

**УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ**  
**ФАКУЛТЕТ:**



**ИЗВЈЕШТАЈ**  
**о оцјени урађене докторске дисертације**

**I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ**

Одлуком Наставно–научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци бр. 15/3.2171-6/19 од 16.10.2019. године именована је Комисија за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата мр Дијане Дрљача, под називом „Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде“ у саставу:

1. Др Љиљана Вукић, редовни професор Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Еколошко инжењерство, предсједник комисије;
2. Др Божо Далмација, редовни професор Природно–математичког факултета Универзитета у Новом Саду, ужа научна област Хемијска технологија и заштита животне средине, ментор;
3. Др Снежана Малетић, ванредни професор Природно–математичког факултета Универзитета у Новом Саду, ужа научна област Заштита животне средине, коментор;
4. Др Драгица Лазивић, редовни професор Технолошког факултета у Зворнику, Универзитета у Источном Сарајеву, ужа научна област Неорганске хемијске технологије, члан;
5. Др Рада Петровић, ванредни професор Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Физичка хемија; наука о полимерима; електрохемија (суве ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија метала, електролиза) члан.

Комисија је у предвиђеном року прегледала и оцијенила докторску дисертацију кандидаткиње мр Дијане Дрљача под називом „Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде“, те о томе Научно–наставном вијећу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци подноси Извјештај.

- 1) Навести датум и орган који је именовао комисију;
- 2) Навести састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, научно–наставног звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање и назива универзитета/факултета/института на којем је члан комисије запослен.

**II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ**

Кандидаткиња Дијана (Марко) Дрљача рођена је 19.01.1972. године у Бихаћу, БиХ.

Звање *Магистра техничких наука из области хемијских технологија* стекла је на Технолошком факултету (Студијски програм: Хемијска технологија) Универзитета у Бањој Луци 26.12.2011. године успјешно одбранивши магистарски рад под називом:

Примјена физичко-хемијских поступака код уклањања лигандна и амонијака из воде у случају акцидентних загађења из уже научне области Неорганске хемијске технологије, под менторством др Боже Далмације, редовног професора Природно-математичког факултета Универзитета у Новом Саду.

Кандидаткиња није похађала докторске студије.

Процедуру израде докторске дисертације кандидаткиња започиње предајом материјала на Вијеће Технолошког факултета заказаног за 23.06.2016. године, како би се именовала Комисија за оцјену подобности теме и кандидата. Вијеће Технолошког факултета 23.06.2016. године доноси Одлуку о именовање Комисије за оцјену подобности теме и кандидата мр Дијане Дрљача бр.15/3.1294-5/16.

Мр Дијана Дрљача је коаутор и аутор бројних радова из области Хемијских технологија. Радови кандидаткиње са тематиком везаном за докторску дисертацију презентовани су на два међународна скупа и штампани у Зборнику пуних радова, док је један рад објављен у индексираном часопису Републике Србије „Хемијска Индустрија“ (ИФ (2018): 0,566):

1. Дрљача Д., Вукић Љ., Шиник А., Папуга С., Малетић С. (2015) Излуживање тешких метала из узорака електрофилтерског пепела термоелектрана, IV међународни конгрес “Инжењерство, екологија и материјали у процесној индустрији”, 04.-06. март, Јахорина.
2. Дрљача Д., Вукић Љ., Малетић С., Евђић Т. (2016) Излуживање тешких метала из електрофилтерског пепела термоенергана секвенцијалним екстракцијама „Савремени материјали 2016“, септембар, Бања Лука.
3. Дрљача Д. Малетић С., Далмација Б. (2019) Уклањање амонијум-јона зеолитима синтетизованих алкалним поступком од различитих врста летећег пепела, *Хем. Инд.* 73(4), 249–264.

1) Име, име једног родитеља, презиме;

2) Датум рођења, општина, држава;

3) Назив универзитета и факултета и назив студијског програма академских студија II циклуса, односно последиједипломских магистарских студија и стечено стручно/научно звање;

4) Факултет, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране магистарског рада;

5) Научна област из које је стечено научно звање магистра наука/академско звање мастера;

6) Година уписа на докторске студије и назив студијског програма.

### III УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Одлуком Сената Универзитета у Бањој Луци бр. 02/04-3.2038-108/16 од 18.07.2016. године, дата је сагласност на Извјештај о оцјени подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације мр Дијане Дрљача под називом „Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде“

Садржај докторске дисертације представљен је сљедећим поглављима:

Увод дисертације (стр. 1 – 2),

1. Теоријски дио (стр. 3 – 47),
2. Предмет и циљ истраживања (стр. 48 – 49),
3. Материјал и методе рада (стр. 50 – 63),
4. Резултати и дискусија (стр. 64 – 141),
5. Закључци дисертације (стр. 142 – 146),

6. Литература (стр. 147 – 157),  
Прилог (стр. 158 – 205).

Докторска дисертација мр Дијане Дрљача написана је латиничним писмом (фонтом *Times New Roman*, величином слова 12, и проредом 1,5) прегледно, јасно и језички исправно, на 205 страна нумерисаног текста, а садржи 80 слика, 35 табела, и 58 табела представљених у Прилогу. У дисертацији су коришћен 161 литературни навод.

