

Biblid: 0350-2953 (2018) 44(1): 21-28

UDK: 621.1; 662.7

Originalni naučni rad

Original scientific paper

## ISPITIVANJE PROCESA GASIFIKACIJE BIOMASE U EKSPERIMENTALNOM REAKTORU SA FLUIDIZOVANIM SLOJEM INVESTIGATION OF BIOMASS GASIFICATION IN AN EXPERIMENTAL REACTOR WITH A FLUIDIZED BED

**Erić Aleksandar<sup>1</sup>, Nemoda Stevan<sup>1</sup>, Komatina Mirko<sup>2</sup>, Repić Branislav<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Laboratorija za termotehniku i energetiku, 11351 Beograd, Mike Petrovića Alasa 12-14

<sup>2</sup>Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Kraljice Marije 16, 11000 Beograd

e-mail: [erica@vinca.rs](mailto:erica@vinca.rs)

### SAŽETAK

Poslednjih godina primena gasifikacije biomase, kao alternativa direktnom sagorevanju komercijalnog goriva, privuklo je pažnju pre svega s ciljem smanjenja emisija CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub>. Osim toga, energetske sistemi za gasifikaciju biomase, na bazi parcijalne oksidacije (PTOX), su obnovljivi i održivi, efikasni i ekonomični, pogodni i sigurni. Zbog toga je poželjno obaviti detaljno istraživanje termo-fizičkih procesa u reaktorima za PTOX gasifikaciju biomase. Pored eksperimentalnog istraživanja ovih procesa, matematički modeli transportnih fenomena igraju značajnu ulogu. Istraživanje procesa gasifikacije biomase na bazi matematičkih modela je u prednosti kad se uzme u obzir mogućnost dobijanja informacija vrlo brzo, kao i dobijanje vrlo detaljnih podataka pri idealnim uslovima odvijanja procesa. Da bi se utvrdili optimalni uslovi za dobijanje maksimalne proizvodnje proizvoda gasifikacije CO, H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, razvijen je matematički model ovog procesa. Verifikacija modela izvedena je nizom eksperimenata na gasifikatoru sa fluidizovanim slojem u podstehiometrijskom toku vazduha. U tu svrhu korišćene su četiri vrste biomase: bukva, hrast, kukuruz i seme pšenice. U ovom radu prikazani su rezultati eksperimentalnog istraživanja procesa gasifikacije oklaska kukuruza i drveta, kao lako dostupnih i obnovljivih domaćih goriva. Merenja su obavljena u pilot reaktoru sa fluidizovanim slojem. Cilj istraživanja je određivanje sastava produkta gasifikacije biomase i bliže upoznavanje sa prirodom ovog procesa.

**Ključne reči:** biomasa, gasifikacija, fluidizacija, pilot reaktor, sastav gasa, model

### 1. UVOD

Gasifikacija je termohemijski proces pri kome dolazi do konverzije čvrstog goriva u gasovito gorivo. Glavni cilj procesa gasifikacije je da se iz čvrstog goriva, u ovom slučaju biomase, dobije što veća količina što kvalitetnijeg gasovitog goriva.

Proces gasifikacije se odvija pri visokim temperaturama (700-1000°C) i u podstehiometrijskim uslovima, koji ne dozvoljavaju da se proces sagorevanja razvije i time

utroši sva goriva materija. Proces gasifikacije se u suštini sastoji od tri faze: sušenje goriva, pirolize i konačno gasifikacije. Sušenje goriva se odvija do temperatura od 110°C, zatim se pri daljem zagrevanju, pri temperaturama od 250°C počinju oslobađati gasovi, uglavnom ugljovodonici i oksidi ugljenika. Deo tih gasova, to jest ugljovodonici sa većom molekulskom masom, mogu biti kondenzabilni na sobnoj temperaturi. Oni pripadaju tečnim proizvodima pirolize i nazivaju se "ter". Čvrsti ostatak nakon pirolize naziva se koksni ostatak. Piroliza biomase se odvija u inertnoj atmosferi, odnosno dok nema kiseonika koji bi omogućio sagorevanje, a pri temperaturama višim od 250°C. Gasifikacija koksnoeg ostatka odvija se nakon prethodne dve faze.

