

НАУЧНО-НАСТАВНОМ ВИЈЕЋУ

**Предмет: Извјештај Комисије о оцјени урађене докторске дисертације
кандидата мр Зорана Петровића**

Одлуком Наставно-научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањалуци бр. 0/02-980/10 од 08.07.2010. године именовани смо у Комисију за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата **мр Зорана Петровића**, под називом **„Проучавање структуре адсорбованих хемијских једињења из базних уља на киселином активираним природним адсорбентима“**.

Комисија у саставу:

1. **Др Перо Дугић**, ванредни професор, ужа научна област Органска хемијска технологија, Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци, ментор,
2. **Др Недељко Чегар**, редовни професор, ужа научна област Физичка хемија, Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци,
3. **Др Милорад Максимовић**, редовни професор, ужа научна област Реакцијско инжењерство, Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци,
4. **Др Драгица Лазић**, редовни професор, ужа научна област Неорганска хемијско технологија, Технолошки факултет Зворник, Универзитета у Источном Сарајеву,
5. **Др Војислав Алексић**, доцент, ужа научна област Органска хемијска технологија, Технолошки факултет Зворник, Универзитета у Источном Сарајеву,

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

ИЗВЈЕШТАЈ

1. УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Докторска дисертација кандидата мр Зорана Петровића под насловом **„Проучавање структуре адсорбованих хемијских једињења из базних уља на киселином активираним природним адсорбентима“** написана је латиничним писмом (*Times New Roman* фонт 12; *проред 1,0*) прегледно, јасно и језички коректно, на укупно 199 страна и садржи 153 слике и

103 табеле. У дисертацији су кориштена 189 литературних навода, као и кратак приказ рада на српском и енглеском језику.

Дисертација садржи осам поглавља: **Увод и циљ рада, Минерална базна уља, Адсорпција и обрада минералних базних уља адсорбентима, Преглед досадашњих истраживања активације адсорбената и њихове примјене, Материјали и методе испитивања, Резултати испитивања и дискусија, Закључци и Литература.** Осим наведених поглавља дисертација садржи називе слика и табела, као и листу кориштених симбола и скраћеница.

2. УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

У теоријском дијелу рада у четири поглавља на 49 страна кандидат је описао Увод и циљ рада, минерална базна уља, процес адсорпције и преглед истраживања.

У *првом* поглављу - Увод и циљ рада кандидат је на 2 стране користећи 26 литературних референци укратко теоријски образложио основу докторске дисертације, која обухвата активацију природних адсорбената и обраду минералних базних уља активираним адсорбентима, као и циљ експерименталног дијела исте.

У *другом* поглављу- *Минерална базна уља* кандидат је јасно и прегледно описао производњу минералних базних уља парафинске и нафтенске основе конвенционалним поступцима (солвентно неутрална и нафтенска базна уља) и савременим поступцима (хидрокрекована базна уља). Процесе производње минералних базних уља наведеним технологијама кандидат је представио одговарајућим блок шемама и технолошким шемама, те дао опште поставке о главним технолошким операцијама у истим (вакуум дестилацији, деасфалтизацији, солвентној екстракцији, солвентној и каталитичкој депарафинацији, обради водоником и каталитичком хидрокрековању). Са техничког и еколошког аспекта велики значај имају садржај S и аромата у базним уљима, те се све више даје предност базним уљима добијених савременим поступцима а кандидат је то поткрепио са статистичким подацима о производњи и потрошњи минералних базних уља у Европи и у свијету. Разматране су типичне физичко-хемијске карактеристике минералних базних уља (вискозност на 40°C и 100°C, индекс вискозности, индекс рефракције, густина, анилинска тачка, оксидациона стабилност и деемулзивност). Структурни састав, па према томе и карактеристике минералних базних уља све мање зависе од квалитета сирове нафте, јер савремене технологије у великом степену мијењају структуру полазних угљоводоника. Кандидат је дао упоредни табеларни преглед структурног састава и физичко-хемијских карактеристика базних уља добијених класичним и савременим технолошким поступцима. Обрада базних уља адсорбентима заснована је на феномену адсорпције и примјењује се не само у конвенционалној технологији производње базних уља, него и у савременим процесима обраде водоником, као завршни степен, а у циљу побољшања боје, деемулзионих и диелектричних својстава базних уља и неких индустријских уља. Кандидат је користио актуелну литературу (72 референце) за опис технолошких поступака, састава, карактеристика, потрошње и примјене базних уља.

Кандидат је у *трећем* поглављу описао укратко процес адсорпције и карактеристичне адсорпционе једначине (Langmuir-ова, Freundlich-ова, BET), карактеристике појединих адсорпционих изотерми помоћу којих се може математички описати веза између адсорбента и адсорбата, те добити основни подаци о типу и структури адсорбента и адсорбата и друге

карактеристике. Кандидат је објаснио разлику између поларних и неполарних адсорбената, дао кратак приказ о бокситима и бентониту, њиховој структури, хемијском саставу и налазиштима у Републици Српској, као и поступцима модификације адсорбената и њиховој примјени у обради базних уља контактним поступком.