На почетку дисертације налази се 12 страна које нису нумерисане, а које се односе на податке о ментору, коментору и дисертацији на српском и енглеском језику, Захвалницу, Преглед табела, Преглед слика и Садржај. На крају дисертације налазе се 4 странице које нису нумерисане, а које се односе на биографију аутора, и три изјаве аутора према Правилнику о дигиталном репозиторијуму.

- 1) Наслов докторске дисертације;
- 2) Вријеме и орган који је прихватио тему докторске дисертације
- 3) Садржај докторске дисертације са страничењем;
- 4) Истаћи основне податке о докторској дисертацији: обим, број табела, слика, шема, графикона, број цитиране литературе и навести поглавља.

#### IV УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

Последњих деценија проводе се бројна истраживања широм свијета на узорцима електрофилтерских пепела, са различитим циљевима, првенствено да се установе услови који доводе до миграције тешких метала из електрофилтерског пепела, али и да се испитају могућности примјене овог отпадног материјала. При томе, важно је истаћи да специфични састав летећег пепела, као и поријекло значајно одређује његов утицај на животну средину, али и његову потенцијалну примјену.

У склопу свог истраживања кандидаткиња је користила узорке летећих пепела из три термоелектране из Републике Српске, и то ТЕ Угљевик, ТЕ Гацко и ТЕ Станари.

Након карактеризације узорака летећих пепела, те проведених бројних тестова излуживања с циљем утврђивања њиховог утицаја на медије животне средине, кандидаткиња испитује могућност употребе летећих пепела у грађевинској индустрији, али и врши синтезу зеолита којим би се уклањао амонијум јон из отпадних вода.

Предмети и циљеви ове докторске дисертације су вишеструки и подијељени су у три групе.

*Провођење тестова излуживања узорака летећег пепела, са сљедећим циљевима:*

- Детектовати тешке метале у електрофилтерском пепелу термоелектрана Гацко, Угљевик и Станари примјеном стандардних тестова излуживања, ради сагледавања њиховог могућег утицаја на животну средину;
- Сагледати могућности миграције тешких метала као и услова који су неопходни за њихово ослобађање и доспијевање у животну средину испитивањем узорака електрофилтерског пепела секвенцијалном екстракцијом.

*Могућност примјене електрофилтерског пепела у грађевинарству за израду баријерног материјала, са циљевима:*

- Установити који елементи и у којој количини се излуживањем ослобађају у водотоке из монолита припремљеног на бази електрофилтерског пепела и цемента.
- Установити какав утицај имају током процеса везивања у готовом производу.

За испитивање могућности синтезе зеолита од електрофилтерског пепела примјеном различитих алкалних поступака, а који би служили за уклањање амонијум јона из водене средине, неопходно је било провести:

- Одређивање ефикасности процеса адсорпције на синтетизованим зеолитима.
- Одређивање оптималних услова за извођење процеса адсорпције.
- Примјена модела за описивање кинетике адсорпције и адсорпционих изотерми.

Након утврђених циљева кандидаткиња поставља *полазне научне хипотезе*:

- Примјеном стандардних тестова излуживања, као и секвенцијалних екстракционих тестова може се установити која количина микроелемената је присутна у узорцима летећег пепела и под каквим условима може доћи до излуживања, тј. њиховог ослобађања;
- Састав и структура летећег пепела детерминише његову примјену као секундарне сировине;
- Припремом цементних мјешавина на бази летећег пепела, те спровођењем одговарајућих тестова излуживања, може се процијенити колико је сигурна употреба таквог материјала са становишта излуживања у водотоке, уколико се он користи као баријерни материјал (изградња насипа, брана и сл.);
- Одговарајућом обрадом летећег пепела могу се добити зеолити, који имају способност адсорпције амонијачног јона из воде.

Образложење за постављене циљеве и хипотезе кандидаткиња проналази у богатом литературном прегледу.

У **Теоријском дијелу** (поглавље 1) кандидаткиња истиче да електрофилтерски пепео, настао сагоријевањем угља, сачињавају елементи типични за стијене и земљишта, као што су Si, Al, Fe и Ca, али и Mg, Na, K, Ti, P, S. Ови елементи углавном су присутни у облику силиката ( $\text{SiO}_2$ ), оксида калцијума и магнезијума ( $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ), оксида тровалентних метала ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), сулфида ( $\text{FeS}_2$ ), карбоната ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) и сулфата ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ). Осим „безопасних“ материја, електрофилтерски пепео може да садржи и веома токсичне материје попут тешких метала: As, Be, B, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Mo, Se, као и органске материје попут диоксида, те полицикличних ароматских угљоводоника, присутних у веома ниским концентрацијама.

Због присуства токсичних материја у електрофилтерском пепелу, широм свијета се покрећу истраживања која имају за циљ да утврде које токсичне материје и у којој количини су присутне у електрофилтерском пепелу (*Silva i sar., 2010; Akar i sar., 2012; Kierczak i sar., 2014; Gallardo i sar., 2015; Tuan i sar., 2019*). Обимна истраживања се изводе због дефинисања услова при којима токсичне материје, путем проциједних вода са одлагалишта, могу доспјети у животну средину, те на тај начин контаминирати како земљиште тако и ријечне токове (*Dandautiya i sar., 2018; Verma i sar., 2019*). „Судбина“ металних јона у земљишту зависи од особина земљишта, али и од услова животне средине (*Bolan i sar., 2014*).

