

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
КОСОВСКА МИТРОВИЦА

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
КОСОВСКА МИТРОВИЦА

ПРИМЉЕНО	09.07.2024
ОРГ ЈЕДИНИЦА	ЈЕДИНОСТ
800/1	

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ТЕХНИЧКИХ НАУКА
У КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације
кандидата Горана Милентијевића

На основу члана 55. став 1. тачка 16) Статута Факултета техничких наука у Косовској Митровици, а у складу са одредбама Правилника о докторским студијама, Наставно-научно веће Факултета техничких наука у Косовској Митровици, на седници одржаној дана 26.06.2024. године, донело је одлуку под бројем 692/3-2 о именовану Комисије за писање извештаја за преглед, оцену и одбрану урађене докторске дисертације под насловом „*Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене флотационих реагенса на бази алкил-ксантогената*“ кандидата Горана Милентијевића, дипломираног инжењера технологије, у саставу:

1. др Марко Стаменић, доцент, ТМФ Београд – председник,
2. др Милутин Милосављевић, ред. проф., ФТН Косовска Митровица – ментор,
3. др Светомир Милојевић, ред. проф., ФТН Косовска Митровица – члан.

На основу увида и анализе приложене документације, Комисија у горе именованом саставу подноси Наставно-научном већу Факултета техничких наука у Косовској Митровици следећи:

ИЗВЕШТАЈ

Наслов и обим дисертације

Наслов докторске дисертације је: „Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене флотационих реагенаса на бази алкил-ксантогената“, која је написана на 137 страна и састоји се од 7 поглавља.

Место дисертације у одговарајућој научној области

Предмет истраживања докторске дисертације припада научној области **Техничких наука**, односно ужој научној области **Технолошко инжењерство**, за коју је Факултет техничких наука у Косовској Митровици акредитован.

Биографски подаци о кандидату

Горан (Богдан) Милентијевић, рођен је 05.01.1979. године у Косовској Митровици. Основну и средњу школу је завршио у Косовској Митровици 1997. године. Исте године уписује Факултет техничких наука у Косовској Митровици на одсеку Технологија, смер Општи. Дипломирао је 2014. године са просечном оценом 8,41 у току студија и стекао звање дипломирани инжењер технологије.

Докторске академске студије је уписао на Факулету техничких наука у Косовској Митровици 2017. године на студијском програму Технолошко инжењерство, модул Општи. Још током студија је активно учествовао у научно-истраживачком раду. Данас има 3 (три) публикована рада у међународним часописима М22 категорије, 1 (једно) предавање по позиву са међународног скупа штампано у целини (М31) и 6 (шест) саопштења са међународних скупова штампаних у целини (М33).

Научна област интересовања му је технолошко инжењерство, индустријска синтеза и могућности третмана индустријског отпада у циљу добијања комерцијалних производа.

Тренутно живи и ради у Звечану. Служи се енглеским језиком.

ПРЕДМЕТ И ЦИЉ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Предмет истраживања

У оквиру предложене теме докторске дисертације испитивани су услови синтезе различитих алкалних алкилксантогената и N-алкил-О-алкил- и О-изоалкилтионкарбамата уз употребу различитих реакционих параметара, реакционих медијума и оксидационих средстава.

Предмет рада докторске дисертације односи се на испитивање услова синтезе алкалних алкилксантогената и то:

- натријум-етилксантогената (Na-EtX),
- натријум-изопропилксантогената (Na-iPrX),
- натријум-изобутилксантогената (Na-iBuX),
- калијум-етилксантогената (K-EtX),
- калијум-изобутилксантогената (K-iBuX),
- калијум-амилксантогената (K-AmX).

Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду се врши употребом реактаната: алкалних метала (натријум-хидроксида и калијум-хидроксида), затим одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производе је потребно добити у облику водених раствора и прашкастој конзистенцији. Ово из разлога примене ксантогената у процесу флотације у облику водених раствора. Разлог за ово истраживање је испитивање могућности производње ових флотоагенаса на лицу места примене у рудницима. Из тог разлога неопходно је дефинисати, поред оптимизације синтезе и услове финализације производа за њихову примену. Дефинисани су и услови синтезе наведених ксантата у облику прашкастих производа. Као растварач користи се ксилол у коме се добијени алкоксид и угљен-дисулфид растварају, док се синтетисани производ натријум/калијум-алкилксантат, не раствара, већ гради суспензију. Тако, у иновативним поступцима синтезе, реакциона смеша, на крају реакције, представља суспензију у којој су честице добијеног производа суспендоване у ксилену. Додавањем воде у реакциону смешу долази до растварања синтетисаног ксантата, док се ксилол издваја као горњи органски слој. Издвојени ксилол се поново враћа у нови процес синтезе као реакциони медијум. Водени раствор ксантата се, даље, анализира на садржај активне материје-чистоћу и стабилност. У садашњим индустријским условима производње, у којима се ксантогенати добијају као супстанце чврсте конзистенције, практично је немогуће избећи паралелне непожељне реакције.

Услед познатих изведби реактора за синтезу ксантата у индустријским условима, у којима се не користи растварач, долази до појаве неравномерних концентрација реактанта и прегревања реакционе смеше, а као последица јављају се споредне реакције, што доводи до: већег утrophка сировина, добијања производа са нижим садржајем активне материје, настајања нуспроизвода и нижим степеном конверзије. Дефинисаним оптималним лабораторијским поступком синтезе алкилксантата течне конзистенције избегнути су поменути недостаци, а добија се производ веће чистоће са далеко мањим садржајем онечишћења и већим степеном конверзије. Проблем који се намеће у процесу производње ксантата течне конзистенције тј. воденог раствора је обезбеђивање што већег процента концентрације финалног производа због производности реактора и транспортних трошкова. Ту је неопходно наћи границу између концентрације производа и могућности лагеровања и транспорта. Треба имати у виду да ксантати при вишим концентрацијама од 35% кристалишу, зато је важно са аспекта лагеровања производити их тако да концентрације финалних производа не прелазе 35%, нарочито у хладнијим месецима. Такође, с обзиром да су ксантати, који су предмет истраживања у овој раду, соли алкалних метала и слабих ксантогених киселина, подлежу процесу хидролизе, због тога је неопходно дефинисати услове лагеровања у зависности од хемијских параметара (концентрације, рН-вредности и стабилизатора) и температуре.

Такође, предмет рада ове докторске дисертације односи се на испитивање ефикасности и селективности колектора ксантата (флотациони агенс) побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости. Развијена је оптимална лабораторијска процедура у два корака за производњу натријум/калијум О-алкил карбонодитиоата (натријум/калијум-алкилксантати) у облику водених раствора. Да би се смањила токсичност процеса флотације и побољшала одрживост смањењем утицаја на животну средину, проучавана је ефикасност колектора и селективност у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном киселином (HMFA) и производом кондензације хидроксиметил-фурфурала (HMF) и LA (HMF-LA) као биоразградиви зелени реагенси. Оптималан садржај од 30% HMF-LA у колектору показује могућност замене комерцијалних колектора ксантата без смањења њихове ефикасности/селективности. Предности

испитиваних метода треба да покажу једноставност производње, благе реакционе услове, високу чистоћу и принос производа, одсуство нуспроизвода и технолошку применљивост у индустријским размерама. Зеленији флотацијски реагенси могу побољшати укупни финансијски аспект заједно са постулатом циркуларне економије.

