

**UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET**

Mr Vladimir D. Jovanović, dipl. ing. rudarstva

**IZUČAVANJE PROCESA
OKRUPNJAVANJA MLEVENOG
KREČNJAKA RADI PRIMENE U
POLJOPRIVREDI**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY**

Mr Vladimir D. Jovanović

**STUDYING THE AGGLOMERATION
PROCESS OF GROUND LIMESTONE
FOR APPLICATION IN AGRICULTURE**

Doctoral thesis

Belgrade, 2016.

Mentor:

Dr Dinko Knežević, redovni profesor,
zaštita na radu i zaštita životne sredine.
Univerzitet u Beogradu,
Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

Članovi komisije:

Dr Predrag Lazić, redovni profesor,
priprema mineralnih sirovina.
Univerzitet u Beogradu,
Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

Dr Živko Sekulić, naučni savetnik,
priprema mineralnih sirovina.
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih
mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane:

ZAHVALNOST

Izrada ove disertacije je obavljena na Katedri za PMS, Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu. Eksperimentalni rad je obavljen u Laboratoriji za PMS, ITNMS-a, kao i u Laboratoriji za PMS, RI-a. Tokom pripreme i izvođenja samoga rada imao sam veliku pomoć od strane mnogih ljudi. Na ovom mestu želim da se zahvalim svima koji su na bilo koji način doprineli da ova disertacija dobije ovakav oblik.

Pre svega želim da se zahvalim mentoru, prof. dr Dinku Kneževiću, pod čijim stručnim nadzorom su obavljena sva ispitivanja u okviru ove teze, koji je svojim sugestijama pomogao da rad dobije ovu formu.

Zatim želim da se zahvalim članu komisije prof. dr Predragu Laziću na svojoj pomoći koju mi je pružio tokom izrade ove disertacije.

Želim takođe da se zahvalim drugom članu komisije, kolegi dr Živku Sekuliću, čija pomoć je bila od presudnog značaja tokom obrade rezultata i obrade teksta.

Takođe želim da se zahvalim svim koleginicama i kolegama iz sektora za PMS i NT, ITNMS-a čiju sam nesebičnu pomoć imao tokom ovog perioda, pre svih dr Slavici Mihajlović na nesebičnoj pomoći i podršci koju mi je pružila.

Takođe se zahvaljujem kolegi Branislavu Ivoševiću na pomoći prilikom izvođenja eksperimenata, kao i kolegama dr Milanu Kragoviću i dr Jovici Stojanoviću na pomoći pri obradi i tumačenju rezultata karakterizacije, kao i kolegama mr Dejanu Todoroviću, dr Mariji Đošić i dr Sonji Milićević na pomoći pri obradi teksta.

Zahvaljujem se dr Draganu Raduloviću i dr Milanu Petrovu, kao i rukovodiocima Centra za PMS i Sektora za PMS i NT dr Vladanu Miloševiću i dr Ljubiši Andriću na pokazanom interesovanju, podršci i korisnim savetima.

Pri kompletiranju opreme potrebne za eksperimentalni rad sam imao pomoć kolega iz Laboratorije za PMS Rudarskog Instituta, dok su pri izradi analiza pomogle kolegice iz Laboratorije za analitičku hemiju ITNMS, na čelu sa Snežanom Zildžović, na čemu im se zahvaljujem. Takođe se zahvaljujem Blaženku Raškoviću i Miroslavu Čosoviću na pomoći tokom rada u laboratoriji ITNMS.

Iznad svega zahvaljujem se svojoj porodici, kao i devojci na strpljenju, razumevanju i podršci koju su mi pružali tokom ovog perioda.

Vladimir D. Jovanović

IZUČAVANJE PROCESA OKRUPNJAVANJA MLEVENOG KREČNJAKA RADI PRIMENE U POLJOPRIVREDI

Izvod

Primena krečnjaka je veoma široka, na svim „kiselim“ zemljištima u ratarstvu, voćarstvu, vinogradarstvu, hortikulturi i šumarstvu, za podizanje prinosa i kvaliteta proizvoda. Cilj je da se postigne optimalna pH vrednost zemljišta (pH u normalnom rastvoru KCl od 5 do 5,5). Kako se za ovu primenu uglavnom koristi i praškasti krečnjak iz raznih filterskih postrojenja, najveći problem pri njegovoj aplikaciji je rasipanje pri transportu i manipulaciji. Takođe dolazi do raznošenja te prašine sa zemljišta putem vetra. Sa druge strane krečnjak treba bude dovoljno sitan da bi se pod uticajem atmosferilija rastvorio i ravnomerno rasporedio u zemljištu

Nakon preliminarnih opita okrupnjavanja utvrđeno je da se okrupnjavanje mlevenog litotamnijskog krečnjaka ležišta „Dobrilovići“, kod Loznice, može obaviti (jednostavnim i ekonomičnim) postupcima briketiranja i peletizacije.

Postupci okrupnjavanja u najvećem broju slučajeva zahtevaju primenu vezivnih sredstava (u ovom slučaju bentonit), koja utiču na kvalitet (mehanička svojstva) gotovih proizvoda (briketa i peleta). Iz tih razloga je osnovni zadatak ispitivanja izvršenih u okviru ove doktorske disertacije bio da se ispita uticaj različitih postupaka okrupnjavanja na kvalitet tj. hemijski sastav, granulometrijski sastav, otpornost na udar, otpornost na pritisak i dezintegraciju u vodi proizvoda okrupnjavanja (briketa i peleta) dobijenih od litotamnijskog krečnjaka ležišta „Dobrilovići“, kao i njihovu rastvorljivost u vodi, a ispitivan je i uticaj vetra na raznošenje materijala tokom primene. Takođe, na briketima i peletima su urađene DTA/TG analiza, analiza FT-IR i SEM analize.

Sagledavanjem rezultata dobijenih ispitivanjem mehaničkih osobina dobijenih briketa i peleta možemo reći da je moguće dobiti proizvod zahtevanih karakteristika za potrebe poljoprivrede, a to su uzorci briketa sa masenim udelom veziva od 10% za sve radne pritiske prese (2, 5, 10, 15, 20 i 25 kN), kao i tri uzorka briketa sa masenim udelom veziva od 5%, pri visokim i najvišim vrednostima radnog pritiska prese (20 i 25 kN). Ovo predstavlja ispunjenje jednog od ciljeva izrade ove disertacije – „Utvrdjivanje

optimalnih parametara u procesu okrupnjavanja“, kao i potvrdu hipoteza predstavljenih u postavci disertacije.

Dakle, sa aspekta održanja kvaliteta hemijskog sastava krečnjaka za potrebe poljoprivrede, kao i ekonomije, sadržaj vezivnog sredstva treba da bude kontrolisan i nizak, dok sa aspekta mehaničkih karakteristika učešće veziva treba da bude što veće. Mada ocena ekonomičnosti navedenih postupaka nije izvedena logično je da smanjenje veziva doprinosi smanjenju troškova. Rukovodeći se ovim saznanjima, uz jasnu težnju da se kvalitet dobijenih proizvoda okrupnjavanja (peleta i briketa) održi u zahtevanim granicama, izvedena ispitivanja pokazuju da se najkvalitetniji proizvodi dobijaju postupkom briketiranja i to pri svim oblastima radnog pritiska prese, od niskog preko srednjeg do visokog, kao i pri različitim udelima vezivnog sredstva.

Prethodni zaključak pokazuje da je postavljeni cilj – dobijanje kvalitetnog proizvoda okrupnjavanja na mlevenom krečnjaku ostvaren, što je istovremeno i praktični doprinos ove disertacije. Istovremeno je pokazano da postoji veza između postupka okrupnjavanja, uslova okrupnjavanja, kao i udela vezivnog sredstva sa kvalitetom dobijenih proizvoda.

Ključne reči: litotamnijski krečnjak, bentonit, briket, pelet, rol-presa, peletizacioni tanjir, mehaničke osobine briketa i peleta

Naučna oblast: *Rudarsko inženjerstvo*

Uža naučna oblast: *Priprema mineralnih sirovina*

UDK: 552.54:622.788(043.3)

631.4:552.54.051(043.3)

STUDYING THE AGGLOMERATION PROCESS OF GROUND LIMESTONE FOR APPLICATION IN AGRICULTURE

Abstract

Wide application of limestone on the „acidic“ soils in farming, fruit growing, viticulture, horticulture and forestry, for increase in yield and quality of products. The aim is to achieve the optimal pH value of soil (pH in normal solution of KCl, in the range between 5 and 5.5). For this purpose, the most often material that is applied is the powdered limestone from a variety of filter plants. The great problem, connected with application of powdered material is wastage during transport and manipulation. Additionally, the spreading the dust from the land by the wind is present. On the other hand, limestone should be fine grinded so it could be diluted and evenly distributed into the soil under the atmospheric influence.

After the preliminary trials, it was concluded that agglomeration of grinded litotamnian limestone from the „Dobrilovići“ deposit, near Loznica, could be done (simply and economically) using briquetting and pelletization process.

Agglomeration processes, in the most cases, demand application of binding agents (bentonite, in this case), which influences the quality (mechanical characteristics) of the final products (briquettes and pellets).

The aim of this doctoral dissertation is to investigate the influence of the different agglomeration processes on the quality, e.g. chemical composition, granulometrical composition, impact resistance, compressive strength as well as disintegrating in water, of the agglomeration products (briquettes and pellets) produced using the litotamnian limestone from the „Dobrilovići“ deposit. Additionally, the water solubility and the influence of the windage loss during application. Also, the DTA/TG, FT-IR and SEM analysis were done.

The results obtained from the investigation of mechanical characteristics of obtained briquettes and pellets it could be concluded that it is possible to get the product with required characteristics for the agriculture application. These are briquette samples with 10wt.% of binder for press at all operating pressures (2, 5, 10, 15, 20 and 25 kN),

as well as three briquette samples with 5wt.% of binder, under the high and highest values of operating pressure (20 and 25 kN).

This represents the fulfillment of one of the objectives of this doctoral dissertation - „Establishing the optimal parameters in agglomeration process“, as well as the confirmation of the hypotheses put into the setting of dissertation.

So, from the point of the aspect of maintaining the quality of chemical composition of the limestone for the agriculture purposes, as well as the economy, the binder content should be low and controlled. On the other hand, from the point of mechanical characteristics, the binder content should be as high as possible.

Even though economic evaluation of these procedures is not provided, it is logical that the reduction of binders content leads to costs reduction.

Guided by these findings, with a clear tendency that the quality of the obtained agglomeration products (pellets and briquettes) keep the required limits, provided investigation showed that the highest quality products can be obtained by briquetting process for all operating pressures, from low to high, as well as for different amounts of binder.

The previous conclusion shows that the set goal – obtaining the quality agglomeration product from grinded limestone is achieved, which was, at the same time, the practical contribution of this doctoral dissertation. At the same time, the connection between the agglomeration process, the conditions of agglomeration, as well as the binder amount with the quality of obtains product is established.

Key words: litotamnian limestone, bentonite, briquett, pellet, roll-press, disc pelletizer, mechanical properties of pellets and briquettes

Scientific field: *Mining Engineering*

Special scientific field: *Mineral processing*

UDC: 552.54:622.788(043.3)

631.4:552.54.051(043.3)

S A D R Ž A J

	Strana
1. UVOD	1
1.1. Predmet istraživanja	3
1.2. Cilj istraživanja	3
1.3. Zadatak istraživanja	3
1.4. Hipoteze istraživanja	4
1.5. Metode istraživanja	5
1.6. Naučni doprinos	6
1.7. Plan istraživanja i struktura rada	6
2. LITERATURNI PREGLED	8
2.1. Primena krečnjaka u poljoprivredi	8
2.2. Teorija okrupnjavanja	17
2.2.1. Briketiranje	18
2.2.2. Peletizacija	27
3. OPREMA I METODE ISTRAŽIVANJA	42
3.1. Briketiranje	42
3.2. Peletizacija	44
3.3. Metode ispitivanja	46
3.3.1. Određivanje hemijskog sastava	46
3.3.2. Određivanje mineraloškog sastava	46
3.3.3. Određivanje granulometrijskog sastava	46
3.3.4. Termogravimetrijska i diferencijalno termijska analiza (TG, DTA)	46
3.3.5. Infracrvena spektroskopija (FT-IR)	46
3.3.6. Rendgenska difrakciona analiza	47
3.3.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	47
3.3.8. Određivanje mehaničkih osobina briketa i peleta	47
3.3.9. Određivanje rastvorljivosti proizvoda krečnjaka	48
3.3.10. Određivanje uticaja vetra na raznošenje materijala	49
4. UZORCI	50
4.1. Krečnjak	50
4.2. Bentonit	51

5.	REZULTATI ISPITIVANJA	53
5.1.	Polazni uzorci	53
5.1.1.	Određivanje hemijskog sastava	53
5.1.2.	Određivanje mineraloškog sastava	53
5.1.3.	Rentgenska difrakciona analiza	54
5.1.4.	Određivanje granulometrijskog sastava	55
5.1.5.	Termogravimetrijska i diferencijalno termijska analiza (TG, DTA)	55
5.1.6.	Infracrvena spektroskopija (FT-IR)	57
5.1.7.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	59
5.2.	Rezultati ispitivanja briketa	60
5.2.1.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	60
5.2.2.	Termogravimetrijska i diferencijalno termijska analiza (TG, DTA)	62
5.2.3.	Infracrvena spektroskopija (FT-IR)	64
5.2.4.	Otpornost na udar	65
5.2.5.	Otpornost na pritisak	69
5.2.6.	Otpornost na abraziju	73
5.2.7.	Otpornost na dezintegraciju u vodi	77
5.2.8.	Pregled rezultata ispitivanja briketa	80
5.3.	Rezultati ispitivanja peleta	82
5.3.1.	Rezultati ispitivanja peleta dobijenih laboratorijskim postupkom	82
5.3.1.1.	Granulometrijski sastav	82
5.3.1.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	82
5.3.1.3.	Termogravimetrijska i diferencijalno termijska analiza (TG, DTA)	85
5.3.1.4.	Infracrvena spektroskopija (FT-IR)	86
5.3.1.5.	Otpornost na udar	88
5.3.1.6.	Otpornost na pritisak	89
5.3.1.7.	Otpornost na abraziju	90
5.3.1.8.	Otpornost na dezintegraciju u vodi	90
5.3.2.	Rezultati ispitivanja peleta dobijenih kontinualnim postupkom	92
5.3.2.1.	Granulometrijski sastav	92
5.3.2.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	93
5.3.2.3.	Termogravimetrijska i diferencijalno termijska analiza (TG, DTA)	95

5.3.2.4.	Infracrvena spektroskopija (FT-IR)	97
5.3.2.5.	Otpornost na udar	98
5.3.2.6.	Otpornost na pritisak	99
5.3.2.7.	Otpornost na abraziju	100
5.3.2.8.	Otpornost na dezintegraciju u vodi	100
5.3.3.	Diskusija rezultata ispitivanja peleta dobijenih laboratorijskim i kontinualnim postupkom	102
5.3.4.	Rezultati i diskusija određivanja vremena razlaganja krečnjaka u zavisnosti od njegove krupnoće	103
5.3.5.	Rezultati i diskusija određivanja rastvorljivosti proizvoda krečnjaka u vodi i uticaja vetra na raznošenje materijala	104
6.	DISKUSIJA REZULTATA	109
7.	ZAKLJUČAK	123
	LITERATURA	127
	BIOGRAFIJA	134
	PRILOZI	135

Spisak tabela

Tabela 2.1. Materijali koji se mogu briketirati bez veziva

Tabela 2.2. Veziva za briketiranje

Tabela 2.3. Sredstva za povećanje tečljivosti

Tabela 3.1. Gubitak đubriva u zavisnosti od kiselosti zemljišta

Tabela 3.2. Prednosti upotrebe peletiziranog krečnjaka u poređenju sa drugim proizvodima krečnjaka

Tabela 5.1. Hemijski sastav uzoraka krečnjaka i bentonita

Tabela 5.2. Granulometrijski sastav krečnjaka

Tabela 5.3. Granulometrijski sastav bentonita

Tabela 5.4. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ briketa dobijenih u laboratorijskim uslovima

Tabela 5.5. Granulometrijski sastav peleta- laboratorijski uslovi

Tabela 5.6. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ peleta dobijenih u laboratorijskim uslovima

Tabela 5.7. Granulometrijski sastav peleta

Tabela 5.8. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ peleta dobijenih kontinualnim postupkom

Tabela 5.9. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ peleta

Tabela 5.10. Skupni rezultati ispitivanja vremena razlaganja krečnjaka

Tabela 5.11. Rezultati ispitivanja rastvorljivosti proizvoda u vodi

Tabela 5.12. Prikaz rezultata ispitivanja uticaja vetra na raznošenje materijala

Spisak slika

- Slika 2.1. Otpornost na istezanje σ_z aglomerata u zavisnosti od krupnoće materijala (μm)
- Slika 2.2. Disk peletizator
- Slika 2.3. Šematski prikaz kretanja materijala u disk peletizatoru
- Slika 2.4. a) Bubnjasti peletizator sa rotacionom cevi za skidanje materijala; b) Šematski prikaz kretanja materijala u peletizatoru
- Slika 3.1. Aplikacija krečnjaka u Okrugu Marion, OR, oko 1960.
- Slika 3.2. Aplikacija krečnjaka u Okrugu Marion, OR, 2012.
- Slika 3.3. Materijal na bazi krečnjaka u formi rovnog (sitnozrnog) materijala, peleta, kompaktiranih granula i briketa (s leva na desno)
- Slika 4.1. Laboratorijska rol-briket presa „Komarek B050”
- Slika 4.2. Laboratorijski peletizacioni tanjir “Eirich TR-04”
- Slika 4.3. Šematski prikaz toka eksperimenta a) briketiranje, b) peletizacija u laboratorijskim uslovima, c) peletizacija u kontinualnom postupku
- Slika 4.4. Aksijalni ventilator korišćen u opitima
- Slika 5.1. Digfraktogram uzorka krečnjaka
- Slika 5.2. Digfraktogram uzorka bentonita
- Slika 5.3. TG/DTA dijagrami polaznog uzorka krečnjaka
- Slika 5.4. DTA TG analiza uzorka bentonita
- Slika 5.5. Infracrveni spektar polaznog uzorka krečnjaka
- Slika 5.6. Infracrveni spektar polaznog uzorka bentonita
- Slika 5.7. SEM fotografija polaznog uzorka krečnjaka
- Slika 5.8. Mikrofotografije SEM uzorka briketa 1B (leva kolona) i uzorka briketa 24B (desna kolona) pri različitim uvećanjima
- Slika 5.9. Prikaz rezultata mapiranja uzorka briketa 1B i uzorka briketa 24B
- Slika 5.10. DTA (a) i TG (b) analiza uzorka briketa
- Slika 5.11. Infracrveni spektar briketa
- Slika 5.12. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (1B, 2B, 3B, 4B)
- Slika 5.13. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (5B, 6B, 7B, 8B)

Slika 5.14. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (9B, 10B, 11B, 12B)

Slika 5.15. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (13B, 14B, 15B, 16B)

Slika 5.16. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (17B, 18B, 19B, 20B)

Slika 5.17. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

Slika 5.18. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (1B, 2B, 3B, 4B)

Slika 5.19. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (5B, 6B, 7B, 8B)

Slika 5.20. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (9B, 10B, 11B, 12B)

Slika 5.21. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (13B, 14b, 15B, 16B)

Slika 5.22. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (17B, 18B, 19B, 20B)

Slika 5.23. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (221B, 22B, 23B, 24B)

Slika 5.24. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (1B, 2B, 3B, 4B)

Slika 5.25. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (5B, 6B, 7B, 8B)

Slika 5.26. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (9B, 10B, 11B, 12B)

Slika 5.27. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (13B, 14B, 15B, 16B)

Slika 5.28. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (17B, 18B, 19B, 20B)

Slika 5.29. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

Slika 5.30. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (1B, 2B, 3B, 4B)

Slika 5.31. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (5B, 6B, 7B, 8B)

Slika 5.32. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (9B, 10B, 11B, 12B)

Slika 5.33. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (13B, 14B, 15B, 16B)

Slika 5.34. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (17B, 18B, 19B, 20B)

Slika 5.35. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

Slika 5.36. Izgled gotovog proizvoda briketa krečnjaka

Slika 5.37. Mikrofotografije SEM uzoraka 1L (leva kolona) i uzorka 4L (desna kolona) pri različitim uvećanjima

Slika 5.38. Prikaz rezultata mapiranja uzoraka peleta 1L i uzorka peleta 4L

Slika 5.39. Prikaz rezultata DTA analize krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1L, 2L, 3L, 4L)

Slika 5.40. Prikaz rezultata TG analiza krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1L, 2L, 3L, 4L)

Slika 5.41. Prikaz rezultata FTIR analiza (1L, 2L, 3L, 4L)

Slika.5.42. Otpornost peleta na udar u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L, 4L)

Slika.5.43. Otpornost peleta na pritisak u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L ,4L)

Slika.5.44. Otpornost peleta na abraziju u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L, 4L)

Slika.5.45. Otpornost peleta na rastvaranje u vodi u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L, 4L)

Slika 5.46. Mikrofotografije SEM uzoraka 1K (leva kolona) i uzorka 4K (desna kolona) pri različitim uvećanjima

Slika 5.47. Prikaz rezultata mapiranja uzoraka peleta 1K i uzorka peleta 4K

Slika 5.48. Prikaz rezultata DTA analize krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.49. Prikaz rezultata TG analiza krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.50. Prikaz rezultata FTIR analiza (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.51. Zavisnost udela klase -2 mm nakon 25 ispuštanja, od količine veziva (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.52. Zavisnost prosečne otpornosti na pritisak peleta od sadržaja vezivnog sredstva (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.53. Zavisnost otpornosti peleta na abraziju od udela vezivnog sredstva (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.54. Prosečno vreme dezintegracije peleta u vodi u zavisnosti od količine veziva (1K, 2K, 3K, 4K)

Slika 5.55. Izgled gotovog proizvoda peleta krečnjaka

Slika 5.56. Uzorak krečnjačke prašine nakon opita pri brzini vetra od 1, 3 i 5 m/s

Slika 5.57. Uzorak peleta krečnjaka nakon opita pri brzini vetra od 1, 3 i 5 m/s

Slika 5.58. Uzorak briketa krečnjaka nakon opita pri brzini vetra od 5 m/s

1. UVOD

Jedan od najvažnijih parametara plodnosti zemljišta je supstituciona kiselost. Preko 60% obradivog zemljišta na svetskom nivou može se svrstati u kisela. To je posledica geološkog supstrata i drugih prirodnih činilaca, ali i industrijskog razvoja i neodgovornog odnosa prema životnoj sredini [1]. U Srbiji, bez Vojvodine i Kosova i Metohije, 13% zemljišta je ekstremno kiselo ($\text{pH} < 4$), 17% jako kiselo ($\text{pH} = 4 - 4,5$), 30% srednje ($\text{pH} = 4,5 - 5,5$), a 22% slabo kiselo ($\text{pH} = 5,5 - 6,5$), dok je svega 18% sa neutralnom i alkalnom reakcijom [2]. U Vojvodini kiselih zemljišta u proseku ima 14,2% dok, u zavisnosti od reona, kiselost se kreće od 1,9% (Severna Bačka) do 35,1 % (Južni Srem) [3]. Podregion kome pripadaju opštine Loznica, Krupanj, Ljubovija i Mali Zvornik predstavlja deo jednog od najvećih područja sa pretežno kiselim zemljištima, koje zahvata Šumadiju i zapadnu Srbiju, prelazeći dalje na zapad u BiH. Oko 90% površine zemljišta u ataru Lozničke opštine (oko 60.000 ha) su kisela zemljišta [4].

Kisela, odnosno alkalna svojstva zemljišta imaju presudan uticaj na dinamiku hranljivih elemenata i teških metala u zemljištu. U kiseloj sredini se oslobađaju veće količine teških metala u zemljišni rastvor, što može biti toksično za biljke. Ovo je razlog što se često i pored uvećanih ulaganja u standardne agrotehničke mere ne postižu željeni rezultati. Podizanje pH vrednosti do 6,5 hemijskom meliorativnom merom – dodavanjem kalcijuma, znatno se smanjuje toksičnost teškim metalima i povećava prinos. Kada se zemljištu dodaje krečnjak dolazi do reakcije kalcijuma sa ugljendioksidom i vodom iz zemljišta, pri čemu se stvaraju kalcijum i magnezijum karbonati. Takođe dolazi do reakcije sa kiselim koloidnim kompleksima, pri čemu kalcijum i magnezijum zamenjuju vodonik i aluminijum. Pri ovim reakcijama proizvodi se ugljendioksid i dolazi do povećanja pH vrednosti zemljišta na zadovoljavajući nivo [5].

Primena krečnjaka je veoma široka, na svim „kiselim“ zemljištima u ratarstvu, voćarstvu, vinogradarstvu, hortikulturi i šumarstvu, za podizanje prinosa i kvaliteta proizvoda. Cilj je da se postigne optimalna pH vrednost zemljišta (pH u normalnom rastvoru KCl od 5 do 5,5) [6]. Kako se za ovu primenu uglavnom koristi i praškasti krečnjak iz raznih filterskih postrojenja, najveći problem pri njegovoj primeni je rasipanje pri transportu i manipulaciji. Takođe dolazi do raznošenja te prašine sa

zemljišta putem vetra. Sa druge strane krečnjak treba bude dovoljno sitan da bi se pod uticajem atmosferilija rastvorio i ravnomerno rasporedio u zemljištu.

Da bi se „pomirila“ ova dva zahteva neophodno je okrupnjavanje sitnih klasa krečnjaka. Najčešće se ovo postiže postupcima peletizacije i briketiranja. Tako se dobija materijal odgovarajuće krupnoće, pogodan za transport, manipulaciju i primenu, a ujedno i dovoljno sitan da se rastvori pod dejstvom atmosferilija i vlage iz zemljišta, da se može ravnomerno rasporediti u zemljištu.

Prednost korišćenja peletizovanog ili briketiranog krečnjaka u odnosu na usitnjeni krečnjačku prašinu vezana je za lakšu primenu (nema prašenja, moguće nanošenje u svim vremenskim uslovima) i manju potrošnju peleta (odnos je 1:10) [7].

Postupci okrupnjavanja materijala imaju široku primenu. Zbog toga se veliki broj istraživača bavi ovim istraživanjima [8-11]. Cilj kontrolisanog okrupnjavanja sitnog materijala jeste poboljšanje kvaliteta proizvoda. Uopšteno, aglomerati se proizvode radi poboljšanja fizičkih karakteristika: gustina, homogenost, čvrstoća, otpornost na pritisak, forma, izgled itd. Potrebne vrednosti ovih karakteristika su određene standardima ili drugim normama. U zavisnosti od vrste materijala koji se okrupnjava i željenih svojstava aglomerata bira se briketiranje (okrupnjavanje pod pritiskom), sinterovanje (termičko okrupnjavanje) ili peletizacija (okrupnjavanje obrtanjem). Sile prijanjanja (adhezione sile) između zrna koji obrazuju aglomerat ima odlučujuću ulogu. One određuju i čvrstoću aglomerata [12]. Sastry i Fuerstenau su izvršili uporednu analizu mehanizama prijanjanja [13]. S obzirom da su sile prijanjanja različite, kod dovoljno velikih razdvajajućih sila (npr. elastične reaktivne sile, strujne sile ili sile nastale trenjem ili udarom) formiranje aglomerata je moguće samo kada su ove sile, sile pripajanja, adhezione sile, najjače. Dobijeni peleti i briketi se suše da bi se ostvarila potrebna čvrstoća peleta. Uobičajeno se utvrđivanje kvaliteta peleta odvija u zavisnosti od primene dobijenih peleta [14]. Uobičajeno se prate: oblik, veličina, mehanička čvrstoća, porozitet i veličina površine.

U cilju dobijanja aglomerata (briketa ili peleta) koji nastaju od litotamnijskog krečnjaka obavljen je niz ispitivanja. U ovom radu su dati rezultati ispitivanja dobijanja briketa i peleta dodavanjem bentonita kao visokoviskoznog sredstva. Bentonit je glina koja ima visok viskozitet, a sa druge strane ovaj materijal u peletu ne može imati negativan efekat na svojstva zemljišta [15].

Takođe, analiziranjem dobijenih proizvoda određenim fizičko-hemijskim metodama praćene su promene koje se odigravaju na površini briketa i peleta, što je poslužilo za tumačenje mehanizma vezivanja bentonita za površinu krečnjaka.

1.1. Predmet istraživanja

Predmet ove doktorske disertacije je istraživanje uticaja okrupnjavanja praškastog materijala mineralnog porekla (mlevenog krečnjaka) na kvalitet proizvoda koji se dobijaju postupcima briketiranja i peletizacije. Takođe, istraživaće se uticaj vrste postupka, kao i parametara pojedinačnih postupaka na kvalitet dobijenih briketa i peleta. Istraživanjima je obuhvaćena i analiza dobijenih briketa i peleta u pogledu ispunjenosti zahteva za namensku upotrebu u poljoprivredi.

1.2. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja sprovedenih u okviru ove doktorske disertacije je utvrđivanje racionalnih procesnih parametara i proučavanje mehanizama okrupnjavanja mlevenog krečnjaka radi dobijanje krupnijih formi od istog materijala bez promena njegovih osobina bitnih za neutralizaciju kiselih zemljišta. Okrupnjavanje materijala jeste složen proces na koji utiču, kako karakteristike polaznog materijala i vezivnog sredstva, tako i parametri rada uređaja na kome se dobija briket i/ili pelet željenih ili zadatih karakteristika. Istovremeno, upotreba u poljoprivredi za neutralizaciju kiselih zemljišta nosi zahteve vezane za brzinu rastvaranja, efikasnost u podizanju pH vrednosti i poboljšanju karakteristika zemljišta uz smanjenje potrošnje, bez ugrožavanja okruženja usled aerozagađenja.

1.3. Zadatak istraživanja

Zadaci istraživanja koja se realizuju u ovoj disertaciji su:

- utvrditi predlog rešenja za primenu praha krečnjaka u poljoprivredi,
- izvršiti karakterizacija polaznih uzoraka, koja podrazumeva granulometrijsku i hemijsku analizu, DTA-TG, FTIR i SEM analize,

- izvesti laboratorijske opite dobijanja briketa i peleta uz prethodnu homogenizaciju polaznih materijala.
- analizirati dobijeni brikete i pelete, što podrazumeva analize granulometrijskog sastava, DTA-TG analize, FTIR analize, SEM analize, kao i ispitivanje mehaničke otpornosti dobijenih proizvoda okrupnjavanja.
- radi definisanja uspešnosti sprovedenog postupka ispitati rastvaranja peleta i briketa, otpornost na duvanje vetrova i raznošenje po okruženju, rastvaranja u uslovima potapanja i padanja kiša malog intenziteta,
- predložiti i obrazložiti najracionalnije rešenje okrupnjavanja praškastog krečnjaka podesnog za neutralizaciju kiselog zemljišta.

Kao referentni parametri za poređenje korišćeni su literaturni podaci i međusobno poređenje ponašanja praha, briketa i peleta..

1.4. Hipoteze istraživanja

Briketiranje i peletizacija, kao deo procesa okrupnjavanja, predstavljaju osnov za dobijanje proizvoda koji se zbog svojih fizičkih osobina ne mogu koristiti u praškastom stanju. Istraživanja u ovoj oblasti u razvijenim zemljama, imaju dugu tradiciju i primenu kako u pogledu broja i vrste sirovina koje se okrupnjavaju, tako i u pogledu proizvoda koji se dobijaju od pojedinih sirovina. Sirovine koje se okrupnjavaju su veoma različite: sitne klase uglja, piljevina, otpadno drvo, biološki ostaci poljoprivredne proizvodnje, sitne rude gvožđa. Hemijski i mineralni sastav sirovina koje se okrupnjavaju je veoma različit. Okrupnjavaju se monomineralne i hemijski čiste sirovine, kao i veoma kompleksne sirovine u pogledu mineralnog i hemijskog sastava [8, 12, 51].

Pošto su glavni strateški pravci razvoja privrede u Srbiji usmereni u razvoj poljoprivrede i povećanja efikasnosti korišćenja energije, ova istraživanja će biti u funkciji razvoja privrede, posebno tzv. male privrede. Pri svemu ovome polazi se od toga da će se ove oblasti privrednog života ubrzano razvijati u budućem periodu, tako da bi se rezultati istraživanja koji bi proistekli iz eksperimentalnog rada mogli primeniti u praksi. Iz toga razloga u ovoj disertaciji je ispitivano okrupnjavanje krečnjaka za

kalifikaciju zemljišta uz korišćenje realno prihvatljivih i dostupnih materijala – krečnjaka i veziva.

Briketiranje određenih materijala valjkastom presom je složen proces, na koji može uticati veliki broj parametara, kako vezanih za rad uređaja (pritisak valjaka, obrtni momenat valjaka i spiralnog transportera), tako i za karakteristike polaznog materijala (krupnoća, sadržaj vlage, količina i vrsta vezivnog sredstva itd.). Isto se može reći i za peletizaciju, na koju takođe utiču osobine polaznog materijala i parametri uređaja u kojem se peletizacija obavlja.

Poznato je da se osobine ulaznog materijala i aditiva korišćenih tokom okrupnjavanja (veziva, lubrikanti) menjaju, udaljavajući vrednosti optimalnih radnih parametara od onih utvrđenih preliminarnim testiranjem. Mnogi drugi faktori mogu varirati od njihovih početnih vrednosti (geometrija sistema presovanja, kao posledica trošenja valjaka, dodavanje i količina sprej vode na tanjir, kao i uslovi homogenizacije materijala pre okrupnjavanja). To će takođe uticati na podešavanje optimalnih parametara procesa.

Da bi se dao doprinos proučavanju uticaja kvalitativnih i kvantitativnih odnosa kojima se opisuje analizirani empirijski sistem uređaja za okrupnjavanje (briket presa i peletizacioni tanjir), postavljene su dve hipoteze:

- I upotrebom rudarskih postupaka okrupnjavanja moguće je dobiti kvalitetan briket i/ili pelet, koji odgovaraju zahtevima za upotrebu u poljoprivredi.
- II podešavanjem parametara rada uređaja za okrupnjavanje i sadržaja vezivnog sredstva, moguće je uticati na kvalitet finalnog proizvoda.

1.5. Metode istraživanja

Uzorci polaznih materijala su ispitivani standardnim metodama: hemijska analiza, granulometrijska analiza, rentgenska difrakcija iz praha (XRPD), infracrvena spektroskopija (IR), termička metoda (DTA,TGA), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Na proizvodima dobijenim okrupnjavanjem u različitim uslovima određivane su: mehaničke osobine prema standardima (otpornost na pritisak, otpornost

na udar, otpornost na abraziju-habanje i dezintegracija u vodi), koje su relevantni pokazatelji kvaliteta finalnog proizvoda.

1.6. Naučni doprinos

Istraživanja koja se odnose na postupke okrupnjavanja se sa naučnog aspekta realizuju kroz tumačenje pojava koje se dešavaju u kontaktu osnovnog materijala i vezivnog sredstva, kao i u tumačenju procesa tokom postupaka okrupnjavanja. Naučni doprinos ove disertacije jeste u tumačenju procesa koji se konkretno odigravaju u toku okrupnjavanja krečnjaka, korišćenjem prirodnog veziva za dobijanje proizvoda koji su namenjeni za neutralizaciju kiselih zemljišta. Analogno definisanom procesu i dobijenim proizvodima proces, zapažanja i zaključci se mogu preneti i koristiti i na drugim nemetalničnim mineralnim sirovinama.

1.7. Plan istraživanja i struktura rada

Tokom istraživanja na polaznim uzorcima obavlja se karakterizacija, koja podrazumeva granulometrijsku analizu, hemijsku analizu, DTA-TG analize, FTIR analizu i SEM analizu. Nakon karakterizacije uzoraka obaviće se opiti briketiranja i peletizacije uz prethodnu homogenizaciju polaznih materijala i uz promenu osnovnih procesnih parametara bitnih za proces okrupnjavanja. Na proizvodima za koje se proceni da zadovoljavaju polazne zahteve uradiće se karakterizacija, koja obuhvata granulometrijske analize, DTA-TG analize, FTIR analize, SEM analize, kao i ispitivanje otpornosti dobijenih proizvoda okrupnjavanja na mehanička svojstva: otpornost na udar i pritisak, otpornost na abraziju i vreme dezintegracije u vodi. Posebno će se analizirati specifični zahtevi vezani za razvejavanje, odnosno smanjenje gubitaka usled delovanja vetra, rastvaranje u uslovima potpune potopljenosti u vodu i u uslovima pojave kiša malog intenziteta.

Doktorska disertacija je predstavljena u sedam (7) poglavlja.

U **poglavlju 1** dat je uvodni prikaz oblasti i teme kojom se bavi ova disertacija. Navedeni su ciljevi, zadaci i hipoteze koje su postavljene u ovim istraživanjima..

U **poglavlju 2** dat je literaturni pregled iz oblasti kojom se bavi ova disertacija. Proučena je i prikazana primena krečnjaka u poljoprivredi za kalcizaciju zemljišta, objašnjen je proces i postupci okrupnjavanja, kao i uticaj promene osobina materijala i uslova procesa na kvalitet dobijenih proizvoda.

U **poglavlju 3** navedena je i opisana oprema koja je korišćena u eksperimentima, kao i metode koje su korišćene. Posebno su prikazane specifične metode ispitivanja zelenih peleta, mehaničke osobine i osobine bitne za primenu u poljoprivredi.

U **poglavlju 4** su opisani uzorci materijala korišćeni u eksperimentima. Osnovni materijal koji je korišćen bio je litotamnijski krečnjak iz ležišta „Dobrilovići“ kod Loznice, a bentonit iz ležišta „Šipovo“ je korišćen kao vezivo. Data su obrazloženja zašto su baš ovi materijali korišćeni.

U **poglavlju 5** su predstavljeni rezultati sprovedenih ispitivanja. Dat je prikaz rezultata na svim briketima i peletima koji su izdvojeni kao uspešni i primenljivi za kalcizaciju. U širokom dijapazonu promenljivih parametara pokriveno je područje čija primena i maseno učešće je racionalno. Ispitivanja se nisu bavila odnosima krečnjak – vezivo koja nisu racionalna bazirajući se uvek na definisanoj oblasti njihove primene.

U **poglavlju 6** je data detaljna diskusija svih do tada ostvarenih i prikazanih rezultata. Kao referentna za tumačenje i poređenje korišćeni su literaturni podaci.

U **poglavlju 7** dati su zaključci do kojih se došlo ovim istraživanjima i predloženi pravca nastavka istraživanja. U fokusu narednih istraživanja je sušenje i očvršćavanje zelenih briketa i peleta uz izučavanja uticaja poboljšanja mehaničkih osobina briketa i peleta na njihovu rastvorljivost i ponašanje u vodi.

Na kraju disertacije dat je popis korišćene literature.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Primena krečnjaka u poljoprivredi

Najveću primenu krečnjak je našao u građevinarstvu [16] gde se koristi za pravljenje maltera, betonskih mešavina, u proizvodnji raznih vrsta cementa, kreča i direktno u vidu drobljenog kamena različite krupnoće. Drugi značajan korisnik krečnjaka je metalurgija, gde se krečnjak koristi u aglomeraciji, u visokim pećima i kod Besemerovog postupka topljenja. Hemijska industrija, takođe, koristi značajne količine ove sirovine u industrijskoj proizvodnji azotnih jedinjenja, celuloze, papira, sode, hlornog kreča, karbida, gume i dr. U poljoprivredi krečnjak se koristi za neutralizaciju kiselih zemljišta i kao dodatak stočnoj hrani [4, 17]. Kvalitet krečnjaka (definisano hemijskim sastavom) odnosi se na najmanji sadržaj CaO, odnosno CaCO₃ i najveći dozvoljeni sadržaj nečistoća i štetnih komponenti, kao što su: Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, MgO, P₂O₅, TiO₂, MnO, Cr₂O₃, sadržaj alkalija, gipsa i dr. U grupu fizičkih svojstava koje određuju kvalitet krečnjaka spadaju: granulometrijski sastav, tvrdina, nosivost, poroznost, boja i dr.

Kada se govori o primeni krečnjaka u poljoprivredi to podrazumeva da se iz krečnjaka kao sirovine dobije materijal koji se koristi:

- kao dodatak stočnoj hrani [17],
- kao punilo u proizvodnji đubriva [18],
- kao materijal za kalcizaciju kiselih zemljišta [19].

Procena Ujedinjenih nacija je sve veća važnost đubriva, u poboljšanju prinosa useva potrebnih da nahrane rastuću svetsku populaciju. Prema podacima UN, svetska populacija će do 2020. dostići 7,7 milijardi, što je porast od 35% od 5,7 milijardi u 1995. godini [20]. Kako su naveli i Pinstrup-Andersen i Cohen veći deo rasta populacije biće u zemljama u razvoju, gde su zalihe hrane i pothranjenost već ozbiljni problemi. Iako potreba za hranom raste kako i povećanje populacije, oblasti sa kultivisanim zemljištem se neće značajno povećati. Iz tog razloga oni zaključuju da će morati da se nađe poboljšanje proizvodnje useva, da bi se zadovoljile potrebe za hranom rastuće populacije, a jedan od značajnih načina je upotreba đubriva [21].

Charles C. Mitchell [22] je naveo faktore koji utiču na pH vrednosti zemljišta:

- Geološko poreklo materijala od koga je nastalo zemljište. Graniti i peščari su kisele stene i zemljište nastalo od takvih materijala ima nizak pH. Krečnjaci kao bazične stene daju materijal za zemljišta višeg pH.

- Kiše/luženje. Kiša takođe utiče na pH zemljišta. Voda koja prolazi kroz zemljište rastvara (luži) bazične katjone kao što su (Ca_2^+) , (Mg_2^+) i (K^+) u koja otiče. Bazični katjoni su zamenjeni kiselim katjonima kao što je (Al_3^+) i (H^+) . Iz tog razloga su zemljišta koja su formirana u uslovima velikih padavina više kisela od onih u sušnim područjima.

- Đubriva. I hemijska i organska đubriva mogu dovesti do povećanja kiselosti zemljišta. Vodonik se dodaje u formi amonijumskih đubriva (NH_4^+) , urea đubriva $CO(NH_2)_2$, i kao proteini (amino kiseline) u organskim đubrivima. Transformacija ovih izvora azota u nitrate (NO_3^-) oslobađa H^+ i stvara kiselost zemljišta [22].

Kao što je R. C. Turner [23]. naveo, kalcizacija je primena materijala bogatih kalcijumom i magnezijumom na zemljištu u različitim formama, uključujući kredu, krečnjak ili hidratizani kreč. Stepem do koga će dodata količina krečnjaka po jedinici zapremine zemljišta povećati pH zemljišta zavisi od kapaciteta katjonske izmene (KKI). Zemljišta sa nižim KKI će pokazati veći zabeleženi porast pH nego zemljišta sa višim KKI. „Preterana“ kalcizacija će se najverovatnije pojaviti na zemljištima koja imaju niži KKI, kao što su peskovita koja imaju nedostatak puferskih komponenti kao što su organske materije i gline [23]. R. C. Turner i J. S. Clark su takođe naveli da su većina kiselih zemljišta pre zasićena sa aluminijumom nego jonima vodonika. Kiselost zemljišta je prema tome rezultat hidrolize aluminijuma [24]. Biljkama nije potreban aluminijum da bi rasle, kako je rečeno u studiji Charles-a Mitchell-a, on nije osnovna hranljiva materija biljkama. Zemljina kora je bogata aluminijumom. Kao cink, mangan, bakar i gvožđe što je zemljište kiselije, više aluminijuma će se rastvoriti u zemljište. Ako se dozvoli da pH padne prilično ispod 5,5, dostupnost mangana i aluminijuma raste do tačke kada postaju toksični za biljku. Mitchell takođe navodi probleme sa vrlo kiselim i vrlo alkalnim zemljištima [22].

Problemi u vrlo kiselim zemljištima

Toksičnost Al za koren biljaka

Toksičnost Mn za koren biljaka

Problemi u alkalnim zemljištima

Nedostatak Fe

Nedostatak Mn

Nedostatak Ca i Mg	Nedostatak Zn
Nedostatak Mo	Previše soli (u nekim zemljištima)
P vezan od strane Fe i Al	P vezan od strane Ca i Mg
Slab rast bakterija	Bakterijske bolesti na paradajzu
Redukovane transformacije N	

Na osnovu studije Kanadske vlade, koncept „korigovanog potencijala krečnjaka“ da bi se definisao stepen zasićenosti zemljišta, postao je osnova za procedure koje se sada koriste u laboratorijskom testiranju zemljišta, da bi se utvrdila „potreba za krečnjakom“ različitih zemljišta [25]. Takođe, prema poljoprivrednoj studiji sprovedenoj u Hogward-u u Nemačkoj, koja je poredila zalihe drveta, nakon dve i dvadeset godina kalcifikacije, utvrđeno je da kalcifikacija potpomaže rastvaranje (luženje) nitrata i smanjuje sadržaj fosfora u lišću [26].

Reardon i Wang su u svom radu razmatrali upotrebu krečnjaka kao reaktora za uklanjanje fluorida iz otpadnih voda i utvrdili da je njegova primena opravdana [27]. Davis i ostali su razmatrali upotrebu procesa okrupnjavanja da bi se poboljšala efikasnost materijala na bazi krečnjaka u uklanjanju metala iz pijaće vode. U toku okrupnjavanja dodavan je magnezijum karbonat u prahu da bi se poboljšalo uklanjanje metala. Portland cement je dodavan kao nerastvorno vezivo krečnjaku da bi povezao pojedinačne čestice i ojačao granule. Utvrdili su da je okrupnjavanje povećalo površinu materijala u poređenju sa komadastim krečnjakom, bez ugrožavanja protoka vode kroz pukotine [28].

Veverka i Hinkle su u svom radu vršili poređenje tečnih veziva za peletizaciju krečnjaka. Tokom ispitivanja su koristili lignin sulfonat (nusproizvod drvne industrije), brewex (hemijsko vezivo) i melasu (nusproizvod industrije šećera), kao i njihove kombinacije. U testovima je za isto maseno učešće najbolji kvalitet peleta dao lignin sulfonat, ali su autori upozorili da mnogi dobavljači veziva nemaju podatke o poređenju kako njihova veziva deluju sa obe vrste krečnjaka. Takođe su istakli da proizvodni pogon mora uzeti u razmatranje sve logističke parametre za upotrebu veziva (cenu, rukovanje, stabilno snabdevanje), kao i potrošnju i fizičke karakteristike veziva (miris, isparenja, korozivno dejstvo, abrazivnost i druge osobine). Prema njima cena, rukovanje

i stabilnost u snabdevanju zavise od lokacije i moraju biti pažljivo razmotrene i izabrane od strane proizvođača [29].

Orolínová i ostali su razmatrali efekat termičkog tretmana na osobine bentonita. Utvrdili su da nezagrejani montmorilonit (glavni mineral bentonita) karakteriše bazalni razmak od 1,50 nm, a nakon termičke obrade 0,98 nm. To smanjenje pripisuju gubitku interlamelarne vode, koji nastaje nakon faze transformacije. Promene kristalne strukture vezane su za smanjenje vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora [30].

Schulte i Kelling su u svojim ispitivanjima razmatrali upotrebu peletiziranog krečnjaka, kao i komadastog krečnjaka u poljoprivredi i utvrdili da je kalcizacija ključ za povećanje prinosa i profita [31, 32].

