

# **Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel**

**M 82 –NOVI MATERIJAL**

**Autori:**

- 1. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS**
- 2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS**
- 3. dr Dragan Radulović, naučni saradnik ITNMS**
- 4. Prof. dr Časlav Lačnjevac, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu**
- 5. mr Mirko Grubišić, istraživač saradnik ITNMS**
- 6. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS**
- 7. Jelena Petrović, istraživač saradnik ITNMS**
- 8. Marija Stanojević, istraživač pripravnik ITNMS**

## Sadržaj:

Uvod.....	3
Predmet ispitivanja.....	4
Cilj ispitivanja.....	4
Pregled stanja u svetu.....	4
Pregled stanja u Srbiji .....	5
Biznis ideja.....	5
1. Optimizacija procesnih parametara dobijanja parcijalno modifikovanog NH <sub>4</sub> -zeolita kao komponente prirodnog đubriva.....	6
1.1 Karakterizacija materijala.....	6
1.1.1 Mineraloški sastav upotrebljenih zeolita.....	6
1.2 Eksperiment modifikacije zeolita.....	7
1.3 Analiza glavnih komponenti katjonske izmene.....	8
2. Optimizacija procesnih parametara dobijanja prirodnog đubriva - FosZel na bazi parcijalno modifikovanog NH <sub>4</sub> -Cp i fosfatne rude ležišta Lisina.....	10
2.1 Karakterizacija materijala.....	10
2.1.1 Mineraloški sastav fosfatne rude Lisina.....	10
2.2 Šaržni eksperiment.....	11
2.2.1 Koncentracije nutrijenata u rastvorima NH <sub>4</sub> -Cp/PR smeša.....	11
2.3 Analiza glavnih komponenti u sistemu NH <sub>4</sub> -Cp/PR.....	14
3. Tehnološka šema dobijanja FosZel - složenog čvrstog đubriva.....	15
3.1 Opis tehnološke šeme pripreme rude fosfata.....	16
3.2 Opis tehnološke šeme pripreme rude zeolita.....	17
3.3 Opis tehnološke šeme dobijanja FosZel- a.....	18
4. Provera efikasnosti prirodnog mineralnog đubriva FosZel .....	19
4.1 Vegetacioni eksperiment u polukontrolisanim uslovima.....	19
4.2. Vegetacioni eksperiment u realnim uslovima.....	19
Zaključak.....	20
Literatura.....	20

**Uvod**
**TEHNIČKO REŠENJE JE REZULTAT PROJEKTA TR31003,  
»RAZVOJ TEHNOLOGIJA I PROIZVODA NA BAZI MINERALNIH SIROVINA I OTPADNE BIOMASE U  
CILJU ZAŠTITE RESURSA ZA PROIZVODNJU BEZBEDNE HRANE«**

<b>RUKOVODILAC PROJEKTA</b>	<b>Dr MIRJANA D. STOJANOVIĆ, naučni savetnik</b>
<b>ORGANIZACIJA KOORDINATOR</b>	<b>Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, ITNMS</b>
<b>ORGANIZACIJE UČESNICI</b>	<b>1. Poljoprivredni fakultet, Univerziteta u Beogradu 2. Fakultet veterinarske medicine, Univerziteta u Beogradu</b>
<b>ORGANIZACIJE PARTICIPANTI</b>	<b>1. Victoria Phosphate, Bosilegrad. 2. PKB Korporacija Beograd, Padinska Skela 3. Vino Župa a.d. Aleksandrovac 4. KWS Srbija, d.o.o. Beograd.</b>
<b>TRAJANJE PROJEKTA</b>	<b>2011-2014, Finansiran od strane MINISTARSTVA PROSVETE, NAUKE I TEHNOLOŠKOG RAZVOJA, REPUBLIKE SRBIJE</b>
<b>OBLAST</b>	<b>BIOTEHNOLOGIJE</b>

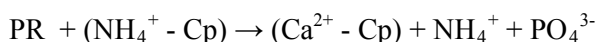
Ruda fosfora (PR) se danas najčešće upotrebljava kao sirovina za dobijanje veštačkih đubriva dok se u manjoj meri primenjuje u hemijskoj industriji i kao dodatak stočnoj hrani. Direktna primena sirovih fosfata kao mineralnih đubriva moguća je jedino na kiselim tipovima zemljišta (Leon i dr. 1986). Iako je ekološka i ekonomski isplativija od primene industrijskih fosfornih đubriva danas je u praksi vrlo retka zbog generalno slabe rastvorljivosti PR. Ipak, poslednjih godina širom sveta skreće se posebna pažnja na primenu prirodnih đubriva u ogranjskoj proizvodnji hrane (Hart i dr., 2004).

Na lokaciji Lisina pored Bosilegrada u Srbiji, potvrđeno je oko 105 miliona tona reaktivne PR sa srednjim sadržajem od 9% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ovo nalazište istraživano je decenijama (Marić i dr., 1969). Uzimajući u obzir da je najbliže nalazište PR u severnoj Finskoj i severnom afričkom pojasu, nalazište Lisina je od strateškog značaja za jugoistočni deo Evrope (Notholt i dr., 2005).

Agronomski učinak PR u dobroj je korelaciji sa njenom rastvorljivošću. Međutim visoko rastvorni sedimentni fosfati koji su pokazali svoju efikasnost pri direktnoj upotrebi u poljoprivredi predstavljaju oko 1% ukupnih rezervi fosfatne rude u svetu. Od preostalih 99% su slabo rastvorni (10%) i srednje rastvorni (89%) fosfati (Smalberger i dr., 2006). U fosfatne rude srednje rastvorljivosti spada i ruda nalazišta Lisina, koja ima potencijal za direktnu upotrebu kao đubrivo, ali pod određenim uslovima.

Dodatkom zeolita fosfatnoj rudi može se povećati njena rastvorljivost (Barbarick i dr., 1990). Zbog svog visokog katjonskog kapaciteta (KK), sposobnosti zadržavanja vode i rigidne kristalne strukture, zeoliti se vrlo često upotrebljavaju kao višenamenski dodaci zemljištu. U zeonikama, prirodni zeoliti su zasićeni odabranim katjonima kao što su amonijum jon (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) i kalijum (K<sup>+</sup>). Ovakvo modifikovani zeoliti intereaguju sa rizosferom biljaka obezbeđujući postupno otpuštanje hranljivih materija kombinovanim reakcijama hemijskog rastvaranja i jonske izmene (Allen i dr., 1993).

Klinoptilolit (Cp) je najčešće korišćeni zeolit u poljoprivredi zbog svog visokog kapaciteta apsorpcije, visoke selektivnosti prema NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nekim teškim metalima i radionuklidima. Klinoptilolit zasićen sa NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jonima povećava rastvorljivost PR uklanjajući kalcijum iz rastvora istovremeno oslobađajući NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Lai i Eberl, 1986, Barbarick i dr., 1990, Pickering i dr., 2002). Šaržni eksperimenti sa smešama NH<sub>4</sub>-Cp/PR i ranije su ispitivani a dobijeni rezultati pokazali su da interakcija dva minerala utiče na jonsku izmenu i rastvaranje PR (Allen i dr., 1993, Barbarick i dr., 1990). Takođe je sugerisano da kompozitno đubrivo sastavljeno od NH<sub>4</sub>-Cp i PR ima potencijal da obezbedi dovoljne količine N, P, K, i Ca (Allen i dr., 1993). Barbarick i dr. (1990), su predložili hipotezu u kojoj se povećanjem u odnosa NH<sub>4</sub>-Cp/PR u smeši povećava i sadržaj lako dostupnog fosfora kroz hemizam:



### **Predmet ispitivanja**

Predmet tehničkog rešenja je razvoj novog proizvoda, prirodnog mineralnog đubriva na bazi rude fosfora i zeolita, modifikovanog amonijumovim jonom, definisanih fizičko-hemijskih karakteristika, pre svega u pogledu sadržaja hranljivih materija (P,N,K) neophodnih za ishranu biljaka-usklađenih sa nacionalnim Pravilnikom o uslovima za razvrstavanje i utvrđivanje kvaliteta sredstava za ishranu bilja (Sl.gl. 78/09) i važećim dokumentom Evropske Unije (Regulation EC, No. 2003/2003).

### **Cilj ispitivanja**

Dizajniranje, optimizacija i verifikacija parametara tehnološkog procesa dobijanja novog materijala na bazi prirodnih fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel, izrazite fosfomobilizacije u svim zemljišnim uslovima i širokom opsegu pH, ekološki prihvatljivih karakteristika u proizvodnji zdravo bezbedne hrane, čijom primenom će se doprineti povećanju plodnosti zemljišta i povećanju prinosa biomase po hektaru do evropskog proseka, konkurentnog po kvalitetu i ceni

Podaci iz literature pokazuju da se modifikacija zeolita amonijumovim jonima vrši tretiranjem zeolita amonijumovim solima (sulfatima ili hloridima) u velikom višku (Lai i Eberl, 1986; Peter i dr., 2012). Kako bi se izvršila kompletna zamena izmenjivih katjona u zeolitima upotrebljava se velika količina reagenasa, što nije neophodno. Takođe, kompletnom katjonskom izmenom smanjuje se sadržaj  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  u zeolitu potreban za rast biljaka. S tim u vezi, **prva faza ostvarenja cilja**

istraživanja obuhvatila je određivanje i definisanje optimalnih parametara modifikacije prirodnog zeolita amonijum sulfatom (AS) tako da se dobije efikasan i ekonomski isplativ dodatak PR. U tu svrhu ispitivan je postupak parcijalne modifikacije dva tipa zeolita (K-Cp, rumunskog porekla, nalazišta Baia Mare i Ca-Cp, nalazišta Igroš Kopaonik) različitim početnim koncentracijama AS pri različitim reakcionim vremenima. Savremenim metodama statističke analize eksperimentalnih rezultata odabrani su idealni početni parametri modifikacije zeolita kako bi se dobio materijal koji bi svojim sastavom povećao rastvorljivost PR ali i bio adekvatan izvor azota,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , potrebnih biljkama. Odabrani  $NH_4$ -Cp korišćen je u daljem ispitivanju kao dodatak PR.

**Druga faza** istraživanja je obuhvatila ispitivanje uticaja kontaktnog vremena i sastava  $NH_4$ -Cp/ PR smeše na sadržaj nutrijenata u rastvoru. Merenjem sadržaja P, K, Na, Ca i Mg u rastvorima različitih  $NH_4$ -Cp/ PR mešavina i naknadnom statističkom analizom dobijenih podataka odabrani su najbolji procesni parametri kojima se definiše formula novog đubriva FosZel, koje je najbolji izvor optimalnih količina hranljivih materija potrebnih za rast i razvoj biljaka.

### **Pregled stanja u svetu**

Danas se na svetskom tržištu može naći veliki broj komercijalnih proizvoda na bazi prirodnih zeolita koji se kao dodaci zemljištu koriste u poljoprivredi. ZeoCem, ZeoLite Ireland Ltd, Zeolite Australia - ZEL, ZEO-CHEMINDO, samo su neke od kompanija koje se bave proizvodnjom i distribucijom različitih formi zeolita za široku primenu. Registrovane formule kompanije ZeoCem na bazi Cp, kao što su ZeoSand i ZeoGravel, preporučuju se kao aditivi za hidrataciju i zadržavanja hranljivih materija u zemljištu. Takođe ZeoSand kao registrovani zemljišni aditiv nalazi se u listama materijala dozvoljenih za upotrebu u ekološkoj poljoprivrednoj proizvodnji. Aktivirani Cp, Zeo-Agro registrovani proizvod kompanije ZEO-CHEMINDO, takođe se preporučuje kao dodatak zemljištu.

Ipak, pomenuti proizvodi sadrže samo različite forme zeolita - Cp, dok su kompleksne formule prirodnih đubriva, prisutne u značajno manjem broju. Složene formule prirodnih mineralnih đubriva koje se danas mogu naći na svetskom tržištu uglavnom se dobijaju mešanjem zeolita i industrijskih đubriva u formi superfosfata ili monoamonijum fosfata. Tipičan predstavnik ovakvog komercijalnog proizvoda je KlinoFert NPK (ZeoCem), trokomponentno đubrivo koje pored Cp sadrži, monoamonijum fosfat i kalijum sulfat.

Iako su kroz brojne Patente (WO 2013119108 A1, US 6887828 B2, CN 1056589 C) i naučna istraživanja, ustanovljene metode primene različitih oblika zeolita u poljoprivredi i povećanju rastvorljivosti fosfatne rude, komercijalni proizvodi sastavljeni od  $NH_4$ -Cp/ PR u ovom trenutku nisu prisutni na svetskom tržištu.

### **Pregled stanja u Srbiji**

Kod nas kao i u svetu, poslednjih godina primena zeolita kao dodatka zemljištu radi povećanja kvaliteta zemljišta, plodnosti, vodene i vazdušne propustljivosti, sposobnosti upijanja i zadržavanja vode u zemljištu postaje sve popularnija. Ovo potvrđuje sve veći broj domaćih kompanija za preradu i distribuciju prirodnih zeolita kao što su I- Zeolit, ZeoLink, Zeomakler, Hidroponika, Macrolife i drugi. Međutim komercijalna đubriva na bazi prirodnog fosfata i zeolita na srpskom tržištu nisu dostupna.

### **Biznis ideja**

Problemi koji su nastali poslednjih godina u oblasti proizvodnje i upotrebe mineralnih đubriva su osnovni razlog značajnog smanjenja prinosa mnogih ratarskih i drugih biljnih vrsta u našoj zemlji. U vreme maksimalne proizvodnje đubriva u našoj zemlji (pre 1990. godine) prosečna potrošnja aktivne (NPK) materije bila je od 240-270 kg/ha u društvenom sektoru i od 50-80 kg/ha u privatnom sektoru. Prosečna potrošnja aktivne (NPK) materije u tim godinama je bila od 110-120 kg/ha na površinama oba sektora. Pri takvoj upotrebi đubriva beleženi su i rekordni prinosi gajenih kultura: 7-8 t pšenice, 10-15 t kukuruza, 80-100 t šećerne repe, 3-4 t suncokreta, uljane repice i soje po jednom hektaru. Za vreme ekonomskih sankcija (1990-2000 godina) prosečna potrošnja đubriva je iznosila od 20-50 kg/ha, a u godinama tranzicije oko 80 kg/ha aktivne (NPK) materije.