Рафинација адсорбентима доводи до промјене структурног састава базних уља, а степен промјене зависи од количине и врсте коришћеног адсорбента, времена контакта и температуре. Поред рафинисаног базног уља као споредни производ добија се зауљена филтер-погача на којој су адсорбована, углавном поларна хемијска једињења и нечистоће. У Републици Српској се за рафинацију биљних и минералних базних уља користе увозне комерцијалне активне глине, које би се могле замијенити бокситима и бентонитом из налазишта са подручја Републике Српске. Ови природни материјали посједују одређене адсорпционе карактеристике које се могу додатно побољшати, модификацијом њихове структуре, најчешће помоћу киселина или база. Активацијом боксита и бентонита долази до промјена структуралних, текстуалних и морфолошких карактеристика, а ефекти активације могу се пратити одговарајућим методама, као што су: XRD, DTG и TG, BET, SEM/EDX. У овом поглављу кандидат је користио 56 литературна навода.

У **четвртном** поглављу кандидат је дао кратак приказ претходних истраживања (63 навода) о поступцима модификације и примјени бентонита и боксита у рафинацији минералних базних уља, те карактеризацији рафинисаних минералних базних уља савременим спектроскопским и методама сепарације. На основу прегледа претходних истраживања може се закључити да се примјеном бентонита и различитим поступцима модификације у циљу побољшања адсорпционих карактеристика бави велики број истраживача. Највећи дио презентованих истраживања бави се ефектима активације бентонита и сличних глина са различитим концентрацијама H_2SO_4 и HCl киселине. Активирани бентонит се користи не само за рафинацију минералних базних уља, него и за деколоризацију јестивих биљних уља, у технологији вина, пречишћавању отпадних вода, у исплакама, ливницама и др. Анализом резултата претходних истраживања, кандидат је закључио да је неопходно за сваки природни адсорбент детаљно проучити састав и структуру, а активацију прилагодити карактеристикама система адсорбент/адсорбат.

Полазећи, с једне стране, од чињенице да Република Српска располаже са значајним залихама бентонита и боксита, а с друге стране домаћи произвођачи минералних и биљних уља за завршну обраду истих користе увозне адсорбенте, кандидат је поставио сљедећи циљ истраживања:

- Испитати ефекте активације и могућност примјене активираних боксита и бентонита са подручја Републике Српске за рафинацију минералних базних уља.
- Пратити промјене структурног састава и физичко-хемијских карактеристика рафинисаних минералних базних уља примјеном инструменталних и других стандардних метода.
- Пратити промјене структуре и састава природних боксита и бентонита прије и након активације, примјеном физичко-хемијских, термичких, оптичких и рендгенских метода.
- Примјеном метода сепарације и савремених спектроскопских метода проучавати хемијске структуре адсорбованих једињења на киселином активираним адсорбентима.

Научни допринос дисертације огледа се у свеобухватном проучавању бентонита и боксита као адсорпционих материјала за рафинацију минералних базних уља, дефинисању врсте и структуре адсорбента која даје најбољи резултат у смањењу садржаја непожељних хемијских структура у обрађиваним базним уљима. Обрада базних уља адсорбентима доприноси смањењу полиароматских и хетеро једињења у њима што има велики значај не само са техничког него и еколошког аспекта. У дисертацији, кандидат указује на могућност примјене домаћих природних материјала не само за рафинацију минералних базних уља, него и за друге примјене, као и могућност смањења увоза комерцијалних активних глина, што представља значајан допринос развоју домаће привреде.

Током израде докторске дисертације, кандидат је за преглед литературе, приказ и дискусију резултата, користио укупно 189 литературних извора. Сви литературни извори су добро одабрани, везани за подручје истраживања и актуелни, а кориштени су и навођени према редосљеду појављивања у тексту.

3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОД РАДА

Експериментални дио дисертације (*нето поглавље*) може се практично подијелити у два дијела: активација природних материјала сулфатном киселином и карактеризација природних и активираних адсорбената (подпоглавље 5.1) те обрада испитиваних базних уља активираним адсорбентима и карактеризација полазних, рафинисаних и екстрахованих уља, као и сепарација минералних базних уља на засићена, поларна и ароматска једињења (подпоглавље 5.2).

Приликом планирања истраживања, те избора материјала и метода, кандидат је имао у виду постављене задатке рада као и резултате претходних истраживања. Као материјали за активацију сулфатном киселином одабрана су три узорка боксита са налазишта Пецка, Јасенови Потоци, Милићи) и узорак бентонита Герзово. Боксити са налазишта Пецка и Јасенови Потоци су гипситног, а боксит Милићи бемитног типа. Бентонит Герзово је калцијумовог типа и има висок удио монтморилонита и зато се одликује добрим адсорпционим карактеристикама. За испитивање адсорпционих карактеристика активираних адсорбената одабрани су узорци различитих минералних базних уља: солвентно неутрална базна уља (SAE 20BR, SN150), нафтенско базно уље (BT130) и хидрокрекована базна уља домаће производње (HC4, HC5, HC7). Испитивана базна уља су добијена различитим технолошким поступцима и различитог су структурног састава и физичко-хемијских карактеристика.