Pierce i Warncke su ispitivali reakciju zemljišta i useva na promenljivu kalcizaciju zemljišta i tvrde da peletizirani krečnjak reaguje sporije nego dolomitski komadasti krečnjak [33, 34].

Able je nakon svojih razmatranja tvrdio da je kalcizacija i remineralizacija zemljišta buduće tržište za sitnozrni materijal koji se gomila kao nusproizvod u industriji [35], dok se u brošuri Ludman Machine korporacije kaže da je kompaktiranje podizanje proizvoda krečnjaka i kreča na viši nivo [36]. Paul, kao i Paul i ostali su razmatrali peletizaciju kao potencijalnu primenu otpadne sitneži različitih kamenoloma i konstatovali da se pretvaranjem sitneži u materijal pogodan za transport otvaraju tržišta za otpadnu sitnež kamenoloma [37, 38].

Stevens i Dunn [39] su utvrdili da je poslednjih godina došlo do povećanja prodaje peletizovanog krečnjaka. Njegova prednost je mogućnost aplikacije konvencionalnom opremom za đubriva, što nije slučaj sa praškastim i sitnozrnim krečnjakom. Njegovo dejstvo je efektivnije i koristi se u odnosu prema sitnokomadastom kao 1:10, kada se poredi njihova kratkotrajna neutrališuća efikasnost. Oni tvrde da većina farmera imajući ovo u vidu, kao i da je peletizovani krečnjak skuplji po toni, shvataju da peletizovani (okrupnjeni) krečnjak nije dugoročno rešenje, ali očekuju da redukuje kiselost zemljišta na prihvatljive nivoe za godinu dana [39] sa čime se slažu i Staton i Warncke u svojim zaključcima [40].

Snyder [41] je takođe razmatrao u kojim okolnostima je peletizovani krečnjak odličan izvor krečnjaka i izneo sledeće tvrdnje: 1) Za korekciju niskih vrednosti pH zemljišta, nakon što su usevi posejani (zasađeni), 2) Za brzu promenu pH zemljišta, ako

je kalcifikacija odložena pred samu setvu useva, ili 3) Za održavanje optimalnog nivoa pH za rast i prinos biljaka [40].

Istraživanja firme Braenstone [42] novijeg datuma u praksi pokazuju neke od zaključaka koji idu u korist primene peletizovanog krečnjaka. Jedna od prednosti je što je potrebno manje materijala da bi se održavalo zemljište u odnosu na tradicionalni sitnokomadasti (aglime-eng.) krečnjak (kako je već ranije navedeno u odnosu 1:10). Okrupnjeni proizvod je daleko lakše distribuirati preko zemljane površine i ne mora biti zaoravan u zemlju. Pokazali su da bi trebalo dodati određenu količinu vode preko peletizovanog krečnjaka, da bi mu se omogućilo filtriranje u zemljište, kao i da bi se izbeglo eventualno „pregorevanje“ zemlje. Napokon, peletizirani krečnjak nije prašnjav kao sitnokomadasti, a takođe ne zahteva specijalne alate ili opremu za primenu, kao i više posla, što ga čini praktičnijim za vlasnike imanja [42].

Mizel i ostali [43] su ispitivali efikasnost peletiziranog krečnjaka prema krupnozrnom krečnjaku u USA. Navode da trenutno dostupna oprema za aplikaciju na zemljištu može jedino biti korišćena za peletizirani krečnjak ili krupnozrni, zbog nemogućnosti takve opreme da aplicira praškasti krečnjak, koji prolazi kroz sve postojeće uređaje za aplikaciju. Takođe je istaknuto da se nekoliko studija o kalcizaciji zemljišta bavilo efikasnošću krupnozrnih materijala. Rezultati ovih studija ukazuju da kada se aplicira u dvostrukoj količini u odnosu na peletizirani krečnjak, krupnozrni krečnjak proizvodi promene u zemljištu i njegovoj hemiji, kao i hranljivom sadržaju vegetacije, slične onima koje proizvodi peletizirani krečnjak [43].

McClellan i ostali su tokom studije ispitivanja upotrebe nusproizvoda krečnjaka između ostalog došli do zaključka da su postupci peletizacije na tanjiru ili bubnjastom peletizatoru skuplji i donekle komplikovaniji u praksi od postupaka briketiranja ili kompaktiranja rol-presom [44].

Dhir i Jones su razmatrali upotrebu krečnjačke sitneži u proizvodnji mešavine za beton i došli do zaključka da upotreba okrupnjenog krečnjačkog nusproizvoda kao agregata može dovesti do ušteda u proizvodnji bez uticaja na kvalitet [45].

U svom radu koji se bavi primenom krečnjaka radi kalcizacije zemljišta za proizvodnju useva, Anderson i ostali [46] su se dotakli i načina i tehnike za aplikaciju istog. Navode da iako se oprema za aplikaciju promenila tokom decenija, sama tehnika na žalost nije, tako da posipanje (liming-eng.) ostaje važan način za održavanje prinosa

useva, što se može videti na arhivskoj slici iz 1960. god., kao i na skorašnjoj slici iz 2012. [46].



Slika3.1. Aplikacija krečnjaka u okrugu Marion, OR, oko 1960 [46]



Slika 3.2. Aplikacija krečnjaka u okrugu Marion, OR, 2012 [46]

Kompanija Baker ističe da đubriva gube svoju efikasnost u kiselim zemljištima i pozivaju sve korisnike da prestanu da gube (upropašćuju) đubriva. Čak do jedne trećine đubriva se gubi ako je pH zemljišta 5,5 ili manji. Sama upotreba đubriva doprinosi kiselosti zemljišta. Nakon tri godine upotrebe đubriva, bez primene krečnjak, pH zemljišta može pasti ispod 6,0. Kada je pH zemljišta kontrolisan đubriva mogu efikasno da obezbede dugotrajno dobre prinose, kako u njivama, tako i u baštama i vrtovima. U tabeli 3.1. predstavljen je prikaz koliko đubriva se gubi u zavisnosti od kiselosti zemljišta [47].

Tabela 3.1. Gubitak đubriva u zavisnosti od kiselosti zemljišta

Kiselost zemljišta, pH	Gubitak đubriva, %
4,5	71
5,0	54
5,5	33
6,0	20
7,0	0

Chris Kozicki i ostali, dali su uporedno karakteristike (i prednosti), peletiziranog krečnjaka prema krupnozrnog krečnjaku, praškastom krečnjaku i ostalim proizvodima od krečnjaka: [48]

- **Peletizirani krečnjak prema krupnokomadastom krečnjaku.** Što se krupnozrnog (krupnokomadastog) krečnjaka tiče, njegova nejednakost po krupnoći, kao i krupne čestice, zahtevaju više vremena da se raspadnu, uobičajeno 3-5 godina, što čini teškoće u predviđanju rezultata, kao i sporo pojavljivanje optimalne proizvodnje useva. Dok se peletizovani krečnjak veoma lako rasprostire po željenim parcelama, komadasti zahteva specijalne uređaje. To možda ne mora biti problem kada su ogromni posedi u pitanju, ali za manje posede kupovina uređaja za komadasti krečnjak, koji će se koristiti svakih nekoliko godina jednostavno nije isplativo. Iz ovog razloga mali i srednji proizvođači često unajmljuju profesionalce da dođu i apliciraju komadasti krečnjak. U poređenju sa tim, peletizovani krečnjak može uniformno biti rasprostrt tradicionalnim standardnim uređajima, a takođe i mešan sa drugim proizvodima za đubrenje, što predstavlja lakši i efikasniji izbor.

- **Peletizirani krečnjak prema praškastom krečnjaku.** Kada se peletizirani krečnjak poredi sa praškastim (otpadnim) krečnjakom, osnovna razlika se svodi na jednostavnost u rukovanju. Dok i peletizirani i praškasti krečnjak sadrže fino usitnjen materijal koji se brzo raspada, praškasti krečnjak kao što mu ime kaže sadrži dosta prašine, predstavlja problem za transport, kao i teškoće u preciznom dodavanju. Takođe može biti oduvan na površine na kojima nije poželjan i time učiniti primenu neprijatnom, problematičnom i neefikasnom. U poređenju sa tim, peletizirani krečnjak je stvoren kao rešenje za probleme koje je postavio praškasti krečnjak. Peletiziranjem praškastog krečnjaka, primena materijala je daleko lakša i problemi vezani sa prašinom su eliminisani.

- **Peletizirani krečnjak prema drugim proizvodima krečnjaka.** Kreč i hidratizirani kreč mogu dati brze rezultate, ali oni mogu biti štetni za biljke, kao i za one koji rukuju njima. Ovi tipovi krečnjaka mogu čak »izgoreti« postojeće biljke i sisteme korenja, i samim tim često se primenjuju kada biljke nisu u zemljištu. Mere zaštite moraju biti preduzete, da bi se izbeglo izlaganje kože i očiju onih koji rukuju sa krečom. Dodatno, ove vrste krečnjaka često dolaze u vidu praha, tako da se uporedo sa navedenim javljaju i problemi vezani za praškasti krečnjak.

U studiji poređenja data je i slika (slika 3.3) na kojoj se vizuelno može primetiti razlika različitih proizvoda krečnjaka.



Slika 3.3. Materijal na bazi krečnjaka u formi rovnog (sitnozrnog) materijala, peleta, kompaktnih granula i briketa (s leva na desno) [48]

U tabeli 3.2. sumirane su sve koristi upotrebe peletiziranog krečnjaka u poređenju sa drugim proizvodima krečnjaka [49].

Tabela 3.2. Prednosti upotrebe peletiziranog krečnjaka u poređenju sa drugim proizvodima krečnjaka

Vrsta krečnjaka	Peletizirani	Komadasti	Praškasti
Karakteristika			
Jednostavan za upotrebu	●		
Brza isporuka hranljivih materija	●		●
Jednostavan za transport	●	●	
Pogodan za baštensku primenu	●		●
Pogodan za poljoprivrednu i komercijalnu primenu	●	●	●
Redukovani problemi sa prašinom	●	●	

Nakon poređenja proizvoda krečnjaka i njihovih karakteristika i koristi od njihove pojedinačne primene, lako je videti zašto peletizirani krečnjak dobija toliko na popularnosti.

Sekulić i ostali [4] su detaljno ispitali mogućnost korišćenja sitnozrnog litotamnijskog krečnjaka, ležišta Dobrilovići, u kalcizaciji kiselih zemljišta Lozničkog kraja. Prilikom utvrđivanja hemijskog sastava konstatovan je visok sadržaj CaCO_3 oko 90%, kao i niski sadržaji pratećih metala i to: Cr – 21 mg/kg, Pb-3 mg/kg, Ni-7 mg/kg, a Cd nije utvrđen, pri čemu je osetljivost merenja bila manja od 0,01 mg/kg. Obzirom na ovako niske sadržaje ovi metali ne utiču štetno na kvalitet i primenu ovog krečnjaka. Izvedeni su poljski ogledi na odabranim lokacijama kiselih zemljišta. Primenjena su četiri tretmana, uz korišćenje NPK đubriva. Efekti su prikazani kao ostvareni prinosi zrna, kukuruza i ječma (kg/ha). Utvrđeno je da je kalcizacijom litotamnijskim krečnjakom došlo do povećanja kapaciteta adsorpcije katjona prosečno za 1,7 meq/100g. Suma baznih katjona je povećana prosečno za 2,7 meq/100g. Vrednosti hidrolitičke kiselosti su smanjene, a broj uzoraka koji su zasićeni sa više od 50% bazama je povećan sa 60% na 96%. Takođe kalcizacija je dovela do značajnog smanjenja koncentracija mobilnog Al, koji daje štetne efekte. Od ukupnog broja ispitivanih uzoraka pre kalcizacije, kod 40% je zapažen štetni uticaj visokih doza Al, dok je taj broj nakon kalcizacije pao na 10%. Ogledima je dokazano da je proizvodni potencijal zemljišta samo blagim smanjenjem njegove izražene kiselosti upotrebom mlevenog litotamnijskog krečnjaka znatno veći. Tako je uz njegovu upotrebu i sa relativno malim količinama mineralnih đubriva došlo do značajnog povećanja prinosa kod kukuruza od 6% do 36%, a u ogledu sa ječmom 22%. Primenom krečnjaka sa mineralnim i organskim đubrivima takođe je dovelo do povećanja prinosa kod kukuruza od 55% do 26%. Na osnovu svega navedenog Sekulić i ostali ističu da sva obavljena istraživanja ukazuju da se problemi proizvodnje biljnih kultura na kiselim zemljištima okoline Loznice mogu rešiti kalcizacijom i neutralizacijom pH vrednosti ovih zemljišta upotrebom litotamnijskog krečnjaka ležišta „Dobrilovići”[4].

2.2. Teorija okrupnjavanja

Termin okrupnjavanja obuhvata sve procese čiji cilj je formiranje peleta, briketa ili drugih proizvoda različitog oblika, približnih po krupnoći, iz slobodnih, sitnozrnih, nepovezanih materijala [50, 51]. Adekvatan termin za okrupnjavanje u literaturi na ruskom jeziku je „okuskovanje“. U anglosaksonskoj literaturi ovom pojmu odgovara pojam aglomeracija, koji u našoj i literaturi na ruskom jeziku označava uglavnom poseban vid okrupnjavanja. U praksi to uključuje različite procese kao što su briketiranje uglja i drugih sitnozrnih materijala, formiranje agregata pod delovanjem pritiska i očvršćavanje zagrevanjem sitnozrnih koncentrata ili visoko kvalitetnih ruda u procesima aglomeracije i sinterovanja. Uključuje i procese kao što su peletizacija koncentrata obojenih metala bakra, olova, cinka itd.

Okrupnjavanje se kao tehnološki postupak koristi za smanjivanje specifičnih površina zrnastih materijala i kao operacija je suprotna usitnjavanju. Procesi okrupnjavanja obuhvataju: briketiranje, granuliranje, tabletiranje, peletizaciju, ekstruziju, sinterovanje i nodulovanje. U postupcima pripreme mineralnih sirovina načešće se koriste briketiranje i peletizacija [52].

Briketiranje je proces mehaničke prerade zrnastog materijala u cilju okrupnjavanja, udruživanja zrna sitnih klasa, gornje granične krupnoće ispod 6 mm i obrazovanja briketa-kompaktnih, istih po obliku, masi i dimenzijama krupnijih komada briketiranog materijala. U procesu briketiranja, primenom dovoljnog pritiska na agregat koji ispunjava kalup, mogu se proizvesti briketi. Pritisak se koristi da dovede čestice aglomerata u tako blizak kontakt da vezivne sile tako uspostavljene opstaju čak i posle dejstva pritiska, dajući briketu potrebnu čvrstoću, koja u zavisnosti od vrste procesa briketiranja, iznosi od nekoliko desetina do nekoliko stotina mega paskala [53].

Peletizacija je proces okrupnjavanja vlažnog, sitnozrnog materijala, a zasniva se na osobini materijala da pri valjanju u posebnim uređajima tanjirastog ili bubnjastog oblika, u vlažnom stanju, obrazuje granule sferičnog oblika bez primene pritiska [54]. Formirane granule su vlažne i neotporne na mehanička dejstva zbog čega se u narednoj fazi procesa podvrgavaju operaciji očvršćavanja sušenjem, pečenjem na visokim temperaturama ili nekim drugim niskotemperaturnim operacijama. Postupkom

peletiziranja vrši se okrupnjavanje vrlo sitnozrnih materijala. U tom slučaju peletizacija je postupak okrupnjavanja koji daje najbolje rezultate.

2.2.1. Briketiranje

Pod nazivom briketiranje mogu se svrstati sledeći veoma srodni postupci koji se međusobno razlikuju po načinu na koji se prenosi sila pritiska na materijal koji se briketira: briketiranje, kompaktiranje i ekstrudovanje.

- 1.) Briketiranje je postupak formiranja briketa oblika jastuka, badema, cilindričnih ili drugih geometrijskih oblika, od sitnog materijala, mehaničkim presovanjem. Najčešće se koriste prese sa valjcima.
- 2.) Presovanje ili kompaktiranje je postupak briketiranja formiranjem ljusti ili listića propuštanjem ili komprimovanjem materijala koji se briketira između glatkih ili izbrazdanih valjaka.
- 3.) Istiskivanje (ekstrudovanje) je postupak dobijanja cilindričnih briketa ili peleta, potiskivanjem mase sitnih čestica kroz cilindričnu matricu.

Postoje dva vida briketiranja: briketiranje bez vezivnih sredstava i briketiranje sa vezivnim sredstvima. Okrupnjavanje briketiranjem odigrava se po više fizičkih i hemijskih mehanizama u zavisnosti od svojstava materijala koji se briketira i uslova briketiranja.

Briketiranje bez veziva

Briketiranje bez veziva je karakteristično za okrupnjavanje sitnih klasa uglja dejstvom visokih pritisaka. Isto tako, u presama sa visokim pritiskom mogu se briketirati i drugi materijali na relativno visokoj temperaturi ili čak na sobnoj temperaturi bez primene veziva. Tako npr. kristali alkalnih soli, naročito natrijum hlorid, pod visokim pritiskom postaju plastični i tečni. Pod dejstvom visokog pritiska će se vezati zajedno. Na višim temperaturama mnoge druge čvrste materije se ponašaju slično i uopšte, više temperature čine materijale elastičnijim što dozvoljava briketiranje bez veziva šireg opsega materijala i korišćenje nižih pritisaka briketiranja [55].

Tabela 2.1. Materijali koji se mogu briketirati bez veziva [55]

Materijal	Pritisak	Primedba
Soli alkalnih metala NaCl Silvit Na-fosfati Boraks Na ₂ CO ₃	srednji do visok srednji do visok srednji do visok srednji do visok srednji do visok	potreban nizak sadržaj vlage potreban nizak sadržaj vlage smanjenje temperature, pomaže ----- -----
Alkalije i oksidi Krečnjak (meki) Živi kreč Mg Hidratisani kreč	visok srednji visok visok	----- 871°C ----- -----
Druge soli Gips Fluorit Ca i Mg soli uopšte ZnS	srednji do visok srednji do visok srednji do visok srednji do visok	----- 593-760°C ----- -----
Metalične rude i oksidi Hematit Proizvodi mlevenja Prašina dimnjaka visoke peći Redukovani hematit da se odstrani 75% O ₂	visok visok visok visok	1) 982°C ili 2) 815°C ako je delimično redukovano u magnetit 982°C 982°C 650-815°C inertna atmosfera
Metali Otpadno (spužvasto) gvožđe Liveno gvožđe Šupljikavi otpaci Ti	visok visok visok	----- 1) 870°C 2) odmašćivanje deterdžentom i briketiranje na sobnoj temperaturi -----
Organski materijali Bituminozni ugalj Mlađi ugalj Mrki ugalj Plastične smole	nizak srednji srednji nizak	315-400°C 400°C Sušenje do oko 15% vlage -----

Pritisak-nizak: <8 MPa; srednji: 8-32 MPa; visoki: >32 MPa

Neki od materijala koji se mogu briketirati bez veziva su nabrojani u tabeli 2.1. Korišćenjem viših temperatura i pritisaka moguće je briketiranje bez veziva mnogih mineralnih supstanci.

Iz podataka prikazanih u tabeli 2.1. se može videti da se različite grupe materijala (od soli alkalnih metala preko metala, nemetala do organskih materijala) mogu okrupnjavati briketiranjem bez upotrebe vezivnih sredstava. Takođe se može videti da u većini slučajeva nije potrebna neka posebna prethodna priprema, a tamo gde je potrebna, ona se kreće od pranja i odmašćivanja otpadnih materijala do sušenja i zagrevanja na visokim temperaturama (na primer 982°C za hematit). Vidi se i da je moguće okrupnjavanje fluorita briketiranjem bez veziva, pri čemu je kao prethodna priprema potrebno njegovo zagrevanje na temperaturama od 593 do 760°C.

Mehanizam briketiranja bez korišćenja vezivnih sredstava ispitivan je na uglju i danas postoji više hipoteza koje objašnjavaju mehanizam briketiranja uglja i to: bitumenska, humusno kiselinska, kapilarna i koloidna hipoteza. Sve ove hipoteze važe za slučajeve kada sam ugalj sadrži materije koje imaju odgovarajuća vezivna svojstva.

Briketiranje sa vezivnim sredstvima

Prema načinu na koji prijanjaju i učvršćuju se na površini zrna, vezivna sredstva koja se koriste u briketiranju mogu se podeliti u nekoliko grupa: 1) adhezivna odnosno matrična; 2) površinski aktivna veziva; 3) veziva rastvarajućeg dejstva; 4) hemijska veziva [56].

Vezivno sredstvo izmešano sa zrnima materijala koji se okrupnjavaju, u zavisnosti od vrste veziva prijanja i učvršćuje se na površini svakog zrna i drži susedna zrna zajedno zahvaljujući sili adhezije, površinskog napona ili hemijskim silama. U svakom slučaju vezivo u obliku filma mora da obavije svaku česticu ili zrno, zbog čega je potrebno da se izvrši prethodno uspešna homogenizacija veziva i materijala. Voda često deluje kao vezivo, a takođe potpomaže bolji protok materijala.

(1) Homogenizacija materijala koji se okrupnjavaju pomoću adhezivnih veziva koja predstavljaju viskozne tečnosti, posebno one koje očvršćavaju tokom hlađenja ili hemijske reakcije, obezbeđuje formiranje matrice koja spaja i drži vezana zrna pri delovanju pritiska [57]. Bitumen i smole obično deluju kao matrična veziva kao i mešavine melase i kreča, otpadne sulfidne tečnosti i druge vezivne tečnosti.

Za zadovoljavajuće briketiranje delovanjem adhezivnih veziva, količina veziva potrebna za dobijanje briketa zavisi od granulometrijskog sastava, poroznosti i gustine materijala. Ugalj se može briketirati efektno kada se pomeša sa 6% smole, dok neki fini, porozni materijali zahtevaju i do 30% smole za pravilno briketiranje. U cilju

podjednakog obavljanja čestica, odnosno dovoljnog snižavanja viskoziteta, mešavina se mora grejati do tačke omekšavanja smole.

Osnovne karakteristike koje treba da poseduju matrična veziva su dovoljno nizak viskozitet da bi se mogla obaviti kvalitetna homogenizacija, a istovremeno dovoljno visok za uspešno vezivanje zrna, kao i visoka sklonost ka prijanjanju na zrna materijala koji se okrupnjava i sposobnost da drže čestice zajedno u formiranim briketima. Smole (na primer katran ili asfalt) se obično greju da bi se smanjenjem njihovog viskoziteta omogućila adekvatna homogenizacija, a završeni briketi se hlade, pri čemu dolazi do očvršćavanja veziva, a samim tim i očvršćavanja briketa.

(2) U površinski aktivna veziva spadaju voda pomešana sa glinovitim materijalima kao i katran dobijen iz uglja (po mogućstvu pomešan sa ugljem). Vezivno dejstvo ovih materijala obezbeđuju adhezija i površinski napon tečnog filma veziva.

(3) Briketiranje vezivima koja imaju rastvarajuće dejstvo ostvaruje se tako što veziva rastvaraju zrna po površini čime se formiraju „mostovi rastvora“, koji posle isparavanja rastvora postaju čvrste veze. Takođe površinski napon rastvora (veziva) mora držati sirovi briket dok se ne osuši. Isparavanje rastvarajućeg veziva, kao što je pomenuto ranije, vrši se u narednoj fazi procesa, u fazi očvršćavanja.

(4) Hemijska veziva deluju tako što se u fazi očvršćavanja transformišu kristalizacijom ili polimerizacijom, što takođe može ojačati vezivnu supstancu, naročito veziva matričnog tipa.

Tabela 2.2. prikazuje više veziva klasifikovanih prema načinu delovanja opisanom prethodno [57].

Materijal koji se briketira mora biti protočan, kako u ulazu u presovanje, tako i u toku kretanja i sabijanja sitnih zrna u gušće pakovano uređenje gde su pritisci raspoređeni podjednako po unutrašnjosti briketa. Ako je unutrašnje trenje materijala veliko, neki delovi briketa su nedovoljno sabijeni, sa zaostalim nepopunjenim džepovima, dok su drugi delovi suviše sabijeni sa slomljenim zrnima i pukotinama kao rezultat prevelikog pritiska i elastičnog ispravljanja pri oslobađanju od pritiska. Zbog toga je ponekad neophodno dodavati sredstva za smanjivanje viskoziteta odnosno unutrašnjeg trenja. Voda najčešće ima ovu ulogu, ali i druge tečnosti i čvrsti materijali se često koriste u udelu koji se kreće od 0,5 do 2,0%.

Tabela 2.2. Veziva za briketiranje [57]

Adhezivni i matrični tipovi	
Katran dobijen iz uglja	Štirak
Smola katrana dobijenog iz uglja	Melasa
Asfalti	Sirupi
Katran dobijen iz drveta	Sintetičke smole
Bituminozni ugalj na 600 _o -800 _o	Ligno sulfonati
Gline (bentonit)	Rastvor vodenog stakla
Opšta upotreba za vezivanje inertnih materijala u brikete. Udeo se kreće od 5 do 25%. Obično daju dobru čvrstinu sirovim briketima. Naknadnim tretmanom može se osušiti ili polimerizovati vezivo da bi očvrslili briketi. Potrebna je homogenizacija da bi sve čestice bile obuhvaćene, ali u krajnjem sabijenom briketu pore ne smeju biti popunjene zbog mogućnosti pucanja pri sušenju.	
Površinski aktivna veziva	
Voda sa glinovitim materijama	
Katran dobijen iz uglja	
Adhezija i površinski napon tečnog filma obezbeđuju vezivno dejstvo. Tipičan udeo veziva kreće se od 2 do 6%.	
Veziva rastvarajućeg dejstva	
Voda sa vodorastvornim materijalima	
Aceton sa PVC prahom	
Mala čvrstina sirovih briketa. Briketi očvršćavaju nakon isparavanja rastvora i ostavljanja čvrstih mostova. Potrošnja od 0,5 do 2% rastvora, a ako su čestice sitnozrne i do 10%.	
Hemijska veziva	
Veziva	Naknadni tretman
Kreč	
Kreč i melasa	Sniženje temperature
MgO i MgCl ₂	
MgO ili CaO sa Fe ₂ O ₃	
Na ₂ SiO ₃ i CaCl ₂ sa vlagom	Sušenjem se dobija potrebna čvrstina
Termotaložne smole, npr. melasa i polistiren	

U tabeli 2.3. dat je pregled nekoliko sredstava za poboljšanje tečljivosti, odnosno smanjenje unutrašnjeg trenja, takođe većina vezivnih sredstava služe kao sredstva za poboljšanje protočnosti materijala [57].

Tabela 2.3. Sredstva za povećanje tečljivosti

Voda	Mineralna ulja
Stearinska kiselina	Suvi štirak
Ca ili Mg stearat	Grafit
Parafinski voskovi	Mo disulfid

Pri briketiranju mnogih minerala i metalnih prahova pod visokim pritiscima potrebni su čvrsti lubrikanti kao što su grafit ili metalni stearati, koji su efikasniji nego ulja ili tečna maziva.

U nekim prilikama teško je razlikovati, prepoznati određeni efekat koji korisni dodatak briketima može imati. Voda na primer smanjuje viskozitet kada se dodaje glinama i takođe pomaže vezivanju. U drugim slučajevima koristi se kao vezivno sredstvo, a može delovati i kao rashladno sredstvo, kao kada se briketiraju lako topivi organski materijali.

Faktori koji utiču na proces briketiranja

Obzirom da se u industrijskoj praksi briketiranja najčešće koriste prese sa valjcima, faktori koji utiču na proces briketiranja biće prikazani za slučaj briketiranja u ovakvim presama, bilo da se radi o briketiranju bez korišćenja veziva ili sa vezivom.

Homogenizacija

Da bi se moglo obaviti briketiranje uz pomoć vezivnog sredstva, potrebno je zrno materijala i veziva dovesti u blizak kontakt da bi mogle delovati kapilarne sile privlačenja. Zato je potrebno da sva zrna materijala budu podjednako obavijena vezivnim sredstvom, što je moguće obaviti homogenizacijom. Homogenizacija se vrši mešanjem uzorka, vezivnog sredstva i potrebne količine vode u odgovarajućem uređaju. Slobodno se može reći da je pravilno izvedena homogenizacija preduslov da se briketiranjem dobiju briketi podjednakog hemijskog sastava, kao i briketi sa jednakom raspodelom sastavnih čestica po krupnoći unutar njih. Utvrđeno je da osim količine vlage, vrste i količine veziva i vremena homogenizacije, bitan momenat predstavlja i redosled dodavanja komponenti tokom procesa, koji zavisi od vrste upotrebljenog veziva u datom slučaju. Tako se na primer pri korišćenju bentonita kao vezivnog sredstva prvo vrši homogenizacija ulaznog materijala sa vodom, nakon čega se dodaje vezivo i nastavlja homogenizacija uz dodatak ostatka potrebne količine vode. U slučaju kada se kao vezivo koristi vodeno staklo vrši se prvo homogenizacija materijala i veziva, a zatim se po potrebi dodaje određena količina vode i nastavlja homogenizacija. Na ovaj način se postiže značajna ušteda u dodatoj vodi kao i kraće ukupno vreme homogenizacije. Na kvalitet homogenizacije utiče i vrsta uređaja u kome se ona obavlja. U laboratorijskim uslovima kao najbolji se pokazao tip uređaja sa istovremenim

kretanjem mešajućeg elementa oko svoje ose i po obodu suda za mešanje, koji je i korišćen pri izradi ove disertacije.

Način hranjenja

Postoje dva načina hranjenja u briketiranju. Hranjenje može biti gravitacijsko i prinudno, a način hranjenja ima velikog uticaja na proces briketiranja. Gravitacijsko hranjenje primenjuje se kod presa sa valjcima. U tom slučaju dimenzije briketa zavise od ugla zahvata materijala. Ako je prečnik valjaka manji od optimalnog neće biti moguće da se dovoljno materijala nađe u prostoru formiranja briketa tako da džepovi u valjcima nisu popunjeni i ulazni materijal ne biva dovoljno sabijen. Takođe, sa gravitacijskim hranjenjem može biti neophodno meriti ili ograničiti protok materijala jer i preveliki prečnik valjaka može izazvati uvlačenje previše materijala, što bi raširilo valjke i napravilo briquete koji su preterano debeli sa velikim opnastim i izbrazdanim zonama. U ovom slučaju dolazi do stvaranja sitneži.

Osobine materijala mogu ponekad biti takve da se zahteva prinudno ubacivanje materijala između valjaka. U uslovima ovakvog hranjenja prese mogu razviti pritisak do 200 MPa koji je dovoljan i za briketiranje bez upotrebe vezivnog sredstva. Hranjenje valjaka sa konusnim zavrtnjem promenljive brzine omogućava da bude odmerena pravilna količina ulaznog materijala ili utisnuta između valjaka; takođe dozvoljava korišćenje valjaka manjih prečnika koji se okreću većim brzinama nego što je moguće u slučaju kada je prosto gravitacijsko hranjenje [58].

Udeo vlage

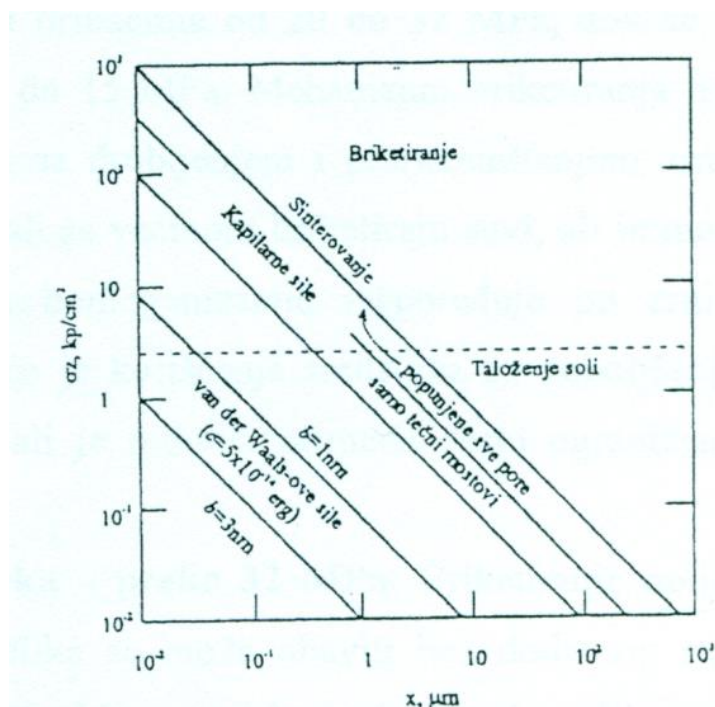
Vlažnost materijala je veoma važan činilac za proces briketiranja. Optimalna vlažnost materijala u briketiranju bez veziva zavisi od njegove klase krupnoće kao i od njegovih osobina, a u briketiranju sa vezivnim sredstvima zavisi još i od primenjenog vezivnog sredstva. Povećana vlažnost materijala se loše odražava na proces briketiranja. Ovo se objašnjava time da vlaga na površini zrna smanjuje mogućnost adsorpcije vezivnog sredstva. Pored toga, posle briketiranja suvišna voda se posebno prazni obrazujući kanale na briketu, a ponekad i u briketu. U svakom slučaju suvišna voda narušava kvalitet briketa.

Vezivno sredstvo

Ukoliko se briketiranje vrši sa vezivom, tada od vrste vezivnog sredstva i njegovog masenog udela zavisi način vezivanja materijala pri briketiranju, kao i

struktura gotovih briketa [56]. Kako je ranije navedeno vezivna sredstva za briketiranje se dele na nekoliko grupa: adhezivna ili matična veziva, površinski aktivna veziva, veziva rastvarajućeg dejstva i hemijska veziva. Adhezivna ili matična veziva naknadnim sušenjem ili polimerizacijom očvršćavaju, obuhvatajući čestice materijala i na taj način čine matičnu strukturu briketa. Maseni udeo ovih veziva u briketiranju se kreće u širokom rasponu od 5 do 25%. Površinski aktivna veziva deluju uglavnom pomoću površinskog napona tečnog filma veziva i njihov maseni udeo je daleko manji od prethodne grupe (od 2 do 6 %). Veziva rastvarajućeg dejstva deluju tako što rastvorene površine zrna očvršćavaju nakon isparavanja rastvarača, ostavljajući između zrna čvrste mostove. Udeo ovih veziva se obično kreće od 0,5 do 2%. Hemijska veziva deluju tako što dolazi do hemijske reakcije između veziva i materijala koji se briketira (kreč) ili između komponenti veziva (kreč i melasa). Maseni udeo ovih veziva se kreće obično od 2 do 20%.

Maksimalna otpornost na istezanje σ_z aglomerata formiranog različitim vezivnim silama u zavisnosti od krupnoće materijala koji se okrupnjava prikazana je na slici 2.1. [55].



Slika 2.1. Otpornost na istezanje σ_z aglomerata u zavisnosti od krupnoće materijala (μm) [55]

Područja briketiranja i precipitacije soli su odvojena isprekidanom horizontalnom linijom, nezavisno od krupnoće zrna. Kose linije predstavljaju tipove veza čije jačine variraju obrnuto od krupnoće zrna (kapilarne i Van der Waals-ove sile, itd.).

Pritisak briketiranja

Prema približnom pritisku briketiranja materijali se mogu podeliti u tri grupe, i to: materijali koji se briketiraju pri niskom pritisku do 8MPa, materijali koji se mogu briketirati na srednjim pritiscima od 8 do 32 MPa i materijali koji se mogu briketirati samo pri visokim pritiscima preko 32 MPa [57]. Pritisak briketiranja definiše se kao pritisak po površini jednog horizontalnog reda briketa. Neophodan pritisak pri briketiranju je u obrnutoj proporcionalnosti sa sadržajem vlage. Potrebni pritisak takođe zavisi i od krupnoće i granulometrijskog sastava materijala koji se briketira, kao i toga da li se briketiranje odvija uz dodatak vezivnog sredstva ili ne. Važan parametar briketiranja je i izmena pritiska po vremenu briketiranja.

Procesi niskog pritiska – ispod 8 MPa

Mnogi materijal se mogu uspešno briketirati pri ovim pritiscima. Ovoj grupi pripadaju glinovite gvožđeve rude, uljni i drugi škriljci, lateriti, fosfatne rude, glinoviti boksiti i uopšte materijali koji su po prirodi plastični ili sadrže takve materije i imaju visoke sadržaje vlage (od 5 do 20%). Materijali koji se briketiraju vezivima matičnog tipa, kao što su mešavine ugljenih smola spadaju takođe u ovu kategoriju. Mehanizam procesa briketiranja se u ovom slučaju ogleda u sabijanju lako spojivih materijala u potrebne oblike uz male promene u gustini. U procesu briketiranja niskim pritiskom se ne koriste sredstva za poboljšanje tečljivosti, odnosno smanjenje unutrašnjeg trenja materijala.

Procesi srednjeg pritiska – od 8 do 32 MPa

Hloridi natrijuma i kalijuma se kao i većina tipičnih jonskih materija mogu briketirati u ovom opsegu pritisaka. Oksidi Ca i Mg se briketiraju na pritiscima od 20 do 32MPa, dok se mnogi organski materijali briketiraju na pritiscima od 8 do 15MPa. Mehanizam briketiranja u ovom slučaju je plastični protok materijala kombinovan sa drobljenjem i prerazmeštanjem zrna uz značajne promene u gustini materijala. Ovi materijali se većinom briketiraju suvi, ali je moguće dodavanje vode do 2%, ili veziva koje se nakon homogenizacije raspoređuje po zrnima u obliku filma radi potpomaganja

procesa. Moguće je korišćenje sredstava za poboljšanje tečljivosti ili smanjenje unutrašnjeg trenja materijala, ali je njihova primena često ograničena zahtevima za čistoćom hemijskog sastava briketa.

Procesi visokog pritiska – preko 32 MPa

Briketiranje opiljaka aluminijuma, bronz, mesinga, livenog gvožđa i čelika se može obaviti bez dodatnog zagrevanja u ovom opsegu pritiska. Najveći pritisci korišćeni komercijalno pri upotrebi valjkastih mašina se kreću oko 100 MPa (pri briketiranju titanijumskih opiljaka). Metalni opljci i prahovi, gvožđe, čelična prašina kao i drugi materijali se takođe mogu briketirati toplo u ovom opsegu pritiska. U tom slučaju materijal se obično zagreva do temperature od preko 550°C, u cilju postizanja potrebne čvrstine i gustine briketa. Maksimalne temperature briketiranja, koje se kreću od 980 do 1000°C su određene osobinama materijala koji se briketira kao i osobinama materijala od kojih je napravljen uređaj. Uglavnom je potrebno korišćenje sredstava za regulaciju tečljivosti i unutrašnjeg trenja materijala.

2.2.2. Peletizacija

Termin peletiziranje (peletizacija) se odnosi na procese u kojima se sitnozrni koncentri ili rude kotrljaju u vlažnim uslovima i bez upotrebe pritiska formiraju kugle koje se podvrgavaju procesima očvršćavanja. Proces peletizacije odigrava se u dve odvojene operacije – formiranja peleta i očvršćavanja peleta. Proces peletizacije se u najvećem broju slučajeva obavlja uz upotrebu vezivnih sredstava, osim u slučaju kada sam materijal koji se peletizira sadrži vezivne materije u dovoljnoj količini. Može se takođe reći da se većina vezivnih sredstava korišćenih u briketiranju koristi i u peletizaciji.

Veziva

Kao i u procesu briketiranja i u peletizaciji se pod vezivnim sredstvima podrazumevaju oni materijali koji se koriste u procesu, sa ciljem da tokom mešanja sa zrnima materijala koji se okrupnjava prijanjaju na površinu svakog zrna i drže susedna zrna zajedno zahvaljujući silama adhezije, površinskog napona ili hemijskim silama.

Da bi se određeni materijal upotrebio kao vezivno sredstvo, potrebno je da ima nizak viskozitet, da bi se mogao kvalitetno homogenizovati sa materijalom koji se okrupnjava, kao i visoku sklonost ka prijanjanju na zrna materijala koji se okrupnjava i

sposobnost da u formiranim peletima drži čestice zajedno [56]. Izbor veziva se gotovo uvek treba utvrditi eksperimentalno.

Vrste veziva variraju široko i zavise od zahtevanih osobina, dostupnosti i cene. Među opšte korišćenim vezivima su: bentonit, druge vrste glina, sulfat gvožđa, lignosulfonat, vodeno staklo, asfaltne smeše, štirak, kreč, melasa, cement, kalcijumove smeše i natrijumove smeše. De Vaney i Childs su grupisali ova veziva u četiri opšta tipa: (1) rastvorne soli, (2) bentonit, (3) neorganske hemikalije i (4) organski materijali [54].

U peletizaciji krečnjaka se mogu koristiti različiti materijali: bentonit, melasa, kreč, lignosulfonat itd.

U razvoju procesa peletizacije rude gvožđa, kao najčešće primenjivanog peocesa peletizacije ispitivan je veliki broj materijala kao mogućih veziva. Bentonit natrijumskog tipa se pokazao kao najbolji zbog njegove korisnosti u svim fazama procesa. To će reći, on obezbeđuje čvrstinu tokom formiranja i transporta sirovih peleta, doprinosi čvrstini kada se ukloni vezivna tečnost i može doprineti konačnoj čvrstini gotovih peleta do nekog stepena [59]. Dati problem formiranja peleta se mora proceniti prema performansama zahtevanim od veziva. Međutim, mnoga veziva su se pokazala pogodnim u slučaju kada je potrebno obezbediti dovoljnu čvrstoću samo kod sirovih peleta, ruda gvožđa, pri čemu su neka bila ekonomski povoljnija od bentonita [60].

Uloga vezivnog sredstva zavisi od zahteva procesa. Sistemi za formiranje peleta u kojima voda preuzima ulogu veziva zahtevaju vezivno sredstvo koje se meša sa vodom. Drugi sistemi, na primer, koji koriste asfaltne smese, mogu imati samo minimalni udeo vode u finalnom sirovom peletu.

Kalcijum hidroksid korišćen u nekim prilikama za peletizaciju ruda gvožđa obezbeđuje topljenje koje se na visokim temperaturama rezultuje formiranjem šljake vezane za pečeni proizvod.

Ekonomičnost je i kod izbora veziva jedan od osnovnih uticajnih faktora. Pri tome nije niska cena veziva uvek znak da je njegova upotreba ekonomična. Bentonit je u velikom broju slučajeva zamenio jeftinije sulfate gvožđa i kalcijum oksid u peletizaciji rude gvožđa zato što se sa bentonitom dobijaju kvalitetniji peleti, naročito pri većem obimu proizvodnje, zbog čega je generalno ekonomičnije vezivo [59].

Znači, kada se govori o ekonomičnosti pri izboru veziva mora se imati na umu njegova cena, kvalitet peleta i maseni udeo veziva. Takođe u peletizaciji visoko vrednih proizvoda, kao što su koncentрати hroma, može se opravdati upotreba skupljih natrijum-slikatnih veziva zahvaljujući kojima se mogu proizvesti peleti veće krupnoće nego kada se peletizacija vrši vodom. Kao i kod briketiranja veziva se u fazi homogenizacije mešaju sa materijalom koji se peletizira kako bi u fazi formiranja peleta proces mogao uspešnije da se odigrava.

Faza formiranja peleta

Pod formiranjem peleta podrazumeva se operacija u kojoj se pri kotrljanju zrna fino usitnjenog materijala, zrna i čestice udružuju i uz pomoć vode ili drugih tečnosti formiraju pelet. Formiranje peleta (kuglica) je osnovna operacija peletizacije koja prethodi operaciji očvršćavanja i odvija se u posebnim uređajima, koji se prema obliku zone za peletiziranje nazivaju bubnjasti i disk peletizatori.

Dodatkom malo vode ili neke druge tečnosti masi suvog praha koji se meša, neke od čestica praha se skupljaju u kuglice (pelete), dok veći deo praha ostaje suv. Kako se dodaje više tečnosti formira se više peleta na račun neokrupnjenog materijala. Peleti ne prijanjaju međusobno: u stvari, jače mešanje postepeno dovodi do njihovog pucanja i stvaranja sitnijih peleta. Dalji dodatak tečnosti rezultuje u kvalitativnoj promeni: peleti koji su u kontaktu se lepe jedni za druge. Više tečnosti daje testastu masu koja se ne lomi i ima sklonost da prijanja na čvrste površine. Konačno, pri dodavanju tečnosti iznad optimalne količine mešavina počinje da klizi niz radnu površinu uređaja pod uticajem sopstvene mase. U poluplastičnom stanju potrebna snaga mešanja je veća za faktor 10 nego pri bilo kom ekstremu (suvi prah ili tečnost) [54,55].

Peleti se mogu praviti od fino usitnjenog materijala kotrljanjem i mešanjem: kotrljanje je proces koji je sada u upotrebi u industrijskoj praksi. Dok se pelet kotrlja preko čestice koja je tek prionula za njega rezultujući početni udar unosi novu česticu u površinu peleta i daje kotrljajućim peletima njihov manje više pravilan sferičan oblik [61].

Prvi zahtev u dobijanju dobro pečenog peleta je proizvesti dobar sirovi pelet. Da bi se ovaj zahtev ostvario neophodno je da ulazni materijal ima podesnu krupnoću. Prema ispitivanjima peletizacije rude gvožđa [57] da bi ulazni materijal mogao da se kotrlja i formira pelete, treba da bude finoće 65% -0,044 mm. Mnogo bolji podatak

odnosi se na specifične površine polaznog materijala. Opseg specifične površine materijala pri kome se ostvaruje uspešna peletizacija je od 1100 do oko 2500 cm²/g. Krupniji materijal (sa manjom specifičnom površinom) je nepogodan za kotrljanje, a formirani peleti imaju malu čvrstoću. Formirane kuglice sitnijeg materijala (sa većom specifičnom površinom) postaju plastične i lako se deformišu. Ovo se može objasniti time što je veća površina na kojoj deluju površinske sile privlačenja odgovorne za udruživanje sitnih zrna i formiranje peleta. Budući da su površinske sile u funkciji površina to je i sila vezivanja veća ako su zrna sitnija, odnosno ako je veća specifična površina.

Nakon što je ulazni materijal usitnjen do odgovarajuće krupnoće, važno je da ako su potrebni voda i aditivi, oni budu potpuno izmešani sa ulaznim materijalom pre ulaska u uređaj za peletizaciju. Sadržaj vode je izuzetno važan za pravljenje dobrih peleta. Optimalni sadržaj vode zavisi od vrste i krupnoće materijala. Na primer, za peletizaciju koncentrata gvožđa specifične površine od 1300 do 1400 cm²/g, optimalni udeo vlage je oko 8,5%. Ako je specifična površina koncentrata 2000 cm²/g, optimalni udeo vlage kreće se od 11,0 do 12,0%. Ako je sadržaj vlage veći od optimalnog za pravljenje dobrih peleta, korekcija se može izvršiti primenom absorbensa vlage, kao na primer bentonita. Ovo je skuplje rešenja, a pored toga povećava sadržaj silikata u gotovom proizvodu. Dodaci kao što je bentonit se skoro uvek dodaju ulaznom materijalu pre okrupnjavanja, da poboljšaju fizičke karakteristike sirovih peleta i spreče lomljenje tokom pečenja. Najbolji rezultat dobija se kada se ostvari potpuno mešanje potrebne vode i aditiva pre ulaska materijala u uređaj za okrupnjavanje.

