



ИЗВЈЕШТАЈ
о оцјени урађене докторске тезе

ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

Одлуком Наставно-научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци бр. 15/3.520-4/14 од 13.03.2014. године именовани смо у Комисију за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата **мр Борислава Малиновића**, под називом **„Примјена анодне оксидације при пречишћавању отпадних вода и рециклирања раствора у галванотехници“**.

Комисија у саставу:

1. **Др Миомир Павловић**, редовни професор Технолошког факултета у Зворнику - Универзитет у Источном Сарајеву, ужа научна област Електрохемијско инжењерство, ментор,
2. **Др Милан Антонијевић**, редовни професор Техничког факултета у Бору - Универзитет у Београду, ужа научна област Општа хемијска технологија, члан,
3. **Др Љиљана Вукић**, ванредни професор Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Еколошко инжењерство, члан,
4. **Др Милорад Томић**, ванредни професор Технолошког факултета у Зворнику - Универзитет у Источном Сарајеву, ужа научна област Електрохемијско инжењерство, члан,

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

ИЗВЈЕШТАЈ

1. УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСКЕ ТЕЗЕ

Докторска дисертација кандидата **мр Борислава Малиновића**, под називом **„Примјена анодне оксидације при пречишћавању отпадних вода и рециклирања**

раствора у галванотехници“ написана је латиничним писмом (*Times New Roman; фонт 12; проред 1,15*) прегледно, јасно и језички коректно, на укупно 219 страна и садржи 189 слика и 20 табела. У дисертацији је коришћено 407 литературних навода.

Дисертација садржи шест поглавља: **Увод, Теоретски дио, Експериментални дио, Резултати и дискусија, Закључак и Литература.** Осим наведених поглавља, дисертација садржи сажетак на српском и енглеском језику.

2. УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

У уводном поглављу кандидат је описао **циљ и разлоге истраживања**, те даје осврт на **полазне хипотезе и допринос истраживања** (поглавље 1). У теоретском дијелу рада кандидат је представио **основе физичко-хемијских и електрохемијских поступака обраде отпадних вода** и даје **преглед литературе** (поглавље 2).

У поглављу **Увод** (поглавље 1) кандидат је образложио основу докторске дисертације, гдје истиче велику токсичност цијанида и проблеме око третмана галванских отпадних вода. Галванске отпадне воде, поред цијанида, садрже тешке метале. Међутим, поред галванотехнике, велика количина цијанида се користи у хемијској, метало-прерађивачкој, електронској индустрији и рударству. Пошто је цијанид веома реактиван, он лако везује метале као јак лиганд и формира комплексе различите стабилности и токсичности. Наводи се да повећање стабилности насталог метал цијанидног комплекса знатно компликује третман отпадних вода. Комплексно везани метални јони више не показују карактеристичне реакције за њихово издвајање из отпадних вода. У том случају користе се други напреднији поступци обраде отпадних вода. Најчешће коришћен третман је алкална хлоринација, а у задње вријеме то су деградација уз водоник пероксид, озон, SO₂/ваздух (INCO процес) и електролитички третман. Кандидат наводи да је алкална хлоринација на нашим просторима најзаступљенији третман, али данас се све више избјегава због могућих еколошких штетности. Реагенси који се користе у овом процесу су веома токсични па се процесни услови морају строго контролисати. Такође, процес није ефикасан за све врсте метал цијанидних комплекса.

У потпоглављу **Циљ и разлози истраживања** кандидат као разлог истраживања истиче претходно наведене чињенице, те наводи да је докторска дисертација усмјерена на истраживање поступка анодне оксидације у разарању цијанида и метал цијанидних комплекса. Поред тога, кандидат образлаже да је потребно објаснити хемију ових једињења, њихов утицај на обраду отпадних вода, механизам третмана и истражити могућност регенерације метала из комплекса. Кандидат је у ту сврху поставио следећи циљ истраживања:

- Истраживање поступка електролитичке обраде (анодне оксидације и њене комбинације са електрокоагулацијом, електрофлотацијом и електродепозицијом)

деградације цијанида и метал цијанидних комплекса, тј. бакар цијанидног комплекса, уз истовремену регенерацију бакра. Утврђивање утицаја процесних параметара на кинетику реакција и оптималних услова извођења електрохемијског третмана обраде бакар цијанидних комплекса у алкалним условима.

Кандидат наводи да је највећи допринос истраживању остварен кроз потврду могућности ефикасне обраде (деградације цијанида) и истовремене регенерације метала из галванских и сличних отпадних вода електрохемијским технологијама које имају низ предности над конвенционалним технологијама.