Активација боксита и бентонита

Свјеже узети узорци са наведених локалитета припремљени су на сљедећи начин: извршено је њихово мљење и термичко жарење 3 часа на температури 450 °C, а затим активација сулфатном киселином у лабораторијским условима. На основу ранијих истраживања за активацију боксита и бентонита одабрани су сљедећи параметри: вријеме активације 30 min, температура 95±1°C, 20 %-на концентрација H₂SO₄, однос адсорбент: киселина = 1:5. Након активације извршена је филтрација на Büchner-овом лијевку, те испирање активiranог бентонита водом и 2 %-ним раствором Ca(OH)₂ (у циљу уклањања вишка сулфатних јона) и

неутрализације од рН вриједности 1-2 до рН вриједности 4 - 5. Послије филтрирања и испирања активирани адсорбент суши се 2 h на температури од 110 °С. Осушени адсорбент самеле се у млину и просије кроз сита величине отвора од 160 μm и 100 μm .

Структуралне, текстуалне и морфолошке карактеристике боксита и бентонита прије и послје активације кандидат је извршио примјеном:

1. Аналитичких метода (гравиметрија, волуметрија, потенциометрија, спектрофотометрија и атомско апсорпциона спектрофотометрија - AAS) за одређивање састава (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , губитак жарењем).
2. Енергетски дисперзивне рендгенске флуоресцентне методе (*EDXRF*) за одређивање садржаја елемената кориштењем *OXFORD* аналитичког инструмента, модел *TWIN-X*, са два полупроводничка детектора: *FOKUS 5+*, за одређивање елемената нижег атомског броја и *PIN*-диодни за одређивање елемената већег атомског броја.
3. Рендгенске дифракционе анализе (*XRD*) за одређивање фаза у у бокситима и бентониту прије и послје активације на аутоматском дифрактометру *PHILIPS PW-1710*, а термијске анализе (*DTA,DTG,TG*) на апарату типа „*DERIVATOGRAPH*“ *MOM* за одређивање промјене масе и температуре фазних трансформација.
4. Расподјела величина честица урађена је ласерском методом на уређају *Microsizer 201 S*.
5. Испитивање текстуалних карактеристика (специфична површина, запремина и површина микропора, просјечан пречник пора и расподјела величине пора, те спољашња специфична површина) урађено је нискотемпературном адсорпцијом азота (*BET*) на уређају *Micromeritics ASAP 2010* уз снимање адсорпционо-десорпционих изотерми.
6. Испитивање морфолошке структуре адсорбената урађено је скенирајућим електронским микроскопом (*SEM*) и енергодисперзивним детектором *X*-зрака (*EDX*) само природног и активираниог бентонита. Ова испитивања су изведена на *SEM* фирме *JEOL, JSM-6460*, а резултати су обрађени примјеном одговарајућих стандардних компјутерских програма.

Наведена испитивања изведена су у Фабрици глинице „Бирач“ Зворник (1,3,4), Рафинерији уља Модрича (2), на Технолошком факултету у Новом Саду (5), те у Центру за електронску микроскопију Универзитета у Новом Саду (6).

У подпоглављу 5.2 описане су методе обраде минералних базних уља активираним адсорбентима, екстракција уља из зауљене погаче, те раздвајање полазних и рафинисаних уља на засићена, ароматска и поларна једињења.

Рафинација минералних базних уља

За рафинацију испитиваних минералних базних уља активираним бокситима и активираним бентонитом, те комерцијалним активним глинама, на основу претходних истраживања одабрани су сљедећи параметри: вријеме рафинације 20 min, температура рафинације $110^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, удио адсорбента од 0,5 % до 10 % у односу на уље.

Екстракција уља из зауљене филтер-погаче настале рафинацијом минералних базних уља испитиваним адсорбентима изведена је примјеном стандардне методе *DIN 51814*.

Раздвајање минералних базних уља на поларна, засићена и ароматска једињења изведена је методом *ASTM D2007-01a*.

Карактеризацију полазних, рафинисаних и екстрахованих уља, те засићених једињења кандидат је извео примјеном савремених спектроскопских метода:

1. Одређивање удјела угљениковог атома у парафинским ланцима, нафтенским и ароматичним прстеновима (C_A , C_P , C_N) у полазним и рафинисаним базним уљима, те екстрахованом уљу изведено је методом по Brandesu (*IEC 590*), а *IR* спектри снимљени су на *PERKIN ELMER 1600* спектрофотометру у подручју таласних бројева $400\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$.
2. UV адсорптивност полазних и рафинисаних базних уља, те засићених једињења (садржај нафталена и фенантрена) одређена је методом ASTM D2008, а UV спектри снимљени на UV спектрофотометру *PERKIN ELMER 550 S*.
3. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектроскопијом проучаван је састав полазних и рафинисаних базних уља, те екстрахованог уља са филтер-погаче у лабораторији фирме Clariant у Франкфурту, на NMR спектроскопу *PAW-NMR 500*. Овом методом одређен је удио протона ^1H и изотопа ^{13}C у засићеним једињењима (парафини, нафтени), ароматским и полиароматским структурама.
4. Садржај полицикличних ароматичних једињења (PCA) у полазним и рафинисаним базним уљима одређен је методом IP 346.
5. Садржај појединих ароматских једињења у полазним и рафинисаним базним уљима одређен је методом *Арсих и сарадници*.
6. Садржај сумпора у полазним и рафинисаним базним уљима одређен је стандардном методом ISO 20846.
7. Оксидациона стабилност полазних и рафинисаних базних уља (инхибирана и неинхибирана) одређена је методом ASTM D 2287.
8. Остале испитиване физичко-хемијске карактеристике полазних, рафинисаних и екстрахованих уља, те засићених једињења (густина, вискозност на 40°C и 100°C , индекс вискозности, анилинска тачка, индекс рефракције, боја, деемулзивност) одређене су стандардним методама.

