

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

VIRGINIJUS ŠTREIMIKIS

BIOMASĖS PELENŲ GRANULIAVIMO
TEORINIAI IR TECHNOLOGINIAI ASPEKTAI

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2015, Kaunas

UDK 66.099.2+631.812](043.3)

Disertacija rengta 2006–2014 metais ir ruošiama ginti eksternu. Disertacijoje naudojami UAB „Arvi“ ir ko gamybinėse įmonėse atliktų pramoninių bandymų duomenys.

Mokslinis konsultantas:

doc. dr. Rasa Šlinkšienė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T)

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:
<http://ktu.edu>

© V. Štreimikis, 2015

ISBN xxxx-xxxx

TURINYS

IVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA IR ANALIZĖ.....	8
1.1. Biomasės pelenai, jų savybės ir naudojimas	8
1.1.1. Biomasės pelenai, kaip cheminių trąšų alternatyva.....	8
1.1.2. Pelenų apdorojimo būdai.....	12
1.2. Kalcis, kalcio trąšos ir kalkinimo medžiagos	16
1.3. Trąšų granuliavimas	21
1.3.1. Granuliavimo metodai.....	21
1.3.2. Granulių susidarymo ir augimo mechanizmas	26
1.3.4. Granuliavimo proceso modeliavimas.....	35
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKOS	41
2.1. Naudotos medžiagos	41
2.2. Žaliavų bandinių ruošimas	42
2.3. Tyrimo metodai.....	42
2.3.1. Cheminės analizės metodai	42
2.3.2. Instrumentinės analizės metodai	42
2.4. Granuliavimo metodika.....	43
2.5. Žaliavų bei granuliuotų pelenų savybių tyrimo metodai.....	43
2.6. Trąšų granuliavimo modeliavimo metodika.....	44
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	47
3.1. Biomasės pelenų cheminė sudėtis ir savybės	47
3.2. Defekato cheminė sudėtis ir savybės	51
3.3. Biomasės pelenų granuliavimas	54
3.4. Trąšų granuliavimo proceso modeliavimas ir analizė.....	65
3.5. Biomasės pelenų su priedais granuliavimo technologija.....	73
3.6. Biomasės pelenų naudojimas gaminant NPK trąšas	75
3.7. Sudėtinių trąšų su biomasės pelenais pramoninė gamyba.....	77
3.7.1. Technologinė schema.....	77
3.7.2. Bandomosios pramoninės gamybos parametrai ir jų vertinimas.....	80
IŠVADOS	84
LITERATŪROS SĄRAŠAS	86
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	97
GYVENIMO, MOKSLINĖS IR KŪRYBINĖS VEIKLOS APRAŠYMAS.....	99
PRIEDAI.....	101

SANTRUMPOS

NPK – sudėtinės azoto fosforo kalio trąšos
PK – sudėtinės fosforo kalio trąšos
ME – mikroelementai
RSL – rapsų stiebelių pelenai, gauti laboratorinėje krosnyje
RSP – rapsų stiebelių pelenai, gauti pramoninėje krosnyje
USL – Ukrainos saulėgražų lukštų pelenai
MSL – Moldovos saulėgražų lukštų pelenai
MVT – melasos vandens tirpalas
KFD – karbamido formaldehidinė derva
D – cukraus pramonės atlieka – defekatas
M – melasa
V – vanduo
LST – Lietuvos standartas
IST – įmonės standartas
SGN – vyraujančio dydžio granulių rodiklis
VTA – vienalaikė terminė analizė
DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija
TGA – termogravimetrinė analizė
SM – sausa medžiaga

ĮVADAS

Temos aktualumas

Lietuvoje bei daugeliu atvejų ir visoje Europoje tradicinės energetikos priklausomybė nuo vienintelio tiekėjo kelia rimtų ekonominių ir politinių problemų. Įprastų energetikos žaliavų – gamtinių dujų bei akmens anglies degimo produktai smarkiai veikia pasaulio ekologinę pusiausvyrą, teršia aplinką, didina klimato atšilimą. Todėl pastaruoju metu vis svarbesniais tampa alternatyvūs energetikos šaltiniai – saulės, vėjo ir vandens energija bei biokuras. Biokuro rezervai Lietuvoje yra ganėtinai dideli – nepakankamai organizuotai tvarkomos ir naudojamos menkavertės medienos atliekos, pjuvenos, be to, galima deginti daugelio augalų atliekas – šiaudus. Rementis Lietuvos statistikos departamento duomenimis apie grūdų derlių ir vertinant jų santykį su šiaudais, 2012–2013 m. Lietuvoje buvo gauta apie 4 mln. tonų šiaudų (daugiausia auginant žieminius kviečius, miežius ir žieminius bei vasarinius rapsus). Laukų tręšimas ant dirvos likusiais šiaudais, juos apariant, nėra efektyvus, todėl energetikai siūlo šiaudus naudoti biokatilinėse, kaip alternatyvą medienai. Sudeginus šiaudus susidarytų apie 60 tūkst. t pelenų. Plačiai diskutuojama apie tokio biokuro panaudojimo galimybes šilumos ūkyje, tačiau kol kas šiaudų ir jų pelenų naudojimas nėra racionalus. Tiek medienos, tiek žemės ūkio augalų šiaudų pelenai yra vertingas agrocheminis produktas. Juose randama įvairių augalų mitybai reikalingų pagrindinių elementų: 1–3 % fosforo, 10–25 % kalio; antrinių elementų: – 5–20 % kalcio, 1–2 % magnio bei kai kurių mikroelementų. Priklausomai nuo augalų rūšies, dirvožemio, tręšimo ir biokuro deginimo sąlygų pelenuose gali būti sunkiųjų metalų (kadmio, švino). Tačiau dažniausiai jų kiekiai yra tokie maži, kad neturi jokios neigiamos įtakos. Be to, kad pelenuose yra augalų maisto medžiagų, jie pasižymi šarminėmis savybėmis, ir gali būti naudojami ne tik kaip trąšos, bet ir kaip kalkinimo medžiaga, skirta rūgščioms dirvoms neutralizuoti. Biomasės pelenų naudojimas be specialaus apdorojimo agrocheminiu požiūriu nėra efektyvus, nes sausų pelenų dalelių dydis ir forma labai skiriasi, išbarstant į dirvą jie dulka ir pasiskirsto netolygiai. Tinkamiausias būdas pelenų fizikinėms–mechaninėms savybėms pagerinti yra granuliavimas, kai aglomeracijos būdu dalelės gaunamos norimo, beveik vienodo skersmens ir pakankamo stiprio. Išbarstant į dirvą granuliuotą produktą, jis pasiskirsto tolygiau, ir augalai patręšiami vienodai. Kadangi biomasės pelenų plastiškumas labai mažas, jų granuliavimui reikalingos rišamosios ir plastiškumą didinančios medžiagos, tokios kaip molis, kizelgūras, įvairūs organiniai priedai.

Literatūroje randama duomenų, kad mineralinių trąšų plastiškumą padidina cukraus gamybos iš cukrinių runkelių atlieka – defekatas. Ši atlieka gali būti naudojama ir kaip kalkinimo medžiaga, nes joje yra apie 40 % CaO, o taip pat nedideli kiekiai augalų maisto makro ir mikroelementų (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo). Kadangi defekatas klasifikuojamas kaip atliekos, kurios kaupiasi cukraus pramonės gamyklose, tai jo panaudojimas būtų racionalus ir ekologiniu požiūriu.

Cukraus pramonėje susidaro ir kitas šalutinis produktas – melasa, kuri nedideliais kiekiais naudojama kai kuriose pramonės šakose (maisto, gyvulių pašarų

gamyboje ir t.t.). Ji pasižymi didele klampa, todėl gali būti naudojama kaip rišanti (plastiškumą didinanti) medžiaga.

Pelenų granuliavimo su defekatu ir melasa duomenų nėra. Tokie tyrimai yra svarbūs, nes jų rezultatai leistų gaminti draugiškas aplinkai sudėtines mineralines trąšas, kuriose yra fosforo, kalio, kalcio ir kai kurių mikroelementų bei sumažinti kitose Lietuvos pramonės šakose (energijos, cukraus gamybos) susidarančių atliekų kiekį. Iš minėtų žaliavų pagamintas produktas galėtų būti naudojamas ir kaip trąšos, ir kaip kalkinimo medžiaga. Be to, tikėtina, kad biomasės pelenai ir defekatas galėtų būti naudojami kaip kalio žaliava gaminant bechlores sudėtines NPK trąšas.

Darbo tikslas – nustatyti teorinius ir technologinius aspektus bei sukurti sudėtinių trąšų, gaunamų naudojant biomasės pelenus ir kitas atliekines medžiagas, gamybos technologiją.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti biomasės – rapsų stiebelių, saulėgrąžų lukštų pelenų ir cukraus pramonės atliekos – defekato chemines fizikines savybes bei įvertinti jų tinkamumą trąšoms gaminti.
2. Ištirti ir įvertinti sugranuliuotų biomasės pelenų su priedais fizikines chemines savybes (granulių stiprį, granulimetrinę sudėtį, drėgmę, pH) bei nustatyti šių žaliavų granuliavimo technologinius parametrus.
3. Naudojant programinę įrangą išanalizuoti eksperimentinius rezultatus ir patikslinti nustatytus biomasės pelenų granuliavimo technologinius parametrus bei sukurti principinę technologinę schemą, skirtą biomasės pelenams granuliuoti.
4. Naudojant biomasės pelenus ir defekatą pagaminti sudėtines NPK trąšas bei, įvertinant gauto produkto fizikinius cheminius rodiklius, pateikti technologines prielaidas sudėtinėms trąšoms gaminti.
5. Įvertinant gautus rezultatus, sukurti technologiją NPK trąšoms, naudojant biomasės pelenus ir defekatą, gaminti ir įdiegti ją pramoninėje gamyboje.

Mokslinis naujumas

1. Nustatyta, kad granuliuojant pelenus defekato, melasos ir karbamido formaldehidinės dervos priedai suaktyvina granuliavimo procesą ir pagerina kai kuriuos produkto fizikinius mechaninius rodiklius (granulimetrinę sudėtį ir granulių stiprį) arba prekinės išėigos (frakcijos) kiekį.
2. Naudojant programinę įrangą sudarytas biomasės pelenų granuliavimo proceso matematinis modelis, kompleksiskai aprašantis produkto parametrų (granulimetrinės sudėties, statinio granulių stiprio, drėgmės) kitimo priklausomybę nuo eksperimento sąlygų (žaliavų sudėties ir drėgmės, returo kiekio).

Praktinė vertė

1. Nustatyti biomasės pelenų granuliavimo su defekatu optimalūs technologiniai parametrai ir pateikta galima sudėtinių (PK) trąšų su mikroelementais formulė.
2. Sukurta sudėtinių (PK) trąšų, gaunamų naudojant biomasės pelenus ir defekatą principinė schema.
3. Laboratorinėmis sąlygomis sukurta sudėtinių NPK trąšų gamyba išbandyta pramoninėmis sąlygomis ir gautas kokybiškas produktas, kuris realizuojamas trąšų rinkoje.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbti 4 recenzuojami straipsniai, iš jų 2 Thompson Reuters Web of Knowledge duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą, 3 publikacijos konferencijų, 2 iš jų tarptautinės, pranešimų medžiagoje ir kartu su bendraautoriais gauti 2 patentai.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų apibendrinimas, išvados, 176 literatūros šaltinių sąrašas, publikacijų sąrašas ir priedai. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 96 puslapiuose, įskaitant 35 lenteles ir 36 paveikslus.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Defekatas ir melasa teigiamai veikia biomasės pelenų granuliavimo procesą, pagerina produkto fizikines mechanines savybes: granuliometrinę sudėtį ir granulių stiprį bei padidina prekinės išėigos kiekį.
2. Naudojant matematinį modelį galima kompleksiskai įvertinti produkto kokybės rodiklių priklausomybę nuo pasirinktų granuliavimo proceso parametrų, o nustatyti dėsningumai leidžia parinkti optimalias granuliavimo sąlygas ir kokybiškai valdyti technologinį procesą.
3. Pramoninėmis sąlygomis, naudojant biomasės pelenus, galima pagaminti sudėtines mineralines trąšas, kurių fizikinių cheminių savybių rodikliai atitinka biriosioms trąšoms keliamus kokybės reikalavimus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA IR ANALIZĖ

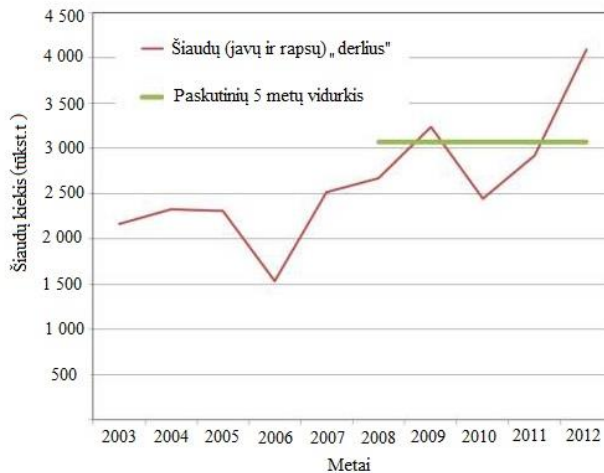
1.1. Biomasės pelenai, jų savybės ir naudojimas