Neki materijali kao što su čađ i pigmenti se mogu peletizirati „na suvo“, ali sadržaj vlage od 10 do 20% daje jače, tvrđe i sjajnije pelete, zahvaljujući jačem kapilarnom dejstvu dodate tečnosti. Suviše vlage u ulaznom materijalu daje brzo velike pelete. Oni međutim, ostaju prilično mekani, suviše suv ulaz daje čvrste, krte pelete koje su lako lomljive [62]. Optimalna vlaga je ona pri kojoj se dobija najveća mehanička otpornost tj. ona odgovara sadržaju vode koji je dovoljan da popuni pore između sabijenih čestica koje čine pelet.

Krupnoća, to jest granulometrijski sastav materijala, je važan faktor koji ima uticaja na mehaničku otpornost peleta. Mehanička otpornost je približno proporcionalna specifičnoj površini ili broju tačaka kontakta između zrna u peletu i obezbeđuje da

unutrašnja struktura peleta ne bude narušena u procesu sušenja ili sličnim prethodnim tretmanom.

Sile koje dovode do formiranja peleta, odnosno udruživanja zrna odnose se na sile privlačenja između zrna i vezujućeg sredstva, odnosno između dva ili više zrna koja su prekrivena filmom vezivnog sredstva. Ove sile imaju različito poreklo. Pretpostavlja se da su to takozvane (1) kapilarne sile u filmu tečnosti, (2) sile adhezije i kohezije, (3) privlačenje između čvrstih čestica pomoću Van der Waals-ovih i elektrostatičkih sila, (4) mehaničko vezivanje sitnozrnih materijala [63]. Formiranje peleta može se ostvariti delovanjem jedne ili više sila istovremeno.

(1) Tigerschiold i Ilmoni su istakli važan uticaj kapilarnih sila filma tečnosti u vezivanju međusobno sitnih zrna koja formiraju sirovi pelet. Oni su pretpostavili da se pelet formiran od mineralnih zrna ponaša kao sistem kapilara. To može biti predstavljeno kao da se u kapilarnoj cevi zrna kreću delovanjem površinskog napona. Ovo rezultuje negativnim pritiskom na stub tečnosti koji se podudara sa jednakim pozitivnim pritiskom na površini cevi. Veruje se da su sile kapilarnog privlačenja i površinskog napona one koje određuju čvrstinu sirovih peleta [64].

Ako grupu čestica ili zrna vezuje malo tečnosti, tečni mostovi će se formirati samo na mestima dodira zrna. Ovi mostovi vrše kapilarno usisavanje zahvaljujući površinskom naponu. Obe sile teže da povuku čestice (zrna) bliže jedne drugima. Ovakvo nestabilno stanje se menja sa povećanjem količine tečnosti, prelaznim stanjem u kome je vezujuća faza u međuprostorima zrna pre tečnost nego gas, i površine zrna su potpuno pokvašene, ali prisutni gas i dalje formira mehuriće u porama. Takozvano kapilarno stanje počinje kada su međuprostori između čestica zrna potpuno ispunjeni tečnošću. Dakle, neophodna je optimalna količina tečnosti da bi se proizveli sirovi peleti maksimalne čvrstine. Optimalna količina tečnosti određena je zahtevom da se potpuno ispuni prazan prostor između čestica. Suvišna tečnost slabi kapilarne sile potapanjem peleta u tečnost što dovodi do njihovog raspadanja.

(2) Adhezivna veziva koja obrazuju film veće ili manje gustine na čvrstoj čestici se ponašaju kao zarobljene viskozne tečnosti.

Sile adhezije između zrna i veziva, kao i sila kohezije veziva, drže čvrste čestice zajedno. U praksi, adheziona komponenta sile vezivanja je uvek nešto jača od kohezivne, tako da je čvrstina aglomerata određena adhezionom komponentom. Da bi

se ostvarilo uspešnije rasprostiranje po površini čestica, viskozno vezivo se često razređuje vodom, nekim drugim rastvaračem ili grejanjem. Tada je neophodno da posle formiranja peleta iz viskoznog veziva rastvarač ispari. Neka veziva koja postaju tečna pri zagrevanju, pri hlađenju prelaze u gel stvaranjem čvrstih mostova (npr. katran u briketiranom uglju). Kao veziva koja se doziraju u obliku vodenog rastvora u industrijskoj praksi se primenjuju lepak, želatin, skrob i sl., a u organskim rastvaračima voskovi, lakovi itd. Primenom ovog tipa veziva često je dovoljan udeo veziva od jednog procenta za zadovoljavajuću čvrstinu peleta.

Adsorbovani slojevi veziva na površini zrna mogu se takođe klasifikovati kao tečnost zarobljena između zrna. Kada ulogu veziva ima voda na primer, ne može doći do kapilarne kondenzacije ako su prečnici kapilare manji od oko 3 nm. Kontakt ili međuprodiranje između adsorbovanih vodenih filmova tanjih od 3 nm obezbeđuje jako vezivanje [65]. Filmovi tečnosti debljine 0,3 do 3 nm su čvrsto vezani za površine, izravnjavajući njihove mikro-reljefe, smanjujući rastojanje b i povećavajući silu vezivanja H u procesu. Ako je film tečnosti deblji od 3 nm u međuprostorima čestica, onda je privlačenje zrna ograničeno na kapilarne sile, bez uticaja Van der Waals-ovih sila [66].

(3) Privlačenje između čvrstih čestica javlja se i zahvaljujući Van der Waals-ovim silama koje su mnogo slabije nego jonske ili atomske veze koje grade kristale. Ove sile se javljaju između bilo koja dva molekula, zahvaljujući međudejstvu polja sila koja ih okružuju. Fizička adsorpcija gasova i para od strane čvrstih površina je takođe pod dejstvom Van der Waals-ovih sila. Van der Waals-ova sila privlačenja (H), između dve čestice sferičnog oblika, prečnika x , na rastojanju b je

$$H = \frac{Cx}{b^2} 10^{-7}, \quad (1)$$

Gde je $b \approx 100$ nm, pri čemu C (J) predstavlja konstantu materijala.

Molekuli koji su dipoli kao što su R – OH ili R – COOH međusobno se privlače Van der Waals-ovim silama. Sila međusobnog privlačenja (H), između dva dipola može se izraziti i kao:

$$H = \frac{6M^2}{b^4}, \quad (2)$$

gde je M dipolni moment, a b je rastojanje između centara dipola.

Adsorbovani filmovi na čvrstim površinama mogu različito da deluju na međusobno udruživanje zrna delovanjem sile adhezije. Adhezija je po pravilu ograničena na čiste površine čvrstih materijala. Čak i tada, jedna od čestica koje učestvuju mora biti dovoljno mala ili tanka da bi se lako deformisala. Film vlage deblji od 3 nm adsorbovan iz atmosfere ili trag masnoće može kompletno poništiti mogućnost da zrna prionu jedno uz drugo, na bazi sila adhezije, što onemogućuje uspešno stvaranje agregata. Mnogi metali imaju oksidne opne, takve opne moraju se ukloniti pritiskom ili trljanjem da bi se ostvarilo međusobno prijanjanje ovih čestica. Da bi se privlačenje između čestica ostvarilo na bazi Van der Waals-ovih sila rastojanje između zrna ne treba da bude veće od 10 nm [67].

Elektrostatičke sile privlačenja između čestica su slabije za nekoliko redova veličina nego druge sile koje dovode do okrupnjavanja. Ipak, one mogu igrati ulogu u stvaranju početnih jezgara peleta. U agregatu suprotno naelektrisanih zrna sferičnog oblika, prečnika x , sa naelektrisanjem $\pm Q$, sila elektrostatičkog privlačenja (H) je manja za faktor oko 0,3 nego između dve izolovane sfere, ako je $b < x$:

$$H = 0,3 \frac{\left(1 - \frac{2b}{x}\right) Q^2}{x^2} \quad (3)$$

(4) Mehaničko vezivanje sitnozrnog materijala ostvaruje se formiranjem čvrstih mostova, zbog čega može doći hemijskim reakcijama, sinterovanjem, očvršćavanjem veziva ili kristalizacijom iz rastvora.

Sile koje nastaju u toku formiranja peleta su posledica gravitacijske sile kojom jezgra peleta deluju na dodirnu površinu nevezanih zrna i prema tome rezultuju relativno velikim silama pritiska u toj tački. Uređaj za peletizaciju razlikuje se u nekim principima delovanja, ali uvek je osnovni iniciranje mehaničkih sila neophodnih da se pojedinačna zrna sabiju u jezgro peleta, čime započinje rast peleta.

Mehanizam rasta peleta

Većina istraživača je saglasna da u formiranju peleta postoje dve različite faze: (1) formiranje jezgra ili semena peleta i (2) rast peleta. Prva faza se može opisati kao udruživanje mineralnih čestica pomoću sila privlačenja, o kojima je bilo reči, u jezgra peleta od 3,2 do 6,35 mm u prečniku. Druga faza se sastoji od prijanjanja novih čestica i

zrna uz površinu jezgra silom mehaničkog pakovanja nastalom u uređaju za okrupnjavanje.

Stvaranje jezgara peleta traje relativno dugo, tako da rast peleta nije linearna funkcija vremena zadržavanja materijala u peletizatoru [68, 69, 70]. Vezivo se nekada dodaje u količini od jedan do dva procenta [71], zato što peleti napravljeni sa vodom teže da se izmrve (usitne) pri sušenju ako ne sadrže prirodno ili veštačko vezivo. Veoma sitna zrna (čad ili pigmenti) imaju osobinu udruživanja usled adhezije, verovatno zbog malih količina vlage adsorbovane iz atmosfere na površinama čestica. Ta voda uspostavlja mostove na tačkama kontakta ovih sitnih zrna. Čvrstoća peleta usled tečnih veza se menja obrnuto proporcionalno krupnoći čestica. Vrlo male količine tečnosti mogu obezbediti zadovoljavajuću čvrstoću ako su čestice veoma sitne. Čvrstoća sirovih peleta vezanih kapilarnim silama po pravilu nije velika, povećava se nekoliko puta ako se tečni mostovi zamene čvrstim.

Sadržaj vlage sirovih peleta je među najvažnijim promenljivim koje kontrolišu stepen rasta. Optimalni sadržaj vlage peleta pri kome se postiže najveća mehanička otpornost je u vezi sa krupnoćom zrna i raspodelom po krupnoći materijala koji se peletizira, ali se za tipične koncentrate ruda gvožđa kreće od 9 do 10%.

Bubnjevi, diskovi i konusi za formiranje peleta su uređaji koji se koriste za proizvodnju sirovih peleta. Mada se princip rada ovih uređaja donekle razlikuje, osnovni cilj je uvek obezbediti međusobno mešanje mineralnih zrna vezivom da bi se postiglo njihovo spajanje i formiranje jezgra peleta. Dalje kotrljanje obezbeđuje mehaničke sile potrebne da rasporede čestice u najgušće moguće pakovanje za dati oblik zrna i raspodelu po krupnoći materijala.

Osnovni cilj u proizvodnji dobrih peleta za peletizirajuće peći je obezbediti: (1) ujednačenu krupnoću ulaza, (2) ujednačeni sastav ulaznog materijala, (3) uniformno dodavanje aditiva, (4) dobro mešanje aditiva sa materijalom za peletizaciju i (5) održavanje čistih prosevnih površina (sita, da bi se dobili peleti bez sitneži).

Važnost svih ovih kvaliteta ne može biti preneglašena. Prisustvo čak i male količine sitneži u ulazu u peć će izazvati veliki pad pritiska preko peletizirajuće posteljice, nejednako pečenje koje rezultuje proizvodnjom loših peleta i povećanjem potrošnje goriva. Dobro prosejavanje pre uređaja za peletizaciju i čak ponovno

prosejavanje sa valjkastom hranilicom ispred peći sa rešetkom, sa odbacivanjem i recirkulacijom svog materijala ispod 6,35 mm u peć, će dati dobre rezultate.

Faza očvršćavanja peleta

Očvršćavanje peleta je finalna faza procesa peletizacije i do njega može doći tokom različitih procesa. Očvršćavanjem se dobijaju gotovi peleti i to prilikom hlađenja peleta, odigravanjem hemijske reakcije kristalizacije ili polimerizacije između vezivnog sredstva i materijala koji se peletizira ili slušanjem peleta u sušarama ili na vazduhu. Hlađenje se može u zavisnosti od vrste materijala od koga su napravljeni peleti vršiti stajanjem na vazduhu, pri čemu su potrebne velike površine za smeštaj peleta u industrijskim uslovima ili stajanjem u bunkerima uz prethodno posipanje peleta suvim prahom materijala koji je peletiziran, da bi se sprečilo lepljenje peleta jedne za druge.

Mašine i uređaji za peletizaciju

Proces okrupnjavanja vrši se najčešće u uređajima koji imaju naziv prema obliku zone peletiziranja i mogu biti disk ili bubnjasti peletizatori.

Disk peletizator

Disk peletizator (slika 2.2) ili tanjirasti peletizator se primenjuje za peletizaciju proizvoda usitnjenih do finoće 100% -2 mm. Ovaj uređaj se sastoji iz radne površine u obliku plitkog cilindra (diska tanjirastog oblika) postavljene pod određenim uglom, mehanizma za okretanje cilindra i mehanizma za podešavanje ugla nagiba cilindra. Disk peletizatori se izrađuju od laboratorijskih prečnika oko 40 cm do industrijskih od 7,5 m, sa visinom ruba koja se kreće od 20 do 25% prečnika [51, 72]. Peletizator je postavljen pod nagibom u odnosu na horizontalu koji se može podešavati od 30° do 90°. Broj obrtaja peletizatora se takođe podešava i može varirati u širokom opsegu od 30% do 80% od kritične brzine okretanja peletizatora, koja predstavlja onu brzinu pri kojoj zajedno sa bubnjem ili diskom rotira i sva sirovina na njima.

Kapacitet (Q) ovih mašina određuje se prema formuli:

$$Q = 60 \frac{V_{ef} K \gamma n}{T} \quad (4)$$

gde su:

V_{ef} - efektivna zapremina peletizatora (m^3)

K-koeficijent zapunjenosti peletizatora materijalom (idealno oko 0,25)

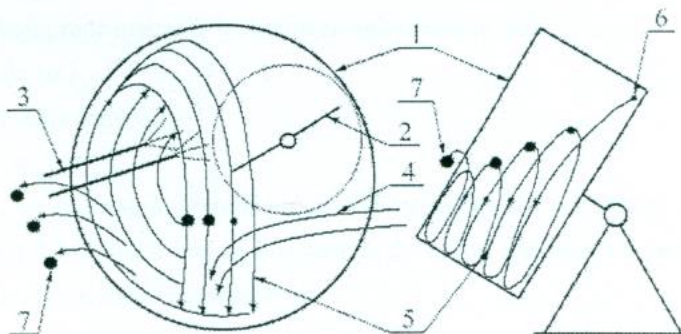
γ_n -nasipna masa materijala (t/m^3)

T-vreme zadržavanja materijala na peletizatoru (min)



Slika 2.2. Disk peletizator [49]

Šematski prikaz disk peletizatora i njegovog rada, kao i kretanja materijala na radnoj površini, dat je na slici 2.3. [73].



Slika 2.3. Šematski prikaz kretanja materijala u disk peletizatoru [73]

Dovoljno usitnjena formirana šarža za peletiziranje (100% -2 mm, a češće na 100% -1,65 mm), homogenizovana sa vezivom dovodi se na disk peletizator (1). Sirovina se okreće zajedno sa radnom površinom po putanjama (5) i prska vodom u vidu spreja (3) što dovodi do potpunog formiranja jezgra peleta (6). Kotrljanjem preko zrnastog materijala jezgra rastu i kada dostignu potrebnu dimenziju peleti (7) se prazne

preko oboda radne površine. Dimenzije formiranih peleta najvećim delom zavise od količine vode i u manjem stepenu od nagiba i brzine okretanja radne površine. Peletizator zahteva više slobodnog prostora (po visini), ali manje podnog prostora od bubnjeva. Disk peletizatori nalaze svoju najveću upotrebu u peletizaciji prirodno vezivnih ruda, naročito ruda gvožđa [72].

Bubnjasti peletizator

Za razliku od disk peletizatora radna površina bubnjastih peletizatora predstavljena je bubnjem postavljenim pod uglom u odnosu na horizontalu od 2% do 6%. Bubnjasti peletizatori se proizvode do prečnika od 4 m i dužine 16 m. Bubnjasti peletizatori su uređaji koji se koriste uglavnom za okrupnjavanje koncentrata gvožđa i portland cementnog klinkera. Prednost ovih peletizatora je u tome što se lakše vrši kontrola procesa, kao i zato što daju po krupnoći ujednačeniji proizvod od disk peletizatora, zahvaljujući uređaju za klasiranje koji se nalazi u obliku bubnjastih sita na izlazu iz bubnja. Šematski prikaz rada bubnjastog peletizatora dat je na slici 2.4. [51, 58].

Vreme zadržavanja materijala (t) se utvrđuje iz sledeće zavisnosti:

$$t = \frac{L}{\pi D n} (\text{min}) \quad (5)$$

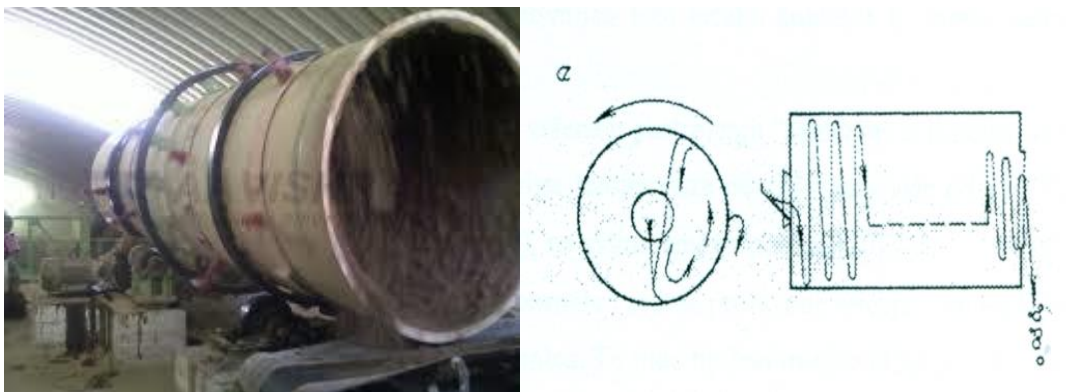
gde su:

L-dužina puta koji pređe materijal u bubnju za aglomeraciju (m)

D-prečnik bubnja (m)

n-broj obrtaja bubnja (min^{-1})

Materijal se trakastom hranilicom dovodi u bubnjasti peletizator i kreće po putanji prikazanoj na slici 4b. U toku kretanja materijala dolazi do formiranja i rasta peleta. Formirani peleti se po izlasku iz peletizatora prosejavaju.



Slika 2.4. a) Bubnjasti peletizator sa rotacionom cevi za skidanje materijala; b) Šematski prikaz kretanja materijala u peletizatoru [51, 58]

U praksi otvori sita za prosejavanje zavise od zahtevane krupnoće peleta. Odsev predstavlja pelete zadovoljavajuće krupnoće koji idu u fazu očvršćavanja. Krupnoća peleta na izlazu iz bubnja može se kretati od 3 do 16mm. Prosev se vraća na početak peletizacije, meša sa novim ulazom i vraća u peletizator. Količina vraćenog proseva je obično oko dva puta veća od količine završenih peleta [58].

Uticaj sirovine na proces peletizacije

Na proces peletizacije utiču faktori koji potiču od materijala koji se peletizira, vrste i udela veziva koje se primenjuje i vrste i karakteristika uređaja za peletizaciju [74]. O ulozi veziva i karakteristika uređaja je bilo reči prethodno, a ovde će se napraviti osvrt na uticaj karakteristika materijala za peletizaciju.

Tipovi rude

Proces peletizacije je bio rasprostranjen poslednjih godina u širokom spektru postrojenja za pripremu mineralnih sirovina. Priroda rude tj. materijala koji se peletizira može da ima velikog uticaja na kvalitet dobijenih peleta. Materijali koji su okrupnjavani se veoma razlikuju u fizičkim osobinama, koje određuju mogućnost materijala da formira pelete.

Tako na primer, u procesu pečenja peleta magnetit oksidacijom prelazi u hematit, pri čemu se u ovom procesu oslobađa određena količina toplote. Ova toplota pospešuje formiranje veza između zrna u peletu.

Koncentrati hematita se ponašaju u procesu očvršćavanja kao i magnetit, sa izuzetkom što su potrebne više temperature zato što se ne javlja oksidacija. Hematiti koji potiču od spekularita obično imaju pločasta zrna u prirodi i prirodno veliku

krupnoću zrna. Može se utvrditi da je dalje domeljavanje neophodno da bi se ostvario dovoljan broj tačaka kontakta tj. mesta vezivanja u cilju postizanja optimalne čvrstine peleta.

Prema rezultatima ispitivanja, koja su vršena u postrojenju „Minerva“ u Ilinoisu, se navodi da se pri okrupnjavanju fluorita ne koriste temperature očvršćavanja više od 870°C, zbog promene fluorita (razgradnje kristalne rešetke) na višim temperaturama [75].

Glinovite rude su najčešće prirodnog porekla i sadrže proizvode uticaja vremenskih prilika kao što su hidratirani oksid gvožđa – getit ili glinica. Te rude tipično imaju velike površinske zone i u većini slučajeva očvršćavaju dobro ako su prethodni procesi pripreme pravilno sprovedeni (sporije sušenje i predgrevanje). Postoje izuzeci kada takve rude ne mogu dobro očvrstnuti i dodatak topitelja, kao što je kalcijum karbonat, je neophodno za postizanje odgovarajuće čvrstine pečenih peleta, dopunjavanjem vezivanja oksida gvožđa sa vezivanjem šljakom.

Chang i Ruthner su razmatrali važnost površinske energije, efekata rešetke, energije zrna i energije hemijske reakcije u odnosu na ukupnu energiju potrebnu za vezivanje. Najveće sile međuzrnskog vezivanja su za magnetit, zatim „tačkasti hematit“ i glinoviti hematit [76].

Krupnoća zrna tj. granulometrijski sastav je ključni faktor u utvrđivanju mogućnosti proizvodnje sirovih peleta dovoljne čvrstoće i obima proizvodnje. Često se dešava da je neophodno dodatno mlevenje za postizanje zadovoljavajuće optimalne krupnoće, odnosno granulometrijskog sastava materijala za uspešno formiranje peleta. Takođe je često neophodno utvrditi ekonomski balans između troškova mlevenja i upotrebe veće količine veziva ili skupljih veziva.

Treba naglasiti važnost pravilnog granulometrijskog sastava unutar sirovog peleta, što je neophodno za čvrstinu sirovih peleta kao i za čvrstinu gotovih očvrstlih peleta. Već je rečeno da je mogućnost okrupnjavanja proporcionalna ukupnoj specifičnoj površini ili broju tačaka kontakta. Istovremeno, za formiranje peleta optimalne strukture potreban je neujednačen granulometrijski sastav, kako bi sitnija zrna popunila međuprostore krupnijih. Obrnuto, poželjno je u nekim slučajevima povećati poroznost sirovih peleta. Na primer, kod ruda gvožđa sa visokim sadržajem

aluminijuma može kvalitet peleta biti poboljšan dodatkom materijala veće krupnoće [77].

Efekat krupnoće materijala i raspodele zrna na poroznost i čvrstinu sirovih peleta zavisi od odnosa prečnika zrna i odnosa svih klasa krupnoće u sistemu. Frazer je pokazao da je poroznost izrazito manja u sistemu od dve klase krupnoće, gde odnos prečnika prelazi 4:1 i gde je približno 26% sitnije klase korišćeno [67].

Specifična površina

Vezivne sile unutar sirovog peleta se pojačavaju povećanjem finoće materijala, što rezultuje većim brojem tačaka kontakta površina čestica. Bhrany je pisao o uticaju površinskih zona i raspodeli krupnoće na mehanizam rasta koji se javlja u dve razdvojene faze: (1) formiranje jezgra i (2) rast peleta [61].

Ekstremno fini prahovi velikih specifičnih površina teže da formiraju jezgra malog prečnika često na račun rasta peleta do željene krupnoće. Može se utvrditi da takvi materijali proizvode čvrste sirove pelete ako gusto pakovane da sledeće operacije pripreme, kao što je sušenje, mogu oslabiti pelete. U ovom slučaju, otpornost na prostiranje pare tečnosti postaje toliko velika da se sirovo peleti raspadaju. Preterano krupni materijali, sa druge strane, ne razvijaju dovoljnu jačinu sirovih peleta da bi izdržali uobičajeno rukovanje i može doći do usitnjavanja.

Oblik zrna

Vrste zrna od kojih mogu biti napravljeni sirovi peleti kreću se u opsegu od tačno određenih kristala do amorfnih materijala. Oblik zrna utiče na uređenje pakovanja koje može biti postignuto, kao i na jačinu razvijenih sila.

„Tačkasti“ hematiti, na primer, pokazuju krupnija pločasta zrna, koja su teža za formiranje peleta potrebne čvrstoće, nego magnetit koji ima kubnu strukturu zrna. Glinoviti hematiti su mešavine oksida gvožđa i mogu sadržati kristalni hematit, magnetit i proizvode atmosferilija, kao što je getit, koji može biti sitno kristalast ili amorfni. Takvi minerali su laki za mlevenje i daju granulometrijski sastav i specifičnu površinu pogodnu za formiranje peleta.

Uticaj prethodnog tretiranja rude reagensima

U procesima flotacije dodaju se različiti reagensi sa ciljem da se ostvari selektivna flotacija datog minerala. U tom slučaju na površinama minerala obrazuju se hidrofobni filmovi kolektora, koji mogu da imaju uticaja na proces peletizacije. Iz tih

razloga nekada je neophodno, pre procesa peletizacije, izvršiti uklanjanje površinski adsorbovanih reagenasa sa mineralnih zrna, što se uspešno može ostvariti domeljavanjem koncentrata. Domeljavanjem dolazi do pranja površine zrna, kao i do obrazovanja novih, svežih površina. U zavisnosti od upotrebljenih reagenasa u flotaciji, nekada nije potrebno skidanje kolektorskih opni da bi se izvela peletizacija, a adsorbovani reagensi mogu imati i pozitivno dejstvo. Potpuno suve površine čestica takođe slabe proces formiranja peleta, pa je često potrebno kvašenje sirovine, da bi se dodao deo tečnosti za okrupnjavanje pre nego što materijal uđe u uređaj za peletiziranje.

Okrupnjavanje briketiranjem i peletizacijom ne koristi se samo kada su u pitanju prahovi ruda, a takođe i upotreba dobijenih proizvoda okrupnjavanja nije isključivo vezana za metalurgiju ili poljoprivredu.

Novija istraživanja pokazuju širok spektar primene različitih postupaka okrupnjavanja, kao što su na primer alternativni metod za proizvodnju organskog đubriva od tečnosti anaerobnog vrenja i praškastog krečnjaka u uređajima za mokru granulaciju mešanjem pri velikim brzinama [78]. Takođe i okrupnjavanje sitneži ugljeva lošijeg kvaliteta upotrebom organskih veziva, uz dodatak kreča [79]. Tu se mogu pomenuti i sorbenti za CO₂ na bazi peleta modifikovanog krečnjaka [80], kao i peleti na bazi krečnjaka dobijeni upotrebom veziva na bazi kaolina [81].

3. OPREMA I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Briketiranje

Briketi su formirani na laboratorijskoj rol-briket presi „Komarek B050“, slika 3.1, sledećih karakteristika:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| - Prečnik valjaka | 100 mm |
| - Brzina obrtanja valjaka | 0 – 7,5 min ⁻¹ |
| - Maksimalna sila razdvajanja valjaka | 50 kN |
| - Širina valjaka | 38 mm |
| - Brzina pužnog dodavača | 0 – 137 min ⁻¹ |
| - Kapacitet | 1 – 20 kg/h |
| - Ukupna instalisana snaga | 1,4 kW |



Slika 3.1. Laboratorijska rol-briket presa „Komarek B050”

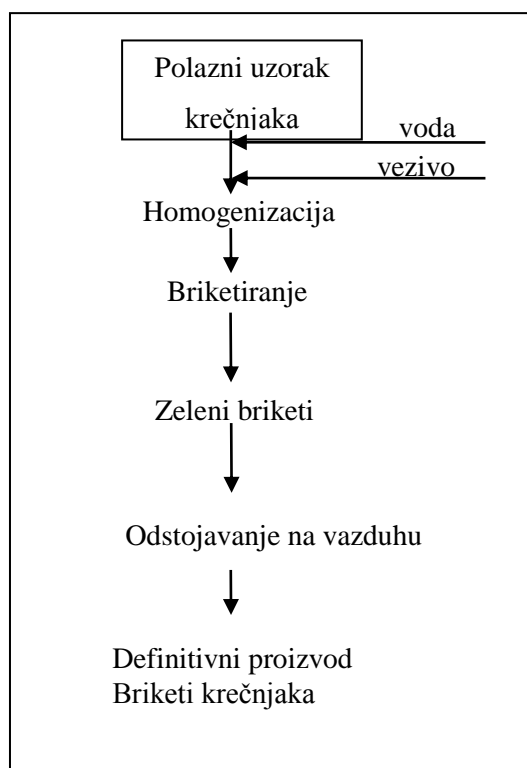
Postupak briketiranja u presi se odvijao tako što je pritisak, tj. sila pritiska potrebna da razmakne valjke prese menjana i iznosila je 2, 5, 10, 15, 20 i 25 kN, brzina okretanja valjaka je iznosila 3,0 min⁻¹, brzina okretanja puža hranilice je iznosila 70 min⁻¹ i razmak između valjaka je iznosio 0,9 mm. Ove vrednosti su bile konstantne za sve eksperimente. Tokom ispitivanja menjan je sadržaj (1,0; 2,5; 5,0 i 10,0%). Nakon izlaska iz prese tzv. “zeleni” briketi su odstojevali na vazduhu 24 h, nakon čega su podvrgnuti testovima za ispitivanje mehaničkih osobina: otpornost briketa na udar, na pritisak, na abraziju i vreme dezintegracije briketa u vodi.

Na ovaj način su dobijene 24 grupe uzoraka, tabela 3.1.

Tabela 3.1. Oznake uzoraka i uslovi briketiranja

Oznaka grupe uzoraka	Sadržaj veziva (bentonita), %	Sila pritiska na valjcima, kN	Oznaka grupe uzoraka	Sadržaj veziva (bentonita), %	Sila pritiska na valjcima, kN
1B	1	2	13B	1	15
2B	2,5	2	14B	2,5	15
3B	5	2	15B	5	15
4B	10	2	16B	10	15
5B	1	5	17B	1	20
6B	2,5	5	18B	2,5	20
7B	5	5	19B	5	20
8B	10	5	20B	10	20
9B	1	10	21B	1	25
10B	2,5	10	22B	2,5	25
11B	5	10	23B	5	25
12B	10	10	24B	10	25

Tehnološka šema formiranja briketa prikazana je na slici 3.2.



Slika 3.2. Tehnološka šema formiranja briketa

3.2. Peletizacija

Za peletizaciju krečnjaka korišćen je laboratorijski peletizacioni tanjir “Eirich TR-04” (prečnika tanjira 40 cm, visine ruba 10 cm, sa podešavanjem nagiba u odnosu na horizontalu od 30° do 90°, promenljivog broja obrtaja od 0 do 90 min⁻¹), slika 3.3. Za homogenizaciju uzoraka krečnjaka sa vezivnim sredstvom korišćena je mešalica „Toni Technik“, sa planetarnim kretanjem mešajućeg elementa. Radi simulacije kontinualnog doziranja homogenizovanog materijala na peletizacioni tanjir korišćena je laboratorijska vibro-hranilica “Retsch”.



Slika 3.3. Laboratorijski peletizacioni tanjir “Eirich TR-04”

Priprema za peletizaciju podrazumevala je homogenizaciju krečnjaka i veziva. Ovo je preduslov da bi se postupkom peletizacije dobili peleti podjednagog sastava. Višena je homogenizacija krečnjaka i potrebnog udela bentonita, uz dodatak vode, nakon čega je tako homogenizovani celokupan uzorak dodavan na peletizacioni tanjir, na kome je uz pomoć sprej prskalice dodavana potrebna minimalna količina dodatne vode. Izmereni sadržaj dodate vode u eksperimentima peletizacije za uzorke 1L, 2L, 3L i 4L bio je 25, 55, 95 i 135 ml po uzorku.

Nagib tanjira (60°) i broj obrtaja (50 min⁻¹) bili su konstantni, dok je količina vezivnog sredstva menjana. Formirani “zeleni” peleti su odlagani 24 h na sobnoj temperaturi.

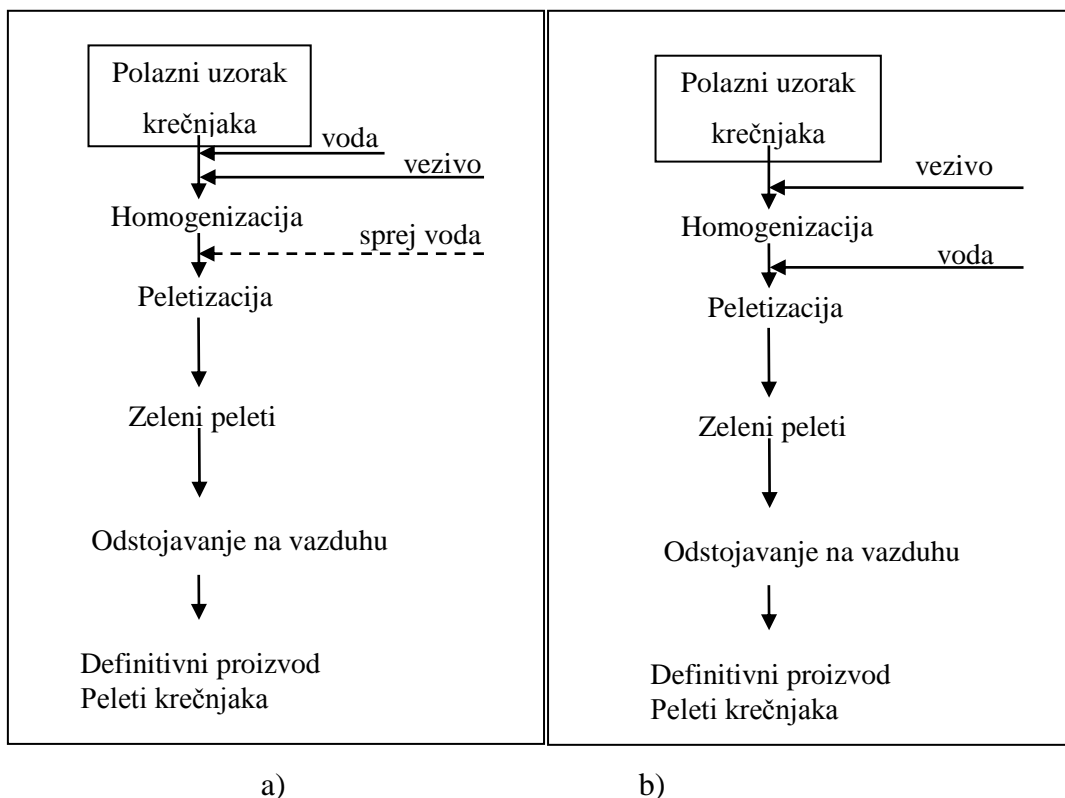
Na ovaj način su dobijeni sledeći uzorci:

- Uzorak 1L: 99: 1%;
- Uzorak 2L: 97,5: 2,5%;

- Uzorak 3L: 95: 5%;
- Uzorak 4L: 90:10%

Kod simulacije kontinuiranog procesa peletizacije homogenizacija krečnjaka i potrebnog udela bentonita obavljena je bez dodatka vode, nakon čega je tako homogenizovani uzorak vibracionom hranilicom „Retsch“ kontinualno dodavan na peletizacioni tanjir, na kome je uz pomoć sprej prskalice dodavana potrebna količina vode. Izmereni sadržaj dodate vode u eksperimentima peletizacije za uzorke 1K, 2K, 3K i 4K bio je 20, 50, 80 i 100 ml po uzorku. Svi ostali uslovi peletizacije bili su identični sa postupkom diskontinuirane peletizacije.

Tehnološka šema eksperimenata prikazan je slici 3.4.



Slika 3.4. Tehnološka šema eksperimenata: a) diskontinuirana peletizacija, b) peletizacija u kontinualnom postupku

3.3. METODE ISPITIVANJA

3.3.1. Određivanje hemijskog sastava

U polaznom uzorku krečnjaka sadržaj CaO je određen volumetrijskom metodom, dok je sadržaj SiO₂ i gubitak žarenjem (900 °C) određen gravimetrijskom metodom (JUS B.B8. 070). Za određivanje Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O i K₂O korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar tipa „Perkin Elmer 703 Analyst 300“.

3.3.2. Određivanje mineraloškog sastava

Mineraloška analiza polaznog uzorka krečnjaka i urađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu i propuštenu svetlost marke „Jenapol-u“ firme Carl Zeiss-Jena, imerzionom metodom, sa identifikacijom prisutnih minerala. Za polazni uzorak krečnjaka imerziona tečnost je ksilol. Uvećanje objektiva je od 3,2 do 20x.

3.3.3. Određivanje granulometrijskog sastava

Granulometrijski sastav polaznog uzorka krečnjaka, bentonita i dobijenih uzoraka peleta određen je na laboratorijskim sitima po standardu SRPS L J0 002.

3.3.4. Termogravimetrija i diferencijalna termijska analiza

Termijske analize (TG, DTA) su rađene na aparatu „Netzsch STA 409 EP“. Uređaj se sastoji od termovage, komandnog dela i računara sa programom za obradu podataka dobijenih termičkim tretmanom. Uzorci su termički tretirani u rasponu temperature od 20°C do 1000°C, pri brzini zagrevanja 10°C/min, u atmosferi vazduha. Kao referentni uzorak korišćen je α -Al₂O₃.

3.3.5. Infracrvena spektroskopija (IC)

Infracrvena spektroskopska ispitivanja uzoraka rađena su na uređaju „Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50“. Uzorci su pre merenja sušeni u sušnici na 110°C tokom 24 h. Snimanje je rađeno ATR (Attenuated Total Reflectance - ometena totalna refleksija) tehnikom u opsegu od 4000 do 400 cm⁻¹ i 32 skena i pri rezoluciji 4. Po završenom merenju uređene su dve korekcije: atmosferska, za eliminaciju signala gasova CO₂ i H₂O i automatska korekcija bazne linije.

3.3.6. Rendgenska difrakciona analiza

Za praćenje faznog sastava uzoraka korišćena je rendgenska difrakciona analiza. Uzorci su snimani na difraktometru marke „Philips“, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $K\alpha$ rentgenskog zračenja Cu ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ (θ ugao difrakcije), vremenu od 2,5 s, a u opsegu 2θ od 4° do 65° . Rendgenska cev je opterećena naponom od 40 kV i strujom od 30 mA, sa prorezima za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa od 1° i 0,1 mm. Za identifikaciju minerala kalcita korišćena je JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartica broj 9-0432, a za identifikaciju minerala dolomita JCPDS kartica broj 36-0426.

3.3.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Polazni uzorak krečnjaka, briketi i peleti su analizirani na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) „JEOL JSM-6610LV“ opremljen sa „INCA energy-dispersive X-ray“ jedinicom za detekciju (EDS). Korišćen je elektronski top napona 20 kV. Analizirani uzorci su natapani zlatom (sloj debljine 15 nm, gustine 2.250 kg/m^3).

3.3.8. Određivanje mehaničkih osobina briketa i peleta

Ispitivanje mehaničkih osobina peleta podrazumeva ispitivanje otpornosti na udar, pritisak, abraziju i vreme dezintegracije u vodi.

Otpornost briketa i peleta na udar se ispituje tako što se grupa (set) od 10 briketa ili peleta ukupne mase 100 g, ispušta 25 puta, sa visine od 457 mm na čeličnu ploču debljine 9 mm, nakon čega se uzorak prosejava na situ veličine otvora od 2 mm i meri masa proseva, koja ne treba da prelazi 5% (ređe 10%) od ukupne mase uzorka [5].

Otpornost briketa i peleta na pritisak je ispitivana na grupi (setu) od 10 briketa ili peleta na standardnoj hidrauličkoj laboratorijskoj presi, u cilju utvrđivanja maksimalnog pritiska koji briket ili pelet može da izdrži bez lomljenja. Rezultati koje je dobila kompanija Mars Minerals, koja se bavi aglomeracijom krečnjaka dugi niz godina i na koje se prema tome može osloniti, pokazuju da briketi treba da izdrže najmanje 3,6

kg/briket, a peleti treba da izdrže minimum 0,5 kg/pelet što se smatra zadovoljavajućim za dalju manipulaciju [5].

Otpornosti briketa i peleta na abraziju se ispituje prosejavanjem grupe briketa ili peleta mase 100g na mehaničkom laboratorijskom uređaju za prosejavanje sa sitom veličine otvora od 2 mm, u vremenu od 5 min. Nakon toga se određuje maseno učešće klase -2 mm, koje ne treba da pređe 5% ukupne mase uzorka [5].

Vreme dezintegracije briketa i peleta u vodi se ispituje tako što se po tri briketa ili peleta od svake grupe potapaju u vodu, na sobnoj temperaturi, uz merenje vremena potrebnog za potpunu dezintegraciju peleta. Dezintegracija se utvrđuje vizuelno.

3.3.9. Određivanje rastvorljivosti proizvoda krečnjaka u vodi

Ova ispitivanja su izvedena u cilju utvrđivanja rastvorljivosti različitih proizvoda krečnjaka u vodi i beleženja eventualnog uticaja postupaka aglomeracije na proces rastvorljivosti. U tu svrhu ispitana je rastvorljivost polaznog uzorka krečnjaka, briketa 1B i 24B, kao i uzoraka peleta 1L, 2L, 1K i 4K. U ispitivanjima su korišćeni: analitička vaga, platinske šolje, vodeno kupatilo, laboratorijske sušnica i laboratorijski rešo.

Ovit se izvodi prema farmakopeji, tako što se 6,0000 g (odvaga) uzorka rastvori u 100 cm³ vrele destilovane vode i kuva 1 minut. Kada se suspenzija ohladi, rastvor se odvaja od taloga ceđenjem kroz filter papir (plava traka), rade se dve probe. Platinske šolje se suše na 105°C u sušnici i hlade u eksikatoru 1h i mere do konstantne mase (m_1). 50 cm³ rastvora sipa se u platinsku šolju (čija je masa ustaljena), uparava na vodenom kupatilu do suva, a zatim platinske šolje sa talogom (talog je ono što je rastvorno u H₂O) suše u sušnici na 105°C, hlade 1 sat u eksikatoru i mere na analitičkoj vagi do konstantne mase (m_2). Nakon merenja se određuje procenat rastvorljivosti u vodi prema sledećoj jednačini:

$$\% \text{ rastvorno u H}_2\text{O} = \frac{(m_2 - m_1)2}{odvaga} 100 \quad (5)$$

3.3.10. Određivanje uticaja vetra na raznošenje materijala

Kako je ranije navedeno, vremenski uslovi mogu predstavljati značajan problem pri primeni praškastih i sitnozrnih materijala na poljoprivrednim dobrima [42, 46, 48]. Iz tih razloga su izvršena ispitivanja uticaja vetra na raznošenje materijala 3 različita proizvoda krečnjaka:

- Krečnjačka prašina,
- Pelet krečnjaka,
- Briket krečnjaka.

U opitima je korišćen:

- Aksijalni ventilator tip A.B.V.E – 3,5, kapaciteta 3600 m³/h, 780 obrtaja/min;
- Anemometar: Extech CFM Metal Vane Anemometar SN: Q617422;
- Instrument za merenje temperature i vlažnosti: Standard ST-321S SN: 09045453
- Baroluks: R. Fuess Berlin-Steglitz A 9896;

Tri uzorka mase 1000 g od svakog proizvoda (krečnjačka prašina, pelet krečnjaka i briket krečnjaka) su pri brzinama vetra od 1, 3 i 5 m/s (simuliranih aksijalnim ventilatorom, prikazanim na slici 3.5.) ravnomerno ispuštani sa visine od 60 cm na posudu površine 50x70 cm, u trajanju od 4 min po svakom opitu, kako bi se utvrdilo koliko vetar, pri tim brzinama, utiče na raznošenje materijala. Posle svakog opita je merena masa materijala koja je ostala u posudi. Pri svakom opitu su mereni i meteo elementi: temperatura, vlažnost i pritisak vazduha.



Slika 3.5. Aksijalni ventilator korišćen u opitima

4. UZORCI

4.1. Krečnjak

Polazni uzorak krečnjaka korišćen u eksperimentalnim ispitivanjima u ovoj doktorskoj disertaciji je iz ležišta „Dobrilovići“ kod Loznice. Karakterizacijom polaznog uzorka krečnjaka utvrđeno da se radi o krečnjaku organogenog – litotamnjskog - porekla i da je dominantni mineral kalcit.

Krečnjak je sedimentna karbonatna stena koja je izgrađena od kalcita, kao dominantnog minerala, uz neznatno prisustvo aragonita, kao i drugih minerala koji predstavljaju primese. Kalcit i aragonit su dva polimorfna oblika CaCO_3 [82].

U zavisnosti od mineralnog sastava i udela primesa u krečnjaku razlikuju se: dolomitisani, laporoviti, silifikovani, bituminozni, tufitični krečnjaci i drugi varijeteti. Postoji više klasifikacija krečnjaka koje se, u suštini, zasnivaju na sadržaju MgO , kao i glinovite supstance ($\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$, %) u njima. Najčešći nazivi koji se sreću za krečnjake su: *čist krečnjak*, *laporoviti krečnjak* i *dolomitisani krečnjak*.

Krečnjačka ležišta, velikih dimenzija i ekonomski najznačajnija, nastala su u procesu sedimentacije, a krečnjački sedimenti čine 10-12% svih sedimentnih tvorevina u zemljinoj kori.

Hidrotermalne kalcitske žice maseno imaju male razmere, pa samim tim i mali ekonomski značaj. Međutim, treba istaći da ova ležišta karakteriše odličan kvalitet, odnosno visok sadržaj CaCO_3 . Sedimentne mase krečnjaka obrazovane su u morima, a samo manjim delom u jezerima, pri čemu je koncentracija krečnjačke mase nastala od marinskih organizama u plitkim delovima toplih voda, u procesima hemijske sedimentacije i kao posledica nakupljenih klastičnih krečnjačkih materijala. Jedan poseban varijetet krečnjaka organskog porekla je kreda koja je nastala od ljušturica foraminifera [82].

Kvalitet krečnjaka (definisani hemijskim sastavom) odnosi se na najmanji sadržaj CaO , odnosno CaCO_3 i najveći dozvoljeni sadržaj nečistoća i štetnih komponenti, kao što su: Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , sadržaj alkalija, gipsa i dr. U grupu fizičkih svojstava koje određuju kvalitet krečnjaka spadaju: granulometrijski sastav, tvrdina, nosivost, poroznost, boja i dr.

