изведбом која ће омогућити одвијање брзе пиролизе.

У потпоглављу **Истраживање копиролизе отпадне пластике и биомасе** кандидат даје резултате испитивања приноса копиролизе смјеса пластике и биомасе у сљедећим масеним односима пластика:биомаса = 1:3; 1:1; 3:1, при претходно дефинисаним фиксним условима (500°C; 0,1 Ln/min; 45 min). Могући синергетски ефекат копиролизе отпадне пластике и биомасе, се сагледава поређењем експериментално добијених и теоријски очекиваних вриједности које су добијене рачунским путем сходно релативним удјелима компоненти смјесе и њиховог одговарајућег приноса при пиролизи чистих узорака. Сви резултати су престављени табеларно и графички, при чему су уз експериментане вриједности дате и регресионе криве уз одговарајуће коефицијенте детерминације. Из резултата се уочава да при копиролизи смјеса пластика/биомаса са садржајима пластике 25 и 50 % не долази до повећања приноса пиролитичког уља у односу на теоријски очекиване вриједности, већ напротив долази до смањења овог приноса. Такође, принос гасовитих (некондензабилних) продуката при свим испитиваним саставима смјеса пластика/биомаса се смањује. Истовремено, чврсти остатак у реактору, при свим испитиваним смјесама се повећава, и садржи поред честица кокса и дио неизреаговане пластике. Кандидат критички закључује, да ово указује да при установљеним оптималним вриједностима истраживаних параметара за пиролизу пластике, услови за спровођење теоријски очекиване конверзије смјесе пластика/биомаса у продукте нису оптимални. Кандидат претпоставља да долази до додатних ограничења у условима преноса топлоте са система гријача на реакциону смјесу, што онемогућава постизање теоријски очекиване конверзије реактаната. Међутим и поред претпостављених ограничења у условима преноса топлоте на реакциону смјесу, односно смањене конверзије реактаната при свим испитиваним смјесама, посебно је интересантно да при копиролизи смјесе са садржајем пластике 75% (пластика/биомаса, 3:1) долази до повећања приноса пиролитичког уља. Наиме, теоријски очекиван принос пиролитичког уља за наведену смјесу износи 40,16%, док је експериментално вриједност 42,42%, истовремено је чврсти остатак у реактору износио 41,84%, док је теоријски очекивана вриједност 11,98%. Значи и поред мале конверзије сировине, принос течних продуката је већи од теоријски очекиваних вриједности док је код свих других смјеса био значјано мањи. Слично и принос

гасовитих продуката је износио свега 15,74%, док је теоријски очекивана вриједност 47,86%. Све ово указује да при копиролизи испитиваних смјеса са већим удјелом пластике, конкретно у овом истраживању при копиролизи смјесе са садржајем од 75% пластике, у развијеном пилот постројењу у реактору са фиксним слојем долази до синергетског ефекта у виду повећања приноса кондензабилних продукта (пиролитичког уља), у односу на теоријски очекиване вриједности. Кандидат дискутује добијене резултате те наводи да су у складу са резултатима истраживања спроведених у експерименталном ротационом аутоклаву на интервалима од 360 до 450°C за смјесе биомасе и чистог синтетског PE и PP, те су у складу са истраживањима пиролизе смјесе целулоза/полистирен (9:1, 3:1, 1:1, 1:3) у реактору типа ротационе пећи. Такође и резултати истраживања копиролизи смјесе дрвног материјала врбе и полилактонске киселине (10:1, 3:1, 1:1, 1:2) у условима „flash“ пиролизе у посебном типу реактора са Архимедовим вијком, указују на постојање синергетског ефекта, при чему се кандидат позива на објављене радове. Такође, кандидат наводи да је смањен принос течних продуката у односу на теоријски очекиване вриједности при копиролизи смјеса пластика/биомаса са садржајима пластике 25 и 50 % у складу са резултатима истраживања копиролизи пиљевине бора и чистог синтетског PE. Кандидат се позива на друге ауторе, те наводи да сам механизам синергетског ефекта који се јавља током копиролизи биомасе и пластике није потпуно разјашњен, али наводи претпоставке каталитичког дејства формираног кокса из биомасе, те да долази до апстракције водоника са макромолекула пластичних полимера на формиране радикале макромолекула биомасе, те се успоставља њихова стабилизација, тј. не долази до даљих разлагања насталих једињења, што смањује принос пиролитичког уља, а што се огледа у већем приносу пиролитичког уља у односу на теоријске вриједности.

Генерално, кандидат закључује да услови спровођења процеса копиролизи, односно услови преноса топлоте и масе у систему, играју значајну улогу у остваривању синергетског ефекта. У конкретном случају у развијеном пилот постројењу могуће је остварити повећан принос пиролитичког уља, при копиролизи смјесе пластика/биомаса са садржајем пластике од 75%. Такође, могуће је даљим варирањем параметара процеса, утицати на укупну конверзију смјесе, те додатно повећати принос како пиролитичког уља, тако и гасовитих продуката копиролизи смјесе пластика/биомаса, а што кандидат наводи као предмет даљих истраживања.

