
Predmet: Izveštaj Razvojne laboratorije o mogućnosti primene nove sirovine
Datum/period testiranja: 01.10-16.10.2019.

Ispitivanje mogućnosti primene nove sirovine (pepela)

Probe radio: Mikloš Tot, Supervizor Razvojne laboratorije Elixir Zorka

Datum izrade izveštaja:
17.10.2019.

Izveštaj sastavio:
Mikloš Tot, Supervizor Razvojne
laboratorije

Uvod:

Radeći konstantno na unapređenju proizvodnje, smanjenju troškova i poboljšanju kvaliteta, na stalnim inovacijama u pogledu novih proizvoda i novih sirovina, naš tim je pronašao novu sirovinu u Nemačkoj. Reč je o pepelu koji je nastao tretiranjem (spaljivanjem) komunalnog mulja i predstavlja krajnji proizvod, tj završetak puta jedne materije. Ne treba komentarisati da takva sirovina ima itekako povoljnu cenu nabavke.

Evropske institucije su ostavile otvoren put ka korišćenju takvih materija u nekom ponovnom ciklusu ukoliko se dokaže da su bezbedne. Cilj Evropskih institucija i jeste da se zaokruži ciklus i praćenje toka određenih materija, a fosfor jeste jedan od bitnijih elemenata i njegov ciklus privlači veliku pažnju iz mnogih razloga (jedan od osnovnih biogenih elemenata, odgovoran je za eutrofikaciju, itd).

Osnovne fizičko-hemijske osobine:

U našu laboratoriju stigla su dva uzorka koja su skoro identična po hemijskim i fizičkim osobinama, tako da su spojena oba uzorka (Slika 1) i opet analizirana i tako korišćena u laboratorijskim probama. Rezultati analize ovog kompozitnog uzorka dati su u Tabelama 1, 2, 3, i 4.



Slika 1. Izgled sirovine

Tabela 1. Sadržaji P_2O_5 i ostale osnovne analize

	P_2O_5 (uk) (%)	P_2O_5 (rastv. u 2% lim. kis) (%)	P_2O_5 (rastv. u vodi) (%)	Sadržaj fluorida (F^-) (%)	Sadržaj hlorida (Cl^-) (%)	pH	Vlaga (%)
Pepeo	12,86	7,38	0,00	0,16	<0,10	11,00	0,44

Tabela 2. Sadržaji sekundarnih makroelemenata, gvožđa, aluminijuma i silicijuma.

	CaO (uk) (%)	CaO (rastv. u vodi) (%)	MgO (uk) (%)	MgO (rastv. u vodi) (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2
Pepeo	15,75	1,21	2,70	0,05	7,66	7,89	44,25

Tabela 3. Sadržaj teških metala

	Cd (ppm)	Cd (mg Cd/kg P ₂ O ₅)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Hg (ppm)	As (ppm)
Pepeo	1,53	11,89	71,14	49,91	65,83	<0,10	10,59

Sadržaj ugljenika, tj organskih supstanci iznosi 0,49% dok kalijum nije pronađen (u EZ 0% a u EP 0,9%).

Šta se može zaključiti na osnovu ovih analiza?

Dobre strane:

- Jako niska vlaga
- Nizak sadržaj kadmijuma (EU će u narednom periodu jako baciti akcenat na Cd)
- Nizak sadržaj fluora i hlorida
- Sadržaj ukupnog kalcijuma

Loše strane:

- Relativno nizak sadržaj ukupnog P₂O₅
- Ne sadrži vodorastvorljivi P₂O₅
- Visok sadržaj silicijum-dioksida (SiO₂)
- Visok sadržaj olova (Pb)

Prisustvo Fe₂O₃ i Al₂O₃ (R₂O₃) je poželjno do određenog procenta (~2%) jer poboljšavaju granulaciju ali sa druge strane jako snižavaju rastvorni P₂O₅ gradeći nerastvorne soli. Primećen je i dosta visok pH.

Prema svojoj fizičkoj pojavi dosta podseća na egipatski sirovi fosfat, ali sitnije granulometrije. Visok sadržaj SiO₂ kojeg prati i kalcijum ukazuje na [prisustvo peska](#).

Tabela 4. Neke fizičke karakteristike potencijalne sirovine

Veličina sita (mm)	Granulometrijski sastav (%)								Nasipna težina (g/l)	
	1,000	0,630	0,500	0,400	0,250	0,125	0,063	<0,063	Bez treskanja	Sa treskanjem
Pepeo	0,16	0,34	2,00	4,91	16,68	23,52	20,66	31,73	579,4	701,2

Na osnovu ovoga vidimo da je to sitnozrnast i relativno lagan materijal.

Opis rada

Da bi neka sirovina mogla da se koristi u našoj proizvodnji, nakon njene analize u našoj laboratoriji, pristupa se ispitivanju njenog ponašanja u probnim uzorcima.

Ovde su jako bitna dva parametra:

1. Fizički - tendencija dobijenog uzorka ka granulisanju, i osobine potencijalno dobijenih granula
2. Hemijski - analiza sadržaja aktivnih materija (pre svega rastvorljivih oblika^{*}), kao i teških metala

^{*}Sadržaj ukupnih hranljivih elemenata je lako predvideti na osnovu normativa i analitičkih podataka o sirovinama i njihove dobijene vrednosti ne bi trebalo mnogo da odstupaju od predviđenih. Svako odstupanje ukupnog sadržaja u analizi od predviđenog, a koje je van nekog dozvoljenog opsega, predstavlja grešku ili ljudskog faktora, samog instrumenta ili metode. Naravno, pod uslovom da su i analize svih sirovina urađene bez greške.