У поглављу **Теоретски дио** (поглавље 2) кандидат износи сажете теоретске основе физичко-хемијских и електрохемијских поступака обраде отпадних вода са прегледом литературе. Литературни извори су груписани и приказани у оквиру четири потпоглавља, и то: Пречишћавање отпадних вода (2.1); Физичко-хемијски поступци обраде отпадних вода (2.2); Електрохемијски поступци обраде отпадних вода (2.3) и Преглед литературе (2.4). Бројни наводи из литературе, цитирани у овој докторској тези, везани су за најзначајнија сазнања у овој области до којих се дошло и који су углавном објављени у иностраним часописима. Највећи дио података из литературе је новијег датума, односно, објављен је у задњих десетак година.

У потпоглављу **Пречишћавање отпадних вода** образлажу се специфичне карактеристике (параметри) обрађиваних отпадних вода, од којих су најзначајније: електрична проводљивост, садржај чврстих материја, хемијска потрошња кисеоника, метали присутни у води и цијаниди. Такође се даје преглед могућих цијанидних врста и наводе се врсте линија за пречишћавање отпадних вода.

У потпоглављу **Физичко-хемијски поступци обраде отпадних вода** кандидат је дао преглед теоретских основа и механизма конвенционалних физичко-хемијских поступака који се примјењују за обраду предметне отпадне воде. Првенствено, ту се ради о коагулацији, флокулацији, флотацији и хемијској оксидацији. Поред тога наводи се и преглед напредних техника, као што су напредни оксидациони процеси.

У потпоглављу **Електрохемијски поступци обраде отпадних вода** кандидат је према најновијим сазнањима презентовао теоретске основе и механизме електрохемијских поступака, употпунујући их подацима и примјерима најновијих доступних истраживања. Обрађени су сљедећи електрохемијски поступци: електродепозиција, електрокоагулација, електрофлотација и електрооксидација. Кандидат приказује примјере познатих типова реактора за регенерацију метала електродепозицијом и наводи могућа подручја примјене. За процес електрокоагулације наведени су механизми реакција овисно о примјењеном електродном материјалу и преглед фактора који утичу на процес уз опис могућих примјена. Фактори који утичу на процес су детаљно описани и у случају електрофлотације, коју кандидат на основу прегледа литературе пореди са другим флотационим технологијама. Електрооксидација (анодна оксидација) обухвата директне и индиректне оксидационе процесе, па кандидат

образлаже механизме реакција и могућности њене примјене. Најзначајнији фактор који утиче на анодну оксидацију је избор електродног материјала. У новије вријеме развијени су потпуно нови материјали који су тренутно предмет истраживања у многим свјетским лабораторијама. Од најзначајнијих, кандидат истиче бором доповани дијамант (BDD), уз већ познате димензионо стабилне аноде (DSA) као што је смјеса појединих металних оксида (ММО) на титанској основи. Кандидат наводи својства, најзначајнија достигнућа и резултате која су остварена наведеним електродним материјалима јер су исти коришћени у овој докторској дисертацији. На крају овог потпоглавља, кандидат наводи предности и недостатке електрохемијских третмана обраде отпадних вода.

У потпоглављу **Преглед литературе** кандидат даје додатни избор најновијих истраживања. Она су описана кратким сажетком примјењених технолошких параметара и добијених резултата из области електрохемијског третмана обраде различитих врста отпадних вода. Неке од њих су: отпадне воде које садрже шестовалентни хром, арсен, кадмијум, токсичне текстилне боје, нитрате, амонијак, феноле, бромиде и флуориде, те отпадне воде текстилне, дестилационе, прехранбене, папирне индустрије, индустрије цигарета, дисперзија и полудисперзија, прераде маслиновог уља, клаоница перади и процједних вода комуналних депонија. Такође, кандидат наводи (цитира) и сопствена објављена истраживања из области електрохемијског третмана отпадних вода. Наставак потпоглавља је подијељен на преглед постојећих третмана отпадних вода које садрже цијаниде и отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе, укључујући електрохемијски третман.