*Neurane i sar. (2013)* извјештавају о анализи алкалних и киселих пепела из САД, код којих су колонским тестовима испирања, код свих узорака пепела, установили присуство As, Cr, Mo, Sb, и Se. Излуживање тешких метала летећих пепела, са различитих локалитета Републике Србије, праћено је у раду *Terzić i sar. (2012)* у коме је констатовано забрињавајуће присуство Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As, Ba, Sb и Se.

*Simić i sar. (2015)* упоређивали су квалитет пет крмних трава које расту на локалитету пољопривредног земљишта и пепелишта термоелектране „Николе Тесла“ у Обреновцу. Установили су да су концентрације As, Cd, Fe и Ni биле веће у травама са пепелишта. Излуживања тешких метала изведена из смјеса летећег пепела и земљишта, у различитом масеном %, приказана у раду *Komtonweeraket i sar. (2015)* показала су да са порастом удјела летећег пепела у смјесама долази до повећавања излуживања, и да је излуживање Al, Fe, Zn, Cr и Cu зависно од присуства оксида и карбоната.

Поред добро представљених, и литературно поткријепљених разлога за извођење тестова излуживања на узорцима летећих пепела, кандидаткиња у литературном прегледу представља и вишеструке могућности употребе летећег пепела за различите намјене, презентованих у радовима објављеним у бројним индексираним часописима (*Wang i sar., 2006; Ahmaruzzaman, 2010; Blissett i sar., 2012*).

Кандидаткиња истиче да се у наведеним литературним прегледима електрофилтерски пепео користи за: производњу цемента (*Kostović, 2013; Sobiecka, 2013; Menéndez i sar., 2014; Glinicki i sar., 2016*), производњу стакла и керамике (*Vu i sar., 2012; Mi i sar., 2017*) обраду отпадних вода за уклањање тешких метала (*Wang i sar., 2006; Mohan i sar., 2009; Salam i sar., 2011*), као адсорбенти за чишћење димних гасова (*Ahmaruzzaman, 2010*), за адсорпцију боје (*Sayal i sar., 2012; Das i sar., 2013*), добијање метала (*Sohoo i sar., 2016*), израду геополимера (*Nikolić i sar., 2012; Dragaš i sar., 2013; Kosor, 2017; Sitar-Palczak i sar., 2019*). У свим представљеним радовима видљиво је да се електрофилтерски пепео може примијењивати директно, или након одређеног третмана.

Од многобројних могућности употребе летећег пепела из различитих извора, кандидаткиња се определијелила за испитивање могућности примјене у грађевинској индустрији, и за синтезу зеолита којим би се уклањао амонијум јон из отпадних вода.

Кандидаткиња истиче да се поред употребе електрофилтерског пепела за производњу цемента и бетонских производа, могућност за његову примјену проналази и у изградњи путева и насипа (*Alata, s i sar., 2013; Cetin i sar., 2013*), као баријерни материјал (*Menéndez i sar., 2014*), додаток грађевинским материјалима као лаки агрегат (*Ahmaruzzaman, 2010; Lima i sar., 2012*) и сл.

*Cetin i sar. (2013)* у свом раду испитивали су излуживање из материјала припремљеног за израду насипа за аутопутеве. Изведени су тестови излуживања са водом и колонски тестови како би се установила могућност излуживања B, Mn, Mo и Se из припремљених смеса. *Menéndez i sar. (2014)* у раду користили су танк тест излуживања смјесе електрофилтерског пепела и цемента према Стандарду NSF/ANSI 61-2009 за баријерне материјале који су изведени на различитим температурама (23 °C и 60 °C), и при различитим pH вриједностима (pH=5, и pH=10) и установили да је концентрација Fe, Mn, Ti, P била испод границе детекције. Према *Lima i sar. (2012)* електрофилтерски пепео је дао обећавајуће резултате као замјена агрегата у малтеру и можда у бетону, због своје константне чврстоће на притисак, али при том треба додати и висок садржај Ni.

О употреби зеолита, синтетизованих од летећег пепела, насталог сагоријевањем угља, намијењених уклањању амонијум јона из воде, говори и извјестан број аутора у радовима у којима примјењују модел узорак, али и реалне узорке отпадних вода (*Zhang i sar., 2011; Franus, 2012; Cheng i sar., 2014, Shaila i sar., 2015; Gao i sar., 2018*).

Да би се извршила синтеза zeolita од летећег pepела, неопходно је спровести алкални хидротермални третман, или калцинацију, а потом хидротермални третман (фузиони метод синтезе) (Bandura i sar., 2016; Cheng i sar., 2014; Hung i sar., 2014).