Litotamnijski krečnjak ležišta "Dobrilovići" izgrađen je od kalcita, kvarca, minerala glina, limonita [4]. Najzastupljeniji mineral kalcit je organogenog porekla, uglavnom se javlja kao kripto kristalast. Javljaju se fragmenti fosilnih ostataka. Kvarc je malo zastupljen. Krečnjak je slabo zaglinjen i limonitisan. Ovaj krečnjak je povoljna sirovina za kalcifikaciju i regulisanje pH vrednosti kiselih zemljišta iz sledećih razloga:

- ima sadržaj CaCO_3 iznad 80% ili $\text{CaO} > 44,80\%$
- ima visoku pH vrednost,
- ima povoljan mineraloški sastav, jer je najzastupljeniji mineral kalcit organskog porekla,
- ima visok procenat rastvorljivosti

4.2. Bentonit

Kao vezivo korišćen je bentonit iz ležišta „Šipovo“. Mineraloška analiza je pokazala da je u bentonitu najveći sadržaj minerala smektita, a od primesnih minerala značajnije sadrži samo kvarc, dok je sadržaj karbonata praktično beznačajan.

Naročito čiste montmorilonitske gline nazivaju se *bentoniti*. Bentonitske gline ili samo bentoniti, su fino disperzne stene različitog sastava (montmorilonit i bajdelit). Slojevita kristalna građa montmorilonitske grupe daje specifična svojstva veoma korisna u različitim privrednim granama (adsorpciona svojstva, formiranje gela u vodi i dr.). Po učešću izmenjujućih katjonskih kompleksa dele se na alkalne (Na i K-Na), zemnoalkalne (Ca, Mg-Ca i Ca-Mg) i alkalno zemno-alkalne. Pri obrazovanju ležišta obično su promešani hidroliskuni (ilit), kaolinit, paligorskit, nontronit, zeolit, kristobalit, kvarc, feldspati i drugi. Obično su paragenetski povezani sa tufovima, vulkanogeno-sedimentnim i karbonatnim kompleksima, a često i sa ugljevima.

Bentonit u dodiru sa vodom pokazuje svojstvo tiksotropije, odnosno prelazi u gel. Bentonit može apsorbovati 12- 15 puta veću masu vode od suve materije. Bentonit ima visok kapacitet izmene katjona.

Zbog razmene silicijumovih katjona u rešetki bentonita dolazi do viška negativnog naelektrisanja, pa se rešetka uravnotežava katjonima Na, Mg^{2+} i Ca^{2+} u međuslojnom prostoru. Ovi katjoni su izmenljivi zbog slabih veza, te daju montmorilonitu visok kapacitet katjonske izmene. Katjoni se mogu vezati, ne samo sa neorganskim materijama, nego i sa organskim, kao što su herbicidi, bioorganske čestice,

patogeni virusi i proteini. Katjon direktno utiče na bubrenje. Najbolja razmena katjona je sa natrijumom, a najlošija sa kalijumom i magnezijumom.

Međuprostorna voda koja se nalazi unutar rešetke bentonita je faktor koji bitno utiče na plastičnost, veze unutar minerala, suspenziju i zbijanje materije između slojeva. Na fizičke karakteristike bentonita utiče i to, da li montmorilonit ima slojeve vode jednake debljine ili sadrži kompoziciju hidrooksidne grupe i slojeva vode različitih debljina. Do gubitka apsorbovane vode dolazi pri niskim temperaturama (100-200°C), a do gubitka strukturne vode dolazi povećanjem temperature od 450-500°C, a završava na 600-750°C. Daljim zagrevanjem do 800-900°C ruši se kristalna struktura i nastaju varijeteti kao mulit, kristobalit, kordierit, zavisno od početne strukture.

Najvažnija fizičko-hemijska svojstva bentonita koja mu opredeljuju primenljivost su: kapacitet katjonske izmene, jonska selektivnost, molekulska sorpcija, širenje i skupljanje, zadržavanje velike količine vode, visoka kohezija i adhezija, mala veličina čestica, a velika specifična površina [83].

5. REZULTATI ISPITIVANJA

5.1. Polazni uzorci

5.1.1. Hemijski sastav

Hemijski sastav uzoraka krečnjaka i bentonita dat je u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Hemijski sastav uzoraka krečnjaka i bentonita

Komponenta	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	G.Ž.
Krečnjak, %	52,55	3,87	0,50	0,41	0,204	0,104	0,461	0,07	0,032	-	41,81
Bentonit, %	2,63	50,73	21,76	1,72	0,0027	0,265	5,76	-	-	0,675	16,40

Na osnovu hemijskog sastava krečnjaka može se reći da je visoke čistoće, njegova čistoća neznatno ispod 95% sadržaja kalcita.

Na osnovu hemijskog sastava bentonita može se reći da se radi o bentonitu visoke čistoće gde je odnos Al₂O₃ : SiO₂ = 21,76% : 50,73%.

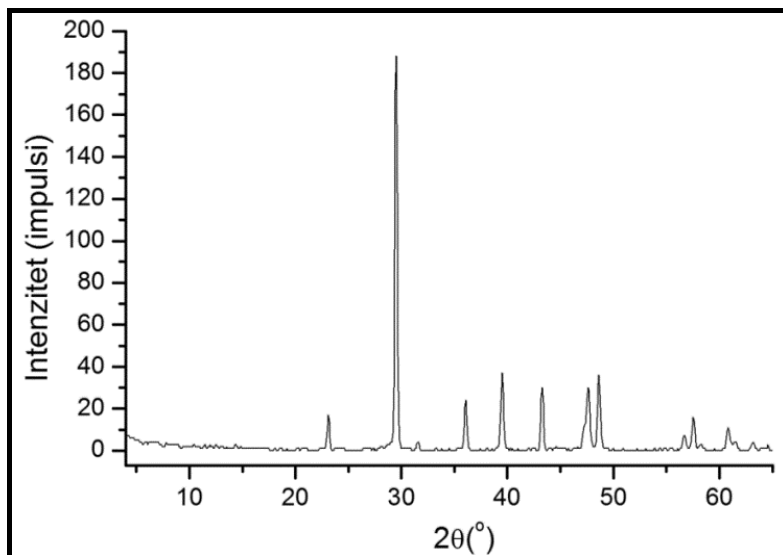
5.1.2. Mineraloški sastav

Utvrđen je sledeći mineraloški sastav krečnjaka: *kalcit, kvarc, minerali glina, limonit*. Kalcit je organogenog porekla, uglavnom kriptokristalast. Javljuju se fragmenti fosilnih ostataka. Kvarc je malo zastupljen. Krečnjak je slabo zaglinjen i limonitisan. Na osnovu rezultata hemijskog i mineraloškog sastava krečnjaka može se reći da je krečnjak organogenog porekla i da ima prisutnih glinovitih komponenti. Ove činjenice su razlog što ovaj tip krečnjaka ima dobru upotrebu u poljoprivredi, naročito zbog dobre rastvorljivosti u vodi, za razliku od drugih tipova krečnjaka [84].

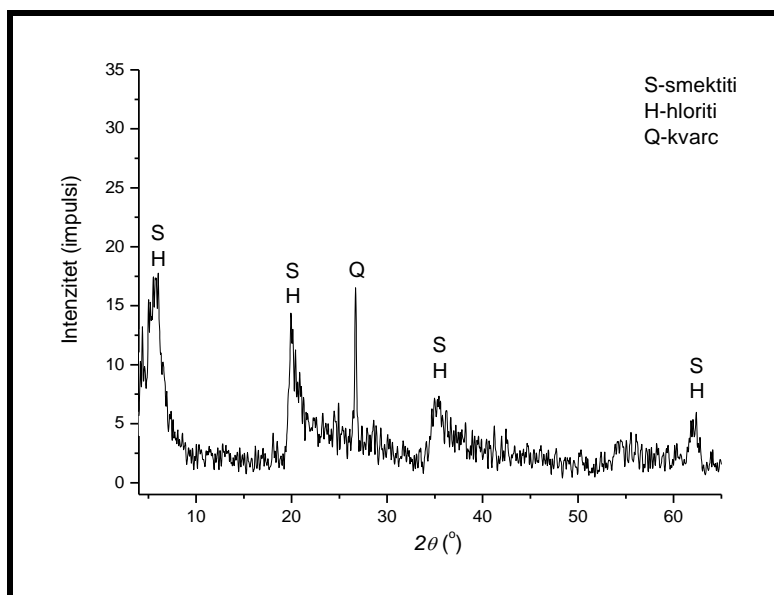
Mineralni sastav uzorka bentonita: *karbonati, kvarc, feldspati, minerali gvožđa, minerali liskuna, minerali glina, granati, fosilni ostaci*. Mikroskopski su ispitivani uzorci + 63 μm. Mineralni sastav ispitivanog uzorka: karbonati (kalcit) i kvarc su najdominantniji. Retki su euhedralno i subhedralno razvijeni kristali kalcita. Manje su prisutni minerali liskuna (biotit i muskovit) i minerali gvožđa (limonit-getit). Biotit je redovno alterisan, odnosno hloritisan. Od akcesornih minerala utvrđeno je prisustvo granata. Karakteristično je da su minerali u velikom procentu alterisani, odnosno zaglinjeni. Minerali glina se isključivo tako javljaju. U uzorcima je uočeno i prisustvo silifikovanih fosilnih ostataka biljaka.

5.1.3. Rentgenska difrakciona analiza

Na slikama 5.1. i 5.2. su dati difraktogrami uzoraka krečnjaka i bentonita.



Slika 5.1. Digfraktogram uzorka krečnjaka



Slika 5.2. Digfraktogram uzorka bentonita

Na osnovu rezultata rentgenske analize (slika 5.1.) mineralni sastav uzorka krečnjaka je kalcit, dok su ostali minerali ispod praga detekcije.

Mineralni sastav bentonita: *minerali glina iz grupe smektita (montmorionit), hloriti, kvarc, minerali karbonata (kalcit)*. Najveći je sadržaj minerala smektita, a od primesnih minerala značajnije sadrži samo kvarc, dok je sadržaj karbonata praktično beznačajan.

5.1.4. Granulometrijski sastav

Po krupnoći oba uzorka su 100% sitnija od 100 μm . Granulometrijski sastav krečnjaka i bentonita je dat na slikama 5.2 i 5.3.

Tabela 5.2. Granulometrijski sastav krečnjaka

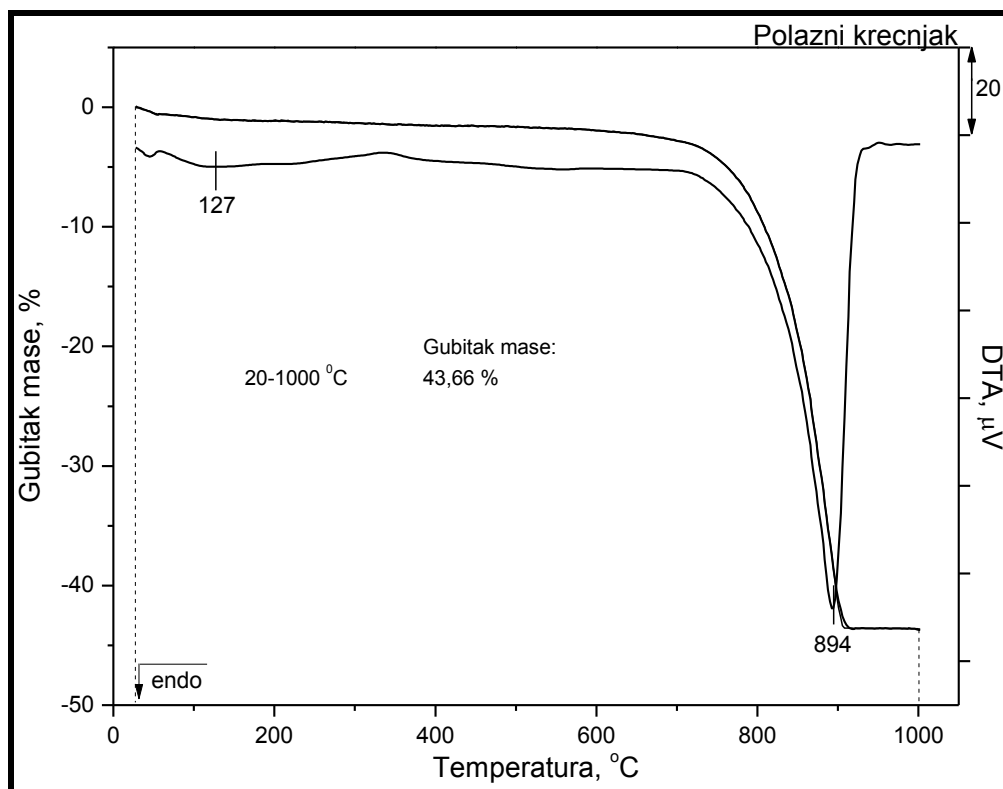
Klasa krupnoće, μm	M, %	Kumulat. M, % ↓ odseva	Kumulat. M, % ↑ proseva
-100 + 63	4,52	4,52	100,00
- 63 + 43	2,31	6,83	95,48
- 43 + 32	7,20	14,03	93,17
- 32 + 22	20,50	34,53	85,97
- 22 + 15	19,72	54,25	65,47
- 15 + 11	15,63	69,88	45,75
- 11 + 0	30,12	100,00	30,12
Σ	100,00		

Tabela 5.3. Granulometrijski sastav bentonita

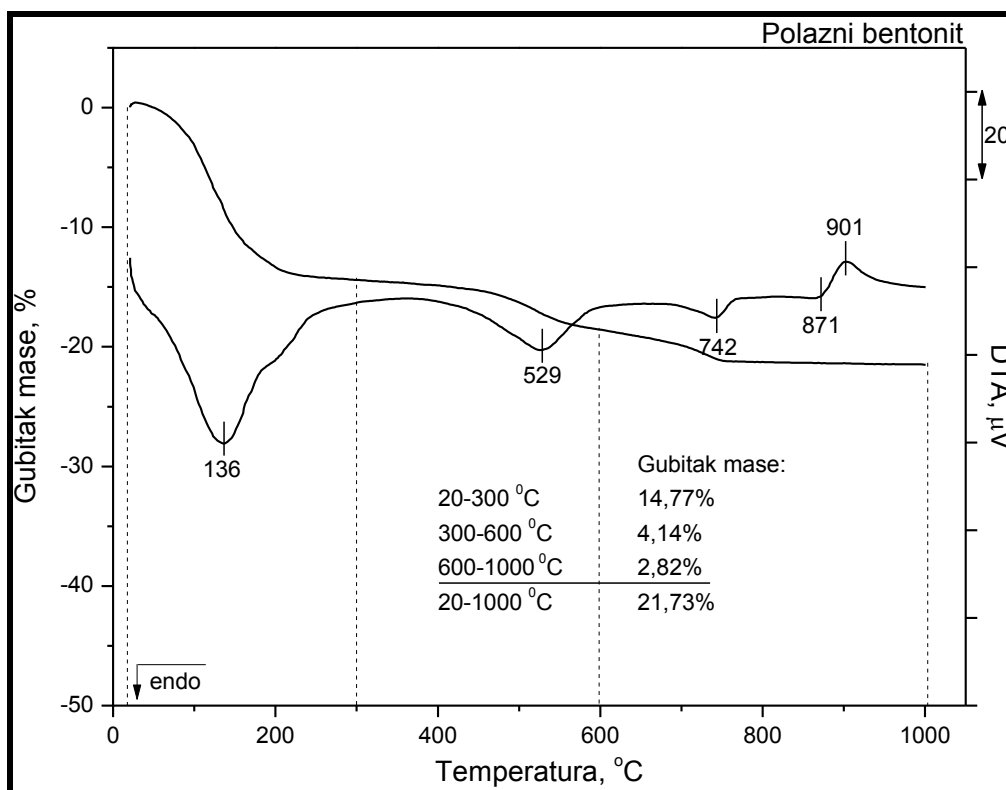
Klasa krupnoće, μm	M, %	Kumulat. M, % ↓ odseva	Kumulat. M, % ↑ proseva
-100 + 63	5,00	5,00	100,00
- 63 + 43	3,76	8,76	95,00
- 43 + 32	8,60	17,36	91,24
- 32 + 22	17,68	35,04	82,64
- 22 + 15	16,68	51,72	64,96
- 15 + 11	12,36	64,08	48,28
- 11 + 0	35,92	100,00	35,92
Σ	100,00		

5.1.5. Termogravimetrijska i diferencijalna termijska analiza

Na slici 5.3. i 5.4. prikazani su TG i DTA dijagrami polaznog uzorka krečnjaka i bentonita.



Slika 5.3. TG/DTA dijagrami polaznog uzorka krečnjaka



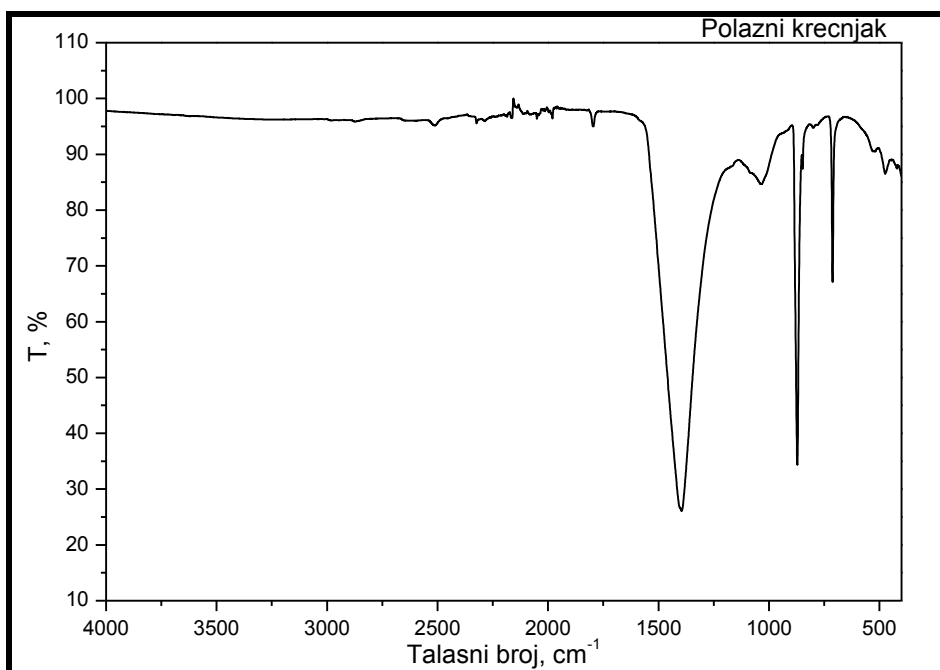
Slika 5.4. DTA TG analiza uzorka bentonita

Na DTA dijagramu polaznog krečnjaka (slika 5.3.) uočava se endotermni pik jakog intenziteta sa minimumom na 894°C koji potiče od oksidacije karbonata. Ovaj proces praćen je gubitkom mase od ~44%, što se može videti na TG dijagramu prikazanom na istoj slici.

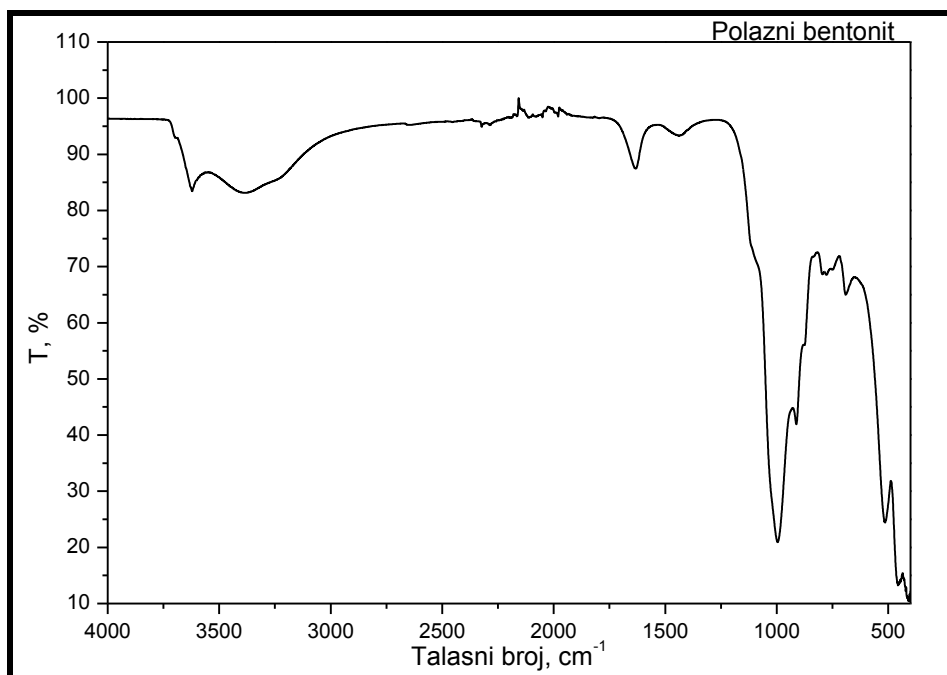
DTA kriva polaznog uzorka bentonita (slika 5.4.) sadrži karakteristične pikove za bentonit iz ležišta Šipovo [85]. Endotermni pik čiji je minimum na 136°C potiče od dehidratacije i gubljenja adsorbovane vode i vode koja koordiniše izmenljive katjone u međusloju. Ovaj proces je praćen gubitkom mase 15%, (slika 5.4.) u temperaturskom interval od 20 do 300°C. Endotermni pik sa minimumom na 529°C potiče od dehidroksilacije i gubljenja strukturne vode. Ovaj proces je praćen gubitkom mase od ~4% u temperaturskom intervalu od 300 do 600°C (slika 5.4.). Endotermni pik sa minimumom na 742°C potiče od prisustva karbonata, a gubitak mase od 600 do 1000°C posledica je njihovog sagorevanja. Endotermno-egzotermni pik na 871 i 888°C je karakterističan za bentonit i potiče od fazne transformacije bentonite i ovaj proces nije praćen promenom na TG dijagramu.

5.1.6. Infracrvena spektroskopija

Na slici 5.5. prikazan je IR dijagram polaznog uzorka krečnjaka, a na slici 5.6. dat je IR dijagram bentonita.



Slika 5.5. Infracrveni spektar polaznog uzorka krečnjaka



Slika 5.6. Infracrveni spektar polaznog uzorka bentonita

Rezultati FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technique) analize polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita, kao i uzoraka peleta krečnjaka sa različitim sadržajem bentonita prikazani su na slici 5.5. i 5.6, respektivno.

U infracrvenom spektru polaznog uzorka krečnjaka, slika 5.5, zapažaju se trake karakteristične za kalcit. U oblasti talasnih brojeva od 3000 cm⁻¹ do 700 cm⁻¹ javljaju se trake različitog intenziteta. U kalcitu karbonatna funkcionalna grupa je planarna (prostorna grupa D_{3h}), i kao nelinearna sa brojem atoma N=4 ima 3N-6=6 osnovnih vibracija, a od toga N-1=3 su valentne.

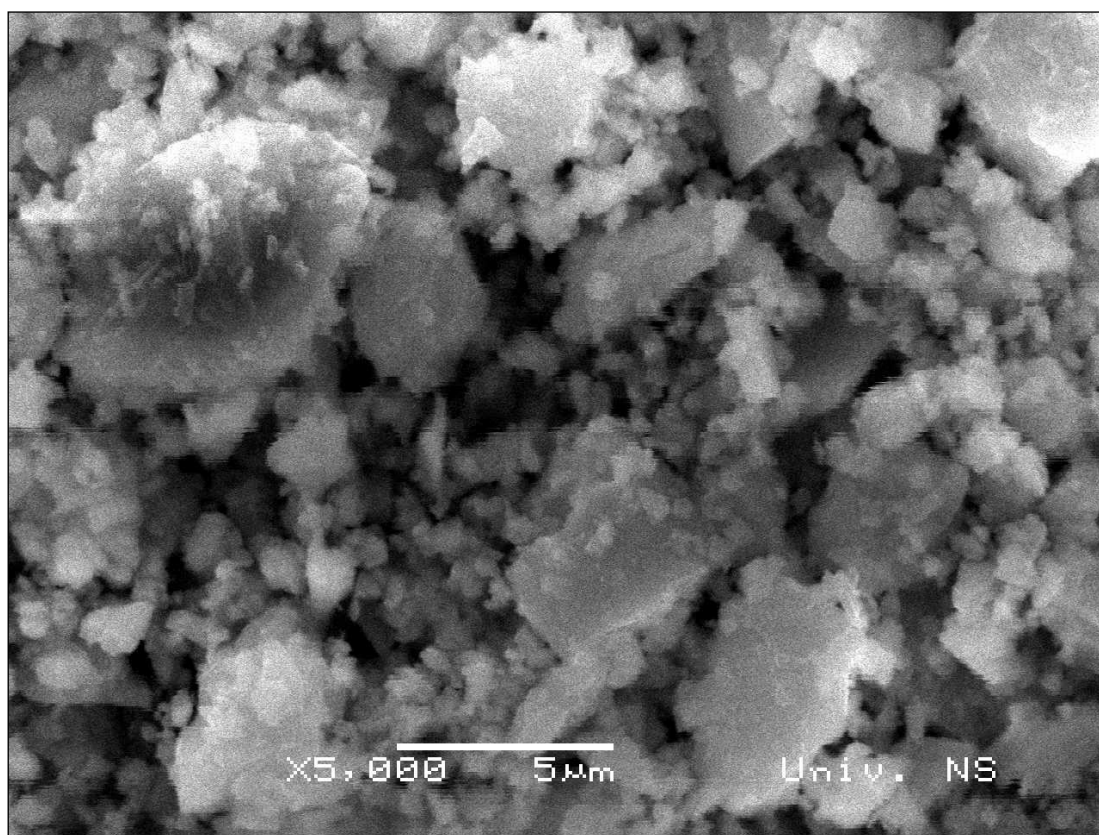
Simetrična valentna vibracija $\tilde{\nu}_1$ je infracrveno neaktivna. Asimetričnoj valentnoj vibraciji $\tilde{\nu}_3$, koja je dvostruko degenerisana ($\tilde{\nu}_{3a}$ i $\tilde{\nu}_{3b}$), pripisuje se široka i jaka traka na oko 1430 cm⁻¹. Deformacionoj vibraciji $\tilde{\nu}_2$ planarne karbonatne grupe pripada oštra traka na 873 cm⁻¹. i $\tilde{\nu}_4$ je po tipu deformaciona, dvostruko degenerisana vibracija ($\tilde{\nu}_{4a}$ i $\tilde{\nu}_{4b}$), za koju je u spektru karakteristična traka na 709 cm⁻¹.

Kao što se sa slike 5.6. može videti u FTIR spektru polaznog uzorka bentonita uočavaju se karakteristične trake za bentonit iz ležišta Šipovo [85]. Traka sa maksimumom na 3382 cm⁻¹ potiče od vibracija OH grupe u Si-OH ili Al-OH grupi.

Traka na 994 cm^{-1} potiče od asimetrične istežuće vibracije u T-O grupi (T=Si ili Al), u Si-O-Si i/ili Al-O-Al, trake u interval od 994 cm^{-1} - 908 cm^{-1} potiču od istežućih vibracija S-O u Si-OH ili Al-O u Al-OH grupi. Traka na 785 cm^{-1} potiče od savijajuće vibracije u Si-O-Si grupi, dok trake na 519 cm^{-1} i 457 cm^{-1} potiču od simetrične savijajuće vibracije Si-O-Si i Al-O-Al grupe, dok traka na 1637 cm^{-1} potiče od vibracija OH grupe u T-OH.

5.1.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Na slici 5.7. prikazani su SEM polaznog uzorka krečnjaka.



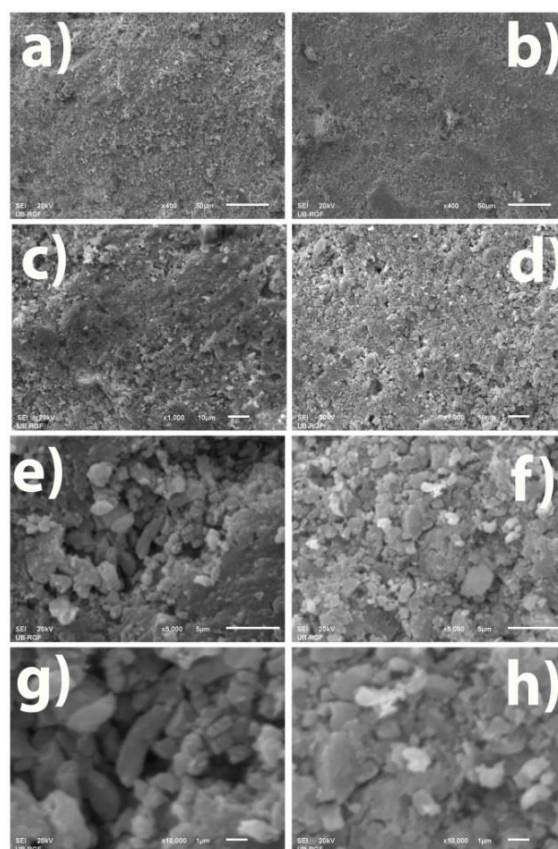
Slika 5.7. SEM fotografija polaznog uzorka krečnjaka

Na mikrofotografiji polaznog uzorka krečnjaka (slika 5.7) dobijenoj skenirajućim elektronskim mikroskopom, vidljivi su agregati tabličastih formi kao i fini prah različitih dimenzija koji predstavljaju mineral kalcit.

5.2. REZULTATI ISPITIVANJA BRIKETA

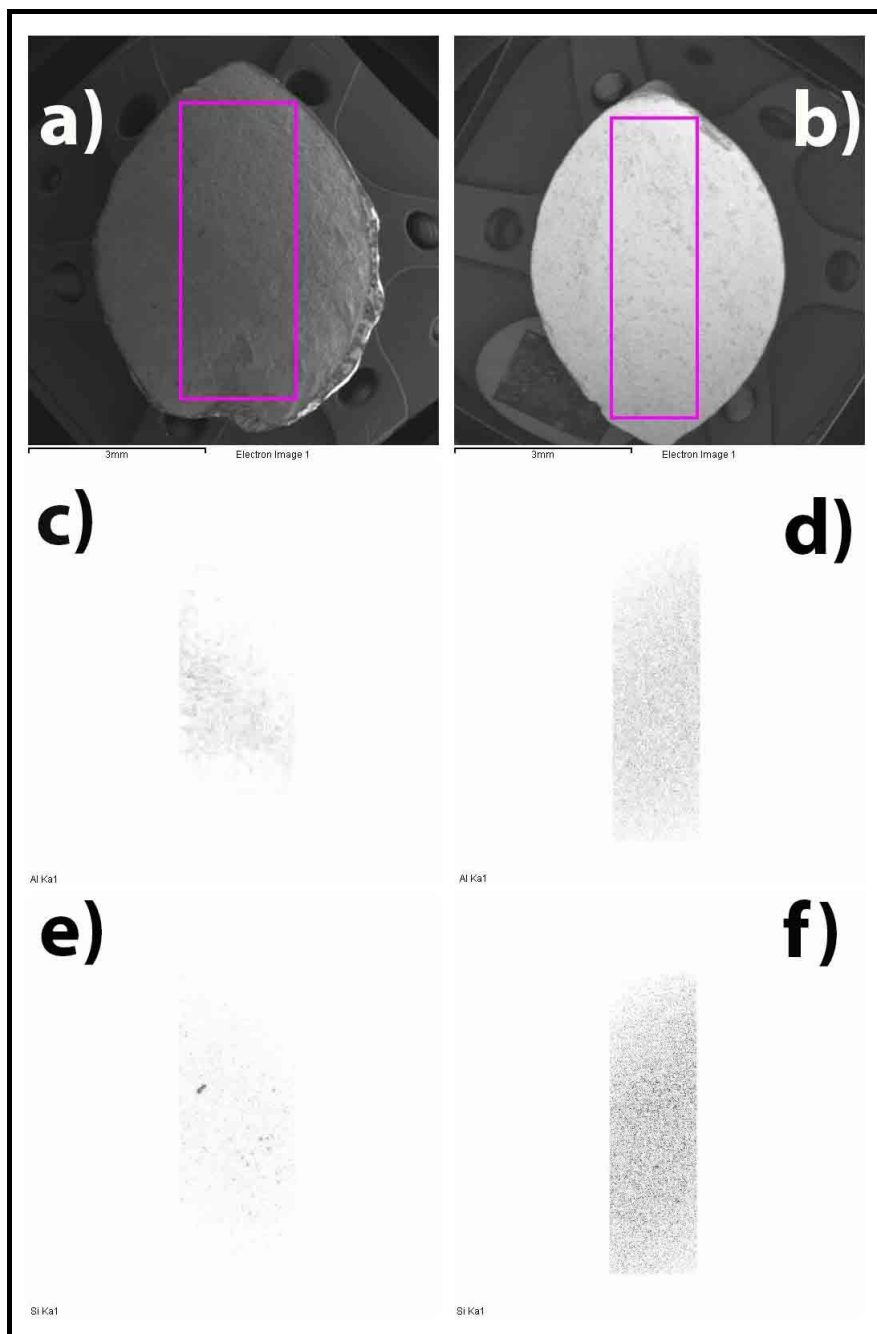
5.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Da bi se briket mogao formirati, odnosno da bi bio upotrebljiv važno je ravnomerno distribuirati vezivo unutar materijala koji se briketira, što podrazumeva zadovoljavajuće homogeniziranje ulaznih materijala u proces briketiranja. Da bi se to proverilo obavljena su ispitivanja skenirajuće elektronske mikroskopske (SEM) na uzorcima briketa sa 1% bentonita napravljenim pri radnom pritisku prese od 2 kN i uzorcima briketa sa 10% bentonita napravljenim pri radnom pritisku prese od 25 kN, koji predstavljaju ekstremno različite uslove dobijanja. Rezultati navedenih analiza predstavljeni su na slici 5.8., na kojoj se uporedno nalaze SEM mikrofotografije uzorka 1B, sa različitim uvećanjima a) 400x, c) 1000x, e) 5000x i g) 1.0000x, i uzorka 24B sa istim uvećanjima.



Slika 5.8. Mikrofotografije SEM uzorka briketa 1B (leva kolona) i uzorka briketa 24B (desna kolona) pri različitim uvećanjima

Na uporedno prikazanim SEM mikrofotografijama uzoraka briketa 1B i 24B, primećuje se da nema makroskopski i mikroskopski vidljive razlike između pomenutih uzoraka, iako postoji velika razlika u masenom udelu veziva. To se može objasniti malom krupnoćom polaznih materijala i dobrom homogenizacijom uzoraka. Da bi se potvrdilo da li je valjano izvedena homogenizacija, kao preduslov za zadovoljavajući proces briketiranja, izvedeno je mapiranje na SEM uređaju na istim uzorcima peleta.



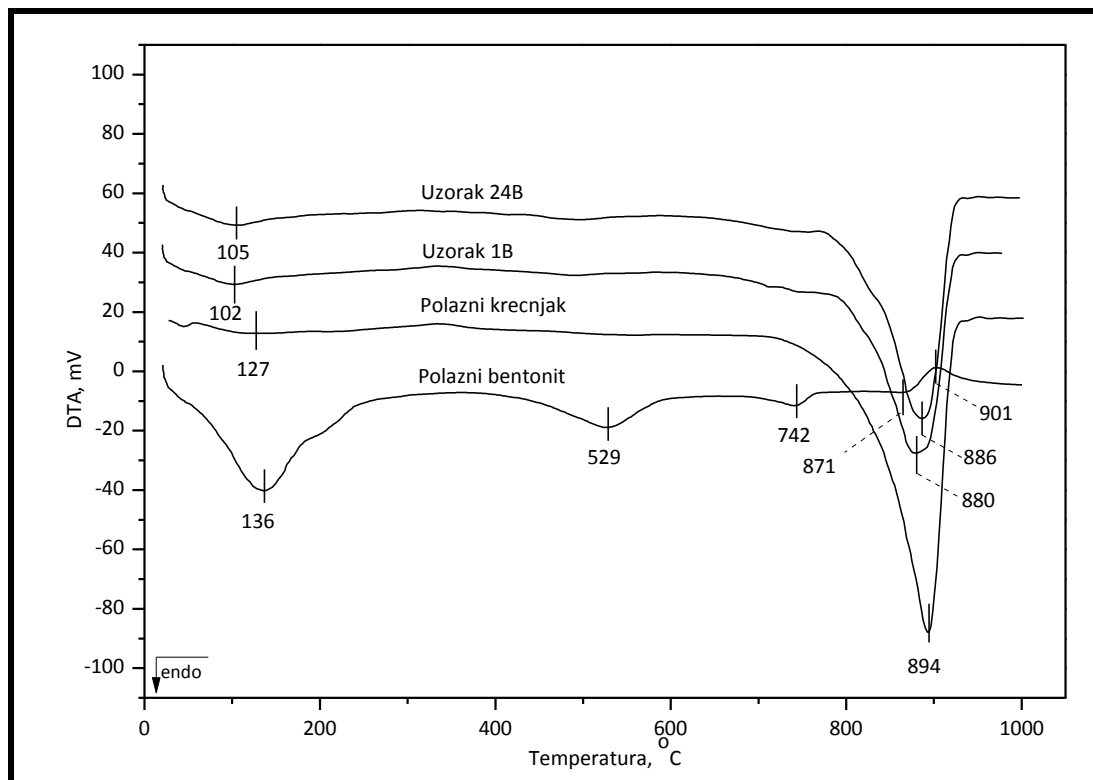
Slika 5.9. Prikaz rezultata mapiranja uzorka briketa 1B i uzorka briketa 24B

Mapiranje je izvršeno na Al i Si, koji su karakteristični za vezivno sredstvo (bentonit) i njihova ravnomerna raspoređenost na mapiranom prostoru uzoraka briketa krečnjaka govori o homogenosti pomenutih uzoraka. Rezultati ovog mapiranja su uporedno prikazani na slici 5.9. Slike a) i b) predstavljaju SEM mikrofotografije površina na uzorcima briketa 1B i 24B koja su mapirana na navedene elemente, dok slike c) i e) predstavljaju rezultate mapiranja površine briketa uzorka 1B, a slike d) i f) uzorka 24B na Al i Si.

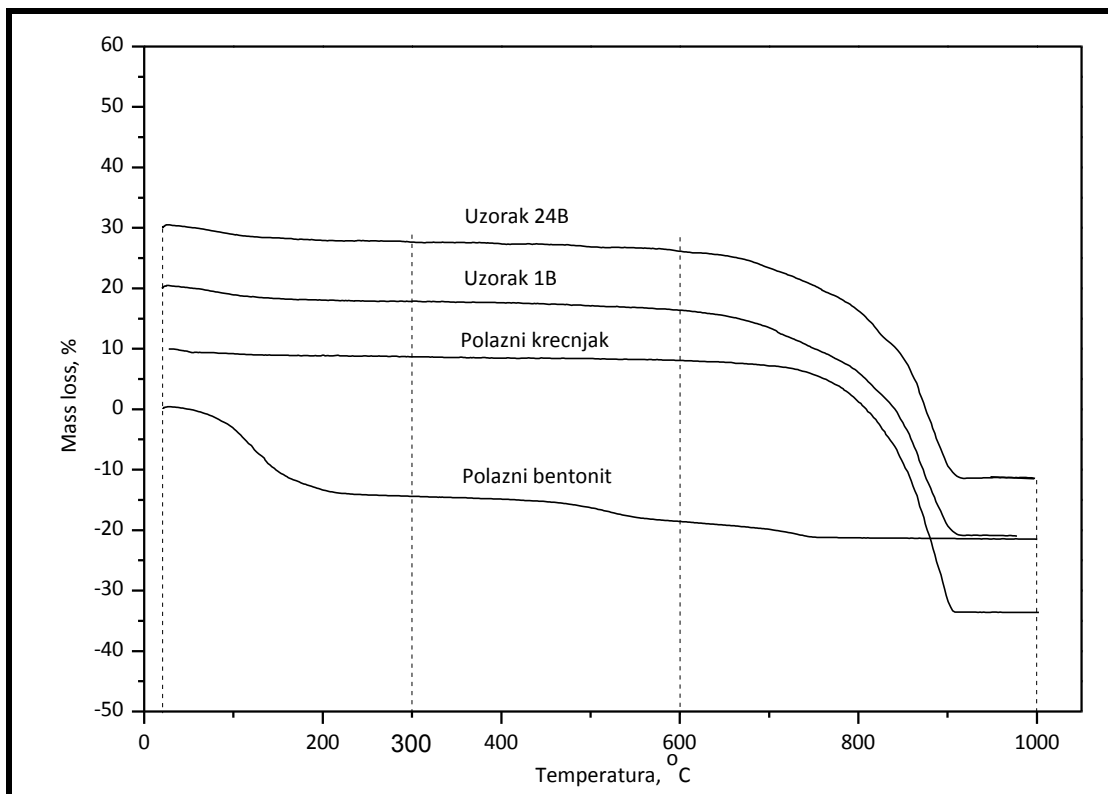
Ako bi se postupkom okrupnjavanja menjala struktura krečnjaka briket može biti neupotrebljiv pa su izvedena ispitivanja da se to utvrdi. Da bi se to utvrdilo obavljene su i dodatne (DTA, TG, FT-IR,) analize na prethodno opisanim briketima.

5.2.2. Termijske analize

Na slici 5.10.a) prikazani su DTA dijagrami uzoraka 1B i 24B, a na slici 5.10.b) prikazani su rezultati TG analize uzoraka 1B i 24B. Kako bi se rezultati mogli lakše porediti na navedenim slikama prikazani su i rezultati DTA i TG analize polaznih uzoraka. Kao što se sa slike 5.10.a) može videti DTA krive briketa sa različitim sadržajem bentonita pokazuju pikove koji su karakteristični za krečnjak, bez značajnijeg pomeranja. Sa povećanjem sadržaja bentonita dolazi do smanjenja intenziteta pika karakterističnog za krečnjak. Zbog niskog sadržaja bentonita i znatno slabijeg intenziteta pikova, karakteristični pikovi za bentonit u uzorcima od 1B do 24B nisu primećeni. Takođe, zbog relativno niskog masenog učešća bentonita, rezultati TG analiza ne pokazuju značajnije razlike u promeni mase u odnosu na polazni uzorak krečnjaka. Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 5.10.a) i 5.10.b) može se zaključiti da dodatak bentonita kao vezivnog sredstva krečnjaku u postupku briketiranja, kao i povećanje njegovog masenog udela ne menjaju termijske osobine polaznog uzorka krečnjaka.



a)

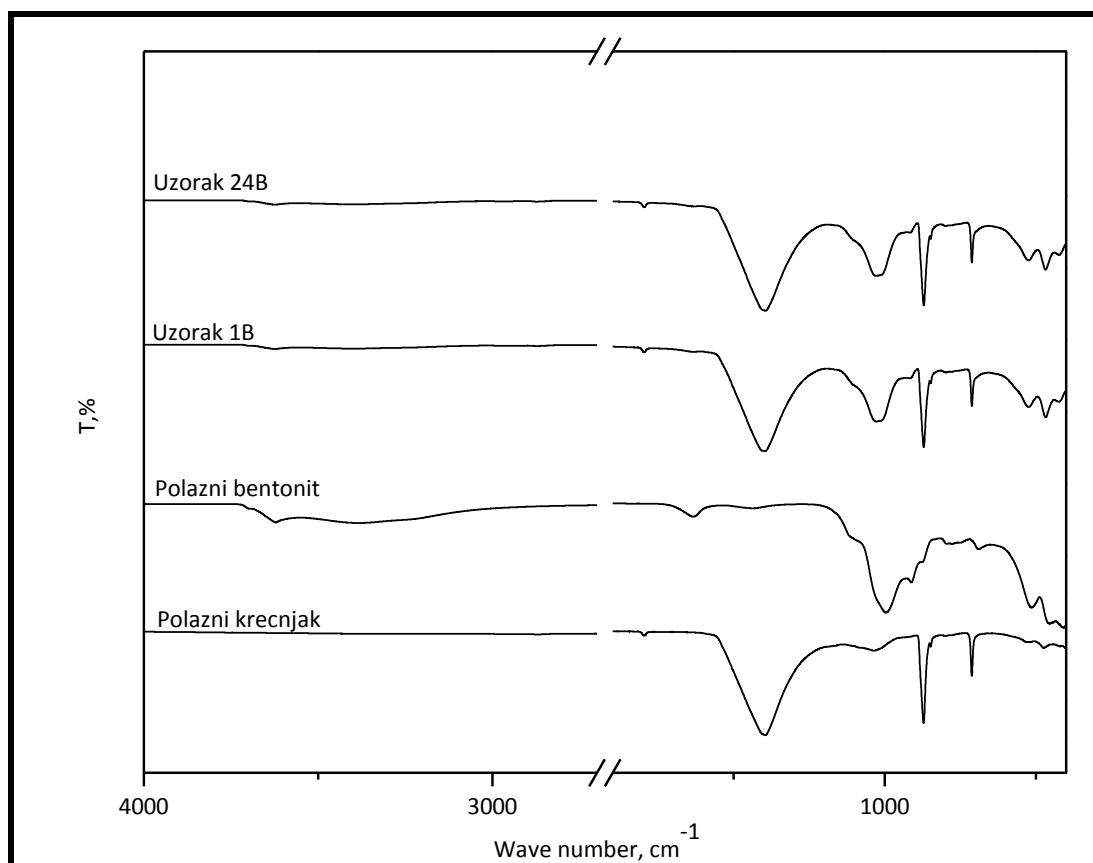


b)

Slika 5.10. DTA (a) i TG (b) analiza uzorka briketa

5.2.3. Infracrvena spektroskopija

Na slici 5.11. prikazani su rezultati infracrvene spektroskopske analize (FTIR) uzoraka 1B i 24B. Kako bi se rezultati mogli lakše porediti na navedenim slikama prikazani su i rezultati FTIR analiza polaznih uzoraka.



Slika 5.11. Infracrveni spektar briketa

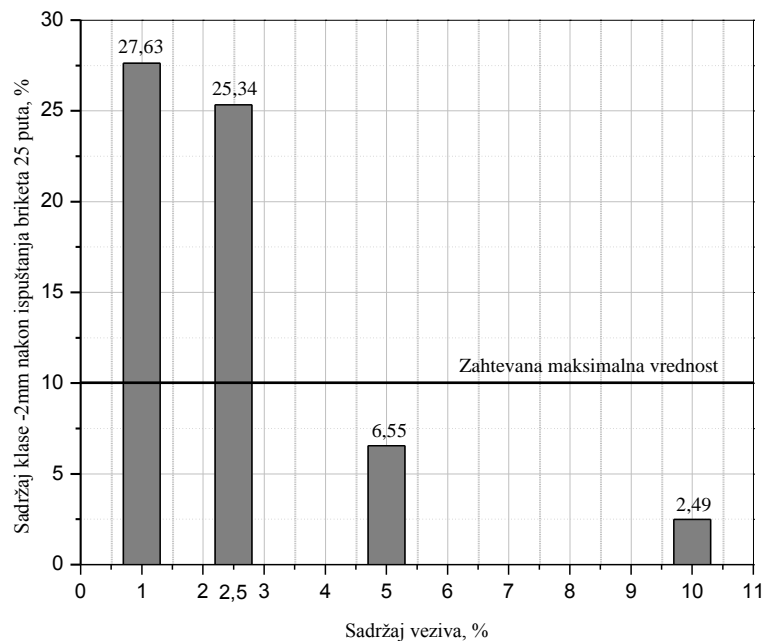
Kao što se sa slike 5.11. može videti u infracrvenom spektru uzoraka briketa 1B i 24B pored spektralnih linija karakterističnih za krečnjak, nepromenjenih intenziteta i položaja, pojavljuju se i trake karakteristične za bentonit, na 993 cm⁻¹ [85] čiji se intenzitet povećava sa povećanjem sadržaja bentonita u uzorcima i kod uzorka 1B se nalazi na 1024 cm⁻¹ a kod uzorka 24B na 1016 cm⁻¹. Nepojavljivanje novih spektralnih linija i značajnijeg pomeranja položaja karakterističnih spektralnih traka u spektrima uzoraka 1B i 24B, odnosno ne menjanje strukturnih osobina polaznih uzoraka krečnjaka

i bentonita, ukazuje da su uzorci 1B i 24B dobijeni postupkom briketiranja mešavina bentonita i krečnjaka.