Rastvorljive oblike aktivnih materija (npr. P_2O_5 u NAC-u i u vodi) je malo teže predvideti zbog mnogobrojnih sporednih reakcija koje se javljaju i koje jako zavise od sirovina koje se koriste i od reakcionih uslova. Razlika postoji i između laboratorijskih i proizvodnih uslova. U proizvodnji se uglavnom dobijaju bolji rezultati.

- Probe granulisanja:

Naš prvi test se odnosio na probu tendencije ka granulisanju i ispitivanju dobijenih granula.

Probe dobijanja granule se izvode u laboratorijskom uređaju "Eirich" koji služi kao mini granulator. U ovom procesu je primat na fizičkim osobinama a hemijske osobine su uglavnom lošije od očekivanih u teorijskom normativu zbog preračunavanja dela tečnih sirovina (prvenstveno amonijaka i sumporne kiseline) na čvrste (amonijum-sulfat) kako bi bilo uopšte moguće dobiti granule u ovakvim uslovima, i kako bi se izbeglo korozivno delovanje sumporne kiseline na uređaj. Dalje, u zavisnosti od odnosa tako dobijenih čvrstih i tečnih sirovina vrši se dalje preračunavanje fosforne kiseline i amonijaka na MAP i DAP, a sve u zavisnosti od molskog odnosa.

Ove probe se rade pri minimalnoj količini od 4kg. Prvo se pomešaju čvrste sirovine i dobro homogenizuju a zatim se istovremeno dodaju tečne (fosforna kis. i amonijak). U zavisnosti od pojave granulisanja dodaje se voda po potrebi koja služi da izazove granulisanje, ukoliko do njega nije došlo, ili da pospeši pojavu krupnijih granula ukoliko su nastale dosta sitne. Ukoliko dođe do pojave tzv "blata", testaste strukture, to znači da je ili preveliki udeo tečnih sirovina pa se mora dalje preračunavati na čvrste ili je tendencija ka granulisanju tog uzorka mala.

Za testiranje ove sirovine izabrane su formulacije NPK 8:15:15+3% Ca+9% S i NPK 6:12:24+6% S.

Za dalje neke probe nismo imali više uzorka sirovine.

Proba NPK 8:15:15+3% Ca+9% S

Prvo je urađena proba na NPK 8:15:15+3% Ca+9% S. Teorijski normativ je dat u Tabeli 5, a normativ koji je preračunat na čvrste sirovine i koji je korišćen u probi granulisanja je dat u Tabeli 6.



Tabela 5. Osnovni normativ 04/1 RZN.EZ.VarIX

Sirovina	Količina (t/t)
H_3PO_4	0,109
H_2SO_4	0,198
NH_3	0,098
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	0,181
SSP	0,090
Pepeo	0,050
KCl	0,248
$Al_2(SO_4)_3$	0,010

Tabela 6. Korišćen normativ za "Eirich"

Sirovina	Količina (g/4kg)	Sadržaj aktivne materije (%)
H_3PO_4	326,46	51,76% P_2O_5
AS	1066,0	20,2% N
NH_3	244,8	25% NH_3
MAP	108,2	11,54% N; uk P_2O_5 50,79%, P_2O_5 u NAC-u 48,87% P_2O_5 u vodi 45,82
DAP	155,29	18,2% N; uk. P_2O_5 45,23% P_2O_5 u NAC-u 44,98%, P_2O_5 u vodi 42,22%
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	724,0	uk. P_2O_5 27,45%, P_2O_5 u NAC-u 1,50%, P_2O_5 u vodi 0,12
SSP	360,0	uk. P_2O_5 18,7%, P_2O_5 u NAC-u 15,56%, P_2O_5 u vodi 14,64%
Pepeo	200,0	uk P_2O_5 12,86%, P_2O_5 u NAC-u 7,38%
KCl	992,0	60,5% K_2O
$Al_2(SO_4)_3$	40,0	/

Ova proba je momentalno nagradila granule ali dosta sitne. Dodavao sam vodu u porcijama uz mešanje ali uspeo sam da dobijem samo malo krupnije granule od prvobitno nastalih a počela je već da se javlja opasnost od stvaranja "blata". Drugim rečima, dodatak vode je samo do određene mere uspeo da utiče na povećanu granulometriju. Jednostavno nije postojala tendencija ka daljem ukрупnjavanju. Uzorak je ostavljen da se suši u toku 48h na vazduhu. Rezultati hemijskih analiza dati su u narednim tabelama.

Tabela 7. Sastav primarnih makronutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	N (amonijačni) (%)	P_2O_5 (uk) (%)	P_2O_5 (rastv. u NAC-u) (%)	P_2O_5 (rastv. u vodi) (%)	K_2O (%)	pH
NPK 8:15:15 (Eirich)	4,00	7,62	14,62	9,44	6,19	15,04	6,42
Preračunato na 1% vlage	1,00	7,86	15,08	9,73	6,38	15,51	/

Tabela 8. Sastav ostalih nutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	Ca (uk) (%)	Ca (rastv. u vodi) (%)	S (uk) (%)	S (rastv. u vodi) (%)	Fe (uk) (%)
NPK 8:15:15 (Eirich)	4,00	7,48	0,0	9,41	8,30	0,86
Preračunato na 1% vlage	1,00	7,71	0,0	9,70	8,56	0,89