Osnovni produkti gasifikacije su: CO, H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> (kao negasifikovani peodukt pirolize). Odnos dobijenih gasovitih proizvoda zavisi od: tipa gasifikatora, karakteristike gorivog dela biomase, sadržaja vlage u biomasi, temperature gasifikacije, vrste oksidanta, dodavanja vodene pare itd. Gasifikacija biomase se može izvoditi u „fiksno“, fluidizovanom sloju (FS) i u slobodnoj struji gasa. U ovom radu je razmatrana problematika gasifikacije biomase u FS na bazi parcijalne oksidacije vayduhom (Thermal Partial Oxidation).

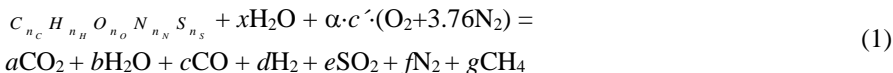
Gasifikatori sa FS sadrže inertni materijal, obično kvarcni pesak, koji služi za stabilizaciju temperaturnih promena i intenzivnije prenošenje toplote i supstancije, a time omogućava intenzivan kontakt goriva i oksidanta u reaktoru i veće brzine reakcije. Najveći deo procesa konverzije se odvija u FS, a samo u manjem obimu se gasifikacija odvija u prostoru iznad sloja. U zoni iznad sloja se najčešće odvija razgradnja tečnih ugljovodoničnih produkata pirolize (ter), i njihovo prevođenje u lakše ugljovodonike.

Važna prednost reaktora sa FS pri radu sa biomasom je što oni omogućavaju efikasan rad sa gorivima različite vlažnosti, kvaliteta i veličine, kao i mogućnost korišćenja mešavina raznovrsnih biomasa ili mešavina biomase sa drugim gorivima, npr. ugljem. Kapacitet gasifikatora, kao uopšte i postrojenja na biomasu, je ograničen količinom biomase koja je raspoloživa na ekonomski prihvatljivom rastojanju od postrojenja.

U ovom radu predstavljena je eksperimentalna gasifikacija u pilot gasifikatoru sa FS tri vrste biomase: drvo (bukva i hrast), oklasak kukuruza (kočanka) i pšenice (zrno). Pored toga razvijen je model za računsko određivanje sastava produkata gasifikacije, teorijske temperature i efikasnosti procesa. Kočanka je u našim uslovima čest otpad u poljoprivredi, koji bi se mogao racionalno koristiti kao gorivo. S druge strane, proizvodnja gasa, koji se relativno lako skladišti i transportuje, može biti veoma korisna u seoskim domaćinstvima.

## 2. ODREĐIVANJE SASTAVA NEPOTPUNOG SAGOREVANJA BIOMASE

Gasifikacija biomase je predstavljena jednačinom sagorevanja uopštenog molekula goriva, računato za 1 kg biomase, pri čemu se uzima u obzir da u produktima sagorevanja nema O<sub>2</sub>, a prisutni su CO, H<sub>2</sub> i nesagoreli ugljovodonici, predstavljeni sa CH<sub>4</sub>:



gde je:  $\alpha$  – koeficijent viška vazduha,  $n_i$  – broj atoma hemijske komponente  $i$  u efektivnom molekulu biomase bez vlage i pepela,  $a, b, c, d, e, f, g$  – stehiometrijski brojevi molekula za odgovarajuće komponente produkata reakcije. Stehiometrijski broj  $c'$  odgovara broju molekula  $O_2$  pri potpunom sagorevanju, koji se određuje iz materijalnog bilansa stehiometrijske jednačine potpunog sagorevanja 1 kg biomase ( $\alpha=1$ ). U produkte gasifikacije uključeni su i neizreagovali ugljovodonici, koji nastaju u procesu pirolize, a koji nisu izreagovali u procesu gasifikacije. Sastav gasa dobijenog gasifikacijom može se teorijski predvideti rešavanjem sistema jednačina materijalnog bilansa za atomske vrste sistema i hemijske ravnoteže između najreaktivnijih komponenata produkata (Nemoda i dr. 2003):

$$aCO_2 + dH_2 = cCO + bH_2O \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{c \cdot b}{a \cdot d} \quad (2a)$$