Од цјелокупно наведених литературних навода у овој докторској дисертацији (161 литературни навод), у сљедећем попису су само извори који су кориштени у овом Извјештају:

1. Ahmaruzzaman M. (2010) A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 327 – 363.
2. Akar G., Polat M., Galecki G., Ipekoglu U. (2012) Leaching behavior of selected trace elements in coal fly ash samples from Yenikoy coal-fired power plants, *Fuel Processing Technology* **104**, 50 –56.
3. Alata, s T., KizIrgll M.E. (2013) The Effects of using Styrene-Butadiene-Styrene and Fly Ash Together on the Resistance to Moisture-Induced Damage, Permanent Deformation and Fatigue of Hot Mixture Asphalt, *Journal of Civil Engineering* **17**(5), 1030 – 1039.
4. Bandura L., Panek R., Rotko M., Wojciech Franus W. (2016) Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream, *Microporous and Mesoporous Materials* **223**, 1 – 9.
5. Blissett R.S., Rowson N.A. (2012) A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel* **97**, 1 – 23.
6. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Scheckel K. (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? – Review, *Journal of Hazardous Materials* **266**, 141 – 166.
7. Cetina B., Aydilek A.H. (2013) pH and fly ash type effect on trace metal leaching from embankment soils, *Resources, Conservation and Recycling* **80**, 107 – 117.
8. Cheng H., Song H., Xue F., Chen X., Cheng F. (2014) Influence of Modified Coal Fly Ash on Its Cation Exchange Capacities, *Pol. J. Environ. Stud.* **23**(4), 1307 – 1312.
9. Dandautiya R., Singh A.P., Kundu S. (2018) Impact assessment of fly ash on ground water quality: An experimental study using batch leaching tests, *Waste. Manag. Res.* **36**(7), 624 – 634.
10. Das Sh., Barman S. (2013) Studies on removal of safranin-t and methyl orange dyes from aqueous solution using NaX zeolite synthesized from fly ash, *International Journal of Science, Environment and Technology* **2**(4), 735 – 747.
11. Dragaš J., Marinković S., Miličić Lj., Marković S., Tošić N., Ignjatović I. (2013) Geopolimeri na bazi alkalno aktiviranog elektrofilterskog pepela kao novo vezivo u betonu, *Izgradnja* **67** (9–10), 359 – 366.
12. Franus W. (2012) Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash, *Pol. J. Environ. Stud.* **21**(2), 337 – 343.
13. Gallardo S., Van Hullebusch E.D., Pangayao D., Salido B.M., Ronquillo R. (2015) Chemical, Leaching, and Toxicity Characteristics of Coal Ashes from Circulating Fluidized Bed of a Philippine Coal-Fired Power Plant, *Water Air Soil Pollut.* **226** – 312.
14. Gao F., Xiao L., Zhang H. (2018), Potential of using synthesized nano-zeolite for ammonium and phosphate immobilization in dairy wastewater, *Journal of Dairy Research* **88**(3), 375 – 378.
15. Glinicki M.A., Józ'wiak-Niedz'wiedzka D., Gibas K., Dačbrowski M. (2016) Influence of Blended Cements with Calcareous Fly Ash on Chloride Ion Migration and Carbonation Resistance of Concrete for Durable Structures, *Materials* **9**, 18 – 33.
16. Hung Ph.A., Hai N.X. (2014) Mineral composition and properties of modified flyash, *ARPN Journal of Agricultural and Biological Science* **9**(2), 51 – 54.