Предмет рада докторске дисертације односи се, такође на испитивање услова синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил-, циклоалкил- и диалкиламинима. Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду врши се употребом реактаната: изобутанола, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Затим се у реакциону смешу додаје вода у количини да се добије око 50%-тни раствор ксантогената у води. Даље, у реакциону смешу се уводи хлор, који врши оксидацију ксантогената до изобутил-диксантогената суспендованог у води. Даљим увођењем хлора настаје хлорид изобутил-ксантогене киселине, који је растворен у ксилену, при чему се издваја сумпор. Након тога, додаје се амин који је растворен у ксилену, при чему настаје производ изобутил-тионкарбамат. Производ је, такође растворен у ксилену, а ослобођена хлороводонична киселина се неутралише помоћу вишка алкалије, која је у воденом делу реакционе смеше. Након завршене реакције синтезе, издваја се производ тионкарбамат фракционом вакуум-дестилацијом. Оптимизованим иновативним поступком добијен је низ изобутил-тионкарбамата под благим реакционим условима одигравањем реакције синтезе у једној фази без издвајања нуспроизвода, што је врло битно за извођење ове реакције у индустријским условима.

У оквиру истраживања у овој докторској дисертацији испитивани су услови синтезе поменутих алкилтионкарбамата под различитим реакционим условима и употребе одређених растварача као реакционих медијума, а све у циљу оптимизације поступака са посебним освртом на повећање степена конверзије и задовољавање еколошких параметара. Такође, у овом раду је извршена оптимизација процеса у циљу добијања производа без издвајања нуспроизвода, који захтевају посебан третман, што је у складу са фаворизовањем зелених технологија.

Циљеви истраживања

Главни циљеви истраживања докторске дисертације су:

1. Оптимизација реакције синтезе натријум/калијум-алкилксантогената у облику водених раствора:
 - натријум-етилксантогената (Na-EtX),
 - натријум-изопропилксантогената (Na-iPrX),
 - натријум-изобутилксантогената (Na-iBuX),
 - калијум-етилксантогената (K-EtX),
 - калијум-изобутилксантогената (K-iBuX),
 - калијум-амилксантогената (K-AmX);
2. Испитивање стабилности ксантогената;
3. Оптимизација садржаја производа коришћењем зелених флотационих адитива;
4. Оптимизација реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата, као и N-алкил- и N,N-диалкил-O-етилтионкарбамата:
 - N-етил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH₂Et),
 - N-пропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NHPr),
 - N-бутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NHn-Bu),
 - N-изопропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH₂iPr),
 - N-изобутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH₂iBu),
 - N-изопентил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH₂iPent),
 - N-sec-бутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NHsBu),
 - N-циклопропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NHcPr),
 - N-циклопентил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NHcPent),
 - N-циклохексил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NHcHeks),
 - N,N-диетил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)N(Et)₂),
 - N,N-дипропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)N(Pr)₂),
 - N,N-дибутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)N(Bu)₂),
 - N-етил-O-етилтионкарбамата (EtOC(S)NH₂Et),
 - N-пропил-O-етилтионкарбамата (EtOC(S)NHPr),
 - N-дипропил-O-етилтионкарбамата (EtOC(S)N(Pr)₂);

5. Индустриска и полуиндустриска производња одабраних алкилксантата и О-изобутилтионкарбамата;
6. Процена ефикасности синтетисаних једињења у процесу флотације коришћењем правих узорака руде.

Основне хипотезе

Полазна хипотеза, на којој се базира докторска дисертација, је истраживање нових оптимизованих поступака синтезе алкалних алкил-ксантогената и алкил-тионкарбамата и ефикасности њихове примене у процесу флотације руде.

Основну хипотезу докторске дисертације представља дефинисање лабораторијских поступака добијања и карактеризације N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази полазећи од алкилксантогената уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил, циклоалкил- и диалкиламинима. Испитивање ефикасности и селективности колектора ксантата (флотациони агенс) побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости.

ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

Садржај дисертације

Докторска дисертација је написана на 137 страна и састоји се од 7 поглавља:

1. Увод,
2. Теоријски део,
3. Циљеви истраживања,
4. Експериментални део,
5. Резултати и дискусија,
6. Закључак и
7. Литература.

Дисертација је илустрована са 41 сликом и има 45 табела, а литературни преглед садржи 166 референци, при чему је највећи број новијег датума, што указује на актуелност истраживања.

Кратак приказ појединачних поглавља

У **првом поглављу** кандидат објашњава важност истраживања, описује циљеве истраживања, као и потенцијалну примену добијених производа. Објашњава важност оптимизације технолошких поступака синтезе алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата и дефинисање поступака примене добијених производа по иновативним методама на реалном узорку минерала у процесу флотације.

Флотација је процес који се примењује у сепарацији руда у циљу добијања вредних минерала. У процесима флотације се, у зависности од састава руде, употребљавају различити флотациони реагенси – ксантати (ксантогенати), а повећање селективности у издвајању се постиже флотационим реагенсима на бази тионкарбамата. Ксантати који се користе у флотацији су углавном алкалне соли (Na, K) ксантогене киселине, односно алкил (метил, етил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, амил, изоамил) ксантогене киселине. Такође, велику примену имају и алкилксантогенати аликл ксантогене киселине. Тионкарбамати се, због своје изражене селективности, најчешће примењују у флотацији руда које поред главног минерала садрже значајне количине инкорпорираних племенитих метала.

Кандидат у свом истраживању је дефинисао нове поступке синтезе алкалних алкилксантогената и N-алкил- и N,N-диалкил-О-алкилтионкарбамата и ефикасност њихове примене у процесу флотације. Оптимизација нових поступака синтезе је вршена употребом реактаната алкалних метала: натријум-хидроксида и калијум-хидроксида, затим одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производи су добијени у облику водених раствора и прашкастој конзистенцији. Ово из разлога примене ксантогената у процесу флотације, односно њихове примене у облику водених раствора. Разлог за ово истраживање је испитивање могућности производње ових флотоагенаса на лицу места примене у рудницима. Из тог разлога неопходно је дефинисати, поред оптимизације синтезе и услове финализације производа за њихову примену. Као растварач користи се ксилол у коме се добијени алкоксид и угљен-дисулфид растварају, док се синтетисани

производ натријум/калијум-алкилксантат, не раствара, већ гради суспензију. Тако, у иновативним поступцима синтезе, реакциона смеша на крају реакције, представља суспензију у којој су честице добијеног производа суспендоване у ксилену. Додавањем воде у реакциону смешу долази до растварања синтетисаног ксантата, док се ксилол издваја као горњи органски слој. Издвојени ксилол се поново враћа у нови процес синтезе као реакциони медијум. Водени раствор ксантата се, даље, анализира на садржај активне материје-чистоћу и стабилност.