У потпоглављу **Преглед третмана отпадних вода које садрже цијаниде** образлажу се различити познати поступци обраде цијанидних отпадних вода које укључују: физичке, адсорпционе, методе комплексације и/или оксидације. Наводе се њихове предности, недостаци, доступност, механизми и сл. Посебну пажњу кандидат посвећује методама адсорпције, тј. хемијској адицији која је најзаступљенија метода, а обухвата: озонацију, оксидацију водоник пероксидом, алкалну хлоринацију и SO₂/ваздух оксидацију. Из наведеног, кандидат закључује да постоје многи недостаци који су мањи или већи зависно од поступка. Недостаци су углавном везани за велике оперативне трошкове, велике инвестиције, малу ефикасност, плаћање скупих лиценци и еколошку непогодност методе. Алтернативу наведеним поступцима представља електрохемијски третман, чији претпостављени механизам кандидат наводи на основу расположивих литературних података. Према већини аутора, међупродукт разградње цијанида је цијанат који даље реагује дајући коначне продукте гасовити азот и карбонате. Кандидат на крају овог потпоглавља даје сажетак доступних истраживања (већина из задњих неколико година), а која су искључиво везана за обраду цијанидних отпадних вода сличних карактеристика са водом која је била предмет овог рада, наводећи радне параметре и добијене резултате. Према наведеној литератури, досадашња истраживања су обухватила обраду цијанидних отпадних вода различитих концентрација (20-27000 mg/L) на различитом анодном материјалу (бакар, DSA, BDD, жељезо, олово оксид, угљеник, калај оксид, платина, нерђајући челик, графит и титанијум). Наведени

резултати су веома различити, а зависе од процесних параметара као што је: густина струје, температура, напон, почетна концентрација полутанта, електродни материјал, реакционо вријеме, помоћни електролит и сл. Максимална ефикасност уклањања се кретала од 70-100% за различито реакционо вријеме (до 25 сати третмана), уз различите вриједности искоришћења струје (у опсегу од 3–100%). Потрошња енергије је била од 12 до 376 kWh/kg_{CN}. По неким ауторима, реакција оксидације цијанида слиједи кинетику реакција првог реда, а по другим, кинетику реакција нултог реда. Кандидат наводи да многа објављена истраживања не садрже већину битних резултата технолошких показатеља електрохемијских процеса. У појединим истраживањима нису приказане вриједности неких од битних процесних параметара.

У потпоглављу **Преглед третмана отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе** кандидат даје кратак преглед познатих поступака обраде бакар цијанидних отпадних вода. Он укључује регенерацију бакра сљедећим поступцима: сепарација чврсто/течно, адсорпција, концентрациони процеси, процеси закисељавања и електролиза. Већина наведених процеса је намјењена за рударску индустрију која производи огромне количине бакар цијанидних отпадних вода. Да би се успјешно обавио и планирао њихов третман, кандидат кроз посебно потпоглавље описује хемију бакар цијанидних комплекса. Кандидат такође истиче да је циљ рада био истовремена регенерација бакра (по могућности у облику чистог металног бакра) и разарање цијанида. Због тога даје кратак преглед познатог поступка електрохемијског таложења бакра из цијанидних раствора. Према наведеним истраживањима нема сагласности о механизму анодне оксидације бакар цијанидних комплекса. Јошимура и Катагири (Yoshimura, Katagiri) су предложили механизам анодне оксидације бакар цијанидних комплекса у алкалним условима према којем је цијанат један од крајњих продуката. Хине (Hine) и сарадници претпостављају да се дешава оксидација $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ у $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CN^- . Хуанг (Hwang) и сарадници наводе да је потврђено настајање цијаната и бакар оксида који се таложи на аноди. Након осврта на предложене механизме анодне оксидације бакар цијанидних комплекса, кандидат на крају овог потпоглавља даје сажетак неколико истраживања (већина из задњих неколико година), а која су искључиво везана за обраду бакар цијанидних отпадних вода. У прегледу се наводе радни параметри и остварени резултати. Број доступних истраживања је јако оскудан, за разлику од истраживања третмана цијанидних отпадних вода. Наведена истраживања се углавном односе на испитивање утицаја електродног материјала као што су: нерђајући челик, платинизирани титан, платина, жељезо и графит. Како се наводи, значајан утицај има и молски однос $[\text{CN}:\text{Cu}]$, густина струје, избор помоћног електролита, конструкција реактора и сл. Концентрација бакра и цијанида, те молски однос $[\text{CN}:\text{Cu}]$ испитиваних отпадних вода су веома различити као и резултати ефикасности уклањања. Кандидат уочава различите закључке када је у питању утицај помоћног електролита. Сви аутори су сагласни са уоченим каталитичким дејством бакра на оксидацију цијанида. Међутим, као и код прегледа литературе електрохемијског третмана цијанидних отпадних вода, кандидат наводи да многа објављена истраживања не садрже већину битних резултата технолошких показатеља електрохемијских процеса као ни све вриједности процесних параметара. Стога се

јавља потреба за истраживањем, користећи нове електродне материјале, које ће обухватити утицај већине битних процесних параметара. Кандидат наглашава значај истраживања оствареног искоришћења струје, количине потребног наелектрисања и специфичног утршка електричне енергије као основних технолошких показатеља електрохемијског третмана.

