

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

<p><b>I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ</b></p> <p>1. Датум и орган који је именовео комисију</p> <p>Комисија је именована на 30. редовној седници Наставно-научног већа Технолошког факултета Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, 23.09.2016.</p> <p>2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:</p> <p>Председник: др Золтан Заварго, редовни професор, Хемијско инжењерство, 23.01.2003. Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Члан: др Александар Јокић, ванредни професор, Хемијско инжењерство, 01.06.2016. Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, ментор</p> <p>Члан: др Татјана Вулић, ванредни професор, Хемијско инжењерство, 25.05.2012. Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Члан: др Дуња Соколовић, доцент, Процесна техника, 15.10.2012., Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду</p>
<p><b>II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ</b></p> <p>1. Име, име једног родитеља, презиме: Жељко (Јово) Томић</p> <p>2. Датум рођења, општина, држава: 22.12.1966., Кикинда, Србија</p> <p>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Технолошки факултет Нови Сад, хемијско процесно инжењерство, дипломирани инжењер технологије</p> <p>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2008, Хемијско технолошке науке</p> <p>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: -</p> <p>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: -</p>
<p><b>III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:</b></p>

**Могућност примене синтетичког зеолита CR-100 (Crystal-Right™) за адсорпцију амонијака из подземних вода Банатског аквифера**

**IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:**

Докторска дисертација кандидата Жељка Томића, прегледно је и јасно изложена у осам поглавља, на 134 стране. Поглавља су дата редом: **Увод** (3 стране), **Теоријски део** (организован у два поглавља **Зеолити** и **Амонијак** на 36 страна), **Материјал и метод** (5 страна), **Резултати и дискусија** (69 страна), **Закључак** (4 стране), **Литература** (15 страна) и **Прилог** (1 страна). Садржи 40 слика, 35 табела, као и 162 литературна цитата. На почетку дисертације дата је кључна документацијска информација на српском и енглеском језику са изводима на оба језика, као и списак табела и слика.

**V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:**

**Наслов рада** јасно је и прецизно формулисан, у складу са садржајем докторске дисертације.

**Увод** докторске дисертације је написан јасно, и представља кратак приказ актуелних сазнања везаних за проблематику истраживања, јасно истичући значај примене зеолита у уклањању амонијака из пијаће воде. Поред тога, у овом делу су јасно и прецизно дефинисани како општи циљ тако и појединачни циљеви дисертације који су у складу са постављеним циљевима у пријави докторске дисертације.

Поглавље **Теоријски део** организовано је у два поглавља **Зеолити** и **Амонијак**. У њима кандидат на основу обимне литературе, даје систематичан приказ досадашњих научних сазнања везаних за зеолите њихову грађу и порекло. Поред тога највећи део увода посвећен је процесу уклањања амонијака из водених раствора применом различитих поступака, са посебним нагласком на примену зеолита. Такође, у овом поглављу представљени су резултати добијени применом углавном природних зеолита у процесима адсорпције амонијака из водених раствора и отпадних вода. У овом делу, кандидат наводи и предности синтетичких зеолита.

Поглавље **Материјал и метод** садржи опис експерименталног дела докторске дисертације, односно прецизно дефинисане поступке извођења експеримената и детаљан опис експерименталних процедура и уређаја, кориштених за реализацију циљева рада. Приказан је опис полуиндустријског колонског уређаја кориштеног у завршним истраживањима.

Поглавље **Резултати и дискусија** је због прегледности и јасног тумачења резултата систематизовано у три целине, а у складу са задатим циљевима

дисертације. У првом делу приказани су резултати карактеризације синтетичког зеолита кориштеног у експерименталном поступку. У другом делу описани су резултати шаржних експеримената, испитани су типови адсорпционих изотерми који са могу користити за описивање равнотеже приликом адсорпције амонијака на зеолиту из модел раствора и подземне воде Банатског аквифера, Кикинда. Поред тога испитана је и кинетика процеса применом дифузионих и реакционих модела и одређен је корак који дефинише укупну брзину процеса. Након дефинисања кинетике детаљно је изучена и термодинамика адсорпције амонијака на зеолиту CR-100 (Crystal-Right™). Одређени су активациони енталпија и ентропија, активациона енергија и дефинисан тип адсорпције. Поред тога из података о равнотежним изотермама дефинисани су и термодинамички параметри у равнотежи. Изостерна топлота је одређена за адсорпцију из модел раствора амонијака у циљу потврђивања тезе о енергетски хетерогеној површини зеолита. У трећем делу приказани су резултати испитивања на пилот колони испуњеном зеолитом. Одређена је тачка пробоја колоне и испитани су модели за описивање кинетике процеса у колони за адсорпцију.