У садашњим индустријским условима производње, у којима се ксантогенати добијају као супстанце чврсте конзистенције, практично је немогуће избећи паралелне непожељне реакције. Услед познатих изведби реактора за синтезу ксантата у индустријским условима, у којима се не користи растварач, долази до појаве неравномерних концентрација реактаната и прегревања реакционе смеше, а као последица јављају се споредне реакције, што доводи до: већег утрошка сировина, добијања производа са нижим садржајем активне материје, настајања нуспроизвода и нижим степеном конверзије. Дефинисанм оптималним лабораторијским поступком синтезе алкилксантата течне конзистенције избегнути су поменути недостаци, а добија се производ веће чистоће са далеко мањим садржајем онечишћења и већим степеном конверзије.

Такође, предмет рада ове докторске дисертације односи се на испитивање ефикасности и селективности ксантата (флотациони агенс) побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости. У свом истраживању, кандидат је развио оптималну лабораторијску процедуру у два корака за производњу натријум/калијум О-алкил карбонидитиоата (натријум/калијум-алкилксантати) у облику водених раствора. Да би се смањила токсичност процеса флотације и побољшала одрживост смањењем утицаја на животну средину, проучавана је ефикасност колектора и селективност у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном киселином (HMFA) и производ кондензације HMFA и LA (HMF-LA) као биоразградиви зелени реагенси. Оптималан садржај од 30% HMF-LA у колектору треба да покаже могућност замене комерцијалних колектора ксантата без смањења њихове ефикасности/селективности. Предности

испитиваних метода треба да покажу једноставност производње, благе реакционе услове, високу чистоћу и принос производа, одсуство нуспроизвода и технолошку применљивост у индустријским размерама. Зеленији флотацијски реагенси могу побољшати укупни финансијски аспект заједно са постулатом циркуларне економије.

Предмет рада докторске дисертације односи се, такође, на испитивање услова синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил, циклоалкил- и диалкиламинима. Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду вршена је употребом реактаната изобутанола, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Затим се у реакциону смешу додаје вода у количини да се добије око 50%-тни раствор ксантогената у води. Даље, у реакциону смешу се уводи хлор, који врши оксидацију ксантогената до изобутил-диксантогената суспендованог у води. Даљим увођењем хлора настаје хлорид изобутил-ксантогене киселине, који је растворен у ксилену, при чему се издваја сумпор. Након тога, додаје се амин који је растворен у ксилену, при чему настаје производ изобутил-тионкарбамат. Производ је, такође растворен у ксилену, а ослобођена хлороводонична киселина се неутралише помоћу вишка алкалије, која је у воденом делу реакционе смеше. Након завршене реакције синтезе, издваја се производ тионкарбамат фракционом вакуум-дестилацијом. Оптимизованим иновативним поступком добијен је низ изобутил-тионкарбамата под благим реакционим условима одигравањем реакције синтезе у једној фази без издвајања нуспроизвода, што је врло битно за извођење ове реакције у индустријским условима.

У оквиру израде ове докторске дисертације, кандидат је испитивао услове синтезе поменутих алкилтионкарбамата под различитим реакционим условима и употребе одређених растварача као реакционих медијума, а све у циљу оптимизације поступака са посебним освртом на повећање степена конверзије и задовољавање еколошких параметара. Такође, у овом раду испитивана је оптимизација процеса у циљу добијања производа без издвајања нуспроизвода, који захтевају посебан третман, што је у складу са фаворизовањем зелених технологија. Испитивања су даље усмерена на дефинисање услова синтезе различитих алкалних алкил-ксантогената и N-алкил-O-алкил- и O-

изоалкилтионкарбамата уз употребу различитих реакционих параметара, реакционих медијума и оксидационих средстава.

Такође, у овој докторској дисертацији кандидат је испитивао услове реакције синтезе тиурам дисулфида и моносулфида, с обзиром на њихово подручје примене и значајну сличност у структуралној грађи са диксантогенатима и анхидридима ксантогене киселине, што указује на даље правце истраживања ових једињења.

У свом истраживању кандидат је експерименте изводио употребом различитих комплементарних техника идентификације добијених производа, као што су: анализа структуре реактанта, производа реакције и интермедијара стандардним инструменталним методама: UV, FTIR, NMR, MS и GC-MS. Дефинисање параметара реакције синтезе алкалних алкил-ксантогената и изобутилтионкарбамата изводио је одговарајућим аналитичким методама, раздвајање производа реакције филтрацијом, екстракцијом одређеним растварачима и фракционом вакуум-дестилацијом, одређивање ефикасности флотације применом добијених реагенаса у лабораторијској флотоћелији и рудницима, класичне аналитичке методе за одређивање степена чистоће добијених ксантата и тионкарбамата и анализа добијених једињења на садржај сулфида и тритиокарбоната, одређивање степена деградације синтетисаних једињења у одређеним временским интервалима при различитим параметрима (pH, температура) познатим методама анализе ксантогената и тионкарбамата.

У **другом поглављу** кандидат објашњава значај и примену алкалних алкилксантата и алкилтионкарбамата и њихове физичко-хемијске особине. У наставку даје детаљан преглед досадашњих истраживања из научне области докторске дисертације појединачно за све поступке добијања алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата, испитивања стабилности, примене метода оптимизације параметара процеса синтезе и испитивања ефикасности производа у поступку концентрисања на реалном узорку минерала. Представљени су литературни резултати који се односе на поступке синтезе и начине примене једињења са методама анализе производа и ефеката примене.

Ксантати поседују изражену селективност раздвајања сулфида при њиховој флотацијској концентрацији, у присуству минерала јаловине, који најчешће представљају карбонате или силикате. Наводи значај оптимизације реакције синтезе ксантогената са посебним освртом на повећање степена конверзије и задовољавање еколошких

параметара. Објашњава поступак испитивања ефикасности и селективности колектора ксантата побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости. Такође, посебан значај кандидат даје оптимизацији технолошких поступака синтезе алкилтионкарбамата и то синтези N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермеђијара алкилхлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил, циклоалкил- и диалкиламинима.

У трећем поглављу кандидат излаже основне циљеве докторске дисертације. Наводи да ће се истраживања усмерити на нове поступке синтезе одређених алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата и ефикасност њихове примене у процесу флотације. Одређивање ефикасности флотације дефинише се применом добијених флотационих реагенаса у лабораторијској флотоћелији и рудницима.

У четвртном поглављу кандидат описује експерименталне поступке оптимизације реакција синтезе алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата, процедуре синтезе реагенаса за примену у испитивању ефеката синергизма ксантата, поступке припреме и карактеризације узорака минералне сировине за испитивање ефикасности флотације применом добијених производа и поступак флотације у лабораторијским условима.

Оптимизација синтезе натријум/калијум-алкилксантата и N-алкил-О-алкил- и О-изоалкилтионкарбамата је спроведена употребом одређених реактаната и помоћних хемијских реагенаса помоћу лабораторијске опреме и мерних инструмената. Микроталасне реакције су спроведене у микроталасној пећници Anton Paar Monowave 300 (2,45 GHz). ^1H и ^{13}C NMR спектрална мерења су урађена на Varian Gemini 2000. Спектри су снимљени на собној температури у деутерисаном хлороформу (CDCl_3) на температури околине. Хемијски помаци су изражени у ppm вредностима које се односе на TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm) у ^1H NMR спектрима, и сигнал заосталог растварача ($\delta_{\text{C}} = 39,5$ ppm) у ^{13}C NMR спектрима. Хемијски помаци су додељени комплементарном употребом DEPT-а, дводимензионалне ^1H - ^{13}C корелације HETCOR и селективним INEPT експериментима на великом домету. Инфрацрвени спектри Фуријеове трансформације су снимљени у режиму трансмисије коришћењем Bomem (Hartmann & Braun) спектрометра.