17. Kierczak J., Chudy K. (2014) Mineralogical, Chemical, and Leaching Characteristics of Coal Combustion Bottom Ash from a Power Plant Located in Northern Poland, *Pol. J. Environ. Stud.* **23** (5), 1627 – 1635.
18. Komonweeraket K., Cetin B., Aydılek A.H., Benson C.H., Edil T. B. (2015) Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils, *Fuel* **140**, 788 – 802.
19. Kosor T. *Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu* (2017) Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu.
20. Kostović M. (2013) Industrial waste utilization in building material industry – Review paper, *Underground Mining Engineering* **23**, 77 – 87.
21. Lima A.T., Ottosen L.M., Ribeiro A.B. (2012) Assessing fly ash treatment: Remediation and stabilization of heavy metals, *Journal of Environmental Management* **95**, 110 – 115.
22. Menéndez E., Álvaro A.M., Hernández M.T., Parra J.L. (2014) New methodology for assessing the environmental burden of cement mortars with partial replacement of coal bottom ash and fly ash, *Journal of Environmental Management* **133**, 275 – 283.
23. Mi H., Yang J., Su Zh., Wang T., Li Zh., Huo W., Qu Y. (2017) Preparation of ultra-light ceramic foams from waste glass and fly ash, *Advances in Applied Ceramics*, **116**(7), 400 – 408.
24. Mohan S., Gandhimathi R. (2009) Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* **169** 351 – 359.
25. Neupane G., Donahoe R. (2013) Leachability of elements in alkaline and acidic coal fly ash samples during batch and column leaching tests, *Fuel* **104**, 758 – 770.
26. Nikolić I., Zejak R., Radmilović V., Blečić D., Tadić M. (2012) Geopolimerizacija letećeg pepela kao mogućeg rešenja za stabilizaciju kada se koristi za peskarenje, *Zaštita materijala* **53**(3), 243 – 246.
27. Shaila K., Nisha D., Pralhad P., Deepa P. (2015) Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature – Review Paper, *International Research Journal of Environment Sciences* **4**(3), 93 – 99.
28. Silva L.F.O., Ward C.W., Hower J.C., Izquierdo M., Waanders F., Oliveira M.L.S., Li Zh., Hatch R.S., Querol X. (2010) Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant, *Coal Combustion and Gasification Products* **2**, 51 – 65.
29. Simić A.S., Dželatović Ž.S., Vučković S.M., Sokolović D.R., Delić D.I., Mandić V.T., Anđelković B.S. (2015) Uputrebna vrednost i akumulacija teških metala u krmnim travama odgojenim na pepelištu termoelektrane, *Hemijska industrija* **69**(5), 459 – 467.
30. Sitar-Palczak E., Kalembkiewicz J., Galas D. (2019) Comparative study on the characteristics of coal fly ash and biomass ash geopolymers, *Archives of Environmental Protection* **45** (1), 126.– 135.
31. Sobiecka E. (2013) Investigating the chemical stabilization of hazardous waste material (fly ash) encapsulated in Portland cement, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **10**, 1219 – 1224.
32. Terzić A., Radojević Z., Miličić Lj., Pavlović Lj., Aćimović Z. (2012) Leaching Of The Potentially Toxic Pollytants From Composites Based On Waste Raw Material, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **18** (3), 373 – 383.
33. Tuan L.Q., Thenepalli Th., Chilakala R., Vu H.H.Th., Ahn J.W., Kim J. (2019) Leaching Characteristics of Low Concentration Rare Earth Elements in Korean (Samcheok) CFBC Bottom Ash Samples, *Sustainability* **11**, 2562 – 2573.
34. Verma Ch., Verma R. (2019) Leaching Behaviour of Fly Ash: A Review, *Nature Environment and Pollution Technology*, **18**(2), 403 – 412.
35. Vu D.H., Wang K.S., Chen J.H., Nam B.X., Bac B.H. (2012) Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash, *Waste Manag.* **32**(12), 2306 – 2320.

36. Wang Sh., Wu H. (2006) Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, review, *Journal of Hazardous Materials B* **136**, 482 – 501.
37. Wang Sh., Zhang C., Chen J. (2014) Utilization of Coal Fly Ash for The Production of Glass-ceramics with Unique Performances: A Brief Review, *Journal of Materials Science & Technology* **30**(12), 1208 – 1212.
38. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Tian B., Zhang J., Zhang L., Wu W., (2011) Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from flyash by a fusion method, *Desalination* **271**, 111 – 121.
39. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Zhang L., Wu W., Tian B. (2011) Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes, *Desalination* **277**, 46 – 53.

*Навести допринос тезе у рјешавању изучаваног предмета истраживања;*

Допринос ове дисертације састоји се у томе да је научним методама испитано и дефинисано понашање електрофилтерског пепела као отпадног материјала, односно јасно одређен његов утицај на медије животне средине, прије свега на површинске и подземне воде и на земљиште, а што је условљено његовим физичко-хемијским саставом, односно његовим поријеклом.

Такође, установљена је и потврђена могућност његове примјене као секундарне сировине, с обзиром на специфичност састава и поријекла угљева из ове регије, чијим је сагоријевањем и настао. Ова дисертација је, научно заснованом методологијом утврдила, да летећи пепео може послужити за израду нових корисних производа у грађевинарству, те искористити за производњу синтетских адсорбената, који се могу примијенити у пречишћавању отпадних вода.

- 1) Укратко истаћи разлог због којих су истраживања предузета и представити проблем, предмет, циљеве и хипотезе;
- 2) На основу прегледа литературе сажето приказати резултате претходних истраживања у вези проблема који је истраживан (водити рачуна да обухвата најновија и најзначајнија сазнања из те области код нас и у свијету);
- 3) Навести допринос тезе у рјешавању изучаваног предмета истраживања;
- 4) Навести очекиване научне и прагматичне доприносе дисертације.

## V МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

У поглављу **Материјал и методе рада** (поглавље 3) кандидаткиња даје детаљан опис коришћених материјала и примијењених метода рада. Као основни материјали кориштени су узорци електрофилтерских пепела из три термоелектране из Републике Српске, и то ТЕ Угљевик, ТЕ Гацко и ТЕ Станари.

У овом поглављу дат је преглед стандардних метода које су коришћене приликом категоризације летећих пепела, изведених тестова излуживања, адсорпционих процеса проведених на синтетизованим зеолитима, као и обраде добијених резултата.

Категоризација узорака летећих пепела испитивана је сљедећим методама:

- Рендгенском флуоросцентном спектроскопијом (XRF),
- Рендгенском дифрактометријом (XRD),
- ФТИР анализом,
- Текстуралном анализом – одређивање специфичне површине, карактеристике и запремине пора.

Излуживања тешких метала из узорак летећих пепела испитивана су сљедећим тестовима излуживања: тестом на псеудо–укупни садржај метала, излуживања секвенционалним екстракцијама (Тесснер-овим и модификованим), појединачним тестовима излуживања (DIN–тестом, TCLP–тестом, SPLP–тестом, WET–тестом и MWLP–тестом).