Smanjeni unos hranljivih materija uslovio je značajan pad prinosa u poslednjih deset godina za oko 20% kod pšenice (sa 4,5 t/ha, na 3,7 t/ha), a kod šećerne repe za preko 27% (sa 47,0 t/ha na 37,0 t/ha).

Permanentan pad proizvodnje i potrošnje mineralnih đubriva Srbiju je svrstala na poslednje mesto u Evropi po potrošnji đubriva i prinosu biljne proizvodnje po hektaru (Stevanović i sar., 2009). Današnja situacija je takva da i pored velikog broja registrovanih stranih fabrika đubriva (preko 130 samo) i preko 2000 formulacija koje su u prometu na našem tržištu, prosečna potrošnja đubriva po jedinici površine je ostala ispod svih očekivanja i najniža je u Evropi. Dodatni problem za domaće proizvođače predstavlja i višestruko poskupljenje sirovina za proizvodnju, pre svega fosfata poslednjih godina a koji se obezbeđuje u potpunosti iz uvoza.

Fosfatna ruda svrstava se u red strateških sirovina, s obzirom da je u svetu a posebno u Evropi izražena velika deficitarnost ovog mineralnog resursa. Paul Krugman, dobitnik Nobelove nagrade za ekonomiju 2008. godine, smatra da nakon izlaska iz ekonomske krize ulazimo u svetsku krizu proizvodnje i obezbeđenja dovoljne količine hrane. Po njemu, kriza hrane dolazi zbog sve oskudnijih prirodnih resursa (smanjenje rezervi nafte, vode i fosfata) i globalnog porasta broja stanovništva. Prevazilaženje ovog problema zahteva korenite dugoročne promene u koje se mora uključiti šira društvena zajednica dajući joj nacionalni prioritet, s obzirom da u ukupnom nacionalnom izvozu poljoprivredni proizvodi učestvuju sa oko 25%. Jedan od načina je i razvoj novog tehnološkog postupka dobijanja mineralnih đubriva na bazi domaćih mineralnih sirovina.

Navedene činjenice dodatno su dale aktuelnost istraživanjima prikazanim u ovom tehničkom rešenju posebno činjenica da jugoistočna Srbija-Bosilegrad, Lisina, raspolaže neaktiviranim ležištem PR, koje se svrstava u jedno od najvećih neotvorenih ležišta ovog tipa u Evropi. Na osnovu preliminarnih ispitivanja sirovina je ekološki prihvatljiva u pogledu sadržaja urana i teških metala u odnosu na uvozne, koje sadrže visoke sadržaje teških metala (Pb, Cd, Ni, Cr, Sr) i U do 160g/t.

Na osnovu iznetog, komercijalizacija proizvoda FosZel konkurentnog po karakteristikama i ceni, treba da bude u funkciji održivog upravljanja zemljišnim resursom sa stanovišta podizanja sadržaja aktivnih materija potrebnih za pravilan razvoj biljaka, korekcije parametara plodnosti zemljišta (pH, ukupan azot, lakopristupačni fosfor, kalijum i kalcijum karbonat) i dobijanja ekološki bezbedne hrane, što sve zbirno predstavlja prioritet prema Strategiji razvoja poljoprivrede Republike Srbije, Nacionalnom programu poljoprivrede i nacionalnoj strategiji privrednog razvoja.

U skladu sa strategijom razvoja Srbije, pokretanjem investicionih aktivnosti doprineli bi uvođenju novih tehnologija na bazi domaćih sirovina i postojeće infrastrukture. Pokretanjem proizvodnje dobili bi se nesagledivi ekonomsko-socijalni efekti na nacionalnom nivou a posebno za vrlo nerazvijen južno moravski region (opštine Bosilegrad i Bujanovac).

## 1. Optimizacija procesnih parametara dobijanja parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-zeolita kao komponente prirodnog đubriva

### 1.1 Karakterizacija materijala

Zeoliti iz nalazišta Baia Mare, Rumunija (K-Cp), Igroš, Kopaonik (Ca-Cp) upotrebljeni su u eksperimentu ispitivanja parametara modifikacije. Hemijski sastav upotrebljenih zeolita dat je u Tabeli 1.

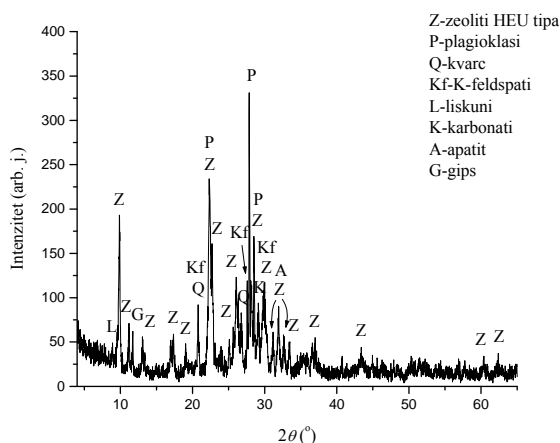
**Tabela 1.** Hemijski sastav zeolita

Tip zeolita	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	loi
	mas %								
Ca-Cp	63.60	11.81	1.74	7.35	0.69	0.40	4.40	0.169	9.81
K-Cp	65.89	12.86	2.06	4.90	0.95	0.17	0.97	1.14	11.26

U eksperimentu upotrebljena je isprana i osušena frakcija zeolita klase krupnoće -1+0,50 mm. Katjonski kapacitet izračunat je EPA metodom Br. 9081 i iznosio je za K-Cp, 158.2 mequiv/100g zeolita a za Ca-Cp, 153.5 mequiv/100g zeolita (Mihajlović i dr. 2013a). pH tačke nultog naelektrisanja površine (pH<sub>PZC</sub>) određen po metodi Milonjic i Ruvarac (1975) iznosio je 7.1 i 7.7, za K-Cp i Ca-Cp, respektivno.

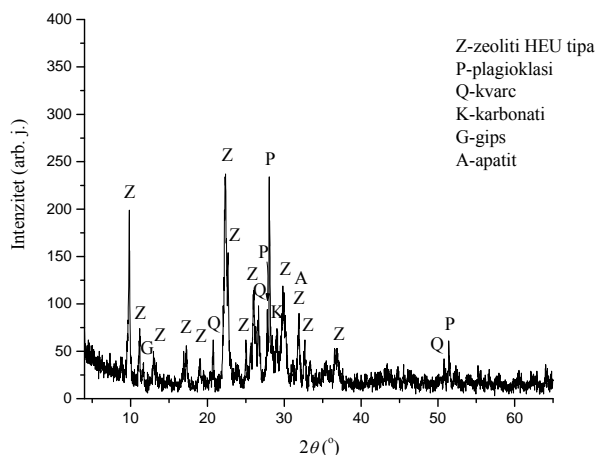
#### 1.1.1 Mineraloški sastav upotrebljenih zeolita

Uzorak K-Cp je ispitivan metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Mineralni sastav analiziranog uzorka je sledeći: zeolitski minerali iz grupe klinoptilolita-hejlandita, kvarc, feldspati, karbonati (kalcit), liskuni, gips, apatit (Slika 1). Najzastupljeniji su zeolitski minerali i feldspati, dok su manje zastupljeni kvarc i liskuni. Kod feldspata dominantnije su zastupljeni plagioklasi u odnosu na K-feldspate. Karbonati (kalcit), gips i apatit su zanemarljivo prisutni. Važno je istaknuti da je udeo vulkanskog stakla značajan, a da je stepen kristaliniteta vrlo nizak.



**Slika 1.** Difraktogram praha uzorka K-Cp.

Mineralni sastav analiziranog Ca-Cp uzorka je sledeći: zeolitski minerali iz grupe klinoptilolita-hejlandita, kvarc, feldspati, karbonati (kalcit), gips, apatit (Slika 2). Najzastupljeniji su zeolitski minerali i feldspati, dok je kvarc manje zastupljen. Kod feldspata dominantnije su zastupljeni plagioklasi u odnosu na K-feldspate. Karbonati (kalcit), gips i apatit su zanemarljivo prisutni. Udeo vulkanskog stakla je značajan, a stepen kristaliniteta vrlo nizak.



**Slika 2.** Difraktogram praha uzorka Ca-Cp.

## 1.2 Eksperiment modifikacije zeolita

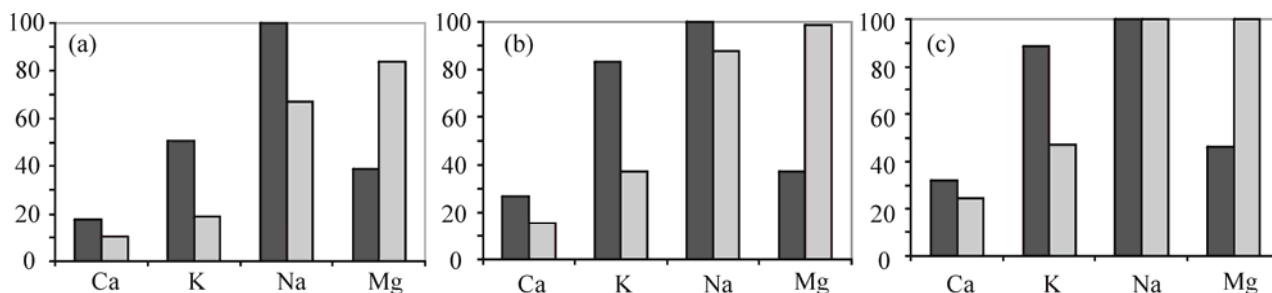
Eksperiment modifikacije zeolita je postavljen u dve grupe (K- i Ca-Cp) u tri različita odnosa zeolita i  $\text{NH}_4^+$ . Po 20 g zeolita je tretirano je sa 75 ml 0.5M AS (odnos 1: 2.5 ), 1M AS (odnos 1:5) and 1.5 M AS (odnos 1:7.5) u tri ponavljanja. Pomenuti odnos predstavlja stehiometrijski odnos između određenog KK prirodnog zeolita i  $\text{NH}_4^+$  jona iz AS potreban za kompletnu katjonsku izmenu. Uzorci su mešani na rotacionom šejkeru 6, 12 i 18h na 220  $\text{omin}^{-1}$ . Nakon filtriranja, koncentracije katjona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u rastvoru mereni su atomskim absorpcionim spektrofotometrom Perkin Elmer AAS "703". Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 2.

**Tabela 2.** Srednje koncentracije izmenjenih katjona i njihove standardne devijacije nakon različitih tretmana modifikacije K- i Ca-Cp

Br.	t (h)	$C_{AS}$ (M)	K- Cp				SS
			Ca	K	Na	Mg	
							$\text{mgL}^{-1}$
1	6	0.5	941.17±1.73 <sup>b</sup>	2924.61±8.66 <sup>f</sup>	723.06±5.77 <sup>c</sup>	48.33±0.47 <sup>c</sup>	0.11
2	6	1	1435.65±8.95 <sup>e</sup>	4613.51±24.95 <sup>g</sup>	843.52±0.50 <sup>e</sup>	42.29±0.21 <sup>b</sup>	0.49
3	6	1.5	1740.04±5.83 <sup>h</sup>	4837.05±18.03 <sup>b</sup>	910.95±4.35 <sup>a</sup>	55.91±0.11 <sup>d</sup>	<b>0.83</b>
4	12	0.5	880.28±3.40 <sup>a</sup>	2810.85±12.94 <sup>e</sup>	714.32±6.00 <sup>bc</sup>	62.52±0.13 <sup>f</sup>	0.14
5	12	1	1356.70±10.59 <sup>d</sup>	4514.38±20.88 <sup>a</sup>	826.59±3.86 <sup>d</sup>	57.91±0.22 <sup>e</sup>	0.53
6	12	1.5	1641.65±2.46 <sup>g</sup>	4772.86±44.21 <sup>bc</sup>	907.56±5.08 <sup>a</sup>	73.03±0.23 <sup>a</sup>	<b>0.88</b>
7	18	0.5	866.60±6.21 <sup>a</sup>	2719.43±18.75 <sup>d</sup>	706.67±3.67 <sup>b</sup>	72.52±0.25 <sup>a</sup>	0.16
8	18	1	1314.74±4.49 <sup>c</sup>	4478.98±34.92 <sup>a</sup>	822.59±4.88 <sup>d</sup>	69.63±0.34 <sup>g</sup>	0.57
9	18	1.5	1573.69±2.17 <sup>f</sup>	4738.46±23.01 <sup>b</sup>	904.94±8.93 <sup>a</sup>	87.06±0.84 <sup>h</sup>	<b>0.93</b>
							Ca-Cp
Br.	t (h)	$C_{AS}$ (M)	Ca	K	Na	Mg	SS
							$\text{mgL}^{-1}$
10	6	0.5	617.47±1.99 <sup>c</sup>	272.11±1.68 <sup>d</sup>	953.28±5.56 <sup>e</sup>	366.05±2.88 <sup>a</sup>	0.22
11	6	1	910.22±3.43 <sup>f</sup>	454.62±1.03 <sup>g</sup>	1182.68±6.24 <sup>f</sup>	469.34±4.20 <sup>b</sup>	0.41
12	6	1.5	1424.28±12.06 <sup>i</sup>	562.54±2.53 <sup>h</sup>	1409.33±5.45 <sup>g</sup>	491.57±3.71 <sup>c</sup>	0.61
13	12	0.5	567.48±3.48 <sup>b</sup>	236.80±1.12 <sup>c</sup>	888.48±3.07 <sup>d</sup>	532.52±1.14 <sup>d</sup>	0.24
14	12	1	841.16±7.72 <sup>e</sup>	433.87±2.16 <sup>f</sup>	1135.07±10.17 <sup>a</sup>	633.59±2.58 <sup>f</sup>	0.43
15	12	1.5	1341.50±5.53 <sup>h</sup>	548.53±4.96 <sup>a</sup>	1374.65±6.91 <sup>b</sup>	661.36±1.36 <sup>g</sup>	0.64
16	18	0.5	543.34±3.62 <sup>a</sup>	219.55±1.09 <sup>b</sup>	851.19±5.75 <sup>c</sup>	621.72±1.74 <sup>ge</sup>	0.25
17	18	1	807.54±7.06 <sup>d</sup>	422.55±2.36 <sup>e</sup>	1116.37±8.25 <sup>a</sup>	725.93±1.71 <sup>h</sup>	0.45
18	18	1.5	1295.92±10.86 <sup>g</sup>	546.70±2.47 <sup>a</sup>	1369.35±9.28 <sup>b</sup>	767.74±3.34 <sup>i</sup>	0.66

<sup>a-i</sup> Različita slova u istom redu označavaju značajne razlike na  $p < 0.05$  nivou (prema post-hoc Tukey's HSD testu)

Procenat izmenjenih katjona u odnosu na katjonski kapacitet zeolita prikazan je na Slici 3.



