

DOBIJANJE MEHANIČKI AKTIVIRANOG MINERALNOG SLOŽENOG ČVRSTOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FOSZEL^{PLUS}

M 84 –BITNO POBOLJŠAN POSTOJEĆI PROIZVOD

Autori:

- 1. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS**
- 2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS**
- 3. dr Dragan Radulović, naučni saradnik ITNMS**
- 4. dr Jelena Milojković, naučni saradnik ITNMS**
- 5. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS**
- 6. Jelena Petrović, istraživač saradnik ITNMS**
- 7. Marija Koprivica, istraživač pripravnik ITNMS**

Sadržaj:

Uvod.....	3
Predmet ispitivanja.....	4
Cilj ispitivanja.	4
Pregled stanja u svetu.....	5
Pregled stanja u Srbiji	5
Biznis ideja.....	5
1. Dobijanje parcijalno modifikovanog NH ₄ -zeolita kao komponente prirodnog đubriva.....	6
1.1 Karakterizacija materijala.....	6
1.1.1 Mineraloški sastav zeolita.....	6
1.2 Eksperiment modifikacije zeolita.....	6
1.3 Analiza glavnih komponenti katjonske izmene.....	8
2. Dobijanje mehanički aktiviranog prirodnog đubriva - FosZel ^{Plus} na bazi parcijalno modifikovanog NH ₄ -Cp i fosfatne rude ležišta Lisina.....	9
2.1 Karakterizacija materijala.....	9
2.1.1 Mineraloški sastav fosfatne rude Lisina.....	10
2.2 Mehanička aktivacija.....	10
2.3 Šaržni eksperiment.....	11
2.3.1 Uticaj mehaničke aktivacije na porast koncentracije nutrijenata u rastvorima MANH ₄ -Cp/PR smeša.....	11
2.4 Analiza varijansi (ANOVA) u sistemu NH ₄ -Cp/PR.....	13
3. Tehnološka šema dobijanja FosZel ^{Plus} - složenog čvrstog đubriva.....	15
3.1 Opis tehnološke šeme pripreme rude fosfata.....	15
3.2 Opis tehnološke šeme pripreme rude zeolita.....	16
3.3 Opis tehnološke šeme dobijanja FosZel ^{Plus} - a.....	17
4. Provera efikasnosti prirodnog mineralnog đubriva FosZel ^{Plus}	18
Zaključak.....	19
Literatura.....	20

**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«**

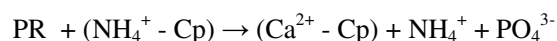
RUKOVODILAC PROJEKTA	Dr MIRJANA D. STOJANOVIĆ, naučni savetnik
ORGANIZACIJA KOORDINATOR	Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, ITNMS
ORGANIZACIJE UČESNICI	1. Poljoprivredni fakultet, Univerziteta u Beogradu 2. Fakultet veterinarske medicine, Univerziteta u Beogradu
ORGANIZACIJE PARTICIPANTI	1. PKB Korporacija Beograd, Padinska Skela 2. Vino Župa a.d. Aleksandrovac 3. KWS Srbija, d.o.o. Beograd.
TRAJANJE PROJEKTA	2011-2015, Finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije
OBLAST	BIOTEHNOLOGIJE

Uvod

Pravilna upotreba mineralnih đubriva i prirodnih resursa značajno doprinosi zaštiti životne sredine. Procenjuje se da neorganska đubriva čine oko 80% ukupne primene fosfata od kojih više od 99% potiče od rude fosfora (PR) (Maene, 1999). Tradicionalne tehnologije za proizvodnju lako rastvornih mineralnih đubriva iz PR uključuju kisele tretmane što uzrokuje zagađenje okoline i eutrofikaciju (Hart, 2004). Da bi se to izbeglo potrebno je pronaći nove načine dobijanja ekoloških visoko rastvornih đubriva.

Direktna primena PR činila se kao jedna od efikasnijih strategija đubrenja sa malom potrošnjom energije i malim troškovima proizvodnje. Međutim, niska rastvorljivost PR stoga i niska dostupnost hranjivih materija za rast biljaka, predstavlja njen glavni nedostatak (Leon i dr., 1986; Chien i dr., 2003)

Jedan od predloženih pristupa, u cilju povećanja rastvorljivosti PR, je primena kombinovanih zeolit/PR smeša (Barbarick i dr., 1990). Dodatak prirodnih zeolita rudi PR, obično klinoptilolita (Cp), poboljšava njen agrohemijski učinak (Pickering i dr., 2002; Mihajlović i dr., 2014b). Visoki kapacitet katjonske izmene (KK), sposobnosti zadržavanja vode i rigidna kristalna struktura glavne su karakteristike zeolita koje određuju njihovu uspešnu agronomsku primenu (Ming i Mumpton, 1989). Karakteristike smeša đubriva mogu biti dodatno poboljšane modifikacijom prirodnih zeolita nutrijentima kao što je NH_4^+ (Barbarick i dr., 1990; Allen i dr., 1993). Ovako modifikovani zeoliti intereaguju sa rizosferom biljaka obezbeđujući postupno otpuštanje hranjivih materija kombinovanim reakcijama hemijskog rastvaranja i jonske izmene i pored povećanja rastvorljivosti PR mogu biti izvor N, Ca^{2+} i K^+ potrebnih za rast biljaka (Allen i dr., 1993). Takođe, povećanjem u odnosa $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$ u smeši povećava i sadržaj lako dostupnog fosfora iz PR kroz hemizam:



Drugi pristup za povećanje rastvorljivosti PR je njegova mehanička aktivacija pri kojoj se dejstvom mehaničke energije indukuju fizičke i hemijske promene u mineralu (Ibrahim i dr., 2010; Shulga i dr., 2012). Mehanohemijski tretman osim povećanja specifične površine minerala, usled smanjenja veličine čestica, dovodi i do promena u mikrostrukturi PR a samim tim i do povećanja njegove reaktivnosti (Ibrahim 1996; Chaikina i Aman, 2005). Takođe je utvrđeno da se mehaničkom aktivacijom može značajno povećati efikasnost Cp/PR i NH₄-Cp/PR smeša (Yusupov i Shumskaya 2002; Yusupov i dr., 2006; Petrova i Petkova, 2011; Mihajlović 2014c, d)

Predmet ispitivanja

Na osnovu prikazanih literaturnih podataka i višegodišnjih eksperimentalnih istraživanja u okviru projekta TR31003, autori ovog tehničkog rešenja su prošle godine dizajnirali novi proizvod, složeno čvrsto mineralno đubrivo na bazi rude fosfora i zeolita modifikovanog amonijumovim jonom – FosZel (Odluka br. 13/2-6 ITNMS, 2014).

U cilju poboljšanja efikasnosti postojećeg proizvoda FosZel, predmet ovog tehničkog rešenja je dobijanje unapređenog proizvoda, mehanički aktiviranog prirodnog mineralnog đubriva na bazi rude fosfora i zeolita modifikovanog amonijumovim jonom FosZel^{Plus}, definisanih fizičko-hemijskih karakteristika i 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 tehnološkog postupka dobijanja mehanički aktiviranog đubriva na bazi prirodnih fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel^{Plus}, izrazite fosfomobilizacije u svim zemljišnim uslovima i širokom opsegu pH, ekološki prihvatljivih karakteristika u proizvodnji zdravo bezbedne hrane, čijom primenom će se dodatno doprineti povećanju plodnosti zemljišta i povećanju prinosa biomase po hektaru do evropskog proseka, konkurentnog po kvalitetu i ceni.

Prva faza istraživanja obuhvatila je optimizaciju parametara modifikacije prirodnog zeolita, klinoptilolita kalijumskog tipa (K-Cp), amonijum sulfatom (AS) tako da se dobije efikasan i ekonomski isplativ dodatak PR. U tu svrhu ispitivan je postupak parcijalne modifikacije zeolita rumunskog porekla, nalazišta Baia Mare, Rumunija, različitim početnim koncentracijama AS pri različitim reakcionim vremenima. Hemometrijskim pristupom 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⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺, potrebnih biljkama. Odabrani NH₄-Cp korišćen je u daljem ispitivanju kao dodatak PR.

Druga faza istraživanja je obuhvatila ispitivanje uticaja kontaktnog vremena i sastava mehanički aktiviranih MANH₄-Cp/ PR smeša na sadržaj nutrijenata u rastvoru. Merenjem sadržaja P, K⁺, Na⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ u rastvorima različitih smeša mehanički aktiviranih đubriva i naknadnom statističkom analizom dobijenih podataka odabrani su najbolji procesni parametri kojima se definiše formula đubriva FosZel^{Plus}, kao najboljeg izvora optimalnih količina hranljivih materija potrebnih za rast i razvoj biljaka.

Pregled stanja u svetu

Složene formule prirodnih mineralnih đubriva koje se danas mogu naći na svetskom tržištu uglavnom se dobijaju mešanjem zeolita i industrijskih lako rastvornih 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 $\text{NH}_4\text{-Cp/ PR}$ u ovom trenutku nisu prisutni na svetskom tržištu.

Pregled stanja u Srbiji

Primena zeolita kao dodatka zemljištu radi povećanja kvaliteta zemljišta, plodnosti, vodene i vazdušne propustljivosti, sposobnosti upijanja i zadržavanja vode u zemljištu postaje sve popularnija i u Srbiji. 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. Prvi takav proizvod kod nas, u formi Tehničkog rešenja projekta tehnološkog razvoja TR31003 razvili su istraživači ITNMS-a pod nazivom FosZel (Odluka br. 13/2-6 ITNMS, 2014).