Кандидат је истакао и јасно навео разлоге и циљеве због којих су истраживања спроведена. На основу прегледа релевантне литературе, може се констатовати да су наведена најзначајнија сазнања, као и резултати претходних истраживања анодне оксидације при пречишћавању отпадних вода и рециклирању раствора у галванотехници и другим гранама индустрије.

3. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ РАДА

У поглављу **Експериментални дио** (поглавље 3) обухваћен је дио докторске тезе у којем кандидат даје детаљан опис коришћених материјала и примјењених метода рада. У овом поглављу је приказан детаљан опис електрохемијске апаратуре, електродног материјала, критеријума за избор дизајна електрохемијског реактора, коришћених хемикалија, методологије испитивања параметара квалитета отпадне воде и опис примјењеног струјног режима.

За експериментална истраживања кандидат је користио шаржни електрохемијски реактор направљен од полипропилена са могућношћу константног мјешања у који су постављене двије електроде исте површине. Електроде су израђене од лима димензија 80 mm x 30 mm x 1 mm, изузев платинизираниог титана (Ti/Pt), мијешаног металног оксида (ММО) на подлози од титана и дијамантске аноде (BDD - дијамант допован бором на подлози од ниобијума). Наведене електроде су израђене у облику мреже (Ti/Pt, ММО - "mesh" тип А; BDD - "mesh" тип Б). Укупна корисна површина електрода је била 30,4 cm², а међусобно растојање 30 mm. Због њихове различите конструкције, приликом рада са BDD и ММО електродама, коришћена је посебно израђена посуда од полиестра. BDD и ММО електроде су заварене на метални носач, тј. ММО на титан, а BDD на ниобијум. Мијешање је обезбјеђено магнетном мјешалицом, а напајање електричном енергијом преко дигиталног исправљача (Atten, APS3005SI; 30V, 5A). Режим реверсне струје је остварен преко генератора промјенљиво периодичних режима струје, посебно израђеним за ову намјену (Преполаризатор, Селект-аутоматика, Бечеј, Србија).

Кандидат наводи да је испитивани електродни материјал познатог састава и да задовољава прописане стандарде. Коришћени су сљедећи електродни материјали:

- *нерђајући челик* (EN 1.4301/AISI 304; max. 0,07% C, 18,1% Cr, 8,2% Ni),
- *челик* (Č.0147; max. 0.08% C, max. 0.12% Cr, max. 0.45% Mn, max. 0.60% Si),

- бакар (Cu-PHC/CW020A, EN 13601:2002; min. 99,95% Cu, 0,001-0,005% P, max. 0,005% Pb, max. 0,0005% Bi),
- месинг (CuZn37; max. 64% Cu, остатак Zn),
- алуминијум (Al 99.5/EN AW-1050 A; max. 0.25% Si, max. 0.40% Fe, max. 0.05% Cu, max. 0.05% Mn, max. 0,05% Mg, max. 0.05% Ti, max. 0.07% Zn, min. 99.50% Al),
- легура алуминијума (EN AW-AMg3; max. 0.40% Si, max. 0.40% Fe, max. 0.10% Cu, max. 0.50% Mn, 2.6-3.4% Mg, max. 0.30% Cr, max. 0.20% Zn, остатак Al),
- титан (99,99% Ti),
- платинизирани титан (Ti – grade 2; 2,5 μm Pt, "Metakem", Њемачка),
- мијешани метални оксид (превлага смјесе оксида IrO₂ и RuO₂ на титанској подлози, "Metakem", Њемачка),
- дијамант (превлага дијаманта допована бором на подлози од ниобијума, "Metakem", Њемачка).

У складу са литературним препорукама, кандидат је одабрао однос површине електрода и запремине реактора (As/V) који износи 15,2 m²/m³, а примјењене густине струје су се кретале од 25 до 200 A/cm² (2,5 - 20 mA/cm²). Све наведене хемикалије, коришћене у истраживању, су р.а. чистоће.

Сви експерименти су рађени на почетној температури узорка од 25° С. Прије сваког третмана електроде су механички очишћене те пране са детергентом и ацетоном ради уклањања површинских масноћа, а нечистоће са електродних површина су уклоњене урањањем (5 минута) у разблажени раствор HCl или HNO₃.

Припремљени узорак синтетизоване отпадне воде, кандидат је прије и после третмана анализирао на следеће параметре:

- садржај слободних цијанида,
- садржај бакра (бакар цијанидне отпадне воде),
- укупно расворене супстанце (TDS - total dissolved solids),
- рН-вриједност,
- специфичну отпорност електролита (ρ),
- специфичну проводљивост (κ) и
- хемијску потрошњу кисеоника (ХПК-вриједност).