Кандидат је, у односу на планирани обим из пријаве докторске дисертације, провео шира истраживања полазних материјала, ефеката активације и рафинације, као и структуре адсорбованих хемијских једињења. При томе је користио бројне методе испитивања, које су адекватне, довољно тачне и савремене. Поред инструменталних аналитичких метода истраживања, кандидат је користио и статистичке методе у једном дијелу дисертације. Резултати истраживања приказани су јасно и прегледно у облику 76 табела, 125 слика (дијаграма, спектра и фотографија).

4. РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

Резултате испитивања и дискусију (*шесто поглавље*) кандидат је груписао и приказао у два подпоглавља: Резултати испитивања природних материјала и активираних адсорбената са дискусијом (6.1) и Резултати испитивања обраде минералних базних уља адсорбентима са дискусијом (6.2).

Резултати испитивања природних материјала и активираних адсорбената са дискусијом (поглавље 6.1)

У овом подпоглављу приказани су прво резултати добијени испитивањима природног и активираниог бентонита, а затим резултати добијени испитивањима природних и активираних боксита и то: хемијски састав, садржај метала, идентификоване фазе и губитак масе, те одређене структуралне, текстуралне и морфолошке карактеристике. Кандидат је провео опсежна испитивања ових адсорбената, као и упоредна испитивања референтних комерцијалних глина, а резултати су приказани табеларно и илустровани у облику компаративних дијаграма (дифрактограма, термограма, X-гау спектра, SEM снимака, хистограма, адсорпционих изотерми и ВЈН дијаграма расподјеле величина пора).

Кандидат је анализом резултата добијених различитим методама испитивањима боксита и бентонита прије и после активације установио најважније ефекте исте, које имају утицаја на адсорпциону моћ (примјенске карактеристике).

Резултати испитивања хемијског састава показују да је активација бентонита Ве сулфатном киселином довела до смањења удјела Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и Na_2O , а до повећања удјела SiO_2 , TiO_2 и губитка жарењем. Резултати испитивања садржаја елемената EDXRF методом добро се слажу са резултима других аналитичких метода. Активирани домаћи бентонит има мањи удио SiO_2 , а већи удио Al_2O_3 и Fe_2O_3 него комерцијални референтни производ.

Рендгенском дифракционом анализом (XRD) у природном бентониту идентификовани су минерали монтморилонит, илит, кварц и калцијум силикат, а у активираним бентонитима није идентификован калцијум силикат јер је дошло до његовог одстрањивања. На дифрактограму активне глине Тонсил идентификовано је више фаза него код активираниог бентонита: кварц, мусковит, ортоклас, албит, клиноптилолит, илит и хематит.

Методом скенирајуће електронске микроскопије (SEM) установљено је да је активацијом бентонита сулфатном киселином дошло до промјене морфолошке структуре истог тј. стварање већих агрегата честица са много већим бројем пора мањих димензија.

Активацијом бентонита Ве сулфатном киселином добијен је активирани бентонит D просјечне величине честица 23,45 μm (повећање 4,1 пута), специфичне површине 264 m^2/g (повећање 3 пута) и адсорпционог капацитета азота 260 cm^3/g (повећање 4,3 пута). Кандидат је закључио да је дошло до смањења микропорозног, а повећања мезопорозног карактера бентонита на основу добијених резултата: активирани бентонит D има просјечни пречник пора 5,8265 nm (повећање 1,61 пута), површину микропора 21,999 cm^2/g (смањење 22,19 %) и запремину микропора 0,007489 cm^3/g (смањење 1,68 пута).

Методом нискотемпературне адсорпције азотом (ВЕТ) установљено је да адсорпциона изотерма азота сагласно IUPAC класификацији припадају Типу II (природни бентонит Ве), која је карактеристична за непорозне и макропорозне чврсте супстанце, као и супстанце које имају мијешане микро- и мезопоре. Адсорпциона изотерма Типа IIb је подтип адсорпционих изотерми, коју дају чврсте порозне супстанце са знатно великом вањском површином (активирани бентонит D). Обје изотерме приписују се монослојној-вишеслојној адсорпцији.

Хемијски састав природних боксита VI и VII је сличан (са истог бокситоносног подручја околина Мркоњић Града) и разликује се од састава боксита VIII са лежишта Милићи, који

садржи већу количину Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 , а мању количину CaO и знатно мањи губитак жарења. Активацијом сулфатном киселином у бокситима VI и VII дошло је до смањења удјела Al_2O_3 и CaO , те до повећања удјела Fe_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 , а у бокситу VIII до смањења Fe_2O_3 и повећања Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 .

Рендгенском дифракционом анализом (XRD) одређен је фазни састав испитиваних боксита и установљено је да су боксити VI и VII гипситног типа (гибсит, бемит, каолинит, гетит, хематит, анатас и рутил), а боксит VIII бемитног типа (бемит, каолинит, хематит, анатас, рутил, калцит и веома мала количина гибсита), што је у складу са минералошким саставом боксита са тих бокситоносних подручја.