Biznis ideja

Permanentan pad proizvodnje i potrošnje mineralnih đubriva proteklih 15 godina Srbiju je svrstala na poslednje mesto u Evropi po potrošnji đubriva i prinosu biljne proizvodnje po hektaru (Stevanović i sar., 2009). 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). Dodatni problem za domaće proizvođače predstavlja i višestruko poskupljenje sirovina za proizvodnju, pre svega fosfata koji se poslednjih godina 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 proiritet, s obzirom da u ukupnom nacionalnom izvozu poljoprivredni proizvodi učestvuju sa oko 25%. Jedan od načina je i razvoj novih tehnoloških postupaka 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^{Plus} 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. Dobijanje parcijalno modifikovanog NH₄-zeolita kao komponente prirodnog đubriva

1.1 Karakterizacija materijala

Zeolit iz nalazišta Baia Mare, Rumunija (K-Cp) upotrebljen je u eksperimentu ispitivanja parametara modifikacije. Hemijski sastav upotrebljenog zeolita dat je u Tabeli 1.

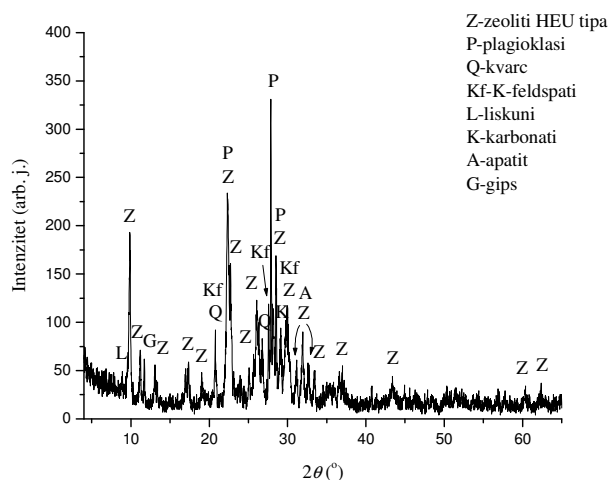
Tabela 1. Hemijski sastav K-Cp

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	loi
maseni %								
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. KK izračunat je EPA metodom Br. 9081 i iznosio je 158.2 mequiv/100g (Mihajlović i dr., 2014a). pH tačke nultog naelektrisanja površine (pH_{PZC}) određen po metodi Milonjic i Ruvarac (1975) iznosio je 7.1.

1.1.1 Mineraloški sastav 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 (kalцит), 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 (kalцит), gips i apatit su zanemarljivo prisutni. Važno je istaknuti da je udeo vulkanskog stakla značajan, a da je stepen kristaliniteta vrlo nizak (Mihajlović i dr., 2014a).



Slika 1. Difraktogram praha uzorka K-Cp.

1.2 Eksperiment modifikacije zeolita

Eksperiment modifikacije zeolita je postavljen je u tri različita odnosa zeolita i NH₄⁺. 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 NH₄⁺ jona iz AS potreban za kompletnu katjonsku izmenu. Uzorci su mešani na

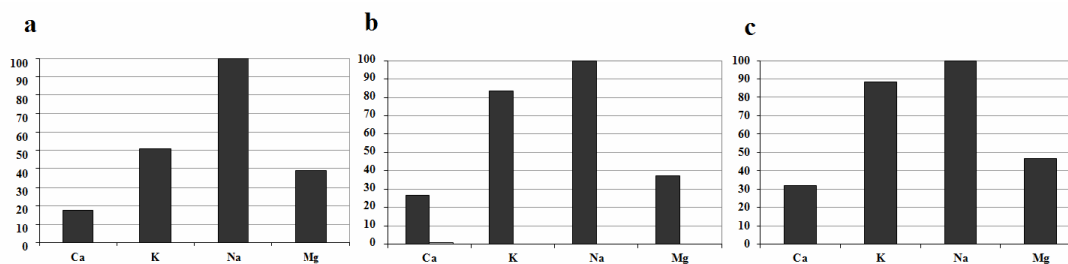
rotacionom šejkeru 6, 12 i 18h na 220 o min^{-1} . Nakon filtriranja, koncentracije katjona Ca²⁺, K⁺, Na⁺ i Mg²⁺ u rastvoru mereni su atomskim absorpcionim spektrofotometrom Perkin Elmer AAS "703". Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 2 (Mihajlović i dr., 2014a).

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

Br.	t (h)	C _{AS} (M)	K- Cp				SS
			Ca	K	Na	Mg	
			mgL ⁻¹				
1	6	0.5	941.17±1.73 ^b	2924.61±8.66 ^f	723.06±5.77 ^c	48.33±0.47 ^c	0.11
2	6	1	1435.65±8.95 ^e	4613.51±24.95 ^g	843.52±0.50 ^e	42.29±0.21 ^b	0.49
3	6	1.5	1740.04±5.83 ^h	4837.05±18.03 ^b	910.95±4.35 ^a	55.91±0.11 ^d	0.83
4	12	0.5	880.28±3.40 ^a	2810.85±12.94 ^e	714.32±6.00 ^{bc}	62.52±0.13 ^f	0.14
5	12	1	1356.70±10.59 ^d	4514.38±20.88 ^a	826.59±3.86 ^d	57.91±0.22 ^e	0.53
6	12	1.5	1641.65±2.46 ^g	4772.86±44.21 ^{bc}	907.56±5.08 ^a	73.03±0.23 ^a	0.88
7	18	0.5	866.60±6.21 ^a	2719.43±18.75 ^d	706.67±3.67 ^b	72.52±0.25 ^a	0.16
8	18	1	1314.74±4.49 ^c	4478.98±34.92 ^a	822.59±4.88 ^d	69.63±0.34 ^g	0.57
9	18	1.5	1573.69±2.17 ^f	4738.46±23.01 ^b	904.94±8.93 ^a	87.06±0.84 ^h	0.93

^{a-h} 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 2.



Slika 2. Procenat izmenjenih katjona nakon modifikacije prirodnog K-Cp zeolita (■) pri različitim odnosu zeolita i NH₄⁺ (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 NH₄⁺ ni pri korišćenju najviših koncentracija modifikatora. Samo su Na⁺ potpuno izmenjen, dok su ostali katjoni delom zaostali u zeolitu. Izmena K⁺ sa NH₄⁺ u K-Cp je vrlo efikasna pri odnosu 1:7.5, dok je okvirno pola količine Ca²⁺ i Mg²⁺ zaostalo u zeolitu. Izmena Ca²⁺ postepeno raste porastom koncentracije AS do 30% (Mihajlović i dr., 2014a). Uzimajući u obzir podatke iz literature gde su slične smeše đubriva sa NH₄⁺ 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 Ca²⁺ i 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 (Mihajlović i dr., 2014b). Isti eksperiment ponovljen je sa uvećenom šaržom zeolita od 1 kg. Dobijeni rezultati odlično su korelirali sa gore predstavljenim eksperimentom u laboratorijskim uslovima.

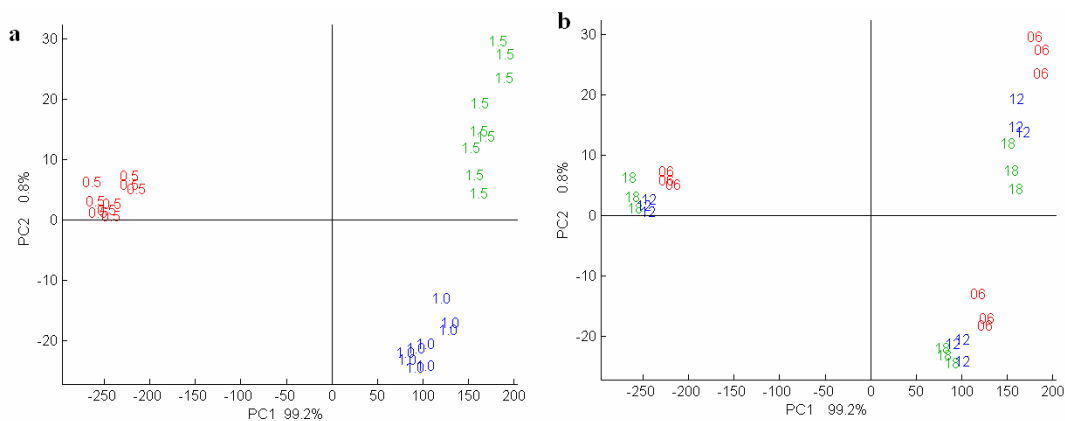
Izmerene pH vrednosti rastvora dobijene nakon različitih tretmana varirale su između 7.1 i 7.6. Na ovim pH vrednostima oko tačke nultog naelektrisanja površina čestica zeolita je

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 NH_4^+ je smanjena što isključuje potrebu za podešavanjem pH sredine u procesu modifikacije čime se pojeftinjuje navedeni postupak (Mihajlović i dr., 2014a).

1.3 Analiza glavnih komponenti katjonske izmene

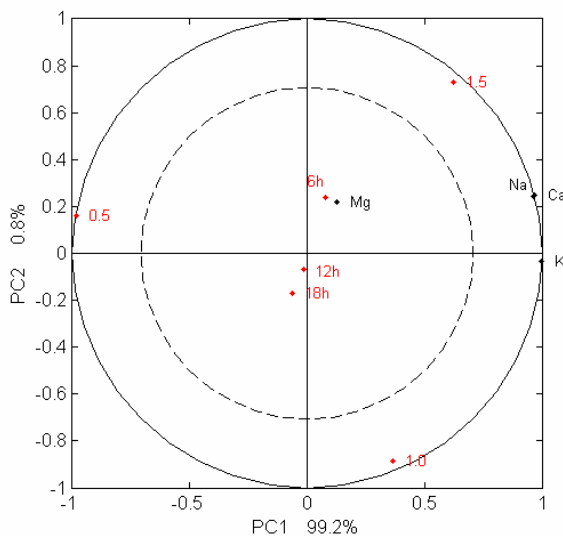
Analiza glavnih komponenti (PCA - *Principal Component Analysis*) je primenjena sa ciljem utvrđivanja (1) razlika u uticaju odabranih procesnih parametara na ispitivane uzorke i (2) međusobnu povezanost osnovnih parametara procesa i izmerene koncentracije katjona izračunavanjem korelacionih dijagrama. 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. 2014a).