1.1.1. Biomasės pelenai, kaip cheminių trąšų alternatyva

Biomasės deginimas yra vienas iš svarbiausių atsinaujinančių šaltinių šiluminei energijai gauti, mažinant naftos, dujų arba akmens anglies naudojimą mūsų respublikoje. Kuriai naudojama biomasė gali būti įvairaus pavidalo – malkos, susmulkinta mediena arba miško atliekos, briketai, granulės, šiaudai, augalinės produkcijos perdirbimo atliekos ir net nekondiciniai grūdai. Sudeginus bet kurį biokurą lieka pelenai, kurių panaudojimas kol kas nėra efektyvus ir priklauso nuo daugelio faktorių. Kai kuriose šalyse pelenai sunaudojami tiesiog keliams tiesti (Nawaz, 2013; Hotipoglu et al., 2008; Mulder, 1996), o daugeliu atvejų – betonui gaminti (Cheerarat, Jaturapitakkul, 2004; Ferrarris et al., 2001; Cordeiro et al., 2008; Cook, 1982; Chopra et al., 1981; Detwiler, 2002; Dhir, Jones, 1999; Diamond, 1984; Malhotra, 2002). Tačiau pelenai – vertinga atlieka, kurioje yra nemažai kalcio, fosforo, kalio, magnio bei mikroelementų (mangano, cinko, vario). Žemės ūkio specialistai kalba apie pelenų, kaip trąšų agrocheminį ir ekonominį efektyvumą, todėl jie galėtų būti alternatyva cheminėms trąšoms (Olanders, Steenari, 1995; Repšienė, Nekrošienė, 2009). Pelenų cheminė sudėtis skiriasi priklausomai nuo dirvos derlingumo, naudotų trąšų cheminės sudėties, deginimo sąlygų – oro pertekliaus koeficiento, deginimo krosnies konstrukcijos (Wildbacher, 2007). Biomasės pelenuose beveik nėra chloro, todėl jie tinka visiems augalams tręšti, o ypač tiems, kurie nemėgsta chloro – grikiams, bulvėms, lubinams (Piekarczyk et al., 2011; Kučinskas ir kt. 1999). Pelenuose esantis kalis (K) gerai tirpsta vandenyje ir augalai jį lengvai pasisavina. Fosforas (P) pelenuose yra mažiau tirpus vandenyje, bet rūgščiose dirvose tampa tirpiaisiais fosfatais, kurie augalų lengvai pasisavinami, todėl daro teigiamą poveikį augalams. Didelis kalcio (Ca) kiekis pelenuose leidžia juos naudoti kaip kalkinimo medžiagą, kuri ne tik padidina augalų derlių, bet ir sumažina dirvos rūgštingumą, tuomet augalai ne tik geriau pasisavina P ir K bei antrinius makroelementus (Ca ir Mg) bei pagerina dirvožemio struktūrą – dirvožemis būna purus, nesupuolęs, oras ir vanduo lengviau pasiekia augalų šaknis. Per didelis pelenų kiekis gali turėti ir neigiamą poveikį, nes kai dirvos tirpalo pH rodiklis didesnis negu 7,0, fosforas, geležis, boras, manganas, varis, cinkas ir kalis yra augalų pasisavinami sunkiau, todėl prieš naudojant pelenus būtina įvertinti dirvos rūgštingumo rodiklius (Iannotti, 2013; Insam, Knapp, 2011; Sander, Andren, 1997; Schiemenz, Lobermann, 2010; Schiemenz et al., 2011; Steenari et al., 1998).

Vertinant skirtingų rūšių medienos pelenų sudėtį nustatyta, kad tinkamiausi augalams tręšti yra beržinių malkų pelenai, nes juose yra daugiausia maisto medžiagų 7,1 % P_2O_5 , 13,8 % K_2O ir 36,3 % CaO (Šeškas, 2011), o lyginant skirtingų žemės ūkio augalų likučių pelenų sudėtį – rapsų stiebelių pelenai, nes juose ne tik daug maisto medžiagų tokių, kaip fosforas, kalis, kalcis ar magnis, bet taip pat ir mikroelementų – cinko, vario, kobalto, mangano, geležies. Akmens anglies pelenai, kuriuose yra nedaug kalio, fosforo ir kalcio, praktiškai netinka augalams tręšti (Insam, Knapp, 2011; Šeškas, 2011; Genutis, 2005). Be augalams reikalingų maisto medžiagų pelenuose gali būti ir nežymūs kiekiai sunkiųjų metalų

(gyvsidabrio, kadmio, nikelio ar chromo). Tačiau kai kuriuose literatūros šaltiniuose teigiama, kad ir tokių pelenų panaudojimas sodininkystėje nesukelia problemų (Sander, Andren, 1997; Šeškas, 2011). Vis didėjančios biodyzelinio kuro gamybos metu sunaudojamos rapsų sėklos, o šiaudai tampa biodyzelino gamybos atlieka (Gumbytė ir kt., 2013). Jų kiekis priklauso nuo auginamų rapsų plotų ir derlingumo. Lietuvos atsinaujinančių energetikos išteklių naudojimo skatinimo plane 2010–2020 m teigiama, kad metinis šiaudų potencialas siekia 4 mln. tonų (Povilaitis ir kt., 2010; LITBIOMA, 2008). Iš jų didžiąją dalį (40 %) sudaro kviečių šiaudai, o vasarinių ir žieminių rapsų šiaudai sudaro apytikriai 20–30 %. Pagal Lietuvos energetikos konsultantų asociacijos duomenis bioenergetikoje sunaudojamų šiaudų kiekis, neskaiciuojant 2009 m. krizės, nuolat auga „1.1 pav.“ (Nagevičius, 2013).



1.1 pav. Lietuvoje susidarantis šiaudų kiekis (Nagevičius, 2013)

Įvairios biomasės pelenų cheminės sudėties palyginimas pateikiamas Lenkijos mokslininkų darbe (Piekarczyk et al., 2011). 1.1 lentelėje matyti makroelementų kiekiai rapsų, kviečių, miežių ir šieno pelenuose, gautuose dviejose skirtingose Lenkijos vietose esančiose katilinėse. Tame pačiame darbe yra nustatyti mikroelementų ir sunkiųjų metalų kiekiai, kurie lieka pelenuose deginant įvairius šiaudus ir šieną „1.2 lent.“.

1.1 lentelė. Makroelementų kiekis pelenuose ir jų pH (Piekarczyk et al., 2011)

Koncentracija, g/kg	Kiesielicos katilinės pelenai			Mocheleko eksp. stoties pelenai		
	Kviečių šiaudai	Šienas	Rapsų šiaudai	Kviečių šiaudai	Miežių šiaudai	Rapsų šiaudai
P	5,8	16,2	8,4	16,7	20,7	22,6
K	75,0	127,8	161,0	232,4	247,3	90,5
Ca	64,9	174,5	145,9	71,5	80,1	207,3
Mg	5,3	14,7	5,9	5,4	5,2	7,4
pH	9,8	10,5	10,2	10,2	10,0	10,7

1.2 lentelė. Mikroelementų ir sunkiųjų metalų kiekis pelenuose (Piekarczyk et al., 2011)

Koncentracija, mg/kg	Kiesielicos katilinės pelenai			Mocheleko eksp. stoties pelenai		
	Kviečių šiaudai	Šienas	Rapsų šiaudai	Kviečių šiaudai	Miežių šiaudai	Rapsų šiaudai
Cu	25,6	43,4	33,0	33,5	31,3	39,0
Mn	606,8	1297,7	310,1	1228,7	1035,8	539,2
Zn	64,9	162,6	133,8	265,4	289,2	194,2
Fe	3158,0	4068,0	2861,0	3491,0	2200,0	6192,0
Pb	5,8	2,5	2,6	4,7	1,9	3,2
Cd	1,8	2,4	1,4	0,8	0,4	0,2
Ni	0,3	7,1	1,2	1,6	1,7	5,1
Cr	18,7	12,4	8,3	6,8	5,8	8,6
Hg·10 ³	4,3	8,9	7,7	0,8	0,9	2,0

Švedijos žemės ūkio mokslo universiteto darbuotojai taip pat tyrė rapsų ir kitų augalų šiaudų pelenų cheminę sudėtį, kuri pateikiama 1.3 lentelėje (Sander, Andren, 1995).

1.3 lentelė. Kai kurių augalų šiaudų pelenuose esančių pagrindinių ir antrinių elementų kiekiai (Sander, Andren, 1995)

Elementai	Šiaudų pelenų cheminė sudėtis, %			
	Kviečių	Miežių	Rugių	Rapsų
P	1,3	1,7	1,6	2,1
K	12,1	15,4	20,8	15,8
Ca	6,3	8,5	10,5	19,6
Mg	0,8	0,6	1,2	1,7

Iš pateiktų duomenų matyti, kad pelenuose esančių maisto medžiagų koncentracija labai skiriasi priklausomai nuo augalų rūšies, pvz.: kalio kiekis kinta nuo 12,1 iki 20,8%, o kalcio nuo 6,3 iki 19,6 %. Fosforo koncentracija šių augalų pelenuose yra nedidelė ir kinta nuo 1,3 iki 2,1 %. Didžiausias maisto medžiagų kiekis buvo nustatytas rapsų bei rugių šiaudų pelenuose.

Fosforo koncentracijos duomenų, gautų Vokietijoje tiriant įvairių rūšių rapsų pelenus, analizė rodo, kad deginant ne šiaudus, o nekondicinius grūdus, P koncentracija gali būti didesnė, nei deginant šiaudus „1.4 lent.“ (Schiemenz et al., 2011).

1.4 lentelė. Fosforo kiekis kai kurių augalų pelenuose (Schiemenz et al., 2011)

Pelenų rūšis	Fosforo koncentracija, %
Medžio	0,90–1,70
Kviečių šiaudai	1,30
Rapsų stiebelių šiaudai	2,10
Grūdų pelenai	10,40

Iš įvairiose šalyse skelbiamų darbų matyti, kad pagrindinių maisto medžiagų koncentracija įvairios kilmės pelenuose gali žymiai skirtis, todėl labai svarbu žinoti konkrečių pelenų sudėtį. Šie skirtumai atsiranda ne tik dėl augalų rūšies, bet ir dėl dirvos savybių, tręšimo, klimatinių sąlygų, o taip pat dėl deginimo įrengimų ir degimo proceso skirtingų parametrų. Daugeliu atvejų gana didelės yra kalio ir kalcio koncentracijos, todėl pelenus žemės ūkyje galima naudoti ne tik kaip trąšas, bet ir kaip dirvos gerintoją. Nuolat didėjant biokuro suvartojimui didėja ir iš biomasės gaunamų pelenų kiekis, todėl būtina spręsti jų panaudojimo galimybes. Racionaliam pelenų panaudojimui svarbu įvertinti pelenuose esančių maisto medžiagų apykaitos ciklą ir prijungti jį prie natūraliai gamtoje vykstančio medžiagų apykaitos ciklo. Apykaitos ciklas (dirvožemis/veikli medžiaga → šaknys/augmenija → deginimas → pelenai → dirva) turi būti maksimaliai uždarytas (Navickas, Venslauskas, 2012; ASU, 2013a).

Sunkiųjų metalų vidutinės koncentracijos įvairių pelenų, gautų deginant medžio žievę nejudančio sluoksnio krosnyse, frakcijose pateikiamos 1.5 lentelėje. Lakiųjų sunkiųjų metalų (cinko, kadmio, švino) junginių koncentracija daug kartų didesnė pelenuose iš filtro nei pakuros pelenuose. Tai paaiškinama tuo, kad lakieji sunkiųjų metalų junginiai degimo procese pereina į dujinę fazę, sudarydami naujas labai mažas pelenų daleles (aerzoliūs), arba akumuliuojasi ant esamų išmetamų pelenų dalelių paviršiaus (Oberberger et al, 1995a).

1.5 lentelė. Vidutinė sunkiųjų metalų koncentracija įvairiose medžio žievės pelenų frakcijose (Wildbacher, 2007)

Elementas mg/kg	Pakuros pelenai	Pelenai iš ciklonų	Pelenai iš filtro
Cu	164,6	143,1	389,2
Zn	432,5	1870,4	12980,7
Co	6,5	19,0	17,5
Mo	2,8	4,2	13,2
As	4,1	6,7	37,4
Ni	66,0	59,6	63,4
Cr	325,5	158,4	231,3
Pb	13,6	57,6	1053,3
Cd	1,2	21,6	80,7
V	43,0	40,5	23,6
Hg	0,01	0,04	1,47

Sunkiųjų metalų kiekiai nustatyti pačiose smulčiausiose pelenų frakcijose (tankaus audinio filtrų pelenuose) viršija leistinas normas trąšose (pvz., Cd leistina norma 50 mg/1kg P₂O₅), (EFMA, 2003), todėl šios pelenų frakcijos negalima naudoti žemės ūkyje ar miškininkystėje. Kitas pelenų frakcijas (pakuros ir cikloninius pelenus), kurios paprastai sudaro daugiau kaip 90 % masės, galima tarpusavyje maišyti atitinkamais santykiais ir naudoti žemės ūkyje arba miškininkystėje kaip trąšas arba kalkinimo medžiagas.

Be minėtų medžiagų, skirtingos rūšies medienos biomasės pelenuose yra silicio, aliuminio, geležies, mangano junginių „1.6 lent.“ (Oberberger et al, 1995b; Ruckebauer et al., 1996).

1.6 lentelė. Si, Al, Fe, Mn koncentracija pelenuose, gautuose deginant įvairią biomasę

Junginys, % (SM)	Žievės pelenai	Skiedrų pelenai	Pjuvenų pelenai
SiO ₂	26,0	25,0	25,0
Al ₂ O ₃	7,1	4,6	2,3
Fe ₂ O ₃	3,5	2,3	3,8
MnO	1,5	1,7	2,6

Silicis ekologiniu požiūriu yra neutralus, netirpus, atskirais atvejais gerinantis dirvos struktūrą elementas. Aliuminio koncentracija viršutiniame molingo dirvožemio sluoksnyje yra didelė (kinta nuo 15 000 iki 60 000 mg/kg), todėl pelenuose esantis šio elemento kiekis yra nereikšmingas. Be to, jeigu dirvos pH vertė yra didesnė nei 5, aliuminis netirpus ir ekologiniu požiūriu neutralus. Kai dirvos pH vertė yra mažesnė nei 3,8 (pvz., miško dirva), Al³⁺ jonai atsipalaiduoja ir kenkia augmenijai. Pelenų, gautų deginant biomasę, šarminis poveikis didina dirvožemio pH vertę ir riboja aliuminio atsipalaidavimą. Geležis ir manganas yra priskiriami prie mikroelementų, todėl nedidelis jų kiekis pelenuose, daro šią biomasės atlieką dar naudingesne (Oberberger, 1997; Zhang et al., 2001).

Elementai, esantys pakuros ir cikloniniuose pelenuose, paprastai išreiškiami oksidais, tačiau jie gali būti hidroksidų, karbonatų ir sulfatų pavidalo. Karbonatų kiekis įvairiose pelenų frakcijose labai priklauso nuo drėgmės ir atmosferos, kur yra didelis CO₂ kiekis (ortakiuose, aplinkos ore) poveikio trukmės, o taip pat nuo deginimo temperatūros. Galima teigti, kad jeigu deginimo temperatūra yra aukšta, o lakiųjų pelenų išbuvimo trukmė ortakiuose nereikšminga (esant maksimaliai katilinės įrangos apkrovai), anglies kiekis pelenuose bus nedidelis.