Термијске анализе (DTA, DTG, TG) боксита и бентонита прије и после активације потврдиле су резултате XRD анализе у погледу фазног састава.

Активацијом боксита VI сулфатном киселином добијен је активирани боксит А просјечне величине честица $39,7 \mu\text{m}$ (повећање 52,1 %), специфичне површине $64,288 \text{ m}^2/\text{g}$ (повећање 1,54 пута) и адсорпционог капацитета азота око $156 \text{ cm}^3/\text{g}$ (повећање 1,63 пута). Кандидат је закључио да је дошло до повећања микропорозног, а смањења мезопорозног карактера боксита на основу добијених резултата: активирани боксит А има просјечни пречник пора $12,907 \text{ nm}$ (повећање 1,11 пута), површину микропора $6,997 \text{ cm}^2/\text{g}$ (повећање 3,56 пута) и запремину микропора $0,002663 \text{ cm}^3/\text{g}$ (повећање 3,56 пута).

Активација боксита VII сулфатном киселином добијен је активирани боксит В просјечне величине честица $37,0 \mu\text{m}$ (повећање 78,7 %), специфичне површине $163,018 \text{ m}^2/\text{g}$ (повећање 4,72 пута) и адсорпционог капацитета азота око $180 \text{ cm}^3/\text{g}$ (повећање око 2,5 пута). Кандидат је закључио да је дошло до повећања микропорозног, а смањења мезопорозног карактера боксита на основу добијених резултата: активирани боксит В има просјечни пречник пора $5,6288 \text{ nm}$ (смањење 1,76 пута), површину микропора $48,7351 \text{ cm}^2/\text{g}$ (повећање 7,76 пута) и запремину микропора $0,020651 \text{ cm}^3/\text{g}$ (повећање 7,83 пута).

За разлику од претходних боксита, активацијом боксита VIII сумпорном киселином добијен је активирани боксит С знатно слабијих адсорпционих карактеристика: просјечна величина честица $24,3 \mu\text{m}$ (смањење 17,63 %), специфична површина $22,667 \text{ m}^2/\text{g}$ (смањење 27,0 %) и адсорпциони капацитет азота око $73 \text{ cm}^3/\text{g}$ (смањење око 1,3 пута). Кандидат је закључио да је дошло до смањења микропорозног, а повећања мезопорозног карактера боксита на основу добијених резултата: активирани боксит С има просјечни пречник пора $12,899 \text{ nm}$ (смањење 0,69 %), површину микропора $4,2488 \text{ cm}^2/\text{g}$ (повећање 0,026 %) и запремину микропора $0,01859 \text{ cm}^3/\text{g}$ (повећање 10,58 пута).

Адсорпциона изотерма азота на природном (VI) и активираним бокситима А сагласно IUPAC класификацији припадају Типу IIb коју дају чврсте порозне супстанце са знатно великом вањском површином, на природном (VII) и активираним бокситима В су ближе Типу II него Типу IV карактеристичне за непорозне и макропорозне чврсте супстанце, као и супстанце које имају мијешане микро- и мезопоре, те на природном бокситу VIII и активираним бокситима С су „мијешаног“ карактера и представљају комбинацију изотерми Типа II и Типа IV. Текстурална структура боксита (VI, VII, A, B) омогућује монослојну-вишеслојну адсорпцију, а боксита (VIII, C) само монослојну адсорпцију. Обзиром да адсорпционе изотерме испитиваних узорака боксита и бентонита прије и после активације показују

хистерезисну петљу Типа НЗ сагласно IUPAC класификацији, може се сматрати да су то агрегати плочастих честица или да садрже поре у облику пукотина.

Резултати обраде базних уља адсорбентим (подпоглавље 6.2)

Рафинацијом хидрокрекованих (HC_1, HC_2, HC_3) и солвентно неутралних базних уља (SN_1, SN_2), те нафтенског базног уља (N) активираним бентонитом D и активираним бокситима (A, B, C) долази до промјене структурног састава и физичко-хемијских карактеристика, а степен промјене зависи од количине и врсте адсорбента. Ефекти рафинације упоређивани су са ефектима обраде комерцијалним активним глинама E и F.

Рафинацијом базних уља (HC_1, SN_1, SN_2, N) испитиваним адсорбентима долази до смањења удјела ароматски везаног угљеника (C_A) у истим у распону од 3,76 % до 29,78 %.

Најважнији утицај на перформансни потенцијал базних уља има садржај ароматичних угљоводоника, а због токсичности њихово присуство у уљима има негативан утицај на животну околину. Испитивање дјеловања адсорбената (A, B, C, D, E) на смањење садржаја ароматских угљоводоника (C_A) у испитиваним базним уљима приказан је релацијама - опадајућим редосљедом:

хидрокрековано базно уље HC_1 : $D > A > C > E > B$;

солвентно неутрално базно уље SN_1 : $C > B > A > D \approx E$;

солвентно неутрално базно уље SN_2 : $B > C > D > A > E$;

нафтенско базно уље N: $D \approx A > C > B > E$.