Описан је поступак припреме и анализе минералних сировина и дијаграм тока експерименталне процедуре експерименталне флотације са наведеном лабораторијском опремом. Испитивања флотације су изведена у самоаерираној Денвер (Denver D-12) флотационој машини. Карактеризација узорка руде вршена је Рендгенском флуоресцентном спектрометријом (XRF). За одређивање метала у руди коришћена је масена спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-MS) и атомска апсорпциона спектроскопија (AAS) PinAAcle 900 PerkinElmer. Аналитичка тачност и прецизност мерења утврђена је анализом сертификованих референтних материјала NIST SRM 3114 - Copper (Cu) Standard Solution.

У петом поглављу су изложени и објашњени резултати докторске дисертације за све оптимизоване реакције синтезе производа са дефинисаним параметрима процеса. Такође су представљени резултати анализе структуре реактанта, производа реакције и интермедијара стандардним инструменталним методама: UV, FTIR, NMR, MS и GC-MS.

Представљен је дизајн експеримента оптимизације параметара реакције синтезе натријум-етилксантогената (Na-EtX). Експериментални дизајн и оптимизацију извршио је комерцијални софтвер Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) а RSM методологија је примењена као емпиријска статистичка техника за анализу истовремених односа између скупа експерименталних фактора (садржај суспензије, време реакције и температура) и мерење ефеката таквих фактора на одговоре (принос Na-EtX) кроз минимални број циклуса.

Представљени су резултати анализе добијених реагенаса за примену у испитивању ефеката синергизма ксантогената, и то Na-EtX и HMFA. Да би се испитала способност флотације синтетизованог потенцијалног флотационог агенса на био-базираној бази, извршена је анализа флотације формулисаних производа на бази ксантата у комбинацији са HMFA коришћеним у различитим масеним процентима: 10, 15, 20, 25, 30 и 35%. Флотациони експерименти са узорцима минерала бакра и формулисаним производима у лабораторијским условима изведени су у флотационим машинама "Denver" запремине $V=2,8$ литара, на узорцима тежине 1 kg, под идентичним условима испитивања (финоћа млевеног материјала, време флотације, pH вредност). Иако је флотореагенс Na-iPrX/HMFA новина у примени, поред литерарно познатих карактеристика Na-iPrX и HMFA, процењено је да се примењена студија може извести у серији од три експеримента

на исти начин. Резултати ових испитивања су представљени као средња вредност ефикасности одређених формулисаних производа. Према добијеним резултатима применом Na-iPrX флотационог реагенса синтетизованог описаном лабораторијском процедуром у овом истраживању процењена је значајна ефикасност флотације бакра. Наиме, укупан флотирани бакар коришћењем Na-iPrX представља 92,78%, док је применом Na-iPrX/HMFА максимална постигнута вредност 91,72%. Ова вредност укупног флотираниог бакра од 91,72% се постиже односом масе: Na-iPrX/HMFА = 70/30. На ефикасност примене флотационог реагенса Na-iPrX/HMFА може утицати дистрибуција пулпе из секције млина, клизањем ка отвореном каналу, услед неодговарајуће расподеле масе флотирајућег агенса (70:30 мас.%), као и различите карактеристике пулпе у погледу финоће и густине чврсте фазе. Ове параметре треба узети у обзир, јер сваки од ових параметара може утицати на ефикасност процеса флотације.

У овом поглављу су представљени резултати испитивања стабилности синтетисаних ксантогената са образложењем параметара који утичу на деградацију и могућностима минимизирања деградације. На основу дефинисаних параметара процеса оптимизације лабораторијске процедуре за синтезу алкалних алкилксантата у облику водених раствора одређених концентрација, представљени су резултати пробне производње у индустријским условима. Такође, приказани су резултати упоредне анализе ефикасности флотације прашкастог Na-iPrX произведеног у Хемијској индустрији „Жупа“ Крушевац конвенционалним индустријским поступком и оних добијених описаним иновативним поступком коришћењем течног Na-iPrX. Резултати показују да се бољи ефекти концентрације бакра у флотацији руде постижу коришћењем Na-iPrX у облику воденог раствора произведеног иновативним индустријским процесом (93,59%), у поређењу са Na-iPrX из конвенционалног индустријског процеса (89,88%), примењено под истим технолошким параметрима. Оптимизовани технолошки поступак за синтезу ксантата, представљен у овом раду, је економски оправдан у поређењу са класичним методама због нижих трошкова енергије (без фазе сушења), већег степена конверзије, добијања чистијег производа и мање потрошње добијених производа у процесу флотације.

У овом поглављу су представљени резултати три компаративне методе синтезе иновативним оптимизованим поступцима. Синтеза тионкарбамата се врши у једној фази која се одвија кроз четири следећа корака. Први корак реакције укључује синтезу калијум-

алкилксантата полазећи од алкохола, угљен-дисулфида и калијум-хидроксида. Увођењем гасовитог хлора, као оксидационог средства, долази до формирања диксантата оксидацијом ксантата, односно формирања персулфидне везе. У трећој фази, континуираним увођењем хлора врши се хетеролиза персулфида диксантатне везе формирањем О-изобутилхлортиоформијата. У четвртом кораку, амин реагује са О-изобутилхлортиоформијатом при чему настаје производ тионкарбамат. Детаљно је описан доказани механизам реакције синтезе и представљени резултати добијених производа N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата. Приказани су добијени резултати инструменталних анализа синтетисаних производа, којима је потврђена њихова структурална грађа. На основу добијених репродуктивних резултата на оптимизацији лабораторијских поступака, у овом поглављу су приказани резултати пробне индустријске производње тионкарбамата. Такође, приказани су резултати испитивања ефикасности флотације синтетизованог N-етил-О-изобутилтионкарбамата, произведеног оптимизованом лабораторијском процедуром приказаном у овој докторској дисертацији, на реалном узорку минерала бакар-сулфида.

У овом поглављу су представљени резултати оптимизација лабораторијске процедуре за синтезу тетраметилтиурам моносулфида (TMTS) у једном ступњу из диметиламина, угљен-дисулфида, калијум-цијанида и катализатора амонијум-хлорида, коришћењем азеотропа изопропанол/вода као растварача, односно реакционог медијума. Даље, приказани су резултати синтезе TMTS из тетраметил тиурамдисулфида (TMTD) користећи цијанид јон као нуклеофила (тиофил). Потврђен је реакциони механизам синтезе ових једињења помоћу изоловања интермедијара и анализе производа реакције.

У шестом поглављу је приказан сажетак свих главних добијених резултата докторске дисертације који се односе на оптимизацију услова синтезе различитих алкалних алкилксантогената и N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним лабораторијским поступцима. Такође, дат је сажетак добијених резултата испитивања ефеката концентрације бакра у флотацији руде употребом добијених производа и ефикасност и селективност ксантата побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости. Оптимизовани реакциони услови за овај поступак дефинисани у овој дисертацији свели су производњу нуспроизвода на минимум.