Tabela 9. Sadržaj teških metala

Uzorak	As (ppm)	Cd _(uk) (ppm)	Cd (mg/kg P ₂ O ₅)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)
NPK 8:15:15 (Eirich)	3,76	2,44	16,69	46,31	15,01	<10,00

Na osnovu količine i sastava korišćenih sirovina, u Tabeli 10 je data projekcija očekivanih i pronađenih vrednosti (uzete su vrednosti sa pronađenom vlagom) za oblike P₂O₅:

Tabela 10. Poređenje rezultata dobijenih i projektovanih vrednosti

NPK 8:15:15 (Eirich)	Projektovane vrednosti (%)	Pronađene vrednosti (%)
P ₂ O ₅ ukupan	14,54	14,62
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	9,28	9,44
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	7,08	6,19

Po očekivanju, ukupni P₂O₅ se dobro poklapa, i tu se odstupanja dešavaju uglavnom zbog grešaka. Rastvorljive oblike P₂O₅ je malo teže predvideti zbog više faktora, ali ovde vidimo da se projektovani P₂O₅ rastvorljiv u NAC-u veoma dobro poklapa sa pronađenim. Vodorastvorljivi P₂O₅ je niži od projektovanog, što je posledica sporednih reakcija.

Iznenaduje podatak da nema rastvorljivog kalcijuma kao i pH koji je dosta viši u odnosu na standardni proizvod NPK 8:15:15. Primetno je prisustvo gvožđa.

Ali kao što je napomenuto, akcenat ove probe jeste na ispitivanju samog granulisanja i osobina dobijenih eksperimentalnih granula.

U tu svrhu dobijene granule (Slika 2) su prosejane kako bi se dobio uvid u granulometrijsku raspodelu "sirovog" proizvoda, a zatim su prikupljene komercijalne granule (2-5mm) i njima je dalje ispitivana MČG, nasipna težina i granulometrijski sastav u okviru komercijalne granule. Rezultati ovih ispitivanja dati su u Tabelama 11 i 12.



Slika 2. Izgled neprosejanog uzorka NPK 8:15:15 (Eirich)

Tabela 11. Granulometrijski sastav "sirovog" uzorka

Uzorak	>5,6 mm (%)	> 5 mm (%)	> 4 mm (%)	> 3,15 mm (%)	> 2 mm (%)	> 1,8 mm (%)	> 1,6 mm (%)	> 1 mm (%)	< 1 mm (%)
NPK 8:15:15 (Eirich)	1,15	0,33	0,96	3,60	32,26	10,67	14,82	28,22	7,90

Kao što je primećeno, uzorak daje dosta sitne granule udeo komercijalne granule (2-5mm) iznosi 36,82%. Vidimo da je najveći udeo granula 1-3mm i iznosi 85,97%.

Tabela 12. Fizičke osobine prosejanih granula

Uzorak	> 5 mm (%)	> 4 mm (%)	> 3,15 mm (%)	> 2 mm (%)	> 1 mm (%)	< 1 mm (%)	MČG	Nasipna težina bez potresa (g/dm ³)	Nasipna težina sa potresom (g/dm ³)
NPK 8:15:15 (Eirich)	0	3,96	11,44	79,28	5,32	0	3,12	862,7	910,8

Kao što vidimo najveći procenat u komercijalnoj granulaciji čine frakcije 2-3mm.

Proba NPK 6:12:24+6% S

Ova proba je urađena na identičan način kao i prethodna u "Eirich-u". Normativi su dati u Tabelama 13 i 14:

Tabela 13. Osnovni normativ 02/1 RZN.EZ.VarIX

Sirovina	Količina (t/t)
H_3PO_4	0,085
H_2SO_4	0,151
NH_3	0,074
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	0,151
SSP	0,066
Pepeo	0,050
KCl	0,397
$Al_2(SO_4)_3$	0,010

Tabela 14. Korišćen normativ za "Eirich"

Sirovina	Količina (g/4kg)	Sadržaj aktivne materije (%)
H_3PO_4	334,86	51,76% P_2O_5
AS	813,55	20,2% N
NH_3	239,2	25% NH_3
MAP	57,64	11,54% N; uk P_2O_5 50,79%, P_2O_5 u NAC-u 48,87% P_2O_5 u vodi 45,82
DAP	47,96	18,2% N; uk. P_2O_5 45,23% P_2O_5 u NAC-u 44,98%, P_2O_5 u vodi 42,22%
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	604,0	uk. P_2O_5 27,45%, P_2O_5 u NAC-u 1,5%, P_2O_5 u vodi 0,12%
SSP	264,0	uk. P_2O_5 18,7%, P_2O_5 u NAC-u 15,56%, P_2O_5 u vodi 14,64%
Pepeo	200,0	uk P_2O_5 12,86%, P_2O_5 u NAC-u 7,38%
KCl	1588,0	60,5% K_2O
$Al_2(SO_4)_3$	40,0	/

Ova proba se ponašala skoro identično kao i prethodna, s tim što su dobijene granule još sitnije nego kod NPK 8:15:15. A to ćemo videti po raspodeli granulometrije. Rezultati hemijskih analiza dati su u sledećim tabelama:

Tabela 14. Sastav primarnih makronutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	N (amonijski) (%)	P ₂ O ₅ (uk) (%)	P ₂ O ₅ (rastv. u NAC-u) (%)	P ₂ O ₅ (rastv. u vodi) (%)	K ₂ O (%)	pH
NPK 6:12:24 (Eirich)	2,50	5,99	11,90	7,31	5,38	23,33	6,28
Preračunato na 1% vlage	1,00	6,08	12,08	7,42	5,46	23,69	/