**Slika 3.** Procenat izmenjenih katjona nakon modifikacije prirodnih zeolita (■ - K-Cp ■- Ca-Cp) pri različitim odnosu zeolita i  $\text{NH}_4^+$  (nakon 18h), (a) 1: 2.5 (b) 1: 5 (c) 1 : 7.5.

Analizirajući procenat izmenjenih katjona u odnosu na KK prirodnog zeolita može se primetiti da i nakon 18h nije došlo do kompletne izmene katjona sa  $\text{NH}_4^+$  ni pri korišćenju najviših koncentracija modifikatora kod oba tipa zeolita. Samo su  $\text{Na}^+$  (kod K-Cp) i  $\text{Mg}^{2+}$  (Ca-Cp) potpuno izmenjeni, dok su ostali katjoni delom zaostali u zeolitu. Izmena  $\text{K}^+$  sa  $\text{NH}_4^+$  u K-Cp je vrlo efikasna pri odnosu 1:7.5, dok je okvirno pola količine  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  zaostalo u zeolitu. Izmena  $\text{Ca}^{2+}$  kod oba tipa zeolita postepeno raste porastom koncentracije AS do 30%. Uzimajući u obzir podatke iz literature gde su slične smeše đubriva sa  $\text{NH}_4\text{Cp}$  upotrebljene kao izvor azota i drugih nutrijenata (Barbarick i dr., 1990; Allen i dr., 1993; Pickering i dr., 2002), ovde predloženi parametri modifikacije mogu se smatrati upotrebljivim za biljke. Dodatno, izmenljivi  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  zaostali u zeolitu nakon modifikacije postaju lako dostupni biljkama. Dakle, parcijalno modifikovani zeolit ima potencijal za snabdevanjem glavnih biljnih nutrijenata u dovoljnim količinama potrebnim za njihov rast i razvoj (Pickering i dr., 2002). Isti eksperiment ponovljen je sa uvećenom šaržom zeolita od 1 kg. Dobijeni rezultati odlično su korelirali sa gore predstavljenim eksperimentom u laboratorijskim uslovima.

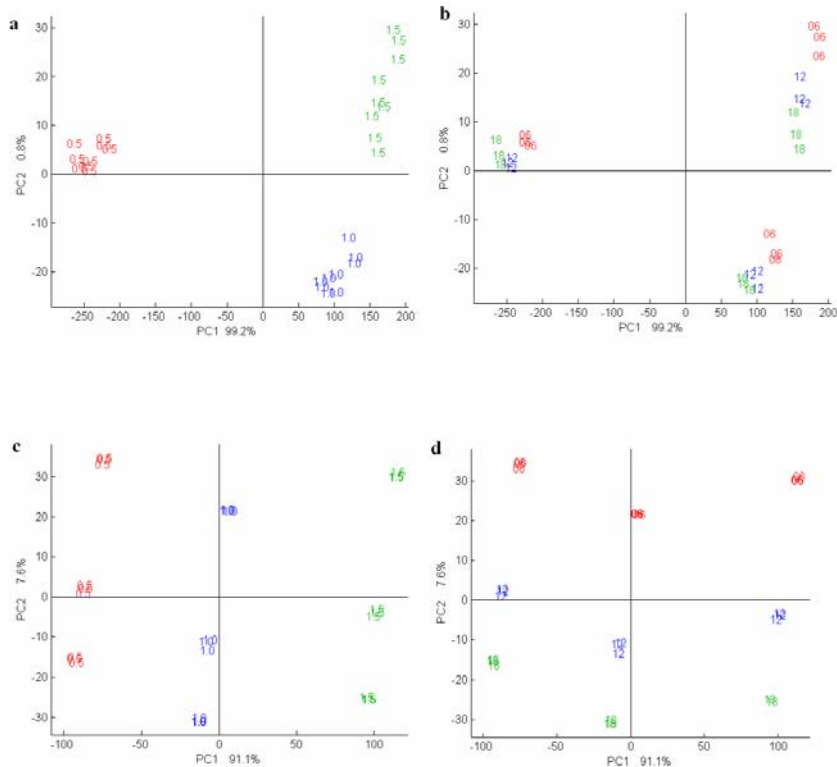
Izmerene pH vrednosti rastvora dobijenih nakon različitih tretmana modifikacije oba tipa zeolita variraju između 7.1 i 7.6. Na ovim pH vrednostima oko tačke nultog naelektrisanja površina čestica zeolita je nenaelektrisana, što ukazuje na to da se apsorpcija amonijum jona na zeolitu odvija najvećim delom mehanizmom jonske izmene. Na radnom pH oko 7 (destilovane vode) konkurentnost katjonske izmene vodonikovih jona sa  $\text{NH}_4^+$  je smanjena što isključuje potrebu za podešavanjem pH sredine u procesu modifikacije čime se pojeftinjuje predstavljeni postupak.

### 1.3 Analiza glavnih komponenti katjonske izmene

Analiza glavnih komponenti (PCA - *Principal Component Analysis*) je primenjena sa ciljem utvrđivanja (1) razlika u uticaju odabranih procesnih parametara na ispitivane uzorke i (2) međusobnu povezanost osnovnih parametara procesa i izmerene koncentracije katjona izračunavanjem korelacionih dijagrama. Analiza glavnih komponenti je izvedena pomoću programa Unscrambler (verzija 10.1, CAMO Proces AS, Oslo, Norveška) i „in-house” razvijene rutine pisane u MATLAB - u (verzija R2010, The MathWorks, Natick, MA) (Mihajlović i dr. 2014).

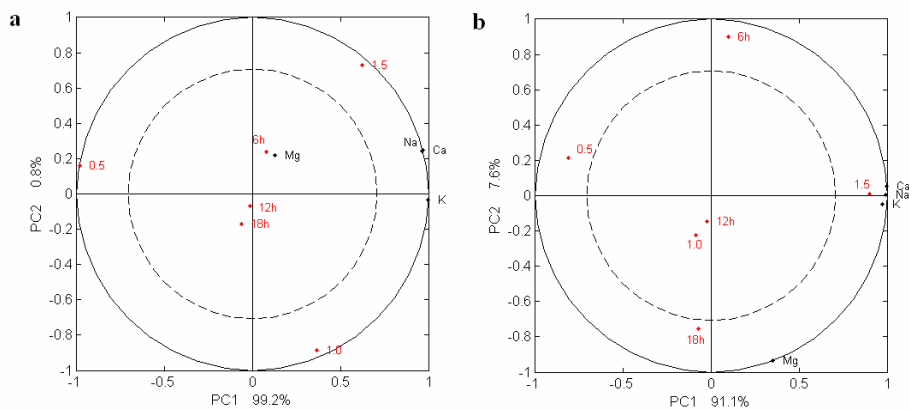
Detaljna automatska matrica dobijenih podataka za tri reakciona vremena (6-18h) i tri koncentracije AS koncentracije (0,5-1,5M) je podvrgnuta analizi glavnih komponenti. Za vizualizaciju trendova promenljivih i sagledavanje efikasnosti korišćenih parametara, predstavljen je dijagram analize glavnih komponenti (PCA dijagram) procesa modifikacije K-Cp i Ca-Cp upotrebom prve dve glavne komponente (PC1 i PC2) (Slika 4).





**Slika 4.** PCA dijagrami modifikacije K- Cp (a, b) i Ca-Cp (c,d); dijagrami analize glavnih komponenti za K-Cp (a) i Ca-Cp (c), gde su uzorci označeni u skladu sa koncentracijom AS ; dijagrami analize glavnih komponenti za K-Cp (b) i Ca-Cp (d), gde su uzorci označeni u skladu sa reakcionm vremenom

Promena koncentracije AS najviše utiče na varijaciju promenljivih u oba tipa zeolita, izazivajući grupisanje uzoraka tretiranih različitim koncentracijama modifikatora. Prva komponenta PC prikazuje najveći uticaj efekta promene koncentracije od modifikatora, respektivno, a uzorci po ovoj komponenti su jasno odvojeni duž PC1 kod uzoraka oba tipa zeolita (Slike 5a,c). U slučaju K-Cp, unutar različitih koncentracionih klastera postoji manji stepen razdvajanja u odnosu na reakciono vreme (Slika 5a,b). Nasuprot tome kod Ca-Cp, grupisanje uzoraka je vidljivo za oba procesna parametra. Ovde PC2 jasno prikazuje varijacije u uzorcima izazvane različitim reakcionim vremenima (Slike 5c,d).



**Slika 5.** Korelacioni PCA dijagram za K-Cp (a) i Ca-Cp (b) gde su različiti procesni parametri označeni crvenom bojom

Korelacioni PCA dijagrami oba tipa zeolita ukazuju da su koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  u pozitivnoj korelaciji sa PC1. Koncentracija  $\text{Mg}^{2+}$  kod K-Cp je u blagoj pozitivnoj korelaciji sa PC1 i PC2, dok je kod Ca-Cp,  $\text{Mg}^{2+}$  u snažno negativnoj korelaciji sa PC2 (Slika 5).

**Zaključak:** Iz standardnih ocena (SS-Standard scores) kvaliteta katjonske izmene i PCA analize pod različitim procesnim parametrima, vremenom (6-18h) i koncentracijom AS (0.5-1.5M) pokazano je da različite koncentracije modifikatora imaju presudan uticaj na finalni rezultat modifikacije (Tabela 2). Konačna ocena kvaliteta modifikacije se povećava dodatkom 0.5M AS nakon 6h kod oba tipa zeolita ali K-Cp, pokazuje generalno bolje vrednosti SS. Najbolja katjonska izmena dobijena je upotrebom 1.5M of AS nakon 18h (Tabela 2). Najbolje ocene kvaliteta katjoske izmene dobijene su za uzorke K-Cp za najveće koncentracije AS (1.5M) i procesnim vremenima od 6h (0.83), 12h (0.88) i 18h (0.93).

Analizom dobijenih rezultata zaključeno je K-Cp modifikovan 1.5M AS (odnos 1:7.5) u vremenu 18h najbolji izbor za dobijanje optimalnog  $\text{NH}_4\text{-Cp}$  kao dodatka PR kako bi se dobilo novo ekološko đubrivo FosZel. Ovako dobijeni  $\text{NH}_4\text{-Cp}$  u sebi sadrži najvažnije nutrijente potrebne za rast i razvoj biljaka. Takođe, u predloženom tehnološkom postupku dobijanja parcijalno modifikovanog  $\text{NH}_4\text{-Cp}$  upotrebljena je desetostruko manja količina modifikatora nego uobičajeno korišćena u sličnim eksperimentalnim studijama (Lai i Eberl, 1986; Peter i dr, 2012), što je značajan rezultat sa stanovišta održivog razvoja poljoprivrede, uključujući zaštitu zemljišta i zaštitu prirodnih resursa.

## 2. Optimizacija procesnih parametara dobijanja prirodnog đubriva FosZel na bazi parcijalno modifikovanog $\text{NH}_4\text{-Cp}$ i fosfatne rude ležišta Lisina

### 2.1 Karakterizacija materijala

Hemijski sastav PR nalazišta Lisina upotrebljene u eksperimentu dat je u Tabeli 3. Za potrebe eksperimenta upotrebljen je uzorak klase krupnoće  $<37\mu\text{m}$ .

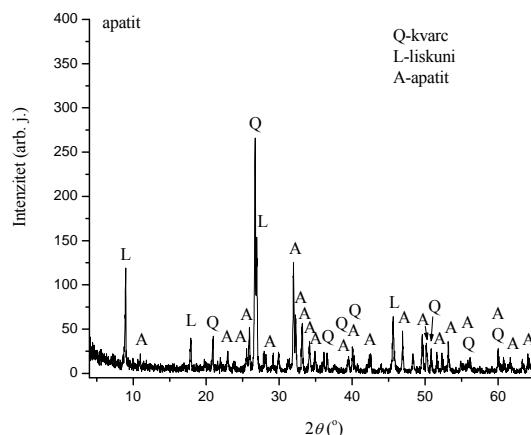
**Tabela 3.** Hemijski sastav PR upotrebljenog u eksperimentu

Oksid	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	S	F	V	G.Ž
mas %	9.72	52.3	3.39	3.57	0.450	18.0	0.320	0.160	2.76	0.300	0.282	0.011	4.87
Element	Mo	U	Co	Cu	Zn	Mn	Se	Pb	Cd	Sn	Ni	As	
$\text{mgL}^{-1}$	20.0	6.00	20.0	28.0	91.0	476	3.00	$<20.0$	$<20.0$	$<20.0$	35.0	10.0	

Na osnovu prikazanih rezultata PR-Lisina ima karakter ekološko bezbedne sirovine zbog niskih sadržaja teških metala, naročito urana, što nije slučaj sa uvoznim fosfatima, ali i karakter sirovine bogate nutritivnim elementima neophodnih za rast i razvoj biljaka.

#### 2.1.1 Mineraloški sastav fosfatne rude Lisina

Uzorak je ispitan metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Mineralni sastav analiziranog uzorka je sledeći: *kvarc*, *liskuni*, *apatit*. Najzastupljeniji su apatit, a manje kvarc i liskuni (Slika 6).



**Slika 6.** Difraktogram praha uzorka fosforne rude ležišta Lisina

## 2.2 Šaržni eksperiment

Odabrana frakcija  $\text{NH}_4\text{-Cp}$  (K-Cp modifikovan 1.5M AS (odnos 1:7.5) u vremenu 18h) pomešana je sa PR u tri odnosa 5:1, 10:1 i 15:1 gde je svaka smeša sadržala 4 g PR. Smeše složenog đubriva stavljene su u erlenmajere od 300 ml u koje je dodato 200 ml destilovane vode. Uzorci su mešani na rotacionom šejkeru 24, 48 i 72h na  $220 \text{ omin}^{-1}$ . Nakon filtriranja, filtrati su ispitivani na sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra Perkin Elmer AAS "703". Koncentracija fosfora u dobijenim rastvorima određivana je kolorimetrijski (Mihajlović i dr., 2014). Predstavljeni eksperiment ponovljen je sa uvećenom šaržom zeolita od 1 kg.