1.1.2. Pelenų apdorojimo būdai

Biomasės pelenų panaudojimas be specialaus apdorojimo, nėra pats efektyviausias (Clarholm, 1994; Yusiharni et al., 2007; Marruzzo et al., 2004; Raison, Mcgarity, 1980; Steenari et al, 1998; Svantesson, 2000). Pelenų dalelių dydis yra nevienodas, išberiant į dirvožemį jos išsibarsto netolygiai, todėl agrocheminis poveikis augalams ir dirvožemiui nėra optimalus. Kaip ir mineralinėms trąšoms, taip ir pelenų fizikinėms mechaninėms savybėms pagerinti tinkamiausias būdas yra granuliavimas, kai aglomeracijos metu atskiros smulkios dalelės virsta panašaus dydžio, norimo diametro granulėmis. Išbarstant į dirvožemį granuluotas produktas pasiskirsto gerokai tolygiau ir augalai patėrjami vienodai.

Viena iš svarbiausių problemų, susijusių su biomasės pelenų granuliavimu yra mažas pelenų plastiškumas, dėl kurio granuliu didėjimas („augimas“), vykstant dalelių aglomeracijai, praktiškai neįmanomas.

Žinoma, kad pelenų granuliavimas būgniniuose granulatoriuose vyksta geriau, t.y. gaunamos vienesnio skersmens dalelės, kai papildomai pridedama įvairių rišamųjų medžiagų. Taip pat yra žinoma, kad trąšų mišinių, kurių

plastiškumas yra mažas, atveju, granuliavimo ir produkto kokybės parametrus pagerina molio ar kizelguro priedas (US PATENT Humphries, 1998; UNIDO, 1980; UNIDO, 1998). Nustatyta, kad molio priedas taip pat sumažina pelenų tirpimo ir skverbimosi į dirvožemį greitį (Reisegger, 2010). Kai kurie autoriai granuliuojamų mišinių plastiškumui padidinti siūlo naudoti organinius priedus, kadangi tokie priedai padidina produkto granuliuotumą, optimizuoja frakcinę sudėtį ir leidžia produktą panaudoti kaip kokybiškas trąšas. Pelenų granuliavimo proceso ir produkto kokybiniai parametrai taip pat pagerėja, kai į granuliuojamą mišinį įmaišoma poliamino alkilolio ar dolomito (Marruzzo et al., 2004; Svantesson, 2000).

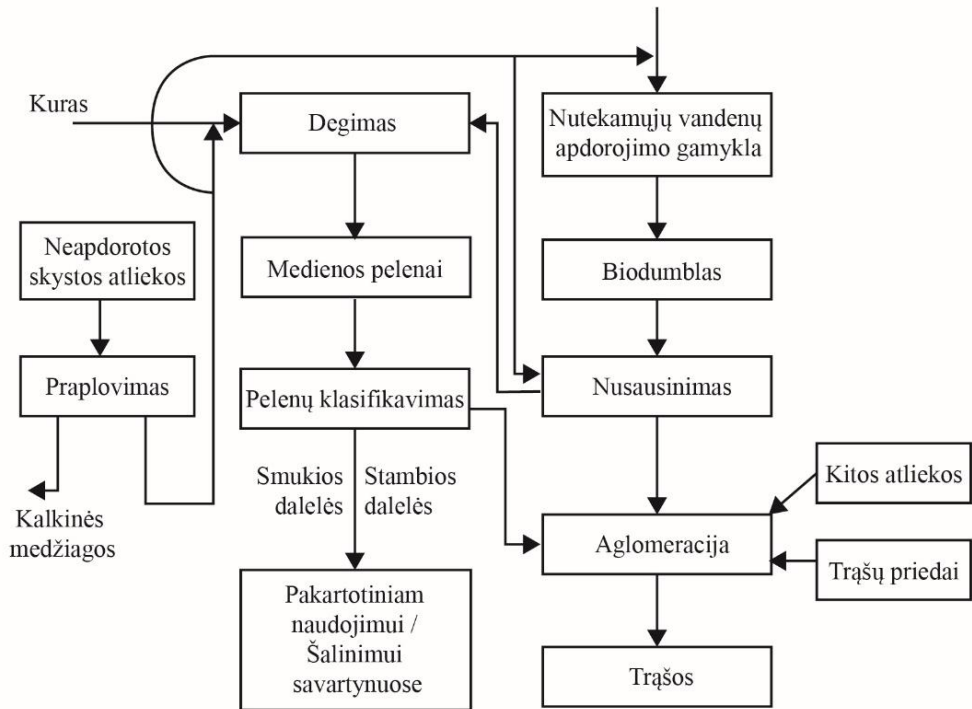
Pelenų granuliuotumą gamyba masę drėkinant vandeniu yra įprastas pirminis pelenų apdirbimo būdas. Tokia technologija plačiai naudojama Švedijoje (Lundborg, 1998). Granuliuojant pelenus sumažinamas dulkių kiekis perdirbimo ir naudojimo metu. Granuliuoti pelenai švelniau veikia dirvožemį ir augalus, sulėtina maisto medžiagų veikimą ir jų išsiplovimą, o taip pat gruntinių vandenų užteršimą. Literatūroje (Vesterinen, 2003), kurioje aprašoma Švedijoje ir Suomijoje žinoma pelenų perdirbimo ir naudojimo praktika teigiama, kad pelenų granuliavimas gali būti atliekamas įvairiais žinomais metodais. Vienas iš jų – betono ruošimo įrangos pritaikymas.

Yra žinoma, kad medžių augimui reikalingų maisto medžiagų yra ne tik pelenuose, bet nuotekų dumble, todėl šių atliekų mišinys gali būti naudojamas miškams tręšti. Paskutiniaisiais metais plečiasi biomasės pelenų ir nuotekų dumblo pelenų apdorojimo tyrimai. Siūloma nuotekų dumblo pelenus termiškai apdoroti 850–1100 °C temperatūroje pridendant magnio, kalcio ir kalio chloridų. Terminio apdorojimo metu pašalinami sunkieji metalai, o fosforas transformuojamas į augalams pasisavinamą pavidalą (Adam et al., 2009; Donatello et al., 2010; Franz, 2008; Gorazda et al., 2003; Mattenberger et al., 2010; Nowak et al., 2011; Vogel et al., 2010).

Taip pat žinoma, kad nuotekų dumblo pelenai gali būti apdorojami sieros rūgštimi, gautas tirpalas valomas jonitiniuose filtruose ir pagaminama techninė fosforo rūgštis, kuri gali būti naudojama trąšų gamyboje, pvz., gaminant kalcio fosfatą (Gorazda et al., 2005; Gorazda et al., 2006; Gorazda et al., 2007).

Literatūroje (Vesterinen, 2003) teigiama, kad granuliuoto pelenų ar nuotekų dumblo mišinio naudojimas būtų efektyvesnis. Pelenų ir dumblo granuliavimas gali būti atliekamas skirtingo pajėgumo granulatoriais, dozuojant skirtingą pelenų ir dumblo santykį bei kiekius. Kai kuriais atvejais, nuotekų dumblo granulės gali būti padengiamos pelenais. Esant didesniam vandens kiekiui dumble ir jam reaguojant su pelenuose esančiais kalcio junginiais mišinys gali sukietėti. Drėgmės ir sausos medžiagos santykio parinkimas yra svarbus granuliavimo proceso technologinis parametras.

Granuliuojant pelenų ir dumblo mišinį papildomai galima pridėti ir kitų makro ar mikroelementų maisto medžiagų. Tokio proceso blokinė schema pateikiama 1.2 paveiksle, o gauto produkto granuliuotumą savybių rodikliai – 1.7 lentelėje.



1.2 pav. Trąšų gavimo iš biomasės ir nuotekų dumblo blokinė schema (Vesterinen, 2003)

1.7 lentelė. Pelenų – dumblo granulių savybių rodikliai (Vesterinen, 2003)

2–10 mm dydžio granulių dalis, %	85
Dumblo drėgnumas, %	50–60
Pelenų dalis, %	33
Nuotekų dumblo dalis, %	67
Fosforo koncentracija, g/kg	13–17
Azoto koncentracija, g/kg	15–17

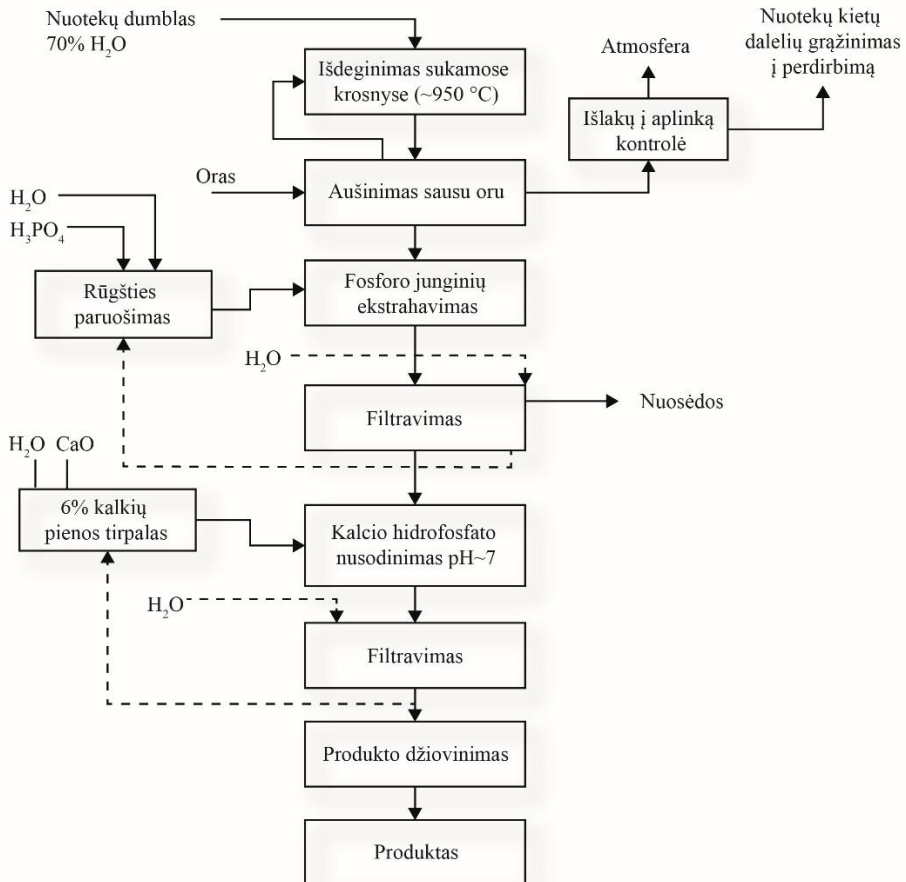
Iš 1.7 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad pelenų dumblo granulės yra didesnės negu standartinių trąšų, kurios paprastai naudojamos tręšti miškams. Atlikus šių pelenų–dumblo trąšų agronominius tyrimus nustatyta, kad jos labai efektyviai veikė šiltnamyje tręšiant beržų sodinukus. Taip pat galima teigti, kad granulės yra labai drėgnos (50–60 % drėgnumas), todėl tokiam granuliuotam produktui būtinos atitinkamos sandėliavimo sąlygos (kieto pagrindo aikštelė su stogine).

Literatūroje (Haraldsen, 2010) minima, kad tikslinga pelenus maišyti ne tik su nuotekų dumbliu ar kompostu, bet ir su kitomis pramonės atliekomis ir panaudoti žemės ūkyje, kaip dirvožemio gerinimo medžiagą. Norvegijoje (Brod et al., 2012) buvo pagamintos trąšos, medžio pelenus, kuriuose yra daug kalcio, magnio, kalio ir fosforo, maišant su kaulamilčiais, kuriuose yra azoto ir fosforo. Agrocheminiu

požiūriu gautos efektyvios trąšos, nes kviečių derliaus prieaugis buvo toks pat, kaip ir naudojant mineralines NPK trąšas. Be to, šis mišinys gerokai sumažino dirvos rūgštingumą.

Austrijoje, kaip ir visame pasaulyje taip pat didėja biomasės naudojimas energetikoje, todėl didėja ir biomasės pelenų kiekis, pvz., 2009 metais Austrijoje buvo gauta 130 000 t pelenų. Jie naudojami dirvožemiui tręšti, kompostavimui, o taip pat kitose pramonės šakose (asfalto, betono, kosmetikos), tačiau didelė pelenų dalis yra tiesiog nepanaudojama ir užkasama kaip atliekos. Šioje šalyje buvo bandyta biomasės pelenus, kaip šarminę medžiagą skirtą terpės pH reguliuoti, panaudoti atliekų fermentacijos procesui, kurio metu gaunamos biodujos (Seewald et al., 2010).

Lenkijos mokslininkai siūlo technologiją, kai sudeginus nuotekų dumblą, gautus pelenus ekstrahuojant azoto ir fosforo rūgštimi ir nusodinant 6 % kalkių pienu, gaunamas precipitatas – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gorazda et al., 2012). Tokio proceso blokinė schema pateikiama 1.3 paveiksle. Gautas produktas atitinka pašarinių kalcio fosfatų reikalavimus.



1.3 pav. Fosfatų gavimo iš nuotekų dumбло blokinė schema (Gorazda et al., 2012)

Kaip atsinaujinantys energijos šaltiniai gali būti naudojamos ir saulėgražų aliejaus gamybos atliekos. Vengrijoje planuojama, kad šios atliekos bendrojoje energijos gamyboje 2020 metai sudarys 13 %. Vykdamas laboratorinius tyrimus, tokie saulėgražų biomasės pelenai pilotiniame įrenginyje buvo konvertuojami į kalio sulfatą (Fulop et al., 2010). Pirmiausia pelenuose esantis kalis ekstrahuojamas šarminiu tirpalu 80–90 °C temperatūroje ir veikiant sieros rūgštimi neutralizuojamas. Iš gauto tirpalo aušinant iškristalizuojamas kalio sulfatas, kuris toliau filtruojamas ir džiovinamas. Ekstrakto atliekos apdorojamos gipsu bei anglies dioksidu, gaunama dirvožemio gerinimo medžiaga su padidintu kalcio karbonato kiekiu.