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 upotrebom prve dve glavne komponente (PC1 i PC2) (Slika 3).



Slika 3. PCA dijagrami modifikacije K- Cp; (a) dijagrami analize glavnih komponenti gde su uzorci označeni u skladu sa koncentracijom AS; (b) dijagrami analize glavnih komponenti gde su uzorci označeni u skladu sa reakcionm vremenom

Promena koncentracije AS najviše utiče na varijaciju promenljivih izazivajući grupisanje uzoraka tretiranih različitim koncentracijama modifikatora. Prva komponenta PC prikazuje najveći uticaj efekta promene koncentracije modifikatora, a uzorci po ovoj komponenti su jasno odvojeni duž PC1 (Slika 3a). Unutar različitih koncentracionih klastera postoji manji stepen razdvajanja u odnosu na reakciono vreme (Slika 3b) (Mihajlović i dr., 2014a).



Slika 4. Korelacioni PCA dijagram za K-Cp gde su različiti procesni parametri označeni crvenom bojom

Korelacioni PCA dijagram K-Cp ukazuje da su koncentracije Ca^{2+} , Na^+ i K^+ u pozitivnoj korelaciji sa PC1 dok je koncentracija Mg^{2+} u blagoj pozitivnoj korelaciji sa PC1 i PC2 (Slika 4) (Mihajlović i dr., 2014a).

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). Najbolje ocene kvaliteta katjonske izmene K-Cp dobijene za najveće koncentracije AS (1.5M) i procesna vremena od 6h (0.83), 12h (0.88) i 18h (0.93) (Mihajlović i dr., 2014a)

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 (Mihajlović i dr., 2014a). Ovako dobijeni $\text{NH}_4\text{-Cp}$ u sebi sadrži najvažnije nutrijente potrebne za rast i razvoj biljaka. Takođe je važno naomenuti da je 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. Dobijanje mehanički aktiviranog prirodnog đubriva FosZel^{Plus} 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 $<37\mu\text{m}$.

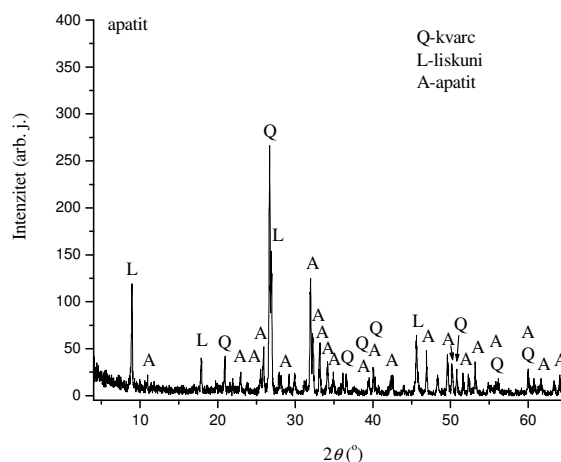
Tabela 3. Hemijski sastav PR upotrebljenog u eksperimentu

Oksid	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ 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	
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 ispitivan metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Mineralni sastav analiziranog uzorka je sledeći: *kvarc*, *liskuni*, *apatit*. Najzastupljeniji su kvarc, a manje apatit i liskuni (Slika 5).



Slika 5. Difraktogram praha uzorka fosforne rude ležišta Lisina

2.2 Mehanička aktivacija

Odabrana frakcija NH₄-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. Mehanička aktivacija NH₄-Cp/PR smeša izvedena je korišćenjem vibracionog prstenastog mlina (KHD, Humboldt Wedag, AG) (Slika 6). Da bi se izbeglo slepljivanje period aktivacije bio je 30s po uzorku na sobnoj temperaturi (Mihajlović i dr., 2014c).



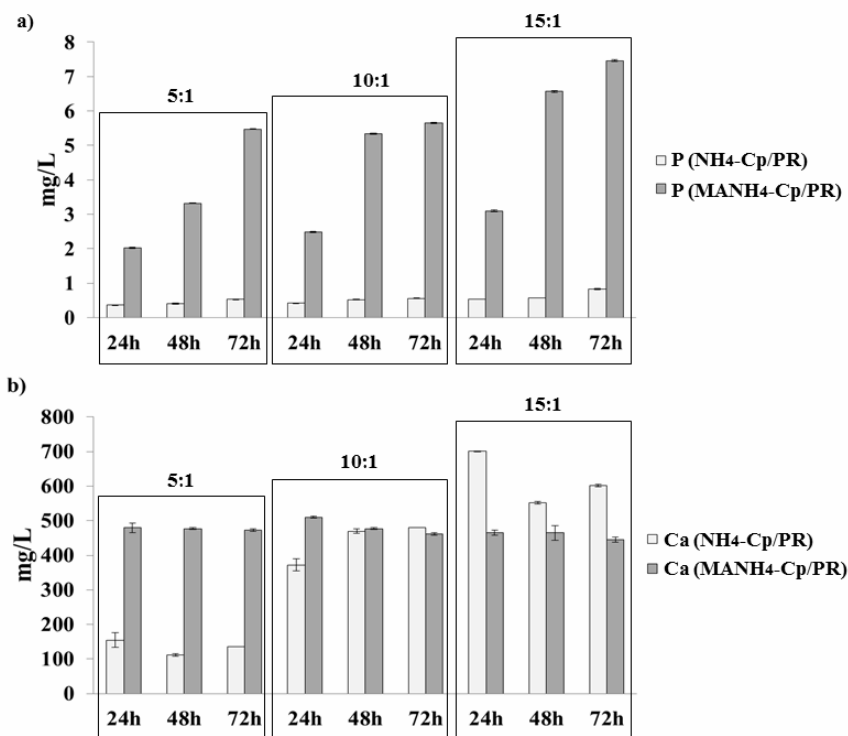
Slika 6. Vibracioni prstenasti mlin, KHD, Humboldt Wedag, AG

2.3 Šaržni eksperiment

Smeše mehanički aktiviranog đubriva $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$ u tri odnosa 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 omin^{-1} . Nakon filtriranja, filtrati su ispitivani na sadržaj Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , i Mg^{2+} upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra Perkin Elmer AAS "703". Koncentracija fosfora u dobijenim rastvorima određivana je kolorimetrijski (Mihajlović i dr., 2014c). Predstavljeni eksperiment ponovljen je sa uvećenom šaržom zeolita od 1 kg.

2.3.1 Uticaj mehaničke aktivacije na porast koncentracije nutrijenata u rastvorima $\text{MANH}_4\text{-Cp/PR}$ smeša

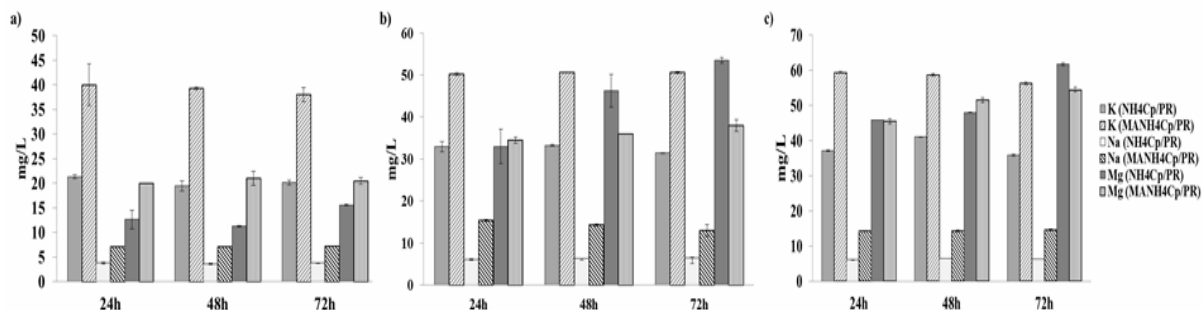
Kako bi utvrdili kapacitet snabdevanja biljaka hranljivim materijama i dinamiku njihovog otpuštanja iz odabranih smeša đubriva, merene su koncentracije P, Ca^{2+} , K^+ , Na^+ i Mg^{2+} u rastvorima različitih $\text{MANH}_4\text{-Cp/PR}$ smeša nakon 24, 48 i 72h kontakta dva minerala. Ispitivanje uticaja mehaničke aktivacije na povećanje efikasnosti posmatranih smeša rude fosfora i parcijalno modifikovanog zeolita, prikazano je kroz koncentracije otpuštenih elemenata poređenjem sa korespondentnim koncentracijama elemenata oslobođenih iz neaktiviranih $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$ smeša (Mihajlović i dr., 2014b,c).



Slika 7. Srednje koncentracije P (a) and Ca²⁺ (b) i njihove standardne devijacije za različita vremena mešanja NH₄-Cp/PR i MANH₄-Cp/PR smeša različitog sastava.

Koncentracije fosfora oslobođenih iz MANH₄-Cp/PR smeša bile su između 2.02 i 7.74 mg L⁻¹ što je do deset puta veća koncentracija P nego kod onih oslobođenih iz korespondentnih neaktiviranih smeša (0.36 - 0.82 mg L⁻¹) (Mihajlović i dr., 2014b). Slično tome, Yusupov i koautori (2002) potvrdili su 10-15 puta veće koncentracije estrahovanog P u kiselini kod mehanički aktiviranog fosforita. Sa slike 7a osim značajnog uticaja mehaničke aktivacije na povećanje rastvorljivosti PR može se uočiti i doprinos povećanja udela parcijalno modifikovanog NH₄-zeolita smeši kao i povećanje vremena kontakta dva minerala na porast oslobođenog fosfora. 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⁻¹ (Tisdale i dr., 1985). Dobijeni rezultati ukazuju da ispitivane smeše prirodnog đubriva u svim odnosima oslobađaju više nego dovoljne količine P potrebnog za rast i razvoj biljaka.