Кандидат је на основу добијених резултата закључио да су најбољи резултати смањења аромата постигнути рафинацијом минералних базних уља активираним бентонитом D, затим активираним бокситима, а веома је значајно да су ти ефекти већи од ефеката остварених рафинацијом комерцијалном активном глином E. Рафинацијом хидрокрекованих базних уља (HC_2, HC_3) активираним бентонитом D и комерцијалном активном глином F постигнути су слични ефекти у смањењу аромата.

Резултати UV анализе испитиваних базних уља (HC_1, SN_1, SN_2) су показали да рафинацијом адсорбентима долази до смањења садржаја нафталена и фенантрена. Највеће смањење нафталена и фенантрена остварено је код базног уља HC_1 рафинацијом активираним бентонитом D, затим базних уља SN_1 (активираним бокситима (A и B) и SN_2 (комерцијалном активном глином E и активираним бентонитом D). Рафинацијом нафтенског базног уља N долази до незнатних промјена садржаја нафталена и фенантрена.

Анализом 1H NMR и ^{13}C NMR методом је доказано да испитивана полазна базна уља (HC_1, SN_1, SN_2, N) садрже моноароматске и полиароматске структуре чији садржај се може представити опадајућим редосљедом: $SN_2 > SN_1 > N > HC_1$, као и да рафинацијом базних уља HC_1, SN_1, SN_2 са активираним адсорбентима (B, C, D, E) долази до смањења полиароматских структура у истим. Анализом 1H NMR и ^{13}C NMR екстрахованог уља из филтер погаче настале рафинацијом базног уља SN_1 са 10 % m/m комерцијалне активне глине E идентификоване су моноароматске и полиароматске структуре. Ово потврђује да је рафинацијом базног уља SN_1 на филтер погачи дошло до адсорбовања полиароматских угљоводоника.

Резултати добијени анализом базних уља ($\text{HC}_1, \text{HC}_2, \text{HC}_3, \text{SN}_2$) методом IP346 показали су да рафинацијом активираним бентонитом D и комерцијалном активном глином F долази до смањења садржаја полицикличних аромата (PCA) у рафинисаним базним уљима.

Методом Арсића и сар. доказано је да рафинација базних уља (HC_2, HC_3) са 0,5 % m/m активираниог бентонита D доводи до смањења садржаја бензена (Bz) фенантрена (Ph), нафталена (Na), пирена (Py) и перилена (Per) у истим. Рафинацијом базног уља SN_2 истим адсорбентом смањен је садржај бензена, нафталена, фенантрена и дибензотиофена, а рафинацијом нафтенског базног уља N садржај бензена, нафталена и фенантрена.

Садржај сумпора у полазним базним уљима ($\text{SN}_1, \text{SN}_2, \text{N}$) је знатно већи од садржаја истог у базним уљима ($\text{HC}_1, \text{HC}_2, \text{HC}_3$). Рафинацијом истих уља активираним адсорбентима не остварује се увијек смањење садржаја сумпора. Међутим, највеће смањење садржаја сумпора остварено је рафинацијом нафтенског базног уља N активираним бентонитом и активираним бокситима. Активирани бентонит D је најефикаснији у уклањању сумпора из базног уља ($\text{HC}_1, \text{HC}_3, \text{N}$), а комерцијална активна глина E из базних уља (SN_1, SN_2). Промјена садржаја сумпора рафинацијом адсорбентима зависи и од тога у којим структурама се он налази. Сумпор везан у полицикличним ароматским структурама одстрањује се заједно са њима и долази до смањења његовог садржаја у рафинисаном базном уљу. Резултати су показали да се одстрањивањем дибензотиофена из нафтенског базног уља уклања и сумпор садржан у истом.

Рафинацијом базних уља ($\text{HC}_1, \text{HC}_2, \text{HC}_3, \text{SN}_1, \text{SN}_2, \text{N}$) испитиваним адсорбентима увијек долази до промјене боје, тј. базна уља постају свјетлија. Такође, долази до незнатних промјена физичко-хемијских карактеристика (вискозност на 100°C и 40°C , IV, густина, анилинска тачка, индекс рефракције, деемулзивности), које највећим дијелом прате промјене структурног састава истих. Може се закључити да активирани бентонит D и комерцијална активна глина E постижу сличне ефекте, који су нешто бољи од ефеката постигнутих рафинацијом базних уља активираним бокситима (A, B, C).

Испитивања су показала да полазна базна уља HC_2 и HC_3 имају знатно бољу оксидациону стабилност него узорци истих уља након рафинације активном глином F и активираним бентонитом D. Највјероватнији узрок ове чињенице је што се рафинацијом адсорбентима уклањају аромати са кратким алкил ланцима и једињења сумпора, који имају својства природних инхибитора. Међутим, рафинисана базна уља дају бољи одзив на веома мале количине додатка синтетичких инхибитора оксидације. Ефекти рафинације активираним бентонитом D и комерцијалном активном глином F на оксидациону стабилност базних уља (HC_2, HC_3) су слични.