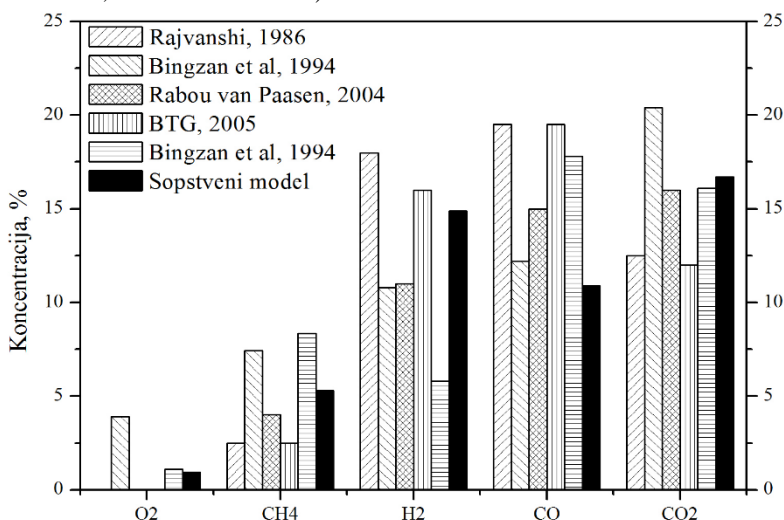
$$bH_2O + gCH_4 = cCO + 3dH_2 \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{c \cdot d^3}{b \cdot g} \quad (3a)$$

Konstanta hemijske ravnoteže,  $K$  može se odrediti pomoću Van't Hoff-ovog izraza:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

Matematički model gasifikacije biomase u fluidizovanom sloju, koji obuhvata hemijsko-kinetičku karakterizaciju, energetske i materijalne bilanse procesa, i hidrodinamičke karakteristike reaktora sa fluidizovanim slojem, predstavljen je u radovima (Nemoda i dr. 2003, Nemoda i dr. 2004).



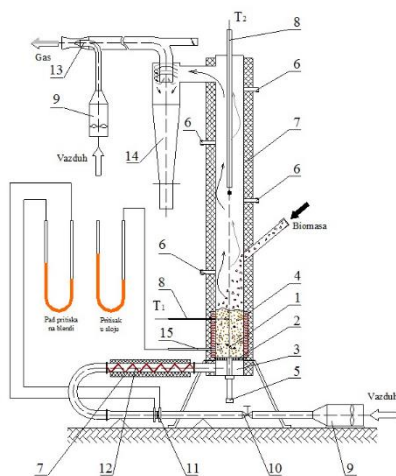
Sl. 1. Uporedni dijagram sastava gasa pri gasifikaciji drveta u FS  
Fig. 1. Comparative diagram of the wood FB gasification products

Radi verifikacije predloženog modela, obavljeno je poređenje proračuna vrednosti sastava gasa dobijenog gasifikacijom drveta sa raspoloživim rezultatima drugih autora, a rezultati poređenja su prikazani na Sl. 1. Prikazani su uporedni dijagrami izlaznog sastava gasa dobijenog PTOX gasifikacijom biomase u fluidizovanom sloju, na osnovu literaturnih podataka i prema proračunatom sastavu gasa dobijenog predloženim modelom. Svi eksperimenti u radovima (Rajvanshi, 1986, Bingzan et al. 1994, Rabou van Paasen, 2004, BTG, 2005) su izvedeni pod sličnim uslovima PTOX gasifikacije, tj. pri sličnom koeficijentu viška vazduha i temperaturi procesa. Dijagrami sa Sl. 1 pokazuju zadovoljavajuće slaganje u sastavu gasova, što je veoma važno kada je u pitanju koncentracija vodonika, jer je model koji je razvijen u ovom radu korišćen za procenu njegove koncentracije, a koja nije merena.

### 3. EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE

Ispitivanje gasifikacije biomase u pilot reaktoru sa fluidizovanim slojem vršeno je radi određivanja optimalnih uslova vođenja procesa gasifikacije i procene mogućih kapaciteta i efikasnosti procesa gasifikacije različitih tipova biomase, a posebno poljoprivredne biomase. Osnovni eksperimenti su vršeni na pilot postrojenju prikazanom na Sl. 2.

Pilot gasifikator sa FS ima čelični reaktor prečnika 0.147 m i visine 1,640 m. Relativno velike dimenzije reaktora omogućavaju ispitivanje u uslovima bliskim uslovima u industrijskim reaktorima, gde je veći sadržaj komada biomase u svakom trenutku rada reaktora, i praćenje efekata mešanja i procesa prenosa toplote i mase u FS. Velika visina reaktora omogućava praćenje reakcija u kojima učestvuju oslobođeni volatili. Takođe, rad sa reaktorima većih dimenzija omogućava detektovanje svih pratećih problema, kao što su npr. izdvajanje tera, ponašanje pepela i odabir inertnog materijala.