У поглављу **Закључак**, концизно су изнети постигнути резултати истраживања који су у потпуности сагласни са постављеним циљевима дисертације.

Поглавље **Литература**, садржи 162 литературна навода, међу којима је значајан број навода новијег датум који пружају увид у савремене правце истраживања. Литература је цитирана на адекватан начин, а избор референци је актуелан и примерен тематици која је проучавана.

У **Прилогу** је дата табела са вредностима експерименталних података добијених током извођења експеримента у пилот колони.

## **VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ**

Објављен рад са СЦИ листе - резултат истраживања у оквиру докторске дисертације (M23-Рад у међународном часопису):

Tomić, Ž., Kukučka, M., Stojanović, N. K., Kukučka, A. and Jokić, A. (2016), "CR-100 synthetic zeolite adsorption characteristics toward Northern Banat groundwater ammonia", Journal of Environmental Science and Health, Part A, Vol. 51 No. 12, pp. 1068-1074. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2016.1198629>

Остали радови кандидата:

M22

Kukučka M., Kukučka N., Vojinović Miloradov M., Tomić Ž., Šiljeg M, (2011), Effects of extremely high specific flow rates on the removal of NOM and arsenic from groundwater with ion-exchange resin: A pilot-scale study in northern Serbia. Journal of environmental science and health, Part A; Toxic/Hazardous substance & Environmental engineering, 46 (9), 952-959. ISSN: 1093-4529

M23

Kukučka M., Kukučka N., Vojinović Miloradov M., **Tomić Ž.**, Šiljeg M., (2011). A novel approach to determine a resin's sorption characteristics for the removal of natural organic matter and arsenic from groundwater. Water science and technology: Water supply, 11 (6), 726-736. , ISSN: 1606-9749

M63

Кукучка М., Кукучка Н., Војиновић Милорадов М., **Томић Ж.**, Шилјег М, Одређивање сорпционог капацитета јако базне смоле примењене за уклањање ПОМ из подземне воде са локалитета Меленци. 40. Конференција о коришћењу и заштити вода, Златибор, 2011.

## **VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА**

Добијени елементи хемијског састава зеолита Crystal Right™ (тип CR-100) указују да он има уобичајену структуру кристала зеолита у којој преовладавају Si, Al, и O, као и да су потенцијални супституенти при јонској измени Na, K, Ca и Mg, уз примесе Fe. Неуниформна расподела макро кристала зеолита Crystal Right™ (тип CR-100) како по облику тако и по димензијама, као и њихове неправилне површине упућују на природно порекло овог зеолита.

На основу IUPAC класификације облика адсорпционо-десорпциона изотерма зеолита Crystal Right™ (тип CR-100) одговара типу IVa карактеристичном за мезопорозне материјале попут индустријских адсорбената, оксидних гелова и мезопорозних молекуларних сита. Према IUPAC класификацији типа хистерезисне петље у случају зеолита Crystal Right™ (тип CR-100) може се говорити о петљи типа H1. Овакав тип хистерезисне петље типичан је за материјале који имају узак опсег униформних мезопора попут силикатних материјала MCM-41 ili SBA-15. Код зеолита уочена је мономодална расподела пора по пречницима, уз развучен, али интензиван пик са најзаступљенијим пречником мезопора у области од ~15 nm. Услед присуства мезопора, овај зеолит има развијену специфичну површину (~ 147,16 m<sup>2</sup>/g).

Током адсорпционог процеса амонијак из модел раствора је у свим експерименталним тачкама уочено је значајно смањење његове концентрације у раствору што указује да је део амонијака адсорбован на зеолиту. Резултати испитивања уклањања амонијака из модел раствора помоћу зеолита Crystal Right™ (тип CR-100) показују да при свим посматраним количинама зеолита као и на свим одабраним температурама поред јонске измене са катјонима зеолита долази и до адсорпције амонијака у порозној структури зеолита. У посматраним експерименталним условима, однос замењених катјона зеолита и количине амонијака која је адсорбована из модел раствора креће се од ~ 1,9 до ~ 8,2.