Koncentracije Ca u rastvorima neaktiviranih NH₄-Cp/PR smeša iznose od 112.5 - 700.5 mg L⁻¹ dok kod MANH₄-Cp/PR variraju između 445 i 510.5 mg L⁻¹. Tipične koncentracije Ca u rastvorima zemljišta potrebne za visoke prinose poljoprivrednih kultura ne bi trebalo da budu niže od 14.8 mg L⁻¹ (Tisdale i dr., 1985). Dobijeni rezultati ukazuju da ispitivani mehanički aktivirani supstrati mogu obezbediti dovoljne količine Ca potrebne biljkama (Slika 7b).



Slika 8. Srednje koncentracije K⁺, Na⁺ and Mg²⁺ u rastvoru i njihove standardne devijacije za različita vremena kontakta kod NH₄-Cp/PR i MANH₄-Cp/PR smeša u odnosu (a) 5:1 (b) 10:1 i (c) 15:1.

Vrednosti K u rastvorima različitih MANH₄-Cp/PR smeša variraju između 40 i 59.4 mg L⁻¹ odnosno u oblasti optimalnih vrednosti i 30% su veće od koncentracija K oslobođenih iz korespondentnih neaktiviranih smeša. Optimalna koncentracija K u zemljišnim rastvorima potrebna biljkama varira u opsegu od 8.6 i 60.0 mg L⁻¹ (Tisdale i dr., 1985). Ovo govori u prilog primene mehanohemijskog tretmana u povećanju sadržaja K u ispitivanim smešama đubriva (Slika 8).

Koncentracije Na u rastvorima MANH₄-Cp/PR smeša variraju od 7.14 do 15.45 mg L⁻¹ i za oko 50% su veće nego kod korespondentnih neaktiviranih smeša (Slika 8). U umerenim klimatskom regionima tipična koncentracija Na u rastvoru zemljišta je u proseku od 2,3 do 23.0 mg L⁻¹ (Marshner 2012). Dobijene smeše su stoga u stanju da obezbede dovoljno Na za rast biljaka u regionima sa umereno kontinentalnom klimom a da pri tom ne indukuju soni stres kod biljaka.

Koncentracije Mg²⁺ u rastvoru MANH₄-Cp/PR supstrata rastu proporcionalno porastu udela zeolita u smeši i vremenu kontakta i variraju između 20 i 54.5 mg L⁻¹, slično korespondentnim koncentracijama Mg²⁺ kod neaktiviranih smeša (Mihajlović i dr., 2014b). Optimalna koncentracija Mg u zemljištu je oko 0.94 mg L⁻¹ (Marshner 2012) što ukazuje na to da će dovoljno Mg biti dostavljeno zemljištu od strane testiranih mehanički aktiviranih supstrata (Slika 8).

2.4 Analiza varijanse (ANOVA) u sistemu MANH₄-Cp/PR

Jednofaktorska ANOVA primenjena je kako bi se uporedile srednje vrednosti koncentracija elemenata oslobođenih iz MANH₄-Cp/PR smeša različitog sastava i pri različitom vremenu kontakta (Tabela 4). Značajne statističke razlike određene su na p < 0.05 nivou, sa 95% pouzdanosti, prema Tukey's HSD testu.

Izračunata jednofaktorska Fišerova kritična vrednost za svaki element iznosila je F_{crit} = 5.14 dok je Tukey-ova HSD Post Hoc kritična vrednost iznosila 4.34 za sve tri grupe MANH₄-Cp/PR smeša. Ove vrednosti numerički definišu nivo statistički značajnih razlika između grupa uzoraka u odnosu na njihov sastav i vreme kontakta dva minerala za svaki element posebno. Ako su dobijene vrednosti pomenutih parametara veće od izračunatih kritičnih vrednosti, razlike u koncentracijama elemenata između grupa značajno se razlikuju na 0.05 nivou.

U MANH₄-Cp/PR smešama značajne razlike u zavisnosti od sastava smeša pronađene su za K⁺ i Mg²⁺ dok je koncentracija Na⁺ pri odnosu 5:1 značajno različita od njegove srednje koncentracije u druge dve grupe. Razlike u sastavu smeša nisu bitno uticale na sadržaj Ca²⁺ i P u rastvoru. Efekat vremena kontakta bio je značajan na p < 0.05 nivou samo kod fosfora (Tabela 4).

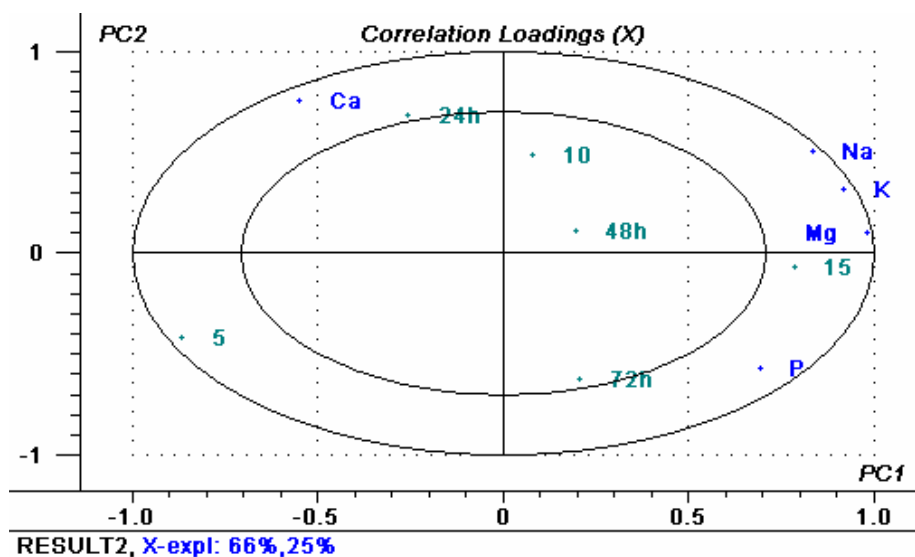
Table 4. ANOVA MANH₄-Cp/PR smeša

	P	Ca	K	Na	Mg		P	Ca	K	Na	Mg
	odnos	odnos	odnos	odnos	odnos		vreme	vreme	vreme	vreme	vreme
F	0.88	2.03	222.12	99.67	83.27	F	7.53	1.82	0.02	0.02	0.06
P- vrednost	0.46	0.21	2.37 10 ⁻⁶	2.49 10 ⁻⁵	4.2 10 ⁻⁵	P- vrednost	0.02	0.24	0.98	0.98	0.94
HSD	-	-	11.904	0.32	8.72	HSD	1.64	-	-	-	-
II:15-1:10						172h-48h					
HSD	-	-	29.62	17.45	18.25	HSD	5.36	-	-	-	-
II:15-1:5						172h-24h					
HSD	-	-	17.71	17.13	9.53	HSD	3.72	-	-	-	-
II:10-1:5						148h-24h					

F – vrednost jednofaktorskog Fišerovog testa; p – funkcija vrednosti rezultata; HSD – vrednost Tukey-ovog post hoc testa

Korelacioni PCA dijagram:

Sa dijagrama povezanosti procesnih parametara i sadržaja katjona u rastvoru primećuje se da najveći udeo zeolita u smeši pokazuje najveći uticaj na koncentraciju P, K, Na i Mg u rastvoru dok je sadržaj Ca negativno korelisan sa najvećim udelom zeolite u smeši (Slika 9). Nabolja korelacija procesnih parametara i sadržaja P u rastvoru đubriva uočava se za kontaktno vreme od 72h i NH₄-Cp/PR odnosu 15:1.



Slika 9. Korelacioni PCA dijagram sadržaja nutrijenata u rastvoru MANH₄-Cp/PR smeša i različitih procesnih parametara

Zaključak: Rezultati prikazanog šaržnog eksperimenta i eksperimenta na uvećanom uzorku, pokazali su da svi ispitivani MANH₄-Cp/PR supstrati imaju kapacitet za snabdevanje biljaka dovoljnim količinama hranljivih materija za njihov rast i razvoj. Koncentracije svih nutrijenata u ispitivanim rastvorima mehanički aktiviranih đubriva su veće od njihovih optimalnih vrednosti u rastvorima zemljišta.

U sva tri NH₄-Cp/PR odnosa ispitivanih mehanički aktiviranih smeša, koncentracija P u rastvoru bila je desetstruko veća nego kod korespondentnih neaktiviranih supstrata i znatno 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 zeolita i mehaničku aktivaciju (Mihajlović i dr., 2014c, d). Statističkom analizom dobijenih rezultata je utvrđeno da pored mehaničke aktivacije NH₄-Cp/PR smeša na koncentracije nutrijenata snažno utiču udeo zeolita u smeši i vreme kontakta dva minerala. Napovoljniji uticaj na sadržaj P u rastvoru ali i Ca, K, Na i Mg postignut je u smeši MANH₄-Cp/PR sa odnosom 15:1, čime se može definisati formula FosZel^{Plus}.

Osim toga, treba istaći da kao i kod proizvoda FosZel (Odluka br. 13/2-6 ITNMS, 2014) i u sistemu MANH₄-Cp/PR porast sadržaja hranljivih materija postepeno raste sa vremenom kontakta dva minerala. Ovaj rezultat govori u prilog upotrebe FosZel^{Plus}-a kao sporo-otpuštajućeg đubriva. Prednost sporog otpuštanja hranljivih materija je njihova dostupnost u potrebnim količinama tokom dužeg vremenskog perioda nakon đubrenja i bez negativnog uticaja na životnu sredinu i vodotokove. 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 rede, što osim efikasnosti doprinosi i povećanju ekonomičnosti primene FosZel^{Plus} formule.

3. Tehnološka šema dobijanja FosZel^{Plus} formule složenog čvrstog đubriva

Tehnološka šema dobijanja FosZel^{Plus} đubriva data je u tri zasebne tehnološke šeme od kojih prva predstavlja pripremu rude fosfata za postupak dobijanja FosZel^{Plus}-a (Slika 10), druga je priprema rude zeolita za postupak dobijanja FosZel^{Plus}-a (Slika 11). Na osnovu optimizacije procesnih parametara izvedena je treća tehnološka šema postupka dobijanja FosZel^{Plus}-a modifikacijom zeolita i njegovo sjedinjavanje sa fosfatom (Slika 12).