### 2.2.1 Koncentracije nutrijenata u rastvorima $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$ smeša

Kako bi utvrdili kapacitet snabdevanja biljaka hranljivim materijama i dinamiku njihovog otpuštanja iz odabranih smeša đubriva, merene su koncentracije P, Ca, K, Na i Mg u rastvorima različitih  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  smeša nakon 24, 48 i 72h (Tabela 4). Kako bi se ispitaio uticaj dodavanja modifikovanog zeolita rudi fosfora, prikazane koncentracije elemenata upoređene su sa korespondentnim koncentracijama oslobođenih iz čistog PR (Mihajlović i dr., 2014).

**Table 4.** Srednje koncentracije hranljivih materija u rastvoru i njihove standardne devijacije za različita vremena mešanja  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  smeša različitog sastava.

Br.	t (h)	PR/ $\text{NH}_4\text{-Cp}$ odnos	P Ca K Na Mg					pH
			$\text{mgL}^{-1}$					
1	24	0:1	0.00±0.00 <sup>a</sup>	5.00±0.09 <sup>a</sup>	3.53±0.04 <sup>a</sup>	0.21±0.00 <sup>c</sup>	0.11±0.00 <sup>a</sup>	7.45
2	24	5:1	0.36±0.00 <sup>f</sup>	155.00±2.99 <sup>e</sup>	21.35±0.48 <sup>d</sup>	3.78±0.02 <sup>d</sup>	12.65±0.18 <sup>b</sup>	8.53
3	24	10:1	0.42±0.01 <sup>d</sup>	372.50±4.05 <sup>f</sup>	32.95±0.29 <sup>c</sup>	6.11±0.09 <sup>a</sup>	33.00±0.88 <sup>c</sup>	8.55
4	24	15:1	0.53±0.01 <sup>bc</sup>	700.50±7.29 <sup>i</sup>	37.13±0.54 <sup>g</sup>	6.06±0.10 <sup>a</sup>	45.89±0.68 <sup>c</sup>	8.62
5	48	0:1	0.00±0.00 <sup>a</sup>	6.00±0.17 <sup>a</sup>	3.60±0.05 <sup>a</sup>	0.25±0.00 <sup>c</sup>	0.13±0.00 <sup>a</sup>	7.47
6	48	5:1	0.41±0.01 <sup>d</sup>	112.50±3.40 <sup>c</sup>	19.45±0.32 <sup>b</sup>	3.59±0.02 <sup>d</sup>	11.25±0.10 <sup>b</sup>	8.55
7	48	10:1	0.52±0.01 <sup>b</sup>	470.00±7.85 <sup>b</sup>	33.25±0.55 <sup>c</sup>	6.27±0.09 <sup>ab</sup>	46.25±0.39 <sup>c</sup>	8.66
8	48	15:1	0.57±0.01 <sup>e</sup>	552.50±3.80 <sup>g</sup>	41.07±0.70 <sup>h</sup>	6.41±0.12 <sup>b</sup>	47.94±0.61 <sup>f</sup>	8.70
9	72	0:1	0.01±0.00 <sup>a</sup>	6.60±0.15 <sup>a</sup>	3.71±0.04 <sup>a</sup>	0.28±0.00 <sup>c</sup>	0.15±0.00 <sup>a</sup>	7.46
10	72	5:1	0.53±0.01 <sup>bc</sup>	135.00±1.95 <sup>d</sup>	20.15±0.33 <sup>b</sup>	3.78±0.08 <sup>d</sup>	15.60±0.34 <sup>d</sup>	8.59
11	72	10:1	0.55±0.02 <sup>cc</sup>	480.00±6.56 <sup>a</sup>	31.45±0.19 <sup>e</sup>	6.48±0.13 <sup>b</sup>	53.50±0.07 <sup>g</sup>	8.61
12	72	15:1	0.82±0.02 <sup>g</sup>	602.50±14.96 <sup>c</sup>	35.82±0.49 <sup>f</sup>	6.27±0.08 <sup>ab</sup>	61.69±1.01 <sup>a</sup>	8.75

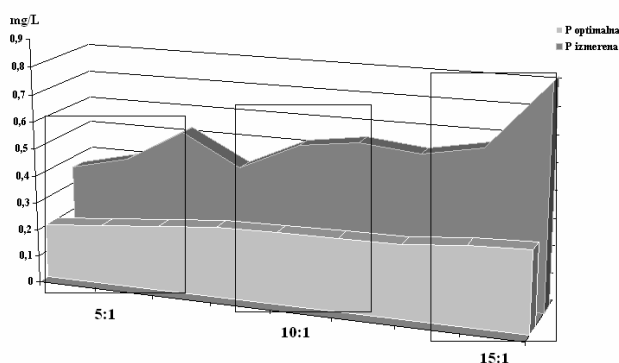
<sup>a-c</sup> Različita slova u istom redu označavaju značajne razlike na  $p < 0.05$  nivou (prema post-hoc Tukey's HSD testu)

### NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u rastvoru

Prema podacima iz literature optimalna koncentracija azota u zemljištu potrebna za maksimalni prinos poljoprivrednih kultura varira između 150 i 300 mgL<sup>-1</sup> (Marshner, 2012). Primenom hemijskih đubriva, biljke se snabdevaju azotom preko dve njegove osnovne hemijske forme, nitrata (NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-N) i amonijum jona (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N). Za zadovoljavajući prinos i u zavisnosti od tipa biljne vrste mogu se kombinovati obe forme a ponekad primenjivati samo NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (Marshner 2012). Biljke koje rastu na kiselim zemljištima sa niskim redoks potencijalom preferiraju NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jone (Lee 1999). Uzimajući u obzir stepen zasićenosti upotrebljenog zeolita, preračunati ukupni sadržaj (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) iz zeolita upotrebljenom u NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeši je 4, 8 i 12 gL<sup>-1</sup> za 5:1, 10:1 i 15:1 odnos, respektivno. Prema tome sve tri NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeše upotrebljene u eksperimentu imaju potencijal da zadovolje potrebe biljaka za azotom i pri veoma niskom stepenu oslobađanja NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### Fosfor

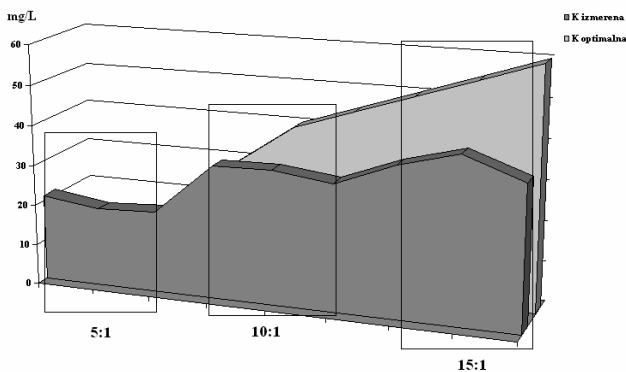
Koncentracija P u zemljišnim rastvorima pogodna za rast i razvoj najvećeg broja biljaka i poljoprivrednih kultura varira između 0.2 i 0.3 mg L<sup>-1</sup> (Tisdale i dr., 1985). Koncentracija P u rastvorima ispitivanih NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeša je u opsegu između 0.36 - 0.82 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 4). Dobijeni rezultati ukazuju da ispitivane smeše prirodnog đubriva u svim odnosima oslobađaju dovoljne količine P potrebnog za rast i razvoj biljaka. (Slika 7).



**Slika 7.** ■ - Optimalne koncentracije P u rastvorima zemljišta, ■ - Izmerene koncentracije P u rastvorima različitih NH<sub>4</sub>-Cp/PR supstrata

### Kalijum

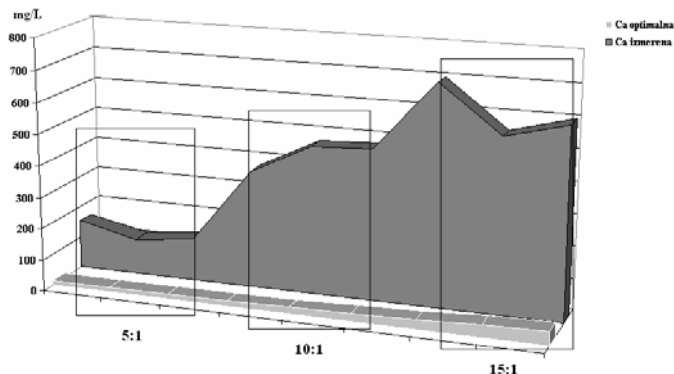
Optimalna koncentracija K u zemljišnim rastvorima potrebna biljkama varira u opsegu od 8.6 i 60.0 mg L<sup>-1</sup> (Tisdale i dr., 1985). Vrednosti K u rastvorima različitih NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeša variraju u oblasti nižih i srednjih optimalnih vrednosti što ukazuje da rastvori ispitivanih smeša sadrže dovoljne količine ovog nutrijenta (Slika 8). Najviša koncentracija K u rastvoru od 41.13 mg L<sup>-1</sup> prisutna je u NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeši sa najvećim udelom zeolita (Tabela 4).



**Slika 8.** ■ - Optimalne koncentracije K<sup>+</sup> u rastvorima zemljišta, ■ - Izmerene koncentracije K<sup>+</sup> u rastvorima različitih NH<sub>4</sub>-Cp/PR supstrata

### Kalcijum

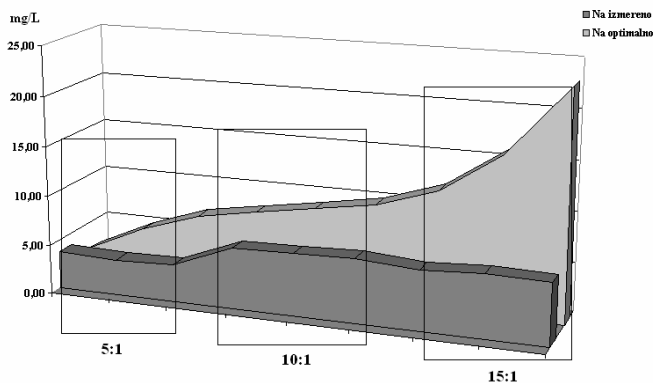
Tipične koncentracije Ca u rastvorima zemljišta potrebne za visoke prinose poljoprivrednih kultura ne bi trebalo da budu niže od  $14.8 \text{ mg L}^{-1}$  (Tisdale i dr., 1985). Koncentracije Ca u rastvorima  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  smeša iznose od  $112.5 - 700.5 \text{ mgL}^{-1}$  (Tabela 4). Dobijeni rezultati ukazuju da ispitivani supstrati mogu obezbediti dovoljne količine Ca potrebne biljkama (Slika 9).



**Slika 9.** ■ - Optimalne koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  u rastvorima zemljišta, ■ - Izmerene koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  u rastvorima različitih  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  supstrata

### Natrijum:

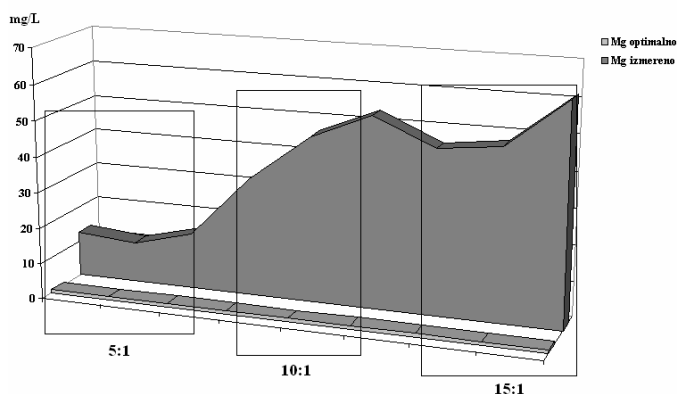
U umerenim klimatskom regionima tipična koncentracija Na u rastvoru zemljišta je u proseku od  $2,3$  do  $23.0 \text{ mg L}^{-1}$  (Marshner 2012). Koncentracije Na u rastvorima  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  smeša su relativno niske i variraju između  $3.59$  i  $6.48 \text{ mg L}^{-1}$  (Slika 10). Dobijene smeše su stoga u stanju da obezbede dovoljno Na za rast biljaka u regionima sa umereno kontinentalnom klimom a pri tom da ne indukuju soni stres kod biljaka.



**Slika 10.** ■ - Optimalne koncentracije  $\text{Na}^+$  u rastvorima zemljišta, ■ - Izmerene koncentracije  $\text{Na}^+$  u rastvorima različitih  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  supstrata

### Magnezijum:

Optimalno koncentracija Mg u zemljištu je oko  $0.94 \text{ mg L}^{-1}$  (Marshner 2012). Koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  u rastvoru  $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$  smeše su u opsegu od  $11.25$  do  $61.69 \text{ mgL}^{-1}$  što ukazuje na to da će dovoljno Mg biti dostavljeno zemljištu od strane testiranih supstrata ( Slika 11).



**Slika 11.** ■ - Optimalne koncentracije Mg u rastvorima zemljišta, ■ - Izmerene koncentracije Mg u rastvorima različitih NH<sub>4</sub>-Cp/PR supstrata

### 2.3 Analiza glavnih komponenti u sistemu NH<sub>4</sub>-Cp/PR

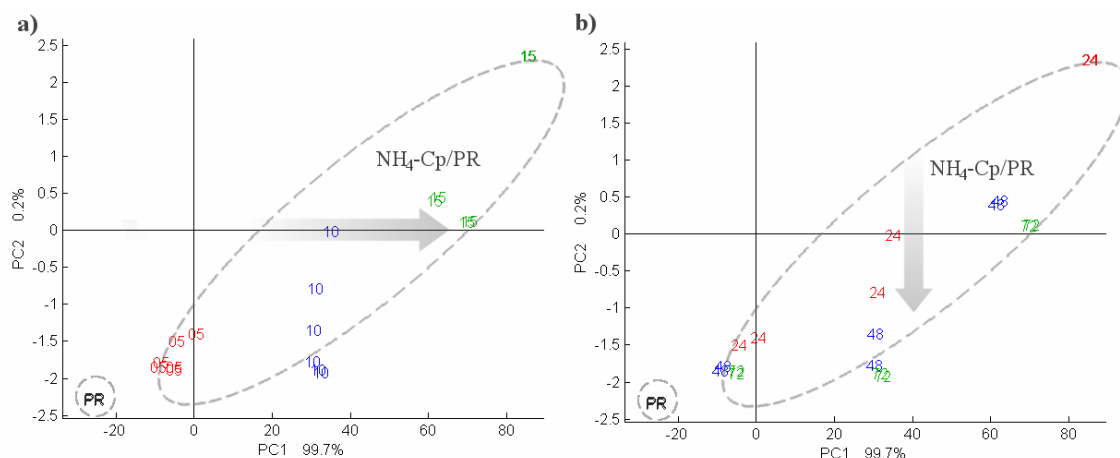
Detaljna automatska matrica eksperimentalnih podataka za tri vremena kontakta (24, 48 i 72h) i tri NH<sub>4</sub>-Cp/PR odnosa (5:1, 10:1 i 15:1) je podvrgnuta analizi glavnih komponenti.