TDS, ρ , κ , рН-вриједност, садржај слободних цијанида и садржај бакра су одређивани у складу са стандардним методама (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, EPA, *American Public Health Association*). рН-вриједност, TDS и специфична проводљивост су одређивани на мултиметру (Consort C861), а мјерење ХПК-вриједности је вршено затвореном спектрофотометријском рефлукс методом на термоблоку (COD Reactor, Hach, САД) и колориметру (COD CheckItDirect, Lovibond, Њемачка) помоћу стандардних кивета (Test Tube MR, Lovibond, Њемачка).

За истраживање утицаја струјног режима, на ефикасност електрохемијског третмана обраде отпадних вода, кандидат је користио режим реверсне струје (РС). Облик таласа реверсне струје шематски је приказан у раду.

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

4. РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

Резултати и дискусија у оквиру ове дисертације (поглавље 4) приказани су у два потпоглавља која одговарају утврђеном редослиједу плана истраживања и то: Третман отпадних вода које садрже цијаниде (4.1.) и Третман отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе (4.2.). Након презентовања добијених резултата, кандидат исте дискутује, те пореди са одговарајућим резултатима објављеним од стране других аутора наведених у прегледу литературе.

У потпоглављу **Третман отпадних вода које садрже цијаниде** кандидат добијене резултате дискутује и групише као: Утицај густине струје и електродног материјала (4.1.1.); Утицај врсте и концентрације различитих анјона (4.1.2.); Утицај реверсне струје на ефикасност електродних парова са растворним анодама (4.1.3.); Утицај електрохемијског третмана на смањење ХПК-вриједности (4.1.4.);

Утицај густине струје и електродног материјала - кандидат наводи да је посебна пажња посвећена избору електродног материјала од кога зависи механизам деградације цијанида. Истраживање ефикасности појединих електродних материјала је одрђивано при различитим густинама струје, тј. 5, 10 и 20 mA/cm² у функцији времена трајања електролизе. Резултати електрохемијске деградације цијанида изражени су преко ефикасности уклањања цијанида, (E_U), количине електрицитета, (Q), искоришћења струје (η) и специфичног утроска електричне енергије (W_{sp}). Кандидат анализира кинетику реакције оксидације цијанида на основу специфичних брзина реакција (k). Испитиван је утицај сљедећих електродних парова (анода:катода):

- челик:челик (Ч:Ч),
- нерђајући челик : нерђајући челик (НЧ:НЧ),
- месинг:месинг (Мс:Мс),
- бакар:бакар (Cu:Cu),
- титан:титан (Ti:Ti),
- алуминијум:алуминијум (Al:Al),
- легура алуминијума са магнезијумом : легура алуминијума са магнезијумом (AlMg3:AlMg3),

- платинизирани титан : нерђајући челик (Pt/Ti:НЧ),
- мијешани метални оксид (смјеса оксида IrO₂ и RuO₂ на титанској подлози) : нерђајући челик (ММО:НЧ),
- бором доповани дијамант : нерђајући челик (BDD:НЧ).

Кандидат констатује, да при густинама струје од 5, 10 и 20 mA/cm², највећу ефикасност уклањања цијанида има бакарни електродни пар (незнатно већу од месинганог електродног пара). Од примјењених DSA електрода, при 5 и 10 mA/cm², највећу ефикасност има електродни пар BDD:НЧ, а ММО:НЧ при густини струје од 20 mA/cm². Искоришћење струје за електродне парове Cu:Cu и Mc:Mc, при 5 mA/cm², се креће у распону од 27,6% (Mc:Mc) до 109,7 % (Cu:Cu), у зависности од остварене ефикасности. Остали електродни парови су имали мале вриједности искоришћења струје (<10%). Кандидат наводи да је најмањи утрошак електричне енергије по килограму уклоњеног цијанида, при 5 mA/cm², износио од 12,5 до 26,7 kWh/kg за Cu:Cu и од 3915 до 6202 kWh/kg за Pt/Ti:НЧ електродни пар у зависности од остварене ефикасности уклањања цијанида.