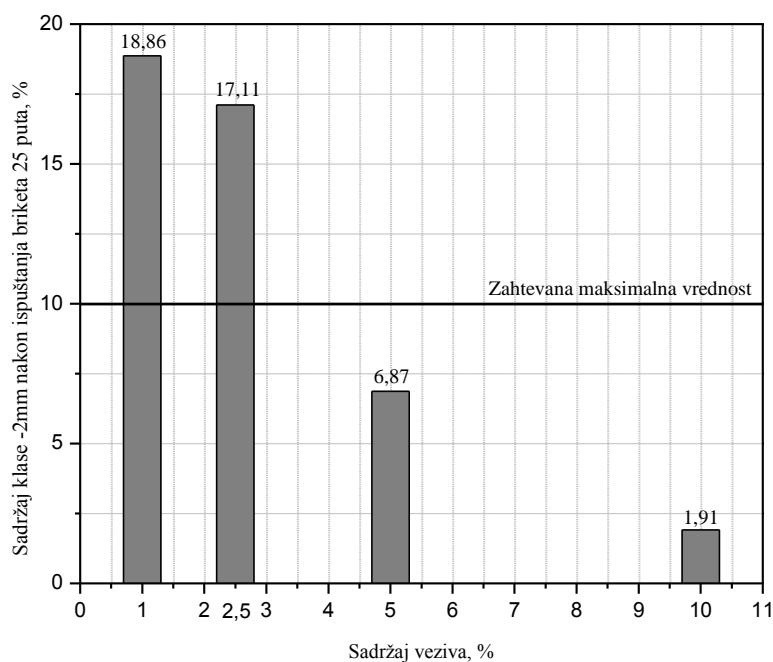
Kada je ispitivanjima potvrđeno da su krečnjak i bentonit dovoljno dobro međusobno izmešani (homogenizovani) te da proces briketiranja i vezivo ne utiču na strukturne osobine krečnjaka, stekli su se uslovi da se ispita mehanička postojanost formiranih briketa. Obzirom da su briketi formirani sa različitim odnosom krečnjaka i bentonita, kao i pri različitim radnim pritiscima prese, potrebno je odabrati i najpovoljniji odnos krečnjaka i bentonita i silu pritiska prese.

5.2.4. Otpornost na udar

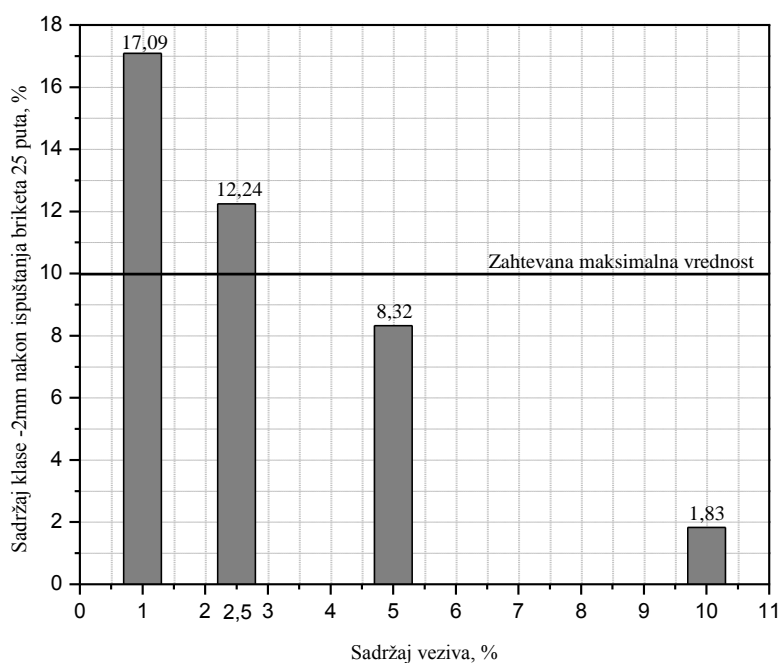
Na slikama 5.12. do 5.17. je grafički prikazana zavisnost otpornosti na udar briketa od udela vezivnog sredstva, merene preko sadržaja klase -2+0 mm (sinteži), koja se dobije kada se briketi ispuštaju 25 puta sa visine 457 mm na čeličnu ploču.



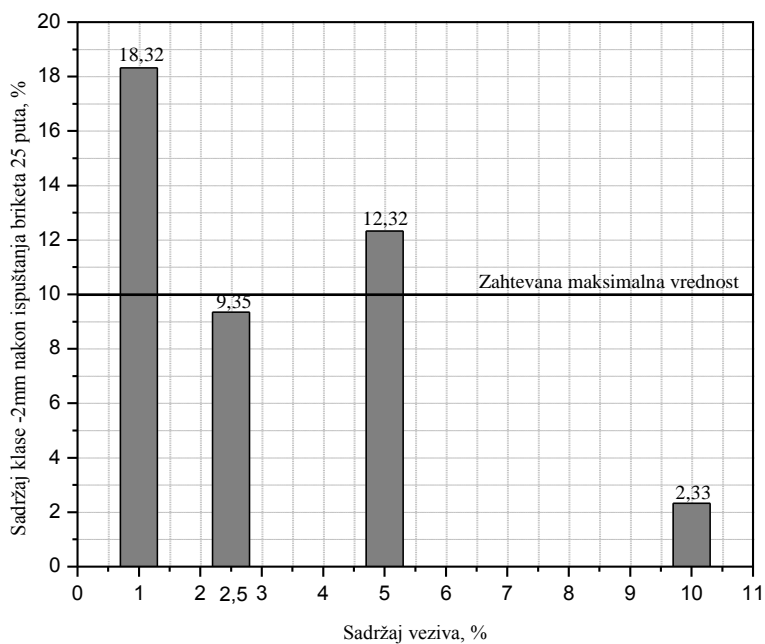
Slika 5.12. Udeo klase -2 mm u zavisnosti od masenog udela veziva (1B, 2B, 3B, 4B)



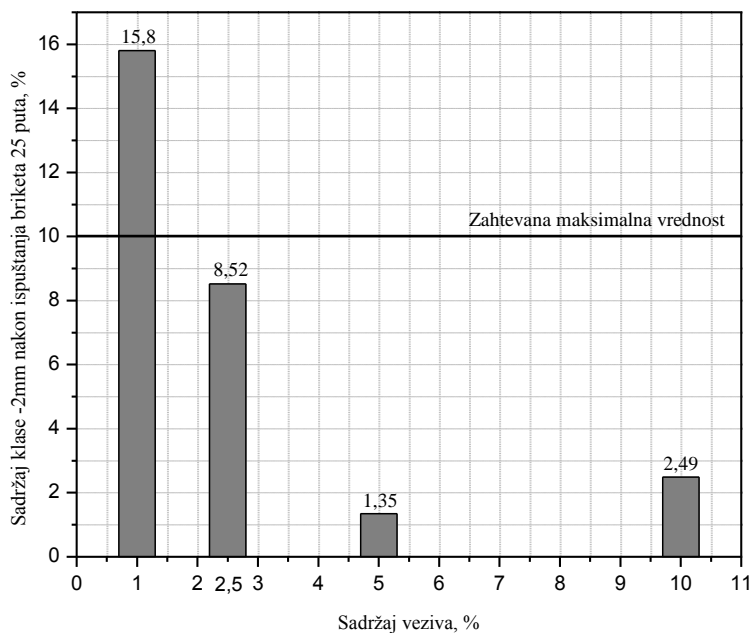
Slika 5.13. Udeo klase -2mm u zavisnosti od masenog udela veziva (5B, 6B, 7B, 8B)



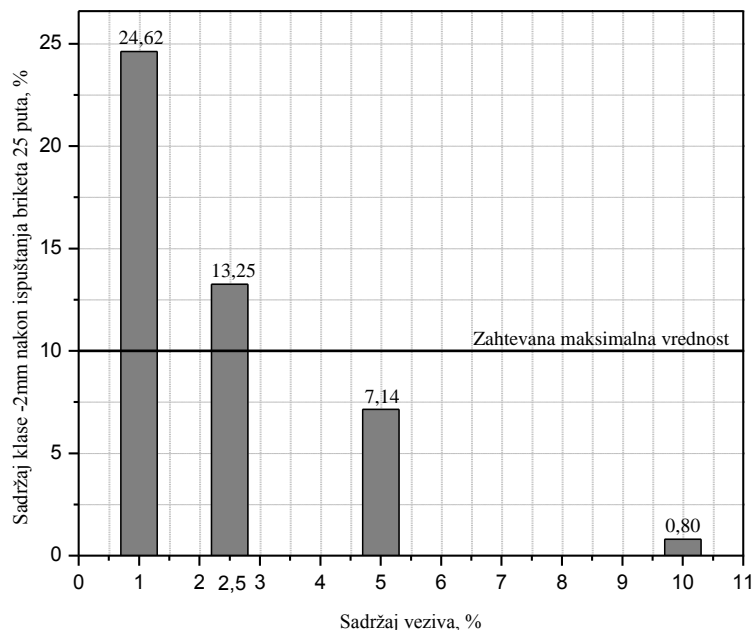
Slika 5.14. Udeo klase -2 mm u zavisnosti od masenog udela veziva (9B, 10B, 11B, 12B)



Slika 5.15. Udeo klase -2 mm u zavisnosti od masenog udela veziva (13B, 14B, 15B, 16B)



Slika 5.16. Udeo klase -2 mm u zavisnosti od masenog udela veziva (17B, 18B, 19B, 20B)



Slika 5.17. Udeo klase -2 mm u zavisnosti od masenog udela veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

Iz prikazanih rezultata se može videti da otpornost briketa na udar raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i da prema tome najmanje vrednosti masa proseva na situ otvora 2 mm imaju upravo uzorci sa najvećim udelom bentonita (10%), osim u slučaju uzorka 20B, dok najveće vrednosti proseva imaju uzorci sa najmanjim sadržajem bentonita (1%)

Otpornost na udar briketa dobijenih pri sili pritiska od 2 kN:

- Na slici 5.12. može se videti da se za brikete sa 10 i 5% bentonita sadržaj klase -2+0 mm kreće od 2,49% do 6,55%, dok kod briketa sa 2,5 i 1% bentonita isti iznosi 25,34 i 27,63%.

- Otpornost na udar briketa dobijenih pri sili pritiska od 5 kN:

Na slici 5.13. može se videti da se za brikete sa 10 i 5% bentonita sadržaj klase -2+0 mm kreće od 1,91% do 6,87%, dok kod briketa sa 2,5 i 1% bentonita isti iznosi 17,11 i 18,86%.

- Otpornost na udar briketa dobijenih pri sili pritiska od 10 kN:

Na slici 5.14. može se videti da se za bikete sa 10 i 5% bentonita sadržaj klase -2+0 mm kreće od 1,83% do 8,32%, dok kod briketa sa 2,5 i 1% bentonita isti iznosi 12,24 i 17,09%.

- Otpornost na udar briketa dobijenih pri sili pritiska od 15kN:

Na slici 5.15. može se videti da se za bikete sa 10 i 5% bentonita sadržaj klase -2+0 mm kreće od 2,33% do 12,32%, dok kod briketa sa 2,5 i 1% bentonita isti iznosi 9,35 i 18,32%.

- Otpornost na udar briketa dobijenih pri sili pritiska od 20kN:

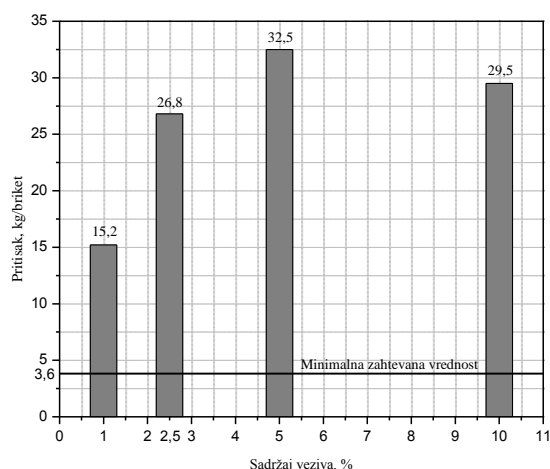
Na slici 5.16. može se videti da se za bikete sa 10 i 5% bentonita sadržaj klase -2+0 mm kreće od 2,49% do 1,35%, dok kod briketa sa 2,5 i 1% bentonita isti iznosi 8,52 i 15,80%.

- Otpornost na udar briketa dobijenih pri sili pritiska od 25kN:

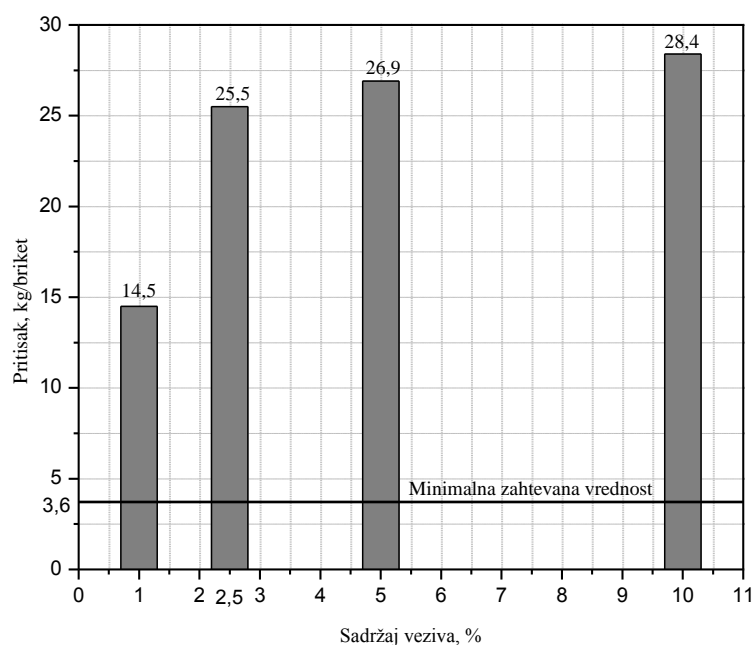
Na slici 5.17. može se videti da se za bikete sa 10 i 5% bentonita sadržaj klase -2+0 mm kreće od 0,8% do 7,14%, dok kod briketa sa 2,5 i 1% bentonita isti iznosi 13,25 i 24,62%.

5.2.5. Otpornost na pritisak

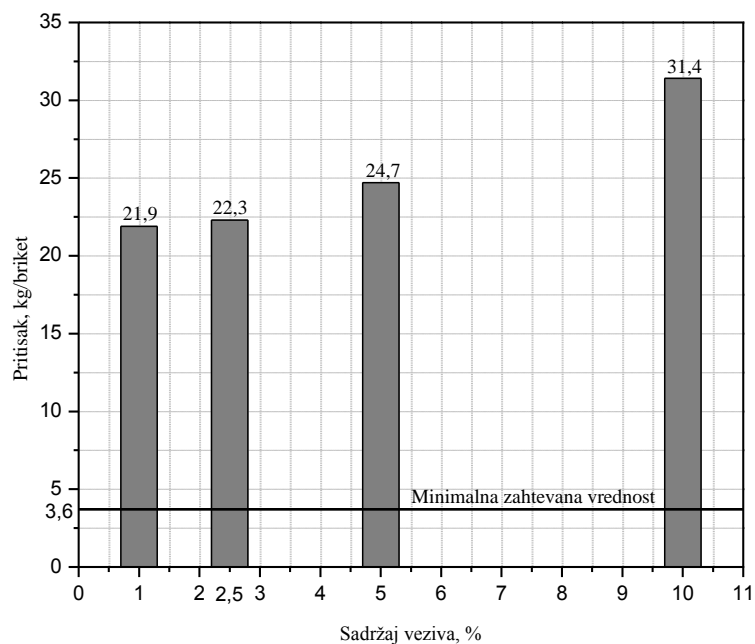
Otpornost na pritisak se utvrđuje na uzorku od po 10 briketa, svakog od 24 dobijena uzorka, na standardnoj laboratorijskoj hidrauličnoj presi, na način prikazan u poglavlju 4.4.8. [5]. Na slikama 5.18. do 5.23. je prikazana zavisnost prosečnih vrednosti otpornosti na pritisak od masenog udela vezivnog sredstva.



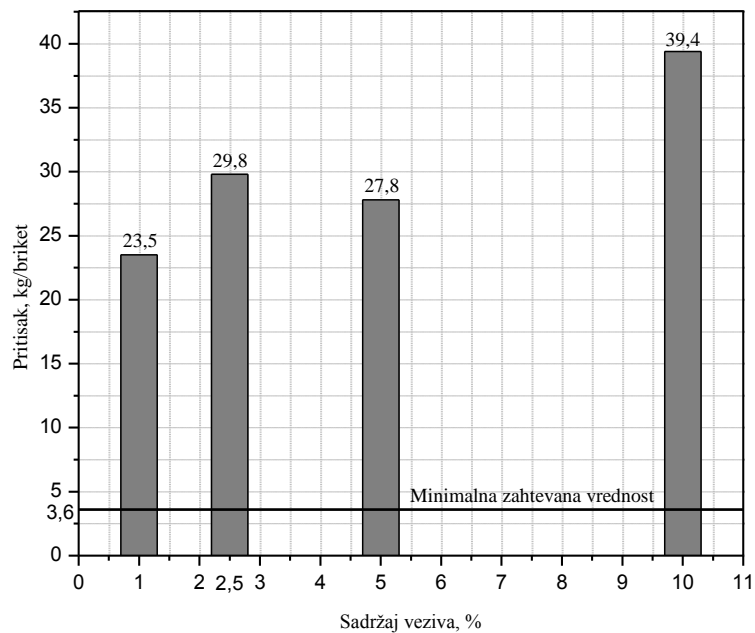
Slika 5.18. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (1B, 2B, 3B, 4B)



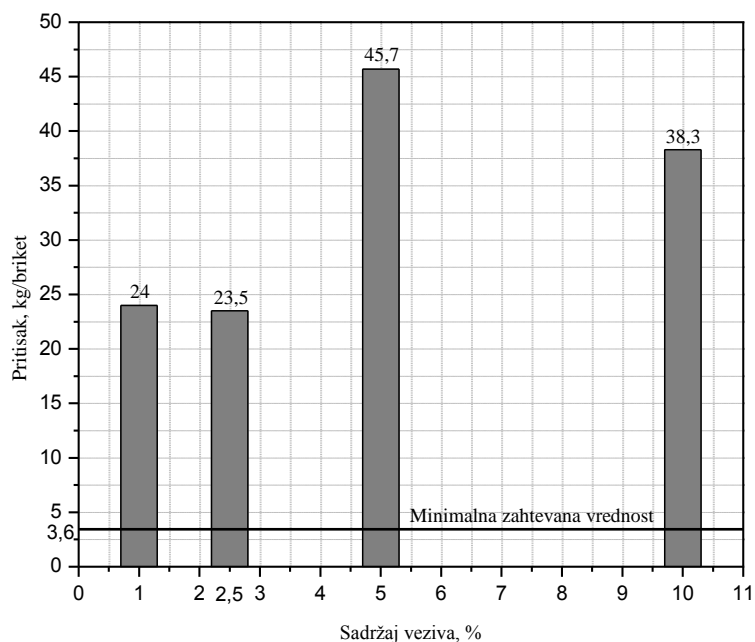
Slika 5.19. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (5B, 6B, 7B, 8B)



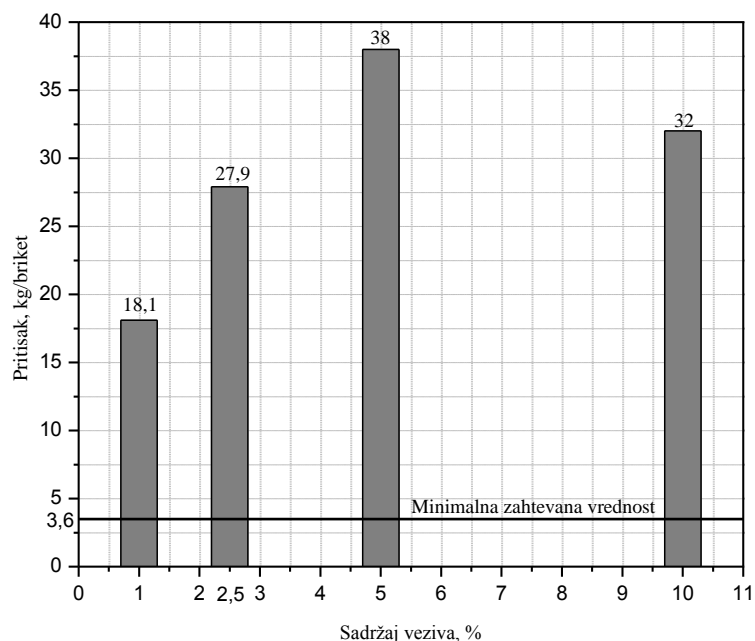
Slika 5.20. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (9B, 10B, 11B, 12B)



Slika 5.21. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (13B, 14b, 15B, 16B)



Slika 5.22. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (17B, 18B, 19B, 20B)



Slika 5.23. Zavisnost prosečne vrednosti otpornosti na pritisak briketa od udela veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 2 kN:

Iz rezultata na slici 5.18. se može videti da prosečna vrednost otpornosti na pritisak briketa skoro linearno raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i kreće se od 15,2 kg/briket za uzorak sa 1% bentonita do 32,5 kg/briket za uzorak sa 5% bentonita, nakon čega neznatno pada do 29,5 kg/briket za uzorak sa 10% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 5 kN:

Iz rezultata na slici 5.19. se može videti da prosečna vrednost otpornosti na pritisak briketa skoro linearno raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i kreće se od 14,5 kg/briket za uzorak sa 1% bentonita do 28,4 kg/briket za uzorak sa 10% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 10 kN:

Iz rezultata na slici 5.20. se može videti da prosečna vrednost otpornosti na pritisak briketa skoro linearno raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i kreće se od 21,9 kg/briket za uzorak sa 1% bentonita do 31,4 kg/briket za uzorak sa 10% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 15 kN:

Iz rezultata na slici 5.21. se može videti da prosečna vrednost otpornosti na pritisak briketa skoro linearno raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i kreće se od 23,5 kg/briket za uzorak sa 1% bentonita do 39,4 kg/briket za uzorak sa 10% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 20 kN:

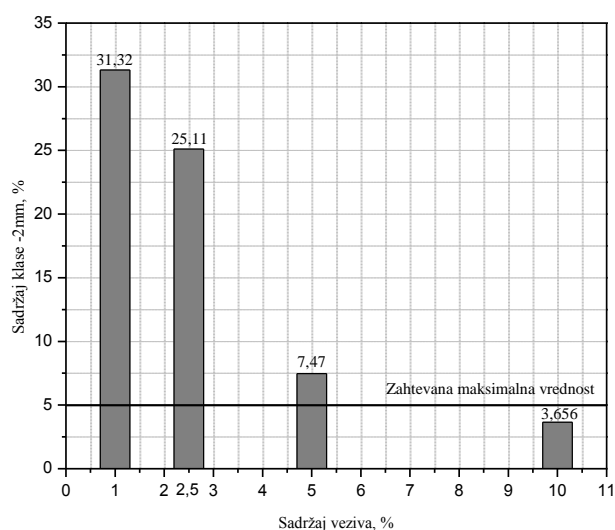
Iz rezultata na slici 5.22. se može videti da prosečna vrednost otpornosti na pritisak briketa raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i kreće se od 23,5 kg/briket za uzorak sa 2,5% bentonita do 45,7 kg/briket za uzorak sa 5% bentonita, dok je malo niža za uzorak sa 10% bentonita i iznosi 38,3 kg/briket.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 25 kN:

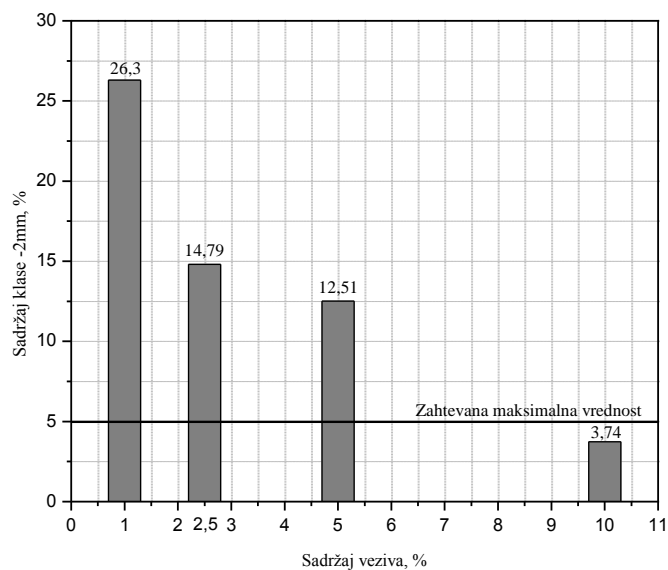
Iz rezultata na slici 5.23. se može videti da prosečna vrednost otpornosti na pritisak briketa skoro linearno raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i kreće se od 18,1 kg/briket za uzorak sa 1% bentonita do 38 kg/briket za uzorak sa 5% bentonita, dok neznatno opada za uzorak sa 10% bentonita i iznosi 32 kg/briket.

5.2.6. Otpornost na abraziju

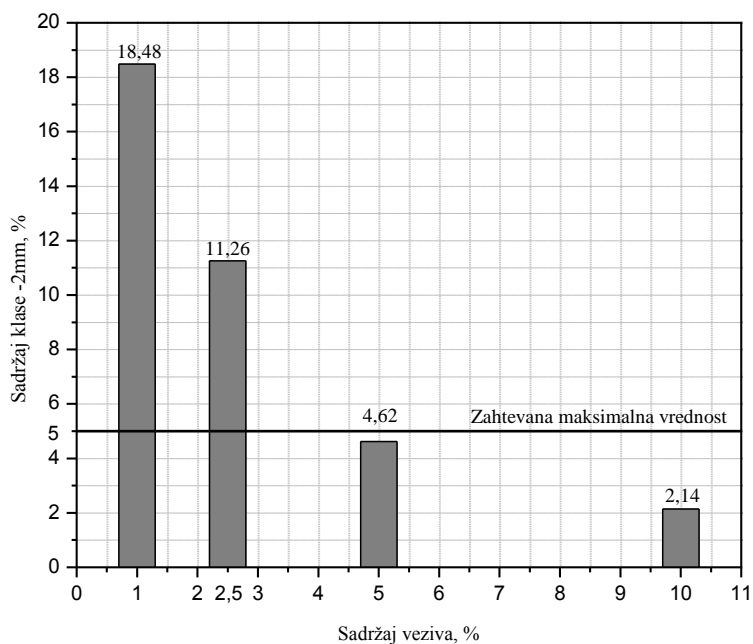
Ispitivanje otpornosti briketa na abraziju je važno zbog utvrđivanja mogućnosti čuvanja briketa u vrećama. Na slikama 5.24. do 5.29. je prikazana zavisnost otpornosti na abraziju od masenog udela vezivnog sredstva, merenjem sadržaja klase -2 mm (koji ne bi trebao da prelazi 5%), izraženo u % u odnosu na masu briketa.



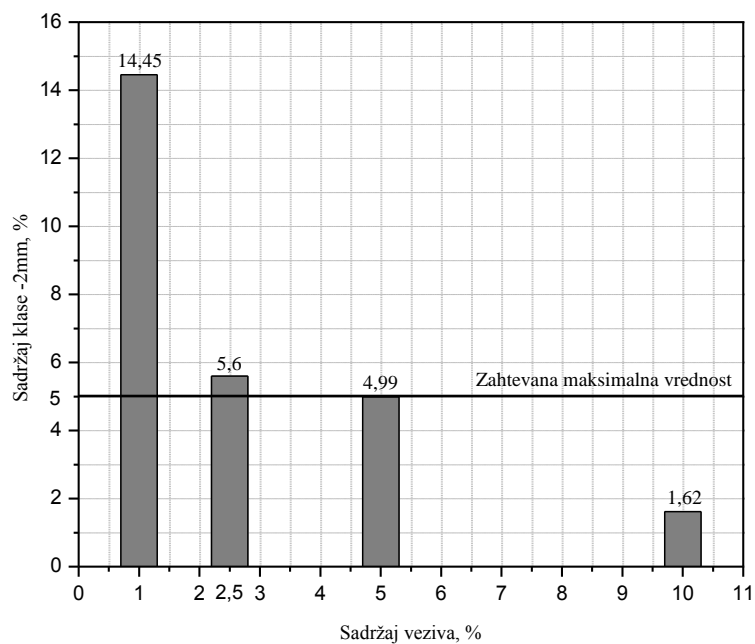
Slika 5.24. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (1B, 2B, 3B, 4B)



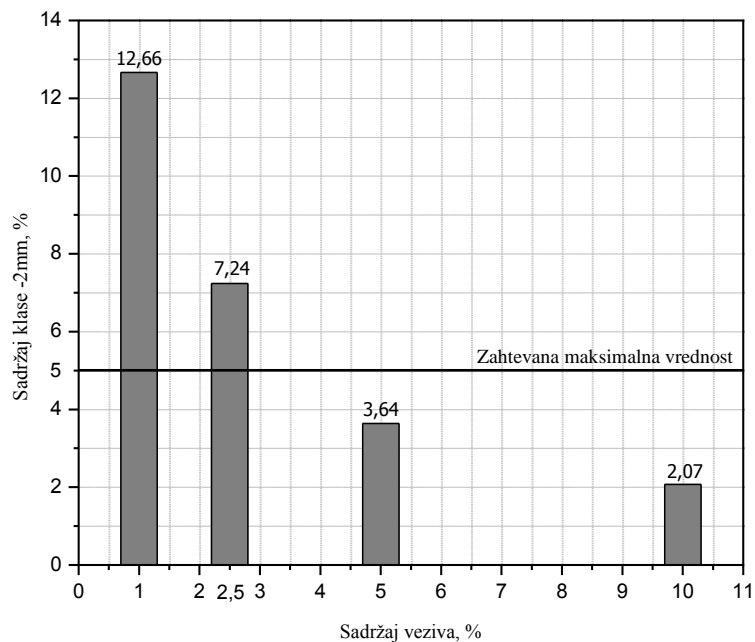
Slika 5.25. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (5B, 6B, 7B, 8B)



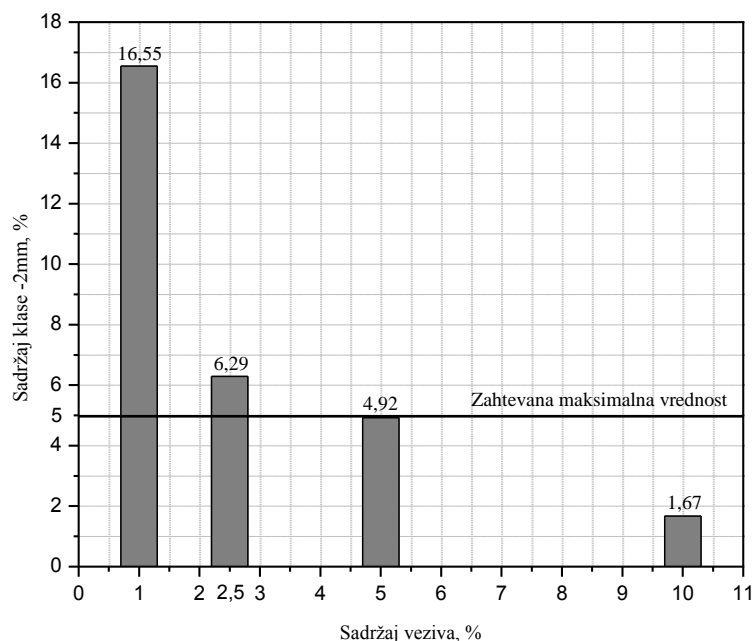
Slika 5.26. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (9B, 10B, 11B, 12B)



Slika 5.27. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (13B, 14B, 15B, 16B)



Slika 5.28. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (17B, 18B, 19B, 20B)



Slika 5.29. Otpornost na abraziju briketa u zavisnosti od sadržaja veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 2 kN:

Iz prikazanih rezultata sa slike 5.24. se može videti da otpornost na abraziju briketa krečnjaka skoro linearno opada sa smanjenjem masenog udela bentonita i kreće se od 3,65% klase -2 mm za uzorak sa 10% bentonita, do 31,32% klase -2 mm za uzorak sa 1% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 5 kN:

Iz prikazanih rezultata sa slike 5.25. se može videti da otpornost na abraziju briketa krečnjaka skoro linearno opada sa smanjenjem masenog udela bentonita i kreće se od 3,74% klase -2 mm za uzorak sa 10% bentonita, do 26,3% klase -2 mm za uzorak sa 1% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 10 N:

Iz prikazanih rezultata sa slike 5.26. se može videti da otpornost na abraziju briketa krečnjaka skoro linearno opada sa smanjenjem masenog udela bentonita i kreće se od 2,14% klase -2 mm za uzorak sa 10% bentonita, do 18,48% klase -2 mm za uzorak sa 1% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 15 kN:

Iz prikazanih rezultata sa slike 5.27. se može videti da otpornost na abraziju briketa krečnjaka skoro linearno opada sa smanjenjem masenog udela bentonita i kreće se od 1,62% klase -2 mm za uzorak sa 10% bentonita, do 14,45% klase -2 mm za uzorak sa 1% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 20 kN:

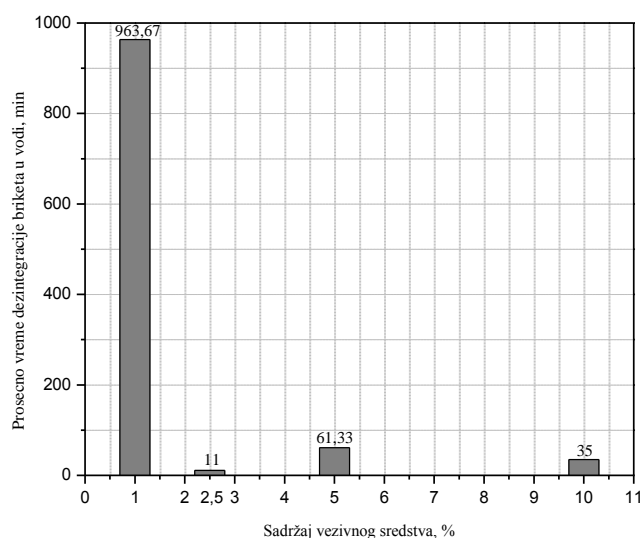
Iz prikazanih rezultata sa slike 5.28. se može videti da otpornost na abraziju briketa krečnjaka skoro linearno opada sa smanjenjem masenog udela bentonita i kreće se od 2,07% klase -2 mm za uzorak sa 10% bentonita, do 12,66% klase -2 mm za uzorak sa 1% bentonita.

- Otpornost na pritisak briketa dobijenih pri sili pritiska od 25 kN:

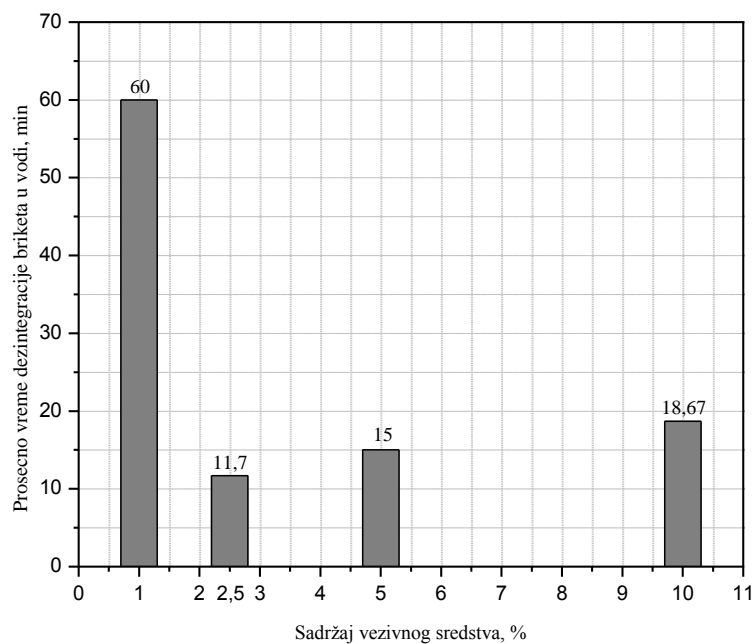
Iz prikazanih rezultata sa slike 5.29. se može videti da otpornost na abraziju briketa krečnjaka skoro linearno opada sa smanjenjem masenog udela bentonita i kreće se od 1,67% klase -2 mm za uzorak sa 10% bentonita, do 16,55% klase -2 mm za uzorak sa 1% bentonita.

5.2.7. Vreme dezintegracije u vodi

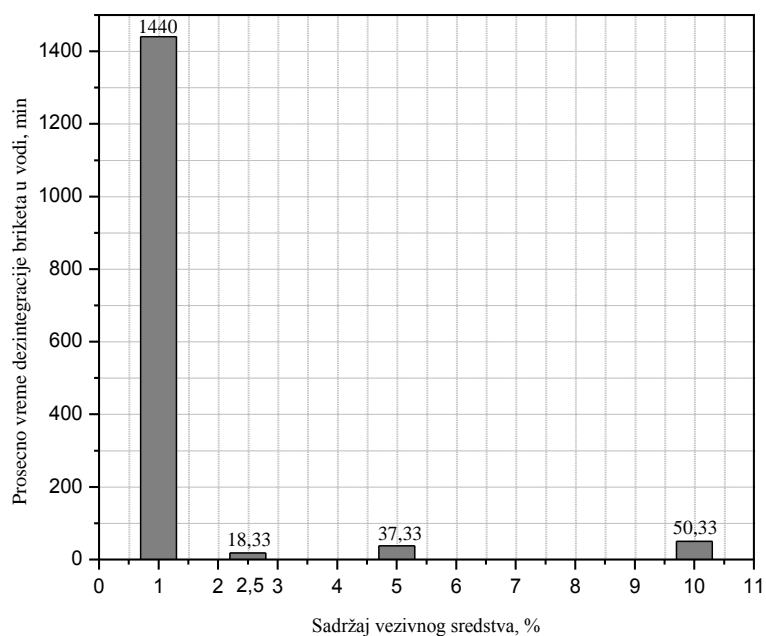
Na slikama 5.30. do 5.35. je prikazana zavisnost vremena potrebnog za potpunu dezintegraciju briketa u vodi od sadržaja vezivnog sredstva, utvrđena na način opisan u poglavlju 4.4.8.



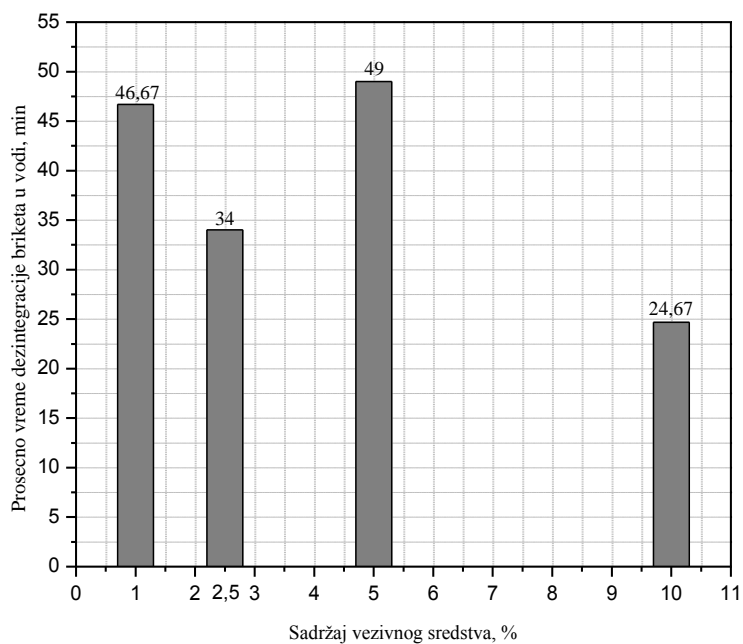
Slika 5.30. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (1B, 2B, 3B, 4B)



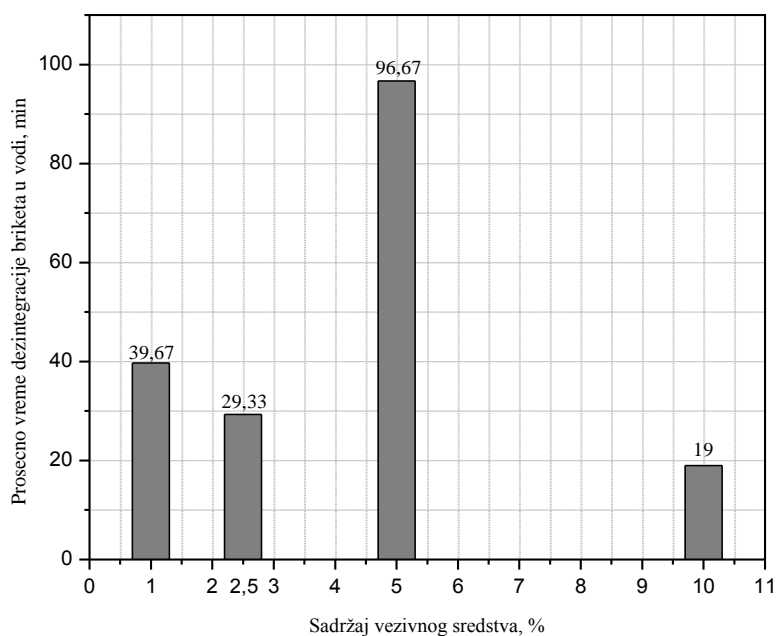
Slika 5.31. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (5B, 6B, 7B, 8B)



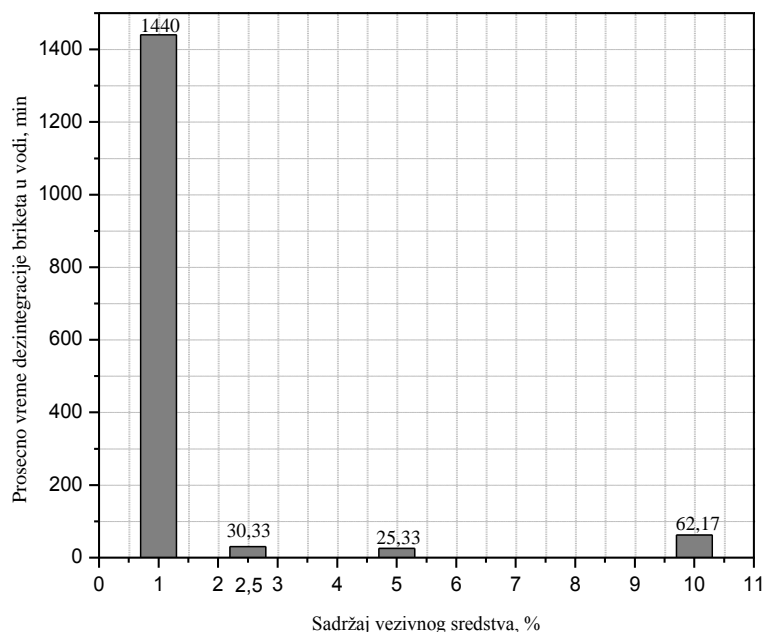
Slika 5.32. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (9B, 10B, 11B, 12B)



Slika 5.33. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (13B, 14B, 15B, 16B)



Slika 5.34. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (17B, 18B, 19B, 20B)



Slika 5.35. Otpornost na rastvorljivost briketa u vodi u zavisnosti od sadržaja veziva (21B, 22B, 23B, 24B)

5.2.8. Pregled rezultata ispitivanja briketa

Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina „zelenih“ briketa su prikazani u tabeli 5.4.

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih zelenih briketa možemo konsatovati da zadovoljavajuću otpornost na udar ima tek polovina analiziranih briketa, uglavnom briketi sa većim sadržajem veziva, a to su: 3B, 4B, 7B, 8B, 11B, 12B, 14B, 16B, 18B, 19B, 20B, 23B i 24B.

Što se otpornosti na pritisak tiče iz prikazanih rezultata vidi se da svi uzorci od 1B do 24B ispunjavaju postavljen zahtev.

Manji broj briketa i to samo briketi sa povećanim učešćem veziva i dobijeni pod višim pritiscima, pokazuju zadovoljavajuću otpornosti na abraziju: 4B, 8B, 11B, 12B, 15B, 16B, 19B, 20B, 23B i 24B.

Što se otpornosti na dezintegraciju u vodi tiče, najveće vrednosti su imali uzorci 1B, 9B i 21B, briketi sa najmanjim učešćem veziva.

Gledajući sumarno mehaničke osobine, otpornost na udar, pritisak i abraziju zadovoljavaju uzorci briketa 4B, 8B, 11B, 12B, 16B, 19B, 20B, 23B i 24B.

Na slici 5.36. prikazan je izgled briketa litotamnijskog krečnjaka. Proizvedeni briketi su bili dimenzija 35 x 20 x 12 mm (D x Š x V).

Tabela 5.4. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ briketa dobijenih u laboratorijskim uslovima

Uzorak - briket	Otpornost na			Vreme dezintegracije u vodi, min
	Udar, -2 mm, %	Pritisak, kg/pelet	Abraziju, -2 mm, %	
1B	27,63	15,2	31,32	963,67
2B	25,34	26,8	25,11	11,0
3B	6,55	32,5	7,47	61,33
4B	2,49	29,5	3,656	35,0
5B	18,86	14,5	26,3	60,0
6B	17,11	25,5	14,79	11,7
7B	6,87	26,9	12,51	15,0
8B	1,91	28,4	3,74	18,67
9B	17,09	21,9	18,48	1440,0
10B	12,24	22,3	11,26	18,33
11B	8,32	24,7	4,62	37,33
12B	1,83	31,4	2,14	50,33
13B	18,32	23,5	14,45	46,67
14B	9,35	29,8	5,6	34,0
15B	12,32	27,8	4,99	49,0
16B	2,33	39,4	1,62	24,67
17B	15,8	24,0	12,66	39,67
18B	8,52	23,5	7,24	29,33
19B	1,35	45,7	3,64	96,67
20B	2,49	38,3	2,07	19,0
21B	24,62	18,1	16,55	1440,0
22B	13,25	27,9	6,29	30,33
23B	7,14	38,0	4,92	25,33
24B	0,80	32,0	1,67	62,17
Potrebno	Max. 5 - 10	Min. 3,6	Max. 3 do 5	Što duže



Slika 5.36. Izgled gotovog proizvoda briketa krečnjaka

5.3. REZULTATI ISPITIVANJA PELETA

5.3.1. Rezultati ispitivanja peleta dobijenih laboratorijskim postupkom

5.3.1.1. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav peleta dobijenih na peletizacionom tanjiru u laboratorijskim uslovima prikazan je u tabeli 5.5.