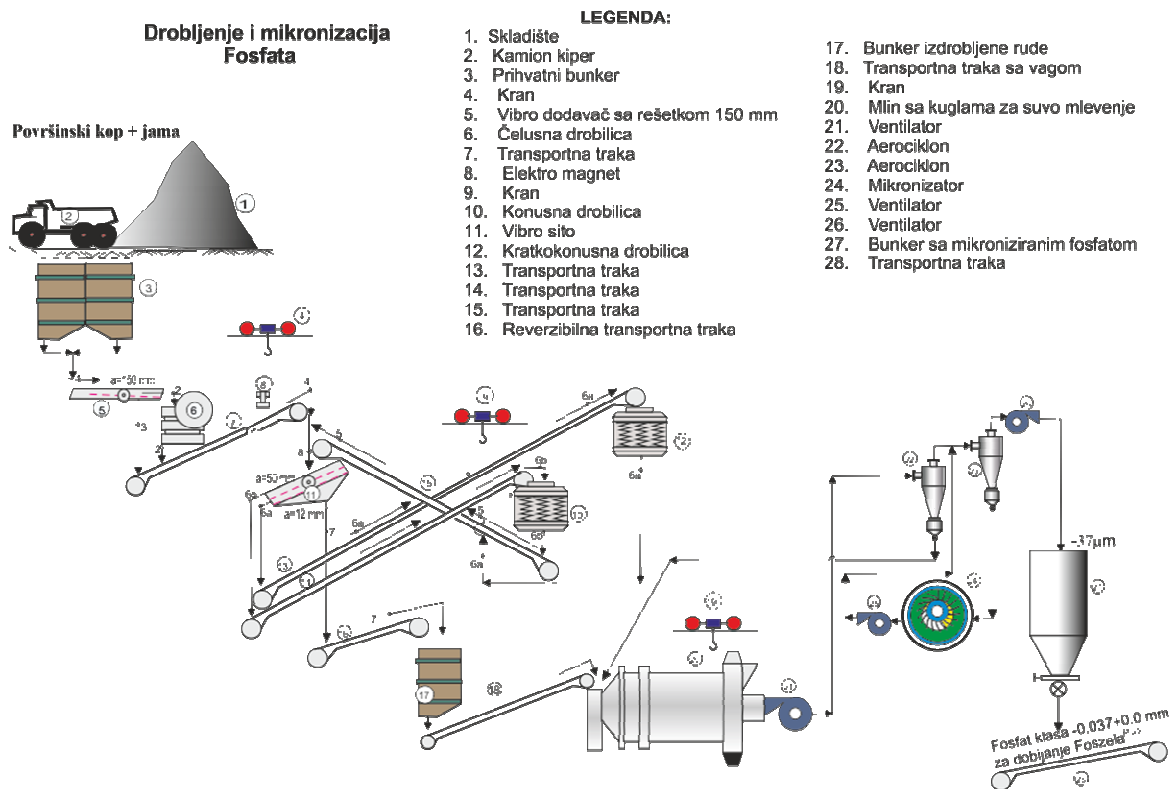
Priprema polaznih sirovina, rude fosfora i zeolita, za dobijanje FosZel^{Plus} đubriva koncipirana je na ranijim laboratorijskim ispitivanjima (Arhiva ITNMS, 1970), verifikaciji kvaliteta upotrebljenih sirovina (Arhiva ITNMS 1993), tehnoloških projekata (Maksimović M i dr., 1981, Milić, D. i dr., 1990, 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^{Plus} to označavanje tehnoloških pozicija na obe tehnološke šeme počinje od pozicije br. 1. Kako obe tehnološke šeme pripreme ruda (Slike 10 i 11) za postupak dobijanja FosZel^{Plus}-a nemaju istu količinu uređaja i opreme odnosno nemaju isti broj tehnoloških pozicija, a treća tehnološka šema (Slika 12) 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 proseivna druga etaža 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^{Plus}-a.

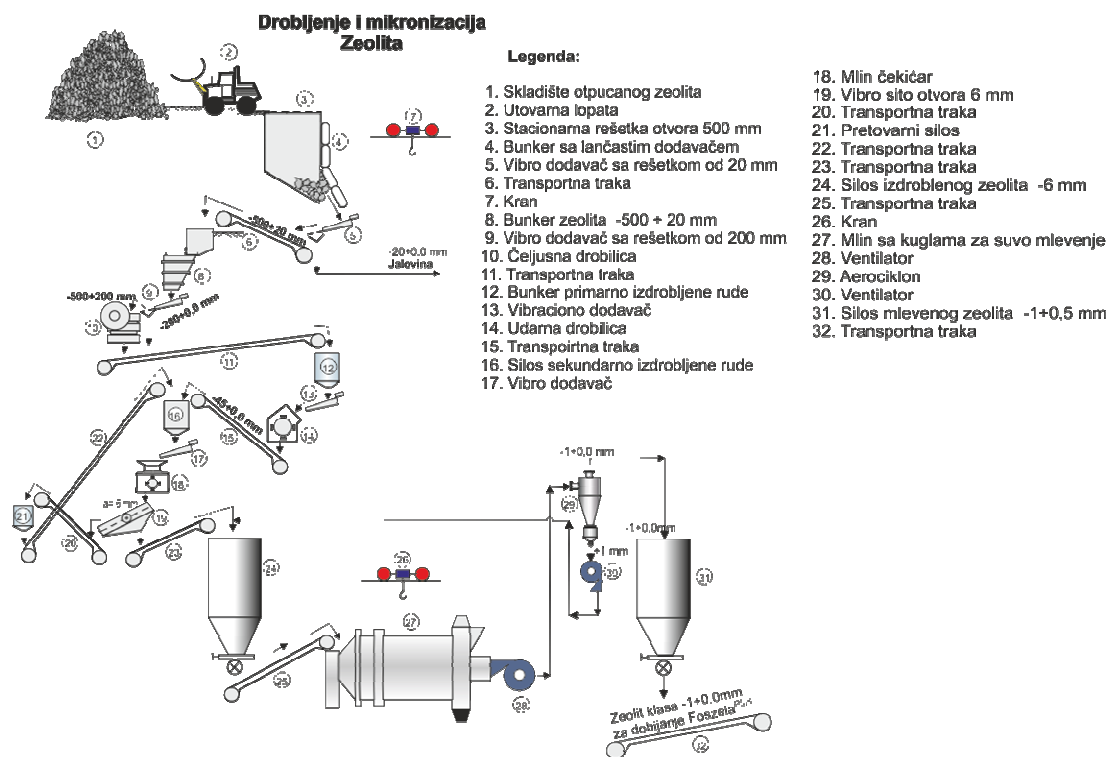


Slika 10. Osnovna tehnološka šema pripreme rude fosfora za dobijanje FosZel^{Plus} đubriva

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 tercijarno usitnjavanje koje se obavlja na mlinu čekićaru (poz. 18). Izdrobljena ruda sa tercijarnog 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 bateriju aerociklona (poz. 29). Preliv aerociklona klasa -1 +0,0 mm (poz. 29) predstavlja gotov proizvod koji ide u bunker samlevenog zeolita (poz. 31) a odatle dalje u proces modifikovanje zeolita i dobijanja FosZela^{Plus}. Pesak ciklona (poz. 29) klasa +1 mm se vraća pomoću ventilatora (poz. 30) u bunker izdrobljene rude (poz. 24) odakle odlazi na domeljavanje u mlin sa kuglama (poz. 27).



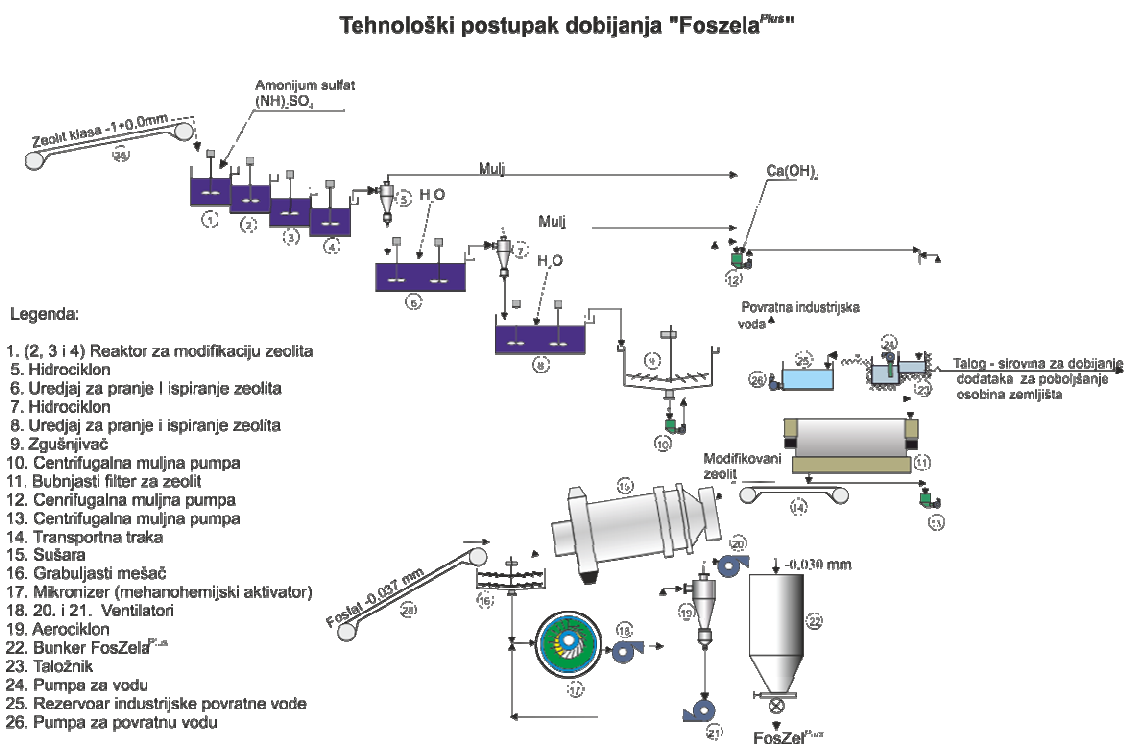
Slika 11. Osnovna tehnološka šema pripreme zeolita za dobijanje FosZel^{Plus} đubriva