Утицај врсте и концентрације различитих анјона - кандидат прво врши избор најпогоднијег анјона (Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и NO₃⁻) чије су масене концентрације исте и износе $\gamma=1$ g/L. Затим одређује утицај концентрације која је била у опсегу од 0,5 - 4 g/L за електродне парове Ч:Ч, НЧ:НЧ, Cu:Cu и Mc:Mc, односно од 1 - 8 g/L за електродне парове ММО:НЧ и BDD:НЧ. Кандидат закључује да је натријум хлоридом постигнут највећи степен деградације цијанида за све испитиване електродне парове изузев Cu:Cu и Mc:Mc. Код ових електродних парова натријум нитрат незнатно утиче на повећање ефикасности. Повећањем концентрације анјона долази до повећања ефикасности уклањања цијанида. Електродни пар BDD:НЧ при свим испитиваним концентрацијама натријум хлорида показује бољу ефикасност у односу на ММО:НЧ електродни пар. Кандидат врши поређење механизма реакције, ефикасности уклањања, искоришћења струје и специфичног утрошка електричне енергије са и без присуства анјона. Тако нпр., Ч:Ч електродни пар у присуству натријум хлорида показује другачији механизам оксидације цијанида. За Ч:Ч електродни пар, 1 g/L NaCl, повећава ефикасност уклањања за 43%, 7 пута за НЧ:НЧ и чак 9 пута за Pt/Ti:НЧ електродни пар.

Утицај реверсне струје на ефикасност електродних парова са растворним анодама - кандидат наводи да при електролитичком третману са растворним анодама може доћи до формирања филма (талога) на аноди који је може пасивизирати и смањити њено дејство. Због тога је испитан утицај режима реверсне струје ($t_k=60$ s, $t_a=60$ s, $T=120$ s), при густини струје $j=10$ mA/cm² ($j_a=j_k$) и трајању електролизе од 15 минута. Како се наводи, примјеном режима реверсне струје и додатком 1 g/L натријум хлорида, ефикасност Ч:Ч електродног пара је порасла за 4,5 пута, а реакција слиједи кинетику реакција првог реда ($k=-0,1122$ min⁻¹). Специфични утрошак електричне енергије при $j=5$ mA/cm² је износио 20,3 kWh/kg_{CN} ($E_U=86\%$).

Утицај електрохемијског третмана на смањење ХПК-вриједности - кандидат наводи да електрохемијски третман може значајно утицати на смањење ХПК-вриједности отпадне воде, па је урађено истраживање користећи ММО:НЧ и ВДД:НЧ електродне парове. Ефикасност смањења ХПК-вриједности за 180 минута електролизе при $j=10 \text{ mA/cm}^2$ је износила 36,3% за ММО:НЧ, а 46% за ВДД:НЧ електродни пар.

У потпоглављу **Третман отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе** кандидат добијене резултате дискутује и дијели у сљедећа потпоглавља: Утицај електродног материјала (4.2.1.); Утицај густине струје на ефикасност уклањања бакра (4.2.2.); Утицај густине струје на ефикасност уклањања цијанида (4.2.3.); Утицај густине струје на ефикасност уклањања ХПК-вриједности (4.2.4.).

Утицај електродног материјала – кандидат наглашава да због истовремене деградације цијанида на аноди и регенерације бакра на катоде треба истражити утицај анодног и катодног материјала. Због тога је испитан утицај дванаест електродних парова (анода:катода), а то су: НЧ:НЧ, НЧ:Ч, НЧ:Cu, НЧ:Pt/Ti, НЧ:Pt/Ti* (без претходног чишћења површине аноде), Ч:Ч, ММО:НЧ, ММО:Ч, ММО:Cu, ВДД:НЧ, ВДД:Ч, ВДД:Cu. Сви електродни парови су подвргнути истим условима електролизе ($j=10 \text{ mA/cm}^2$, $t=30 \text{ min}$). Кандидат даје графички преглед резултата ефикасности уклањања бакра, цијанида и ХПК-вриједности, принос масе на катоде и специфичну потрошњу електричне енергије по килограму уклоњеног бакра и цијанида. Закључује се да је електродни пар НЧ:Cu остварио најбоље резултате ($E_{U(Cu)}=44\%$, $E_{U(CN)}=55,1\%$, $E_{U(HPK)}=51,3\%$, $\Delta m_k=12,2 \text{ mg}$, $W_{sp}=15,15 \text{ kWh/kg}_{Cu}$, $W_{sp}=7,25 \text{ kWh/kg}_{CN}$). Најлошије резултате ефикасности уклањања је постигао електродни пар ММО:НЧ ($E_{U(Cu)}=26,8\%$, $E_{U(CN)}=41,03\%$, $E_{U(HPK)}=22,3\%$, $\Delta m_k=6,11 \text{ mg}$), док ВДД:Cu електродни пар постиже највећи утрошак електричне енергије по килограму уклоњеног бакра ($W_{sp}=32,38 \text{ kWh/kg}_{Cu}$), а ВДД:НЧ електродни пар по килограму уклоњеног цијанида ($W_{sp}=13,39 \text{ kWh/kg}_{CN}$).