#### Efekat promene NH<sub>4</sub>-Cp/PR odnosa:

PCA dijagram sa uzorcima grupisanim u odnosu na NH<sub>4</sub>-Cp/PR odnos predstavljen je na slici 12. Jasno razdvajanje uzoraka različitog sastava je vidljivo duž prve glavne komponente koja čini 99,7% ispitane varijacije. Osim toga, varijacija između supstrata različitog sastava je takođe primetna duž druge glavne komponente (0,2% ispitane varijacije). Ovo ukazuje da je sastav smeše ima vrlo jak uticaj na ponašanje NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeše tj. uzorci sa navećim učešćem zeolita imaju najjači uticaj na koncentracije ispitivanih katjona u rastvoru (Sl. 12a).

#### Efekat kontaktnog vremena:

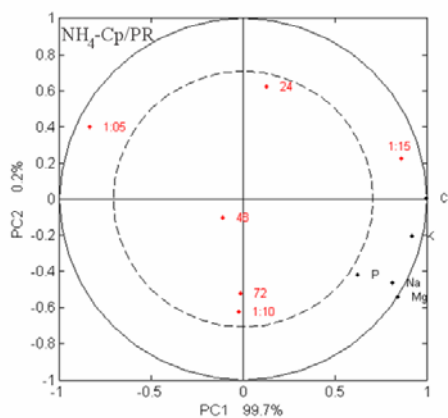
PCA dijagram uzoraka obeleženih prema vremenu trajanja kontakta prikazan je na slici 12b. Jasnije razdvajanje između NH<sub>4</sub>-Cp/PR supstrata može se posmatrati duž druge glavne komponente. Takođe se može videti da se uticaj kontaktnog vremena povećava kao se odnos zeolit / PR povećava, što znači da je najjači efekat vremena na supstrate sa 15:1 zeolit/PR odnos (ovi uzorci su više razdvojeni od ostalih, slika 12).



**Slika 12.** Dijagrami analize glavnih komponenti primenjeni na sve uzorke označenih prema a) zeolit / PR odnosu (gde 05 označava 5:1, 10 označava 10:1 i 15 označava 15:1 odnos) b) trajanju vremena mešanja (24h, 48h i 72h).

### **Korelacioni PCA dijagram:**

Sa dijagrama povezanosti različitih procesnih parametara i sadržaja katjona u rastvoru primećuje se da najveći udeo zeolita u smeši pokazuje najveći uticaj na koncentraciju P, Ca, K, Na i Mg u rastvoru, i to najviše Ca na a najmanje na P (Slika 13). Nabolja korelacija procesnih parametara i sadržaja P u rastvoru đubriva uočava se za kontaktno vreme od 72h i NH<sub>4</sub>-Cp/PR odnos 10:1.



**Slika 13.** Korelacioni PCA dijagram sadržaja nutrijenata u rastvoru NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeša i različitih procesnih parametara (označeni crvenom bojom)

**Zaključak:** Rezultati prikazanog šaržnog eksperimenta i eksperimenta na uvećanom uzorku, pokazali su da gotovo svi ispitivani NH<sub>4</sub>-Cp/PR supstrati imaju kapacitet za snabdevanje biljaka dovoljnim količinama hranljivih materija za njihov rast i razvoj. Dodatak parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-Cp fosfatu Lisina, u mnogome je uticao na porast njegove rastvorljivosti i jonsku izmenu. Koncentracije Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup> u ispitivanim rastvorima đubriva generalno su veće od njihovih optimalnih vrednosti u rastvorima zemljišta. U sve tri ispitivane NH<sub>4</sub>-Cp/PR smeše, koncentracija P u rastvoru bila je viša od optimalnih vrednosti P u zemljištu što ukazuje na to da se PR-Lisina, iako srednje rastvorljivosti, može direktno upotrebiti kao đubrivo uz dodatak parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-Cp (Mihajlović i dr., 2014). PCA analizom u sistemu NH<sub>4</sub>-Cp/PR utvrđeno je da na koncentracije nutrijenata snažno utiču udeo zeolita u smeši i vreme kontakta. Napovoljniji uticaj na sadržaj P u rastvoru ali i Ca, K, Na i Mg postignut je u smeši NH<sub>4</sub>-Cp/PR sa odnosom 10:1 nakon 72h (Mihajlović i dr., 2014).

Treba istaći da dobijeni rezultati ukazuju da u sistemu NH<sub>4</sub>-Cp/PR porast sadržaja hranljivih materija postepeno raste sa vremenom kontakta dva minerala. Ovaj rezultat govori u prilog upotrebe FosZel-a kao sporo-otpuštajućeg đubriva. Lakorastvorna komercijalna industrijska đubriva otpuštaju hranljive materije u kratkom vremenskom periodu pa ih biljke ne mogu usvojiti u dovoljnoj količini, pri čemu najveći deo rastvorenog P i N preči da ugrozi vodotokove. Prednost sporog otpuštanja je da su hranljive materije dostupne biljkama u potrebnim količinama tokom dužeg vremenskog perioda. Dodatno, rizosferni efekat doprinosi oslobađanju hranljivih materija iz đubriva onda kad ih biljke stvarno trebaju. Ovakav način ishrane biljke preferiraju, a i đubrenje se može obavljati ređe, što osim efikasnosti doprinosi i povećanju ekonomičnosti primene FosZel formule.

### **3. Tehnološka šema dobijanja FosZel formule složenog čvrstog đubriva**

Tehnološka šema dobijanja FosZel đubriva data je u tri zasebne tehnološke šeme od kojih prva predstavlja pripremu rude fosfata za postupak dobijanja FosZel-a (Slika 14), druga je priprema rude zeolita za postupak dobijanja FosZel-a (Slika 15). Na osnovu optimizacije procesnih parametara izvedena je treća tehnološka šema postupka dobijanja FosZel-a modifikacijom zeolita i njegovo sjedinjavanje sa fosfatom (Slika 16).

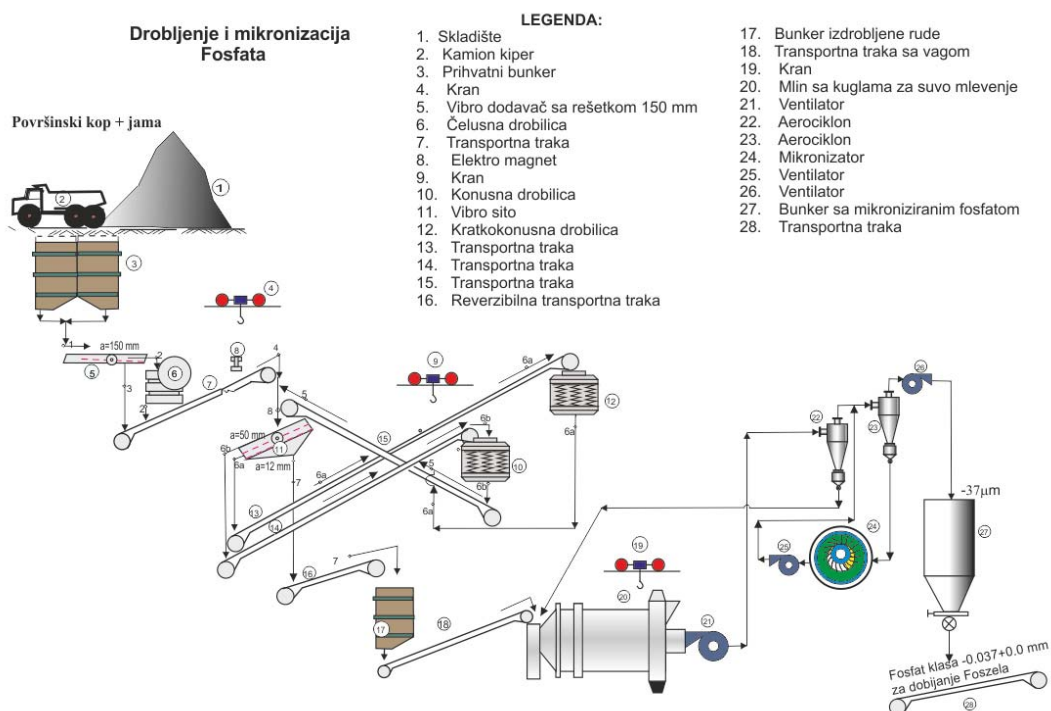
Priprema polaznih sirovina, rude fosfora i zeolita, za dobijanje FosZel đubriva koncipirana je na ranijim laboratorijskim ispitivanjima (Arhiva ITNMS, 1970), verifikaciji kvaliteta upotrebljenih sirovina (Arhiva ITNMS 1993), tehnoloških projekata (Maksimović M i dr., 1981, Milić, D. i dr.,

1990, Arhiva ITMS, 1999) i objavljenih studija izvodljivosti (Radulović D., i dr. 2009) instituta ITNMS.

*Napomena:* Pošto postoje dve ravnopravne sirovine (fosfat i zeolit) od kojih se dobija FosZel to označavanje tehnoloških pozicija na obe tehnološke šeme počinje od pozicije br. 1. Kako obe tehnološke šeme pripreme ruda (Slike 14 i 15) za postupak dobijanja FosZel-a nemaju istu količinu uređaja i opreme odnosno nemaju isti broj tehnoloških pozicija, a treća tehnološka šema (Slika 16) predstavlja njihov nastavak to je odlučeno da tehnološke pozicije uređaja i opreme na trećoj tehnološkoj šemi takođe otpočinju od broja 1.

### 3.1 Opis tehnološke šeme pripreme rude fosfata

Ruda fosfata iz ležišta Lisina okopana površinskom i podzemnom eksploatacijom, ggk 500 mm, dovozi se na skladište otkopane rude (poz. 1), odakle se kamionima kiperima (poz. 2), prebacuje do prihvatnog bunkera (poz. 3) pre drobljenja. Iz prihvatnog bunkera (poz. 3) preko vibro dodavača sa rešetkom otvora 150 mm (poz. 5), ruda krupnoće  $-500 + 150$  mm odlazi na primarno drobljenje u čeljusnu drobilicu (poz. 6). Izdrobljena ruda iz čeljusne drobilice (poz. 6) krupnoće  $-150 + 0,00$  mm, se spaja sa podrešetnim proizvodom rešetke (poz. 5). i trakom (poz. 7) se odvodi na prosejavnje na dvoetažno vibro sito otvora 50 i 12 mm (poz. 11). Otsev gornje etaže sita (poz. 11) klasa  $-150 + 50$  mm se trakom (poz. 14) odvodi na konusnu Symons drobilicu (poz. 10) na sekundarno drobljenje. Otsev donje etaže sita (poz. 11) klasa  $-50+12$  mm se odvodi trakom (poz. 13) na tercijarno drobljenje na krako-konusnu Symons drobilicu (poz. 12). Izdrobljena ruda sa sekundarnog i tercijarnog drobljenja se spaja i preko trake (poz. 15) se vraća na prosejavnje na vibro sito (poz. 11). Na ovaj način se zatvara krug drobljenja rude i kao prosev druge etaže sita (poz. 11) se dobija izdrobljena ruda krupnoće  $-12+0,0$  mm, koja se trakom (poz. 16) transportuje u bunker izdrobljene rude (poz. 17). Iz bunkera izdrobljene rude (poz. 17) ruda se trakom (poz. 18) transportuje na suvo mlevenje u mlin sa kuglama (poz. 20). Iz mlina se ruda ventilatorom (poz. 21) odvodi na cikloniranje (klasiranje) na dve baterije aerociklona (poz. 22 i 23). Aerocikloni su povezani tako da preliv prvog ciklona (poz. 22) predstavlja ulaz za klasiranje na drugi ciklon (poz. 23). Pesak prvog ciklona (poz. 22) se vraća na mlevenje u mlin sa kuglama (poz. 20), dok se pesak drugog ciklona (poz. 23) odvodi na mikronizaciju u mikronizer (poz. 24). Mikronizirana ruda sa izlaza mikronizera (poz. 24) se odvodi ventilatorom (poz. 25) na klasiranje na drugu bateriju aerociklona (poz. 23). Preliv druge baterije aerociklona (poz. 23) klasa  $-0,037$  mm  $+0,00$  mm, se ventilatorom (poz. 26) transportuje u silos sa mikroniziranim fosfatom odakle se trakom (poz. 28) transportuje u proces dobijanja FosZel-a (Slika 14).