3.3 Opis tehnološke šeme dobijanja FosZel^{Plus} formule

Iz postupka pripreme rude zeolita usitnjeni zeolit klase krupnoće -1+0,0 mm se trakom (poz. 32) 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 - zgusnuta 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 hidratizirani 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. Zgusnuti 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. 23). Filtrat sa bubnjastog filtera (poz. 11) se takođe pumpama (poz. 13 i 12)

odvodi u taložnik. Posle precipitacije čvrste faze, iz poslednjeg taložnika (poz. 23) bistra voda se vraća pumpom (poz. 24) u rezervoar povratne industrijske vode (poz. 25). Industrijska voda se iz rezervoara (poz. 25) vraća pumpom za vodu (poz. 26) kao povratna u tehnološki proces dobijanja FosZel^{Plus}-a. Istaložena čvrsta faza iz taložnika (poz. 23) 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 sušaru (poz. 15) na sušenje. Posle sušenja osušeni modifikovani zeolit se dodaje u grabuljasti mešač (poz. 16) gde se takođe trakom (poz. 28) dodaje i mikronizirani fosfat iz postupka pripreme rude fosfata. U grabuljastom mešaču sa dvostrukim mešajućim elementom (poz. 16) se odvija intezivno mešanje modifikovanog zeolita i mikronizirane rude fosfata. Primarno izmešana čvrsta faza se prebacuje u mikronizer (reaktor) (poz. 17), gde se vrši mehanohemijsko mikroniziranje i aktiviranje kojim se dobija finalni proizvod FosZel^{Plus} (Slika 12).

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 12. Osnovna tehnološka šema dobijanja FosZel^{Plus} đubriva

4. Provera efikasnosti prirodnog mineralnog đubriva FosZel^{Plus}

Primenom hemijskih đubriva, biljke se snabdevaju azotom preko dve njegove osnovne hemijske forme, nitrata ($\text{NO}_3^{2-}\text{-N}$) i amonijum jona ($\text{NH}_4^+\text{-N}$). Za zadovoljavajući prinos i u zavisnosti od tipa biljne vrste mogu se kombinovati obe forme a ponekad primenjivati samo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Marshner 2012). Biljke koje rastu na kiselim zemljištima sa niskim redoks potencijalom preferiraju NH_4^+ jone (Lee 1999). Prema podacima iz literature optimalna koncentracija azota u zemljištu potrebna za maksimalni prinos poljoprivrednih kultura varira između 150 i 300 mgL^{-1} (Marshner, 2012). Uzimajući u obzir stepen zasićenosti upotrebljenog zeolita, preračunati ukupni sadržaj ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) iz zeolita upotrebljenom u $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$ smeši je 4, 8 i 12 gL^{-1} za 5:1, 10:1 i 15:1 odnos, respektivno (Mihajlović i dr., 2014b).

Prema tome sve tri NH₄-Cp/PR smeše upotrebene u eksperimentu osim potrebnih količina P, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ i Mg²⁺ imaju potencijal da zadovolje potrebe biljaka za azotom i pri veoma niskom stepenu oslobađanja NH₄⁺.

Efikasnost prirodnog mineralnog đubriva FosZel na osobine kukuruza ranije je potvrđena u realnim uslovima merenjem sadržaja hranljivih elemenata i teških metala (Pb, Zn, Cd i Cu) u zemljištu i korenu kukuruza sa ispitivanih parcela u odnosu na kontrolu (Mihajlović i dr. 2013, Odluka br. 13/2-6 ITNMS, 2014). Analizom dobijenih rezultata je utvrđeno da je đubrenje kukuruza FosZel formulom povoljno uticalo na sadržaj nutrijenata u zemljištu i u korenu biljke (Mihajlović i dr. 2013, Odluka br. 13/2-6 ITNMS, 2014). Osim toga, trend vrednosti sadržaja teških metala u zemljištu potvrdili su ranije navode iz literature (Peter i dr. 2012) o sposobnosti upotrebljenih supstrata da imobilizuju toksične metale što je promovisalo FosZel kao multifunkcionalni dodatak zemljištu.

Iz gore navedenog kao i dobijenih rezultata predstavljenih u ovom tehničkom rešenju može se izvesti logičan zaključak da bi primenom FosZel^{Plus} formule pozitivni efekti njegove primene na prinos poljoprivrednih kultura bili dodatno povećani. Naime mehančki aktivirani supstrat u formi FosZel^{Plus} svojom većom specifičnom površinom i znatno većom reaktivnošću (znatno veća sposobnost otpuštanja P i K) može dodatno doprineti usvajanju nutrijenata od strane biljaka ali i ispoljiti ranije potvrđena remedijaciona svojstva upotrebljenih minerala.

Zaključak

- Cilj predstavljenog tehničkog rešenja bio je dizajniranje tehnološkog postupka dobijanja mehanički aktiviranog sporo-oslobađajućeg đubriva na bazi prirodnih fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita-FosZel^{Plus}, izrazite fosfomobilizacije u širokom opsegu pH, čijom primenom će se doprineti povećanju plodnosti zemljišta i povećanju prinosa poljoprivrednih kultura.
- Dobijanje parcijalno modifikovanog NH₄-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 uobičajeno korišćena u sličnim eksperimentalnim studijama.
- Dobijanje FosZe^{Plus} đubriva, na bazi parcijalno modifikovanog NH₄-Cp i PR iz ležišta Lisina sa najpovoljnijim stepenom fosfomobilizacije ali i sadržaja Ca, K, Na i Mg, postignuto je u smeši NH₄-Cp/PR sa odnosom 15:1.
- Kroz tehnološke šeme dobijanja FosZel^{Plus} 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.
- Raniji vegetacioni eksperiment u realnim uslovima na kukuruзу indirektno potvrdio je efikasnost FosZel^{Plus} formulu kroz povećanje prinosa biljaka kao i sposobnost imobilizacije teških metala što ga promoviše kao multifunkcionalni dodatak zemljištu, kao prirodno sporo-otpuštajuće mineralno đubrivo i kao sredstvo za remedijaciju.

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 1993, „Program potrebnih radova za verifikaciju kvaliteta fosfatnih sirovina u izdvojenom delu ležišta 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.
- Chaikina M.V. Aman S. Aman, 2005. Fracture, Grinding, Mechanical Activation and Synthesis Processes in Solids Under Mechanical Action, *Science of Sintering*, 37 (2005) 93-105
- Chen L., Dick W. 2011. Gypsum as an Agricultural Amendment: General Use Guidelines, The Ohio State University
- Chien S. 2003. In Direct application of phosphate rock and related technology: latest development and practical experiences; S. Rajan, S. Chien Ed.; Special Publications IFDCSP- 37; IFDC: Muscle Shoals, AL p 50–62.
- Ibrahim S. 1996. Effect of intensive grinding on the physicochemical properties and reactivity of Red Sea phosphates. *Fizikochemicne Problemy Mineralurgii*, 30, 95-106
- Ibrahim S., A. El-Midany, T. Boulous, 2010. Economic preferences of mechanical activation over mineral beneficiation for phosphate rock direct applications. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44, 63-78
- 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 NH₄-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
- Marschner P., 2012. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants* Third Edition, Elsevier Ltd.
- Maene L. 1999. Phosphate fertilizer production, consumption and trade, the present situation and outlook to 2010, The Sulphur Institute's 17th Sulphur Phosphate Symposium, January 17-19, Boca Raton, Florida.
- Mihajlović M., Stojanović M., Lopičić Z., Milojković J., Petrović M., Lačnjevac Č., Radulović D. 2013. 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., Petrović M. Petrović J. (2014a) Optimization of process parameters to obtain NH₄-clinoptilolite as a supplement to ecological fertilizer. *Clay Minerals*, 49, 735–745
- Mihajlović M., Perišić N., Pezo L., Stojanović M., Milojković J., Lopičić Z., Petrović M. (2014b). 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
- Mihajlović M., Pezo L., Stojanović M., Petrović M., Petrović J., Lopičić Z., Šošćarić T. (2014c) Effect of zeolites on phosphate rock dissolution: Response Surface Methodology study, 9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 8-13 June, Belgrade, Serbia
- Mihajlović M., Stojanović M., Milojković J., Petrović J., Lopičić Z., Petrović M., Šošćarić T. (2014d) Testing the efficiency of exchange fertilizer mixtures after mechanical activation XXII International Conference "Ecological truth" Eco-Ist'14 10 - 13 June
- 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.