Извођење експеримента стабилизације летећег пепела са цементом састојао се у припреми монолита насталих мјешањем цемента (C) и летећег пепела (LP Угљевик, LP Гацко, LP Станари) у различитим масеним омјерима (90C–10LP; 75C–25LP; 65C–35LP) уз додаток воде и кварцног пијеска. Након очвршћавања монолита од 28 дана узорци су подвргнути тесту излуживања монолита у резервоару (NSF/ANSI 61-2009) и псеудо–укупном садржају метала.

Извођење експеримента синтезе зеолита изведено је путем два различита поступка:

1. Хидротермални поступак, који се састојао у обради летећег пепела са 2M NaOH и 5M NaOH.

Овим поступком добијени су сљедећи узорци зеолита:

- припремљени са 2M NaOH: Угљевик 2M (U2M), Гацко 2M (G2M) и Станари 2M(S2M),
- припремљени са 5M NaOH: Угљевик 5M(U5M), Гацко 5M(G5M) и Станари 5M(S5M).

2. Фузиони поступак, који подразумева жарчење летећих пепела са чврстим NaOH на 600 °C, а потом хидротермалну активацију.

Наведеним поступком добијени су узорци зеолита:

- Угљевик фузиони (UF), Гацко фузиони(GF) и Станари фузиони(SF).

Извођење адсорпционих експеримената је детаљно описано, а подразумејевали су одређивање зависности адсорпције од контактнoг времена, зависност адсорпције од pH-вриједности, зависност адсорпције од почетне концентрације, те регенерацију зеолита и примјену на реалном узорку отпадне воде.

С обзиром на презентоване методе истраживања, и начин спровођења експеримента, може се констатовати да су методе примијењене у овој докторској дисертацији савремене и поуздане.

Приликом провођења истраживања није дошло до промјене плана истраживања који је представљен у пријави докторске дисертације.

Сви представљени резултати статистички су обрађени у програмском пакету „Microsoft Excel“ одређивањем стандардне девијације. За израчунавање параметара кинетичких модела и адсорпционих изотерми неопходних за адекватну дискусију добијених резултата у нелинеарном облику, коришћен је програм „Solver“ у програмском пакету „Microsoft Excel“. Математичка функција коришћена у раду, а која описује грешке регресионе анализе, је и нелинеарни hi-kvadrat ( $\chi^2$ ) тест.

1) Објаснити материјал који је обрађиван, критеријуме који су узети у обзир за избор материјала;

2) Дати кратак увид у примијењени метод истраживања при чему је важно оцијенити сљедеће:

1. Да ли су примијењене методе истраживања адекватне, довољно тачне и савремене, имајући у виду достигнућа на том пољу у свјетским нивоима;
2. Да ли је дошло до промјене у односу на план истраживања који је дат приликом пријаве докторске тезе, ако јесте зашто;
3. Да ли испитивани параметри дају довољно елемената или је требало испитивати још неке, за поуздано истраживање;
4. Да ли је статистичка обрада података адекватна.

## VI РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

**Резултати и дискусија** у оквиру ове дисертације (поглавље 4) приказани су кроз 4 потпоглавља, које одговарају утврђеном редослиједу плана истраживања и то: *Карактеризација узорака летећих пепела (4.1), Тестови излуживања (4.2), Стабилизација са цементом (4.3) и Карактеризација синтетизованих зеолита (4.4)*. Упоредо са графичким и табеларним представљањем добијених резултата, кандидаткиња их дискутује, упоређујући их са актуелним литературним наводима.

У потпоглављу **4.1. Карактеризација узорака летећих пепела**, представљен је хемијски и минералoшки састав испитиваних летећих пепела. Добијени резултати приказани су графички. Резултати показују да су доминантне компоненте код LP Угљевик  $\text{SiO}_2$  – 36,4 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16,5 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 15,5 % и  $\text{CaO}$  – 10,8 %, чиме се овај пепео сврстава у LP класе F. Доминантне компоненте код LP Станари такође су  $\text{SiO}_2$  – 48,2 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21,6 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8,6 % и  $\text{CaO}$  – 8,4 %, што и овај узорак сврстава у LP класе F. Међутим, доминантна компонента код LP Гацко је  $\text{CaO}$  – 65,9 %, док је садржај  $\text{SiO}_2$  – 7,8 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,0 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,2 %, чиме се овај пепео сврстава у LP класе C.

Минералошком анализом летећих пепела установљено је да је код узорка LP Угљевик најзаступљенији минерал кварц, као и код узорка LP Станари, док су код узорка LP Гацко најзаступљенији калцит и анхидрит.

У потпоглављу **4.2. Тестови излуживања**, уочава се неколико цјелина представљених преко цјелина: *4.2.1. Псеудо-укупни садржај метала, 4.2.2. Секвенционалне екстракције и 4.2.3. Појединачни тестови излуживања*.

Псеудо-укупним садржајем метала одређени су метали: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V и Zn. Да би се стекао бољи увид о облицима у којима се тешки метали налазе у летећем пепелу, као и условима који доводе до њиховог излуживања примијењена је метода секвенционалних екстракција (СЕ).