Добијени резултати промене катјонских врста током праћења адсорпције амонијака из подземне воде на зеолиту Crystal Right™ (тип CR-100) показују да је подземна вода након контакта са зеолитом (трајање 2h) обогаћена јонима натријума, а истовремено осиромашена јонима калијума, калцијума и магнезијума. Како је овај тип комерцијалног зеолита намењен омекшавању воде, може се и очекивати да ће

довести до промене у количини катјона који представљају тврдоћу воде. Максимална количина адсорбованог амонијака износи 2,31 mg (98%) и 2 mg (87%), из модел раствора и узорка подземне, бунарске воде, редно. Присуство других компоненти у бунарској води узрокује промене у количини адсорбованог амонијака на зеолиту. Најбоље уклањање постигнуто је за јоне калијума већ са најмањим масама употребљеног зеолита. Насупрот томе, јони калцијума и магнезијума се при нижим вредностима дозирања зеолита слабије уклањају из бунарске воде, док са порастом дозирања расте и ефикасност уклањања на свим посматраним температурама.

Иако је уклањање јона калијума, калцијума и магнезијума доминантан процес током примене овог зеолита за адсорпцију амонијака из подземне бунарске воде (ефикасност нешто мања у односу на модел раствор), и концентрације амонијака су смањење испод дозвољених концентрација за пијаћу воду, што га чини погодним за истовремено омекшавање и деамонизацију воде за пиће пореклом из овог и сличних аквивера.

Избор адсорпционе изотерме је показао да најбоље резултате даје Freundlich-ова адсорпционе изотерме, а резултати апроксимације указују на физичку адсорпцију на хетерогеној површини.

Резултати кинетичких испитивања адсорпције амонијака на зеолиту Crystal Right™ (тип CR-100) показују да се интензивна адсорпција амонијака дешава у првих 30 минута процеса када се уклања око 85% укупне уклоњене количине. Преостала количина амонијака у раствору уклања се постепено до достизања равнотеже у периоду од 100 до 120 минута. Високе вредности коефицијента линеарне корелације (0,996) и коефицијента детерминације (0,999) указују на квалитет фитовања експерименталних резултата моделом псеудо другог реда, како за адсорпцију амонијака из модел раствора, тако и за адсорпцију из бунарске воде.

Грешка процене равнотежне концентрације применк модела псеудо другог реда за адсорпцију из модел раствора износи 7,5%, 5,5% и 4% на температурама 279 K; 289 K и 299 K, редом. Процене равнотежне концентрације адсорбованог амонијака за адсорпцију из подземне бунарске воде, такође, дају веће вредности у односу на експериментално добијене вредности. Грешка процене равнотежне концентрације за адсорпцију из реалног узорка су веће и износе 10% на температури 279 K, до су грешке на температурама 289 K и 299 K приближно 13% и 6,5%, редом.

Константа брзине модела псеудо другог реда расте са порастом одабраних експерименталних температура у оба сучаја, односно и за модел и за реалан раствор, што указује на ендотерман карактер процеса адсорпције амонијака на овом зеолиту.

У случају посматрања почетка адсорпције (до 30 минута) добијени резултати боље се апроксимирају моделом међуфазне дифузије, односно модел дифузије кроз филм добро описује процес за испитивани временски интервал. Овакво понашање се могло и очекивати обзиром да дифузија јона из раствора до филма који се образује око честица зеолита није од значаја уколико се суспензија меша, чиме се спречава појава концентрационог градијента.

Енергија активације сорпције има вредности 17,496 kJ/mol и 31,378 kJ/mol, за модел раствор и бунарску воду, редом. Мале енергије активације указују на брзину процеса која је велика. Ентропија активације има вредности за модел раствор

амонијака - 217,543 J/(mol K), док за подземну воду ентропија активације има вредност -175,036 J/(mol K). Негативне вредности ентропије активације упућују на закључак да се ради о асоцијативној адсорпцији амонијака на површину зеолита, односно да постоји интеракција између адсорбованих молекула. Вредности енталпије активације од 15,096 kJ/mol и 28,978 kJ/mol, за модел раствор и реалан систем, редно, упућују да се ради о ендотермном процесу, што и потврђују подаци о равнотежним концентрацијама на различитим температурама.