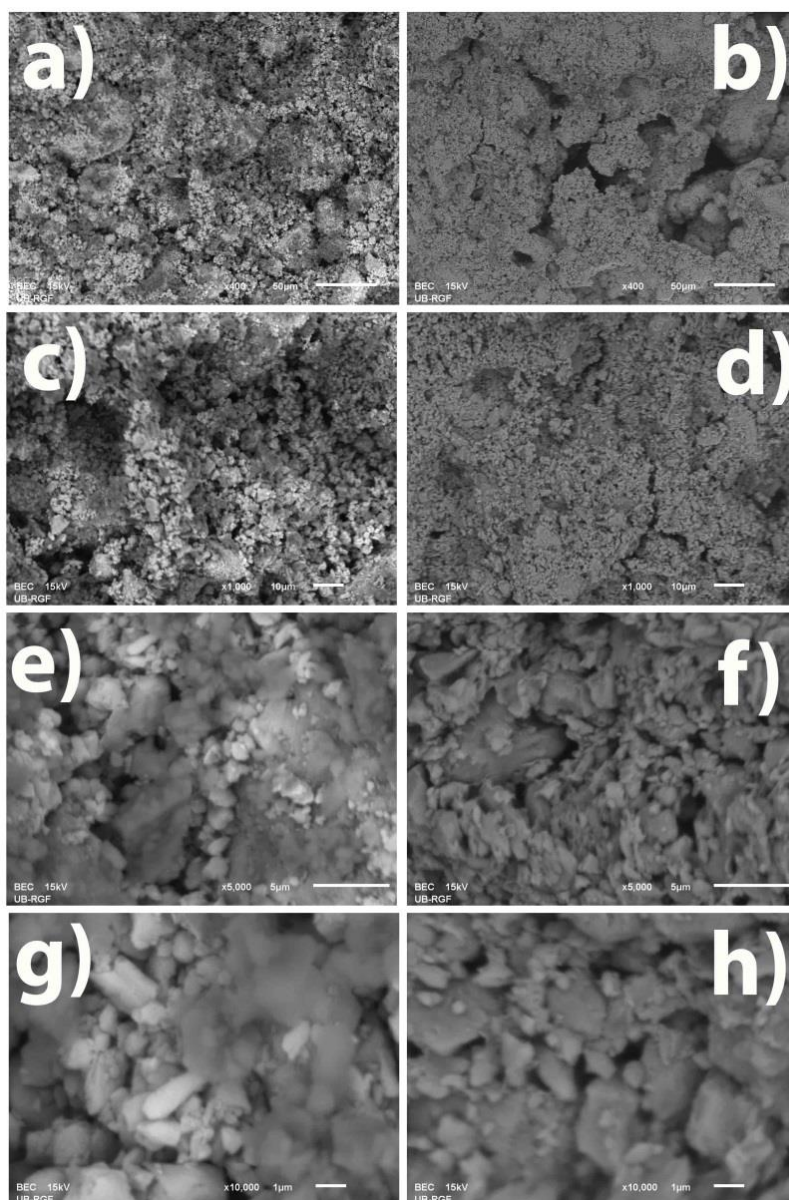
Tabela 5.5. Granulometrijski sastav peleta- laboratorijski uslovi

Klasa krupnoće, mm	Uzorak 1L, M%	Uzorak 2L, M%	Uzorak 3L, M%	Uzorak 4L, M%
+15	0,00	0,00	8,07	0,00
-15+10	0,69	0,00	6,08	1,55
-10+5	5,47	5,1	4,35	11,48
-5+2	30,03	41,84	37,95	53,32
-2+0	63,81	53,06	43,55	33,65
Ulaz	100,00	100,00	100,00	100,00

Poželjna krupnoća peleta krečnjačkih đubriva je 3-15 mm [12]. Za ispitivanje su korišćeni peleti krupniji od 2 mm. Uočljivo je da je najmanje učešće nepoželjne klase -2+0 mm kod peleta sa učešćem veziva od 10%.

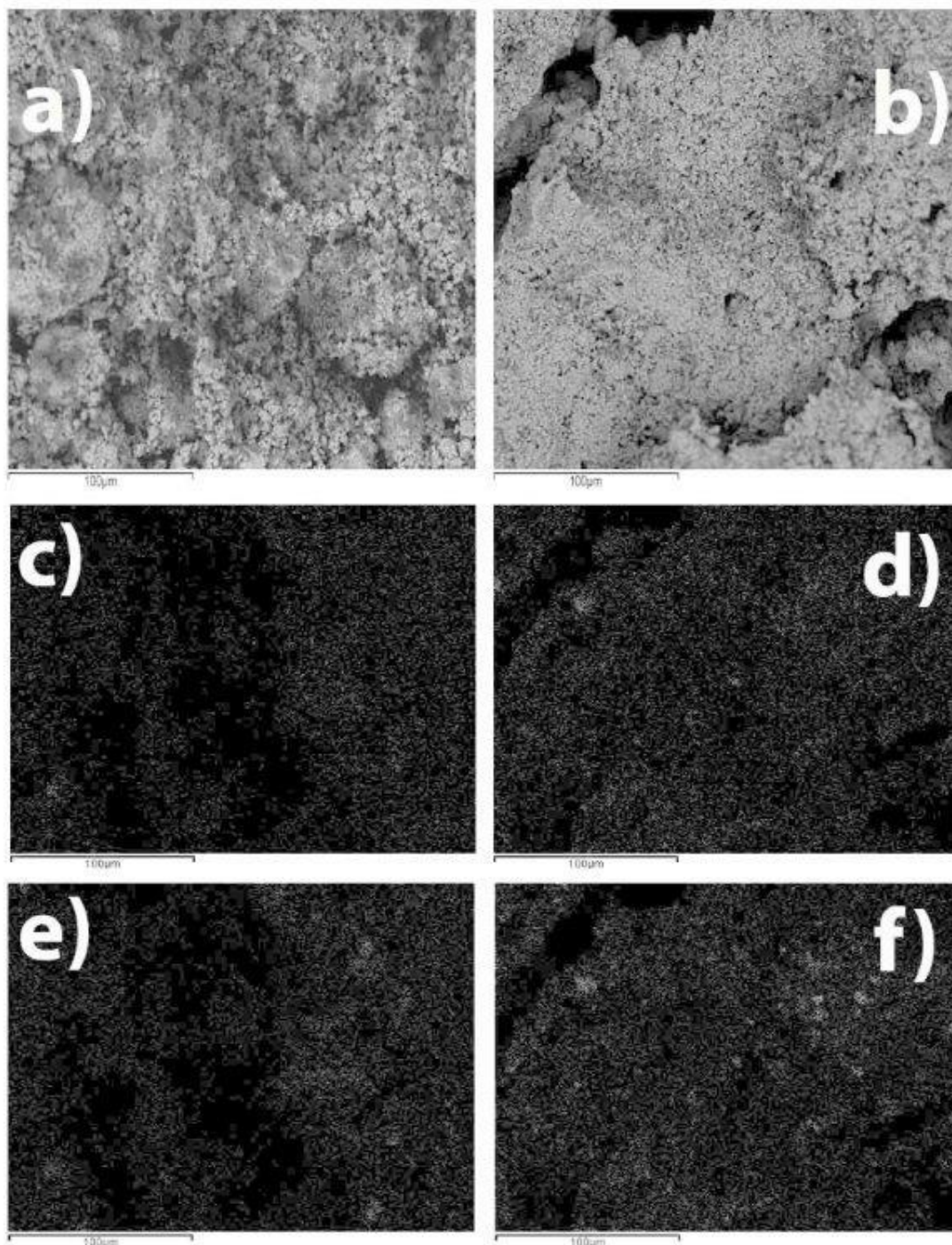
5.3.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Da bi se pelet mogao formirati, odnosno da bi bio upotrebljiv važno je ravnomerno distribuirati vezivo unutar materijala koji se peletizira. Da bi se to proverilo obavljena su ispitivanja skenirajuće elektronske mikroskopske (SEM) na uzorcima sa najmanjim i najvećim sadržajem bentonita (1% i 10%). Rezultati navedenih analiza predstavljeni su na slici 5.37., na kojoj se uporedno nalaze SEM mikrofotografije uzorka 1L, sa različitim uvećanjima a) 400x, c) 1000x, e) 5000x i g) 10.000x, i uzorka 4L sa istim uvećanjima.



Slika 5.37. Mikrofotografije SEM uzoraka 1L (leva kolona) i uzorka 4L (desna kolona) pri različitim uvećanjima

Na uporedno prikazanim SEM mikrofotografijama uzorka peleta 1L i uzorka 4L, primećuje se da nema makroskopski i mikroskopski vidljive razlike između pomenutih uzoraka, iako postoji velika razlika u masenom udelu veziva. To se može objasniti malom krupnoćom polaznih materijala i dobrom homogenizacijom uzoraka. Da bi se potvrdilo da li je valjano izvedena homogenizacija, kao preduslov za zadovoljavajući proces peletizacije, izvedeno je mapiranje na SEM uređaju na istim uzorcima peleta.



Slika 5.38. Prikaz rezultata mapiranja uzoraka peleta 1L i uzorka peleta 4L

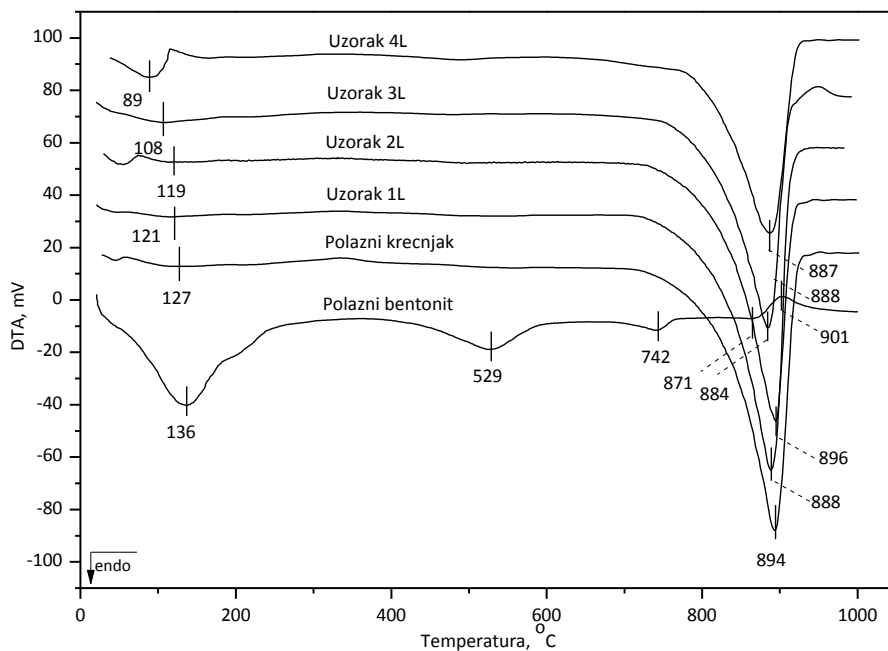
Mapiranje je izvršeno na Al i Si, koji su karakteristični za vezivno sredstvo (bentonit) i njihova ravnomerna raspoređenost na mapiranom prostoru uzoraka peleta krečnjaka govori o homogenosti pomenutih uzoraka. Rezultati ovog mapiranja su uporedno prikazani na slici 5.38. Slike a) i b) predstavljaju SEM mikrofotografije

površina na uzorcima peleta 1L i 4L koja su mapirana na navedene elemente, dok slike c) i e) predstavljaju rezultate mapiranja površine peleta uzorka 1L, a slike d) i f) uzorka 4L na Al i Si.

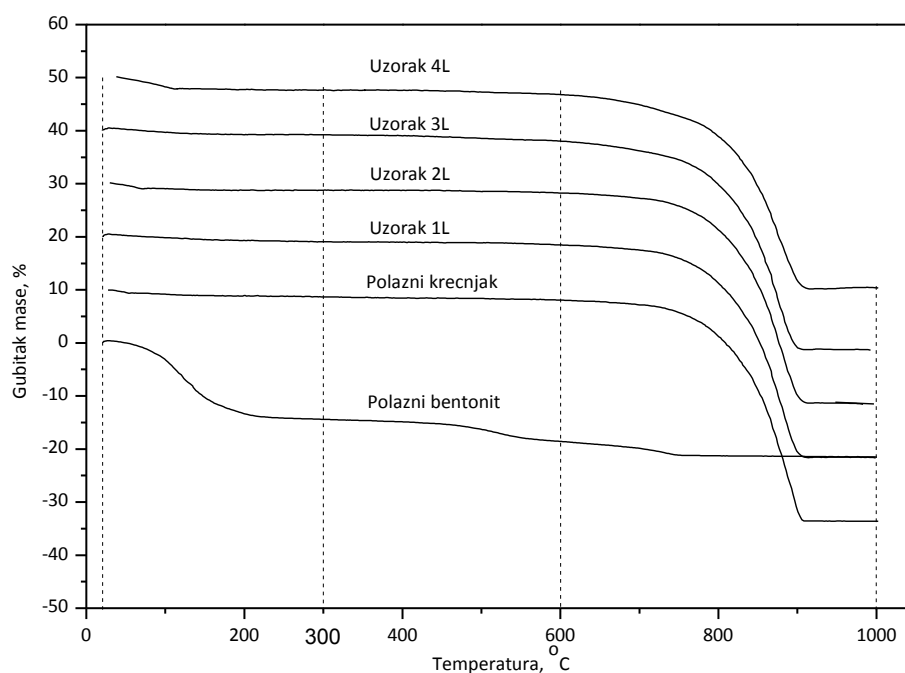
Ako bi se postupkom okrupnjavanja menjala struktura krečnjaka pelet može biti neupotrebljiv pa su izvedena ispitivanja da se to utvrdi. Da bi se to utvrdilo obavljene su i dodatne (DTA, TG i FT-IR) analize na prethodno opisanim peletima.

5.3.1.3. Termogravimetrijska i diferencijalno termijska analiza (TG, DTA)

Rezultati diferencijalne termijske analize (DTA) uzoraka peleta krečnjaka sa različitim sadržajem bentonita (1%, 2,5%, 5% i 10%) prikazani su na slici 5.39., dok su rezultati termogravimetrijske (TG) analize prikazani na slici 5.40. Kako bi se rezultati mogli lakše porediti na slikama su prikazani i TG i DTA dijagrami polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita.



Slika 5.39. Prikaz rezultata DTA analize krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1L, 2L, 3L, 4L)

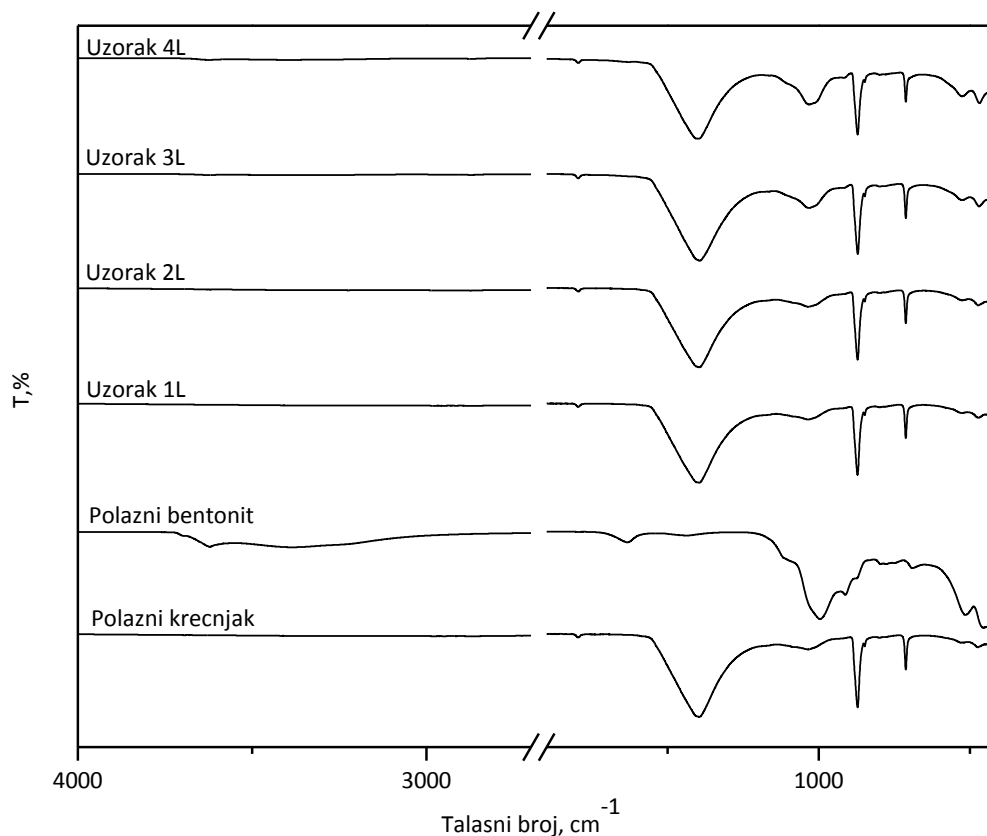


Slika 5.40. Prikaz rezultata TG analiza krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1L, 2L, 3L, 4L)

Kao što se sa slika 5.39. i 5.40. može videti, DTA i TGA krive pokazuju isti trend, kao i kod postupka briketiranja. Sa povećanjem sadržaja bentonita dolazi do smanjenja intenziteta pikova karakterističnih za krečnjak, pri tome na DTA krivama uzoraka 1L-4L se ne pojavljuju pikovi karakteristični za bentonit. Iz rezultata prikazanih na slici 5.40. može se videti da su promene masa uzoraka sa istim sadržajem vezivnog sredstva nakon postupka peletizacije približne promenama masa uzoraka nakon briketiranja. Ovi rezultati ukazuju da primenjeni postupak peletizacije jednako utiče na termijske osobine ispitivanih uzoraka kao i proces briketiranja.

5.3.1.4. Infracrvena spektroskopija (FT-IR)

Rezultati infracrvene spektroskopske analize uzoraka peleta krečnjaka sa različitim sadržajem bentonita (1%, 2,5%, 5% i 10%) prikazani su na slici 5.41. Kako bi se rezultati mogli lakše porediti na slici su prikazani i spektri polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita.



Slika 5.41. Prikaz rezultata FTIR analiza (1L, 2L, 3L, 4L)

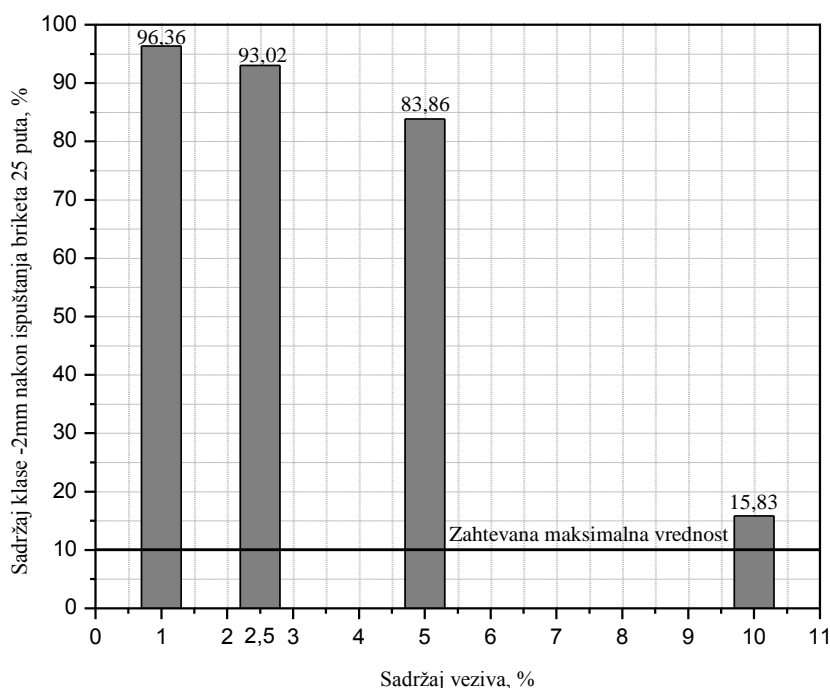
Kao što se sa slike 5.41. može videti u infracrvenom spektru uzoraka peleta 1L do 4L pored spektralnih linija karakterističnih za krečnjak, pojavljuju se i trake karakteristične za bentonit na 995 cm^{-1} , koja je zbog prisustva krečnjaka u uzorcima 1L do 4L pomerena na 1030 cm^{-1} . Sa povećanjem sadržaja bentonita povećava se intenzitet spektralne trake na 1030 cm^{-1} , dok se trake karakteristične za krečnjak na 1400 cm^{-1} , 872 cm^{-1} i 712 cm^{-1} smanjuju. Kao i kod briketa, nakon peletizacije uzoraka nije došlo do značajnije promene strukturnih osobina. Nepojavljivanje novih spektralnih linija i značajnijeg pomeranja položaja karakterističnih spektralnih traka u spektrima uzoraka 1L do 4L, odnosno ne menjanje strukturnih osobina polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita, ukazuje da su uzorci 1L do 4L dobijeni postupkom peletizacije mešavina bentonita i krečnjaka.

Kada je ispitivanjima potvrđeno da su krečnjak i bentonit dovoljno dobro međusobno izmešani (homogenizovani) te da proces peletizacije i vezivo ne utiču na strukturne osobine krečnjaka, stekli su se uslovi da se ispita mehanička postojanost

formiranih peleta. Obzirom da su peleti formirani sa različitim odnosom krečnjaka i bentonita potrebno je odabrati i najpovoljniji odnos krečnjaka i bentonita.

5.3.1.5. Otpornost na udar

Rezultati ispitivanja otpornosti peleta na udar, izvedeni kako je opisano u poglavlju 4.4.8., prikazani su na slici 5.42.



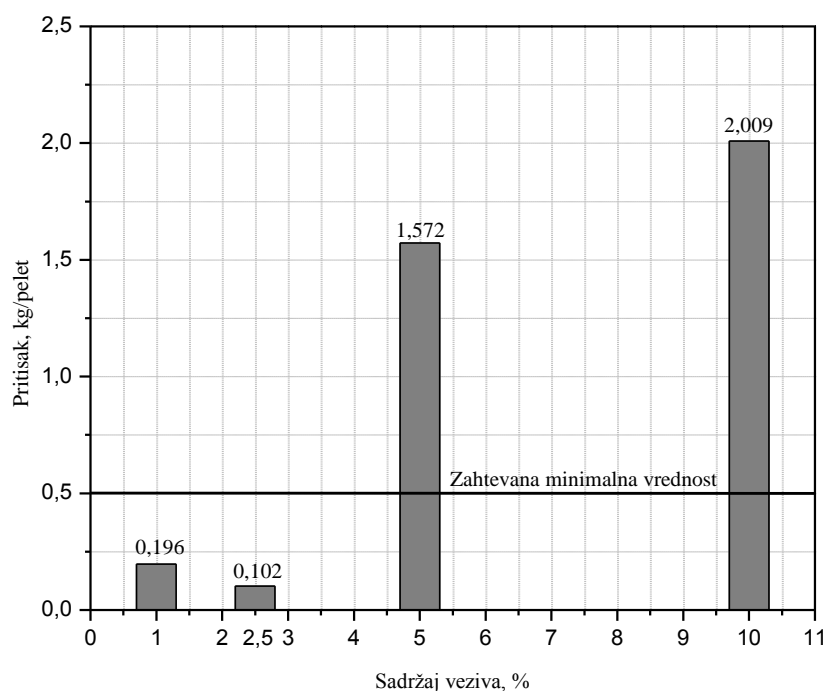
Slika.5.42. Otpornost peleta na udar u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L,3 L, 4L)

Očigledno je da ni jedan uzorak nije zadovoljio, jer je količina proseva posle 25 bacanja bila daleko iznad potrebnih 5-10%, osim uzorka sa 10% veziva (4L). Ovaj podatak ukazuje na probleme pri manipulaciji (pretovar, utovar) sa „zelenim“ peletima, odnosno da peletizacija nije odgovarajuća metoda okrupnjavanja u svim slučajevima koji podrazumevaju višestruki utovar i pretovar.

5.3.1.6. Otpornost na pritisak

Rezultati pojedinačnih ispitivanja otpornosti na pritisak prikazani su na slici 5.43.

Rezultati prikazani na slici 5.43. ukazuju da prosečne vrednosti otpornosti na pritisak (kg/pelet) skoro linearno rastu od uzorka sa 1% (0,196 kg/pelet) do uzorka sa 10% vezivnog sredstva (2,009 kg/pelet). Jedino odstupanje je uzorak sa 2,5% veziva, kod koga je otpornost na pritisak 0,102 kg/pelet.

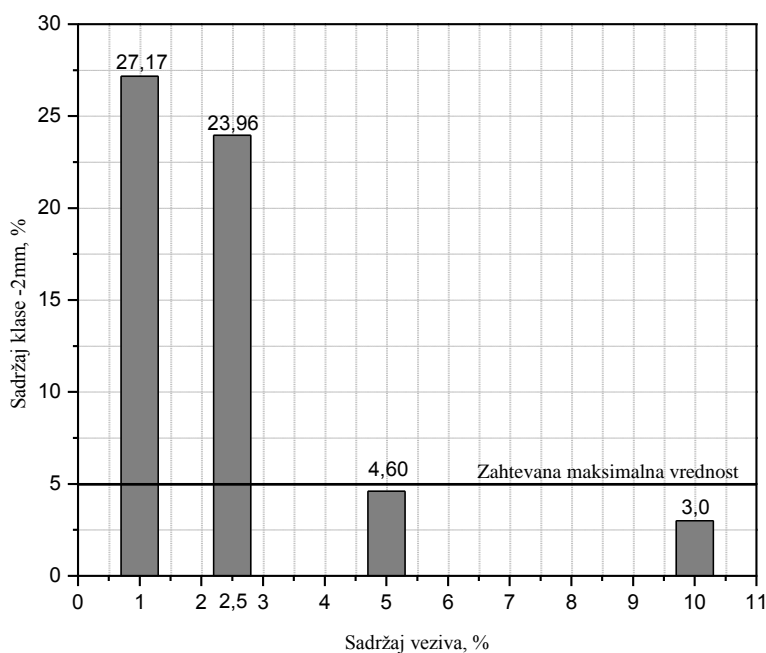


Slika.5.43. Otpornost peleta na pritisak u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L, 4L)

Na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti da uzorci 3L (5% veziva) i 4L (10% veziva) zadovoljavaju zahtev da minimalna otpornost na pritisak bude 0,5 kg/pelet, a najbolji se pokazao odnos krečnjaka i bentonita od 90:10%. Dobra otpornost na pritisak ukazuje da neće biti problema sa skladištenjem „zelenih“ peleta.

5.3.1.7. Otpornost na abraziju

Grafički prikaz rezultata ispitivanja otpornosti peleta na abraziju, prikazano preko učešća klase -2+0 mm, dat je na slici 5.44. Rezultati prikazani na slici 5.44. pokazuju da najmanju otpornost na abraziju imaju peleti sa najmanjim učešćem bentonita. Peleti sa 5% bentonita imaju zadovoljavajuću otpornost na abraziju, a sa 10% otpornost se povećava.

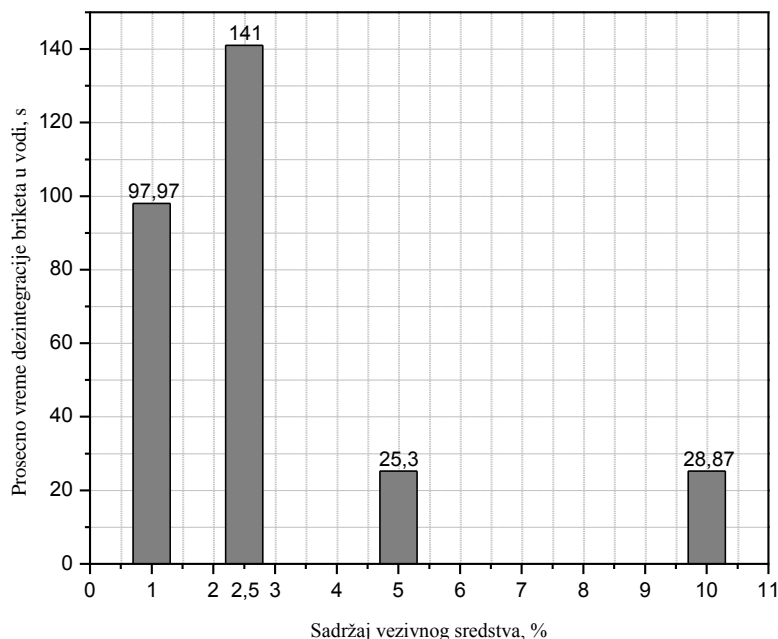


Slika.5.44. Otpornost peleta na abraziju u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L, 4L)

Imajući u vidu da masa proseva na situ od 2 mm treba da se kreće u rasponu od 3 do 5% može se zaključiti da uzorci sa 5 (3L) i 10% (4L) bentonita zadovoljavaju zahteve, dok uzorci sa malim sadržajem veziva ne zadovoljavaju pomenute zahteve.

5.3.1.8. Otpornost na dezintegraciju u vodi

Grafički prikaz rezultata ispitivanja rastvaranja peleta u vodi dat je na slici 5.45. Ispitivanjima je utvrđivano vreme potpune dezintegracije u vodi u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva.



Slika.5.45. Otpornost peleta na rastvaranje u vodi u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva (1L, 2L, 3L, 4L)

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se peleti dobijeni od litotamnijaskog krečnjaka sa bentonitom kao vezivnim sredstvom, bez obzira na maseni udeo veziva, na sobnoj temperaturi veoma brzo dezintegrišu u vodi. Ovo praktično znači da će se peleti krečnjaka bačeni na njivu rastvoriti pri prvoj velikoj kiši ili ako se krečnjak koristi za regulaciju pH vrednosti u ribnjacima da će dezintegracija biti veoma brza.

Skupni rezultati ispitivanja mehaničkih osobina „zelenih“ peleta dobijenih kontinualnim postupkom prikazani su u tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ peleta dobijenih u laboratorijskim uslovima

Uzorak		Otpornost na			Vreme potpune dezintegracije
		udar	pritisak	abraziju	
broj	odnos CaO: vezivo, %	-2 mm, %	kg/pelet	-2 mm, %	s
1L	99:1	96,36	0,196	27,17	97,97
2L	97,5:2,5	93,02	0,102	23,96	141,0
3L	95:5	83,86	1,572	4,80	25,3
4L	90:10	15,83	2,009	3,0	28,87
Potrebna vrednost		Max. 5-10	Min. 0,5	Max. 3 do 5	Što duže

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih zelenih peleta možemo konsatovati da imaju zadovoljavajuću otpornost na pritisak i abraziju i neprihvatljivo loše osobine vezane za udar i dezintegraciju u vodi, bez obzira na učešće veziva. Ako se bira između analiziranih peleta onda se vidi da se najpovoljniji rezultati dobijaju pri odnosu krečnjaka i bentonita od 95:5% i 90:10% (3L i 4L). Praktična upotrebljivost ovako dobijenih zelenih peleta je dosta limitirana.

5.3.2. Rezultati ispitivanja peleta dobijenih kontinualnim postupkom

5.3.2.1. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav peleta dobijenih na peletizacionom tanjiru u kontinualnom postupku prikazan je u tabeli 5.7.

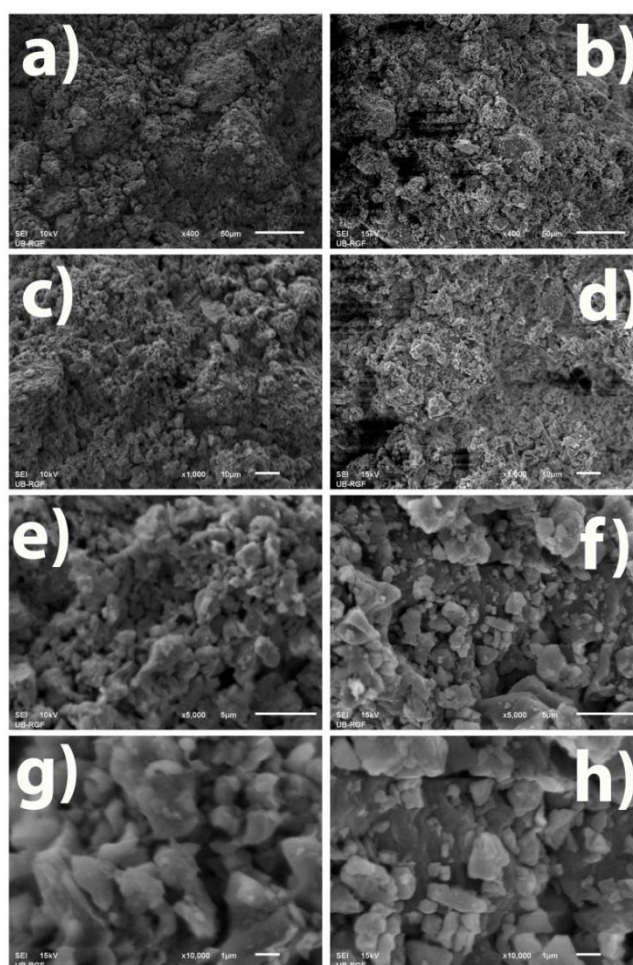
Tabela 5.7. Granulometrijski sastav peleta

Klasa krupnoće, mm	Uzorak 1K	Uzorak 2K	Uzorak 3K	Uzorak 4K
	Masa, %	Masa, %	Masa, %	Masa, %
+15	2,09	0,00	17,73	0,00
-15+10	3,33	5,49	49,83	51,01
-10+5	23,29	10,63	24,53	15,13
-5+2	46,49	39,39	3,51	13,63
-2+0	24,81	44,49	4,40	20,23
Ulaz	100,00	100,00	100,00	100,00

Poželjna krupnoća peleta krečnjačkih đubriva je 3-15 mm [12]. Za ispitivanje su korišćeni peleti krupniji od 2 mm. Uočljivo je da je udeo nepoželjne klase -2+0 mm najmanje kod peleta sa učešćem veziva od 5%.

5.3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

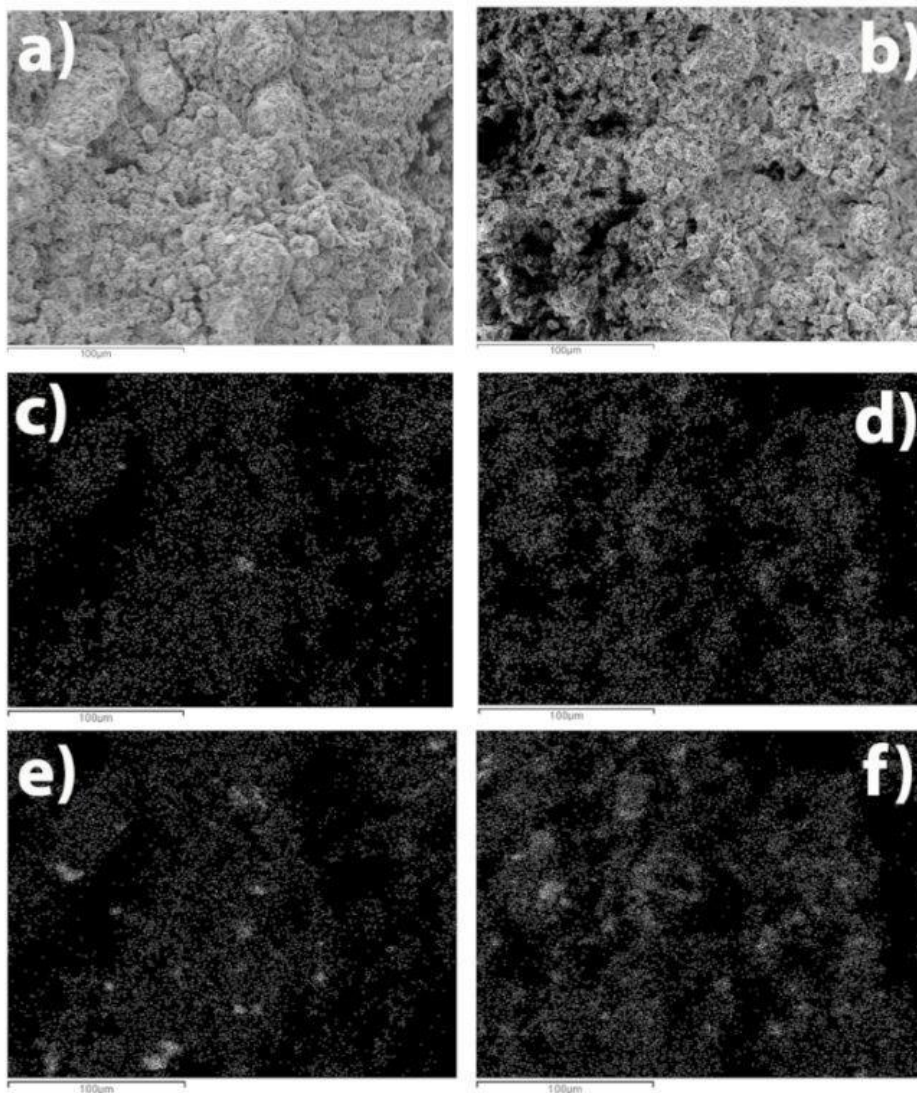
Da bi se pelet mogao formirati, odnosno da bi bio upotrebljiv važna je ravnomerno distribuirati vezivo unutar materijala koji se peletizira. Da bi se to proverilo obavljena su ispitivanja skenirajuće elektronske mikroskopske (SEM) na uzorcima sa najmanjim i najvećim sadržajem bentonita (1% i 10%). Rezultati navedenih analiza predstavljeni su na slici 5.46., na kojoj se uporedno nalaze SEM mikrografije uzorka 1K, sa različitim uvećanjima a) 400x, c) 1000x, e)5000x i g) 1.0000x, i uzorka 4K sa istim uvećanjima.



Slika 5.46. Mikrografije SEM uzorka 1K (leva kolona) i uzorka 4K (desna kolona) pri različitim uvećanjima

Na uporedno prikazanim SEM mikrografijama uzorka peleta 1K i uzorka 4K, primećuje se da nema makroskopski i mikroskopski vidljive razlike između

pomenutih uzoraka, iako postoji velika razlika u masenom udelu veziva. To se može objasniti malom krupnoćom polaznih materijala i dobrom homogenizacijom uzoraka. Da bi se potvrdilo da li je valjano izvedena homogenizacija, kao preduslov za zadovoljavajući proces peletizacije, izvedeno je mapiranje na SEM uređaju na istim uzorcima peleta.



Slika 5.47. Prikaz rezultata mapiranja uzoraka peleta 1K i uzorka peleta 4K

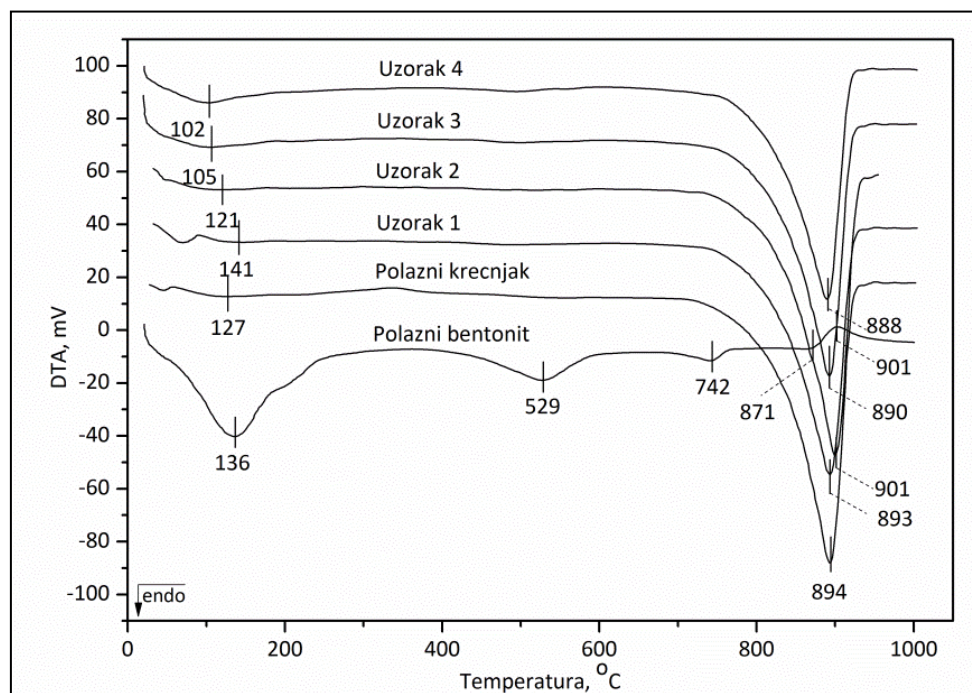
Mapiranje je izvršeno na Al i Si, koji su karakteristični za vezivno sredstvo (bentonit) i njihova ravnomerna raspoređenost na mapiranom prostoru uzoraka peleta krečnjaka govori o homogenosti pomenutih uzoraka. Rezultati ovog mapiranja su uporedno prikazani na slici 5.47. Slike a) i b) predstavljaju SEM mikrografije

površina na uzorcima peleta 1K i 4K koja su mapirana na navedene elemente, dok slike c) i e) predstavljaju rezultate mapiranja površine peleta uzorka 1K, a slike d) i f) uzorka 4K na Al i Si.

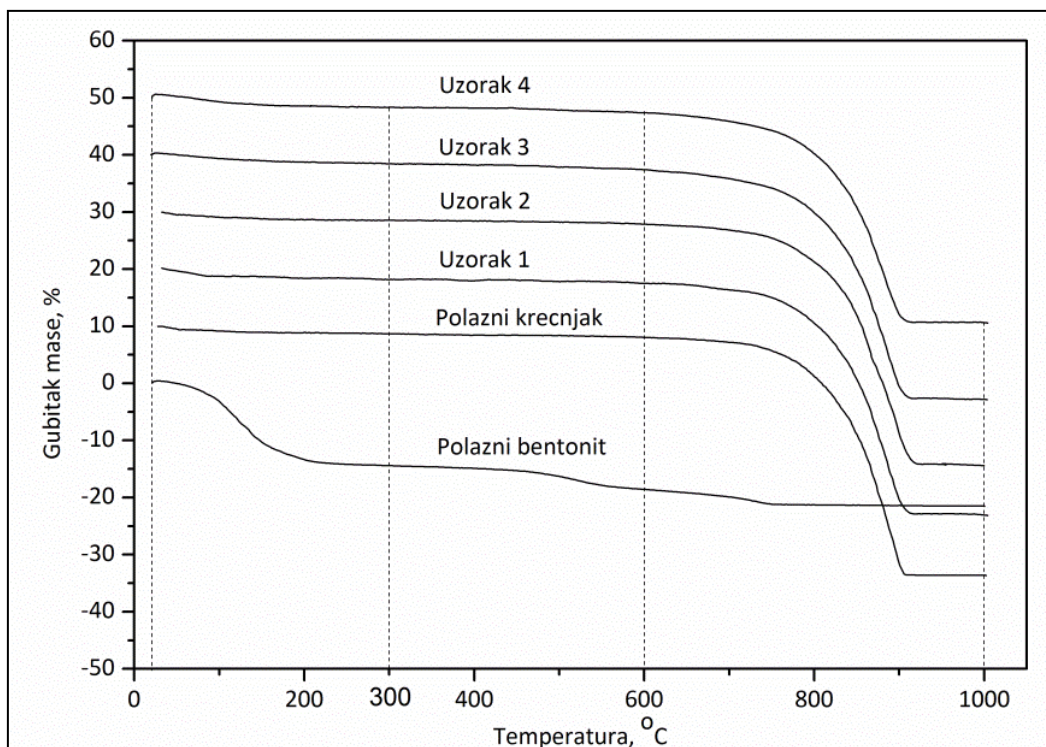
Ako se peletizacijom menja struktura krečnjaka pelet može biti neupotrebljiv pa su izvedena ispitivanja da se to utvrdi. Da bi se to utvrdilo obavljene su i dodatne (DTA, TG i FT-IR,) analize na prethodno opisanim peletima.

5.3.2.3. Termijske analize

Rezultati diferencijalne termijske analize (DTA) polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita, kao i uzoraka peleta krečnjaka sa različitim sadržajem bentonita (1%, 2,5%, 5% i 10%) prikazani su na slici 5.48., dok su rezultati termogravimetrijske (TG) analize prikazani na slici 5.49.



Slika 5.48. Prikaz rezultata DTA analize krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1K, 2K, 3K, 4K)



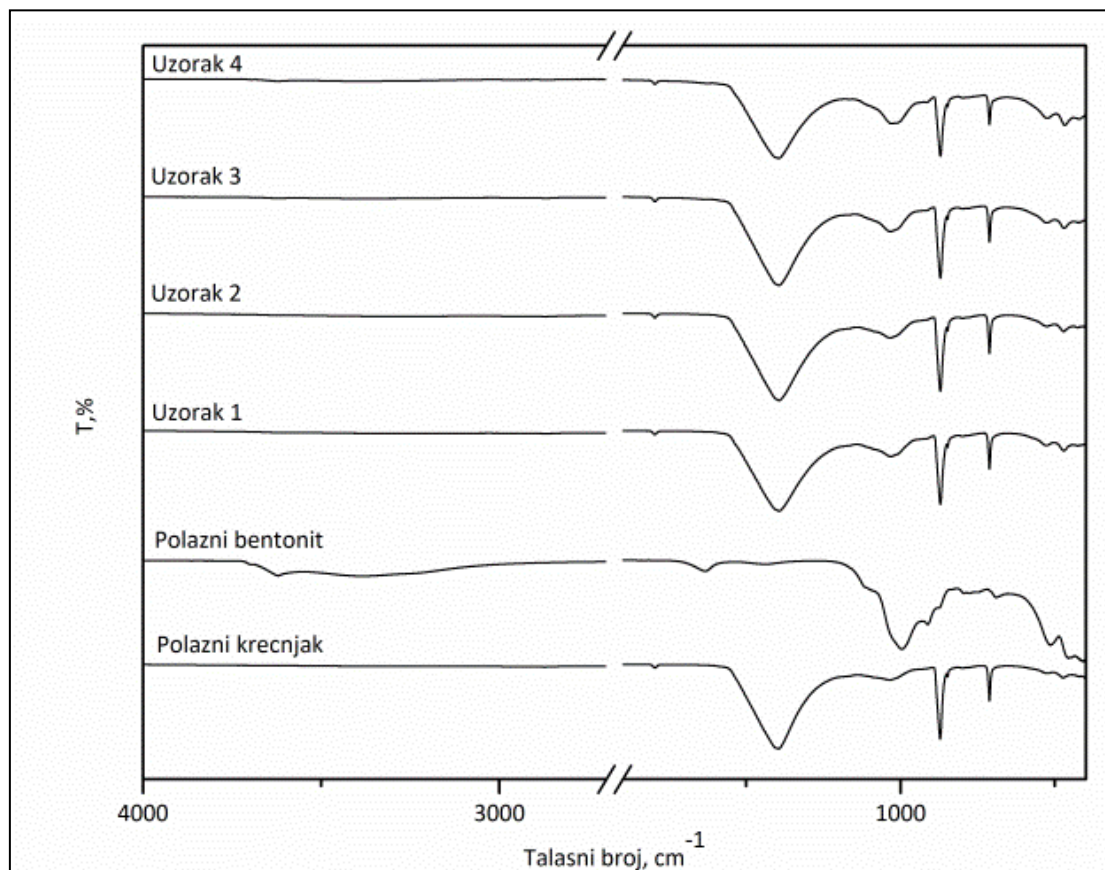
Slika 5.49. Prikaz rezultata TG analiza krečnjaka, bentonita i njihovih mešavina (1K, 2K, 3K, 4K)

DTA kriva polaznog uzorka bentonita sadrži karakteristične pikove za bentonit iz ležišta “Šipovo” [85]. Endotermni pik čiji je minimum na 136°C potiče od dehidratacije i gubljenja adsorbovane vode i vode koja koordiniše izmenljive katjone u međusloju. Ovaj proces je praćen gubitkom mase 15%, (slika 5.48.) u temperaturskom interval od 20 do 300°C. Endotermni pik sa minimumom na 529°C potiče od dehidroksilacije i gubljenja strukturne vode. Ovaj process je praćen gubitkom mase od ~4% u temperaturnom intervalu od 300 do 600°C (slika 5.49.). Endotermni pik sa minimumom na 742°C potiče od prisustva karbonata, a gubitak mase od 600 do 1000°C posledica je njihovog sagorevanja. Endotermno-egzotermni pik na 871°C i 888°C je karakterističan za bentonit i potiče od fazne transformacije bentonita i ovaj proces nije praćen promenom na TG dijagramu. Na DTA krivoj polaznog krečnjaka uočava se endotermni pik jakog intenziteta sa minimumom na 894°C koji potiče od oksidacije karbonata. Ovaj proces praćen je gubitkom mase od ~44% (slika 5.50.). DTA krive peleta sa različitim sadržajem bentonita pokazuju pikove koji su karakteristični za krečnjak, bez značajnijeg pomeranja. Sa povećanjem sadržaja bentonita dolazi do

smanjenja intenziteta pika karakterističnog za krečnjak. Zbog niskog sadržaja bentonita i znatno slabijeg intenziteta pikova, karakteristični pikovi za bentonit u uzorcima od 1 do 4 nisu uočeni. Takođe, zbog relativno niskog masenog učešća bentonita, rezultati TG analiza ne pokazuju značajnije razlike u promeni mase u odnosu na polazni uzorak krečnjaka.