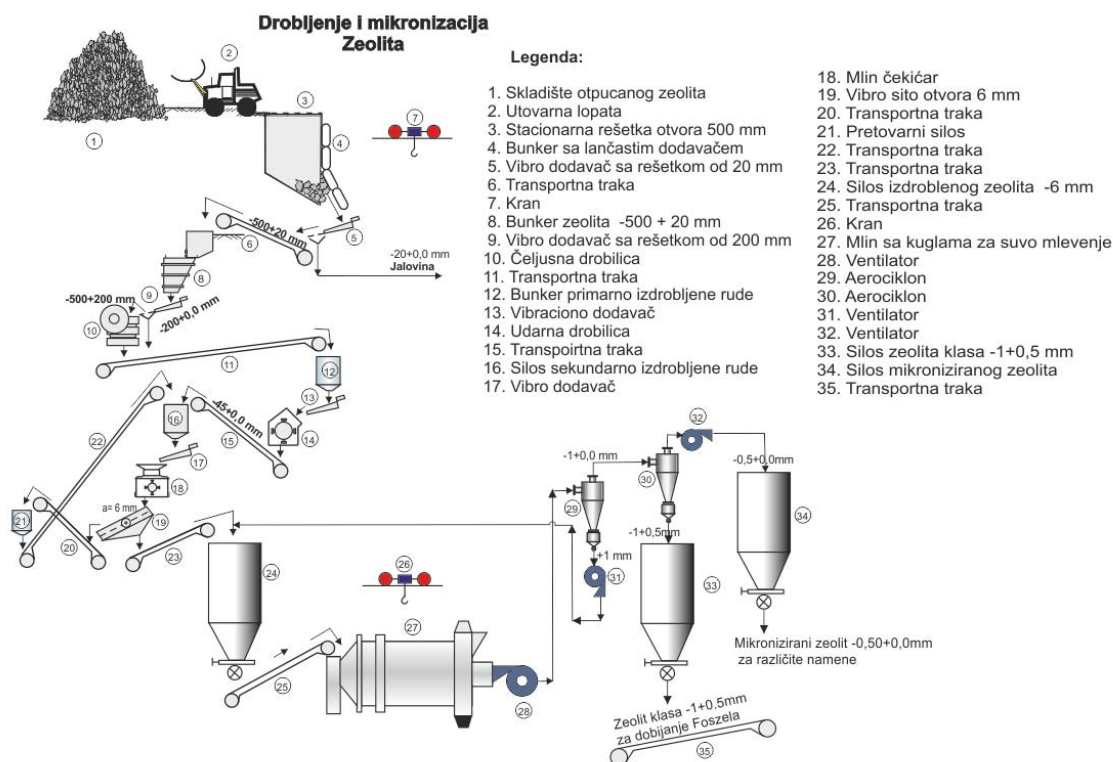


Slika 14. Osnovna tehnološka šema pripreme rude fosfora za dobijanje FosZel đubriva



### 3.2 Opis tehnološke šeme pripreme rude zeolita

Otkopana ruda zeolita, ggk 500 mm, dovozi se na skladište otkopane rude (poz. 1), odakle se utovarnom lopatom (poz. 2), prebacuje do prihvatnog bunkera (poz. 4) na kome se nalazi stacionarna rešetka otvora 500 mm (poz. 3). Iz prihvatnog bunkera sa lančastim dodavačem (poz. 4), ruda odlazi na vibro dodavač sa rešetkom otvora 20 mm (poz. 5) na kome se izdvaja klasa  $-20 + 0,0$  mm. Ova klasa ( $-20 + 0,0$  mm) se odvozi na jalovište i tako se eliminiše zemlja, glinovite komponente, pesak i druge nečistoće koje su otkopane prilikom masovne eksploatacije sa rudom zeolita. Nadrešetni proizvod krupnoće  $-500 + 20$  mm odlazi preko trake (poz. 6) u bunker (poz. 8) pre primarnog drobljenja. Iz bunkera (poz. 8) preko vibro dodavača sa rešetkom otvora 200 mm (poz. 9) zeolit krupnoće  $-500 + 200$  mm odlazi na primarno drobljenje u čeljusnu drobilicu (poz. 10). Izdrobljena ruda iz čeljusne drobilice (poz. 10) krupnoće  $-200 + 0,00$  mm, se trakom (poz. 11) odvodi preko vibrododavača (poz. 13) na sekundarno drobljenje na udarnu drobilicu (poz. 14). Izlaz udarne drobilice (poz. 14) ruda zeolite krupnoće  $-45 + 0,0$  mm se trakom (poz. 15) transportuje u bunker sekundarno izdrobljene rude (poz. 16). Iz silosa (poz. 16) preko vibrirajućeg dodavača (poz. 17) ruda se dozira na tercijsno usitnjavanje koje se obavlja na mlinu čekićaru (poz. 18). Izdrobljena ruda sa tercijsnog usitnjavanja se prosejava na vibro situ otvora 6 mm (poz. 19), pri čemu se nadrešetni proizvod sita klasa  $+6$  mm preko trake (poz. 20) pretovarnog silosa (poz. 21) i trake (poz. 22) vraća u silos sekundarno izdrobljene rude (poz. 16). Podrešetni proizvod sita (poz. 19) klasa  $-6 + 0,00$  mm se preko trake (poz. 23) transportuje u bunker izdrobljene rude (poz. 24). Iz bunkera izdrobljene rude (poz. 24) ruda zeolite se trakom (poz. 25) transportuje na suvo mlevenje u mlin sa kuglama (poz. 27). Iz mlina se ruda zeolite ventilatorom (poz. 28) odvodi na cikloniranje (klasiranje) na dve baterije aerociklona (poz. 29 i 30). Aerocikloni su povezani tako preliv prvog ciklona klasa  $-1 + 0,0$  mm (poz. 29) predstavlja ulaznu sirovinu za klasiranje na drugom ciklonu (poz. 30). Pesak prvog ciklona (poz. 29) klasa  $+1$  mm se vraća pomoću ventilatora (poz. 31) u bunker izdrobljene rude (poz. 24) odakle odlazi na domeljavanje u mlin sa kuglama (poz. 27). Pesak drugog ciklona (poz. 30) klasa  $-1 + 0,5$  mm predstavlja finalni proizvod za dobijanje FosZel-a i odvodi se u silos (poz. 33). Ova klasa ( $-1 + 0,5$  mm) se zatim trakom (poz. 35) odvodi u ciklus dobijanja FosZel-a (Slika 15). Preliv druge baterije aerociklona (poz. 30) predstavlja klasu  $-0,5 + 0,0$  mm, koja se ventilatorom (poz. 32) transportuje u silos mikroniziranog zeolita iz koga se koristi za različite namene.

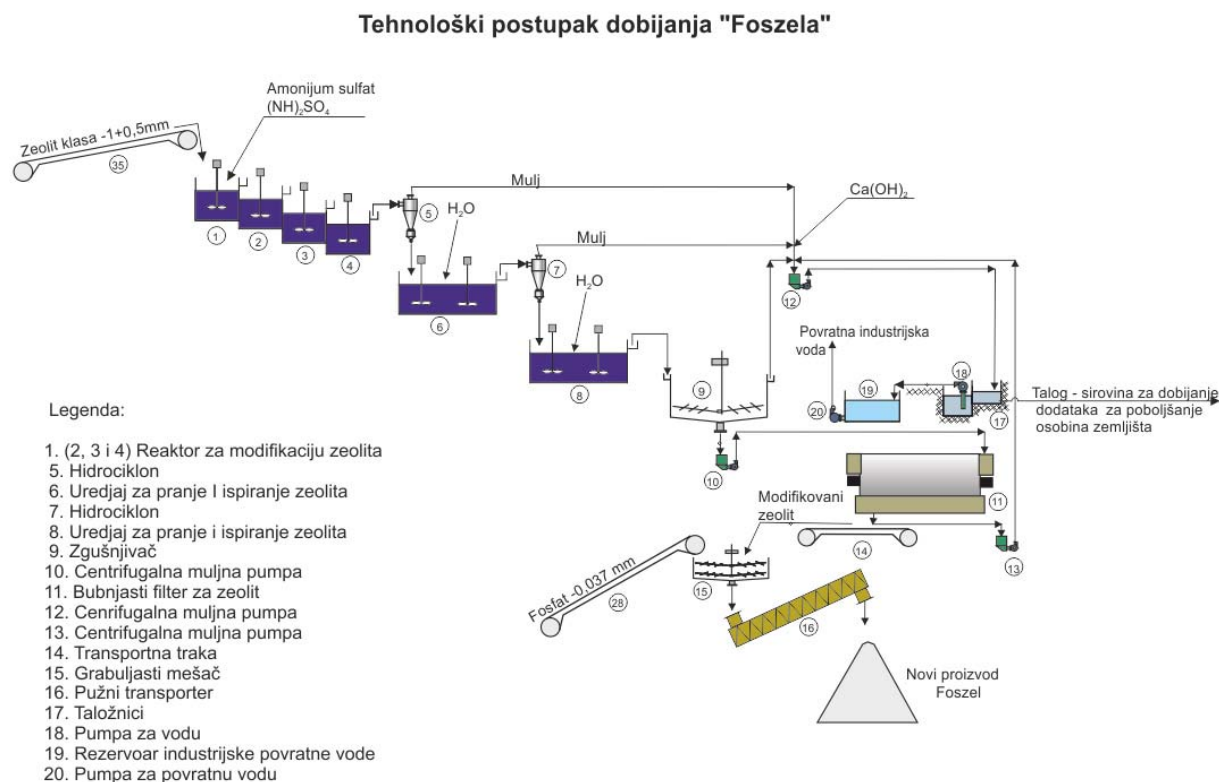


Slika 15. Osnovna tehnološka šema pripreme zeolita za dobijanje FosZel đubriva

### 3.3 Opis tehnološke šeme dobijanja FosZel-a

Iz postupka pripreme rude zeolita usitnjeni zeolit klase krupnoće -1+0,5 mm se trakom (poz. 35) dovodi u sistem šaržnih reaktora (poz. 1-4), u kojima se rastvorom  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vrši delimična modifikacija zeolita. Modifikovani zeolit iz reaktora (poz. 1-4) se odvodi na ispiranje koje se obavlja u dva stadijuma u uređajima za pranje i ispiranje (poz. 6 i 8). Pre svakog ispiranja modifikovani zeolit se zgušnjava u bateriji hidrociklona (poz. 5 i 7), pri čemu pesak hidrociklona - zgnusnuta čvrsta faza modifikovanog zeolita, odlazi na uređaj za pranje i ispiranje (poz. 6 i 8). Prelivi hidrociklona (poz. 5 i 7) predstavljaju mulj koji se odvodi preko pumpe (poz. 12) u taložnike (poz. 17). U koš centrifugalne muljne pumpe (poz. 12) se dodaje i hidratizani kreč kojim se vrši neutralizacija tečne faze koja se transportuje u taložnike (poz. 17). Isprani zeolit se odvodi u zgušnjivač (poz. 9), gde se vrši njegovo zgušnjavanje. Zgnusnuti zeolit se zatim pumpom (poz. 10) prebacuje na bubnjasti filter (poz. 11), gde se vrši filtriranje modifikovanog zeolita. Prelivna voda iz zgušnjivača (poz. 9) se odvodi pumpom (poz. 12) u taložnike (poz. 17). Filtrat sa bubnjastog filtera (poz. 11) se takođe pumpama (poz. 13 i 12) odvodi u taložnik. Posle precipitacije čvrste faze (poz. 17), iz poslednjeg taložnika bistra voda se vraća pumpom (poz. 18) u rezervoar povratne industrijske vode (poz. 19). Industrijska voda se iz rezervoara (poz. 19) vraća pumpom za vodu (poz. 20) kao povratna u tehnološki proces dobijanja FosZel-a. Istaložena čvrsta faza iz taložnika (poz. 17) se koristi kao sirovina za dobijanje dodatka za poboljšanje osobina zemljišta. Kek modifikovanog zeolita sa bubnjastog filtra (poz. 11) se prebacuje transportnom trakom (poz. 14) u grabuljasti mešač (poz. 15). U grabuljasti mešač (poz. 15) se takođe trakom (poz. 28) dodaje i mikronizirani fosfat iz postupka pripreme rude fosfata. U grabuljastom mešaču sa dvostrukim mešajućim elementom (poz. 15) se odvija intezivno mešanje modifikovanog zeolita i rude fosfata. Primarno izmešana čvrsta faza se prebacuje u pužni transporter sa dve spirale (poz. 16) koji je postavljen pod nagibom i u kome se postiže dodatno mešanje čvrste faze, pa se na njegovom izlazu dobija finalni proizvod FosZel (Slika 16).

*Napomena:* Istaložena čvrsta faza (gips) proizvodnog ciklusa može se upotrebiti kao sirovina za dobijanje dodatka za poboljšanje osobina zemljišta o čemu svedoče brojni podaci iz literature (Chen L., i Dick W., 2011)



**Slika 16.** Osnovna tehnološka šema dobijanja FosZel đubriva

#### 4. Provera efikasnosti prirodnog mineralnog đubriva FosZel

##### 4.1 Vegetacioni eksperiment u polukontrolisanim uslovima

Efikasnost dobijene formule đubriva ispitivana je u polukontrolisanim uslovima sa hibridom kukuruza ZP434 na tipu zemljišta Distrični kambisol (Mihajlović i dr. 2013b). Prinos kukuruza određen je preko ukupnog povećanja sadržaja suve materije (m) i njene visine (h)

Rezultati eksperimenta ukazali su na to da dodavanje FosZel formule pospešuje rast ove poljoprivredne kulture i njen prinos (Mihajlović i dr. 2013b). Dobijene vrednosti sadržaja kalijuma u uzorcima kukuruza pokazali veće količine ovog nutrijenta u biljkama tretiranih FosZel đubrivom u odnosu na PR tretman. Dodatak parcijalno modifikovanog  $\text{NH}_4\text{-Cp}$  fosfatu, povećao je sadržaj P u nadzemnom delu biljke za 30% (Mihajlović i dr. 2013b).

##### 4.2. Vegetacioni eksperiment u realnim uslovima

Efikasnost prirodnog mineralnog đubriva FosZel na osobine kukuruza sprovedena je i u realnim uslovima na oglednom polju " Radmilovac ", u vlasništvu Poljoprivrednog fakulteta – Zemun. Hibrid FAO560 zasađen je na tipu zemljišta izluženi černozem (Mihajlović dr. 2013b). Na Slici 17. dat je prikaz oglednog polja u različitim fazama rasta test kulture. Jedinične parcele veličine  $90 \text{ m}^2$  sa po devet redova kukuruza, tretirane su različitim dozama ( $25/90\text{m}^2$  i  $40 \text{ kg}/90\text{m}^2$ ) FosZel formle (Slika 15.). Efikasnost đubriva je procenjena merenjem sadržaja hranljivih elemenata i teških metala (Pb, Zn, Cd i Cu) u zemljištu i korenu biljaka sa ispitivanih parcela u odnosu na kontrolu (Mihajlović i dr. 2013b).

Analizom dobijenih rezultata utvrđeno je da đubrenje kukuruza FosZel formulom utiče na sadržaj nutrijenata i ispitivanih teških metala u zemljištu i u korenu biljke. Sa povećanjem doze, sadržaj nutrijenata u zemljištu se blago smanjuje što sugerise na njihovo povećano usvajanje od strane kukuruza, naročito P. Trend vrednosti sadržaja teških metala u zemljištu potvrđuje ranije navode iz literature o sposobnosti upotrebljenih minerala zeolita da imobilizuju toksičnih metale Peter i dr. što promoviše FosZel kao multifunkcionalni dodatak zemljištu. Potvrda navedenog dobijena je i analizom sadržaja ispitivanih elemenata u korenu kukuruza. Dodatak đubriva FosZel ( $40 \text{ kg}/90\text{m}^2$ ) povećava sadržaj nutrijenata, naročito fosfora (52%) u korenu kukuruza dok se istovremeno sadržaj teških metala Pb i Fe u korenu smanjuje (Mihajlović i dr. 2013b).