У оквиру поглавља **Анализа топлотне моћи и квалитативна хемијска анализа** пиролитичког уља кандидат презентује резултате одређивања топлотне моћи добијеног пиролитичког уља пластике, биомасе и копиролизи пластике и биомасе. Сагледавају се могућности коришћења добијених продуката у енергетске сврхе. Кандидат наводи да пиролитичко уље добијено из пластике има највећи потенцијал за коришћење у енергетске сврхе због високе топлотне моћи од 46,1547 MJ/kg, релативно малог садржаја сумпора од 100,8 ppm и задовољавајуће вискозности 4,65 mm<sup>2</sup>/s, што пореди са важећим државним стандардима за квалитет течних нафтних горива и то за, лако специјално уље ЛС, лако уље Л, уље средње ЛУС и тешко уље ЛУТ. Ипак, кандидат наводи да су за наведена течна нафтна горива, прописане су још и вриједности тачке паљења од мин. 60°C и количине воде и седимента од 0,3%v/v, те је ради потпуне валидације коришћења добијеног пиролитичког уља као енергента у домаћинству или индустрији, потребно у акредитованим лабораторијама урадити наведе анализе. Ипак, кандидат претпоставља да у пиролитичком уљу из пластике нема воде, с обзиром на састав сировине и услове спровођења процеса, односно да у систему нема кисеоника. Потребно је још напоменути да и према

важећем стандарду БАС 1002 који прописује квалитет екстра лаког лож уља, добијено пиролизичко уље задовољава у погледу количине сумпора (прописана вриједност макс.0,35%/m/m), задовољава у погледу вискозности (прописана вриједност 2,5-6,0 mm<sup>2</sup>/s) као и у погледу топлотне моћи (мин. 42,6 MJ/kg). Пиролизичко уље добијено из смјесе пластика/биомаса има високу топлотну моћ од 43,7708 MJ/kg, међутим његова директна употреба као горива је ограничена због велике вискозности, те би његова даља употреба захтијевала додатни третман. Пиролизичко уље (био-уље) добијено пиролизом биомасе има топлотну моћ од свега 9,0254 MJ/kg што га чини неподесним за коришћење као горива. Међутим, добијено био-уље може послужити као сировина за петрохемијску индустрију, на шта указују и други аутори.

Резултати FTIR спектроскопске анализе показују сљедећи садржај угљиководоника у масеним процентима: ароматска једињења 6,98%, парафини 80,32% и нафтени 12,70%, (детаљи анализе дати су у Прилогу дисертације). Кандидат ове резултате пореди са резултатима испитивања реактора у фиксном слоју, са нешто другачијом смјесом, а према којима је остварен значајан удио ароматских једињења од 73,9%, неароматска једињења 22,3% и неиндефиковане компонента 3,9%, али без присуства парафина, за разлику од истраживања у овом раду. Наводи се да је ово очекивано, с обзиром на различите услове спровођења експеримената. Кандидат констатује да у развијеном пилот постројењу, односно реактору у којем се одвија процес, након почетне декомпозиције отпадне пластике тј. примарних реакција пуцања макромолекулских ланаца, продукти релативно брзо напуштају систем те улазе у подручје са ниским температурама, односно подручје кондензације, заједно са гасом носачем, тако да нема довољно времена да се у већем обиму одвијају секундарне реакције и реакције које доводе до повећаног приноса аромата, а што иде у прилог ранијим констатцијама да је процес јако зависан од саме изведбе реакционог система и примјене параметара.

У оквиру поглавља **Анализа термичког понашања реактора** кандидат наводи да развијено пилот постројење пружа могућност снимања промјена температура реактора, односно инсталираних термосонди, у функцији времена. Представљени су термички дијаграми рада празног реактора, рада реактора при пиролизи отпадне пластике, рада реактора при пиролизи биомасе и рада реактора при пиролизи смјесе пластика/биомаса 3:1. На основу анализа дијаграма закључује се да систем ради у неизотермним условима, односно да постоји специфично температурно поље, које омогућава да парни продукти пиролизе у средњем дијелу реактора имају нешто више температуре него реакциона смјеса у доњем дијелу реактора. Тумачењем дијаграма уочавају се карактеристични температурни интервали при пиролизи пластике и биомасе, а који су у складу са ТГ и ДТГ анализама, на које се кандидат позива. Кандидат уочава изразито ендотермне процесе при пиролизи пластике и изразито егзотермне процесе при пиролизи биомасе, тумачењем наведених дијаграма. Указује се на могућност развоја математичких метода којима би се анализирали добијени дијаграми, те на основу различитих нагиба кривих при раду празног реактора и при раду реактора пуњеног сировином при истиму словима доћи до егзактних вриједности топлотних ефеката испитиваних процеса. Анализом термичког дијаграма рада реактора при копиролизи смјесе пластика/биомаса кандидат закључује да копиролиза пластике и биомасе има повољан ефекат у смислу мање потрошње топлоте, ово је додатно доказано мјерењима укупне потрошње електричне енергије односно топлоте за анализиране процесе. У оквиру овог потпоглавља, кандидат табеларно наводи потрошњу топлоте за карактеристичне процесе, пореди

их са теоријским рачунима објављеним од других аутора, те констатује наведене анализе топлотне потрошње у развијеном пилот постројењу, могу да послуже као процјена при термичкој анализи већих полуиндустријских и индустријских постројења.