Andalūzijoje alternatyviai energijai gauti naudojamos alyvuogių aliejaus gamybos atliekos. Atliekų pelenuose yra 5–44 % kalcio karbonato ir 1,4–5,8 % kalio, todėl šios atliekos galėtų būti tinkamos kaip trąšos ir dirvožemio gerinimo medžiaga žemės ūkyje (Nogales et al., 2010).

Ukrainoje granuliuojant saulėgražų lukštų pelenus gaminamas produktas „Ekoplant“ PK 8–30. Šių mineralinių trąšų granulės dydis kinta ribose nuo 1 iki 6 mm, o higroskopiskumas yra gana mažas, tačiau granulės silpnos (BAL TIC AGRO, 2013).

Apžvelgus literatūros duomenis matyti, kad biomasės pelenų panaudojimo kryptys labai plečiasi – nuo tiesioginio panaudojimo kaip trąšų ar dirvožemio gerinimo medžiagos iki pelenų cheminio apdorojimo, perdirbimo ir naujų cheminių produktų gavimo.

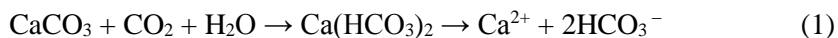
1.2. Kalcis, kalcio trąšos ir kalkinimo medžiagos

Kalcis priskiriamas antrinėms augalų maisto medžiagoms. Šis elementas reikalingas geram augalų išsisknijimui, normaliam augalų vystymuisi ir būtinas dideliame ir kokybiškame derliui gauti. Jis didina fermentų aktyvumą, veikia vitaminų biosintezę, reikalingas organinėms rūgštims neutralizuoti, stiprina maisto medžiagų apykaitą ir suteikia augalams tvirtumo (Brazauskienė, Rutkauskienė, 2006; WILEY–VCH, 2007; Kučinskis ir kt., 1999). Daugiausia šio elemento yra stiebuose ir lapuose. Nuo kalcio kiekio priklauso vaisių ir daržovių audinių tvirtumas ir laikymasis sandėliavimo metu.

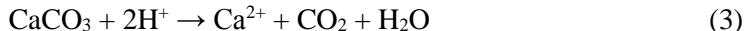
Kalcis būtinas fiziologinei dirvos tirpalų pusiausvyrai, kurioje veikia kaip dirvos neutralizatorius. Nuo dirvos rūgštingumo labai priklauso įvairių maisto medžiagų pasisavinamumas bei jų tarpusavio antagonistinis poveikis. Labai svarbu, kad dirvos tirpaluose būtų subalansuotas ne tik maisto medžiagų kiekis, bet ir jų santykis, nes K, Ca, Mg, Na jonų antagonizmas dažnai sutrikdo augalų mitybą. Kalcio perteklius apsunkina kalio ir magnio, o kalio perteklius – kalcio ir magnio patekimą į augalą. Esant kalcio trūkumui, dirvožemio tirpaluose išivyrąja vienvalenčiai katijonai (H^+ , Na^+ ir K^+) ir suardo jo fiziologinę pusiausvyrą. Esant rūgščiam dirvožemiui augalai kalio pasisavina per mažai, nes jam patekti į augalo šaknis trukdo vandenilio jonai, o tai smarkiai pablogina šaknų vystymąsi ir augimą. Įvedus kalcio, dirvos tirpalo pusiausvyra atsistato. Kalcis žymiai pagerina dirvožemio struktūrą (padidėja pralaidumas drėgmei, aeracijai), sustiprėja augalų atsparumas ligoms, sumažėja piktžolių kiekis.

Randama daug literatūros ir rekomendacijų apie azoto, fosforo ir kalio trąšų naudojimą, tačiau apie kalcį užsimenama retai. Vakarų Europoje, kur gaunami gerokai didesni derliai, tręšimas kalciumu yra neatskiriama auginimo technologijos dalis (BIOPROTAN, 2014; Hart, 1998; Kenlyn et al., 1994; Kirschner, 1997; MARS MINERAL, 2013; Rao, 1993)

Kalcis dirvožemyje daugiausia yra karbonatų arba silikatų pavidalo, o taip pat jonizuotas koloidiniuose tirpaluose. Pagrindiniai kalcio mineralai dirvoje yra kalcitas CaCO_3 ir dolomitas $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Mažesni kalcio kiekiai randami gipse CaSO_4 , įvairiuose kalcio fosfatuose (fosforituose, apatituose). Kalcio karbonatų (kalcito ir dolomito) tirpimas vyksta mikroorganizmams skaidant organines dirvožemio medžiagas. Skylant karbonatams pradžioje susidaro gerai tirpstantis kalcio hidrokarbonatas, kuris disocijuoja į Ca^{2+} ir HCO_3^- jonus. Vandenilio jonai neutralizuojasi susidarant CO_2 ir H_2O . Dalis susidariusių laisvų Ca^{2+} jonų sureaguoja su dirvožemio tirpale esančiais anijonais, o likusius absorbuoja molio mineralai ar humusinės medžiagos. Ši, dirvožemyje vykstantį procesą, galima aprašyti reakcijomis:



arba išreikšti sumine lygtimi:



Kalcio jonų koncentracija, priklausomai nuo dirvožemio tirpalo pH, gali kelis kartus viršyti kitų katijonų Mg^{2+} , K^+ koncentraciją. Kartais ji siekia 500–3000 mg/kg. Tokių dirvų kalkinti nereikia, tačiau rūgštinėse dirvose kalcio poveikis svarbus reguliuojant dirvos rūgštingumą, stabilizuojant dirvos struktūrą bei palaikant mikroorganizmų veiklą (Paleckienė, Sviklas, 2012; Sviklas, 1993). Kalcio trūkumą dirvožemyje kompensuoja kalcio trąšos arba kalkinimo medžiagos (LST, 2001; Sviklas ir kt., 2006; Sviklas ir kt., 2008).

Pagal cheminę sudėtį kalcio trąšos ir kalkinimo medžiagos skirstomos į 6 grupes:

1. trąšos, kuriose kalcis yra kalcio karbonato pavidalo (CaCO_3);
2. negesintos kalkės, kuriose kalcis yra kalcio oksido pavidalo (CaO);
3. gesintos kalkės, kuriose kalcis yra kalcio hidroksido pavidalo ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
4. gipsas, kuriame kalcis yra kalcio sulfato pavidalo (CaSO_4);
5. šarminiai šlakai – metalurgijos pramonės atliekos, kalcis yra kalcio silikatų pavidalo (Ca_2SiO_4);
6. trąšos, gautos, gamtiniams mineralams, sąveikaujant su cheminėmis medžiagomis, kuriose kalcis gali būti kalcio nitrato, kalcio sulfato, kalcio fosfatų pavidalo ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4).

Pirmųjų keturių grupių kalcio trąšos yra gamtiniai mineralai arba jų pirminio perdirbimo produktai, kurie tiesiogiai naudojami kalkinimui arba dedamos kaip kondicionavimo priedai į kitas trąšas. Penktos grupės trąšos susidaro pramoninių

procesų metu. Tai mineralinės atliekos, kuriose daug neutralizuojančių kalcio junginių, tačiau gali būti ir augalams kenksmingų komponentų, todėl būtina įvertinti jų cheminę sudėtį. Tolimesnį jų naudojimą lemia neutralizuojančio kalcio ir kitų medžiagų kiekis, transportavimo sąlygos, reikalingų papildomų lėšų dydis.

Efektyviausios yra šeštos grupės kalcio trąšos, kurios gaunamos gamtinius mineralus veikiant rūgštimis. Pavyzdžiui, dolomitą veikiant azoto rūgštimi, galima gauti skystąsias azoto, kalcio, magnio trąšas. Taip pat žinoma kalcio amonio salietra – tai biri azoto trąša, papildyta kalciumu ir magniu (Šlinkšienė, 1999; AHEMA, 2013).

Daug kalcio yra fosforo trąšose (superfosfate, nitrofoskoje ir kt.), tačiau jose kalcis yra citrate tirpus pavidalo ir jo įsisavinimas labai lėtas.

Specialių kalcio trąšų Lietuvoje nebuvo vartojama, nes sistemingai kalkinant rūgščius dirvožemius bei naudojant Kėdainiuose gaminamą paprastą arba dvigubą superfosfatą, o Jonavoje – nitrofoską, Lietuvos laukai buvo nuolatos papildomi kalcio atsargomis. Nustojus gaminti nitrofoską ir sumažėjus superfosfato panaudojimui, taip pat nustojus sistemingai kalkinti laukus, daugelyje Lietuvos dirvožemių sumažėjo kalcio kiekis. Dėl šios priežasties būtinas papildomas laukų tręšimas kalcio trąšomis (ASU, 2013b; Baužienė, 2013; Šumskis, 2010). Pagrindinių kalcio trąšų cheminės sudėties ir maisto medžiagų koncentracijos duomenys pateikiami 1.8 lentelėje.

1.8 lentelė. Pagrindinės kalcio trąšos

Trąšos	Formulė ir komponentai	Maisto medžiagų kiekis, %				
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
Kalcio amonio salietra	NH ₄ NO ₃ +CaCO ₃ +MgCO ₃	21–26	–	–	10–22	0–7
Kalcio cianamidas	CaCN ₂	21	–	–	70	–
Kalcio nitratas	Ca(NO ₃) ₂	15	–	–	27	–
Paprastas superfosfatas	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O+CaSO ₄	–	20	–	28	–
Dvigubas superfosfatas	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	–	46	–	19	–
Bazinis šlakas	4CaO·P ₂ O ₅ +5CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂	–	14–20	–	42–50	–
Termofosfatai	Na ₂ O ₄ ·CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂	–	20–35	–	20–30	–
Kaulamilčiai	Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaCO ₃ +org. jung.	–	30	–	30–50	–

Kalcio amonio nitratas (KAN) – tai trąšos, kuriose be amonio nitrato yra tik kalcio karbonato (pvz., kalkakmenio) ir/arba magnio ir kalcio karbonatų (pvz., dolomito). Mažiausias šių karbonatų kiekis turi būti 20 %, jų grynumas bent 90 %. Produktas gaunamas minėtus komponentus drėkinant ir granuliuojant.

Kalcio nitratas – geriausia įsisavinama (tirpstanti vandenyje), tačiau – labai higroskopiška druska. Trąšų pramonėje gaminamas granuliuotas kalcio nitratas, kuris išskiriamas iš mineralų skaidymo azoto (arba fosforo) rūgštimis tirpalo. Nuosėdos šaldomos, kristalizuojamos ir praplaunamos 20–40 % vandeniniu Ca(NO₃)₂ tirpalu. Taikant vieną ar kita kristalizacijos būdą siekiama pagerinti kalcio

nitrato savybes (Патент SU, Афанасенко, 1979, Патент SU, Афанасенко, 1981, Патент SU, Кодак, 1984, Патент SU, Уланова, 1982). Pagaminto produkto kokybės pagerinimui ir garų sąnaudų sumažinimui po neutralizacijos gali būti dedamas amonio salietros tirpalas, fosfogipsas, dolomitas (Касем, Торочешников, 1973, Патент SU, Ольгинский, 1989). Efektyviausias kalcio nitrato naudojimas yra kartu su mikroelementais, ypač kompleksų pavidalo. Dažnai kalcio nitratas yra sudedamoji birių, suspensinių arba skystųjų trąšų dalis. Kalcio nitrato tirpalai dažniausiai naudojami kaip skystosios kalcio trąšos. Kadangi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gamybai naudojamose žaliavose beveik visuomet yra magnio, o skaidymui naudojama azoto rūgštis, kalcio nitrato tirpalų gamyba pagrįsta $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos pusiausvyros tyrimais. Teoriniai šios sistemos tyrimo rezultatai rodo, kad nors $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ išsūdo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, tačiau tirpalų, kurių kristalizacijos temperatūra apie $0\text{ }^\circ\text{C}$, koncentracijos yra pakankamai didelės. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo koncentracija gali siekti 39–42 %. Šio tirpalo gamybai galima naudoti ir gesintas kalkes. Į reaktorių, kuriame vyksta skaidymas, tiekiamos kalkės ir iki 35–40 % praskiesta azoto rūgštis. Iš gauto tirpalo nusodinama netirpi dalis, po to jis standartizuojamas, neutralizuojamas kalkių pienu arba amoniako vandeniu (Sviklas, Janušienė, 1992).

Dviguba druska $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ gaminama, kalcio salietros, gaunamos gamtines žaliavas skaidant azoto rūgštimi, tirpale ištirpinant kristalinį karbamidą, esant $115\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai ir santykiui 4:1. Mišinys aušinamas iki $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, dedami Na_2SiO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, priedai bei kristalizuojama. Birios kalcio trąšos, kurių granuliu, susidedančių iš kalcio ir (arba) magnio hidroksido, oksido ar karbonato, dydis yra griežtai fiksuotas. Mišinys – kompaktiškas ir stabilus, tinkamas ilgam saugojimui (Чебанова, 1965).

Kitos kalcio trąšos. Kalcio trąšos, kuriose yra magnio, tinkamos ilgam saugojimui atvirose sandėliuose, gaminamos smėlingą, molingą, dolomitizuotą mergelį (50–60 % CaCO_3 , 15–25 % MgCO_3 , 3–6 % Al_2O_3 , 12–15 % SiO_2 , 12–15 % Fe_2O_3) sumaišant su atliekinėmis, daug CaO arba $\text{Ca}(\text{OH})_2$ turinčiomis, žaliavomis santykiu 1:20–20:1. Mišinys smulkinamas iki 6 mm frakcijos ir naudojamas tręšimui (Patent US Antonio, 1995).

Kalcio trąšos taip pat gaunamos žaliavas, kuriose kalcis yra netirpaus pavidalo, skaidant azoto rūgštimi, maišant reaktoriuje, esant $10\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Suspensija neutralizuojama dujiniu amoniaku, amoniako vandeniu, kalcio oksidu arba kalcio hidroksidu. Galutiniame produkte yra 3–25 % N, 5–14 % CaO ir nedidelė dalis K ir Mg druskų (Sviklas, 1993).