Са порастом температуре апсолутне вредности слободне енергије расту, тако да се може закључити да је афинитет зеолита према амонијаку већи на вишим температурама. Разлике у вредностима између модел раствора и бунарске воде могу се објаснити већом спонтаношћу процеса када се адсорбује само амонијак. У присуству других катјонских врста које се адсорбују на површини зеолита конкурентна адсорпција утиче на смањење спонтаности процеса, односно смањене су апсолутне вредности слободне Gibbs-ове енергије

За мале вредности константне количине адсорбованог амонијака, односно за малу прекривеност површине зеолита адсорбованом врстом вредности изостерне топлоте крећу се око 24 kJ/mol, што би могло означавати хемисорпцију. Вероватно се у почетку амонијак везује за енергетски најбогатије активне центре, односно вероватно долази до јонске измене. Даљи раст прекривености површине зеолита доводи до смањења изостерне топлоте што недвосмислено указује на енергетску хетерогеност површине зеолита. Промена изостерне топлоте може се поделити у две посебне области. У првом делу њене вредности се смањују прилично оштро све док прекривеност површине, односно, константна равнотежна количина адсорбованог амонијака не достигне вредност од око 8 до 9 mg/g. Даљи пад вредности изостерне топлоте је много блажи и њена вредност има приближно константну вредност између 14 до 15 kJ/mol.

Током експеримената изведених са полуиндустријском колоном испуњеном зеолитом Crystal Right™ (тип CR-100) потврђена је ефикасност у уклањању зеолита из бунарске воде. Између испитаних модела за одређивање кинетике у колонском уређају најбољим се показао модел Yoon-Nelson-a. Коефицијент линеарне корелације за модел Yoon-Nelson-a износи -0,975, док је коефицијент детерминације имао вредности 0,950. Иако је модел развијен за једнокомпонентне системе показао се као задовољавајући иако се ради о реалном систему подземне бунарске воде која садржи бројне растворене супстанце, катјоне земноалкалних и алкалних метала, хуминске киселине, ањоне итд. Може се приметити да је постигнуто задовољавање слагање експерименталних података о времену пробаја слоја (50%) са Yoon-Nelson-овим моделом, експериментално одређено време пробоја слоја износи око 59 часова, док је моделом добијено време 62 часа. Константа брзине Yoon-Nelson-овог модела износи 0,051 1/h.

## **VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА**

Резултати истраживања су добијени извођењем обимних, оригинално постављених експеримената усклађених са дефинисаним циљевима дисертације. Експериментални резултати су актуелни, табеларно и графички јасно приказани, студиозно и статистички добро обрађени и правилно тумачени, тако да пружају валидне информације о адсорпцији амонијака на зеолиту CR-100 (Crystal-Right™).

## **IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:**

Експлицитно навести да ли дисертација јесте или није написана у складу са наведеним образложењем, као и да ли она садржи или не садржи све битне елементе. Дати јасне, прецизне и концизне одговоре на 3. и 4. питање:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме

Дисертација је у потпуности написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе

Дисертација садржи све битне елементе.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата представљају оригиналан и значајан научни допринос испитивању адсорпционих својстава према амонијаку зеолита CR-100 (Crystal-Right™). Поред тога детаљно је дефинисана кинетика и термодинамика процеса адсорпције на овом зеолиту не само на основу разматрања модел систем него и на реалном систему подземне бунарске воде са подручја града Кикинде. Експеримент изведен у континуалном режиму пружа податке о практичним и изводљивом решењу проблема водоснабдевања на подручјима са извориштима воде која је онечишћена амонијаком. Добијени резултати могу послужити као основа за израду идејног решења постројења за кондиционирање пијаће воде из бунарске воде дубоке издани, а која садржи недозвољене количине амонијака. Делови тезе кандидата већ су публиковани у виду рада објављеног у међународном часопису (M23),

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања

Недостаци дисертације нису уочени.

**X ПРЕДЛОГ:**

На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:

Да се прихвати позитивна оцена докторске дисертације под насловом:

**Могућност примене синтетичког зеолита CR-100 (Crystal-Right™) за адсорпцију амонијака из подземних вода Банатског аквифера**

,а да се кандидату Жељку Томићу одобри одбрана.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

---

др Золтан Заварго, редовни професор  
Технолошки факултет Нови Сад,  
Универзитет у Новом Саду  
-председник-

---

др Александар Јокић, ванредни професор  
Технолошки факултет Нови Сад,  
Универзитет у Новом Саду  
-члан (ментор)-

---

др Татјана Вулић, ванредни професор  
Технолошки факултет Нови Сад,  
Универзитет у Новом Саду  
-члан-

---

др Дуња Соколовић, доцент  
Факултет техничких наука  
Универзитет у Новом Саду  
-члан-

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.