Sl. 2. Eksperimentalna aparatura / Fig. 2. Experimental facility

Eksperimentalna aparatura se može podeliti u tri dela: deo za pripremu vazduha, koji pored ventilatora za usisavanje vazduha, sadrži još i dovod vazduha za fluidizaciju i grejače za predgrevanje vazduha, ložište, sistem za odvod produkata reakcije iz ložišta. Vazduh za fluidizaciju i gasifikaciju se predgreva pre ulaska u aparaturu radi bržeg i sigurnijeg postizanja i održanja radne temperature. Za dovođenja FS sloja na temperaturu potrebnu za gasifikaciju biomase, korišćen je električni grejač snage 2 kW koji se nalazi u zidu ložišta. Kao inertni materijal za fluidizaciju upotrebljava se kvarcni pesak, prečnika čestica 310  $\mu\text{m}$ . Visina nasutog sloja inertnog materijala iznosila je 210 mm.

Merna oprema obuhvata termoparove za praćenje temperature u reaktoru, opremu za merenje protoka vazduha za fluidizaciju i gasifikaciju, uređaje za analizu gasova i sistem za akviziciju izmerenih podataka. Protok vazduha je regulisan mernom blendom i ventilom. Linija za analizu gasa obuhvata kontinualno uzorkovanje, kondicioniranje i analiziranje gasa dobijenog procesom gasifikacije. Liniju čine sonda za uzimanje uzorka gasa, boce za grubo izdvajanje kondenzata, grubi filter, kondicioner i analizatori gasa. Direktno je očitavan zapreminski udeo gasova CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i O<sub>2</sub> u suvom dimnom gasu. Sadržaj H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub> u dimnom gasu nije bilo moguće meriti ali je vršena njihova procena na osnovu predloženog modela.

Fluidizovani sloj u reaktoru je zagrevan električnim grejačima i dogrevan sagorevanjem biomase (pre početka eksperimenta) do radne temperature od 750°C. Po postizanju radne temperature, počinje ubacivanje komada biomase (dimenzija približno 2 cm) tako da je ostvaren približan protok biomase od 2 kg/h. Višak vazduha održavan je na  $\lambda=0.2$ . Stepenn fluidizacije, koji predstavlja odnos stvarne i minimalne brzine fluidizacije, držan je u opsegu 1.5-2. Doziranje goriva bilo je kvazikontinualno, kada su u pitanju drvo i oklasak kukuruza i kontinualno kada je u pitanju pšenica.

Tab. 1. Eksperimentalni podaci

Tab. 1 Experimental data

Biomasa Biomass	Gg (kg/s)	T <sub>reak</sub> /T <sub>reac</sub> (°C)	Koncentracije/Concentration (%)				
			CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Σ
Bukva/Beech	5.55e-4	750	7,55	20,47	1,94	0,47	30,43
Hrast/Oak	5.55e-4	750	10,88	16,69	5,30	0,94	33,81
Kočanka/Corn-cob	5.55e-4	750	11,47	15,51	3,65	2,20	32,83
Pšenica/Wheat seed	5.55e-4	750	10,88	15,96	4,96	0,53	32,33

U Tab. 1. su prikazani eksperimentalni podaci dobijeni gasifikacijom biomase u fluidizovanom sloju na aparaturi koja je prikazana na Sl. 2. Eksperimentalni podaci obuhvataju vrednosti koncentracija CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i O<sub>2</sub> u vlažnom realnom gasu, temperature procesa (T<sub>reak</sub>) i protok goriva (Gg).

#### 4. REZULTATI MODELA I DISKUSIJA

Kao što se iz Tab. 1. može videti svi eksperimenti su izvođeni pri istim uslovima, u cilju određivanja najprihvatljivije vrste biomase sa aspekta kvaliteta dobijenog gasa i veličine stepena konverzije goriva. Temperatura od 750°C je iskustveno izabrana kao

maksimalna temperatura pri kojoj ne bi trebalo da dođe do pojave aglomeracije, odnosno stvaranja eutektičke smeše inertnog materijala i mineralnog ostatka iz biomase, sa niskom tačkom topljenja. Sa druge strane, niska temperatura procesa gasifikacije nije poželjna sa stanovišta razgradnje tera, jer do stvaranja tercijalnog tera dolazi tek na temperaturama iznad 850°C.