Tabela 15. Sastav ostalih nutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	S (uk) (%)	S (rastv. u vodi) (%)	Fe (uk) (%)
NPK 6:12:24 (Eirich)	2,50	6,63	6,07	0,74
Preračunato na 1% vlage	1,00	6,73	6,16	0,75

Tabela 16. Sadržaj teških metala

Uzorak	As (ppm)	Cd (uk) (ppm)	Cd (mg/kg P ₂ O ₅)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)
NPK 6:12:24 (Eirich)	5,62	2,03	17,06	26,41	12,54	<10,00

Na osnovu sastava korišćenih sirovina, u Tabeli 17 je data projekcija očekivanih i pronađenih vrednosti za oblike P₂O₅:

Tabela 17. Poređenje rezultata dobijenih i projektovanih vrednosti

NPK 6:12:24 (Eirich)	Projektovane vrednosti (%)	Pronađene vrednosti (%)
P ₂ O ₅ ukupan	11,59	11,90
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	7,18	7,31
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	6,47	5,38

Ovde ponovo možemo videti da vodorastvorljivi fosfor-pentoksid odstupa od proračunate vrednosti za oko 1% u manjku, što je dokaz neželjenih sporednih reakcija. Takođe, izostajanje slobodne sumporne kiseline je uticalo na ovako nisku vrednost jer bi ona svojim delovanjem uticala povoljno. pH-vrednost je ponovo mnogo viša u odnosu na standardan proizvod NPK 6:12:24.

Dobijene granule su izuzetno sitne, i manje su čak i u odnosu na prethodnu probu (Slika 3). Stajanjem pokazuju određenu sklonost ka "cake"-ovanju za razliku od NPK 8:15:15 kod koga nije primećena ta osobina.



Slika 3. Izgled neprosejanog uzorka NPK 6:12:24

Analize granulometrije, nasipne težine i mehaničke čvrstoće granule date su u sledećim tabelama:

Tabela 18. Granulometrijski sastav "sirovog" uzorka

Uzorak	>5,6 mm (%)	> 5 mm (%)	> 4 mm (%)	> 3,15 mm (%)	> 2 mm (%)	> 1,8 mm (%)	> 1,6 mm (%)	> 1 mm (%)	< 1 mm (%)
NPK 6:12:24 (Eirich)	0	0,07	0,24	0,63	9,85	7,27	15,47	50,34	16,17

Ovde možemo videti da procenat komercijalne granule iznosi samo 10,37% i da je ponovo najveći procenat granula 1-3mm (82,93%).

Tabela 19. Fizičke osobine prosejanih granula

Uzorak	> 5 mm (%)	> 4 mm (%)	> 3,15 mm (%)	> 2 mm (%)	> 1 mm (%)	< 1 mm (%)	MČG	Nasipna težina bez potresa (g/dm ³)	Nasipna težina sa potresom (g/dm ³)
NPK 6:12:24 (Eirich)	0	1,72	5,27	78,26	14,51	0,24	2,58	867,8	912,7

Dominiraju granule 2-3mm uz nezanemarljiv procenat granula manjih od 2mm koje su zaostale u prosejavanju.

II Deo testa, ispitivanje hemijskih osobina

Nakon ispitivanja fizičkih osobina i granulisanja kao i hemijske analize dobijenih granula, sada se pristupilo detaljnijem ispitivanju hemijskih osobina. U ovom testu nije bitno nagraditi granule, već koristiti sirovine koje su identične onim u proizvodnom procesu. Opet je sumporna kiselina zbog svoje korozivnosti i jako burne reakcije sa amonijakom morala biti preračunata na čvrsti amonijum-sulfat (koji inače i nastaje u samom cevnom reaktoru). Međutim ostavio sam ¼ slobodne sumporne kiseline kako bih imitirao uslove u pogonu, a ta količina može da se toleriše u laboratorijskim uslovima uz veliku pažnju i iskustvo osoblja. Ovde se sada kao problem javljaju veliki gubici u amonijaku usled njegovog isparavanja jer se oslobađa ogromna količina toplote pa se on mora nadomestiti dodavanjem u višku.

Opšti postupak:

Radi se u reakcionoj posudi na količinu od pola kilograma. Prvo se dodaju čvrste sirovine i dobro homogenizuju, zatim se dodaju tečne i to sledećim rasporedom: amonijak, zatim sumporna kiselina (vrlo pažljivo), i na kraju fosforna kis. Sve se zajedno promeša i ostavi da se osuši, u zavisnosti od konzistencije uzorka.