Структура синтетизованих једињења је потврђена FTIR, ^1H NMR и ^{13}C NMR спектроскопијом и MS спектрометријом, а чистоћа је одређена GC анализом. Узимајући у обзир значај синтетизованих једињења као селективних флотационих реагенса, применом новог оптимизованог процеса синтезе, постигнута су значајна побољшања у погледу на до сада познате поступке добијања ових једињења. Ова побољшања се огледају у повећању конверзије реакције синтезе, чистоће добијених једињења, једноставности процеса, благих реакционих услова, краћег времена реакције, малог утицаја на животну средину и смањене количине нуспроизвода, у поређењу са познатим методама синтезе. Због изражених предности оптимизованих поступака синтезе производа, развијена оптимална технологија је изразито применљива у индустријским размерама.

У поглављу литература је дат списак коришћених референци у овој докторској дисертацији.

Такође, дисертација садржи и све оне елементе предвиђене правилником о писању докторске дисертације, као што су: изјава о ауторству, изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторске дисертације и изјава о коришћењу.

ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

Савременост и оригиналност

Докторска дисертација кандидата Горана Милентијевића представља савремен и оригиналан научни допринос. Проучавање и оптимизација услова синтезе алкалних алкилксантогената и N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата и испитивање ефикасности процеса флотације на реалном узорку минерала, што је предмет истраживања у овој докторској дисертацији, до сада није испитивано у приказаном облику, што је закључено прегледом досадашње литературе. Ови резултати представљају прво публикувано истраживање оптимизације процеса синтезе и примене алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата.

За ова испитивања примењен је савремен методолошки приступ који се заснивао на заједничкој примени високо софистицираних експерименталних техника попут експерименталног дизајна и оптимизације комерцијалним софтвером Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) а RSM методологија је примењена

као емпиријска статистичка техника за анализу истовремених односа између скупа експерименталних фактора (концентрација суспензије, време реакције и температура) и мерење ефеката таквих фактора на одговоре (принос Na-EtX) кроз минимални број циклуса. У овој студији, методологија површинског одговора BOX-BENKEN дизајна (BBD) је коришћена да се испитају ефекти почетне концентрације суспензије, времена реакције и температуре реакције на принос Na-EtX. Остали параметри који утичу на процес су фиксни (моларни однос реактаната EtOH/NaOH/CS₂). Развијен је регресиони модел и верификована је његова адекватност за предвиђање излазних вредности у скоро свим условима. Даље, модел је потврђен извођењем експеримената, узимајући три сета насумичних улазних вредности. Рандомизација осигурава да услови у једној акцији не зависе од услова претходних серија нити предвиђају услове у наредним серијама. Графички приказ резултата детаљне оптимизације Na-EtX синтезе са излазном варијаблом, односно приносом Na-EtX, у односу на количину почетне концентрације суспензије, време реакције и температуру реакције први пут је приказан у овој докторској дисертацији.

Експерименти флотације су изведени са реалним узорцима достављеним из региона Еласите – Бугарска. Резултати ефикасности флотације формулисаног реагенса Na-iPrX/НМФА у зависности од масеног односа Na-iPrX и НМФА, приказани су у овој дисертацији са описаним поступцима припреме узорака и процеса флотације. На тај начин је дефинисана ефикасност флотације применом добијених једињења оригиналним лабораторијским поступцима, а репродуктивни резултати оптимизованих поступака синтезе су омогућили пробну индустријску производњу у погонима хемијске индустрије.

У докторској дисертацији су представљени резултати оригиналне спектрофотометријске методе испитивања стабилности синтетисаних ксантогената са образложењем параметара који утичу на деградацију и могућностима минимизирања деградације.

Нови оригинални, иновативни оптимизовани лабораторијски поступци синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата су представљени у овој дисертацији. Приказани су добијени резултати три компаративне методе синтезе иновативним оптимизованим поступцима, а на основу добијених репродуктивних резултата урађена је пробна индустријска производња тионкарбамата.

На основу свега приказаног и доказаног у овој докторској дисертацији неоспоран је научни и технолошки значај приказаних резултата.

Опис и адекватност примењених научних метода

У експерименталном делу докторске дисертације коришћене су следеће методе:

1. Припрема узорака

Сви реагенси и хемикалије за синтезу су набављени из комерцијалних извора (Sigma, Merck) и коришћени су из оригиналних паковања. Све комерцијално доступне хемикалије: хлороформ, ксилен, натријум-хидроксид, калијум-хидроксид, угљен-дисулфид, етанол, цинк-хлорид, јод, хлороводонична киселина, D-фруктоза, етил-ацетат, натријум-сулфат, дихлорметан, пиролидин, калцијум-хлорид, су купљени од Sigma-Aldrich. Сви растварачи су били чистоће реагенса и коришћени су без даљег пречишћавања.

У току развоја оптимизације лабораторијских поступака синтезе и примене дефинисаних поступака на индустријском нивоу, коришћене су сировине стандардног квалитета.

2. Микроталасне реакције и спектралне технике анализе

Микроталасне реакције су спроведене у микроталасној пећници Anton Paar Monowave 300 (2,45 GHz). ^1H и ^{13}C NMR спектрална мерења су урађена на Varian Gemini 2000. Спектри су снимљени на собној температури у деутерисаном хлороформу (CDCl_3) на температури околине. Хемијски помаци су изражени у ppm вредностима које се односе на TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm) у ^1H NMR спектрима, и сигнал заосталог растварача ($\delta_{\text{C}} = 39,5$ ppm) у ^{13}C NMR спектрима. Хемијски помаци су додељени комплементарном употребом DEPT-а, дводимензионалне ^1H - ^{13}C корелације HETCOR и селективним INEPT експериментима на великом домету. Инфрацрвени спектри Фуријеове трансформације су снимљени у режиму трансмисије коришћењем Bomem (Hartmann & Braun) спектрометра.

3. Квантитативне и квалитативне аналитичке методе

У циљу одређивања садржаја активне супстанце или чистоће ксантата, укупних алкалија, сулфида и тритиокарбоната у ксантату коришћене су класичне волуметриске и

гравиметријске аналитичке методе.

4. Спектрофотометријске методе анализе

За испитивања стабилности ксантогената, LA, HMFA и HMF-LA коришћене су UV спектрофотометријске методе анализе. Одређени су различити облици ксантатних једињења као резултат разградње у алкалним условима примене: CS₂ угљен-дисулфид; R-OCS₂⁻ ксантатни јон; R-OH алкохол; (R-OCS₂)₂ диксантогенат; R-OCS₂O⁻ перксантат; CO₂S₂⁻ монотиокарбонат; COS₂²⁻ дитиокарбонат; CS₃²⁻ тритиокарбонат; S²⁻ сулфид. Студија стабилности је спроведена у 30% етанолу, v/v, са концентрацијама од $5,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ на pH 8 и температури од 25 °C. Узорци раствора су убачени у ћелију UV-vis спектрофотометра и скенирани у различитим временским интервалима. Концентрације растворених материја су одређене спектрофотометријски на UV/видљивом спектрофотометру (UV-1700, Shimadzu Co., Ltd.) на таласној дужини од 300 nm за ксантате, 266 nm за LA и 296 nm за HMF и HMF-LA.