Stepen konverzije goriva pretstavlja procenat neizreagovalog goriva u odnosu na ukupnu masu goriva na početku procesa. Ukoliko se pretpostavi da je stepen izreagovanosti čvrstog goriva definiše kao (Erić, 2006):

$$\eta_{fu} = 1 - \frac{m_k - m_a}{m_o - m_a}$$

(8)  
gde je:  $m_o$  - masa čvrstog goriva na početku procesa (odnosno maseni protok biomase na

ulazu u reaktor  $m'_{fu}$ ),  $m_k$  - masa goriva na kraju procesa (odnosno  $m_k$ ) i  $m_a$  - masa pepela

(odnosno maseni protok pepela  $m_a$ ).

Proračun stepena konverzije biomase u fluidizovanom reaktoru se može obaviti na osnovu modela prikazanog u poglavlju 2, tako što se vrši iterativno usaglašavanje rezultata proračuna sa rezultatima eksperimenata. Pored toga, proračun stepena konverzije biomase se može bazirati i na modelu toplotnog bilansa, koji ima sličan pristup kao razmatranja u poglavlju 2, uz razmatranje jednakosti ukupnih entalpija gorive smeše i produkata reakcije (Erić i dr. 2018).

Analizom sadržaja inertnog materijala fluidizovanog sloja koja je vršena nakon svakog eksperimenta utvrđeno je da se, osim mineralnog ostatka iz biomase, u njemu ne nalazi neizreagovano gorivo. Stoga se, na osnovu materijalnog bilansa globalne reakcije gasifikacije, može zaključiti da razlika između masenog protoka goriva i masenog protoka produkata reakcije pretstavlja maseni protok tera.

U Tabelama 2 i 3 su prikazane procenjene srednje vrednosti sastava, toplotnih moći proizvedenog gasa kao i masenog protoka tera i stepena konverzije goriva, računatih na osnovu srednjih vrednosti izmerenih zapreminskih koncentracija, radnih parametara procesa kao i elementarnog sastava biomase.

Tab. 2. Rezultati modela produkata gasifikaciji biomase

Tab. 2. Model results of biomass gasification products

Biomasa Biomass	Koncentracije komponenata / Species concentration (%)						
	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Bukva/Beech	6,03	15,92	1,51	0,37	43,03	22,24	10,91
Hrast/Oak	9,26	14,20	4,51	0,80	43,60	14,98	12,65
Kočanka/Corn-cob	9,78	13,22	3,11	1,87	42,98	14,82	14,20
Pšenica/Wheat seed	9,00	13,20	4,10	0,44	40,63	17,33	15,31

Tab. 3. Rezultati procenjene efikasnosti i proizvodnje tera  
 Tab. 3. Results of estimated efficiency and tar production

Biomasa Biomass	Hd	Ter/Tar	Efikasnost/Efficiency
	(kJ/m <sup>3</sup> )	(kg/s)	(%)
Bukva/Beech	2314,17	1,754e-4	69,82
Hrast/Oak	3676,35	1,195e-4	80,07
Kočanka/Corn-cob	3550,73	1,196e-4	80,39
Pšenica/Wheat seed	3822,74	1,569e-4	73,14

Iz Tab. 2 se može videti uticaj pojedinih komponenata gasa na njegovu toplotnu moć. Na povećanje toplotne moći gasa utiču gorive komponente kao što su: ugljen monoksid, metan i vodonik. Negorive komponente kao što su: ugljen dioksid, azot, kiseonik i vodena para, utiču na smanjenje toplotne moći proizvedenog gasa.

Što se tiče efikasnosti konverzije goriva, odnosno sadržaja tera, najnižu efikasnost procesa gasifikacije, odnosno najveću koncentraciju tera, sadrži gas dobijen gasifikacijom bukve, a najmanji sadržaj tera gas dobjen gasifikacijom oklasa kukuruza i hrasta (Tab. 3.).

Prikazani rezultati ukazuju na mogućnost proizvodnje kavlitetnog sintetskog goriva. Kao što je prikazano u Tab. 1, sadržaj isparljivih materija u kočanki je veći u odnosu na sadržaj isparljivih materija u drvetu. Posledica velike količine isparljivih materija je visok sadržaj gorivih komponenti (ugljovodonika) u dimnom gasu nastalog gasifikacijom kočanke. Takođe, visok sadržaj isparljivih komponenti vodi povećanju brzine procesa gasifikacije kočanke, jer je konverzija isparljivih komponenti u gorive komponente gasa brži proces od procesa gasifikacije koksnog ostatka.