Утицај густине струје на ефикасност уклањања бакра – за испитивање утицаја густине струје (2,5; 5; 10 и 20 mA/cm^2) на ефикасност уклањања бакра, цијанида и смањења ХПК-вриједности, кандидат је изабрао електродни пар НЧ:НЧ и вријеме трајање електролизе од 90 минута. Закључује да пораст густине струје утиче на повећање ефикасности. Изузетак је повећање густине струје са 10 на 20 mA/cm^2 чиме се не повећава ефикасност уклањања бакра. За 90 минута третмана, при $j=10 \text{ mA/cm}^2$, постигнута је ефикасност уклањања $E_{U(Cu)}=89,1\%$, а при $j=20 \text{ mA/cm}^2$ ефикасност уклањања бакра је износила $E_{U(Cu)}=93,5\%$. При испитиваним густинама струје, реакција редукције бакра представља реакцију првог реда са специфичном брзином реакције у опсегу од -0,002 до -0,03 min^{-1} . Специфична брзина реакције показује логаритамску зависност од примјењене густине струје.

Утицај густине струје на ефикасност уклањања цијанида - пораст густине струје утиче на повећање ефикасности, а кандидат наводи да је за 90 минута третмана, при $j=10 \text{ mA/cm}^2$, постигнута ефикасност уклањања $E_{U(CN)}=90,8\%$. При $j=20 \text{ mA/cm}^2$,

ефикасност уклањања цијанида је износила $E_{U(CN)}=94\%$. Реакција оксидације цијанида слиједи кинетику реакција првог реда, а специфична брзина реакције је била у опсегу од $-0,011$ до $-0,03 \text{ min}^{-1}$ и показује логаритамску зависност од примјењене густине струје.

Утицај густине струје на ефикасност уклањања ХПК-вриједности – као и у претходним резултатима, кандидат наводи да пораст густине струје утиче на повећање ефикасности смањења ХПК-вриједности. При густини струје $j=20 \text{ mA/cm}^2$, за 90 минута третмана, са НЧ:НЧ електродним паром, постигнута је ефикасност смањења ХПК-вриједности $E_{U(HPK)}=90,5\%$. Из резултата се уочава логаритамска зависност смањења ХПК-вриједности у односу на примјењену густину струје.

Кандидат је добијене резултате испитивања, правилно, логично и јасно тумачио. Добијене резултате је поредио са резултатима других аутора и при томе испољио довољно критичности. Сагледавши све резултате истраживања може се констатовати да је кандидат дошао до нових сазнања у погледу оптималних услова спровођења третмана отпадних вода које садрже цијаниде и бакар цијанидне комплексе. На основу свих резултата добијених у овом раду, кандидат је представио слиједеће закључке.

Највећи утицај на електрохемијски третман отпадних вода има електродни материјал. Поред тога што утиче на ефикасност уклањања загађивача, избор електродног материјала одређује и механизам по коме се одвија електрохемијски третман. Електрокоагулација цијанидних отпадних вода је најефикаснија са електродним паровима од бакра и месинга, гдје се брзина реакције оксидације повећава са порастом густине струје. Затим са електродним паром од челика и нерђајућег челика, гдје је утврђена гранична густина струје ($j=10 \text{ mA/cm}^2$) изнад које не долази до пораста ефикасности. Електролизом цијанидних отпадних вода нерастворним анодама, одиграва се директна анодна оксидација која без присуства додатног помоћног електролита у и алкалном раствору ($\text{pH}=12,2$), показује малу ефикасност, веома ниско искоришћење струје и огромну потрошњу електричне енергије. Кандидат наглашава да се вођење процеса до потпуног уклањања загађивача (цијанида), оствари у просјеку дупло већа потрошња електричне енергије него када је ефикасност уклањања 80% .

Проучавањем кинетике деградације цијанида, уочено је да код електродних парова од челика, нерђајућег челика и платинизованог титана, реакција која се одиграва при електролизи у односу на цијанидне јоне представља реакцију нултог реда. Код електрода од месинга и бакра, представља реакцију првог реда, при чему утицај густине струје на специфичну брзину реакција има логаритамску зависност. Експериментални резултати јасно указују да избор помоћног електролита игра важну улогу у поступку деградације цијанида при чему се одиграва индиректна анодна оксидација. Кинетика реакција деградације цијанида (електродних парова од челика, нерђајућег челика и нерастворних анода) у присуству хлорида, више се не покоравала законима реакције нултог, већ првог реда. То је и потврда да у раствору долази до додатних реакција. Индиректна анодна оксидација са анодом од бором допованог

дијаманта (BDD) је показала бољу ефикасност уклањања цијанида, смањење ХПК-вриједности, веће искоришћење струје, а мању потрошњу електричне енергије. Њене особине као што је дуговјечност и могућност примјене при екстремним условима, чине је супериорном за ову врсту третмана, уз велику цијену као једини, али битан недостатак.