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 5.48. i 5.9. može se zaključiti da dodatak bentonita kao vezivnog sredstva krečnjaku u postupku peletizacije, kao i povećanje njegovog masenog udela ne menjaju termijske osobine polaznog uzorka krečnjaka.

5.3.2.4. Infracrvena spektroskopija



Slika 5.50. Prikaz rezultata FTIR analiza (1K, 2K, 3K, 4K)

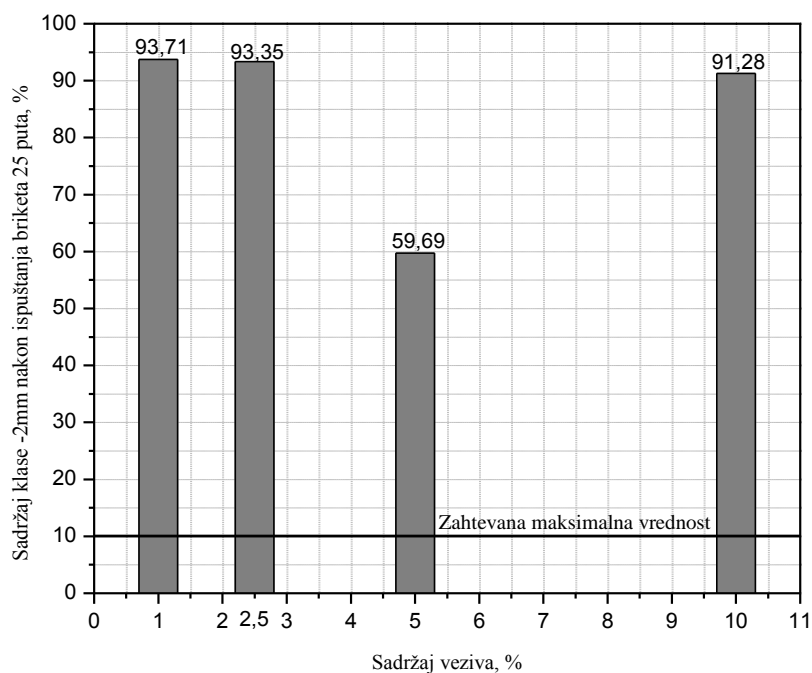
U infracrvenom spektru uzoraka peleta 1K-4K pored spektralnih linija karakterističnih za krečnjak, nepromenjenih intenziteta i položaja, pojavljuju se i linije

karakteristične za bentonit, čiji se intenzitet povećava sa povećanjem sadržaja bentonita u uzorcima. Rezultati prikazani na slici 5.50. ukazuju da se tokom postupka peletizacije kojim su dobijeni uzorci 1K-4K značajnije ne menjaju strukturne osobine polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita.

Kada je ispitivanjima potvrđeno da su krečnjak i bentonit dovoljno dobro međusobno izmešani (homogenizovani) te da proces peletizacije i vezivo ne utiču na strukturne osobine krečnjaka stekli su se uslovi da se ispita mehanička postojanost formiranih peleta. Obzirom da su peleti formirani sa različitim odnosom krečnjaka i bentonita potrebno je odabrati i najpovoljniji odnos krečnjaka i bentonita.

5.3.2.5. Otpornost na udar

Rezultati ispitivanja otpornosti peleta na udar prikazani su na slici 5.51.



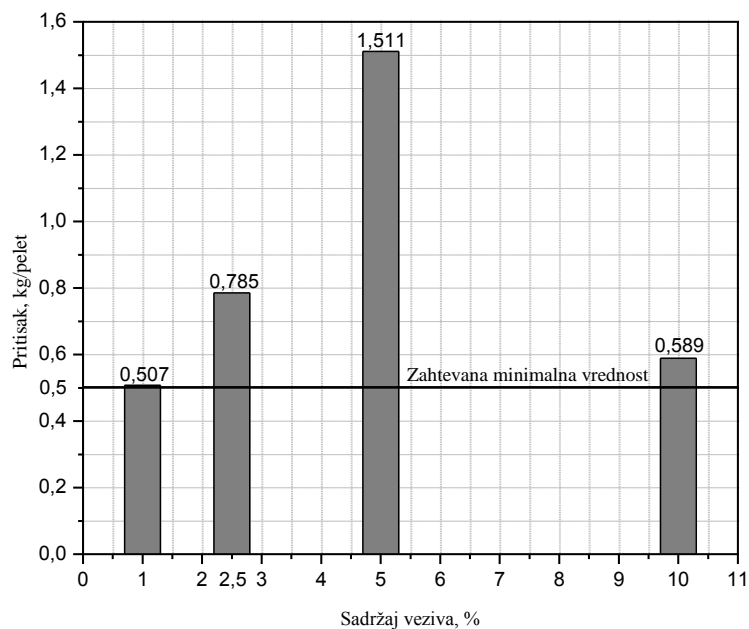
Slika 5.51. Zavisnost udela klase -2 mm nakon 25 ispuštanja, od količine veziva (1K, 2K, 3K, 4K)

Očigledno je da ni jedan uzorak nije zadovoljio, jer je količina proseva posle 25 bacanja bila daleko iznad potrebnih 5-10%. Ovaj podatak ukazuje na probleme pri manipulaciji (pretovar, utovar) sa „zelenim“ peletima, odnosno da peletizacija nije

odgovarajuća metoda okrupnjavanja u svim slučajevima koji podrazumevaju višestruki utovar i pretovar.

5.3.2.6. Otpornost na pritisak

Rezultati pojedinačnih ispitivanja otpornosti na pritisak prikazani su na slici 5.52. ukazuju da prosečne vrednosti otpornosti na pritisak (kg/pelet) skoro linearno rastu od uzorka sa 1% (0,507 kg/pelet) do uzorka sa 5% vezivnog sredstva (1,511 kg/pelet). Nakon toga ova vrednost opada tako da u slučaju uzorka sa 10% bentonita iznose 0,589 kg/pelet.

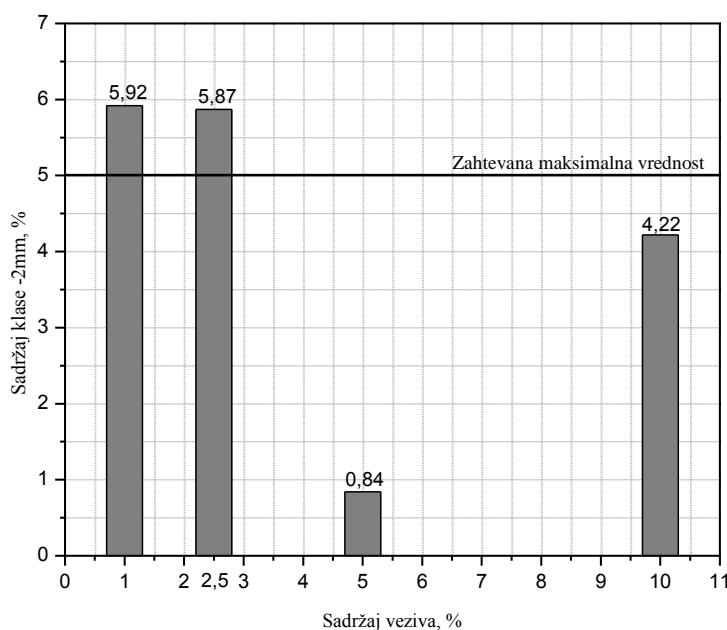


Slika 5.52. Zavisnost prosečne otpornosti na pritisak peleta od sadržaja vezivnog sredstva (1K, 2K, 3K, 4K)

Na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti da svi uzorci zadovoljavaju zahtev da minimalna otpornost na pritisak bude 0,5 kg/pelet, a najbolji se pokazao odnos krečnjaka i bentonita od 95:5%. Dobra otpornost na pritisak ukazuje da neće biti problema sa skladištenjem „zelenih“ peleta.

5.3.2.7. Otpornost na abraziju

Grafički prikaz rezultata ispitivanja otpornosti peleta na abraziju, prikazano preko učešća klase -2+0 mm, dat je na slici 5.53. Rezultati prikazani na slici 5.53. pokazuju da najmanju otpornost na abraziju imaju peleti sa najmanjim učešćem bentonita. Peleti sa 5% bentonita imaju izrazito visoku otpornost na abraziju, a sa 10% otpornost se smanjuje.

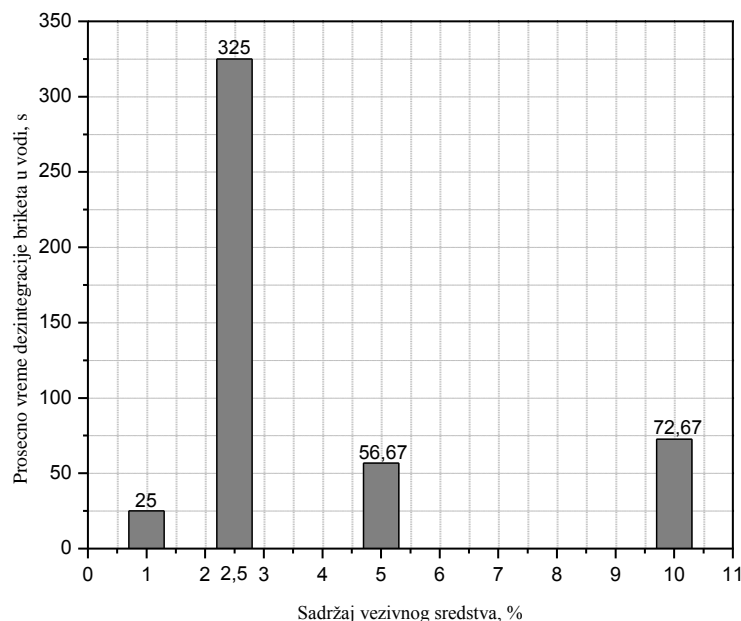


Slika 5.53. Zavisnost otpornosti peleta na abraziju od udela vezivnog sredstva (1K, 2K, 3K, 4K)

Imajući u vidu da masa proseva na situ od 2 mm treba da se kreće u rasponu od 3 do 5% može se zaključiti da uzorci sa 5 i 10% bentonita zadovoljavaju zahteve, dok se uzorci sa malim sadržajem veziva nalaze na samoj granici.

5.3.2.8. Dezintegracija u vodi

Grafički prikaz rezultata ispitivanja rastvaranja peleta u vodi dat je na slici 5.54. Ispitivanjima je utvrđivano vreme potpune dezintegracije u vodi u zavisnosti od sadržaja vezivnog sredstva.



Slika 5.54. Prosečno vreme dezintegracije peleta u vodi u zavisnosti od količine veziva (1K, 2K, 3K, 4K)

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se peleti dobijeni od litotamnijskog krečnjaka sa bentonitom kao vezivnim sredstvom, bez obzira na maseni udeo veziva, na sobnoj temperaturi veoma brzo dezintegrišu u vodi. Ovo praktično znači da će se peleti krečnjaka bačeni na njivu rastvoriti pri prvoj velikoj kiši ili ako se krečnjak koristi za regulaciju pH vrednosti u ribnjacima da će dezintegracija biti veoma brza.

Skupni rezultati ispitivanja mehaničkih osobina „zelenih“ peleta dobijenih kontinualnim postupkom prikazani su u tabeli 5.8.

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina „zelenih“ peleta dobijenih kontinualnim postupkom možemo konstatovati da imaju zadovoljavajuću otpornost na pritisak i abraziju i neprihvatljivo loše osobine vezane za udar i dezintegraciju u vodi, bez obzira na učešće veziva. Ako se bira između analiziranih peleta onda se vidi da se najpovoljniji rezultati dobijaju pri odnosu krečnjaka i bentonita od 95:5% (3K). Praktična upotrebljivost ovako dobijenih „zelenih“ peleta je dosta limitirana.

Tabela 5.8. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ peleta dobijenih kontinualnim postupkom [86]

Uzorak		Otpornost na			Vreme potpune dezintegracije
		udar	pritisak	abraziju	
broj	odnos CaO: vezivo, %	-2 mm, %	kg/pelet	-2 mm, %	s
1K	99:1	93,71	0,507	5,92	25
2K	97,5:2,5	93,35	0,785	5,87	45
3K	95:5	59,69	1,511	0,84	57
4K	90:10	91,28	0,589	4,22	73
Potrebna vrednost		Max. 5 - 10	Min. 0,5	Max. 3 do 5	Što duže

5.3.3. Diskusija rezultata ispitivanja peleta u laboratorijskim uslovima i u kontinualnom postupku

Skupni rezultati ispitivanja mehaničkih osobina „zelenih“ peleta dobijenih u laboratorijskim i kontinualnim uslovima prikazani su u tabeli 5.9., dok je na slici 5.55. prikazan izgled dobijenih peleta.

Tabela 5.9. Skupni rezultati ispitivanja „zelenih“ peleta

Uzorak		Otpornost na			Vreme potpune dezintegracije
		udar	pritisak	abraziju	
broj	odnos CaO: vezivo, %	-2 mm, %	kg/pelet	-2 mm, %	s
1L	99:1	96,36	0,196	27,17	97,97
2L	97,5:2,5	93,02	0,102	23,96	141,0
3L	95:5	83,86	1,572	4,80	25,3
4L	90:10	15,83	2,009	3,0	28,87
1K	99:1	93,71	0,507	5,92	25
2K	97,5:2,5	93,35	0,785	5,87	45
3K	95:5	59,69	1,511	0,84	57
4K	90:10	91,28	0,589	4,22	73
Potrebna vrednost		Max. 5 - 10	Min. 0,5	Max. 3 do 5	Što duže

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina „zelenih“ peleta dobijenih laboratorijskim postupkom možemo konstatovati da imaju zadovoljavajuću otpornost na pritisak i abraziju i neprihvatljivo loše osobine vezane za udar i dezintegraciju u vodi, bez obzira na učešće veziva. Ako se bira između analiziranih peleta onda se vidi da se najpovoljniji rezultati dobijaju pri odnosu krečnjaka i bentonita od 95:5% i 90:10% (3L i 4L). Praktična upotrebljivost ovako dobijenih „zelenih“ peleta je dosta limitirana.

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina zelenih peleta dobijenih kontinualnim postupkom možemo konstatovati da imaju zadovoljavajuću otpornost na pritisak i abraziju i neprihvatljivo loše osobine vezane za udar i dezintegraciju u vodi, bez obzira na učešće veziva. Ako se bira između analiziranih peleta onda se vidi da se najpovoljniji rezultati dobijaju pri odnosu krečnjaka i bentonita od 95:5% (3K) [86]. Praktična upotrebljivost ovako dobijenih “zelenih” peleta je dosta limitirana.



Slika 5.55. Izgled gotovog proizvoda peleta krečnjaka [49]

5.3.4. Rezultati i diskusija određivanja vremena razlaganja krečnjaka u zavisnosti od njegove krupnoće

U ovom opitu razmatrano je vreme razlaganja krečnjaka različitih krupnoća pod dejstvom vode. Korišćen je krečnjak u praškastom obliku, obliku peleta i briketa. Masa sva tri uzorka bila je 25 g.

Natapanje krečnjaka vršeno je sistemom „kap po kap“ kao adekvatna aproksimacija kiše.

Prvog dana uzorci su natopljeni sa ukupno 500 ml vode u trajanju od 2 sata, kao što odgovara uslovima slabe kiše. Merena je pH vrednost u procednoj vodi nakon opita.

Prema USGS (<http://water.usgs.gov/edu/activity-howmuchrain-metric.html>) kiša intenziteta do 0,5 mm/h potpada pod slabu kišu, te i kapanje od 0,24 mm/h predstavlja aproksimaciju slabe kiše.

Zapažanja u toku opita su data u tabeli 5.10.

Tabela 5.10. Skupni rezultati ispitivanja vremena razlaganja krečnjaka

Proizvod	Praškasti krečnjak	Pelet krečnjaka	Briket krečnjaka
vreme	Nakon 10 min kapanja		
zapažanja	Procedna voda u čaši znatno mutnija u odnosu na ostala dva uzorka.	Oko 50% peleta u uzorku se raspalo.	Uočljive pukotine.
vreme	Nakon 30 min kapanja		
zapažanja	Procedna voda u čaši znatno mutnija u odnosu na ostala dva uzorka.	95% peleta se raspalo.	Znatno su nabubrela i počinju da se trune.
vreme	Nakon 60 min kapanja		
zapažanja	Procedna voda u čaši znatno mutnija u odnosu na ostala dva uzorka.	Peleti su se u potpunosti raspali i prešli u stanje praškastog krečnjaka.	50% briketa se istrunilo.
vreme	Nakon 120 min kapanja		
zapažanja	Procedna voda u čaši znatno mutnija u odnosu na ostala dva uzorka.	/	Briketi su se u potpunosti istrunili ali nisu prešli u stanje praškastog krečnjaka.
pH	8,0	8,0	8,0

Narednog dana opit je ponovljen na istim uzorcima, pri istim uslovima, bez prosipanja procedne vode iz prethodnog opita, kako bi se ustanovilo da li je došlo do promene pH vrednosti. Ustanovljeno je da do promena nije došlo.

5.3.5. Rezultati i diskusija određivanja rastvorljivosti i uticaja vetra na raznošenje materijala

Prema ispitivanjima opisanim u poglavlju 4.4.9. dobijeni su sledeći rezultati rastvorljivosti proizvoda krečnjaka u vodi i prikazani u tabeli 5.11.:

Tabela 5.11. Rezultati ispitivanja rastvorljivosti proizvoda u vodi

Uzorak	Prah	1B	24B	1L	4L	1K	4K
Rastvorljivost, %	0,12	0,12	0,128	0,14	0,17	0,14	0,15

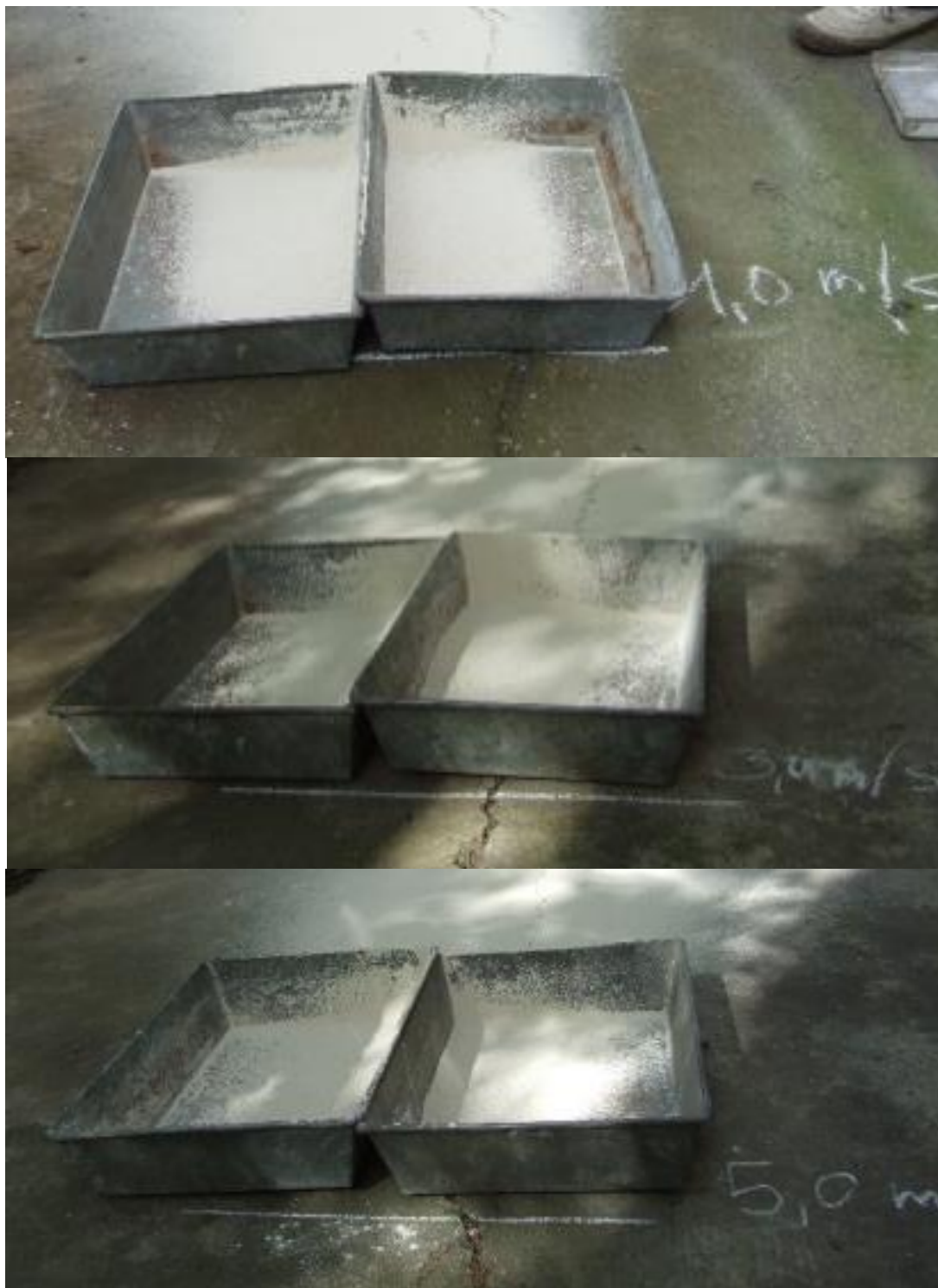
Iz prikazanih rezultata se može videti da su vrednosti rastvorljivosti za polazni uzorak krečnjaka (prah) bliski onima za brikete krečnjaka 1B i 24B. Takođe, može se videti da su vrednosti rastvorljivosti za pelete skoro podjednake za one sa istim sadržajem veziva, bez obzira na način dobijanja (1L i 1K, 4L i 4K). Generalno su vrednosti rastvorljivosti za sve proizvode prilično bliske (0,12-0,17%), što ukazuje da postupci okrupnjavanja krečnjaka (briketiranje i peletizacija) nisu uticali na ovu karakteristiku ispitivanih proizvoda.

Rezultati uticaja vetra na raznošenje materijala su prikazani u tabeli 5.12.

Tabela 5.12. Prikaz rezultata ispitivanja uticaja vetra na raznošenje materijala

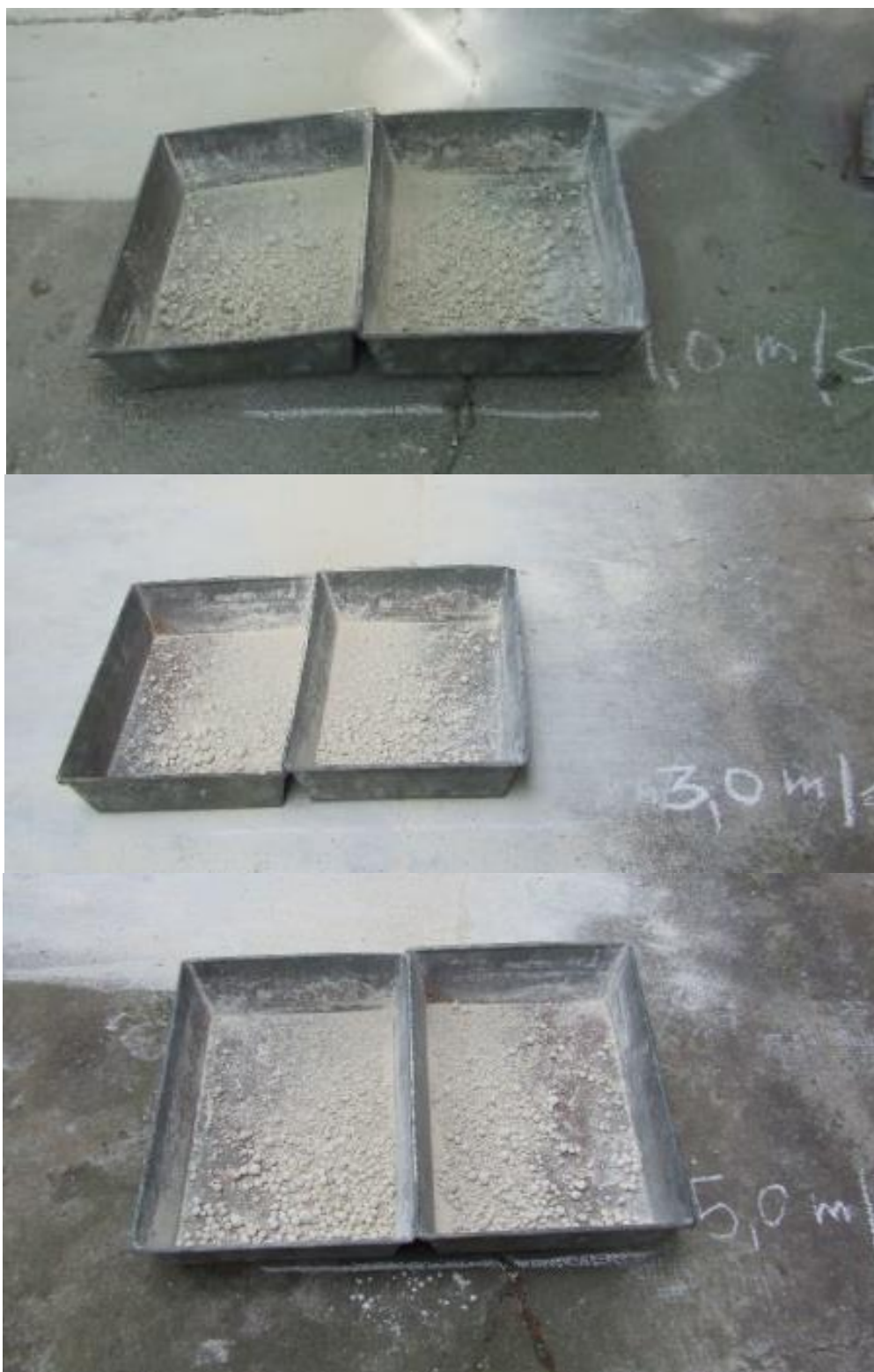
Proizvod	Krečnjačka prašina			Pelet krečnjaka			Briket krečnjaka		
USLOVI U KOJIMA SU OPITI IZVOĐENI									
Brzina vetra (m/s)	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Temperatura vazduha (°C)	20	22	21	21	20,3	20,2	20	20,2	20
Vlažnost vazduha (%)	38	35	26	35	37	39	37	36	37
Vazdušni pritisak (mmHg)	751	751	751	751	751	751	751	751	751
DOBIJENI REZULTATI									
Masa uzorka pre opita, (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Masa uzorka posle opita, (g)	640	470	370	940	900	880	1000	1000	1000
Gubitak mase, %	36	53	63	6	10	12	0	0	0

Na osnovu prikazanih rezultata može se videti da sa povećanjem brzine vetra dolazi do znatnog gubitka mase kod uzoraka praškastog materijala (36 do 63%), što se može videti i na slici 5.56.



Slika 5.56. Uzorak krečnjačke prašine nakon opita pri brzini vetra od 1, 3 i 5 m/s

Što se tiče uzoraka peleta, iz prikazanih rezultata se može videti da se masa gubi minimalno sa povećanjem brzine vetra (6 do 12%), i to uglavnom u najsitnijim klasama koje nastaju usled trošenja peleta, kao što je prikazano na slici 5.57.



Slika 5.57. Uzorak peleta krečnjaka nakon opita pri brzini vetra od 1, 3 i 5 m/s

Masa uzoraka briketa krečnjaka je ostala nepromenjena tokom ispitivanja pri svim brzinama vetra, što se može videti na slici 5.58.



Slika 5.58. Uzorak briketa krečnjaka nakon opita pri brzini vetra od 5 m/s

Na osnovu svega prikazanog, može se zaključiti da vetar ima velikog uticaja na raznošenje praškastog materijala krečnjaka, što predstavlja značajan problem pri njegovoj aplikaciji, dok je situacija drugačija kada se radi o peletiziranom krečnjaku, čiji uzorci trpe minimalne gubitke prilikom aplikacije po vetru. Uzorci briketiranog krečnjaka su što se uticaja vetra tiče najpovoljniji oblik krečnjaka za aplikaciju.

6. DISKUSIJA REZULTATA

Predmet doktorske disertacije je izučavanje procesa okrupnjavanja mlevenog krečnjaka radi primene u poljoprivredi, odnosno radi kalcizacije zemljišta i promene pH vrednosti kiselih zemljišta. Da bi se ispunio postavljeni zadatak neophodno je utvrditi racionalni postupak okrupnjavanja krečnjaka tako da ispunjava zahteve za korišćenje u poljoprivredi.

Zahtevi koje okrupnjeni krečnjak treba da ispunjava, a koji proističu iz namene korišćenja krečnjaka u poljoprivredne svrhe vezani su za sledeće:

- proces okrupnjavanja ne treba da na bilo koji način utiče na strukturu polaznog krečnjaka čime se učinak krečnjaka u pogledu podizanja pH vrednosti ne remeti,
- mehaničke osobine okrupljenog krečnjaka treba da budu takve da se proizvodi mogu transportovati kamionima i skladištiti bez bitnog uticaja na proizvode, te da se mogu nanositi na zemljište korišćenjem konvencionalnih poljoprivrednih mašina,
- potrošnja krečnjaka po jedinici površine treba da bude smanjena u odnosu na potrošnju krečnjaka u prahu,
- okrupnjavanje ne treba da utiče na rastvorljivost krečnjaka, ali je poželjno da proces uspori saglasno prisustvu vlage u zemljištu i atmosferi.

Jedan od najvažnijih parametara plodnosti zemljišta je supstituciona kiselost. Preko 60% obradivog zemljišta na svetskom nivou može se svrstati u kisela. To je posledica geološkog supstrata i drugih prirodnih činilaca, ali i industrijskog razvoja i neodgovornog odnosa prema životnoj sredini [1]. U Srbiji, bez Vojvodine i Kosova i Metohije, 13% zemljišta je ekstremno kiselo ($\text{pH} < 4$), 17% jako kiselo ($\text{pH} = 4-4,5$), 30% srednje ($\text{pH} = 4,5-5,5$), a 22% slabo kiselo ($\text{pH} = 5,5-6,5$), dok je svega 18% sa neutralnom i alkalnom reakcijom [2].

Podregion kome pripadaju opštine Loznica, Krupanj, Ljubovija i Mali Zvornik predstavlja deo jednog od najvećih područja sa pretežno kiselim zemljištima, koje zahvata Šumadiju i zapadnu Srbiju, prelazeći dalje na zapad u BiH. Oko 90% površine zemljišta u ataru Lozničke opštine (oko 60.000 ha) su kisela zemljišta [4].

Sekulić i ostali [4] su detaljno ispitali mogućnost korišćenja sitnozrnog litotamnijskog krečnjaka, ležišta Dobrilovići, u kalcizaciji kiselih zemljišta Lozničkog kraja. Prilikom utvrđivanja hemijskog sastava konstatovan je visok sadržaj CaCO_3 oko 90%, kao i niski sadržaji pratećih metala i to: Cr – 21 mg/kg, Pb-3 mg/kg, Ni-7 mg/kg, a Cd nije utvrđen, pri čemu je osetljivost merenja bila manja od 0,01 mg/kg. Obzirom na ovako niske sadržaje ovi metali ne utiču štetno na kvalitet i primenu ovog krečnjaka. Izvedeni su poljski ogledi na odabranim lokacijama kiselih zemljišta. Efekti su prikazani kao ostvareni prinosi zrna kukuruza i ječma (kg/ha). Utvrđeno je da je kalcizacijom litotamnijskim krečnjakom došlo do povećanja kapaciteta adsorpcije katjona prosečno za 1,7 meq/100g. Suma baznih katjona je povećana prosečno za 2,7 meq/100g. Vrednosti hidrolitičke kiselosti su smanjene, a broj uzoraka koji su zasićeni sa više od 50% bazama je povećan sa 60% na 96%. Takođe, kalcizacija je dovela do značajnog smanjenja koncentracija mobilnog aluminijuma, koji ima štetne efekte. Ogdledima je dokazano da je proizvodni potencijal zemljišta samo blagim smanjenjem njegove izražene kiselosti upotrebom mlevenog litotamnijskog krečnjaka znatno veći. Tako je uz njegovu upotrebu i sa relativno malim količinama mineralnih đubriva došlo do značajnog povećanja prinosa kod kukuruza od 6% do 36%, a u ogledu sa ječmom 22%. Primenom krečnjaka sa mineralnim i organskim đubrivima takođe je dovelo do povećanja prinosa kod kukuruza od 55% do 26%.

Na bazi ovih iskustava odabran je litotamnijski krečnjak ležišta Dobrilovići kao polazni materijal za eksperimente u ovoj disertaciji.

U ovoj disertaciji su dati rezultati ispitivanja dobijanja briketa i peleta dodavanjem bentonita kao viskoviskoznog sredstva. Bentonit je glina koja ima visok viskozitet, a sa druge strane ovaj materijal u peletu ne može imati negativan efekat na svojstva zemljišta [15].

Veverka i Hinkle [29] su u svom radu vršili poređenje tečnih veziva za peletizaciju krečnjaka. Tokom ispitivanja su koristili lignin ili ligno-sulfonat (nusproizvod drvene industrije), brewex (hemijsko vezivo) i melasu (nusproizvod industrije šećera), kao i njihove kombinacije. U testovima je za isto maseno učešće najbolji kvalitet peleta dao lignin, ali su autori upozorili da mnogi dobavljači veziva nemaju podatke o poređenju kako njihova veziva deluju sa obe vrste krečnjaka. Takođe,

su istakli da proizvodni pogon mora uzeti u razmatranje sve logističke parametre za upotrebu veziva (cenu, rukovanje, stabilno snabdevanje), kao i potrošnju i fizičke karakteristike veziva (miris, isparenja, korozivno dejstvo, abrazivnost i druge osobine). Prema njima cena, rukovanje i stabilnost u snabdevanju zavise od lokacije i moraju biti pažljivo razmotrene i izabrane od strane proizvođača.

Lignin se dobija pri preradi celuloza, odnosno pri proizvodnji bioetanol, kao goriva, iz lignoceluloznih sirovina te se koristi kao prirodno vezivo pri proizvodnji peleta i briketa iz drvene sirovine [87, 88, 89]. Upotreba lignina, koji kao tečno vezivo smanjuje i potrošnju vode u procesu okrupnjavanja, na našim prostorima ograničava nestabilna i nesigurna proizvodnja što je bio i razlog da se u ovim ispitivanjima kao vezivo koristi bentonit.

Kada su izabrani polazni uzorci krečnjaka kao materijala za okrupnjavanje i bentonita kao vezivnog sredstva pristupilo se opitima okrupnjavanja. Opiti okrupnjavanja su rađeni u tri grupe. Prvo su rađeni opiti briketiranja na rol-briket presi, a nakon toga dve grupe opita peletizacije: u laboratorijskom – diskontinualnom postupku i u kontinualnom postupku. Promenom radnog pritiska prese (2, 5, 10, 15, 20 i 25 kN), kao i masenog udela vezivnog sredstva (1; 2,5; 5 i 10%) u opitima briketiranja dobijene su 24 grupe uzoraka briketa (1B-24B). Proizvedeni briketi su bili „sapunastog“ oblika, dimenzija 35 x 20 x 12 mm (D x Š x V).

Promenom masenog udela vezivnog sredstva (1; 2,5; 5 i 10%) u opitima peletizacije dobijene su dve grupe uzoraka peleta u laboratorijskom (1L-4L) i kontinualnom postupku (1K-4K).

Da bi se briket mogao formirati, odnosno da bi bio upotrebljiv važno je ravnomerno distribuirati vezivo unutar materijala koji se briketira, što podrazumeva zadovoljavajuće homogeniziranje ulaznih materijala u proces briketiranja. Da bi se to proverilo obavljena su ispitivanja skenirajuće elektronske mikroskopske (SEM) na odabranim uzorcima briketa. Na SEM mikrofotografijama uzoraka briketa nema makroskopski i mikroskopski vidljive razlike između analiziranih uzoraka, iako postoji velika razlika u masenom udelu veziva. To se može objasniti malom krupnoćom polaznih materijala i dobrom homogenizacijom uzoraka. Da bi se potvrdilo da li je

valjano izvedena homogenizacija, kao preduslov za zadovoljavajući proces briketiranja, izvedeno je mapiranje na SEM uređaju na istim uzorcima briketa.

Mapiranje je izvršeno na Al i Si, koji su karakteristični za vezivno sredstvo (bentonit) i njihova ravnomerna raspoređenost na mapiranom prostoru uzoraka briketa krečnjaka govori o homogenosti pomenutih uzoraka.

Ako se procesom okrupnjavanja (briketiranje) menja struktura krečnjaka briket može biti neupotrebljiv pa su izvedena ispitivanja da se to utvrdi. Da bi se to utvrdilo obavljene su i dodatne (DTA, TG i FT-IR,) analize na prethodno dobijenim uzorcima gotovih proizvoda (briketa).

Na osnovu rezultata DTA i TG analiza uzoraka briketa (1B i 24B) prikazanih na slikama 5.10.a) i 5.10.b) zaključeno je da dodatak bentonita kao vezivnog sredstva krečnjaku u postupku briketiranja, kao i povećanje njegovog masenog udela ne menjaju termijske osobine polaznog uzorka krečnjaka.

Prema rezultatima FTIR analiza uzoraka briketa 1B i 24B, prikazanih na slici 5.11. može se zaključiti da nepojavljivanje novih spektralnih linija i značajnijeg pomeranja položaja karakterističnih spektralnih traka u spektrima uzoraka 1B i 24B, odnosno ne menjanje strukturnih osobina polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita, ukazuje da su uzorci 1B i 24B dobijeni postupkom briketiranja mešavina bentonita i krečnjaka.

Poželjna krupnoća peleta krečnjačkih đubriva je 3-15 mm [12]. Za ispitivanje su korišćeni peleti krupniji od 2 mm. Na osnovu rezultata granulometrijske analize dobijenih briketa u laboratorijskom postupku (tabela 5.5.), očljivo je da je najmanje učešće nepoželjne klase -2+0 mm kod peleta sa učešćem veziva od 10% (4L-33,65%).

Da bi se pelet mogao formirati, odnosno da bi bio upotrebljiv važno je ravnomerno distribuirati vezivo unutar materijala koji se peletizira. Da bi se to proverilo obavljena su ispitivanja skenirajuće elektronske mikroskopske (SEM) na uzorcima sa najmanjim i najvećim sadržajem bentonita (1% i 10%). Na uporedno prikazanim SEM mikrofotografijama uzorka peleta 1L i uzorka 4L (slika 5.37), primećuje se da nema makroskopski i mikroskopski vidljive razlike između pomenutih uzoraka, iako postoji velika razlika u masenom udelu veziva. To se može objasniti malom krupnoćom polaznih materijala i dobrom homogenizacijom uzoraka. Da bi se potvrdilo da li je valjano izvedena homogenizacija, kao preduslov za zadovoljavajući proces peletizacije,

izvedeno je mapiranje na SEM uređaju na istim uzorcima peleta. Mapiranje je izvršeno na Al i Si, koji su karakteristični za vezivno sredstvo (bentonit) i njihova ravnomerna raspoređenost na mapiranom prostoru uzoraka peleta krečnjaka govori o homogenosti pomenutih uzoraka. Rezultati ovog mapiranja su uporedno prikazani na slici 5.38.

Ako bi se postupkom okrupnjavanja menjala struktura krečnjaka pelet može biti neupotrebljiv pa su izvedena ispitivanja da se to utvrdi. Da bi se to utvrdilo obavljene su i dodatne (DTA, TG i FT-IR) analize na prethodno opisanim peletima dobijenih laboratorijskim diskontinualnim postupkom..

Kao što se sa slika 5.39. i 5.40. može videti DTA i TGA krive pokazuju isti trend, kao i kod postupka briketiranja, odnosno sa povećanjem sadržaja bentonita dolazi do smanjenja intenziteta pikova karakterističnih za krečnjak, pri tome na DTA krivama uzoraka 1L-4L se ne pojavljuju pikovi karakteristični za bentonit, dok se iz rezultata prokazanih na slici 5.40. može videti da su promene masa uzoraka sa istim sadržajem vezivnog sredstva nakon postupka peletizacije približne promenama masa uzoraka nakon briketiranja. Ovi rezultati ukazuju da primenjeni postupak peletizacije jednako utiče na termijske osobine ispitivanih uzoraka kao i proces briketiranja.

Prema rezultatima FTIR analiza uzoraka peleta 1L i 4L, prikazanim na slici 5.41. može se videti da kao i kod briкета, nakon peletizacije uzoraka laboratorijskim postupkom nije došlo do značajnije promene strukturnih osobina. Nepojavljivanje novih spektralnih linija i značajnijeg pomeranja položaja karakterističnih spektralnih traka u spektrima uzoraka 1L do 4L, odnosno ne menjanje strukturnih osobina polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita, ukazuje da su uzorci 1L do 4L dobijeni postupkom peletizacije mešavina bentonita i krečnjaka.

Na osnovu rezultata granulometrijske analize peleta dobijenih u kontinualnom postupku (tabela 5.7.), uočljivo je da je učešće nepoželjne klase -2+0 mm najmanje kod peleta sa učešćem veziva od 5% (3K-4,4%) [86].

Na uporedno prikazanim SEM mikrofotografijama uzoraka peleta 1K i uzorka 4K (slika 5.46.), primećuje se da nema makroskopski i mikroskopski vidljive razlike između pomenutih uzoraka, iako postoji velika razlika u masenom udelu veziva. To se može objasniti malom krupnoćom polaznih materijala i dobrom homogenizacijom uzoraka. Da bi se potvrdilo da li je valjano izvedena homogenizacija, kao preduslov za zadovoljavajući proces peletizacije, izvedeno je mapiranje na SEM uređaju na istim

uzorcima peleta. Mapiranje je izvršeno na Al i Si, koji su karakteristični za vezivno sredstvo (bentonit) i njihova ravnomerna raspoređenost na mapiranom prostoru uzoraka peleta krečnjaka govori o homogenosti pomenutih uzoraka (slika 5.47.).

Ako se peletizacijom menja struktura krečnjaka pelet može biti neupotrebljiv pa su izvedena ispitivanja da se to utvrdi. Da bi se to utvrdilo obavljene su i dodatne (DTA, TG i FT-IR,) analize na prethodno opisanim peletima, dobijenim u kontinualnom postupku.

Na osnovu rezultata DTA i TG analiza prikazanih na slikama 5.48. i 5.9. može se zaključiti da dodatak bentonita kao vezivnog sredstva krečnjaku u kontinualnom postupku peletizacije, kao i povećanje njegovog masenog udela ne menjaju termijske osobine polaznog uzorka krečnjaka [86].

U infracrvenom spektru uzoraka peleta 1K-4K pored spektralnih linija karakterističnih za krečnjak, nepromenjenih intenziteta i položaja, pojavljuju se i linije karakteristične za bentonit, čiji se intenzitet povećava sa povećanjem sadržaja bentonita u uzorcima. Rezultati FTIR analize prikazani na slici 5.50. ukazuju da se tokom kontinualnog postupka peletizacije kojim su dobijeni uzorci 1K-4K značajnije ne menjaju strukturne osobine polaznih uzoraka krečnjaka i bentonita.

Na osnovu rezultata SEM, DTA-TG i FTIR analiza uzoraka briketa i peleta dobijenih u laboratorijskom i kontinualnom postupku, možemo reći da primenjeni postupci okrupnjavanja nisu uticali na strukturne osobine polaznih materijala, te da se oni što se toga tiče mogu koristiti u poljoprivredi kao materijal za kalcizaciju zemljišta.

Kada je ispitivanjima potvrđeno da su krečnjak i bentonit dovoljno dobro međusobno izmešani (homogenizovani) te da proces briketiranja i peletizacije, kao i vezivo ne utiču na strukturne osobine krečnjaka, stekli su se uslovi da se ispita mehanička postojanost formiranih briketa i peleta. Obzirom da su briketi formirani pri različitim radnim pritiscima prese i sa različitim odnosom krečnjaka i bentonita potrebno je odabrati i najpovoljniji pritisak dobijanja i odnos krečnjaka i bentonita. Što se peleta u oba postupka dobijanja tiče, potrebno je odrediti najpovoljniji odnos krečnjaka i bentonita.

Gotovi proizvodi okrupnjavanja (briketi i peleti) moraju imati dovoljnu otpornost na udar da bi mogli izdržati manipulaciju prilikom utovara i istovara, kao i tokom

transporta do potrošača. Smatra se da poseduju dovoljnu otpornost na udar ako izdrže 25 ispuštanja na čeličnu ploču sa 450 mm. Pri tome potrošač propisuje dozvoljeni procenat sitneži koji sme nastati pri rukovanju. Za brikete i pelete krečnjaka to je 5-10% klase -2+0 mm [5, 51].

Što se ispitivanja otpornosti briketa na udar tiče, iz prikazanih rezultata se može videti da otpornost briketa na udar raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva. Najmanju vrednost mase proseva na situ otvora 2 mm imaju upravo uzorci sa najvećim udelom bentonita (10%), dok najveće vrednosti proseva imaju uzorci sa najmanjim sadržajem bentonita (1%), bez obzira na primenjen pritisak. Postavljene zahteve ispunjavaju briketi sa 5 i 10% veziva, za sve pritiske rada prese.

Gotovi briketi i peleti takođe treba da budu dovoljno otporni da izdrže pritisak tovara briketa odnosno peleta pri skladištenju, bez značajnijeg usitnjavanja. U zavisnosti od materijala koji je okrupnjen, odnosno procesa u kome će gotovi proizvodi biti upotrebljeni, mogu biti zahtevane različite otpornosti na pritisak. Vrednosti se kreću od 0,5 kg/pelet za nemetalične pelete i 3,6 kg/briket za brikete krečnjaka do oko 200 kg/pelet za pelete gvožđa [5].