Proba NPK 8:15:15

Tabela 20. Preračunati normativ za reakcionu posudu (osnovni je isti)

Sirovina	Količine prema teorijskom normativu (t/t)	Količina (g/0,5kg)	Sadržaj aktivne materije
H_3PO_4	0,109	76,33	51,30% P_2O_5
H_2SO_4	0,198	24,75 (1/4)	/
AS	/	100,0 (3/4)	20,2% N
NH_3	0,098	93,0	25% NH_3
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	0,181	90,5	uk. P_2O_5 26,80%, P_2O_5 u NAC-u 1,42%, P_2O_5 u vodi 0,09%
SSP	0,090	45,0	uk. P_2O_5 22,88%, P_2O_5 u NAC-u 17,91%, P_2O_5 u vodi 16,96%
Pepeo	0,050	25,0	uk P_2O_5 12,86%, P_2O_5 u NAC-u 7,38%
KCl	0,248	124,0	60,5% K_2O
$Al_2(SO_4)_3$	0,010	5,0	/

Proba je dosta tečna, ostavljena preko vikenda da se suši na vazduhu. Rezultati hemijske analize dati su u sledećim Tabelama:

Tabela 21. Sastav primarnih makronutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	N (amonijačni) (%)	P_2O_5 (uk) (%)	P_2O_5 (rastv. u NAC-u) (%)	P_2O_5 (rastv. u vodi) (%)	K_2O (%)	pH
NPK 8:15:15 (posuda)	4,60	7,36	14,44	9,54	6,98	15,27	6,17
Preračunato na 1% vlage	1,00	7,64	14,98	9,9	7,24	15,85	/

Tabela 22. Sastav ostalih nutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	Ca (uk) (%)	Ca (rastv. u vodi) (%)	S (uk) (%)	S (rastv. u vodi) (%)	Fe (uk) (%)
NPK 8:15:15 (posuda)	4,60	3,46	0,00	8,07	7,86	0,83
Preračunato na 1% vlage	1,00	3,60	0,00	8,37	8,16	0,86



Tabela 23. Sadržaj teških metala

Uzorak	As (ppm)	Cd _(uk) (ppm)	Cd (mg/kg P ₂ O ₅)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)
NPK 8:15:15 (posuda)	5,22	2,62	18,14	60,02	20,12	<10,00

Kao što je i očekivano, sadržaj teških metala u ovoj probi je povećan u odnosu na probu granulisanja. Glavni uzrok tome jeste korišćenje slobodne fosforne kiseline u celokupnoj količini prema teorijskom normativu. Zbog toga ove rezultate treba uzeti kao merodavnije. Povišen sadržaj olova u sirovini (pepelu) nije uticao na povećanje u samom proizvodu. Sadržaj teških metala je u prihvatljivim granicama. Iznenaduje veoma nizak sadržaj ukupnog kalcijuma (ispod očekivanog prema proračunu) kao i to da nema vodorastvornog oblika! Na ovo je uticao i povišeni pH koji je u ovom uzorku dosta viši u odnosu na naš standardni proizvod.

Tabela 24. Poređenje rezultata dobijenih i projektovanih vrednosti

NPK 8:15:15 (posuda)	Projektovane vrednosti (%)	Pronađene vrednosti - vlaga 4,6% (%)	Preračunate vrednosti -vlaga 1% (%)
P₂O₅ ukupan	15,33	14,44	14,98
P₂O₅ rastv. u NAC-u	10,02	9,54	9,9
P₂O₅ rastv. u vodi	9,32	6,98	7,24

Iz ove tabele možemo videti da se uz ukupni P₂O₅, i P₂O₅ rastvorljiv u NAC-u jako dobro poklapa sa vrednostima preračunatim na vlagu od 1%. Ono što predstavlja problem jeste nizak sadržaj P₂O₅ rastvornog u vodi, i to niži za više od 2% od pretpostavljenog na osnovu unetih sirovina. Ovo je dokaz sporednih reakcija (Fe i Al iz pepela talože P₂O₅). Takođe, prisustvo slobodne sumporne kiseline koja povoljno utiče na ovaj parametar je limitirano uslovima ogleda.

Činjenica je da se u laboratorijskim probama uglavnom i dobijaju niži rezultati za rastvorljive oblike hranljivih materija zbog samih uslova eksperimenata.

Proba NPK 6:12:24

Tabela 25. Preračunati normativ za reakcionu posudu (osnovni je isti)

<i>Sirovina</i>	<i>Količine prema teorijskom normativu (t/t)</i>	<i>Količina za reak. posudu (g/0,5kg)</i>	<i>Sadržaj aktivne materije</i>
<i>H₃PO₄</i>	0,085	59,52	51,30% P ₂ O ₅
<i>H₂SO₄</i>	0,151	18,88 (1/4)	/
<i>AS</i>	/	76,3 (3/4)	20,2% N
<i>NH₃</i>	0,074	69,26	25% NH ₃
<i>Egipatski sirovi fosfat (28% P₂O₅)</i>	0,151	75,50	uk. P ₂ O ₅ 26,80%, P ₂ O ₅ u NAC-u 1,42%, P ₂ O ₅ u vodi 0,09%
<i>SSP</i>	0,066	33,0	uk. P ₂ O ₅ 22,88%, P ₂ O ₅ u NAC-u 17,91%, P ₂ O ₅ u vodi 16,96%
<i>Pepeo</i>	0,050	25,0	uk P ₂ O ₅ 12,86%, P ₂ O ₅ u NAC-u 7,38%
<i>KCl</i>	0,397	198,5	60,5% K ₂ O
<i>Al₂(SO₄)₃</i>	0,010	5,0	/

Ova proba je za razliku od prethodne manje tečna tako da je bilo moguće čak i nagraditi granule u reakcionom sudu. Ostavljeno takođe preko vikenda da se suši na vazduhu. Rezultati analiza dati su u sledećim tabelama:

Tabela 26. Sastav primarnih makronutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	N (amonijačni) (%)	P ₂ O ₅ (uk) (%)	P ₂ O ₅ (rastv. u NAC-u) (%)	P ₂ O ₅ (rastv. u vodi) (%)	K ₂ O (%)	pH
NPK 6:12:24 (posuda)	3,90	5,99	12,47	7,83	5,24	23,17	6,19
Preračunato na 1% vlage	1,00	6,17	12,85	8,07	5,40	23,87	/

