

РЕЦЕНЗИЈА

НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА СО НАСЛОВ „ОТСТРАНУВАЊЕ НА ЈОНИ НА НИКЕЛ, КОБАЛТ И ХРОМ ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ СО ПРИМЕНА НА ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ” ОД КАНДИДАТОТ М-Р ШАБАН ЈАКУПИ, ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ, УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП

Наставно-научниот совет на докторски студии на Кампус 2 при Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип со Одлука бр. 0206-764/2 од 12.9.2016 год. донесена на 23. седница, одржана на 12.10.2016 год., формира Рецензентска комисија за оценка на докторската дисертација со наслов *„Отстранување на јони на никел, кобалт и хром од водени раствори со примена на природен зеолит”*, изработена од кандидатот м-р Шабан Јакупи, во состав:

- проф. д-р Благој Голомеов – претседател,
- проф. д-р Борис Крстев – член,
- проф. д-р Мирко Маринковски – член,
- проф. д-р Мирјана Голомеова – член,
- проф. д-р Кирил Лисичков – член.

Комисијата во наведениот состав, по прегледувањето на докторската дисертација, го поднесува следниов

ИЗВЕШТАЈ

Докторската дисертација со наслов *„Отстранување на јони на никел, кобалт и хром од водени раствори со примена на природен зеолит”*, изработена од кандидатот м-р Шабан Јакупи, е напишана на вкупно 117 страници, во кои се вклучени 6 поглавја, 24 табели, 51 слики и 87 наслови на користена литература.

Горенаведената докторска дисертација, со согласноста на проф. д-р Мирјана Голомеова, редовен професор на Факултетот за природни и технички науки како ментор на дисертацијата и проф. д-р Кирил Лисичков, редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ како екстерен ментор, е успешно завршена и извршени се сите научни истражувања предвидени во образложението од пријавата за обработената докторска дисертација.

Од реализираните научни истражувања за време на работата на дисертацијата се добиени значајни резултати за примена на природен зеолит - клиноптилолит при отстранување на јони на никел, кобалт и хром од водени раствори.

Докторската дисертација ја има следнава содржина:

1. Вовед
2. Преглед на литературата
3. Цел на истражувањето
4. Методи на научноистражувачката работа
5. Резултати и дискусија
 - 5.1. Карактеристики на природниот зеолит
 - 5.2. Испитување на рамнотежата на адсорпција
 - 5.3. Фитување на рамнотежните податоци
 - 5.4. Испитување на загадени руднички води
 - 5.5. Моделирање на кинетичките податоци
 - 5.6. Споредбена анализа на ефикасноста на адсорпција
 - 5.7. Регенерација на користениот природен зеолит
6. Заклучок.

Во понатамошниот текст од овој извештај ќе биде даден краток осврт за секое поглавје од докторската дисертација.

Во воведот на докторската дисертација кандидатот го дефинира научниот проблем и ги презентира предметот и целта на научното истражување.

Во ова поглавје кандидатот пишува за потребата од изнаоѓање на исплатлив и безбеден процес за отстранување на јони на тешки метали од водени раствори, со цел да се исполнат повеќе строги стандарди за квалитетот на животната средина. Во оваа докторска дисертација се направени истражувања за отстранување на тешките метали: никел, кобалт и хром од подготвени раствори и како атсорбент е користен природен зеолит – клиноптилолит.

Во второто поглавје кандидатот дава преглед на литературата која го обработува проблемот на загадени води со посебен осврт на загадувањето со тешките метали: никел, кобалт и хром, како и технологиите кои се применуваат за нивно третирање. Опишани се технологиите за примарно, секундарно и терциерно пречистување на загадени води (електролиза, мембранска филтрација, јонска измена и атсорпција). Авторот посебно зборува за различни видови атсорбенти, со посебен осврт на зеолитите и нивната структура и својства.

Во третото поглавје Цел на истражувањето е даден осврт на насоките во истражувањето со примена на природната суровина природен зеолит (клиноптилолит 90-94%) за отстранување на тешките метали (Ni, Co, Cr) од загадени води. Меѓу другото целта е да се одреди максималниот капацитет на наведениот атсорбент и да се определат серија на селективност за соодветните катјони. За да се оцени соодветноста на атсорбентот за отстранување на наведените тешки метали е испитувана кинетиката на атсорпција.