- Ming D., Mumpton E., 1989. In Minerals in Soil Environments, 2nd ed.; J. Dixon, S. Weed Ed.; Soil Science Society of America: Madison, WI p 873–911.
- Odluka br. 13/2-6 ITNMS, Beograd 2014., "Dobijanje mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel" , Tehnočko-tehnološko rešenje
- 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.
- Petrova N., Petkova V., Structural changes in the system natural apatite -NH₄ clinoptilolite during triboactivation, *Bulgarian Chemical Communications*, 43(2011) 301–307.
- 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.
- Radulović D., Ivošević, B. Antanasković V., Vidanović D., Došić V. 2009. Inovirana Studija Izvodljivosti: "Eksploatacija Fosforitne Rude iz Ležišta "Lisina" kod Bosilegrada i Proizvodnja Koncentrata Fosfata (K/P₂O₅) Tržišnog Kvaliteta", Knjiga 2: "Primarna Prerada Fosforitne Rude "Lisina" – Proizvodnja Koncentrata Fosfata (K/P₂O₅) Tržišnog Kvaliteta za kapacitet od 1.500.000 t", Tehnolološko-mašinski deo, ITNMS, Beograd
- Shulga N. 2012. Mechanical Activation and Reactivity of Phosphate Raw Materials *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85,1297–1306
- Stevanović, D., Kresojević, M., Stojanović, M., Grubišić, M., 2009. Stanje proizvodnje i problemi primene mineralnih đubriva u Srbiji XXXIII Savetovanje Agronoma, veterinarara i tehnologa, Beograd, 169-177,
- Tisdale S.L., Nelson W.L., Beaton J.D. 1985. Soil fertility and fertilizers, Macmillan Publ. Co., New York
- Yusupov T., Shumskaya L., 2002. Control of cation-exchange interaction between zeolites and phosphates on the basis of soft mechanical activation. *Journal of Mining Science*, 38, 177-181
- Yusupov T., Shumskaya L., Kirillova E., Boldyrev V. 2006. Reactivity of mechanically activated apatite and its interaction with zeolites. *Journal of Mining Science*, 42, 189-194

**НАУЧНО ВЕЋЕ
ИНСТИТУТА ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА**

Франше д' Епереа 86, Београд

Број:13/2-6

07. 07. 2015. године

На основу члана 40 Статута Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Научно веће Института је, на седници одржаној 07.07. 2015. године донело

ОДЛУКУ

Покреће се поступак за валидацију и верификацију техничког решења под називом „*Добијање механички активираниог минералног сложеног чврстог ђубрива на бази природног фосфата и зеолита -FosZel^{Plus}*“ аутора:

- др Марије Михајловић, научног сарадника
- др Мирјане Стојановић, научног саветника
- др Драгана С. Радуловића, научног сарадника
- Јелене Милојковић, истраживача сарадника
- Зорице Лопичић, истраживача сарадника
- Јелене Петровић, истраживача сарадника
- Марије Копривица, истраживача приправника

и бирају рецензенти **Проф. др Часлав Лачњевац**, редовни професор Пољопривредног факултета Универзитета Београду и **Проф. др. Милош Рајковић**, редовни професор Пољопривредног факултета Универзитета Београду.



ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

Мирослав Сокић
Др Мирослав Сокић
виши научни сарадник

Izjava

Ovom izjavom potvrđujem da je tehničko-tehnološko rešenje pod nazivom **"Dobijanje mehanički aktiviranog mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel^{Plus}"** kategorije M84 - bitno poboljšan postojeći proizvod, autora:

1. dr Marije Mihajlović, naučni saradnik ITNMS
2. dr Mirjane Stojanović, naučni savetnik ITNMS
3. dr Dragane Radulović, naučni saradnik ITNMS
4. dr Jelene Milojković, naučni saradnik ITNMS
5. Zorice Lopičić, istraživač saradnik ITNMS
6. Jelene Petrović, istraživač saradnik ITNMS
7. Marije Koprivice, istraživač pripravnik ITNMS

Rezultat projekta TR31003 *"Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane"* i to Teme 3 pod nazivom *"Optimizacija i verifikacija parametara procesa dobijanja đubriva na bazi prirodnih fosfata i modifikovanog zeolita"*. Svi autori tehničkog rešenja su i saradnici na projektu TR31003. Prvi autor tehničkog rešenja dr Marija Mihajlović je i rukovodilac Teme 3.

U Beogradu,
17.11.2015.



Rukovodilac projekta TR 31003

Mirjana Stojanović
Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik

**НАУЧНО ВЕЋЕ
ИНСТИТУТА ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА**

Франше д' Епера 86, Београд

Број:13/6-5

27. 11. 2015. године

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 27. 11. 2015. год., донело је

О Д Л У К У

Да се резултат истраживачког рада „Добијање механички активираниог минералног сложеног чврстог ђубрива на бази природног фосфата и зеолита-FosZel^{Plus}“ који је проистекао као резултат рада на Пројекту МПНТР

ТР 31003

Назив пројекта:

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

аутора:

1. др Марије Михајловић, научног сарадника ИТНМС, Београд,
2. др Мирјане Стојановић, научног саветника, ИТНМС, Београд,
3. др Драгана С. Радуловића, научног сарадника, ИТНМС, Београд,
4. др Јелене Милојковић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
5. Зорице Лопичић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
6. Јелене Петровић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
7. Марије Копривица, истраживача приправника, ИТНМС, Београд

верификује као техничко решење према индикаторима научне компетентности М 84 – (нов начин употребе постојећег производа - битно побољшани постојећи производ и технологије), 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 Проф. др Часлава Лачњевца, Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду и Проф. др. Милоша Рајковића, Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду.

Коначну одлуку о верификацији доноси надлежни Матични научни одбор МПН Р Србије.

Доставити:

- руководиоцу Пројекта,
- ауторима,
- архиви НВ.



ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

Мирслав Сокић
др Мирослав Сокић
виши научни сарадник

Naučnom veću ITNMS-a

Predmet: Recenzija tehničko-tehnološkog rešenja

Odlukom Naučnog veća ITNMS od 07.07.2015. imenovan sam za jednog od recenzenata tehničko-tehnološkog rešenja: **Dobijanje mehanički aktiviranog mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel^{Plus}** (kategorije M-84) autora: dr Marije Mihajlović, dr Mirjane Stojanović, dr Dragana Radulović, dr Jelene Milojković, Zorice Lopičić, Jelene Petrović i Marije Koprivice sa Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina iz Beograda.

Na osnovu toga dajem svoje mišljenje kao recenzenta:

Predstavljeno tehničko-tehnološko rešenje naziva **Dobijanje mehanički aktiviranog mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel^{Plus}**, dato je kroz tekst dokumenta na 20 strana sa četiri tabele i dvanaest slika (dva difraktograma, sedam dijagrama i tri tehnološke šeme). Tekst rešenja prikazan je kroz uvodna poglavlja (uvod, predmet i cilj ispitivanja, pregled stanja u svetu i Srbiji i biznis ideju), četiri poglavlja sa zaključkom i korišćenom literaturom koja se sastoji od 34 reference.

U uvodnom delu uz detaljan osvrt na literaturne podatke date su osnovne informacije o savremenim problemima primene fosfata kao i mogući pristupi rešavanja slabe rastvorljivosti rude kombinovanjem sa zeolitima modifikovanih amonijumovim jonom i mehanohemijsku aktivaciju. Kroz **Predmet ispitivanja**, definisan je razvoj bitno poboljšanog proizvoda, mehanički aktiviranog mineralnog đubriva na bazi rude fosfora i NH₄-zeolita-FosZel^{Plus} tačno određenih fizičko-hemijskih karakteristika. **Cilj ispitivanja** bio je dizajniranje tehnološkog postupka dobijanja ekološkog đubriva FosZel^{Plus}, izrazite fosfomobilizacije, dat u dve faze, čijom bi se primenom povećala plodnost zemljišta i omogućila proizvodnja zdrave i bezbedne hrane. **Pregled stanja u Srbiji i svetu** osvrnuo se na trenutni plasman sličnih komercijalnih đubriva na bazi zeolita i rude fosfata pri čemu je istaknut njihov deficit u svetu i kod nas. U opisu **Biznis ideje** je sa više aspekata, pre svih ekonomskog, tehničko-tehnološkog ali i društveno-socijalnog, sagledan značaj razvoja novog proizvoda ovog tipa na regionalni i sveukupni razvoj Srbije.

U prvom poglavlju "**Dobijanje parcijalno modifikovanog NH₄-zeolita kao komponente prirodnog đubriva**" data je fizičko-hemijska i mineraloška karakterizacija upotrebljenog zeolita a zatim su hemometrijskom analizom eksperimentalnih rezultata definisani optimalni parametri njegove parcijalne modifikacije kako bi se dobio idealan dodatak rudi fosfora za dobijanje đubriva.

U drugom poglavlju "**Dobijanje mehanički aktiviranog prirodnog đubriva FosZel^{Plus} na bazi parcijalno modifikovanog NH₄-Cp i fosfatne rude ležišta Lisina**" prvo je data karakterizacija polaznog uzorka rude fosfata a zatim opisan eksperimentalni postupak ispitivanja efikasnosti različitih mehanički aktiviranih smeša određivanjem koncentracija otpuštenih hranljivih materija (P, Ca, K, Na i Mg) u rastvor čime su simulirani

realni uslovi dostupnosti hranljivih materija korenu biljaka. Ispitivanje uticaja mehaničke aktivacije na povećanje efikasnosti posmatranih smeša prikazano je kroz koncentracije otpuštenih elemenata poređenjem sa korespondentnim koncentracijama elemenata oslobođenih iz neaktiviranih $\text{NH}_4\text{-Cp/PR}$ smeša. Hemometrijskom analizom eksperimentalnih rezultata odabrani su idealni procesni parametri koji definišu dobijanje FosZel^{Plus} formule.

Treće poglavlje sadrži opis i **tehnoloških šema dobijanja FosZel^{Plus}** đubriva na osnovu dobijenih optimalnih eksperimentalnih rezultata, kao i ranijih ispitivanja obavljenih na zeolitu i rudi fosfata datih je u tri zasebne tehnološke šeme od kojih prva predstavlja pripremu rude fosfata, druga je priprema rude zeolita dok treća šema sadrži opis dobijanja FosZel^{Plus}-a modifikacijom zeolita, njegovo sjedinjavanje sa fosfatom uz mehanohemijsku aktivaciju odabrane smeše. Uz tehnološke šeme dat je i detaljan opis svih uređaja i opreme kao i faza tehnološkog postupka dobijanja FosZel^{Plus}.