Кандидат је добијене резултате испитивања, правилно, логично и јасно тумачио. Добијене резултате је поредио са резултатима других аутора и при томе испољио довољно критичности. Сагледавши све резултате истраживања може се констатовати да је кандидат дошао до нових сазнања у погледу оптималних услова спровођења процеса пиролизе у развијеном пилот постројењу, као и у погледу остваривања синергетског ефекта копиризације отпадне пластике и биомасе при саставу смјесе пластика биомаса 3:1. Потребно је истакнути да предложени дизајн реактора може послужити као основа за конструкцију полуиндустријских и индустријских инсталација, с тим што је потребно технички ријешити систем дозирања сировине, јер је постојеће техничко рјешење пуњења и пражњења реактора конципирано у сврху спровођења материјалних биланси односно истраживања приноса процеса. Такође, понуђена рјешења система кондензације и сепарације, могу послужити као основа за конструкцију полуиндустријских и индустријских инсталација. Основна предност развијеног пилот постројења је у томе што се на релативно једноставан начин, од пластике која је у основи отпадни материјал, добија важна енергетска сировина. Наиме, пиролитичко уље добијено из пластике има највећи потенцијал за коришћење у енергетске сврхе због високе топлотне моћи, (46,1547 MJ/kg), која је приближна топлотној моћи најквалитетнијих угљева (43 MJ/kg) и топлотној моћи нафте (44 MJ/kg). Такође и резултати мјерења кинематске вискозности и садржаја сумпора у добијеном пиролитичком уљу из пластике, указују на његов потенцијал коришћења као енергента.

На основу наведених спознаја, кандидат наводи низ нових истраживачких задатака, као препоруке у ком правцу би требала да иду даља истраживања на овој проблематици, као што су:

- Рад на даљем развоју система пилот постројења за пиролизу у смислу избора двостепених гријача и одговарајуће регулације процеса;
- Развој намјенских математичких алата који ће анализирати термограме, те на основу различитих нагиба кривих при раду празног реактора и при раду реактора пуњеног сировином доћи до егзактних вриједности топлотних ефеката испитиваних процеса;
- Провођење истраживања квалитета добијених гасовитих продуката;
- Истраживања различитих смјеса пластике, смјеса пластика / биомаса са и без присуства катализатора;
- Испитивање утицаја процесних параметара на квалитет добијеног горива, односно покушати избором погодних параметара, прија свега температуре и протока гаса носача, циљати поједине групе једињења.

Из области ове докторске дисертације публиковао је рад:

Papuga, S., Musić, I., Gvero., P. and Vukić LJ. (2013). Preliminary Research of Waste Biomass and Plastic Pyrolysis Process, Contemporary Materials, IV-1, 76-83.

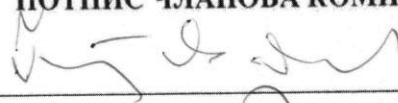
## 5. ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

Докторска дисертација кандидата **мр Саше Папуге**, под насловом „**Копиролиза отпадне пластике и биомасе**“, урађена је у складу са пријављеним и прихваћеним образложењем теме. Научна вриједност ове докторске тезе заснива се на чињеници да су јасно истражени и утврђени оптимални услови процеса пироллизе отпадне пластике у оригинално развијеном пилот постројењу, те да исто може послужити као основа за конструкцију полундустијских и индустријских постројења овог типа. Оптимални услови из претходног дијела истраживања су послужили за истраживање копијролизе отпадне пластике и биомасе, при чему је потврђено остваривање синергетског ефекта копијролизе отпадне пластике и биомасе при смјеси пластика/биомаса 3:1, у условима рада развијеног пилот постројења.

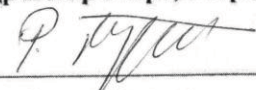
На основу укупног сагледавања научног доприноса ове дисертације, која представља оригиналан научни рад, Комисија исту позитивно оцјењује и предлаже Наставно-научном вијећу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци да прихвати **позитивну оцјену** докторске дисертације кандидата **мр Саше Папуге** и одобри њену јавну одбрану

У Бањалуци 25.02.2014.г.

### ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

  
\_\_\_\_\_

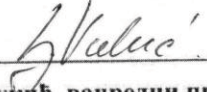
1. Др Петар Гверо, ванредни професор

  
\_\_\_\_\_

2. Др Радаца Бујић, редовни професор

  
\_\_\_\_\_

3. Др Милорад Максимовић, редовни професор

  
\_\_\_\_\_

4. Др Љиљана Вукић, ванредни професор

  
\_\_\_\_\_

5. Др Александар Јововић, редовни професор