5. Структурна инструментална анализа

За идентификацију производа оптимизованих реакција синтезе и испитивања интермедијара и полазних реактаната коришћене су савремене инструменталне методе анализе. ¹H NMR спектри су снимани на апарату Bruker AC 250, на 250 MHz при снимању ¹H NMR и 62,89 MHz при снимању ¹³C NMR спектра. Спектри су снимани на собној температури у деутерисаном хлороформу (CDCl₃) у 5 mm киветама. Хемијска померања су изражена у ppm (δ) вредностима у односу на TMS (тетраметилсилан) у ¹H NMR спектрима и резидуални сигнал растварача у ¹³C NMR спектрима.

EI (electron impact) масени спектри су снимани на апарату Thermo Finnigan Polaris Q масеним спектрометром са јонским трапом, који укључује Trace GC 2000 (Thermo Finnigan, Austin, TX, USA), интегрисани GC-MS/MS систем. DIP (direct insertion probe) мод је коришћен за ношење узорака у колону. Јонизациони услови: температуре јонског извора 200 °C, максимална енергија побуђивања електрона 70 eV, јачина струје 150 μA.

FTIR спектри су снимани у трансмисионом моду на апарату BOMEM (Hartmann & Braun).

Елементарна анализа је урађена на апарату VARIO EL III Elemental analyzer, и добијени резултати анализе су у доброј сагласности са израчунатим вредностима (±0,3%).

У циљу испитивања ефикасности флотације, применом добијених производа иновираним оптимизованим методама у овој дисертацији, неопходно је испитивање садржаја метала у полазном узорку. За одређивање садржаја метала у руди коришћене су две методе: масена спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-MS) и атомска апсорпциона спектроскопија (AAS) PinAAcle 900 PerkinElmer. Узорак је растворен у концентрованој азотној киселини и употребљен у даљем аналитичком поступку. ICP-MS анализа је изведена коришћењем Agilent 7500ce ICP-MS систем (Waldbronn, Germany) опремљеног октополном колизионом/реакционом хелијом, Agilent 7500 ICP-MS ChemStation софтвером, MicroMist небулизатором и Peltier хлађеним (2,0 °C) кварцним Scott-type двопротазне коморе за прскање. Калибрација на нивоима 1,00 – 20,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ је извршена са екстерним стандардним раствором (1000 mg Cu, (CuCl_2 у H_2O) Titrisol[®], Merck) одговарајућим разблажењем. Нагиб калибрационе криве био је 0,9999. Слепи калибрациони узорак и стандарди су припремљени у 2,0% азотној киселини за сва мерења. Инструмент је свакодневно оптимизован у смислу осетљивости, концентрације оксидних и двовалентних јона коришћењем раствора за подешавање који садржи 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$: Li, Y, Tl, Ce, Co и Mg у 2,0% HNO_3 . Праћене су стандардне процедуре оптимизације и критеријуми наведени у приручнику произвођача. Раствори узорака су филтрирани кроз Millipore 0,2 μm мембрански филтер (Bedford, MA, USA) пре ињекције.

За карактеризацију узорака руде, односно састава (Cu, Fe, S, O, Si, Ca, Al, Mg, K, Na, Mn, Pb) употребљена је рендгено дифрактометријска анализа (XRF).

6. Гасно-хроматографска анализа

У циљу карактеризације и анализе чистоће добијених производа алкилтионкарбамата и полазних реактаната тј. одговарајућих алкил алкохола коришћене су гасно-хроматографске методе анализе. Гаснохроматографска анализа је рађена на апарату Perkin-Elmer 8700, који је опремљен пламено-јонизујућим детектором и пуњеном колоном са 5% OV-210 на Gas-Chrom Q: дужина 2 m, пречник 0,3175 cm (1/8"). Услови извођења гасно хроматографске анализе:

- Температура ињектора: 250 °C,
- Температура детектора: 270 °C,
- Температура колоне програмски мод: 50 °C (5 min) → 10 °C/min → 130 °C (15 min),

- Носећи гас: азот (чистоћа 99,99%) – проток 1 cm³/min,
- Проток ваздуха: 250 cm³/min (чистоћа 99,99%),
- Проток водоника: 25 cm³/min (чистоћа 99,99%).

7. Опрема за механичку припрему минералних сировина и експерименте флотације

За припрему минералних сировина, коришћена је следећа лабораторијска опрема за механичку припрему:

- Опрема за дробљење: BICO тип VD дробилица, BICO тип VA пулсатор, QUINN тип Q дробилице Q 10x6 инча,
- Опрема за млевење: погонски ваљци за SEPOR млинове, куглични млин, ваљкасти млин и вибрациони BICO тип VD 1989.

За испитивање ефикасности процеса флотације применом добијених ксантогената и алкилтионкарбамата коришћена је следећа опрема за флотацију:

- Денвер (Denver D-12) флотациона машина и дволитарска хелија,
- Уређај за просејавање типа "HL" COMBS, филтрациона секција.

У свим експериментима, ~1 kg руде је млевено да се добије 65% честица величине до 74 μm. Материјал је подвргнут фракционисању просејавањем помоћу Retsch Vibratory Sieve Shaker AS 200 (Retsch, Germany). Просејани материјал је подвргнут у ултразвучном купатилу, испирању деминерализованом водом, филтрацији и сушењу на ваздуху, а затим је складиштен у ексикатору на силика гелу пре теста флотације. Испитивања флотације су изведена у самоаерираној Денвер (Denver D-12) флотационој машини.

8. Дизајн експеримента за оптимизацију лабораторијског поступка синтезе

Експериментални дизајн и оптимизацију извршио је комерцијални софтвер Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) а RSM методологија је примењена као емпиријска статистичка техника за анализу истовремених односа између скупа експерименталних фактора (садржај суспензије, време реакције и температура) и мерење ефеката таквих фактора на одговоре (принос Na-EtX) кроз минимални број циклуса. У овој студији, методологија површинског одговора BOX-BEHNKEN дизајна (BBD) је коришћена да се испитају ефекти почетне концентрације суспензије, времена реакције и температуре реакције на принос Na-EtX. Остали параметри који утичу на процес су фиксни (моларни однос реактаната EtOH/NaOH/CS₂). Развијен је регресиони

модел и верификована је његова адекватност за предвиђање излазних вредности у скоро свим условима. Излазни параметри мерени кроз експерименте (стварни) били су у доброј сагласности са предвиђеним вредностима употребљеног модела.

Оцена достигнутих способности кандидата за самосталан научни рад

Кандидат Горан Милентијевић је у току израде докторске дисертације у експерименталном делу показао изузетну мотивисаност за бављење научно истраживачким радом. У току израде докторске дисертације показао је способност за самосталан научно-истраживачки рад, као и активно учешће у тимском раду. Детаљна анализа резултата докторске дисертације, значајан број објављених научних радова везаних за ову тематику и рад у тиму указују на квалитет рада, организованост, систематичност и изузетну способност кандидата за бављење научним радом. Сви ови резултати указују да је кандидат Горан Милентијевић способан за будући успешан и самосталан научни рад.

ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

Приказ остварених научних доприноса

У оквиру проучавања реакције синтезе алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата, кандидат је применио одговарајуће експерименталне лабораторијске и високо софистициране експерименталне технике попут експерименталног дизајна и оптимизације одговарајућим софтверима. Дефинисањем оптимизованих поступака синтезе ових једињења и доказом њихове структуре, кандидат је дошао до оригиналних и значајних научних доприноса.

Поред оптимизације нових поступака синтезе, у овом раду је испитан и дефинисан оптималан начин примене синтетисаних једињења у процесу флотације на реалном узорку минерала. Представљени су оригинални резултати дефинисања ефикасности колектора и селективности у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном киселином (HMFA) и производом кондензације хидроксиметил-фурфурала (HMF) и LA (HMF-LA) као биоразградиви зелени реагенси, што представља значајан научни допринос.

Оптимизоване методе синтезе и примене добијених производа као и дефинисани услови деградације, односно стабилности, чине да ова докторска дисертација, поред научног, има и веома изражен практичан значај.

Критичка анализа резултата истраживања

Резултати дисертације имају оригинални научни допринос проучавању и дефинисању оптималних услова синтезе алкалних алкилксантогената и О-алкилтионкарбамата. Поред тога, развој оваквог процеса који могу да користе сировине или из комерцијалних извора или отпадног материјала, може бити алтернатива за избор нових производних технологија и вођење процеса у полу- или индустријским условима. Поред оптимизације нових поступака синтезе, у овом раду су испитани и дефинисани начини примене синтетисаних једињења у процесу флотације на реалном узорку минерала.

Предмет рада докторске дисертације се односи на испитивање услова синтезе алкалних алкилксантогената. У садашњим индустријским условима производње, у којима се ксантогенати добијају као супстанце чврсте конзистенције, практично је немогуће избећи паралелне непожељне реакције. Услед познатих изведби реактора за синтезу ксантата у индустријским условима, у којима се не користи растварач, долази до појаве неравномерних концентрација реактаната и прегревања реакционе смеше, а као последица јављају се споредне реакције, што доводи до: већег утрошка сировина, добијања производа са нижим садржајем активне материје, настајања нуспроизвода и нижим степеном конверзије. На основу представљених резултата оптимизације реакције синтезе алкалних алкилксантогената, може се закључити да је учињен значај научни допринос истраживања у овој области. Дефинисаним оптималним лабораторијским поступком синтезе алкилксантата течне конзистенције избегнути су поменути недостаци, а добија се производ веће чистоће са далеко мањим садржајем онечишћења и већим степеном конверзије у односу на познате поступке у литератури.

Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду је вршена употребом реактаната алкалних метала: натријум-хидроксида и калијум-хидроксида, затим одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производи су добијени у облику водених раствора и прашкастој конзистенцији. Ово је значајно из разлога примене ксантогената у

процесу флотације у облику водених раствора. Разлог за ово истраживање је испитивање могућности производње ових флотоагенаса на лицу места примене у рудницима. Из тог разлога неопходно је дефинисати, поред оптимизације синтезе и услове финализације производа за њихову примену. Дефинисани су и услови синтезе наведених ксантата у облику прашкастих производа. Као растварач користи се ксилол у коме се добијени алкоксид и угљен-дисулфид растварају, док се синтетисани производ натријум/калијум-алкилксантат, не раствара, већ гради суспензију. Тако, у иновативним поступцима синтезе, реакциона смеша, на крају реакције, представља суспензију у којој су честице добијеног производа суспендоване у ксилену. Додавањем воде у реакциону смешу долази до растварања синтетисаног ксантата, док се ксилол издваја као горњи органски слој. Издвојени ксилол се поново враћа у нови процес синтезе као реакциони медијум. Водени раствор ксантата се, даље, анализира на садржај активне материје - чистоћу и стабилност. Иновирани технолошки поступак производње алкалних алкилксантогената у овој дисертацији, чини велику предност над познатим поступцима производње у свету.

Проблем који се намеће у процесу производње ксантата течне конзистенције тј. воденог раствора је обезбеђивање што већег процента концентрације финалног производа због производности реактора и транспортних трошкова. Ту је неопходно наћи границу између концентрације производа и могућности лагеровања и транспорта. На основу резултата истраживања утврђено је да ксантогенати при вишим концентрацијама од 35% кристалишу, зато је важно са аспекта лагеровања производити их тако да концентрације финалних производа не прелазе 35%, нарочито у хладнијим месецима. Такође, с обзиром да су ксантати соли алкалних метала и слабих ксантогених киселина, подлежу процесу хидролизе, због тога су дефинисани услови лагеровања у зависности од хемијских параметара (концентрације, рН-вредности и стабилизатора) и температуре.

Такође, предмет рада ове докторске дисертације односио се на испитивање ефикасности и селективности у примени ксантогената побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости. Да би се смањила токсичност процеса флотације и побољшала одрживост смањењем утицаја на животну средину, проучавана је ефикасност колектора и селективност у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном

киселином (HMFА) и производом кондензације хидроксиметил-фурфурала (HMF) и LA (HMF-LA) као биоразградиви зелени реагенси. На основу резултата истраживања у овој докторској дисертацији утврђено је да садржај од 30% HMF-LA у колектору показује могућност замене комерцијалних колектора ксантогената без смањења њихове ефикасности/селективности. Предности испитиваних метода дају једноставност производње, благе реакционе услове, високу чистоћу и принос производа, одсуство нуспроизвода и технолошку применљивост у индустријским размерама. Зеленији флотацијски реагенси могу побољшати укупни финансијски аспект заједно са постулатом циркуларне економије.

Предмет рада докторске дисертације односи се, такође на испитивање услова синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил, циклоалкил- и диалкиламинима. На основу приказаних резултата, оптимизација нових поступака синтезе у овом раду врши се употребом реактаната изобутанола, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Даље, у реакциону смешу се уводи хлор, који врши оксидацију ксантогената до изобутил-диксантогената суспендованог у води. Даљим увођењем хлора настаје хлорид изобутил-ксантогене киселине, који је растворен у ксилену, при чему се издваја сумпор. Након тога, додаје се амин који је растворен у ксилену, при чему настаје производ изобутил-тионкарбамат. Производ је, такође растворен у ксилену, а ослобођена хлороводонична киселина се неутралише помоћу вишка алкалије, која је у воденом делу реакционе смеше. Након завршене реакције синтезе, издваја се производ тионкарбамат фракционом вакуум-дестилацијом. Оптимизованим иновативним поступком добијен је низ изобутил-тионкарбамата под благим реакционим условима одигравањем реакције синтезе у једној фази без издвајања нуспроизвода, што је врло битно за извођење ове реакције у индустријским условима. Приказани резултати истраживања представљају оригиналан научни допринос који се односи на дефинисање оптимизованих поступака производње ових једињења.