Paprasčiausia kalcio trąša – susmulkintas *dolomitas* (dolomitmilčiai) arba pelenai. Paskutiniaisiais dešimtmečiais Lietuvoje didėja dolomito panaudojimas žemės ūkyje. Šiaurės Lietuvoje ištirtuose ir prognozuojamuose plotuose slūgso daugiau negu 180 milijonų kubinių metrų dolomito, o jo telkiniai užima didesnę negu 3300 ha žemės plotą (Satkūnas, 2013). Dolomito panaudojimas mineralinių trąšų pramonėje gana ribotas. Anksčiau buvo ištirtas dolomito poveikis amonio salietros granuliu fizikiniams cheminiams rodikliams pagerinti ir šių azoto trąšų susigulėjimui sumažinti (Минович, 1977; Sviklas, Janušienė, 1992). Vėliau atradus efektyvesnius amonio salietros kondicionavimo priedus, dolomito naudojimas sumažėjo. Kauno technologijos universiteto Fizikinės chemijos katedroje atlikti tyrimai kaip panaudoti

dolomitą skystųjų azoto kalcio trąšų gamybai (Šlinkšienė, Sviklas, 1995; Šlinkšienė, Sviklas, 2003), sukurtas tokių skystųjų trąšų gamybos būdas (Patentas LR, Šlinkšienė, Sviklas, 1999). Mineralinių trąšų technologijoje dolomitas dažniausiai naudojamas kaip užpildas granuluojant sudėtines trąšas iš birių komponentų (Mortved, Kelsoe, 2005; Straaten, 2006). Paprastai vienas dolomitas granuluojasi sunkiai (Lister, 2003; Šlinkšienė, Sviklas, 2007), todėl prieš granuliavimą arba granuliavimo metu tikslinga dolomitą paveikti sieros rūgštimi (Šlinkšienė, Sviklas, 2003) arba fosforo rūgštimi (Šlinkšienė, Sviklas, 1995). Laukų rūgštingumui reguliuoti dažniausiai tiesiogiai vartojamas miltelinis arba granuluotas dolomitas (UNIDO, 1998; Kučinskas ir kt., 1999).

Be anksčiau išvardintų kalcio trąšų, kaip kalkinimo medžiagų Lietuvoje yra naudojami klintmilčiai, degtos kalkės, cemento dulkės, kreida, sapropelis bei defekatas. Defekatas (cukraus fabriko kalkės) yra šalutinis cukraus gamybos produktas, sudarantis 4–6 % gamybos procese perdirbtų cukrinių runkelių šakniavasių svorio. Jame yra $61,6 \pm 1,03$ % sausųjų medžiagų, o pH vertė siekia 8,5–8,8. Taip pat jame yra apie 40 % drėgmės, todėl prieš naudojant būtina išdžiovinti. Defekato, gauto skirtinguose Lietuvos cukraus fabrikuose, cheminė sudėtis pateikiama 1.9 lentelėje.

1.9 lentelė. Skirtingų gamyklų defekato cheminė sudėtis

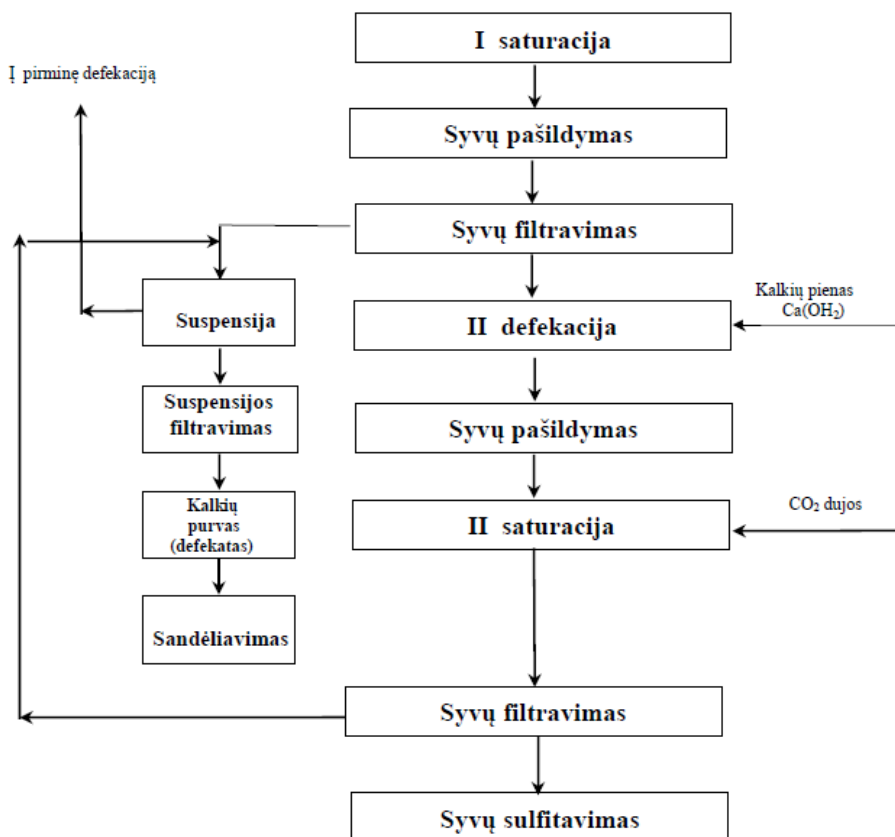
Elementai	AB „Kėdainių cukrus“	AB „Panevėžio cukrus“	AB „Kuršėnų cukrus“
Ca	43,3	39,3	40,1
P	0,3	0,2	0,3
Mg	0,8	2,2	0,5
N	0,2	0,2	0,3
K	0,1	0,1	0,1
S	0,05	0,03	0,06
Na	0,02	0,03	0,05
Mn	0,002	0,002	0,003
Cu	0,0001	0,0001	0,0001

Defekatas kaip atliekos susidaro cukraus gamybos iš cukrinių runkelių procese „1.4 pav.“. Syvų valymui naudojamas kalkių pienas ir CO₂ dujos gaunamos deginant kalkakmenį specialiose krosnyse apie 1000 °C temperatūroje, o po to gautas degtas kalkes gesinant vandeniu:



Kaip matyti iš 1.9 lentelės duomenų, defekato cheminės sudėties pagrindinę dalį sudaro kalcis (~40 %), tačiau yra ir kitų naudingų elementų – fosforo, magnio, sieros, o taip pat mikroelementų (mangano, vario). Todėl defekatas gali būti naudojamas kaip kalkinimo medžiaga, kurioje yra ir nedidelis kiekis augalams reikalingų makro ir mikroelementų (P, Mg, N, K, Na, Mn) (Masharipova, 2006; Sviklas ir kt., 2006a). Be tiesioginio defekato panaudojimo kaip kalkinimo

medžiagos ši cukraus gamybos atlieka gali būti naudojama kaip rišiklis sudėtinėms trąšoms arba pašariniams fosfatams gaminti (Paleckienė ir kt., 2007; Sviklas ir kt., 2006b; Šlinkšienė ir kt., 2012).



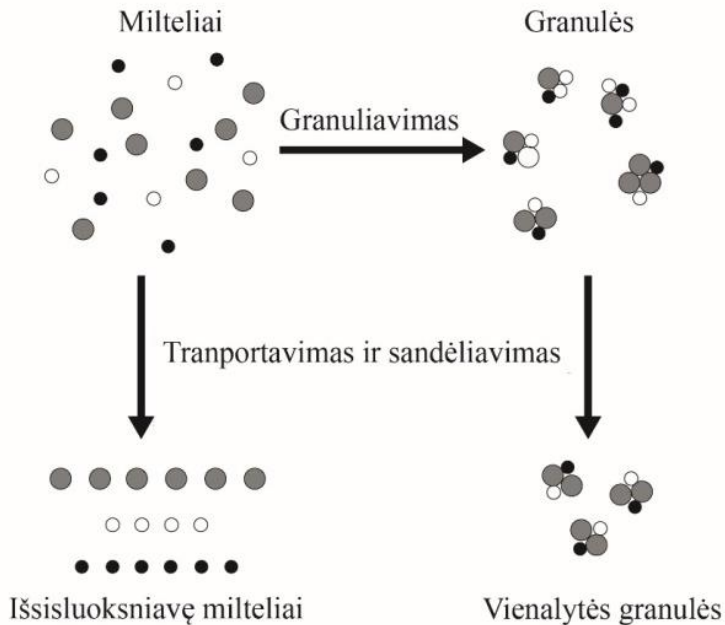
1.4 pav. Defekato susidarymo cukraus gamyboje blokinė schema

1.3. Trąšų granuliavimas

1.3.1. Granuliavimo metodai

Trąšų kokybę lemia ne tik cheminė sudėtis, kuri yra pagrindinis jų naudojimo laiko ir paskirties rodiklis, bet ir fizikinės–mechaninės savybės (produkto birumas, susigulėjimas). Šiuos rodiklius ir savybes dažniausiai apsprendžia trąšų komponentų higroskopiskumas, dalelių mechaninis stipris bei laikymo ir naudojimo sąlygos. Tik birios, nesusigulėję ir panašaus dalelių dydžio trąšos lengvai pasiskirsto dirvos paviršiuje, vienodomis porcijomis patrešia augalus ir leidžia pasiekti didžiausią jų derlių. Tai galima pasiekti, kai naudojamos granuliuotos trąšos, kuriose vienoje granulėje yra subalansuotas maisto medžiagų kiekis ir santykis. Tokios granulės būna panašaus dydžio, jų forma artima sferai, o jų diametras dažniausiai siekia 2–

5 mm, todėl išvengiama granuliuojamo mišinio segregacijos (išsisluoksniavimo) proceso „1.5 pav.“ (Summers, 2013).



1.5 pav. Miltelių mišinio išsisluoksniavimo išvengimas granuluojant (Summers, 2013)

Granulės paprastai būna mechaniškai stiprios, todėl atsiranda galimybė sandėliuoti nefasuotas, supiltas krūvomis. Granuluotas produktas mažiau dulka, negu kristalinė ar miltelių pavidalo medžiaga, sumažėja nuostoliai gamybos, sandėliavimo ir naudojimo stadijose. Granuliavimas yra fizikinių ir cheminių procesų visuma, apimanti produkto reikiamo dalelių dydžio, struktūros ir fizikinių savybių formavimąsi (Классен, Гришаев, 1991). Proceso metu labai smulkios dalelės virsta stambesnėmis dalelėmis – granulėmis. Granulių pavidalas gali būti skirtingas – jos gali būti gaunamos gana taisyklingos sferos arba nelabai taisyklingo rutulio formos. Granuliavimas taikomas chemijos, farmacijos, žemės ūkio, maisto, mineralinių žaliavų, polimerų ir daugelio kitų pramonės šakų produktams gaminti. Priklausomai nuo medžiagų fizikinių–cheminių savybių, gamybos našumo, granuluoto produkto paskirties granuliavimo procesai ir įrengimai gali būti labai skirtingai. 1.10 lentelėje įvairiose pramonės srityse naudojami granulatoriai, suskirstyti atsižvelgiant į gaminamo produkto granulių dydį ir aparato našumą (Ennis, Litster, 1997), o 1.6 paveiksle pavaizduotas šių granuliavimo įrengimų veikimo principas (Powell, 1973).

Pagal medžiagų būvį pagrindiniai sudėtinių trąšų granuliavimo būdai yra šie:

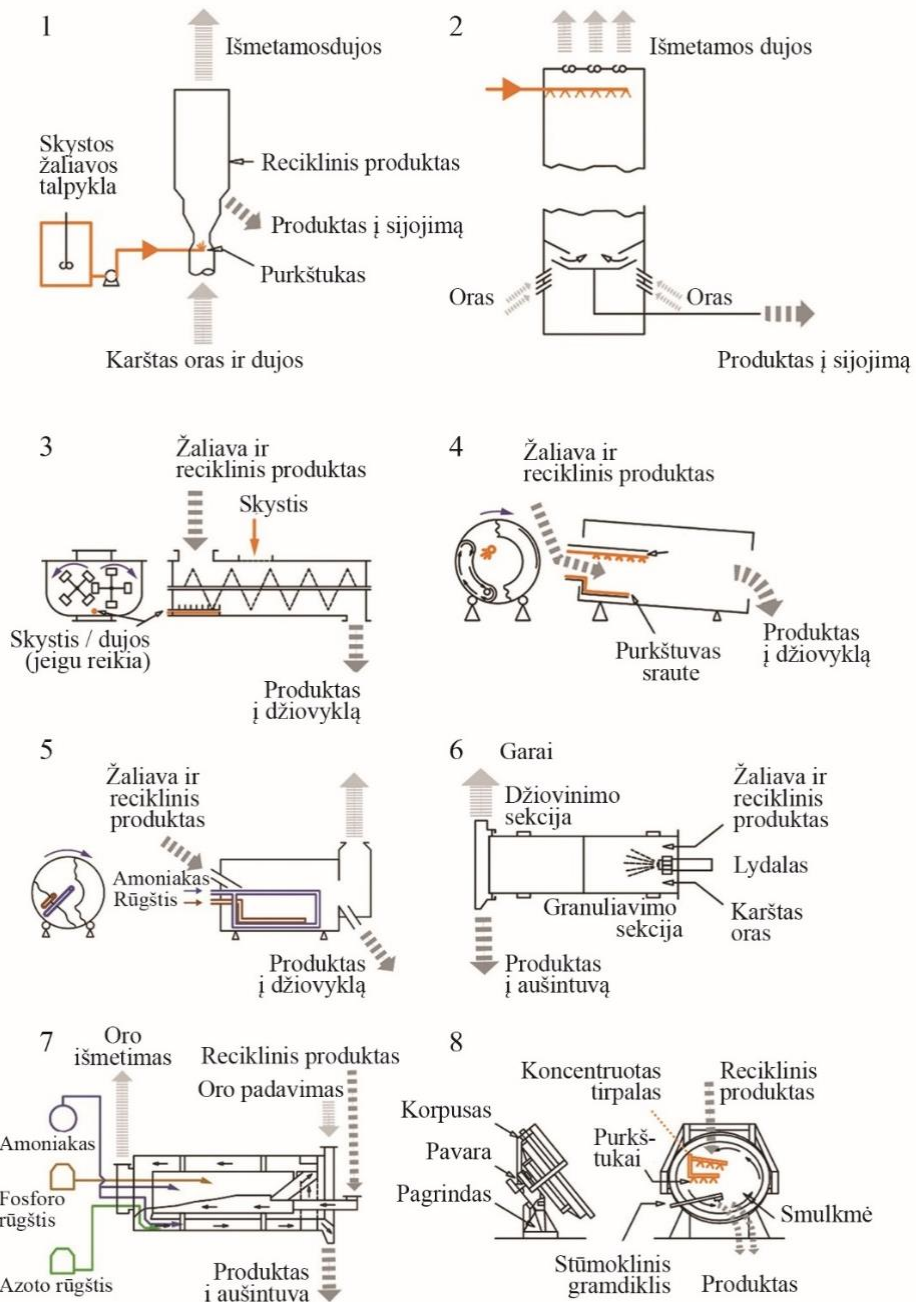
1. sausų medžiagų granuliavimas drėkinant vandeniu ar/arba šildant garais;
2. sausų medžiagų granuliavimas vykstant cheminei reakcijai;
3. lydalo granuliavimas;
4. granuliavimas suspaudžiant (kompaktavimas).