Сепарацијом полазних и рафинисаних базних уља ($\text{HC}_1, \text{HC}_2, \text{HC}_3, \text{SN}_1, \text{SN}_2, \text{N}$) на засићена, поларна и ароматична једињења методом ASTM D2007 потврђени су резултати структурног састава истих добијених методама IR, NMR, UV и IP 346 да је рафинацијом активираним адсорбентима у већини анализираних узорака дошло до смањења садржаја аромата и повећања садржаја засићених нафтенских и парафинских угљоводоника.

Методом екстракције из филтер погаче фракције базног уља ниже вискозности HC_2 добија се већи садржај уља, док се из филтер погаче фракције базног уља више вискозности HC_3 добија мањи садржај уља. Кандидат је утврдио да је садржај аромата већи у екстрахованом

уљу из филтер погаче настале рафинацијом базних уља HC_2 и HC_3 са активираним бентонитом D од садржаја аромата у екстрахованом уљу из филтер погаче настале рафинацијом истих уља активном глином F. У екстрахованом уљу из филтер погаче базног уља SN_1 утврђен је незнатно већи садржај аромата (C_A) у односу на садржај истих у рафинисаном базном уљу (SN_{1E10}). Методом NMR је утврђен нешто већи садржај полиароматских структура у екстрахованом уљу од садржаја истих у полазном базном уљу SN_1 што доводи до закључка да је рафинацијом базног уља SN_1 дошло до адсорбовања полиароматских структура на комерцијалној активној глини E.

Кандидат је дошао до закључка да количина и врста хемијских једињења адсорбованих на филтер погачи зависи од карактеристика адсорбента, параметара рафинације, те структурног састава адсорбата (минералних базних уља). Обзиром да полазна солвентно неутрална базна уља (SN_1, SN_1) и нафтенско базног уље N садрже већу количину аромата, а посебно сумпора на филтер погачи насталој рафинацијом тих уља активираним адсорбентима ће се адсорбовати ароматска и полиароматска једињења и нека једињења сумпора. Рафинацијом хидрокрекованих базних уља ($\text{HC}_1, \text{HC}_2, \text{HC}_3$) различитим адсорбентима на филтер погачи долази до адсорпције поларних једињења сумпора, аромата (бензена, нафталена, фенантрена, пирена, антатрена, алкил супституисаних бензена) и парафина већих молекулских маса.

На филтер погачи добијеној рафинацијом солвентно неутралних базних уља SN_1 и SN_2 испитиваним адсорбентима утврђено је да су адсорбована поларна једињења сумпора, ароматска једињења (бензен, нафтален, фенантрен и дибензотиофен). Рафинацијом нафтенског базног уља N испитиваним адсорбентима на филтер погачи адсорбована су у највећој мјери поларна једињења сумпора и ароматична једињења (бензен, нафтален и фенантрен).

Кандидат је добијене резултате ефеката активације природних боксита и бентонита, као и ефеката обраде различитих типова полазних базних уља активираним адсорбентима правилно, логично и јасно приказао табеларно, те илустровао графичким приказима и коментарима упоређујући их са резултатима комерцијалних активних глина.

Проведеним истраживањима кандидат је дошао до нових сазнања, која могу имати теоријски и практични допринос:

- Да се активацијом домаћег бентонита сулфатном киселином добија активирани бентонит, чије су адсорпционе карактеристике (специфична површина, порозност, адсорпциони капацитет и др.) веће од истих код комерцијалних активних глина.
- Да су ефекти активације домаћих боксита гипситног типа већи од ефеката активације боксита бемитног типа. Вриједност специфичне површина боксита са налазишта Пецка активираним киселином ($160 \text{ m}^2/\text{g}$) је скоро једнака вриједности комерцијалне активне глине „Tonzil“ познатог европског произвођача.
- Да су ефекти активације активираним бентонитом и активираним бокситима базних уља ($\text{HC}_1, \text{SN}_1, \text{SN}_2, \text{N}$) већи од ефеката постигнутих комерцијалном активном глином E.
- Да адсорптивност угљоводоника не зависи само од специфичне површине, порозности, адсорпционог капацитета већ и од површинске структуре адсорбента и карактеристика адсорбата, тј. структурног састава полазног базног уља. Активацијом боксита Милићи (VIII) сулфатном киселином добијен је адсорбент C веома мале специфичне површине (22

m²/g) и мезопорозног карактера, који је ипак показао највећу ефикасност у одстрањивању аромата из базног уља SN₁.

- Да домаћи бентонит, као и домаћи боксити (посебно они који су неисплативи за производњу глинице) могу послужити као алтернатива за увозне комерцијалне активне глине у процесу рафинације минералних базних уља.
- Да структура адсорбованих једињења на киселином активираним адсорбентима зависи од врсте базног уља које се рафинише и кориштеног адсорбента. Веома је значајно да се на филтер погачи насталој рафинацијом испитиваних базних уља осим нечистоћа, монорароматских и алкил-ароматских структура, адсорбују једињења сумпора и полициклична ароматска једињења (РСА).
- Да се анализом полазних и рафинисаних уља комбинацијом инструменталних метода са методама раздвајања и екстракције уља из филтер погаче, те анализом типичних физичко-хемијских карактеристика може добити сазнање о структури адсорбованих једињења.
- Од свих метода кориштених за одређивање структурног састава полазних и рафинисаних базних уља NMR метода се показала као најселективнија и најпрецизнија, јер се помоћу ¹H NMR и ¹³C NMR може поуздано одредити удио појединих структура у минералним базним уљима.