Tabela 27. Sastav ostalih nutrijenata

Uzorak	Vlaga (2h, 105 °C sušnica) (%)	S (uk) (%)	S (rastv. u vodi) (%)	Fe (uk) (%)
NPK 6:12:24 (posuda)	3,90	6,21	5,93	0,80
Preračunato na 1% vlage	1,00	6,40	6,12	0,82

Tabela 28. Sadržaj teških metala

Uzorak	As (ppm)	Cd (uk) (ppm)	Cd (mg/kg P ₂ O ₅)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)
NPK 6:12:24 (posuda)	5,28	2,26	18,12	49,32	17,82	<10,00

Ni ovaj uzorak nije pokazao povišen sadržaj teških metala. I ovde je problem sadržaj P₂O₅ rastvorljivog u u vodi.

Tabela 29. Poređenje rezultata dobijenih i projektovanih vrednosti

NPK 6:12:24 (posuda)	Projektovane vrednosti (%)	Pronađene vrednosti (%)
P ₂ O ₅ ukupan	12,27	12,47
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	7,82	7,83
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	7,20	5,40

Poređenjem projektovanih i pronađenih rezultata vidimo ponovo da je vodorastvorni P₂O₅ niži za oko 2% u odnosu na projektovani. P₂O₅ rastvorljiv u NAC-u se dobro poklapa sa projektovanim ali je ta vrednost ponovo ispod deklarisanе.

Dalja istraživanja

Raspolažući ovim rezultatima, kao i iskustvenom znanju da se u lab. uslovima dobijaju niži rezultati za rastvorne oblike aktivnih materija, rešili smo da u istim uslovima i sa istim sirovinama napravimo uzorke NPK 8:15:15 i NPK 6:12:24 prema planskom normativu koji je prošao našu proizvodnju a iz kojeg su proistekli ovi razvojni normativi sa novom sirovinom. Njihovom hemijskom analizom i poređenjem rezultata sa razvojnim uzorcima imaćemo jasniju sliku o procesima koji se dešavaju u ovim laboratorijskim uslovima kao i njihovo odstupanje u odnosu na samu proizvodnju.

Proba NPK 8:15:15 + 3% Ca + 9% S; šifra normativa: 04/1 PLN.EZ.VarIII

Tabela 30. Planski normativ i količine za reakcionu posudu

Sirovina	Količine prema planskom normativu (t/t)	Količina za reak. posudu (g/0,5kg)	Sadržaj aktivne materije
H_3PO_4	0,100	69,62	51,30% P_2O_5
H_2SO_4	0,205	25,63 (1/4)	/
AS	/	103,5 (3/4)	20,2% N
NH_3	0,098	89,32	25% NH_3
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	0,216	108,0	uk. P_2O_5 26,80%, P_2O_5 u NAC-u 1,42%, P_2O_5 u vodi 0,09%
SSP	0,107	53,5	uk. P_2O_5 22,88%, P_2O_5 u NAC-u 17,91%, P_2O_5 u vodi 16,96%
KCl	0,248	124	60,5% K_2O
$Al_2(SO_4)_3$	0,010	5,0	/

Prema opštem postupku. Usled kratkog vremena, uzorak je osušen samo 24h na vazduhu, tako da će vlaga biti povišena u obe probe. Uzorak je i po samoj svojoj konzistenciji dosta vlažan.

Rezultati hemijskih analiza su dati u Tabelama 31 i 32.

Tabela 31. Sastav primarnih makrohranjenata

Uzorak	Vlaga (po Karl-Fischer-u) (%)	N (amonijakni) (%)	P_2O_5 (uk) (%)	P_2O_5 (rastv. u NAC-u) (%)	P_2O_5 (rastv. u vodi) (%)	K_2O (%)	pH
NPK 8:15:15-standardni (posuda)	9,69	6,72	14,4	8,89	7,73	15,22	4,91
Preračunato na 1% vlage	1,00	7,37	15,78	9,74	8,47	16,68	/

Tabela 32. Sastav ostalih nutrijenata

Uzorak	Vlaga (po Karl-Fischer-u) (%)	Ca (uk) (%)	Ca (rastv. u vodi) (%)	S (uk) (%)	S (rastv. u vodi) (%)
NPK 8:15:15-standardni (posuda)	9,69	7,32	1,74	8,08	7,73
Preračunato na 1% vlage	1,00	8,02	1,90	8,86	8,47

Sadržaj teških metala nije bilo potrebe uraditi, jer oni nisu problematični u ovom konkretnom slučaju a i opšte je poznat njihov sadržaj u ovoj formulaciji koja je naš standardni proizvod, a takođe razlike u reakcionim uslovima ne utiče mnogo na njihov sadržaj.

Kalcijum rastvorljiv u vodi je nešto niži. Ovaj put pH vrednost je niža i približava se standardnoj vrednosti za taj proizvod koji se dobija u našoj proizvodnji. Vodorastvorni sumpor je na samoj granici,

ali u pogonu treba očekivati bolji rezultat. Visoka vlaga je očekivana sa obzirom na skraćeno vreme sušenja.

Razvojne uzorke generalno ne sušimo u sušnici zbog gubitaka amonijačnog azota.