Iz prikazanih rezultata se može videti da postavljene uslove za otpornost na pritisak ispunjavaju svi uzorci briketa, bez obzira na udeo veziva i na pritisak prese. Otpornost briketa na pritisak raste sa povećanjem masenog udela vezivnog sredstva i pri nižim i srednjim vrednostima radnog pritiska prese. Najveću otpornost imaju uzorci sa najvećim sadržajem bentonita (10%), osim pri visokim i najvišim silama pritiska, gde najviše vrednosti otpornosti na pritisak imaju uzorci briketa sa 5% veziva.

Proizvodi okrupnjavanja (briketi i peleti) treba da imaju određenu otpornost na abraziju, kako bi mogli da izdrže transport, manipulaciju kao i primenu postojećim uređjima za rasprostiranje [5].

Što se otpornosti briketa na abraziju tiče, može se zaključiti da od uzoraka dobijenih na nižim pritiscima uslov ispunjavaju samo oni sa 10% veziva, dok pri srednjim i visokim silama pritiska uslov ispunjavaju uzorci sa 5 i 10% veziva.

Ispituje se i dezintegracija dobijenih briketa i peleta u vodi, što je neophodno da bi se video za koje vreme i u kom stepenu će se dobijeni briketi i peleti raspasti u zemljištu pri kontaktu sa vlagom. Time se omogućava krečnjaku da se rastvori i

doprinese kalcizaciji, kao i eventualan uticaj vlage i atmosferilija na skladirane brikete i pelete.

Kada je u pitanju dezintegracija briketa u vodi, može se reći da najduže vreme imaju uzorci sa najmanjim sadržajem veziva, pri skoro svim pritiscima prese.

Takođe je vršeno ispitivanje rastvorljivosti proizvoda okrupnjavanja (briketa i peleta) u vodi, što je potrebno da bi se utvrdilo koliko će se polazni materijal rastvoriti u zemljištu nakon dezintegracije.

Iz prikazanih rezultata ispitivanja rastvorljivosti briketa može se videti da su vrednosti rastvorljivosti za polazni uzorak krečnjaka (prah) bliski onima za brikete krečnjaka 1B i 24B (0,12 i 0,128%). Znači da postupak okrupnjavanja ne utiče negativno na polaznu rastvorljivost krečnjaka.

Tokom primene krečnjaka veliki problem predstavlja vetar, koji dovodi do raznošenja materijala van željene površine za kalcizaciju. Iz tog razloga izvedena su ispitivanja uticaja brzine vetra (1, 3 i 5 m/s), na rasipanje materijala pri primeni za praškasti krečnjak, kao i za proizvode okrupnjavanja.

Ispitivanjem uticaja brzine vetra na rasipanje materijala utvrđeno je da je masa uzoraka briketa krečnjaka ostala nepromenjena tokom ispitivanja pri svim brzinama vetra (1, 3 i 5 m/s).

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih briketa litotaminjskog krečnjaka sa bentonitom kao vezivnim sredstvom, možemo zaključiti sledeće:

- Sa povećanjem masenog udela veziva raste otpornost briketa na udar, bez obzira na radni pritisak prese.
- Sa povećanjem masenog udela veziva raste i otpornost briketa na pritisak.
- Otpornost briketa na abraziju takođe raste sa povećanjem masenog udela veziva.
- Što se otpornosti na dezintegraciju u vodi tiče, najduže vreme potrebno za potpunu dezintegraciju su imali briketi sa najmanjim sadržajem veziva, za sve radne pritiske prese.
- Rastvorljivost briketa u vodi se ne menja značajnije sa povećanjem sadržaja veziva.
- Uticaj vetra na raznošenje materijala nije izmeren ni pri jednoj brzini (1, 3 i 5 m/s), kada su u pitanju bili uzorci briketa.

Kada su u pitanju peleti dobijeni u laboratorijskom postupku, što se njihove otpornosti na udar tiče, očigledno je da ni jedan uzorak nije zadovoljio, jer je količina proseva posle 25 bacanja bila daleko iznad potrebnih 5-10%, osim uzorka sa 10% veziva (4L).

Prosečne vrednosti otpornosti na pritisak (kg/pelet) kod peleta dobijenih u laboratorijskim uslovima skoro linearno rastu od uzorka sa 1% (0,196 kg/pelet) do uzorka sa 10% vezivnog sredstva (2,009 kg/pelet). Jedino odstupanje je uzorak sa 2,5% veziva, kod koga je otpornost na pritisak 0,102 kg/pelet. Na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti da uzorci 3L (5% veziva) i 4L (10% veziva) zadovoljavaju zahtev da minimalna otpornost na pritisak bude 0,5 kg/pelet, a najbolji se pokazao odnos krečnjaka i bentonita od 90:10% (4L).

Kada je u pitanju otpornost peleta dobijenih laboratorijskim postupkom na abraziju, može se zaključiti da uzorci sa 5% (3L) i 10% (4L) bentonita zadovoljavaju zahteve, dok uzorci sa malim sadržajem veziva ne zadovoljavaju pomenute zahteve.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se peleti dobijeni od litotamnijskog krečnjaka sa bentonitom kao vezivnim sredstvom u laboratorijskom postupku, bez obzira na maseni udeo veziva, na sobnoj temperaturi veoma brzo dezintegrišu u vodi, s tim što je duže vreme potrebno za uzorke sa najnižim sadržajem veziva.

Kada je ispitivana rastvorljivost peleta dobijenih laboratorijskim postupkom u pitanju dobijene su neznatno veće vrednosti u odnosu na one kod briketa (1L-0,14% i 4L-0,17%)

Ispitivanje uticaja brzine vetra na raznošenje materijala kod peleta dobijenih laboratorijskim postupkom pokazalo je da se gubici kreću od 6 do 12% sa povećanjem brzine vetra, ali treba istaći da je vetar raznosio samo sitnež nastalu usitnjavanjem peleta pri posipanju.

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih peleta litotamnijskog krečnjaka u laboratorijskom postupku, sa bentonitom kao vezivnim sredstvom, možemo zaključiti sledeće:

- Sa povećanjem masenog udela veziva raste otpornost peleta na udar.
- Sa povećanjem masenog udela veziva raste i otpornost peleta na pritisak.
- Otpornost briketa na abraziju takođe raste sa povećanjem masenog udela veziva.

- Sa povećanjem masenog udela veziva smanjuje se i onako kratko vreme dezintegracije peleta u vodi.
- Rastvorljivost peleta u vodi se ne menja značajnije sa povećanjem sadržaja veziva.
- Povećanje brzine vetra dovodi no neznatnog povećanja mase raznetog uzorka peleta, na račun sitneži nastale usitnjavanjem.

Što se otpornosti peleta dobijenih u kontinualnom postupku na udar tiče, očigledno je da ni jedan uzorak nije zadovoljio, jer je količina proseva posle 25 bacanja bila daleko iznad potrebnih 5-10%.

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja otpornosti peleta dobijenih u kontinualnom postupku na pritisak, možemo zaključiti da svi uzorci zadovoljavaju zahtev da minimalna otpornost na pritisak bude 0,5 kg/pelet, a najbolji se pokazao odnos krečnjaka i bentonita od 95:5% (3K) [86].

Kada je otpornost peleta dobijenih kontinualnim postupkom na abraziju u pitanju, može se zaključiti da uzorci sa 5 i 10% bentonita (3K i 4K) zadovoljavaju zahteve, dok se uzorci sa malim sadržajem veziva nalaze na samoj granici.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se peleti dobijeni od litotamnijskog krečnjaka sa bentonitom kao vezivnim sredstvom u kontinualnom postupku, bez obzira na maseni udeo veziva, na sobnoj temperaturi veoma brzo dezintegrišu u vodi, s tim što je duže vreme potrebno za uzorke sa najnižim sadržajem veziva.

Kada je ispitivana rastvorljivost peleta dobijenih kontinualnim postupkom u pitanju dobijene su neznatno veće vrednosti u odnosu na one kod briketa (1K-0,14% i 4K-0,15%). Takođe, može se videti da su vrednosti rastvorljivosti za pelete skoro podjednake za one sa istim sadržajem veziva, bez obzira na način dobijanja (1L i 1K, 4L i 4K).

Ispitivanje uticaja brzine vetra na raznošenje materijala kod peleta dobijenih laboratorijskim postupkom pokazalo je da se gubici kreću od 6 do 12% sa povećanjem brzine vetra, ali treba istaći da je vetar raznosio samo sitnež nastalu usitnjavanjem peleta pri posipanju.

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih peleta litotaminjskog krečnjaka u kontinualnom postupku, sa bentonitom kao vezivnim sredstvom, možemo zaključiti sledeće:

- Sa povećanjem masenog udela veziva raste otpornost peleta na udar.
- Sa povećanjem masenog udela veziva raste i otpornost peleta na pritisak, do određenog sadržaja (3K, 10%), nakon čega otpornost pada.
- Otpornost briketa na abraziju takođe raste sa povećanjem masenog udela veziva.
- Sa povećanjem masenog udela veziva smanjuje se i onako kratko vreme dezintegracije peleta u vodi.
- Rastvorljivost peleta u vodi se ne menja značajnije sa povećanjem sadržaja veziva.
- Povećanje brzine vetra dovodi no neznatnog povećanja mase raznetog uzorka peleta, na račun sitneži nastale usitnjavanjem.

Gledajući sumarno mehaničke osobine, otpornost na udar, pritisak i abraziju zadovoljavaju uzorci briketa 4B, 8B, 11B, 12B, 16B, 19B, 20B, 23B i 24B. To su kao što se iz tabele 5.4. može videti uzorci briketa sa najvišim sadržajem vezivnog sredstva (10%) pri svim vrednostima radnog pritiska prese, kao i nekoliko uzoraka sa sadržajem veziva od 5% pri visokim i najvišim vrednostima sila pritiska prese. Ovi briketi obzirom da zadovoljavaju zahteve u pogledu mehaničkih osobina predstavljaju proizvod koji je jednostavan i pouzdan za pakovanje, skladištenje, transport, manipulaciju i krajnju primenu konvencionalnim mašinama i uređajima u poljoprivredi, bez bojazni da će se usitnjavati tokom navedenih operacija, kao i bez bojazni da će tokom primene biti raznošen vetrom, što takođe dovodi do značajnog smanjenja potrošnje krečnjaka u odnosu na praškasti krečnjak.

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih “zelenih” peleta laboratorijskim postupkom, možemo konsatovati da imaju zadovoljavajuću otpornost na pritisak i abraziju i neprihvatljivo loše osobine vezane za udar i dezintegraciju u vodi, bez obzira na učešće veziva. Ako se bira između analiziranih peleta onda se vidi da se najpovoljniji rezultati dobijaju pri odnosu krečnjaka i bentonita od 95:5% i 90:10% (3L i 4L).

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih osobina “zelenih” peleta dobijenih kontinualnim postupkom možemo konstatovati da imaju zadovoljavajuću otpornost na pritisak i abraziju i neprihvatljivo loše osobine vezane za udar i dezintegraciju u vodi, bez obzira na učešće veziva. Ako se bira između analiziranih peleta onda se vidi da se najpovoljniji rezultati dobijaju pri odnosu krečnjaka i bentonita od 95:5% (3K) [86].

Problem zbog loše otpornosti na udar je u praktičnoj primeni takvih peleta koji bi imali neprihvatljivo veliku količinu sitneži pri manipulaciji, utovaru, transportu, pretovaru, kao i u primeni upotrebom standardnih uređaja mašina za posipanje. Takođe, problem vezan za jako kratko vreme potrebno za dezintegraciju u vodi može predstavljati ako tokom skladištenja ili transporta i primene dođe do kontakta peleta sa vlagom, jer će se na taj način u najkraćem roku najveći deo njih dezintegrisati što bi bio veliki problem za primenu.

McClellan i ostali su tokom studije ispitivanja upotrebe nusproizvoda krečnjaka između ostalog došli do zaključka da su postupci peletizacije na tanjiru ili bubnjastom peletizatoru skuplji i donekle komplikovaniji u praksi od postupaka briketiranja ili kompaktiranja rol-presom [44], što je činjenica koja će takođe doprineti sledećem zaključku.

Sagledavanjem rezultata dobijenih ispitivanjem mehaničkih osobina dobijenih briketa i peleta možemo raći da je moguće dobiti proizvod zahtevanih karakteristika za potrebe poljoprivrede, a to su uzorci briketa sa masenim udelom veziva od 10% za sve radne pritiske prese, kao i tri uzorka briketa sa masenim udelom veziva od 5%, pri visokim i najvišim vrednostima radnog pritiska prese. Ovo predstavlja ispunjenje jednog od ciljeva izrade ove disertacije – „Utvrdjivanje optimalnih parametara u procesu okrupnjavanja“ (poglavlje 1.2.), kao i potvrdu hipoteza postavljenih u poglavlju 1.4. :

- I Upotrebom rudarskih postupaka okrupnjavanja moguće je dobiti kvalitetan briket i/ili pelet, koji odgovaraju zahtevima za upotrebu u poljoprivredi.
- II Podešavanjem parametara rada uređaja za okrupnjavanje i sadržaja vezivnog sredstva, moguće je uticati na kvalitet finalnog proizvoda.

Na osnovu do sada prikazanih i komentarisanih rezultata uočava se velika zavisnost uslova okrupnjavanja (briketiranja i peletizacije) od vrste postupka

(laboratorijski ili kontinualni) i masenog udela veziva, na kvalitet dobijenih proizvoda briketa i peleta (mehanička svojstva).

Dobijeni rezultati u okviru ove doktorske disertacije takođe dozvoljavaju iznošenje određenih opservacija u pogledu teorijskih postavki procesa.

Naime, u mnogim razmatranjima teorijskih i praktičnih pitanja vezanih za okrupnjavanje (posebno peletizaciju) ističe se uticaj hidrofilnosti površine minerala kao bitan preduslov uspešnosti okrupnjavanja (najpre peletizacije). Na osnovu rezultata dobijenih pri izradi ove disertacije, ova tvrdnja se može prihvatiti kada je u pitanju okrupnjavanje bez vezivnih sredstava koje se vrši na račun samo površinskih kapilarnih sila privlačenja koje direktno zavise od prisustva vode na površini zrna ili okrupnjavanje vezivima, čiju strukturu karakteriše izrazita polarnost.

Teorijski posmatrano, stvaranje peleta, bilo da se peletizacija vrši vezivom ili bez veziva, kada ulogu veziva preuzima voda, treba posmatrati kao dva odvojena procesa koji se mogu odigravati istovremeno ili u dva vremenski odvojena stadijuma.

U prvoj fazi dolazi do adsorpcije i učvršćivanja veziva, odnosno vode na površini svakog pojedinačnog zrna ili čestice. Sile veze koje su pri tome odgovorne za kvašenje površine mogu biti različite i zavise od prirode materijala koji se peletizira i prirode vezivnog sredstva. Pri tome treba imati u vidu da sposobnost bilo kog jedinjenja da se adsorbuje na granicama faza i da kvasi površinu čvrste faze pre svega zavisi od razlike polarnosti među njima [90, 91]. Što su manje razlike u polarnosti faza, veće su mogućnosti adsorpcije i razlivanja tečne faze preko površine čvrste faze [91]. Imajući to u vidu smatra se da je hidrofilnost površine veoma važna karakteristika materijala za peletizaciju polarnim vezivima ili vodom, kao izuzetno polarnim jedinjenjem. Istovremeno, ako se radi o apolarnim vezivima ili vezivima koja u svom molekulu sadrže makar jednu hidrofobnu grupu ova faza odigrava se već u toku homogenizacije, odnosno stvaranja šarže za okrupnjavanje.

U drugoj fazi stvaranja peleta dolazi do veze između zrna čija je površina izmenjena prisustvom vode ili veziva na površini zrna. Veza između zrna u svakom slučaju ostvaruje se zahvaljujući sili kohezije veziva ili kapilarnim silama privlačenja, koje nastaju kao posledica hidrofilne opne vlažnih zrna ili čestica. Pri ovakvom razmatranju treba imati u vidu da se ove odvojene faze procesa mogu istovremeno dešavati.

Prema rezultatima termogravimetrijskih i diferencijalno termijskih analiza, infracrvene spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije izvedenim na gotovim proizvodima postupaka okrupnjavanja (briketima i peletima), prikazanim u ovoj disertaciji može se videti da nije došlo do stvaranja novih jedinjenja na površinama dodira polaznog materijala (litotamnijskog krečnjaka) i vezivnog sredstva (bentonit) u prisustvu vode, bez obzira na postupak okrupnjavanja koji je sproveden (briketiranje, peletizacija u laboratorijskim i peletizacija u kontinualnim uslovima), makar ne u onoj meri koju mogu detektovati pomenute analize i uređaji.

Na osnovu toga može se zaključiti da je vezivanje polaznog materijala u postupcima okrupnjavanja nastalo fizičkom adsorpcijom (zahvaljujući osobinama veziva), a ne hemijskom. Ovo predstavlja ispunjenje drugog cilja opisanog u poglavlju 1.2.

7. ZAKLJUČAK

Primena krečnjaka je veoma široka, na svim „kiselim“ zemljištima u ratarstvu, voćarstvu, vinogradarstvu, hortikulturi i šumarstvu, za podizanje prinosa i kvaliteta proizvoda. Cilj je da se postigne optimalna supstituciona kiselost od 5 do 5,5. Za ovu namenu tradicionalno se koristi komadni (drobljeni) i krečnjak u prahu, mleven ili filtrat iz filterskih postrojenja. Najveći problem kod korišćenja komadnog krečnjaka vezan je za brzinu rastvaranja, a pri korišćenju praškastog rasipanje pri transportu i manipulaciji. Posebno je problematično raznošenje praha pri mašinskom nanošenju usled kretanja mašine i duvanja vetrova. Iz ovoga se sagledava problem koji treba rešiti, odnosno osobine koje novoformirani oblik krečnjaka treba da ispunjava: brzina rastvaranja treba da bude kao kod praškastog, ali bez nepotrebnog rasipanja, kao kod komadnog. Nepromenjeno delovanje na povećanje alkalnosti zemljišta se podrazumeva. Dakle, da bi se ostvarila potrebna rastvorljivost krečnjak treba usitniti, a da bi se sprečilo rasipanje po okruženju treba ga okrupniti.

U rudarskoj praksi okrupnjavanje se najčešće vrši briketiranjem (u presama pod pritiskom, sa ili bez veziva) i peletizacijom (kotrljanjem na tanjiru ili bubnju pri atmosferskom pritisku sa vodom kao vezivom). U tehnološkom smislu oba procesa su zahtevna, ali je tehnička dostupnost i cena okrupnjavanja prihvatljivija od drugih, najčešće termičkih, metoda. Oba procesa su najveću primenu našla u okrupnjavanju sitnih klasa uglja radi korišćenja u tzv. širokoj potrošnji i okrupnjavanju sitnozrnog koncentrata gvožđa, pre topljenja u visokim pećima. Kasnije su se procesi razvili i primenjuju se i na druge mineralne sirovine (fluorit), odnosno na otpade različitog porekla (pepeo od sagorevanja uglja, sitnozrna suva jalovina) radi rešavanja ekoloških problema aeroxagađenja. Osnovni principi ovih procesa su se raširili i van domena rudarstva pa se danas mnogo koriste za pripremu biomase, piljevine i drugih otpada iz poljoprivrede za sagorevanje.

Postupci okrupnjavanja najčešće zahtevaju primenu veziva koja obezbeđuju formiranje briketa i peleta potrebnih mehaničkih osobina, ali koji ne treba bitno da menjaju osobine polazne sirovine. Savremena industrija nudi široki spektar, prirodnih i sintetičkih, materijala koji se mogu koristiti kao veziva. Izbor veziva se svodi na neutralnost u odnosu na polaznu sirovinu, ostvarivanje dobrih osobina okrupnjenog

proizvoda, malu potrošnju, laku dostupnost, sigurno snabdevanje, lako i bezbedno rukovanje, neutralnost prema okolini, nisku cenu itd. U ispitivanjima prikazanim u ovoj disertaciji korišćena je bentonitska glina, koja ispunjava sve gore pobrojane uslove.

U doktorskoj disertaciji pod nazivom „Izučavanje procesa okrupnjavanja mlevenog krečnjaka radi primene u poljoprivredi“ studirani su uslovi okrupnjavanja sitnozrnog (praškastog) krečnjaka klasičnim rudarskim metodama sa ciljem da se dobije proizvod koji se neposredno po dobijanju (kao „zeleni“ briket i „zeleni“ pelet) može koristiti u poljoprivredi bez rasipanja pri mašinskom nanošenju na zemljište i bez narušavanja osobina polaznog krečnjaka.

Ispitivanja su obavljena na mlevenom litotamnijskom krečnjaku iz ležišta „Dobrilovići“ pored Loznice, područja Srbije u kojem prevladavaju kisela zemljišta i gde je kalcizacija neophodan uslov razvoja poljoprivrede.

Radi ispunjenja navedenih uslova na dobijenim proizvodima okrupnjavanja proverena je rastvorljivost u potopljenim stanju i uslovima kiše niskog intenziteta, potom su strukturne promene ispraćene korišćenjem DTA/TG, FT-IR i SEM analiza i na kraju su studirane mehaničke osobine „zelenih“ briketa i peleta. Posebno je istraživano raznošenje okrupljenih proizvoda pod dejstvom vetra.

Na osnovu rezultata DTA-TG, FT-IR i SEM analiza uzoraka „zelenih“ briketa i peleta dobijenih u laboratorijskom diskontinuiranom i kontinuiranom postupku, zaključeno je da primenjeni postupci okrupnjavanja nisu uticali na promenu strukture polaznog krečnjaka i da se oni mogu koristiti u poljoprivredi za kalcizaciju zemljišta. Na osnovu toga može se zaključiti da je vezivanje polaznog materijala u postupcima okrupnjavanja nastalo fizičkom, a ne hemijskom adsorpcijom. Ovo predstavlja naučni doprinos razumevanju procesa koji se dešava pri okrupnjavanju krečnjaka uz pomoć bentonita kao veziva, kao i ispunjenje početnog zahteva da se okrupnjavanjem ne menja struktura krečnjaka.

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja mehaničkih osobina dobijenih briketa i peleta litotamnijskog krečnjaka sa bentonitom kao vezivnim sredstvom, zaključeno je sledeće:

Sa povećanjem masenog udela veziva raste otpornost briketa na udar, bez obzira na silu pritiska prese, kao i otpornost na pritisak i abraziju.

Sa povećanjem masenog udela veziva raste otpornost peleta na udar, pritisak i abraziju.

Što se otpornosti na dezintegraciju u vodi tiče, najduže vreme potrebno za potpunu dezintegraciju su imali briketi sa najmanjim sadržajem veziva, za sve sile pritiske prese, dok je isti slučaj i sa obe vrste peleta, osim što su oni generalno imali jako kratko vreme dezintegracije.

Rastvorljivost briketa i peleta u vodi se značajnije ne menja sa povećanjem sadržaja veziva u odnosu na krečnjak u prahu.

Poređenjem raznošenja krečnjaka u obliku praha, briketa i peleta pri brzini vetra od 1, 3 i 5 m/s, pokazalo je da nema gubitaka kod nanošenja briketa, dok je kod peleta dolazilo do gubljenja do 12% mase u zavisnosti od brzine vetra, što je zanemarljivo malo u odnosu na prah kod kojeg su gubici bili od 36 do 63%.

Sagledavanjem rezultata dobijenih ispitivanjem mehaničkih osobina dobijenih proizvoda može se zaključiti da je moguće dobiti proizvod zahtevanih karakteristika za potrebe poljoprivrede kod briketa sa masenim udelom veziva od 10% za sve sile pritiska prese (2 – 25 kN/briketu) i briketa sa masenim udelom veziva od 5%, pri visokim vrednostima sila pritiska prese (20 i 25 kN).

Kod peleta, bez obzira na vođenje procesa, moguće je dobiti proizvod koji delimično ispunjava većinu zahteva, jer su otpornost na udar i brzina dezintegracije izrazito niski, dok su rezultati nešto povoljniji kada se analizira otpornost na pritisak i abraziju kod peleta sa visokim učešćem veziva (više od 5%).

Ovo predstavlja ispunjenje jednog od ciljeva izrade ove disertacije – „Utvrdjivanje optimalnih parametara u procesu okrupnjavanja“, kao i delimičnu potvrdu postavljenih hipoteza da je:

I Upotrebom rudarskih postupaka okrupnjavanja moguće je dobiti kvalitetan briket i/ili pelet, koji odgovaraju zahtevima za upotrebu u poljoprivredi.

II Podešavanjem parametara rada uređaja za okrupnjavanje i sadržaja vezivnog sredstva, moguće je uticati na kvalitet finalnog proizvoda.

Dakle, sa aspekta održavanja nepromenjenog kvaliteta i strukture krečnjaka za potrebe poljoprivrede sadržaj vezivnog sredstva treba da bude kontrolisan i nizak, dok sa aspekta mehaničkih karakteristika učešće veziva treba da bude što veće. Mada ocena

ekonomičnosti navedenih postupaka nije izvedena, logično je da smanjenje količine veziva doprinosi smanjenju troškova. Rukovodeći se ovim saznanjima, uz jasnu težnju da se kvalitet dobijenih proizvoda okrupnjavanja održi u zahtevanim granicama, izvedena ispitivanja pokazuju da se kvalitetniji proizvodi dobijaju postupkom briketiranja i to pri svim oblastima sila pritiska prese, od niskog do visokog, kao i pri različitim udelima vezivnog sredstva.

Prethodni zaključak pokazuje da je postavljeni cilj – dobijanje kvalitetnog briketa iz mlevenog krečnjaka ostvaren, što je istovremeno i praktični doprinos ove disertacije. Istovremeno je pokazano da postoji veza između postupka okrupnjavanja, uslova okrupnjavanja, kao i udela vezivnog sredstva sa kvalitetom dobijenih proizvoda.

Obavljena ispitivanja su se ograničila na primenu tzv. „zelenih“ briketa i peleta, odnosno proizvoda koji nisu prošli fazu sušenja. Ograničenje na ispitivanje „zelenih“ peleta i briketa vezano je za potrebu održavanja nepromenjene rastvorljivosti krečnjaka uz studiranje promena u mehaničkoj otpornosti u zavisnosti od procesa i njegovih parametara. Dobijeni rezultati pokazuju da dobijeni peleti u mehaničkom pogledu u potpunosti ne zadovoljavaju, dok određeni briketi zadovoljavaju. Iz ovoga proizlaze i pravci daljih istraživanja – ispitivanje karakteristika peleta i briketa posle sušenja i njihovog potpunog formiranja. Cilj tih ispitivanja bio bi dobijanje proizvoda koji svojim mehaničkim osobinama i otpornošću na dezintegraciju omogućuju bezbednu manipulaciju u fazi transporta i skladištenja uz zadržavanje potpune rastvorljivosti i pri niskom intenzitetu padavina. Postizanjem navedenog cilja ispitivanja se mogu proširiti i na dodavanje krečnjaku određenih mikro-nutrienata (koncentrat fosfata, zeolit, azotna đubriva) kako bi se dobili više vredni proizvodi okrupnjavanja.

LITERATURA

1. H R von Uexküll, E. Mutert: Global extent, development and economic impact of acid soils, *Plant and Soil*, Volume 171, Issue 1, 1-15, 1995.
2. D. Vidojević, Izveštaj o stanju zemljišta u Srbiji, Ministarstvo za zaštitu životne sredine i prostorno planiranje, Beograd, 2009.
3. S. Milić, Plodnost zemljišta u privatnom vlasništvu različitih ratarskih proizvodnih rejona Vojvodine, 45. Savetovanje agronoma, Zlatibor, 2001.
www.nsseme.com/about/inc/SAS/45SAS/2011-02-04/3%Milic.pdf
4. Ž.Sekulić, S.Mihailović, V.Kašić, V.Ćosić, Kalcizacija kiselih zemljišta korišćenjem litotamnijskog krečnjaka, Simpozijum: «Prirodne mineralne sirovine i mogućnost njihove upotrebe u poljoprivrednoj proizvodnji i prehrambenoj industriji, Ed:Savez inženjera i tehničara i Geoinstitut, Beograd, 113-123, 2006.
5. K.B. Albert, D. Langford: Pelletizing limestone fines“, Mars Mineral, Pennsylvania, 12-29, 1998.
6. B. C. Nyle: *The Nature and Properties of Soils*“, 10th edition, p. 232-235, Macmillan Publisher, 2000.
7. Breton stone, *The Complete guide to agricultural lime*, [http://www. braenstone. com/wp-content/uploads/Aglime-Ebook-4.21.15](http://www.braenstone.com/wp-content/uploads/Aglime-Ebook-4.21.15)
8. Č.Jevremović: „Peletizacija lebdećeg pepela elektrana i zaštita sredine“, Rudarsko geološki fakultet Tuzla, Tuzla, 1988 .
9. P.C. Kapur, S.C.D. Arora, S.V.B. Subbarao, Water-bentonite interaction in balling of iron ores, *Chemical Engineering Science*, Volume 28, Issue 8, 1535–1540, 1973.
10. T. Gluba, The effect of wetting conditions on the strength of granules, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36, 233-242, 2002.
11. C. Schilling, J. S. Lee, B. Ghiasi, M. Tajilrou, M. Wöhler, C.J.Lim, X.T. Bi, A. Lau, S. Pelz, L. Tabil, S. Sokhansanj: Towards manufacturing the “ideal pellet”, CSBE/SCGAB (2015) Annual Conference, Edmonton, Alberta, Canada, Paper No. CSBE15-XXX, 2015.
12. M. Petrović, Priprema mineralnih sirovina-Osnove aglomeriranja, Rudarsko-Geološko-građevinski fakultet, Tuzla, 288, 2008.

13. K.V.S. Sastry, D.W. Fuerstenau, Kinetics of green pellet growth by the layering mechanism. Transactions of AIME 262, 43–47, 1977.
14. V. R. Sirisha K., K. Vijaya Sri, K. Suresh, G. K. Reddy, N. Devanna, A review of pellets and pelletization process - a multiparticulate drug delivery system, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, IJPSR, Vol. 4(6): 2145-2158, 2013.
15. E. Murad, The characterization of soils, clays and clay firing products. vol. 111, pp. 251-259, 1998. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1012649532742>
16. P. Brzaković, Priručnik za građevinske materijale, Orion art, Beograd, 2000.
17. “Prirodne mineralne sirovine i mogućnost njihove upotrebe u poljoprivrednoj proizvodnji i prehrambenoj industriji”, Monografija, Ed: Savez inženjera i tehničara i Geoinstitut, Beograd, 2006.
18. Ž. Sekulić, Monografija: Kalcijum karbionatne i kvarcne sirovine i njihova primena, ITNMS, Beograd, 2011.
19. (Službeni list SRJ 60/2000)
20. XX USGS Fact Sheet FS-155-99 - 1999.
21. P. Pinstrip-Andersen, M.J. Cohen, The role of fertilizer in future world security, in Fertilizer Industry Round Table, 48th, Anapolis, Md. 1-19, October 1998.
22. C. C. Mitchell, Return to Soil Acidity & Liming-Part II, 2009. [http:// hubcap.clemson.edu/~blpprt /acidty2 _review .html](http://hubcap.clemson.edu/~blpprt/acidty2_review.html)
23. R.C Turner, „A study of the Lime Potential“, Research Branch, Department OF Agriculture, 1965.
24. R.C. Turner, J.S. Clark, Lime potential in acid clay and soil suspensions, Trans. Comm. II & IV Int. Soc. Soil Science, 208-215, 1966.
25. „One Hundred Harvests Research Branch Agriculture Canada 1886-1986“, Historical series/ Agriculturae Canada-Serie historique/ Agriculture Canada. Government of Canada, 2008. [http:// epe.lacbac.gc.ca /100/205/301/ ic/cdc/ agrican/ pubweb/ hs 270060.asp](http://epe.lacbac.gc.ca/100/205/301/ic/cdc/agrican/pubweb/hs270060.asp)
26. C. Huber, R. Baier, A. Gottlein, W. Weiss, „Changes in soil, seepage water and needle chemistry between 1984. and 2004. after N-saturated Norway spruce stand at the Hoglewald, Germany“, Forest Ecology and Management, 233; 11-20, 2006.

27. E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters: *Environmental Science and Technology*, v. 34, no. 15, 3247-3253, 2000.
28. A. D. Davis, D. J. Dixon, J. L. Sorensen, „Development of an Agglomeration Process to Increase the Efficiency of Limestone-Based Material to Remove Metals from Drinking Water“, Project Completion Report, South Dakota Water Resources Institute USGS 104b Grant Program, 2006.
29. J. Veverka, R. Hinkle, A comparison of liquid binders for limestone Pelletizing, Institute for Briquetting and Agglomeration, 27th Biennial Conference, Providence, RI, 2001.
30. Z. Orolínová, A. Mockovciaková, S. Dolinská, J. Briancin, Effect of thermal treatment on the Bentonite properties, Tehnicki institut Bijeljina. Arhiv za tehnicke nauke. Godina IV – br. 7., 49-56, 2012.
31. K.A. Kelling, and E.E. Schulte. Pelletized lime for Wisconsin? Proceedings of the Wisconsin Forage Council's 12th Forage Production and Use Symposium. p. 147-149. Jan. 26-27, 1988. Wisconsin Dells, WI, 1988.
32. E.E. Schulte, and K.A. Kelling, Aglime – Key to increased yields and profit. Univ. Wisconsin Ext. Bul. A2240, 1985.
33. F.J. Pierce, and D.D. Warncke, Soil and crop response to variable-rate liming for two Michigan fields. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:774-780, 2000.
34. D.D. Warncke, and F.J. Pierce. Pelletized lime reacts slower than dolomitic ag lime. *Crop and Soil Sciences Newsletter*. 23 (231): Michigan State University, 4-6, 1997.
35. R. J. Able, Soil remineralization: A future market for aggregate industry fines: *Pit & Quarry*, 30-31, 1995.
36. Ludman Machine Corporation, Brochure: Upgrading limestone and lime products by compaction, 1997.
37. B. C. Paul, Pelletization – A potential application for quarry fines, *Stone Review*, 25-27, 1993.
38. B. C. Paul, A. P. Chavez, C. M. White, G. McKinney, Pelletization solution to fines handling problem, Part 1: Making fines transportable may open markets to quarry wastes, *Pit & Quarry*, 30-32, 1993.

39. G. Stevens, D. Dunn, Pelletized Lime for Short-Term Treatment of Soil Acidity, University of Missouri-Delta Research Center, 2010. <http://aes.missouri.edu/pfcs/research/prop805b.pdf>
40. M. Staton, D. Warncke, Pelletized lime in Michigan, Dept. Crop and Soil Sciences Michigan State University, 2005. www.css.msu.edu/Extension.cfm
41. Dr. C. Snyder, Efficient Fertilizer Use—Soil pH Management, http://www.plantstress.com/articles/toxicity_m/soilph%20amend.pdf
42. <http://www.braenstone.com/2014/05/agricultural-limestone-vs-pelletized-lime/>
43. N. L. Mizel, W. E. Sharpe, B. R. Swistock, Efficacy of Pelletized Lime versus Limestone Sand for Forest Regeneration Enhancement in Pennsylvania, USA, 2015. <http://dx.doi.org/10.4236/ojf.2015.52020>
44. G. H. McClellan, J. L. Eades, K. B. Fountain, P. Kirk, C. Rothfuss, „Research and techno-economic evaluation: Uses of Limestone Byproducts, Final Report, Department of Geological Sciences, College of Liberal Arts and Sciences, University of Florida, 2002.
45. R. Dhir, M. R. Jones, Use of Carboniferous limestone fines in concrete mixes, Concrete 2000: Economic and durable Construction through Excellence, v. 1: Design, Materials, Construction, London, 567-578, 2000.
46. N.P. Anderson, J.M. Hart, D.M. Sullivan, N.W. Christensen, D.A. Horneck, and G.J. Pirelli, Applying Lime to Raise Soil pH for Crop Production, EM 9057, 2013. <https://catalog.extension.oregonstate.edu/em9057>
47. Stop Wasting Fertilizer, Baker, 2014., <http://www.bakerlime.com/products/bakers-premier-pellets/>
48. C. Kozicki, Pelletized Lime vs. Ag Lime (and Other Imposters), Feeco International, Inc. 2015. <http://feeco.com/pelletized-lime-vs-ag-lime-imposters/>
49. The limestone processing handbook, Feeco International, Inc. 2005. <http://feeco.com/the-limestone-processing-handbook/>
50. J. E. Browning, „Agglomeration, Chemical Engineering, Vol.147, 1967.
51. W. Pietsch, Agglomeration processes – phenomena, technologies, equipment: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001.
52. W.A. Knepper, „Agglomeration“, IntersciencePubl., J. Wiley & Sons, New York-London, 1962.

53. K. Kegel, E. Rammler, „Brikettieren“, Lehrbrief 1-9. Bergakademie Freiberg, Fernstudium, 1959.
54. F. D. De Vaney, M. H. Childs, „Pelletizing“, Blast Furnace-Theory and Practice, Vol. 1, New York, 1969.
55. G. Tarjan, „Mineral processing“, Vol. II, Akademiai Kiado, Budapest, 1986.
56. P. L. Waters, „Briquet Binders: A Reappraisal“, proceedings, Institute for Briqueting and Agglomeration, Vol. 12, 1971.
57. H. L. Weiss, „SME Mineral processing Handbook“, Volume 1, 1985.
58. W. Pietsch, „Die Bedeutung der Walzenkonstruktion von Brikettier, Kompaktier und Pelletiermaschinen für ihre technische Anwendung“, AT, 1970.
59. S. K. Nicol, Z. P. Adamiak, „Role of bentonite in wet pelletizing processes“, Trans. IMM, 1973.
60. D. F. Ball, P. R. Dawson, J. T. Fitton, „Additives in iron ore pelletizing“, Trans. IMM, 1970.
61. U. N. Bhrany, „Dynamics of Pelletization“, Agglomeration, Interscience publishers, New York, 1962.
62. K. E. Merklin, M. H. Childs, „Some Factors Influencing the Physical Qualities of Iron Ore Pellets“, Trans. SME/AIME, Vol. 220, 1961
63. G. Tarjan, „Forces operative in pelletizing“, Kohaszati Lapok, 1963.
64. H. Schenck, W. Wenzel, H. W. Gudenau, „Grundenlagen und Methoden zur Pelletierung schlecht pelletierbarer Erze“, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1975. ISBN 978-3-531-02481-3
65. H. Rumpf, „Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten“, Chem. Ing. Tech. 1970.
66. H. Rumpf, „grundlagen und Methoden des Granulierens“, Chem. Ing. Tech. 1958.
67. E. Turba, H. Rumpf, „Zugfestigkeit von Presslingen mit vorwiegender Bindung durch Van der Waals-Kräfte und ihre Beeinflussung durch Adsorptionsschichten“, Chem. Ing. Tech. 1964.
68. P. C. Kapur, D. W. Forstena, „Kinetics of green pelletization“, Trans. Aime, 1964.
69. H. Raush, „Pelletisieren feinkorniger Eisenerze“, Chem. Ing. Tech. 1964.

70. S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, Review article, Powder Technology, Volume 117, Issues 1–2, 3–39, 2001.
71. H. Kortmann, A. May, „Untersuchungen über die Eignung verschiedener bentonite für den Einsatz der Eisenerzpelletierung“, AT, 1970.
72. W. Pietsch, „Stand der Welt-Eisenerzpelletierung“, At, 1968.
73. V. D. Jovanović, Korelacija uslova peletizacije i kvaliteta peleta flotacijskog koncentrata fluorita, Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, RGF, Beograd, 2000.
74. M. Puig-Arnavat, L. Shang, Z. Sárossy, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, From a single pellet press to a bench scale pellet mill — Pelletizing six different biomass feedstocks, Research article, Fuel Processing Technology, Vol. 142, 27–33, 2016.
75. G. D. Haley, E. C. Beck, C. B. Rash, „Mechanical Agglomeration of Fluorspar“, SME Fall Meeting, Salt Lake City, 1969.
76. M. C. Chang, M. J. Ruthner, „Iron Oxide Bonding in Acid Ore Pellets“, Ironmaking Proceedings, AIME, New York, Vol. 27, 1968.
77. J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, S. M. Walas, 12 – Disintegration, Agglomeration, and Size Separation of Particulate Solids, Chemical Process Equipment (Third Edition), 361–397, 2012.
78. C. Mangwandi, L. J. Tao, A. B. Albadarin, S. J. Allen, G. M. Walker, Alternative method for producing organic fertiliser from anaerobic digestion liquor and limestone powder: High Shear wet granulation, Powder Technology, Vol. 233, 245–254, 2013.
79. T. Das, B. K. Saikia, D. K. Dutta, D. Bordoloi, B. P. Baruah, Agglomeration of low rank Indian coal fines with an organic binder and the thermal behavior of the agglomerate produced: Part I, Fuel, Volume 147, 269–278, 2015.
80. Y. Wu, V. Manovic, I. He, E. J. Anthony, Modified lime-based pellet sorbents for high-temperature CO₂ capture: Reactivity and attrition behavior, Fuel, Vol. 96, 454–461, 2012.
81. F. N. Ridha, V. Manovic, E. J. Anthony, A. Macchi, The morphology of limestone-based pellets prepared with kaolin-based binders, Materials Chemistry and Physics, Vol. 138, Issue 1, 78–85, 2013.

82. <http://webrzs.statserb.sr.gov.yu/axd/Dokumenti/bilteni/InBilten497.pdf/> Industry Republic of Serbia, 2008.
83. N. Canić, T. Živanović, Ž. Sekulić, D. Milić, B. Matejević, Kompleksna valorizacija kvarcne sirovine ležišta “Svileuva”, XIV Simpozijum o PMS, Beograd, 130-133, 1993.
84. [http://passel.unl.edu/pages/informationmodule.php?idinformationmodule= 1130447041 &topicorder=9&maxto=10](http://passel.unl.edu/pages/informationmodule.php?idinformationmodule=1130447041&topicorder=9&maxto=10)
85. V. Rakić, N. Rajić, A. Daković, A. Auroux, The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 166, 185–194, 2013.
86. V. D. Jovanović, D. N. Knežević, Ž. T. Sekulić, M. M. Kragović, J. N. Stojanović, S. R. Mihajlović, D. D. Nišić, D. S. Radulović, B. B. Ivošević, M. M. Petrov, Effects of bentonite binder dosage on the properties of green limestone pellets, *Chem. Ind.* DOI: 10.2298/HEMIND160210023J, 2016.
87. M. Šćiban, D. Kukić, J. Prodanović, M. Klašnja, Tehnička celuloza kao adsorbent jona bakra i hroma, *Zaštita materijala* 55, broj 1, 49-53, 2014.
88. Z. Predojević, Postupci pripreme lignocelulozne sirovine za dobijanje bioetanol, *Hemijska industrija*, DOI 10.2298/HEMIND100217016P
89. M. Carić, D. Soleš, Biomasa kao obnovljiv izvor energije i tehnologija za proizvodnju biogasa, priručnik za petodnevni kurs, Project ref: 2007CB16IPO006-2011-2-19 The project is co-funded by EU through the Bulgaria-Serbia IPA Cross-border Programme, 2014.
90. J. M. Van Langen, van Latenstein, „Pelletizing Ore Mixtures“, AIME, Annual Meeting, San Francisco, USA, 1972.
91. N. Čalić, „Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina“, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 1990

BIOGRAFIJA

Vladimir (Dragiša) Jovanović je rođen u Beogradu 22.09.1967. god. Osnovnu školu završio u Beogradu 1982, a srednju 1986. god. takođe u Beogradu (sa zvanjem dipl. građ. teh. IV stepen). Iste godine upisao je Rudarsko-geološki fakultet (Rudarski odsek). Diplomirao je na Katedri za PMS 09.07.1993. god. Fakultet je završio sa prosečnom ocenom 8,03. Postdiplomske studije upisao 1993. god. na istom fakultetu, a završio 04.04.2000. god. odbranom magistarske teze pod naslovom: "Korelacija uslova peletizacije i kvaliteta peleta flotacijskog koncentrata fluorita“.

Zaposlio se 11.04.1994. god. u Rudarskom Institutu u Zemunu, a od 01.09. iste godine radi u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, u Centru za pripremu mineralnih sirovina.

Vladimir Jovanović učestvovao je na više projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (3 – osnovna istraživanja i 5 – tehnološki razvoj) i bio rukovodilac tri interna projekta. Istovremeno je učestvovao u terenskim istraživanjima, projektovanju i uhodavanju više postrojenja projektovanih u Institutu, kao i u izradi velikog broja studija. Od 12.06.2006. god. ima položen stručni ispit. Oblast naučno-istraživačkog rada Vladimira Jovanovića obuhvata proučavanje postupaka i operacija koji se odigravaju tokom pripreme i koncentracije mineralnih sirovina, a posebno je posvećen postupcima okrupnjavanja prahova koji nastaju tokom valorizacije nemetalnih i sekundarnih sirovina.

U toku dosadašnjeg rada objavio je 82 rada od čega je 3 rada sa SCI liste (dva iz kategorije M22 i jedan M23), 4 rada u časopisima nacionalnog značaja (M51, M52), kao i 67 naučnih saopštenja, od čega 45 saopštenja na međunarodnim skupovima (M33). Ima i 22 saopštenja na nacionalnim skupovima (M63). Od navedenih radova jedanaest se odnose na oblast i tematiku iz ove doktorske disertacije. Na osnovu rezultata u doktorskoj disertaciji ima jedan rad objavljen u časopisu sa SCI liste i jedan u pripremi. Vladimir Jovanović ima 19 prihvaćenih tehničkih rešenja, od toga 3 tehnička rešenja se odnose na tematiku iz prijavljene doktorske disertacije. Tehničko rešenje pod nazivom „Poboljšanje tehnološkog postupka valorizacije litotamnijskog krečnjaka iz ležišta „Dobrilovići“ u postrojenju Zavoda za poljoprivredu Loznica u cilju dobijanja novih asortimana proizvoda“ je i praktično primenjen u ZPL Loznica.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Владимир Д. Јовановић
број индекса P 276

Изјављујем

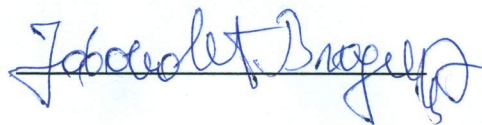
да је докторска дисертација под насловом

Изучавање процеса окупњавања млевеног кречњака ради примене у пољопривреди

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 08.06.2016.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Владимир Д. Јовановић

Број индекса Р 276

Студијски програм Рударско инжињерство

Наслов рада Изучавање процеса окрупњавања млевеног кречњака ради
примене у пољопривреди

Ментор Prof. dr Динко Кнежевић

Потписани/а Владимир Д. Јовановић

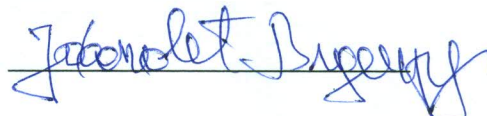
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 08.06.2016.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом: **Изучавање процеса окрупњавања млевеног кречњака ради примене у пољопривреди**, која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

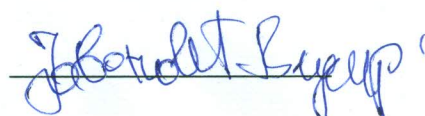
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 08.06.2016.



1. **Ауторство** - Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство - некомерцијално – без прераде.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прераде.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство - делити под истим условима.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.