Истраживања секвенционалних екстракција су рађена као Тессиер-ове СЕ и модификоване СЕ. Иако је Tessier секвенцијалне екстракције углавном примјењивао за анализу земљишта, у овом истраживању кориштене су за анализу летећих пепела, као и модификоване СЕ. Резултати су представљени графички по фазама секвенционалних екстракција.

Резултати показују да су елементи, као што су кобалт, кадмијум, хром и никал, слабо растворљиви у води, па је и њихова излужена концентрација у воденој фракцији доста ниска. Повећана излуживања, везана за прве двије фазе екстракције, последица су везивања елемената услед кондензације током сагоријевања угља (As, Cd, Ni, Cr), што доводи и до њиховог појачаног излуживања.

Појединачним тестовима излуживања извршена је категоризација отпадних материја, у овом случају LP из испитиваних термоелектрана у Републици Српској. Кориштени су сљедећи тестови: DIN, TCLP, MWLP, SPLP и WET. Добијени резултати представљени су графички за сваки тест, у поређењу са граничним вриједностима регулисаних *Правилницима*, и дискутовани у складу са релевантном литературом. У представљеним резултатима излуживања су различита због различите природе екстракционих флуида, њихове pH вриједности, али и алкалности испитиваних пепела.

У потпоглављу **4.3. Стабилизација са цементом**, представљени су резултати хемијске и минералошке анализе добијених монолита (*4.3.1. Карактеризација монолита*), а потом и тестови излуживања, као и псеудо-укупног садржаја метала (*4.3.2. Тестови излуживања монолитног материјала у танку*).

На добијене резултате хемијске и минераложке анализе испитиваних монолита видљив утицај имају учешћа пепела у припремљеним мјешавинама (90C/10LP; 75C/25LP; 65C/35LP,. Код свих мјешавина цемента и пепела из ТЕ Угљевик и Станари доминантно је присуство кварца, док је код мјешавина 75C/25LP и 65C/35LP из ТЕ Гацко код кога доминира калцит, због велике концентрације СаО коју овај пепео посједује.

Тестови излуживања монолитног материјала у танку подразумијевали су потапање монолита у свјеж раствор дејонизоване воде након првог дана, другог дана, четвртог и седмог дана, на температури од 20°C и 50°C. У свим екстракционим флуидима након излуживања одређена је рН вриједност и електропроводљивост. На графички представљеним резултатима видљив је пад рН вриједности и електропроводљивости нарочито након седмог дана излуживања. Утицај температуре уочљивији је након другог дана излуживања, а нарочито након седмог дана излуживања, јер је на повишеној температури веће ослобађање CO<sub>2</sub>, што узрокује помјерање угљене равнотеже у правцу таложења веће количине СаСО<sub>3</sub>.

Резултати тестова излуживања показују да и при највећем учешћу електрофилтерског пепела у цементној мјешавини 65C/35LP, излуживање тешких метала сведено је на минимум, односно, тешки метали заостали су у резидуалној фракцији, те као такви имају јако малу, готово никакву, мобилност.

У потпоглављу **4.4. Карактеризација синтетизованих зеолита** уочава се више цјелина: 4.4.1. Физичко-хемијска карактеризација зеолита; 4.4.2. Зависност адсорпције од времена контакта (4.4.2.1. Адсорпциона кинетика); 4.4.3. Зависност адсорпције од рН вриједности; 4.4.4. Зависност адсорпције од почетне концентрације (4.4.4.1. Адсорпционе изотерме); 4.4.5. Регенерација зеолита (4.4.5.1. Адсорпционе изотерме регенерисаних узорака) и 4.4.6. Примјена на реалном узорку).

Резултати физичко-хемијске анализе (XRD, XRF, FTIR, одређивање тачке нултог наелектрисања и текстуралне анализе) потврђују синтезу зеолита из летећих пепела, добијених примјеном два различита поступка синтезе.

Добијена равнотежна времена контакта адсорбент/адсорбат, тачније, 24 h за све узорке, осим за G5M и GF за које је било неопходно 48 h, примјењивана су за све адсорпционе експерименте. На основу резултата добијених нелинеарним моделовањем може се констатовати да је за описивање адсорпционе кинетике на зеолитима синтетизованих најприхватљивији Elovich-ев модел.

Испитивања зависности од рН вриједности показују да се највећа количина адсорбованог амонијум јона по граму зеолита налази се у рН подручју 8 за све испитиване зеолите.

Највећи капацитет адсорпције амонијум јона може се уочити код зеолита синтетизованих фузионим третманом, док је најнижи капацитет адсорпције уочен за зеолите синтетизоване са 2M NaOH. Код свих испитиваних зеолита видљиво је да укупни капацитет измјене расте са порастом температуре.

Са повећавањем почетне концентрације амонијум јона расте капацитет адсорпције, али се при том смањује ефикасност уклањања, због повећавање градијента концентрације.

Регенерацијом синтетизованих зеолита са раствором NaCl капацитет адсорпције се битније не мијења, чак се код појединих зеолита и повећава (U2M, S2M и G2M) због додатног увођења Na<sup>+</sup> јона у структуру зеолита. Испитивањем адсорпционих изотерми како оригиналних, тако и регенерисаних узорака установљене су адсорпције амонијум јона на свим синтетизованим зеолитима као монослојне.