Sada ćemo uporediti dobijene rezultate (preračunate na 1% vlage) sa projekcijom na osnovu korišćenih sirovina, i takođe sa razvojnim uzorkom koji je dobijen u identičnim uslovima i od identičnih sirovina (razlika je samo u prisustvu pepela).

U Tabeli 33 dato je poređenje pronađenih vrednosti (preračunatih na vlagu 1%) sa projektovanim, kao i sa razvojnim uzorkom koji je dobijen u identičnim uslovima.

Tabela 33. Poređenje rezultata dobijenih i projektovanih vrednosti i poređenje sa razvojnim uzorkom

NPK 8:15:15 (posuda)-standardni	Projektovane vrednosti (%)	Pronađene vrednosti - vlaga 1% (%)	NPK 8:15:15 (posuda-pepeo) vlaga 1%
P ₂ O ₅ ukupan	15,34	15,78	14,98
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	9,33	9,74	9,90
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	8,93	8,47	7,24

Šta vidimo u Tabeli 33?

Vidimo jako dobro poklapanje dobijenih rezultata sa projektovanim u standardnom proizvodu NPK 8:15:15 (PLN.EZ.VarIII). Vidimo i da se razvojni uzorak sa pepelom dobro poklapa osim u vodorastvornom P₂O₅ koji je niži za oko 1,5%.

Kako bismo imali kompletnu sliku, u Tabelu 34 ubačeni su ponderi iz nekoliko naših proizvodnji NPK 8:15:15+3% Ca + 9% S po istoj varijanti normativa:

Tabela 34. Rezultati iz naše proizvodnje

NPK 8:15:15 (proizvodnja)- standardni (varIII)	Mart 2019.	April 2019.	Septembar 2019.	Oktobar 2019.	Deklarisane vrednosti
P ₂ O ₅ ukupan	14,98	15,28	15,45	15,14	15 (-1,1/+0,5)
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	10,92	10,28	10,79	10,17	12 (-1,2)
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	9,20	8,26	8,56	8,07	9 (-0,9)

P₂O₅ u NAC-u:

Ovde vidimo da se P₂O₅ rastvorljiv u NAC-u iz laboratorijskih uzoraka u nekim slučajevima dosta približava vrednostima iz proizvodnje, ali da u zavisnosti od proizvodnje može biti niži i za više od 1%. To znači da od našeg uzorka sa novom sirovinom možemo očekivati blago veći rezultat u proizvodnji od ostvarenog u laboratorijskim probama (do ~1%)

P₂O₅ u vodi:

Ako bi uzeli prosek iz svih ovih proizvodnji, videli bismo da se vodorastvorni P₂O₅ iz laboratorijske probe prema istom normativu, prilično dobro poklapa sa proizvodnjom. Nažalost, rezultat iz probnog uzorka je dosta nizak i u najboljem slučaju možemo očekivati porast za oko 0,8% što je na samoj granici dozvoljenog odstupanja od deklarisanе vrednosti.

Ukupni P₂O₅ nema potrebe komentarisati.

Proba NPK 6:12:24 + 6% S; šifra normativa: 02/1 PLN.EZ.VarII

Tabela 35. Planski normativ i količine za reakcionu posudu

Sirovina	Količine prema planskom normativu (t/t)	Količina za reak. posudu (g/0,5kg)	Sadržaj aktivne materije
H_3PO_4	0,082	57,08	51,30% P_2O_5
H_2SO_4	0,169	21,12 (1/4)	/
AS	/	85,36 (3/4)	20,2% N
NH_3	0,074	60,0	25% NH_3
Egipatski sirovi fosfat (28% P_2O_5)	0,172	86,0	uk. P_2O_5 26,80%, P_2O_5 u NAC-u 1,42%, P_2O_5 u vodi 0,09%
SSP	0,080	40,0	uk. P_2O_5 22,88%, P_2O_5 u NAC-u 17,91%, P_2O_5 u vodi 16,96%
KCl	0,397	198,5	60,5% K_2O
$Al_2(SO_4)_3$	0,010	5,0	/

Prema opštem postupku. Ovaj uzorak se dosta brže osušio u odnosu na Probu NPK 8:15:15, tako da je bilo moguće nagraditi i granule u reakcionom sudu, tako da iako je bio kratak period sušenja, ovaj uzorak ima dosta nižu vlagu za razliku od NPK 8:15:15.

Rezultati hemijskih analiza su dati u Tabelama 36 i 37.

Tabela 36. Sastav primarnih makronutrijenata

Uzorak	Vlaga (po Karl-Fischer-u) (%)	N (amonijačni) (%)	P_2O_5 (uk) (%)	P_2O_5 (rastv. u NAC-u) (%)	P_2O_5 (rastv. u vodi) (%)	K_2O (%)	pH
NPK 6:12:24 - standardni (posuda)	4,34	5,82	12,37	7,63	6,59	24,42	5,19
Preračunato na 1% vlage	1,00	6,02	12,80	7,90	6,82	25,27	/

Tabela 37. Sastav sekundarnih makronutrijenata

Uzorak	Vlaga (po Karl-Fischer-u) (%)	S (uk) (%)	S (rastv. u vodi) (%)
NPK 6:12:24 - standardni (posuda)	4,34	6,81	6,48
Preračunato na 1% vlage	1,00	7,05	6,71

U ovom uzorku pH vrednost je povišena za oko jednu jedinicu u odnosu na proizvodni pogon. Ovako visoku vrednost za kalijum treba uzeti sa rezervom jer se često dešavaju greške (uređaj, kalibracija) kada imamo ovako visoke vrednosti za kalijum. U Tabeli 38 prikazano je poređenje sa projektovanim vrednostima kao i sa razvojnim uzorkom dobijenim u istim uslovima.