Во четвртото поглавје *Методи на научноистражувачка работа* се опишани методите кои се користени во текот на истражувањето. За испитување на карактеристиките на атсорбентот се користени: термогравиметриска и диференцијално-термичка (TGA/DTA) анализа, рентгенска дифракциона метода (XRD), рентгенска флуоресцентна анализа (XRF), FTIR анализата, SEM анализа (скенирачка електронска микроскопија), методот по BET (Brunauer-Emmett-Teller). Во ова поглавје се објаснети и користените модели за интерполација на добиените резултати (Ленгмирови, Фројндлихови, Ленгмир-Фројндлих и Ридлич-Петерсон атсорпциони изотерми). Кинетичките модели преку кои се претставува процесот на атсорпција за дадените системи се: моделите од 0-ти ред, прв и псевдо прв ред, како и втор и псевдо втор ред, модел на Морис (Morris) и Вебер (Webber) за меѓучестична дифузија во системот и моделот за кинетика на Елович (Elovich). Со цел да се изврши солидна инженерска обработка на големиот број добиени експериментални резултати се применети компјутерските софтверски пакети MATLAB/Curve Fitting Toolbox и SuperPro Designer.

Петтото поглавје *Истражување и резултати* содржи детален опис на сите лабораториски истражувања со клиноптилолитот.

Во првото потпоглавје се презентирани резултатите за карактеристиките на клиноптилолитот. Од извршената термичка анализа е евидентна појавата на ендотермни ефекти карактеристични за природен зеолит, при што не доаѓа до структурни промени. Кривите се резултат на процесот на термичка дехидратација, при што испитуваниот природен зеолит ја отпушта физички и хемиски врзаната вода.

Од прикажаниот XRD дифрактограм, јасно изразените рефлекси по интензитет укажуваат на кристалната структура односно тетраедарската структура на зеолитот, која е карактеристична по своите канали и шуплини. Резултатите од извршената XRF анализа потврдуваат дека се работи за високосиликатен природен порозен материјал којшто по структура во најголем процент околу 95% е клиноптилолит.

Со FTIR анализата е потврдено дека се работи за нанопорозна алумосиликатна материја со дефинирана кристална решетка и присуство на слободна и хемиски врзана вода.

Од SEM микрографиите, кои се направени по напречен и надолжен пресек се гледа дека станува збор за ситнозрнест порозен материјал.

Во второто потпоглавје во кое е испитувана рамнотежата на адсорпција, од графичките прикази може да се види дека со порастот на концентрацијата на јони во растворот се зголемува адсорбираната количина на метални јони во адсорбентот при рамнотежа. При повисоки концентрации на метал постои поголем градиент со што се обезбедува потребната движечка сила за металните јони да си го променат местото со разменливите катјони од површината и од внатрешните микропори на зеолитот.

Според резултатите во третото потпоглавјето, кое се однесува на фитовање на рамнотежните податоци, може да се констатира дека податоците добиени од експериментите за одредување на рамнотежа за Co(II) и Ni(II) јони може да се фитоваат со Ленгмировата, Ленгмир-Фројндлиховата и Ридлич-Петерсоновата изотерма. Истите не може да се фитоваат со Фројндлиховата изотерма. Експерименталните податоци за Cr(VI) јони се фитоваат само со Фројндлиховата и Ленгмир-Фројндлиховата изотерма. Констатирано е дека максималниот капацитет на адсорбентот е најголем за Ni(II) јони, следува Co(II) и најмал за Cr(VI) јони.

Во четвртото потпоглавје е испитувана кинетиката на адсорпција во зависност од почетната концентрација на адсорбатот во растворот ($350\text{-}650 \mu\text{g/l}$), масата на адсорбентот ($0.2\text{-}2 \text{ g}$) и pH на растворот ($4\text{-}8$).

При моделирањето на кинетиката, петто потпоглавје, врз основа на добиените резултати констатирано е дека моделите за реакција од 0-ти ред, реакција од прв-ред, реакција од втор-ред, моделот за реакција од псевдо-прв ред и моделот на Вебер и Морис воопшто не ги фитоваат експерименталните кинетички податоци за ниту еден систем метални јони - природен зеолит. Единствено моделите од псевдо-втор ред и моделот на Елович покажуваат фитовање.

Во шестото потпоглавје кандидатот прикажува споредбена анализа на ефикасноста на адсорпција за испитуваните јони на тешките метали кобалт, никел и хром.