**Slika 17.** Faze vegetacionog ogleda u realnim uslovima (a, b) kukuruz u fazi klijanja (c) u polovini zrelosti (d) puna zrelost biljke

Na osnovu ispoljene efikasnosti FosZel formule, firma Victoria Phosphate d.o.o. iz Beograda je izrazila spremnost da se uključi u proizvodnju preparata na bazi ovog materijala i kasniji plasman na različita tržišta radi praktične primene.

## Zaključak

- Osnovni cilj predstavljenog tehničkog rešenja bio je dizajniranje tehnološkog procesa dobijanja novog materijala na bazi prirodnih fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel, sporo-oslobađajućeg đubriva izrazite fosfomobilizacije u svim zemljišnim uslovima i širokom opsegu pH, čijom primenom će se doprineti povećanju plodnosti zemljišta i povećanju prinosa poljoprivrednih kultura.
- Optimizacijom procesnih parametara, dobijanje parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-zeolita kao komponente prirodnog đubriva postignuto je tretiranjem odabranog zeolita sa 1.5M rastvorom AS (odnos 1:7.5) u trajanju od 18h, što je desetostruko manja količina modifikatora nego ubičajeno korišćena u sličnim eksperimentalnim studijama.
- Dobijanje FosZel đubriva, na bazi parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-Cp i PR ležišta Lisina sa najpovoljnijim stepenom fosfomobilizacije ali i sadržaja Ca, K, Na i Mg, postignuto je u smeši NH<sub>4</sub>-Cp/PR sa odnosom 10:1.
- Kroz tehnološke šeme dobijanja FosZel đubriva u potpunosti je zaokružen proizvodni ciklus uz maksimalno iskorišćenje sirovina čime su gubici minimalizovani. Sekundarni proizvodi ciklusa uz odgovarajući tretman dat kroz tehnološku šemu dobili su svoju novu upotrebnu vrednost.
- Vegetacioni eksperiment u realnim uslovima na kukuruзу potvrdio je efikasnost FosZel formule kroz povećanje prinosa biljaka. Sa povećanjem doze, sadržaj hranljivih materija u zemljištu se blago smanjuje što ukazuje na njihovo povećano usvajanje od strane kukuruza, naročito P.
- FosZel đubrivo pokazuje i sposobnost imobilizacije teških metala što ga promovise kao multifunkcionalni dodatak zemljištu, kao prirodno sporo-otpuštajuće mineralno đubrivo i kao sredstvo za remedijaciju.
- Dodatak đubriva FosZel (40 kg/90m<sup>2</sup>) povećava sadržaj hranljivih materija, naročito fosfora (52%) u korenu kukuruza dok se istovremeno sadržaj teških metala Pb i Fe u korenu smanjuje.

## Literatura:

- Allen, E.R., Hossner, L. R., Ming, D. W., Henninger, D. L., 1993 Solubility and cation exchange in phosphate rock and ammonium- and potassium-saturated clinoptilolite mixtures. Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 1368–1374.
- Arhiva ITNMS, Beograd 1970, „Laboratorijsko ispitivanje sirovih fosfata iz Donje Lisine“, ITNMS
- Arhiva ITNMS, Beograd 1993, „Program potrebnih radova za verifikaciju kvaliteta fosfatnih sirovina u izdvojenom delu ležišt Lisina kod Bosilegrada“, ITNMS
- Arhiva ITNMS, Beograd 1999, „Tehno-ekonomska studija izgradnje postrojenja za proizvodnju prirodnog mineralnog đubriva na bazi fosfata iz ležišta ”Lisina”-I Sveska, ITNMS,
- Barbarick, K.A., Lai, T.M., Eberl, D.D., 1990. Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium zeolite) effects on sorghum-sudangrass. Soil Sci. Soc. of America Journal, 54, 911-916.
- Bryson, G.M., Barker A.V., 2002. Determination of optimal fertilizer concentration range for tomatoes grown in peat-based medium. Communications in soil science and plant analysis.33,759-777
- Chen L., Dick W. 2011. Gypsum as an Agricultural Amendment: General Use Guidelines, The Ohio State University
- Hart, M.R., Quin, B.F., Nguyen M.L., 2004. Phosphorus runoff from agricultural land and direct fertilizer effects: A review. J. Environ. Qual., 33, 1954–1972.
- Lai, T., Eberl, D., 1986. Controlled and renewable release of phosphorus in soils from mixtures of phosphate rock and NH<sub>4</sub>-exchanged clinoptilolite. Zeolites, 6, 129–132
- Lee, J. A., 1999. The calcicole-calcifuge problem revisited. Adv. Bot. Res. 29, 1–30



- Leon, L.A., Fenster, W.E., Hammond, L.L., 1986. Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Peru and Venezuela. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 798–802.
- Maksimović M., Ivković R. 1981. Glavni tehnološki projekat postrojenja za preradu zeolita iz ležišta Zlatokop kod Vranja, ITNMS
- Marić, S. and Nikolić, J., 1969. Ore deposits of Yugoslavia. The phosphate deposits of Lisina. *Bull. Inst. Geol Geophys. Res Belgr. Ser A.*, 339-350
- Marschner P., 2012. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants* Third Edition, Elsevier Ltd.
- Mihajlović, M., Stojanović, M., Lopičić, Z., Milojković, J., Šoštarić, T., Petrović, M., (2013a) Sustainable organic agriculture: optimization of parameters for obtaining NH<sub>4</sub>-zeolit supplement, XV Balkan Mineral Processing Congress, June 12-16, Sozopol, Bulgaria
- Mihajlović, M., Stojanović, M., Lopičić, Z., Milojković, J., Petrović, M., Lačnjevac, Č., Radulović, D., (2013b) Raw phosphate composite as a natural fertilizer and soil remediation amendment, *Zaštita materijala*, (3) 216-223 UDC:631.811.85, ISSN 0351-9465
- Mihajlović M., Perišić N., Pezo L., Stojanović M., Milojković J., Lopičić Z., Petrović M. 2014. Utilization of phosphate rock from Lisina for direct application: release of plant nutrients in the exchange-fertilizer mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (41), pp 9965–9973
- Milić D., Milošević S., 1990. Tehnološko-mašinski projekat izvedenog stanja postrojenja za preradu zeolita Zlatokop kod Vranja, ITNMS.
- Milonjic S.K., Ruvarac A. Lj., 1975. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 2, 261-266.
- Notholt, J.G., Sheldon, R. P., Davidson, D. F., 2005. *Phosphate Deposits of the World: Vol. 2, Phosphate Rock Resources* (Cambridge Earth Science Series).
- Peter A., Mihaly-Cozmuta L., Nicula C., Indrea E., Tutu H., 2012. Calcium and ammonium ion-modification of zeolite amendments affects the metal uptake of *Hieracium piloselloides* in a dose-dependent way. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 2807-2814.
- Pickering, W., Menzies, N., Hunter, M., 2002. Zeolite/rock phosphate - a novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production, *Scientia Horticulturae*, 94, 333–343.
- Pilon-Smits, E. A. H., Quinn, C. F., Tapken, W., Malagoli, M. and Schiavon, M., 2009. Physiological functions of beneficial elements. *Curr. Opin. in Biotechnol.* 12, 267–274
- Radulović D., Ivošević, B. Antanasković V., Vidanović D., Đošić V. , 2009. Inovirana Studija Izvodljivosti: "Eksploatacija Fosforitne Rude iz Ležišta "Lisina" kod Bosilegrada i Proizvodnja Koncentrata Fosfata (K/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Tržišnog Kvaliteta", Knjiga 2: "Primarna Prerada Fosforitne Rude "Lisina" – Proizvodnja Koncentrata Fosfata (K/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Tržišnog Kvaliteta za kapacitet od 1.500.000 t", Tehnološko-mašinski deo, ITNMS, Beograd
- Stevanović, D., Kresojević, M., Stojanović, M., Grubišić, M., 2009. Stanje proizvodnje i problemi primene mineralnih đubriva u Srbiji XXXIII Savetovanje Agronoma, veterinara i tehnologa, Beograd, 169-177,
- Tisdale, S.L., Nelson, W.L., Beaton, J.D., 1985. *Soil fertility and fertilizers*. Macmillan Publ. Co., New York

## Naučnom veću ITNMS-a

### Predmet: Pokretanje postupka za validaciju i verifikaciju tehničkog rešenja

U skladu sa procedurom QMS, Izrada i postupak validacije i verifikacije tehničko-tehnoloških rešenja IP19, obraćamo se Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) sa molbom da prema Pravilniku o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata (Sl. glasnik 38/08), pokrene postupak za validaciju i verifikaciju tehničkog rešenja, kategorije M 82 - Novi materijal, pod nazivom: Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel

#### Autori:

1. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik
2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik
3. dr Dragan S. Radulović, naučni saradnik
4. Prof. dr. Časlav Lačnjevac, redovni profesor
5. mr. Mirko Grubišić, istraživač saradnik
6. Zorica Lopičić, istraživač saradnik
7. Jelena Petrović, istraživač saradnik
8. Marija Stanojević, istraživač pripravnik

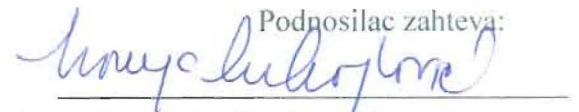
Tehničko rešenje je rezultat realizacije projekta TR 31003 "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane" (rukovodilac dr. Mirjana Stojanović)

Za recenzente predlažemo:

1. Prof. dr. Aleksandar Đorđević, redovni profesor Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta Beogradu
2. dr Radmila Pivić, naučni savetnik, Institut za zemljište, Beograd

Beograd, 10. 09. 2014.

Podnosilac zahteva:



dr Marija L. Mihajlović, naučni saradnik

НАУЧНО ВЕЋЕ  
ИНСТИТУТА ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ  
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА  
Франше д' Епереа 86, Београд

Број:13/25-7  
30. 09. 2014. године

На основу члана 40 Статута Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Научно веће је, на седници одржаној 30. 09. 2014. год., донело

## ОДЛУКУ

Покреће се поступак за валидацију и верификацију техничког решења под називом "Добијање минералног сложеног чврстог ђубрива на бази природног фосфата и парцијално модификованог зеолита - FosZel" аутора др Марије Михајловић, научног сарадника, др Мирјане Стојановић, научног саветника, др Драгана С. Радуловића, научног сарадника, Проф.др Часлава Лачњевца, редовног професора, мр Мирка Грубишића, истраживача сарадника, Зорице Лопичић, истраживача сарадника, Јелене Петровић, истраживача сарадника и Марије Станојевић, истраживача приправника, и бирају рецензенти Проф. др. Александар Ђорђевић, редовни професор Пољопривредног факултета Универзитета у Београду и др Радмила Пивић, научни саветник, Институт за земљиште, Београд.



ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

Др Мирослав Сокић, виши научни сарадник



Naučnom veću Instituta za tehnologiju  
Nuklearnih i drugih mineralnih sirovina  
Franše d'Epere 86, 11000 Beograd

Predmet: RECENZIJA TEHNIČKOG REŠENJA

Podaci o tehničkom rešenju:

NAZIV TEHNIČKOG REŠENJA	“DOBIJANJE SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FosZel”
<b>Autori</b>	1. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS, 2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS,, 3. dr Dragan Radulović, naučni saradnik ITNMS, 4. Prof. dr Časlav Lačnjevac, Poljoprivredni fakultet Univerziteta,Bgd 5. mr Mirko Grubišić , istraživač saradnik ITNMS 6. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS, 7. Jelena Petrović , istraživač saradnik ITNMS, 8. Marija Stanojević, istraživač pripravnik, ITNMS.
<b>Kategorija/oblast</b>	M82, Novi material (Sl.Gl.38/2008) / biotehnologija
<b>Rezultat projekta</b>	TR 31003, “Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane” (2011-2014), Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, RS
<b>Rukovodilac projekta</b>	Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik, ITNMS Beograd
<b>Nosilac realizacije projekta</b>	ITNMS, Institut za tehnologiju nuklearnih I drugih mineralnih sirovina Beograd.
<b>KORISNIK</b>	Victoria Phosphate, Bosilegrad,
<b>Recenzent</b>	Dr Radmila Pivić, naučni savetnik , Institut za zemljište, Beograd, Imenovana za recenzenta odlukom Naučnog veća ITNMS br.13/25-7, od 30.09.2014.

Mišljenje recenzenta:

**Tehničko rešenje “DOBIJANJE SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI  
PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FosZel”,** autora  
M.Mihajlović, M.Stojanović, D.Radulovića, Č.Lačnjevac, M.Grubišića, Z.Lopičić, J.Petrović i  
M.Stanojević, ispunjava sve kriterijume za priznavanje i svrstavanje u kategoriju **M82, novi  
materijal**, a u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom  
iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživanja, Sl.Gl.38/2008.



Obrazloženje recenzenta:

Tehničko rešenje **“DOBIJANJE SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FosZel”**, dostavljeno je u tekstualnom dokumentu u vidu elaborata na 21 strani, poseduje 4 tabele i ilustrovano je sa 17 slika. Rešenjem je dato stanje rešenosti tog problema u svetu i Srbiji.

Rešenje je rađeno u okviru projekta TR 31003, “Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane”, u okviru teme „Optimizacija i verifikacija parametara procesa dobijanja mineralnog đubriva na bazi prirodnih fosfata i modifikovanog zeolita”, čiji je nosilac realizacije Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina iz Beograda, rukovodilac dr Mirjana Stojanović, a koji finasiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, RS, (2011-2014). Naručilac ispitivanja je Victoria Phosphate, Bosilegrad, koja je kao participant projekta prihvatila tehničko rešenje za primenu.

U dokumentaciji je kroz četiri poglavlja detaljno prikazan proces dizajniranja novog proizvoda kroz:

- Optimizaciju procesnih parametara dobijanja prirodnog đubriva FosZel, na bazi parcijalno modifikovanog zeolita sa 1.5M amonijum sulfatom (odnos 1:7.5) i fosfatne rude ležišta Lisina sa najpovoljnijim stepenom fosfomobilizacije i sadržajem Ca, K, Na i Mg, u smeši NH<sub>4</sub>-zeolit/fosfatna ruda, postignutom u odnosu 10:1.
- Verifikaciju efikasnosti novog materijala kroz vegetacione ogledne sa biljkama kukuruza na oglednom polju - Radmilovac, Poljoprivrednog fakulteta, Beograd, pri čemu je potvrđena multifunkcionalnost FosZel-a kroz povećanje prinosa kukuruza i sadržaja nutrijenata u biljci i smanjenja sadržaja teških metala u zemljištu.
- Prikazane su tehnološke šeme dobijanja FosZel - složenog čvrstog đubriva kroz opis tehnološke šeme pripreme rude fosfata i opis tehnološke šeme pripreme rude zeolita kao komponenti finalnog proizvoda i opis tehnološke šeme dobijanja “FosZel”- a.