Tabela 38. Poređenje rezultata dobijenih i projektovanih vrednosti i poređenje sa razvojnim uzorkom

NPK 6:12:24 (posuda)-standardni	Projektovane vrednosti (%)	Pronađene vrednosti - vlaga 1% (%)	NPK 6:12:24 (posuda-pepeo) vlaga 1%
P ₂ O ₅ ukupan	12,26	12,80	12,85
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	7,49	7,90	8,07
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	7,20	6,82	5,40

Postoji blago odstupanje između projektovanih i pronađenih vrednosti za sve oblike P₂O₅ ali nije drastično. Generalno vodorastvorni oblik P₂O₅ je kod svih proba niži od pretpostavljenog. Sa druge strane, ovde vidimo dobro slaganje između uzorka sa planskim normativom i razvojnog uzorka sa pepelom kod ukupnog i P₂O₅ rastvorljivog u NAC-u. Vodorastvorni oblik je niži kod razvojnog za ~1,5%. Da bismo videli koliko je odstupanje laboratorijskih uzoraka ove formulacije od proizvodnih, upoređićemo nekoliko pondera iz naše proizvodnje gde je korišćen isti normativ:

Tabela 39. Rezultati iz naše proizvodnje

NPK 6:12:24 (proizvodnja)- standardni (varII)	Januar 2019.	Mart 2019.	Mart-April 2019.	Jul 2019.	Deklarisane vrednosti
P ₂ O ₅ ukupan	12,06	12,57	12,11	12,13	12 (-1,1/+0,5)
P ₂ O ₅ rastv. u NAC-u	9,88	9,59	9,38	9,81	10 (-1)
P ₂ O ₅ rastv. u vodi	8,37	8,19	8,14	8,31	7,2 (-0,72)

Kod ove formulacije možemo zaključiti da je to dosta stabilan proces i da nema mnogo variranja u rastvorljivim oblicima P₂O₅ u proizvodnji za razliku od NPK 8:15:15. Takođe, očigledno je da se kod ovog proizvoda dobijaju mnogo bolji rezultati u proizvodnji od laboratorijskih za rastvorljive oblike P₂O₅.

P₂O₅ u NAC-u:

U proseku u proizvodnji možemo očekivati P₂O₅ rastvorljiv u NAC-u viši za 1,5-2%. Sa obzirom da je razvojni uzorak pokazao sličnu vrednost sa standardnim proizvodom u laboratorijskim uslovima, trebalo bi da očekujemo i slično ponašanje u proizvodnom pogonu. Uz, naravno, određenu dozu rezerve.

P₂O₅ u vodi:

I kod ovog oblika P₂O₅ se u pogonu dobijaju rezultati bolji od laboratorijskog uzorka u proseku za 1,3-1,5%. Ako je za očekivati da će i kod razvojnog uzorka ova vrednost u proizvodnji skočiti za isti procenat, onda bismo mogli dobiti proizvod u okviru dozvoljenog odstupanja.

Ukupni P₂O₅ nije problematičan.

Probe granulisanja ovih normativa (planskih NPK 8:15:15 i NPK 6:12:24) u "Eirich"-u nije bilo potrebno vršiti jer su to poznate formulacije i zna se kako granulišu.

Na kraju, boja sirovina je uticala na tamniju boju proizvoda. Opet, velika razlika postoji između proba koje su rađene u "Eirich" mikseru i u reakcionom sudu ali definitivno se može očekivati bar za nijansu tamnija boja.

Na slikama 4 i 5 dato je poređenje svih laboratorijskih uzoraka kao i realnih uzoraka istih formulacija iz proizvodnje.



Slika 4. Uzorci NPK 8:15:15



Slika 5. Uzorci NPK 6:12:24

Zaključci:

- Nova sirovina (pepeo) je niskog kvaliteta i sadrži nizak sadržaj aktivnih materija
- Ne utiče negativno na granulaciju, čak ima i pozitivne efekte na oblik granule i smanjeno slepljivanje. Moguće da će uticati na smanjenu granulu.
- Ima nizak sadržaj teških metala, fluora, hlorida, nisku vlagu.
- Povećan sadržaj gvožđa i aluminijuma imaju negativan uticaj na vodorastvorni oblik P_2O_5
- Može uticati na blago povišenje pH vrednosti što se negativno odražava na vodorastvorne oblike P_2O_5 i kalcijuma.
- Najveći problem kod ove sirovine predstavlja uticaj na nizak vodorastvorni P_2O_5 , u pogonu se može očekivati, kod nekih formulacija, blagi porast vrednosti ali sve je to jako blizu granice dozvoljenog odstupanja, ali ovo su naravno pretpostavke i dok se ne uradi probna proizvodnja ne možemo sa sigurnošću ništa tvrditi.
- Može uticati na tamniju boju završnog proizvoda.

U tumačenju svih ovih rezultata treba biti rezervisan jer su svi ti eksperimenti izvedeni u laboratorijskim uslovima koji se znatno razlikuju od uslova koji vladaju u proizvodnom pogonu. U ovom izveštaju i u istraživanju pokušali smo da uporedimo rezultate dobijene u pogonu i u laboratoriji i uvideli da mnogo toga zavisi i od same formulacije, ali nažalost na ovako malom broju uzoraka ne možemo ništa sa apsolutnom sigurnošću tvrditi.