Из анализираних резултата може се закључити да структурни састав минералних базних уља утиче не само на перформансе готових мазива него и на животну околину и исти се може одредити само комбинацијом низа савремених метода испитивања (IR, UV, NMR) и различитих метода сепарације. Да се на киселином активираним адсорбентима адсорбују првенствено ароматска и хетероједињења, а њихова количина и структура зависе од састава полазног уља и врсте кориштеног адсорбента. Да се природни материјали боксити и бентонит са подручја Републике Српске након активације киселином могу користити за рафинацију минералних базних уља, умјесто увозне комерцијалне активне глине. Даља истраживања могу се наставити у полуиндустријским и индустријским условима, као и за рафинацију биљних уља. Такође, још детаљније проучавање структуре адсорбованих једињења може се остварити примјеном масене спектрометрије у комбинацији са кориштеним методама.

Списак научних радова који су на основу резултата истраживања објављени у научним часописима и презентовани на скуповима у току израде докторске дисертације:

1. З. Петровић, Т. Ботић, П. Дугић, М. Петковић: Испитивање адсорпционе ефикасности домаћих адсорбената у процесу рафинације хидрокрекованих базних уља, VII Научно/стручни симпозијум са међународним учешћем „MNM“ 22-23. мај 2008 Зеница.
2. З. Петровић, П. Дугић, В. Алексић, М. Перушић: Утицај киселински активираних боксита на структурни састав солвент неутралних базних уља, TECHNOLOGICA ACTA 2 1 (2009) 27-37.
3. З. (Р) Петровић, П. (Т) Дугић, В. (М) Алексић, Љ. (Ц) Васиљевић, Т. (Т) Ботић: „Активација домаћих боксита и њихова примјена за рафинацију минералних базних уља“, JOURNAL OF ENGINEERING & PROCESSING MANAGEMENT, 1 1 (2009) 63-72.

4. З. Петровић, П. Дугић, М. Петковић, Т. Ботић: Проучавање ефеката рафинације хидрокрекованих базних уља различитим адсорбентима, GHTERS 1 (2009) 57-62.
5. З. Р. Петровић, П. Т. Дугић, В. М. Алексић, Т. Т. Ботић, Б. Н. Којић, Р. Р. Петровић: Утицај киселином активiranог бентонита на оксидациону стабилност хидрокрекованих базних уља, GHTERS 7 (2012) 33-48.
6. Z. R. Petrović, P. T. Dugić, S. S. Begić, J. H. Sadadinović, V. M. Aleksić, Lj. C. Vasijević: „Processing of base oils by adsorbents“, ICGTEC, University of Tuzla, 28-30 may 2012, Book of Abstracts, 13.
7. З. Петровић, П. Дугић, Р. Петровић, В. Алексић, М. Петковић, Т. Ботић: Карактеристике хемијски активiranог домаћег боксита, Пети међународни научни скуп Савремени материјали 2012, Бања Лука, 5-7. Јули. 2012.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

Докторска дисертација кандидата **мр Зорана Петровића**, под насловом „**Проучавање структуре адсорбованих хемијских једињења из базних уља на киселином активираним природним адсорбентима**“, урађена је у складу са пријављеним и прихваћеним образложењем теме. Резултати експерименталних испитивања прегледно су представљени у два дијела: као резултати испитивања природних и активираних адсорбената и резултати испитивања минералних базних уља. Ови резултати су презентовани логичним редослиједом, илустровани са одговарајућим дијаграмима и табелама, а затим адекватно научно интерпретирани.

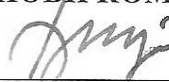
Добијени резултати, њихова дискусија и коментари пружају могућност примјене у теорији адсорпције, те дају значајан допринос развоју и унапређењу примјене природних материјала (боксита и бентонита) са подручја Републике Српске. Резултати су показали да активирани бентонит и активирани боксити могу замијенити увозне комерцијалне адсорбенте не само у рафинацији минералних базних уља, него и за бијељење јестивих уља, као и у другим индустријским процесима.

Добијени резултати проширују научну ризницу у области структуре и количине адсорбованих моноцикличних и полицикличних ароматских угљоводоника и хетероједињења, као и других поларних једињења на адсорбентима, а у зависности од структуре, састава, величине и облика пора испитиваних адсорбената.

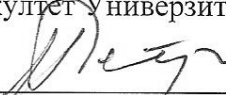
На основу укупног сагледавања дисертације, која представља оригиналан научни рад и објављених 7 научних радова из ове области у часописима и симпозијумима, Комисија позитивно оцјењује докторску дисертацију и предлаже Наставно-научном вијећу Технолошког факултета у Бањој Луци да прихвати **позитивну оцјену** докторске дисертације кандидата **мр Зорана Петровића** и одобри јавну одбрану.

06.новембар 2012 године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ



Др Перо Дугић, ванр. проф.
Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци



Др Недељко Чегар, ред. проф.
Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци



Др Милорад Максимовић, ред. проф.
Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци



Др Драгица Лaziћ, ред. проф.
Технолошки факултет Зворник Универзитета у Источном Сарајеву



Др Војислав Алексић, доцент
Технолошки факултет Зворник Универзитета у Источном Сарајеву