Пепео са мањим садржајем калцијума показује боље ефекте уклањања амонијум јона како из модел узорка тако и из реалног узорка отпадних вода;

Истраживања спроведена у овом раду потврђују чињеницу да синтетички зеолити на бази летећег пепела имају значајан потенцијал за уклањање амонијум-јона из отпадних вода, уз напомену да је за практичну примјену зеолита потребно извршити додатна испитивања у више циклуса адсорпција-десорпција.

Допринос ове дисертације састојао се у томе да је научним методама испитано и дефинисано понашање електрофилтерског пепела као отпадног материјала, те установљена и потврђена могућност његове примјене као секундарне сировине, с обзиром на специфичност састава и поријекла угљева из ове регије, чијим је сагоривањем и настао.

Током читавог представљања и анализе резултата, кандидаткиња је своје резултате јасно и разумљиво коментарисала и критички им приступала, константно их упоређујући са најновијим литературним сазнањима у овој области истраживања.

Сагледавши све резултате истраживања може се констатовати да је кандидаткиња својим експерименталним радом дошла до поузданих података, које је обрадила научним методама, те на основу њих у потпуности потврдила задане хипотезе.

Ова истраживања могу бити вриједна подлога за проширење истраживања у којима би се изналазиле нове могућности за примјену предметних летећих пепела као секундарне сировине, што је у складу са принципима одрживог развоја.

- 1) Укратко навести резултате до којих је кандидат дошао;
- 2) Оцијенити да ли су добијени резултати јасно приказани, правилно, логично и јасно тумачени, упоређујући са резултатима других аутора и да ли је кандидат при томе испољавао довољно критичности;
- 3) Посебно је важно истаћи до којих нових сазнања се дошло у истраживању, који је њихов теоријски и практични допринос, као и који нови истраживачки задаци се на основу њих могу утврдити или назирати.

## VII ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

На основу анализе укупног садржаја докторске дисертације, Комисија сматра да је кандидаткиња мр Дијана Дрљача успјешно дефинисала предмет и циљ истраживања, те поставила научне хипотезе, успјешно примијенила научне методе истраживања и коришћену литературу, те да су сви сегменти предметне дисертације урађени тако да задовољавају критеријуме научне мисли и потврђују поштовање научних принципа.

Сагледавши све резултате истраживања Комисија констатује да је кандидаткиња својим експерименталним радом дошла до поузданих података, које је обрадила научним методама, те на основу њих у потпуности потврдила задане хипотезе. Резултати су прецизно указали на понашање електрофилтерског пепела као отпадног материјала, односно јасно одредили његов утицај на медије животне средине (прије свега на површинске и подземне воде и на земљиште), а што је било условљено његовим физичко-хемијским саставом, односно његовим поријеклом.

Приказани научни резултати имају могућност практичне примјене у смислу коришћења летећег пепела као секундарне сировине у области неорганске хемијске индустрије и еколошког инжењерства, подржавајући тиме принципе одрживог развоја.

На основу свеукупног сагледавања предметних истраживања, која представљају оригиналан научни рад, Комисија позитивно оцјењује докторску дисертацију под насловом **Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде** и са задовољством предлаже Наставно-научном вијећу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци да прихвати **позитивну оцјену** докторске дисертације кандидата **мр Дијане Дрљача** и одобри јавну одбрану.

- 1) Навести најзначајније чињенице што тези даје научну вриједност, ако исте постоје дати позитивну вриједност самој тези;
- 2) На основу укупне оцјене дисертације комисија предлаже:
  - да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана,
  - да се докторска дисертација враћа кандидату на дораду (да се допуни или измијени) или
  - да се докторска дисертација одбија.

Мјесто и датум: Бања Лука, 23. 10. 2019.

#### ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

1.   
Др Љиљана Вукић, редовни професор  
Технолошки факултет, Универзитет у Бањој  
Луци, ужа научна област Еколошко  
инжењерство, предсједник
2.   
Др Божо Далмација, редовни професор  
Природно-математички факултет,  
Универзитет у Новом Саду, ужа научна област  
Хемијска технологија и заштита животне  
средине, ментор
3.   
Др Снежана Малетић, ванредни професор  
Природно-математички факултет,  
Универзитет у Новом Саду, ужа научна  
област Заштита животне средине, коментор
4.   
Др Драгица Лазич, редовни професор  
Технолошки факултет у Зворнику,  
Универзитет у Источном Сарајеву, ужа  
научна област Неорганске хемијске  
технологије, члан
5.   
Др Рада Петровић, ванредни професор  
Технолошки факултет, Универзитет у Бањој  
Луци, ужа научна област Физичка хемија;  
наука о полимерима; електрохемија (суве  
хелије, батерије, гориве хелије, корозија  
метала, електролиза), члан

ИЗДВОЈЕНО МИШЉЕЊЕ: Члан комисије који не жели да потпише извјештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извјештај образложење, односно разлог због којих не жели да потпише извјештај.