1.10 lentelė. Granuliatorių rūšys ir jų taikymo sritys

Granuliatorių rūšys	Produkto dydis, mm	Našumas, t/h	Taikymo sritys
Granuliatoriai (apvėlimo, apvoliojimo) – būgniniai, diskiniai	0,5–20	0,5–800	Trąšos, geležies žaliavos, žemės ūkio cheminės medžiagos
Maišytuvai–granuliatoriai	0,1–2,0	iki 50	Cheminės medžiagos, detergentai, molis, juoda anglis
Verdančio sluoksnio granuliatoriai	0,1–2,0	100–900	Trąšos, neorganinės druskos, farmacijos medžiagos, detergentai, maisto produktai
Išcentriniai granuliatoriai	0,3–3,0	iki 200 kg	Farmacija, žemės ūkio cheminės medžiagos;
„Prilling“ tipo granuliatoriai	0,7–2,0	100–900	Trąšos
Suspaudimo slegiant (kompaktavimo) granuliatoriai: ekstruderiai veleniniai presai tabletavimo presai	>0,5 >1,0 10	iki 5,0 iki 50,0 iki 1,0	Farmacija, katalizatoriai, neorganinės cheminės medžiagos, polimerai, keramika, molis, gyvuliniai pašarai

Iš esmės granuliavimo būdus galima suskirstyti į dvi rūšis – šlapią ir sausą granuliavimą. Sauso granuliavimo metu pirminės miltelių pavidalo dalelės yra suspaudžiamos didele jėga (supresuojamos). Galima išskirti du šio proceso būdus: pirmuoju atveju, milteliai suspaudžiami prese įvairiomis pastoviomis formomis – tabletėmis; antruoju atveju milteliai spaudžiami dideliu slėgiu (presuojami) tarp besisukančių velenų, formuojant atitinkamo storio plokštę, kuri toliau yra smulkinama ir frakcionuojama. Šlapio granuliavimo metu sausos pirminės medžiagos dalelės yra drėkinamos granuliavimo skysčiu, kuris yra nekenksmingas (netoksiškas) ir lakus, todėl gali būti pašalinamas sugranuliuoto produkto džiovavimo metu (Kirk–Othmer, 1992). Paprastai trąšų granuliavimo atveju tai yra vanduo arba vandens garai (Hignett, 1978; Кононов et al., 1988).

Toms pačioms trąšoms granuliuoti gali būti naudojami keli skirtingi būdai ir skirtingi įrengimai. Jų įvairovė akivaizdžiai atsispindi 1.11 lentelėje (Ullmann’s encyclopedia, 2002).



1.6 pav. Granuliavimo įrengimai: 1 – pseudoverdančio sluksnio granuliatorius–džiovykla; 2 – oru aušinamas granuliavimo (piliavimo) bokštas; 3 – mentelinis granuliatorius (minkytuvas); 4 – būgninis granuliatorius; 5 – amonizatorius–granuliatorius; 6 – sferodaizeris; 7 – dviejų būgnų granuliatorius (SAI–R); 8 – lėkštinis granuliatorius

1.11 lentelė. Trašų granuliavimo būdai ir įrengimai

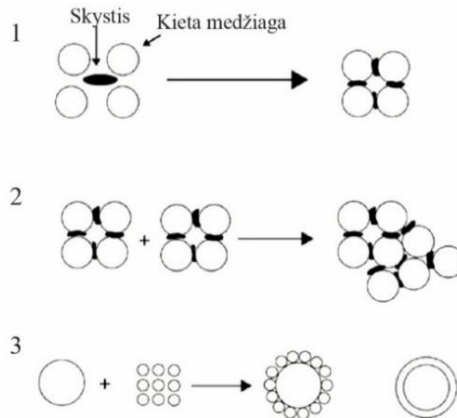
Rūšys	Būdai	Įrengimai
Kalcio nitratas	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas, suspaudimas (kompaktavimas)	Bokštas, lėkštinis, būgninis granulatorius, įvairūs presai
Amonio nitratas	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas,	Bokštas, šaltas sferodaizeris lėkštinis, būgninis granulatorius, verdančio sluoksnio granulatorius
Amonio sulfatas	Kristalizavimas, suspaudimas (kompaktavimas)	Karštas sferodaizeris, įvairūs presai
Karbamidas	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas, suspaudimas (kompaktavimas), kristalizavimas,	Bokštas, šaltas sferodaizeris, lėkštinis, būgninis granulatorius, verdančio sluoksnio granulatorius, įvairūs presai
Superfosfatas	Granuliavimas	Lėkštinis, būgninis granulatorius, mentelinis granulatorius
Monoamonio fosfatas	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas, kristalizavimas, suspaudimas (kompaktavimas)	Bokštas, būgninis amonizatorius–granulatorius, mentelinis granulatorius, įvairūs presai
Diamonio fosfatas	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas, kristalizavimas, suspaudimas (kompaktavimas)	Bokštas, būgninis amonizatorius–granulatorius, mentelinis granulatorius, įvairūs presai
Kalio chloridas	Suspaudimas (kompaktavimas), kristalizavimas	Įvairūs presai
PK	Suspaudimas (kompaktavimas), kristalizavimas	Įvairūs presai
NPK amoniako pagrindu	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas	Bokštas, būgninis amonizatorius–granulatorius, karštas sferodaizeris, būgninis granulatorius
NPK amonio nitrato pagrindu	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas	Bokštas, būgninis amonizatorius–granulatorius, karštas sferodaizeris, būgninis granulatorius
NPK karbamido pagrindu	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas, suspaudimas (kompaktavimas)	Bokštas, būgninis amonizatorius–granulatorius, karštas sferodaizeris, būgninis, mentelinis granulatorius, įvairūs presai
NPK su mikroelementais	Išpurškimas (prilingas), granuliavimas, suspaudimas (kompaktavimas)	Bokštas, būgninis amonizatorius–granulatorius, karštas sferodaizeris, būgninis, mentelinis granulatorius, įvairūs presai

Konkrečiau granuliavimo būdo ir įrangos pasirinkimui daugiausia įtakos turi granuliuojamų žaliavų plastiškumas, nulemiantis dalelių aglomeraciją, o taip pat gaunamo produkto fizikinės cheminės savybės (granulimetrinė sudėtis, granuliu stipris, higroskopiskumas) t. y. tai, kas nulemia produkto kokybę (susigulėjimą ir

birumą). Be to, labai svarbūs proceso ekonominiai rodikliai (energijos sąnaudos, atliekų susidarymas, returo skaičius) ir įrengimų našumas. Mažai plastiškoms medžiagoms granuluoti dažnai parenkami netradiciniai trąšų granuliavimo būdai, naudojant įvairius formavimo (lazdelių, tablečių ir kt. formos) įrengimus.

1.3.2. Granulių susidarymo ir augimo mechanizmas

Kaip jau minėta, trąšų granuliavimas dažniausiai vykdomas komponentus drėkinant vandeniu ir/arba garais. Paprasčiausias granuliavimo, daleles drėkinant koku nors skystu rišikliu, mechanizmas pateikiamas 1.7 paveiksle (Mcketta, 1995).



1.7 pav. Granulių augimo drėkinant granuliavimo mechanizmas (Mcketta, 1995):
 1 – dalelių branduolių (aglomeratų) susidarymas; 2 – kristalizacinių tiltelių tarp susidarantių aglomeratų atsiradimas; 3 – smulkių dalelių sulipimas, susidarant (augant) stambesniems aglomeratams (granulėms)

Granulių susidarymo ir augimo procesas prasideda iš karto kai tik į maišomą miltelių masę pridėdama skysčio ir gali būti skirstomas į tris stadijas:

1. dalelių branduolių susidarymas;
2. susidariusių branduolių (aglomeratų) augimas;
3. smulkių dalelių augimas arba sluoksniavimas į stambius aglomeratus.

Dviejų didesnių granulių sulipimas traktuojamas kaip augimas, tuo tarpu smulkių dalelių aplipimas ant granulių paviršiaus dažnai vadinamas sluoksniavimusi.

Proceso pradžioje, kai milteliai veikiami skystu komponentu, skystis drėkina dalelių paviršių ir sistema siekdama sumažinti laisvąją paviršiaus energiją tarp dalelių suformuoja skystuosius tiltelius. Jei skystųjų tiltelių adhezijos jėga yra pakankamai stipri ir gali atlaikyti atskyrimo jėgas, kurios pasireiškia maišymo metu, dalelės sukimba į taip vadinamus branduolius. Miltelių aglomeracijos greitis priklauso nuo dalelių dydžio ir jų pasiskirstymo medžiagoje.

Dalelių suaugimas vyksta tol, kol pasiekiamas kritinis aglomerato dydis, kuris yra tuo didesnis, kuo didesnė skysčio klampa ir kuo mažesnės kietos medžiagos dalelės. Matematiškai (Salman et al., 2007) ši priklausomybė galioja, kai Stokso skaičius (St_r):

$$St_v = \frac{8\rho r \omega R}{9\mu} \quad (1)$$

yra mažesnis negu kritinis (St_v^*):

$$St_v^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln \left(\frac{h}{h_v}\right) \quad (2)$$

čia ρ – granulių tankis, kg/m^3 ; r – granulių dydis, m; ω – granulatoriaus sukimosi greitis, $\text{aps} \cdot \text{s}^{-1}$; R – granulatoriaus spindulys, m; μ – skystojo užpildo klampa, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; e – pasipriešinimo koeficientas; h – skystojo sluoksnio storis, m; h_v – paviršiaus guoblėtumas, m.

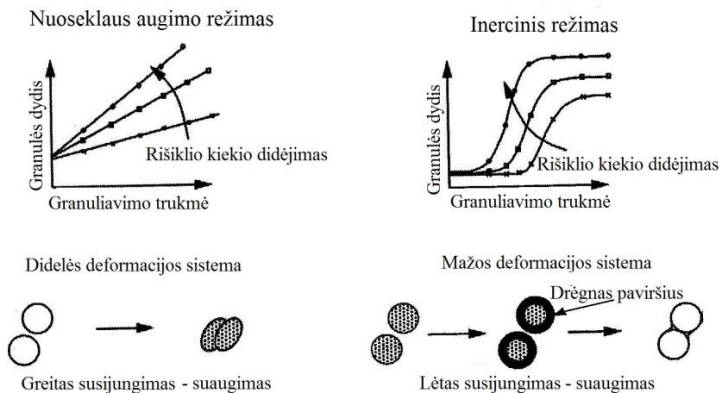
Kaip matyti iš (2) lygties kritinio Stokso skaičiaus dydis tiesiogiai priklauso nuo skystojo sluoksnio storio ir atvirkščiai priklauso nuo pasipriešinimo koeficiento verčių bei paviršiaus guoblėtumo.

Iveson ir Litster (1998) sudarė granulių augimo, vykstant jų deformacijai susidūrimo metu, mechanizmus „1.8 pav.“, iš kurių matyti, kad šis procesas gali būti išreikštas kaip dviejų parametrų funkcija. Suminę granulių deformaciją susidūrimo metu aprašo Stokso deformacijos skaičius (St_{def}) ir didžiausias porų užpildymas (S_{max}):

$$S_{max} = \frac{w\rho_s(1-\varepsilon_{min})}{\rho_L\varepsilon_{min}} \quad (3)$$

$$St_{def} = \frac{\rho_g U_c^2}{2Y_g} \quad (4)$$

čia U_c^2 – granulių judėjimo greitis, m/s; w – drėgmės kiekis granulėje (santykis skystoji fazė/sausa medžiaga); Y_g – granulių plastiškumas (įtemptis) N/m^2 ; ε_{min} – mažiausias granulių porėtumas; ρ_g – granulių tankis, kg/m^3 ; ρ_L – skystojo tankis, kg/m^3 ; ρ_s – sausos medžiagos tankis, kg/m^3 .

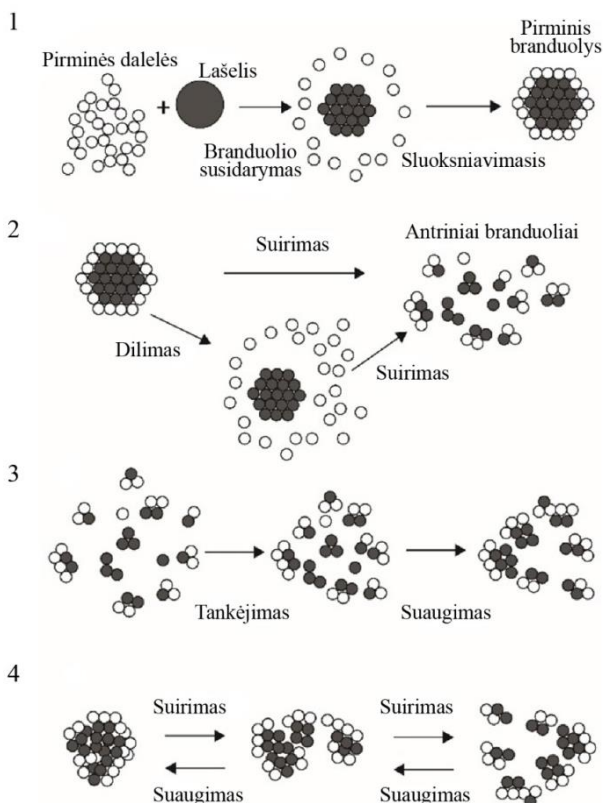


1.8 pav. Granulių augimo mechanizmas pagal Iveson ir Litster (1998)

Žaliavų mišinyje, esant sausoms medžiagoms ir skysčiui, skirtingų dalelių sąveikos, aglomeracijos ir granuliavimosi procesų metu nuosekliai ir/arba lygiagrečiai gali vykti eilė įvairių procesų, kuriuos sąlyginai galima įvardinti taip:

1. Sluoksniavimasis – šio proceso metu granuliatoriuje miltelių mišinys susiduria su jau esančiomis granulėmis, sulipdamas ir sudarydamas paviršiaus sluoksnį didinančią granules;
2. Suirimas (dilimas): suirimas – kai kurios granulės suyra į smulkesnes daleles, kurios sulipdamos suformuoja antrinius branduolius arba sudaro kitą sluoksnį ant jau esančių granulių; dilimas yra apibūdinamas kaip laipsniškas kietų dalelių paviršiaus mažėjimas, kurio metu susidaro smulkios dalelės ir dulkės;
3. Suaugimas – du ir daugiau susiformavusių branduolių susijungia (suauga) į didesnę granulę;
4. Sulūžimas yra apibrėžiamas kaip stambių dalelių – aglomeratų skilimas į kelias stambias daleles. Galimas ir atvirkščias procesas – suaugimas.