U četvrtom poglavlju "**Provera efikasnosti prirodnog mineralnog đubriva FosZel^{Plus}**" navedeno je da bi primenom FosZel^{Plus} formule pozitivni efekti njegove primene na prinos poljoprivrednih kultura bili dodatno povećani. Unapređeni proizvod FosZel^{Plus} svojom većom specifičnom površinom i znatno većom reaktivnošću (znatno veća sposobnost otpuštanja P i K) od ranije razvijenog đubriva FosZel, može dodatno doprineti usvajanju nutrijenata od strane biljaka ali i ispoljiti ranije potvrđena remedijaciona svojstva konstitucionih minerala.

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

Tekst predstavljenog tehničkog rešenja napisan je jasno i tehnički razumljivo, i sadrži sve potrebne elemente koji promovišu unapređeni proizvod FosZel^{Plus} u ekološko đubrivo čijom bi se primenom pozitivno uticalo na organsku proizvodnju poljoprivrednih kultura i korekciju zemljišnih parametara.

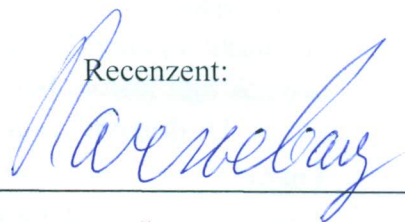
Pregled aktuelnih problema i sličnih ispitivanja podržan literaturnim podacima ima multidisciplinarni karakter pa se može reći da su autori imali sveobuhvatan pristup u razmatranju i rešavanju problematike povezane sa načinima dobijanja đubriva FosZel^{Plus}.

Pored svega prethodno rečenog, posebno je značajno da je Elixir Grupa iz Šapca korisnik rezultata ovog 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 navedenog, predlažem Naučnom Veću ITNMS-a iz Beograda da prihvati tehničko-tehnološko rešenje, pod naslovom „**Dobijanje mehanički aktiviranog mineralnog složenog čvrstog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita – FosZel^{Plus}**“, M84, dr Marije Mihajlović, dr Mirjane Stojanović, dr Dragana Radulović, dr Jelene Milojković, Zorice Lopičić, Jelene Petrović i Marije Koprivice.

U Beogradu 12.11.2015.

Recenzent:



Prof. Dr Časlav Lačnjevac

Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu

Predmet: RECENZIJA TEHNIČKOG REŠENJA

Podaci o tehničkom rešenju:

Naziv tehničkog rešenja	„DOBIJANJE MEHANIČKI AKTIVIRANOG SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FosZel ^{Plus} ”
Autori	1. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS 2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS 3. dr Dragan Radulović, naučni saradnik ITNMS 4. dr Jelena Milojković, naučni saradnik ITNMS 5. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS 6. Jelena Petrović, istraživač saradnik ITNMS 7. Marija Koprivica, istraživač pripravnik ITNMS
Kategorija/oblast	M 84 –BITNO POBOLJŠAN POSTOJEĆI PROIZVOD (Službeni glasnik 38/2008) / BIOTEHNOLOGIJA
Rezultat projekta	TR 31003, „Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane” (2011-2015), Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije
Rukovodilac projekta	Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik, ITNMS Beograd
Nosilac realizacije projekta	ITNMS, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd, Franše d'Eperea 86, Beograd.
Korisnik	Elixir Group, Šabac
Recenzent/imenovanje	Prof. dr Miloš B. Rajković, redovni profesor, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu / Imenovan za recenzenta odlukom Naučnog veća ITNMS br.13/2-6, od 07. jula 2015.godine

Mišljenje recenzenta:

Tehničko rešenje „DOBIJANJE MEHANIČKI AKTIVIRANOG SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA - FosZel^{Plus}”, autora dr Marije Mihajlović, dr Mirjane Stojanović, dr Dragana Radulović, dr Jelene Milojković, Zorice Lopičić, Jelene Petrović i Marije Koprivice ispunjava sve kriterijume za priznavanje i svrstavanje u kategoriju **M84, bitno poboljšan postojeći proizvod**, a u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučno-istraživačkih rezultata istraživanja, Službeni glasnik R.Srbije 38/2008.

Obrazloženje recenzenta:

Tehničko rešenje „**DOBIJANJE MEHANIČKI AKTIVIRANOG SLOŽENOG ČVRSTOG MINERALNOG ĐUBRIVA NA BAZI PRIRODNOG FOSFATA I PARCIJALNO MODIFIKOVANOG ZEOLITA-FosZel^{Plus}**”, dostavljeno je u tekstualnom dokumentu u vidu elaborata na 20 strana, poseduje 4 tabele i 12 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 finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, R.Srbije (za period 2011-2015.godine). Korisnik ispitivanja je Elixir Group, Šabac, koja je prihvatila tehničko rešenje za primenu.

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

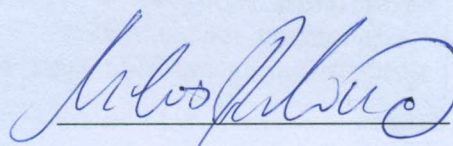
1. Dobijanje parcijalno modifikovanog NH_4 -zeolita kao komponente prirodnog đubriva sa desetostruko manjom količinom modifikatora nego što je ubičajeno korišćeno u sličnim eksperimentalnim studijama.
2. Dobijanje FosZel^{Plus} đubriva, mehaničkom aktivacijom odabranog NH_4 -Cp i rude fosfora iz ležišta Lisina, sa najpovoljnijim stepenom fosfomobilizacije ali i sadržaja Ca, K, Na i Mg u smeši MANH_4 -Cp/PR sa odnosom 15 : 1.
3. Kroz tehnološke šeme dobijanja FosZel^{Plus} đubriva u potpunosti je zaokružen proizvodni ciklus uz maksimalno iskorišćenje sirovina čime su gubici minimalizovani.
4. Raniji vegetacioni eksperiment u realnim uslovima na kukuruzu indirektno je potvrdio efikasnost FosZel^{Plus} formule kroz povećanje prinosa biljaka kao i sposobnost imobilizacije teških metala što ga promovise kao multifunkcionalni dodatak zemljištu, kao prirodno sporo-otpuštajuće mineralno đubrivo i kao sredstvo za remedijaciju.

Dobijeni rezultati ukazuju da je osvojeno:

- Unapređeno, mehanički aktivirano složeno čvrsto mineralno đubrivo na bazi rude fosfata, ležišta Lisina, Bosilegrad, i parcijalno modifikovanog NH_4 -zeolita, FosZel^{Plus} - znatno poboljšane fosfomobilizacije u svim zemljišnim uslovima ekološki prihvatljivih karakteristika u proizvodnji bezbedne hrane, konkurentnog po kvalitetu i ceni.
- Laboratorijska ispitivanja efikasnosti dobijene smeše FosZel^{Plus} đubriva ukazuju da se ovaj proizvod može svrstati u kategoriju sporo-otpuštajućeg mineralnog đubriva gde su hranljive materije dostupne biljkama u potrebnim količinama tokom dužeg vremenskog perioda, što osim efikasnosti doprinosi i povećanju ekonomičnosti primene ove formule.

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

U Beogradu, 23.11.2015.godine



Prof. dr Miloš B. Rajković

Predmet: Validacija i verifikacija tehničko tehnološkog rešenja, M84, FosZel^{Plus}

Kao rezultat 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, u okviru teme „Optimizacija i verifikacija parametara procesa dobijanja mineralnog đubriva na bazi prirodnih fosfata i modifikovanog zeolita”, osvojeno je tehničko-tehnološko rešenje, kategorije M 84 - bitno poboljšan postojeći proizvod (Sl.Gl.38/2008), pod nazivom:

“Dobijanje mehanički aktiviranog složenog čvrstog mineralnog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel^{Plus}”

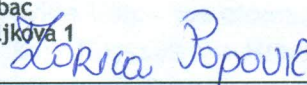
Autora :

1. Dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS
2. Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS
3. Dr Dragan Radulović, naučni saradnik ITNMS
4. Dr Jelena Milojković, naučni saradnik ITNMS
5. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS
6. Jelena Petrović, istraživač saradnik ITNMS
7. Marija Koprivica, istraživač pripravnik, ITNMS

Tehničko rešenje definiše optimalne tehnološke parametre dobijanja mineralnog đubriva na bazi prirodnih fosfata i modifikovanog zeolita i konstatujemo da je osvojeno:

- Mehanohemijski aktivirano složeno čvrsto sporo otpuštajuće mineralno đubrivo na bazi rude fosfata, ležišta Lisina, Bosilegrad, i parcijalno modifikovanog zeolita, FosZel^{Plus} izrazite fosfomobilizacije u širokom opsegu pH, ekološki prihvatljivih karakteristika u proizvodnji bezbedne hrane, konkurentnog po kvalitetu i ceni.
- Analizom dobijenih rezultata predstavljenih u ovom tehničkom rešenju može se izvesti zaključak da bi se primenom FosZel^{Plus} formule ispoljili pozitivni efekti njegove primene na prinos poljoprivrednih kultura. Naime mehanohemijski aktivirani supstrat u formi FosZel^{Plus}-a svojom uvećanom specifičnom površinom i reaktivnošću (velika sposobnost otpuštanja P i K) može doprineti usvajanju nutrijenata od strane biljaka ali i ispoljiti ranije potvrđena remedijaciona svojstva upotrebljenih konstitutivnih minerala.

Ostvareni rezultati istraživanja su prvi te vrste kod nas i konstatujemo da tehničko rešenje “Dobijanje mehanički aktiviranog složenog čvrstog mineralnog đubriva na bazi prirodnog fosfata i parcijalno modifikovanog zeolita - FosZel^{Plus}”, bitno poboljšan postojeći proizvod M84, 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 **Elixir Group, Šabac**, u povoljnijim privrednim i ekonomskim uslovima uložiti napor da FosZel^{Plus} dobije svoje mesto na tržištu.

 **Elixir Group** DirektorElixir Group DOO Šabac
Šabac 15000, Hajduk Veljkova 1
16

Zorica Popović