## 5. ZAKLJUČAK

Eksperimentalna istraživanja na prikazanoj aparaturi vršena su sa biomasom koja je u Srbiji dostupna u velikim količinama i predstavlja otpad iz poljoprivredne proizvodnje, osim kada je u pitanju zrno pšenice koje je korišćeno u cilju uspostavljanja kontinualnog doziranja goriva u reaktor.

Obradom eksperimentalnih rezultata pomoću matematičkog modela za procenu stepena konverzije goriva utvrđeno je da se najveći stepen konverzije goriva, odnosno najmanji sadržaja tera u proizvedenom gasu postiže gasifikacijom hrasta i kočanke, a najveći sadržaj tera gasifikacijom bukve. Razmatrajući iznete činjenice može se izvesti zaključak da, sa stanovišta praktične primene u procesu gasifikacije biomase u fluidizovanom sloju, oklasak kukuruza i hrast imaju bolje karakteristike u odnosu na bukvu i pšenicu, jer je za iste uslove izvođenja eksperimenata sadržaj tera u produktima reakcije (proizvedenom gasu) niži.

## 6. LITERATURA

- [1] Nemoda S, Erić M, Aleksendrić M. (2003). Konceptija gasifikacije biomase u fluidizovanom sloju sa podstehiometrijskom strujom vazduha, NIV-ITE-262, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd.
- [2] Nemoda S, Žbogar A, Erić A, Erić M, Komatina M. (2004). Karakteristike i optimizacija procesa gasifikacije biomase u fluidizovanom sloju. Industrijska energetika, Lepenski Vir, Srbija, September 28. October. 2.

- [3] Rajvanshi A.K. (1986). Biomass gasification. Chapter No. 4 in book: Alternative Energy in Agriculture, Vol.II, Ed. D. Yogi Goswami, CRC Press, 83-102.
- [4] Bingzan X, Zengfan L, Chungzhi W, Haitao H, Xiguang Z. (1994). Circulating fluidized bed gasifier for biomass. Paper No. 9407, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences Guangzhou 510070, China.
- [5] Rabou L.P.L.M, van Paasen S.V.B. (2004). Ammonia recycling and destruction in a CFB gasifier, In Proc: The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, May 10-14.
- [6] <http://www.btgworld.com/technologies/gasification.html>
- [7] Erić A. (2006). Prenošenje toplote i supstancije pri gasifikaciji biomase u fluidizovanom sloju. MSc rad, Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Beograd.
- [8] Erić A, Nemoda S, Paprika M, Repić B, Mladenović M. (2018). Analysis of the biomass gasification process in a fluidized bed reactor. In Proc: International Conference "Power Plants 2018", 529-540. Zlatibor, Serbia, November 5-8.

## **INVESTIGATION OF BIOMASS GASIFICATION IN AN EXPERIMENTAL REACTOR WITH A FLUIDIZED BED**

Erić Aleksandar, Nemoda Stevan, Komatina Mirko, Repić Branislav

### **SUMMARY**

In recent years the use of direct combustion of biomass and fuels from biomass gasification have attracted attention, primarily with the aim to reduce CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions. In addition, the biomass air-gasification energy systems are renewable and sustainable, efficient and cost-effective, convenient and safe. For that reason, the detailed research of thermo-physical processes in biomass air TPOX gasification reactors is of great interest. Beside the experimental investigation of these processes, mathematical models of transport phenomena play a significant role. The investigation of the biomass gasification processes based on mathematical models is helpful, due possibility to get information very fast, as well as to the ability to model ideal conditions. In order to determine optimal conditions for obtaining maximum production of gasification products CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, a mathematical model of this process has been developed. The model verification was performed by a series of experiments on a fluidized bed gasifier in the sub-stoichiometric air stream. For this purpose, four types of biomass were used: beech, oak, corn-cob and wheat seed. This paper presents the experimental research results of the gasification process of corn cob and wood, as easily accessible and renewable domestic fuels. Measurements were performed in a fluidized bed pilot reactor. The aim of the research is to determine the composition of the biomass gasification products and to become familiar with the nature of this process.

**Key words:** biomass, gasification, fluidization, pilot reactor, gas composition, model

**Napomena:** Rad je urađen u okviru istraživanja na projektima koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: TR33042 i III42011.

**Primljeno:** 13. 02. 2018. god.

**Prihvaćeno:** 20. 02. 2018. god.