Код нерастворних анода, дио цијанида се и даље разара директном оксидацијом на аноди, а остатак индиректно у раствору, хемијском реакцијом са оксидационим средством насталим из помоћног електролита (натријум хлорида). Присуство натријум хлорида у количини од 1 g/L утиче на знатно повећање искоришћења струје и смањења потрошње електричне енергије те представља једину хемикалију коришћену у овом третману, а која је јефтина и лако доступна. Према томе, може се рећи да је анодна оксидација прилично ефикасан метод који се може примјенити за успјешно и економично уклањање цијанида из отпадних вода. Ефикасност електрокоагулације, а нарочито код месинга, бакра и челика као анода, може се повећати примјеном пулног режима струје, што уједно утиче на лакше одржавање реактора.

У третману отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе, поред одабира погодне аноде, веома је битан избор катодног материјала на коме ће доћи до издвајања чистог металног бакра. Електролизом бакар цијанидног комплекса, на аноди долази до стварања филма бакарног оксида који има каталитичка својства на деградацију цијанида што је потврђено у раду са Pt/Ti* анодом. Највећи принос бакра је остварен на катоди од бакра (анода од нерђајућег челика). Исти електродни пар је постигао и највећу ефикасност уклањања цијанида. При разарању комплекса бакарног цијанида, нерастворне аноде (ММО, BDD, Pt/Ti) немају велику ефикасност што се приписује формирању филма бакарног оксида при чему се особине електрода не испољавају, а главну улогу преузима формиран каталитички филм. Ефикасност уклањања бакра, цијанида и смањење ХПК-вриједности је пропорционална повећању густине струје. Однос густине струје и специфичне брзине реакције за електродни пар од нерђајућег челика показује логаритамску зависност. Реакција која се одиграва при електролизи (са електродама од нерђајућег челика) у односу на бакарне и цијанидне јоне представља реакцију првог реда.

Из наведених резултата и закључака произилази да је електрохемијска технологија обраде отпадних вода веома ефикасна и садржи низ погодности и могућности као што је истовремена деградација цијанида и регенерација бакра из отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе. Спознаје до којих се дошло на основу резултата овог истраживања представљају значајан научни допринос.

Из области ове докторске дисертације кандидат је публикувао 11 научних радова.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

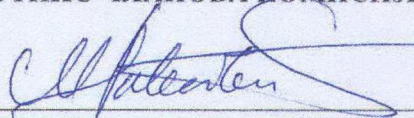
Докторска дисертација кандидата **мр Борислава Малиновића**, под називом „Примјена анодне оксидације при пречишћавању отпадних вода и рециклирања раствора у галванотехници“ урађена је у складу са пријављеним и прихваћеним образложењем теме. Научна вриједност ове докторске тезе заснива се на чињеници да су јасно истражени и утврђени оптимални услови деградације цијанида уз истовремену регенерацију бакра из отпадних вода које садрже бакар цијанидне комплексе користећи најсавременије електродне материјале. Тиме је потврђена ефикасност анодне оксидације при деградацији цијанида и његових металних комплекса, те могућност регенерације племенитих метала у облику чистог метала издвојеног на катода. Највећи значај има избор електродног материјала. ~~П~~ред тога, утврђено је да се примјеном натријум хлорида као помоћног електролита и режима реверсне струје, може постићи повећање ефикасности уклањања цијанида и до неколико пута, у зависности од примјењеног електродног материјала. Анодна оксидација значајно утиче и на смањење ХПК-вриједности отпадне воде.

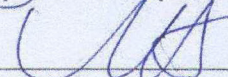
Избором одговарајуће комбинације електродног материјала и процесних параметара, постигнути су услови за ефикасну обраду и регенерацију отпадних вода у галванотехници. Добијени резултати могу послужити за промоцију електрохемијских технологија обраде отпадних вода које имају низ предности.

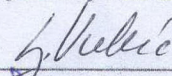
На основу укупног сагледавања дисертације, која представља оригиналан научни допринос, Комисија позитивно оцјењује докторску дисертацију и предлаже Наставно-научном вијећу Технолошког факултета у Бањој Луци да прихвати **позитивну оцјену** докторске дисертације кандидата **мр Борислава Малиновића** и одобри јавну одбрану.

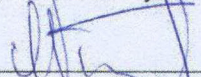
У Бањој Луци, **16.04.2014.** године

ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ


Др Миомир Павловић, редовни професор


Др Милан Антонијевић, редовни професор


Др Љиљана Вујић, ванредни професор


Др Милорад Томић, ванредни професор