Седмото потпоглавје се однесува на регенерација на користениот природен зеолит – клиноптилолит. Како средства за регенерација користени се водени раствори на: KCl во опсег од $1\text{-}3 \text{ mol/dm}^3$ и NaCl во опсег од $1\text{-}2 \text{ mol/dm}^3$.

Шестото и последно поглавје претставува *Заклучок* од целокупното истражување, каде што авторот концизно ги коментира и споредува резултатите од истражувањата кои беа предмет на оваа докторска дисертација.

Притоа се констатирани следниве заклучоци:

Природниот зеолит (клиноптилолит) како суров материјал со потекло од Карџали, Бугарија во рамките на овој научно истражувачки труд, ефикасно е применет за отстранување на тешките метали Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) од водени раствори со различни почетни концентрации над МДК.

Експериментално добиените резултати се искористени за моделирање на рамнотежата на процесот на адсорпција преку имплементација на неколку адсорпциони изотерми, со примена на софтверскиот пакет MATLAB. За студирање на рамнотежата на адсорпционите системи Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) со природен зеолит, применети се повеќе изотерми: Ленгмир (Langmuir), Фројндлих (Freundlich), Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) и Ридлич-Петерсон (Redlich-Peterson). Најдобри резултати за системот Co(II) – природен зеолит се добиени со примена на Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) адсорпциона изотерма, за Ni(II) – природен зеолит се добиени со примена на Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) адсорпциона изотерма и за Cr(VI) - природен зеолит со примена на Ленгмирова (Langmuir) адсорпциона изотерма. Од добиени рамнотежни податоци е определен максималниот адсорпционен капацитет на природниот зеолит кој изнесува за Co(II) - 3.69 mg/g , за Ni(II) - 3.51 mg/g и за Cr(VI) - 2.25 mg/g

Врз база на експериментално добиените резултати во однос на рамнотежата на студираниот систем е утврдено дека оптимално количество на адсорбент за Co(II) е во опсег од $0.2\text{-}0.5 \text{ g}$, за Ni(II) од $0.5\text{-}2 \text{ g}$ и за Cr(VI) од $0.25\text{-}1 \text{ g}$.

Влијанието на почетната рН вредност врз процесот на отстранување на тешките метали Co(II), Ni(II) и Cr(VI) со природен зеолит е испитувано во подрачјето на рН од 4-8. За системите Co(II), Ni(II) – природен зеолит највисоки коефициенти на отстранување се добиени при рН = 6, додека за системот Cr(VI) – природен зеолит при рН = 4. Овој податок наведува на заклучок дека природниот зеолит може да биде успешно искористен и за кисели отпадни води, како што е случајот со индустриски отпадни води. Ni(II) и Co(II) најдобро се отстрануваат во слабо кисело подрачје при рН = 6, затоа што при пониски рН вредности од 6 доаѓа до протонирање односно генерирање на H⁺ јони кои се поподвижни од овие метални јони. За разлика од нив Cr(VI) најдобро се отстранува под точка на нулта на електризирање на материјалот (PZC) и затоа истиот во форма на хромат најдобро се елиминира на рН = 4. Сите овие метални јони во алкално рН подрачје градат метастабилни хидроксиди што рефлектира со намалување на нивна почетна концентрација, што делува неповолно врз процесот на отстранување. За сите испитувани рН вредности се развиени соодветни математички модели за опишување на динамиката на процесот при различна рН вредност.

Во насока на дефинирање на кинетиката на сите студирани системи одделно, применети се повеќе модели за студирање на кинетиката на изучуваните адсорпциони системи: модел на реакција од I и II ред, модел на реакција од псевдо I и псевдо II ред, и модел на Елович (Elovich).

Испитувањата за можноста за регенерација на користениот природен зеолит покажаа дека најдобро резултати за регенерација на системите Co(II), Ni(II) со природен зеолит се добиени при регенерација со воден раствор на KCl 3mol/dm³, а за системот Cr(VI) – природен зеолит со воден раствор на NaCl 2mol/dm³. За системот за регенерација е креиран симулационен дијаграм во компјутерскиот софтвер Super Pro Designer за систем од три сериски колони кои би работеле во проточни услови и истиот детално ги опишува фазите на адсорпција и регенерација.