Такође, поред научног доприноса, репродуктивни резултати добијени у дисертацији имају значајан допринос индустријској производњи. Резултати пробних индустријских

шаржи упућују на пројектовање процеса производње са дефинисаним избором реактора, филтер уређаја, сепаратора и потребним елементима процесне опреме. Поред тога, у овом раду је извршена оптимизација процеса у циљу добијања производа без издвајања нуспроизвода, који захтевају посебан третман, што је у складу са фаворизовањем зелених технологија.

Верификација научних доприноса

Научни допринос ове докторске дисертације верификован је кроз публикације проистекле као резултат истраживања у оквиру теме, о чему сведоче радови објављени у научним часописима и саопштења са научних скупова:

Радови из докторске дисертације

1. Milutin M. Milosavljević, Aleksandar D. Marinković, Milica Rančić, **Goran Milentijević**, Aleksandra Bogdanović, Ilija N. Cvijetić and Dejan Gurešić, New Eco-Friendly Xanthate-Based Flotation Agents, *Minerals*, 10(4) (2020) 350. doi:10.3390/min10040350 **M22**
2. **Goran Milentijević**, Smiljana Marković, Aleksandar D. Marinković, Predrag Dašić, Milutin M. Milosavljević, New ecological method for the synthesis of sodium-ethylxanthogenates by recycling the reaction medium. Plenary and Invited paper. In: *Proceedings of the 12th International Scientific Conference «Modern Education – Accessibility, Quality, Ecognition»*; Kramatorsk, Ukraine; 11-13 November 2020. Kramatorsk (Ukraine): Donbass State Engineering Academy (DSEA), 2020, pp. 186–197. ISBN 978-966-379-948-3. **M31**
3. **Goran Milentijević**, Aleksandar D. Marinković, Milica Rančić, Aleksandra Bogdanović, Nevena Prlainović, Smiljana Marković and Milutin Milosavljević, New Facile One-Pot Synthesis of Isobutyl Thiocarbamate in Recycling Solvent Mixture, *Minerals*, 11(12) (2021) 1346. doi:10.3390/min11121346 **M22**
4. **Goran Milentijević**, Tijana Marinković, Milutin M. Milosavljević, Stability testing of alkaline alkyl xanthates of solid consistency. В: *Матеріали I міжнародної наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*; Дніпро, Україна; 20 травня 2022. Дніпро (Україна): Дніпровський державний аграрно-економічний університет (ДДАЕУ), 2022, с. 182–192. ISBN 978-617-8010-96-6. **M33**
5. Tijana Marinković, **Goran Milentijević**, Milutin M. Milosavljević, Optimization of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate synthesis reaction parameters by thionformate aminolysis. В: *Матеріали I міжнародної наукової конференції “Теоретичні та*

- експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів*"; Дніпро, Україна; 20 травня 2022. Дніпро (Україна): Дніпровський державний аграрно-економічний університе (ДДАЕУ), 2022, с. 193–205. ISBN 978-617-8010-96-6. **M33**
6. **Goran Milentijević**, Tijana Marinković, Milica Rančić, M. Milošević, I. Đuričković, Aleksandar D. Marinković, Milutin M. Milosavljević, Optimization of Zinc-dimethyldithiocarbamate synthesis process (Ziram). In: *Proceedings of the 29th International Conference "Ecological Truth and Environmental Research"*; Sokobanja, Serbia; 21-24 June 2022. Bor (Serbia): University of Belgrade, Technical Faculty in Bor (TFB), 2022, pp. 343–349. ISBN 978-86-6305-123-2. **M33**
 7. **Goran Milentijević**, Milena Milošević, Svetomir Milojević, Smiljana Marković, Milica Rančić, Aleksandar Marinković and Milutin Milosavljević, One-Pot Syntheses of PET-Based Plasticizer and Tetramethyl Thiuram Monosulfide (TMTS) as Vulcanization Accelerator for Rubber Production, *Processes*, 11(4) (2023) 1033. doi:10.3390/pr11041033 **M22**
 8. Marko Agatonović, **Goran Milentijević**, Milutin M. Milosavljević, Synthesis of N-alkyl-O-propyl thioncarbamate from tocarbamic acid salts. В: *Матеріали II міжнародної наукової конференції "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів"*; Дніпро, Україна; 20 травня 2023. Дніпро (Україна): Дніпровський державний аграрно-економічний університе (ДДАЕУ), 2023, с. 195–207. ISBN 978-617-8245-15-3. **M33**
 9. **Goran Milentijević**, Marko Agatonović, Milica Rančić, Milutin Milosavljević, Environmentally acceptable procedure for the synthesis of tetraethylthiurammonosulfide tets. In: *Proceedings of the 30th International Conference "Ecological Truth and Environmental Research"*; Stara planina, Serbia; 20-23 June 2023. Bor (Serbia): University of Belgrade, Technical Faculty in Bor (TFB), 2023, pp. 191–197. ISBN 978-86-6305-137-9. **M33**
 10. **Goran Milentijević**, Jelena Marić, Milan Milosavljević, Milutin Milosavljević, New process synthesis one-pot tetraethylthiuram monosulfide (TETS). In: *Proceedings of the 15th International Conference «Modern Education – Accessibility, Quality, Ecognition»*; Kramatorsk, Ukraine; 15-16 November 2023. Kramatorsk (Ukraine): Donbass State Engineering Academy (DSEA), 2023, pp. 239–254. ISBN 978-617-7889-55-6. **M33**

ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

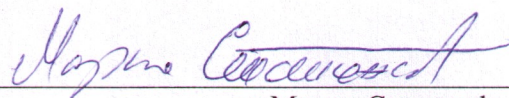
Докторска дисертација кандидата Горана Милентијевића, под насловом: „Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене флотационих реагенаса на бази алкил-ксантогената“, представља савремен, оригиналан и значајан научни допринос. На основу прегледа урађене докторске дисертације са дефинисаним предметом и циљевима истраживања, а у сагласности са методама истраживања и презентованим резултатима дисертација је у сагласности са образложењем у Пријави теме и садржи све елементе које предвиђа Правилник о докторским студијама Универзитета у Приштини – Факултета техничких наука у Косовској Митровици. Комисија потврђује да докторска дисертација има оригиналан и савремен научни допринос у области Технолошког инжењерства. На основу прегледане докторске дисертације, као и увида у верификован научни допринос кроз објављене радове у међународним научним часописима, Комисија за оцену и одбрану урађене докторске дисертације закључује да кандидат Горан Милентијевић, испуњава све законске и остале услове за одбрану докторске дисертације. На основу наведеног, Комисија са задовољством предлаже Наставно-научном већу Факултета техничких наука у Косовској Митровици да прихвати позитиван Извештај о урађеној докторској дисертацији кандидата Горана Милентијевића, под насловом:

„Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене флотационих реагенаса на бази алкил-ксантогената“

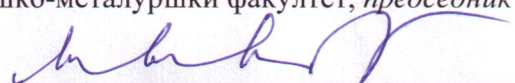
и да исти упути у даљу процедуру.

У Косовској Митровици,
05.07.2024. године

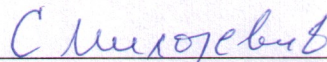
КОМИСИЈА:



др Марко Стаменић, доцент
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, председник



др Милутин Милосављевић, редовни професор
Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука, К. Митровица, ментор



др Светомир Милојевић, редовни професор
Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука, К. Митровица, члан