Aprašyti procesai gali būti pavaizduoti mechanizmais, pateiktais 1.9 paveiksle.

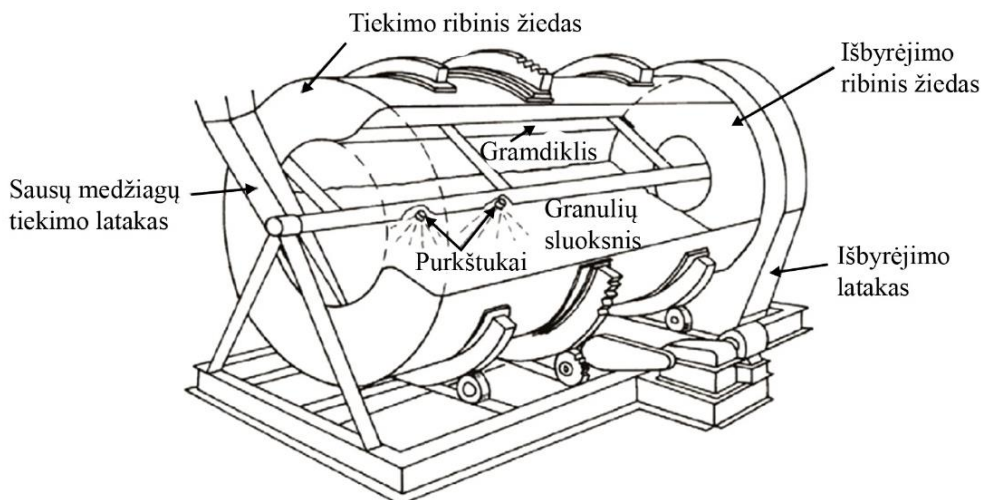


1.9 pav. Įvairių granuliavimo mechanizmų schemas: 1 – sluoksniavimasis; 2 – suirimas ir dilimas; 3 – suaugimas; 4 – sulūžimas (Sastry, Fuerstenau, 1973)

Aglomeracija gali vykti nepaisant deformacijos ir smulkėjimo, kai yra mažesnis negu kritinis aglomerato dydis, kuris savo ruožtu priklauso nuo išorės poveikio bei aglomerato stiprio. Jei aglomeratas yra per silpnas pasipriešinti išorės ir besisukančio srauto jėgoms, atsirandančioms dalelėms susijungiant ir didėjant, vyksta aglomerato sulūžimas. Smulkios dalelės, susidariusios sulūžtant arba sudylant aglomeratams, gali dalyvauti naujų stambesnių dalelių augime, sudarydamos sluoksnius ant jau esančių aglomeratų. Šioje stadijoje granuliacijos procesas yra pusiausviris tarp aglomerato augimo ir skilimo. Iš tikrųjų, labai sunku nustatyti santykį tarp šių vienu metu vykstančių stadijų realioje granuliavimo sistemoje. Nors teoriškai toks granulės augimo mechanizmo įvertinimas galimas, tačiau iš tikrųjų sunku tiksliai numatyti granuliavimo proceso eigą, kai vienos medžiagos pakeičiamos kitomis, naudojamos naujos dar neišbandytos medžiagos ar kuriamos visiškai naujos cheminės sudėties trąšos. Norint įvertinti naujų žaliavų įtaka granuliavimo proceso eigai ir sąlygoms, reikia atlikti išsamius ir nuoseklius eksperimentinius tyrimus.

1.3.3. Granuliavimo proceso parametrai

Sudėtinėms trąšoms iš birių žaliavų gaminti dažniausiai naudojami besisukantys būgnai granulatoriai „1.10 pav.“. Juos sudaro pasvirę (pasvirimo kampas su horizontu 1–2 °) horizontalūs, žiedais į atraminius ritinius besiremiantys ir besisukantys cilindrai, į kuriuos tiekiami granuluojami komponentai, returas bei drėkinimui skirtas skystis, t. y. rišiklis (Sherrington, Oliver et al., 1981).



1.10 pav. Besisukantis būgninis granulatorius (Sherrington, Oliver et al., 1981)

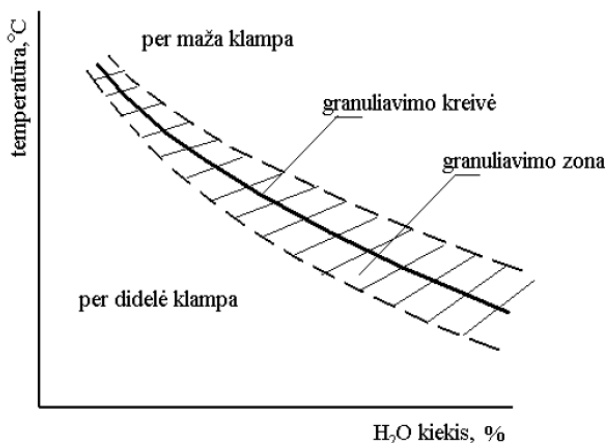
Visą skystąją fazę, esančią granuluojamame mišinyje, sudaro komponentų higroskopinė drėgmė, tarpkristalinis tirpalas ir specialiai drėkinimui naudojami skysčiai – vanduo, druskų tirpalai, klampios rišančios medžiagos, vandens garai. Jau pradžioje tyrinėjimų daugelis mokslininkų pastebėjo, kad granuliu augimo greitis ir dydis labai priklauso nuo skysčio kiekio ir granuluojamos medžiagos masės

(Salman et al., 2007; Hapgood et al., 2007; Iveson et al., 1995; Iveson, Lister, 1998; Knight, 2004; Ramachandran et al., 2008; Sochon, Salman, 2005). Granulėms susidaryti būtinos sąlygos, kuriomis išlaikomas idealus kietosios ir skystosios fazės santykis (MACP, 2011). Kadangi, kaip minėta, bendrą drėgmę granuliuojamame mišinyje sudaro viduje sistemos esanti drėgmė ir ta, kuri įvedama į sistemą iš išorės, tai vertinant santykį tarp skystosios ir kietosios fazės yra įvedamas specialus dydis, kuris skirtinguose literatūros šaltiniuose (Walker et al., 2000; MACP, 2011; Verkoijen et al., 2002) žymimos skirtingai (P , y , m_c ir kt.)

$$y = \frac{m(1-s)\rho_f}{(1-ms)\rho_l} \quad (5)$$

čia m – drėgmės kiekis granulėje, %; s – trašų tirpumas, g/g vandens; ρ_f – kietų trašų tankis, g/cm³; ρ_l – trašų tirpalo tankis, g/cm³

Optimalus santykis, t. y. toks, kuriam esant gaunamas didžiausias kokybiško produkto kiekis, paprastai būna siaurose ribose, o už jo ribų granulės būna per mažos, arba per didelės. Taip atsitinka todėl, kad kai per mažai drėgmės, tarp dalelių granulėje susidaro atskiri tilteliai (jungtys tarp kietų dalelių jų sąlyčio paviršiuje), kurie nepakankamai stipriai suriša daleles tarpusavyje. Kuomet drėgmės per daug, skystis gali visiškai užpildyti poras ir kietosios medžiagos dalelės pradeda tirpti. Kai skystis visiškai apgaubia kietas suslipusias daleles ir granulė atrodo kaip skysčio lašas pripildytas kietomis dalelėmis. Tuomet gaunama lipni, mechaniškai silpna granuliuota medžiaga (Ullmann's, 2002). Abiem šiais atvejais veikia kapiliarinės sukibimo (adhezijos) jėgos, lemiančios granulės tvirtumą. Šias jėgas lemia paviršiaus įtempimas ir kapiliarinis slėgis veikiančys skystuose tilteliuose. Bet kurios sudėties mišiniuose drėgmės kiekis yra atvirkščiai proporcingas temperatūrai „1.11 pav.“ (UNIDO, 1980).



1.11 pav. Drėgmės kiekio priklausomybė nuo temperatūros (UNIDO, 1980)

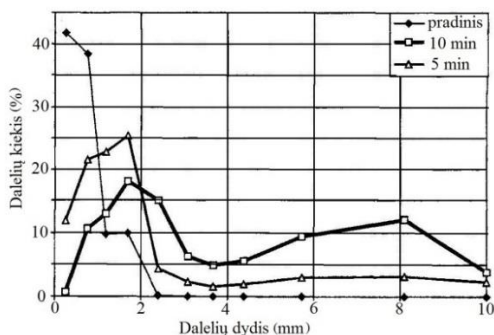
Didinant temperatūrą kinta ne tik reikalingos skystosios fazės kiekis, bet ir tokie jos parametrai kaip klampa, paviršiaus įtempis. Sumažėjus skysto rišiklio klampai ir paviršiaus įtempčiai sumažėja santykinis skysčio kiekis, reikalingas

norimo dydžio dalelėms gauti ir susilpnėja dalelių ryšio jėgos. Todėl akivaizdu, kad norint pagaminti nustatyto dydžio daleles trąšų granuliavimui naudojant vandens garus, procesas vyksta aukštesnėje temperatūroje ir sumažėja mišiniui reikalingos drėgmės kiekis. Gaunamos granulės yra tankesnės, o jų statinis stipris didesnis.

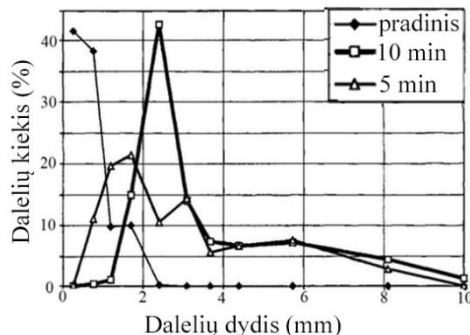
Matematiškai aprašant granuliavimą svarbu žinoti šio proceso kinetiką (Ahmad, 2000), kuri pagrįsta Stokso skaičiaus nustatymu naudojant skirtingomis sąlygomis gautus eksperimentinius duomenis „1.12 pav.“. Lyginant Stokso vertę (4) su kritiniu Stokso skaičiumi (5) buvo išskirti trys granuliavimo režimai: neineracinis, inercinis ir dengimosi (augimo).

Kai granuliavimas vykdomas esant 4 % drėgmės „1.12, pav.“, abiem atvejais (5 ir 10 min) yra neineracinis režimas, kurio metu gaunamas panašus dalelių dydžio pasiskirstymas. Esant granuliatoriuje 6 % drėgmės, kreivės vaizduoja tarpinį inercinį režimą, kurio metu matomas siauresnis pasiskirstymas ir didesnis 2–3 mm dalelių kiekio padidėjimas ilgėjant granuliavimo trukmei „1.12, 2 pav.“. Kai drėgmės kiekis padidinamas iki 8 % „1.12, 3 pav.“ vykdam granuliavimą 5 min gaunamas mažesnis 2–3 mm dalelių skaičius, o ilgėjant granuliavimo trukmei vyksta spartus dalelių augimas, todėl gaunama daug dalelių didesnių nei 5 mm ir nekokybiškas produktas.

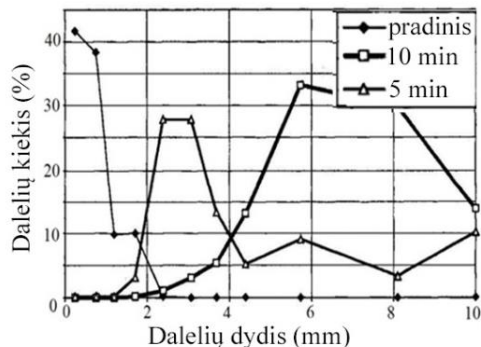
1



2



3



1.12 pav. Dalelių pasiskirstymo pagal dydį priklausomybė nuo granuliavimo trukmės, esant skirtingam drėgmės kiekiui:
1 – 4 %; 2 – 6 %; 3 – 8 %

Kai kuriais atvejais, kai žinoma visų granuliuojamų medžiagų charakteristikos ir granuliavimo proceso parametrai, vidutinį susidarančių granulių skersmenį galima apskaičiuoti pagal lygtį (MACP, 2011):

$$d = d_o \exp m(P - P_o)^n ; \quad (6)$$

čia d_o – vidutinis granuliuojamos masės dalelių skersmuo, kai drėgmės kiekis yra P_o , m ; P_o – mažiausias skysčio kiekis (g/100 g), reikalingas granuliavimui prasidėti, m – eksperimentinis koeficientas priklausantis nuo kietos medžiagos, n – eksperimentinis koeficientas apibūdinantis kietosios fazės kitimus kintant temperatūrai.

Šių koeficientų reikšmės, esant 20 °C temperatūrai kai kurioms medžiagoms jau yra žinomos, pvz., amofosui $m = 23$, $n = 17$; superfosfatui $m = 68$, $n = 1,7$; dvigubam superfosfatui $m = 129$, $n = 1,7$; Tačiau netradicinėms arba iš daugelio komponentų sudarytoms sistemoms jie nėra žinomi.