Рецензирани и објавени трудови произлезени од истражувањето:

1. Shaban Jakupi, Kiril Lisichkov, Mirjana Golomeova, Katerina Atkovska, Mirko Marinkovski, Stefan Kuvendzиеv, Hamdije Memedi (2016). *Separation of Co(II) ions from water resources by natural zeolite (clinoptilolite)*. International Journal, "PROTECTION OF MATERIALS AND THE ENVIRONMENT". 1 (5). Pp 57-66. ISSN 1800-9573.
2. Shaban Jakupi, Katerina Atkovska, Kiril Lisichkov, Mirjana Golomeova, Mirko Marinkovski, Stefan Kuvendzиеv (2016), *Removal of Ni(II) Ions From Aqueous Solutions by Nanoporous Material. A Multidisciplinary Journal of Food Science, Environmental Science and PublicHealth, Quality of Life, Banja Luka, Volume 7, pp.29-35. ISSN 1986-602X, EISSN 1986-6038.*
3. Mirjana Golomeova, Afrodita Zendelska, Blagoj Golomeov, Boris Krstev, Shaban Jakupi(2016). *Removal of lead ions from acid aqueous solutions using zeolite bearing tuff*. In: VIIth International Metallurgical Congress, 09 June - 12 June 2016, Ohrid, Macedonia.
4. Kiril Lisichkov, Shaban Jakupi, Zoran Bozhinovski, Stefan Kuvendzиеv, Mirko Marinkovski, Gjorgji Zhezhov (2015). *Analysis of the process of separation of heavy metals from drinking water using natural zeolite*. "With food to health" Book of abstracts and papers of 8th International symposium, Tuzla, Bosnia and Herzegovina.
5. Golomeova, Mirjana and Zendelska, Afrodita and Golomeov, Blagoj and Krstev, Boris and Jakupi, Shaban (2015). *Removal of heavy metals from aqueous solutions using opalized tuff*. Natural Resources and Technologies, 9 (9). pp. 179-186. ISSN 185-6966.
6. Afrodita Zendelska, Mirjana Golomeova, Krsto Blazev, Boris Krstev, Blagoj Golomeov, Aleksandar Krstev, Shaban Jakupi (2014). *Equilibrium studies of manganese removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite*. In: VIth International Metallurgical Congress, 29 May-01 June 2014, Ohrid, Macedonia.
7. Mirko Marinkovski, Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendzиеv, Goran Nachevski, Shaban Jakupi (2014). *Analysis of the dynamics of Pb (II) ions adsorption process onto natural zeolite by application of response surface method*. In: IVth International Conference "Ecology of urban areas", 9-10th October 2014, Zrenjanin, Serbia.

8. Jakupi Shaban, Golomeova Mirjana, Zendelska Afrodita, (2014) *Влијанието на температурата врз отстранувањето на јони на Co и Ni од водени раствори со клиноптилолит*, Natural Resources and Technology, 8 (8). Пп. 95-104. ISSN 1857-8829.

ЗАКЛУЧОК И ПРЕДЛОГ

Врз основа на гореизнесеното може да се заклучи дека докторската дисертација со наслов **„Отстранување на јони на никел, кобалт и хром од водени раствори со примена на природен зоолит“** изработена од кандидатот **м-р Шабан Јакупи** се карактеризира со систематичност, сеопфатност и оригиналност на добиените научни резултати. Дисертацијата обработува актуелен проблем, кој се однесува на третирање на води загадени со тешки метали.

Изработената докторска дисертација претставува значаен и оригинален научен придонес во областа на инженерството на животна средина. Добиените резултати од истражувањето претставуваат нови сознанија и укажуваат дека испитуваната природна минерална суровина може да се примени за отстранување на јони на кобалт, никел и хром од водени раствори.

Во контекст на претходното, Комисијата му предлага на Наставно-научниот совет на докторски студии на Кампус 2 при Универзитетот „Гоце Делчев“ – Штип да ја прифати позитивната рецензија на докторската дисертација со наслов **„Отстранување на јони на никел, кобалт и хром од водени раствори со примена на природен зоолит“** од кандидатот **м-р Шабан Јакупи** и да одобри јавна одбрана на истата.

РЕЦЕНЗЕНТСКА КОМИСИЈА

Проф. д-р Благој Голомеов – претседател, с.р.

Проф. д-р Борис Крстев – член, с.р.

Проф. д-р Мирко Маринковски – член, с.р.

Проф. д-р Мирјана Голомеова – член, с.р.

Проф. д-р Кирил Лисичков – член, с.р.