Dobijeni rezultati ukazuju da je osvojeno:

- Složeno čvrsto mineralno đubrivo na bazi rude fosfata, ležišta Lisina, Bosilegrad, i parcijalno modifikovanog zeolita, FosZel- izrazite fosfomobilizacije u svim zemljišnim uslovima i širokom opsegu pH, ekološki prihvatljivih karakteristika u proizvodnji bezbedne hrane, konkurentnog po kvalitetu i ceni.
- Laboratorijska ispitivanja efikasnosti dobijene smeše đubriva kojom se dobijeni proizvod FosZel svrstava u kategoriju sporo-otpuštajućeg mineralnog đubriva gde su hranjive materije dostupne biljkama u potrebnim količinama tokom dužeg vremenskog perioda, što osim efikasnosti doprinosi i povećanju ekonomičnosti primene FosZel formule.
- FosZel je pokazao i sposobnost imobilizacije teških metala što ga promovise kao multifunkcionalni dodatak zemljištu, kao prirodno mineralno đubrivo i kao sredstvo za remedijaciju zemljišta.

Ostvareni rezultati istraživanja su prvi te vrste kod nas i osim stručne komponente pružaju originalan teorijski i naučno-istraživački doprinos a u praksi ima potencijal šire primene u funkciji održive organske poljoprivrede.

U Beogradu 28. 10.2014.

dr Radmila Pivić, naučni savetnik



## Naučnom veću ITNMS-a, Beograd

**Predmet:** Recenzija tehničko-tehnološkog rešenja

Odlukom Naučnog veća ITNMS, br.13/25-7 od 30.09.2014., imenovan sam za jednog od recenzenata tehničko-tehnološkog rešenja: **Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel**

(kategorija M-82)

Autori: dr Marija Mihajlović<sup>1</sup>, dr Mirjana Stojanović<sup>1</sup>, dr Dragan Radulović<sup>1</sup>, Prof. dr Časlav Lačnjevac<sup>2</sup>, mr Mirko Grubišić<sup>1</sup>, Zorica Lopičić<sup>1</sup>, Jelena Petrović<sup>1</sup>, Marija Stanojević<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 11 000 Beograd

<sup>2</sup> Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu

Na osnovu toga dajem,

### *Mišljenje recenzenta:*

Tehničko-tehnološko rešenje pod naslovom **Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel**, dato je na 20 strana teksta (format A4), sadrži četiri tabele, sedamnaest slika na kojima su prikazani tri difraktograma, deset dijagrama, 3 tehnološke šeme kao i fotografije vegetacionog ogleada. Glavni teksta tehničko-tehnološko rešenje je prikazan u pet poglavlja sa zaključkom i korišćenom literaturom koja se sastoji od 26 referenci.

U prvom (uvodnom) poglavlju prikazani su osnovni podaci o primeni sirovih fosfata u poljoprivredi kao i o njihovoj zajedničkoj primeni sa zeolitom. U okviru ovog poglavlja prikazan je **Predmet ispitivanja**, kojim je definisan razvoj novog proizvoda prirodnog mineralnog đubriva na bazi rude fosfora i modifikovanog zeolita-amonijumovim jonom, sa tačno odredjenim fizičko-hemijskih karakteristikama. **Cilj ispitivanja** je bio osvajanje i optimizacija tehnološkog procesa kojim se dobija novi proizvod sa tačno definisanim performansama čijom primenom se povećava plodnost zemljišta i koji svojim ekološkim karakteristikama omogućava proizvodnju zdrave i bezbedne hrane. U okviru ovog poglavlja dat je **Pregled stanja u Srbiji i svetu** i istaknut je značaja primena različitih proizvoda na bazi modifikovanih zeolita kod nas i u svetu. U opisu **Biznis ideje** kompleksno je sagledan sa više aspekata pre svih ekonomskog, tehničko-tehnološkog ali i društveno-socijalnog aspekta, značaj razvoja novog proizvoda na regionalni i sveukupni razvoj Srbije.

U drugom poglavlju „*Optimizacija procesnih parametara dobijanja parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-zeolita kao komponente prirodnog đubriva*“ prvo je data fizičko-hemijska i mineraloška karakterizacija polaznog uzorka zeolita. Zatim su eksperimentalno odredjeni optimalni uslovi njegove modifikacije sa analizom podataka o komponentama katjonske izmene.

U tećem poglavlju „*Optimizacija procesnih parametara dobijanja prirodnog đubriva FosZel-a na bazi parcijalno modifikovanog NH<sub>4</sub>-Cp i fosfatne rude ležišta Lisina*“, prvo je data fizičko-hemijska i mineraloška karakterizacija polaznog uzorka rude fosfata. Zatim je eksperimentalno utvrđen optimalan odnos mešanja mikroniziranog fosfat i modifikovanog zeolita. Nakon toga je odredjivana koncentracija hranljivih materija (P, Ca, K,



Na i Mg) u rastvoru čime su simulirani realni uslovi dostupnosti hranljivih materija korenu biljaka. Na kraju je obavljena analiza procesnih parametara u cilju određivanja optimalnih performansi dobijanja i primene *FosZel-a*.

U poglavlju četiri "*Tehnološka šema dobijanja FosZel formule složenog čvrstog đubriva*" na osnovu dobijenih optimalnih eksperimentalnih rezultata, kao i ranijih iskustava i ispitivanja obavljenih na zeolitu i rudi fosfata definisana je sveobuhvatna tehnološka šema dobijanja *FosZel-a*. Tehnološka šema se sastoji od prilagodjenih delova pripreme uzorka rude fosfata i pripreme rude zeolita, kao i trećeg dela u kome se neposredno dobija *FosZel*. Uz tehnološke šeme dat je i detaljan opis svih uređaja i opreme kao i faza tehnološkog postupka dobijanja *FosZel-a*.

U poglavlju pet „*Provera efikasnosti prirodnog mineralnog đubriva FosZel-a*“ obavljani su **vegetacioni eksperimenti u polukontrolisanim i realnim uslovima**. Ovim eksperimentima je pokazano da *FosZel* svojim delovanjem pospešuje rast i prinose biljaka. Osim toga *FosZel* kao dodatak zemljištu vrši imobilizaciju teških metala i smanjuje njihov sadržaj u korenu biljaka. Na ovaj nači *FosZel* predstavlja multifunkcionalni dodatak zemljištu jer primarno vrši povećanje njegove plodnosti a osim toga popravlja i druge bitne karakteristike zemljišta.

Detaljnim pregledom tehničko-tehnološkog rešenja pod naslovom: „**Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel**“, konstatujem sledeće:


Tekst je pisan jasno i tehnički razumljivo, a tehničko-tehnološko rešenje daje značajan doprinos oblasti primene novih multifunkcionalnih dodataka poljoprivrednom zemljištu u cilju popravljavanja njihovih karakteristika.

S' obzirom na korišćenu literaturu koja pripada različitim naučnim disciplinama, može se reći da su autori imali sveobuhvatan pristup u razmatranju i rešavanju problematike povezane sa načinima dobijanja *složenog čvrstog đubriva FosZel-a*.

Pored svega prethodno rečenog, posebno je značajno da je „Victoria phosphate“ kao deo „Victoria group“ korisnik rezultata ovoga tehničkog rešenja čime su ispunjeni svi zahtevi Pravilnika o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata, Sl.Glasnik RS br.38/2008.

Na osnovu svega navedenog, predlažem Naučnom Veću ITNMS-a iz Beograda da prihvati tehničko-tehnološko rešenje, pod naslovom „**Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita – FosZel**“, dr Marije Mihajlović, dr Mirjane Stojanović, dr Dragana Radulovića, Prof. dr Časlava Lačnjevca, mr Mirka Grubišića, Zorice Lopičić, Jelene Petrović, Marije Stanojević.

U Beogradu 30.10.2014.god.

Recenzent:  


Prof. Dr Aleksandar Đorđević,  
Polj.fak., Univerziteta u Bgd.



VICTORIAPHOSPHATE

VICTORIA PHOSPHATE DOO  
Broj: 30/14  
Datum: 20.10.2014 god.  
BEOGRAD

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije  
ITNMS, Beograd

Predmet: Validacija i verifikacija tehničko tehnološkog rešenja, M82, FOSZEL

Victoria Phosphate, Beograd, kao participant projekta "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane", br. TR 31003, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije, čiji je nosilac realizacije Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina iz Beograda, rukovodilac dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik, ocenjuje da je u okviru teme „Optimizacija i verifikacija parametara procesa dobijanja mineralnog đubriva na bazi prirodnih fosfata i modifikovanog zeolita”, osvojeno tehničko-tehnološko rešenje, kategorije M 82 –NOVI MATERIJAL (Sl.Gl.38/2008), pod nazivom:

**“DOBIJANJE SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FOSZEL”**

**Autora :**

1. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS,
2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS,,,
3. dr Dragan Radulović, naučni saradnik ITNMS,
4. prof. dr Časlav Lačnjevac , Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu,
5. mr Mirko Grubišić , istraživač saradnik ITNMS
6. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS,
7. Jelena Petrović , istraživač saradnik ITNMS,
8. Marija Stanojević, istraživač pripravnik, ITNMS.

Kao participant projekta, pratili smo četvorogodišnji proces dizajniranja novog materijala kroz optimizaciju procesnih parametara i verifikaciju efikasnosti kroz vegetacione ogleda, konstatujemo da je osvojeno:

- Složeno čvrsto sporo otpuštajuće mineralno đubrivo na bazi rude fosfata, ležišta Lisina, Bosilegrad, i parcijalno modifikovanog zeolita, FOSZEL- fosfomobilizacije u svim zemljišnim uslovima i širokom opsegu pH, ekološki prihvatljivih karakteristika u proizvodnji bezbedne hrane, konkurentnog po kvalitetu i ceni.
- FOSZEL je pokazao i sposobnost imobilizacije teških metala što ga promovise kao multifunkcionalni dodatak zemljištu, kao prirodno mineralno đubrivo i kao sredstvo za remedijaciju zemljišta.

Ostvareni rezultati istraživanja su prvi te vrste kod nas i konstatujemo da tehničko rešenje “Dobijanje složenog čvrstog mineralnog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - Foszel”, novi material kategorije M82, osim stručne komponente pruža originalan teorijski i naučno-istraživački doprinos a u praksi ima potencijal šire primene u funkciji održive organske poljoprivrede, te da će iz gore navedenih razloga **Victoria Phosphate, Bosilegrad**, u povoljnijim privrednim i ekonomskim uslovima uložiti napor da FOSZEL dobije svoje mesto na tržištu.

U Beogradu 20.10.2014



Direktor Victoria Phosphate

Slobodan Mijailović

VICTORIA PHOSPHATE  
D.O.O.

Bulevar Mihajla Pupina 115b  
11070 Novi Beograd, Srbija  
Tel: 381 (11) 3532 705  
Fax: 381 (11) 3532 727

Mat. Br. 20429275  
PIB 105691999  
Komercijalna banka: 205-132928-71

VICTORIAGROUP



## I z j a v a

Ovom izjavom potvrđujem da je tehničko-tehnološko rešenje, pod nazivom :  
**„Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita – FosZel“**, kategorije M 82 – novi materijal, autora:

1. dr Marije Mihajlović, naučni saradnik,
2. dr Mirjane Stojanović, naučni savetnik,
3. dr Dragana Radulovića,
4. Prof. dr Časlava Lačnjevcu,
5. mr Mirka Grubišića, istraživač saradnik,
6. Zorice Lopičić, istraživač saradnik,
7. Jelene Petrović, istraživač saradnik,
8. Marije Stanojević, istraživač pripravnik.

Rezultat tekućeg projekta TR 31003, „Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane“, i to Teme 3. „Optimizacija i verifikacija parametara procesa dobijanja đubriva na bazi prirodnih fosfata i modifikovanog zeolita“. Svi autori tehničkog rešenja su i saradnici na projektu. Prvi autor tehničkog rešenja, dr Marija Mihajlović je i rukovodilac Teme 3.

U Beogradu

26. 11. 2014. godine



Rukovodilac Projekta TR 031003:

*Mirjana Stojanović*  
Dr. Mirjana Stojanović, naučni savetnik

13/26-5  
01.12.14

На основу Правилника о верификацији и валидацији техничко-технолошких решења и процедуре ИП 19, Израда и поступак верификације и валидације техничко-технолошких решења, Научно веће Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, на седници одржаној 01.12.2014. год., донело је

## ОДЛУКУ

Да се резултат истраживачког рада "Добијање минералног сложеног чврстог ђубрива на бази природног фосфата и парцијално модификованог зеолита - FosZel", који је проистекао као резултат рада на Пројекту

TR 31003

Назив пројеката:

**РАЗВОЛТЕХНОЛОГИЈА И ПРОИЗВОДА НА БАЗИ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА И ОТПАДНЕ БИОМАСЕ У ЦИЉУ ЗАШТИТЕ РЕСУРСА ЗА ПРОИЗВОДЊУ БЕЗБЕДНЕ ХРАНЕ**

аутора:

- др Марије Михајловић, научног сарадника, ИТНМС, Београд,
- др Мирјане Стојановић, научног саветника, ИТНМС, Београд,
- др Драгана С. Радуловића, научног сарадника, ИТНМС, Београд,
- Проф.др Часлава Лачњевица, редовни професор Пољопривредног факул. у Београду,
- мр Мирка Грубишића, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд
- Зорице Лопичић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд
- Јелене Петровић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд
- Марије Станојевић, истраживача приправника, ИТНМС, Београд

верификује као техничко решење према индикаторима научне компетентности (М82 - нови материјал), у складу са Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача (Сл. гласник РС бр. 38/2008), а након усвајања рецензија рецензената Проф. др. Александра Ђорђевића, редовног професора Пољопривредног факултета Универзитета у Београду, и др Радмиле Пивић, научног саветника, Института за земљиште, Београд.

Коначну одлуку о верификацији доноси надлежни Матични научни одбор МПНИТР Републике Србије.

Доставити:

- руководиоцу Пројекта,
- ауторима,
- архиви НВ



**ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА**

др Мирослав Сокић, виши научни сарадник