Be granulių dydžio kitas labai svarbus jų kokybę apibūdinantis parametras yra granulių stipris, kuris didėja, mažėjant granuliuojamos medžiagos dalelėms. Walker (2003) tyrinėjo laboratorinėmis sąlygomis pagamintų NPK 12-12-24 markės trąšų granulių stiprio priklausomybę atsižvelgiant į granulių formą, dydį, tirpalo prisotinimo laipsnį. Esant įvairiems dalelių jungimosi tarpusavyje būdams pastebima bendra granulių stiprio atvirkštinė priklausomybė nuo dalelių skersmens. Granulių stipris gali būti apskaičiuojamas pagal tokią lygtį (Sviklas ir kt., 2008):

$$P = k \cdot \frac{(1-a)}{\pi \cdot d^2} ; \quad (7)$$

čia: P – jėga, reikalinga granule suardyti, N; k – koeficientas, priklausantis nuo sukibimo jėgų prigimties; a – granuliuojamos medžiagos porėtumas, m²/kg; d – kietų dalelių, iš kurių sudaryta granule, vidutinis skersmuo, mm.

Granulių stipriui įvertinti siūlomos ir kitokios lygtys (Macias, Carvajal, 2012), pvz., Ryshkewitch, Duckworth lygtis:

$$\sigma = \sigma_o \exp(-BP) ; \quad (8)$$

čia σ_o – neporingo bandinio stipris, MPa; P – bandinio porėtumas, m²/kg; B – posvyrio kampas tiesinės $\ln \sigma$ priklausomybės nuo P .

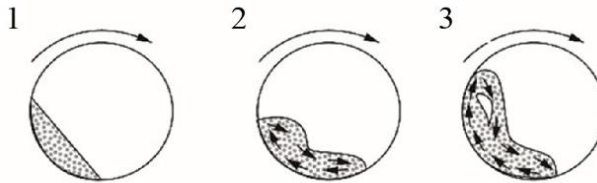
Įvairios Rumpf lygtys (Liu et al., 2009; Macias, Carvajal, 2012) naudojamos nustatant stiprį ne gniuždant, o tempiant:

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon T}{\varepsilon} \frac{T}{d^2} ; \quad (9)$$

čia: T – vidutinis atsparumas tempimui, išreikštas skerspjuvio ploto vienetui, MPa; d – pradinių dalelių skersmuo, m; ε – aglomerato porėtumas, m²/kg.

Galima pastebėti, kad visose šiose stiprio nustatymo lygtyse yra įvertinamas vienas bendras parametras – granulijų porėtumas.

Granuliuojamo produkto fizikinėms–mechaninėms savybėms bei granulimetrinės sudėties pasiskirstymui įtakos turi ne tiktai medžiagų kilmė bei savybės, kietosios bei skystosios fazių santykis, bet ir šie granulatoriaus parametrai: būgno matmenys, sukimosi greitis, pasvirimo kampas, mentelių konstrukcija, o taip pat medžiagų srauto išbuvimo laikas granulatoriuje bei judėjimo trajektorija. Medžiagų judėjimo pobūdis esant skirtingam būgno sukimosi greičiui parodytas 1.13paveiksle (Walker, 2007).



1.13 pav. Medžiagų judėjimas būgne, esant skirtingam sukimosi greičiui:
1 – statiškas judėjimas, esant mažam judėjimo greičiui; 2 – pakopinis be kritimo, esant dideliame judėjimo greičiui; 3 – pakopinis kritimas, esant pusei kritimo greičio (Walker, 2007)

Nustatyta, kad optimalus būgno sukimosi greitis yra pusė kritinio greičio, kritiniu greičiu laikomas toks, kuriam esant sausos medžiagos sukasi būgne veikiamos vien tik išcentrinės jėgos, arba tai greitis, kuriam esant Froude skaičius (Fr) lygus 1.

Froude skaičius (Fr) yra skirtas birių medžiagų srauto matavimui, apibūdinamas kaip inercijos ir gravitacijos jėgų santykis ir išreiškiama formule:

$$Fr = \frac{n^2 D}{g} \quad (10)$$

Kai $Fr = 1$, optimalus sukimosi greitis yra lygus:

$$n_{Fr} = 42,4D^{-0,5}; \quad (11)$$

čia n – sukimosi greitis, aps/min; D – būgno skersmuo, m; g – laisvo kritimo pagreitis, m/s².

Geras granuliavimas vyksta priklausomai nuo to ar yra vidiniai dalelių erdviniai judėjimai, tuomet kai $n_{Fr} \approx 0,3-0,5$, o jeigu nėra $n_{Fr} \approx 0,2$. Labai svarbus faktorius granulijų dydžiui yra medžiagų buvimo laikas granulatoriuje (Iveson, Lister, 1998; Ghasemi et al., 2013). Sherrinton ir Oliver (1981) tyrimai rodo, kad vidutinis granulijų dydis koreliuojasi su būgno apsisukimų skaičiumi bei rišančiosios medžiagos klampa.

Atsižvelgiant į daugelį anksčiau aptartų mokslinių studijų galima būtų teigti, kad medžiagas granuluojant būgniniuose granulatoriuose, granulijų dydžio vidutinė vertė tiesiogiai proporcinga būgno apsisukimų skaičiui. Tačiau kai kurie tyrimai

rodo sudėtingesnį šio proceso vertinimą. Pavyzdžiui, Sommer ir Hermann (Salman et al., 2007) sukūrė modelį, kuriuo granulių vidutinei sudėčiai įvertinti siūlo įvesti papildomą parametą – bendrą sukimosi atstumą (s_r), kuris išreiškiamas taip:

$$s_r \approx \theta_0(\varphi) \cdot t_r \cdot n \cdot D; \quad (12)$$

čia θ – pakilimo koeficientas, kuris yra būgno užpildymo funkcija, φ ; t_r – buvimo laikas, min; n – sukimosi greitis, aps/min; D – būgno skersmuo, m.

Per visą laiką šis parametras turi būti pastovus. Be to, kai būgninis granuliatorius veikia normalaus užpildymo ribose, ($\varphi = 0,1 \div 0,3$) ir paviršiaus plotas keičiasi nežymiai, šis koeficientas, aglomerato dydžiui yra nežymus ir atvirkščiai proporcingas būgno užpildymui:

$$s_r \approx \left(\frac{1}{\varphi} \right) t_r n D = const \quad (13)$$

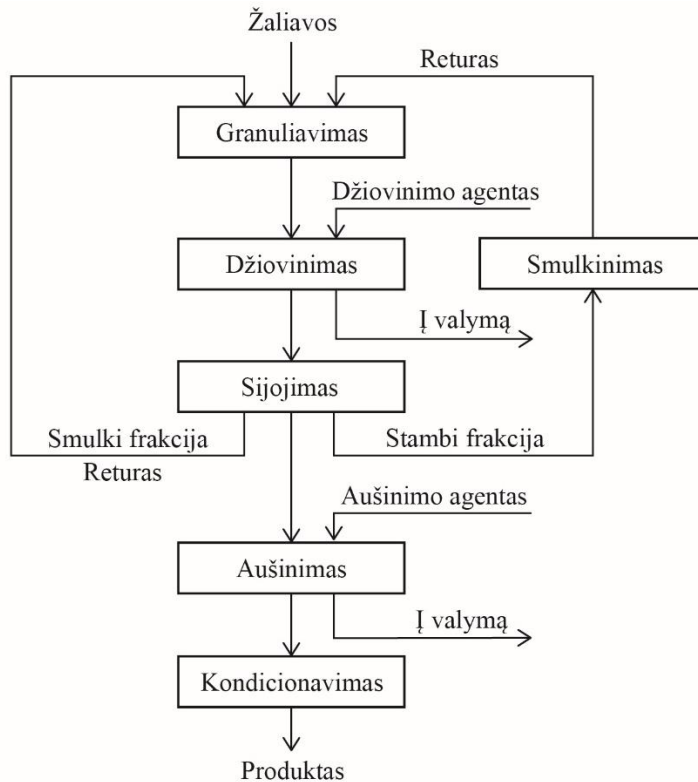
arba

$$\varphi = t_r n D. \quad (14)$$

Nepriklausomai nuo granuliuotas trąšas charakterizuojančių parametų (granulių pasiskirstymo pagal diametrą, granulių stiprio, drėgmės) visų trąšų granuliavimo procesai sausas medžiagas drėkinant vandeniu, vandens garais ar kitokiu skysčiu, susideda iš tokių stadijų: granuliavimas, džiovinimas, sijojimas, aušinimas, kondicionavimas. Procesas vykdomas taip, kad susidarytų atitinkamo skersmens granulių (1–6 mm.) produktas (trąšos). Sijojant tokį produktą smulki frakcija (granulės mažesnės kaip 2 mm), taip vadinamas returas, dažniausiai gražinamas į granuliatorių, kur tam tikru santykiu maišomas su pradiniais komponentais.

Mokslinėje literatūroje nepavyko rasti duomenų, aprašančių granulių kokybės priklausomybę nuo technologijoje naudojamo returo kiekio, tačiau yra žinoma (Nielsson, 1987), kad tam tikrais atvejais returo gražinimas į gamybą pagerina produkto granulimetrinę sudėtį ir padidina granulių statinį stiprį. Optimalus returo skaičius, t. y. santykis tarp naujų žaliavų ir atsijotos smulkiosios frakcijos, kinta priklausomai nuo žaliavų prigimties ir gali kisti nuo 1:1 iki 20:1. Be to, returo naudojimas gali turėti įtakos skystosios fazės kiekiui, kuris reikalingas kokybiškam produktui gauti. Prekinę frakciją dažniausiai sudaro dalelės, kurios didesnės už 2 mm ir mažesnės už 5 mm. Šios granulės aušinamos ir, norint pagerinti produkto fizikinius cheminius rodiklius pedengiamos įvairiomis higroskopiskumą, dulkėtumą, susigulėjimą mažinančiomis medžiagomis (pvz., vašku, parafinu) t. y. kondicionuojamos, o po to fasuojamos arba palaidos tiekiamos į sandėlį.

Visas minėtas stadijas apjungianti principinė blokinė trąšų granuliavimo schema pateikiama 1.14 paveiksle.



1.14 pav. Principinė blokinė trąšų granuliavimo schema

Priklausomai nuo trąšų sudėties, reikalingų gaminamo produkto, naudojamų žaliavų savybių gamybos našumo schemoje pateiktoms funkcijoms atlikti gali būti parenkami skirtingo našumo ir įvairios konstrukcijos įrenginiai.

1.3.4. Granuliavimo proceso modeliavimas

Kaip jau buvo aprašyta ankstesniame 1.3.3. skyriuje, sausų medžiagų granuliavimas labai sudėtingas procesas ir priklauso nuo daugybės veiksnių (cheminės medžiagų prigimties, santykio tarp skystos ir kietos fazės, returo kiekio, granulatoriaus veikimo principo ir darbo režimo, siekiamų granuluoto produkto savybių, žaliavų dalelių dydžio ir t. t.). Todėl norint palengvinti granuliavimo procesą kuriami matematiniai modeliai, kuriuos būtų galima taikyti įvairiose pramonės srityse. Tačiau optimalios granuliavimo schemas sudarymas, tinkamas jos valdymas ir produkto parametrų prognozavimas rimta užduotis ir mokslui, ir pramonei, nes granuliavimo procesas modeliavimo atžvilgiu yra „daugiamatis“, proceso atskirų dalių parametrai kinta plačiame laiko intervale (nuo 10^{-6} iki 10^2 s) (Ingram, Cameron, 2004; Mueller et al., 2011; Roy et al., 2009).

Norint suprasti ir tiksliai aprašyti granulių formavimosi ir augimo modelį, be jau minėtų charakteristikų, tokių kaip Stokso skaičius, drėgmės kiekis, rišiklio klampa ir kt. (žr. 1.3.2 skyrių), turi būti tiriami sistemoje esančių medžiagų balanso kitimai dalelių jungimosi procese, kuriuos galima išreikšti taip (Hulburt, 1964):

$$\begin{aligned} \frac{\delta n(v,t)}{\delta t} = & -\frac{1}{N_T^\alpha} \int_0^\infty \beta(u,v,t)n(u,t)du \\ & + \frac{1}{2N_T^\alpha} \int_0^\infty \beta(u,v-u,t)n(u,t)n(v-u,t)du; \end{aligned} \quad (15)$$

čia $n(v,t)$ – tankio funkcijų skaičius; $\beta(u,v,t)$ – branduolių susijungimo laipsnis; N_T – bendras dalelių skaičius laiku t ; v – granulių tūris; u – dalelių dydis, mm; t – granuliavimo trukmė, min; α – koeficientas, kuris lygus 0 erdvę užpildančioms sistemoms (aerozoliams) ir lygus 1 erdvėje apribotoms granuliavimo sistemoms.

Dauguma lygtyje esančių parametrų nustatyti nėra paprasta. Tačiau jeigu pavyktų nustatyti branduolių susijungimo laipsnį, būtų galima nustatyti granulių dydžio pasiskirstymą pagal lygtį (Hounslow et al., 2004):

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{N_T^\alpha} \left(\begin{aligned} & N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,j-1} N_{j-1}^2 \\ & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \right); \quad (16)$$

čia N_i – dalelių skaičius i tajame intervale; $\beta_{i,j}$ – branduolių susijungimo funkcija i toje ir j toje dalyse.

Medžiagų balanso modelyje branduolių susijungimas yra svarbiausias parametras, kurio dydis priklauso nuo granulių plastiškumo laipsnio, nuo dalelių dydžio, skaičiaus bei nuo granuliavimo trukmės ir išreiškiamas:

$$\beta_{i,j} = \beta_0 \beta(v_i, v_j); \quad (17)$$

čia β_0 – susijungimo laipsnio konstanta, kuri nustatoma priklausomai nuo drėgmės kiekio, rišiklio klamos, būgno apsisukimo greičio.

Didesnis rišiklio kiekis, ypač didelė jo klampa, didelis būgno sukimosi greitis padidina granuliavimo laipsnį. Todėl jų kontrolė lemia granulių pasiskirstymą pagal dydį (Adetayo et al., 2000).

Be to funkcija $\beta(v_i, v_j)$ apima du etapus. Pirmasis etapas aprašomas kaip konstanta:

$$\beta_{i,j}^{[1]} = k_1, \quad (18)$$

kuri gali būti apskaičiuota, jeigu žinoma granulių skaičius arba dydis (Kapur, 1969):

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-k_1 t / 2) \quad (19)$$

arba

$$\frac{r}{r_0} = \exp(k_1 t / 6) \quad (20)$$

čia N_0 – pradinis bendras dalelių skaičius; N – bendras dalelių skaičius tam tikru laiko momentu t ; r_0 – vidutinis pradinis dalelių spindulys, μm ; r – vidutinis dalelių spindulys lauku t , μm ; t – granuliavimo trukmė, min.

Antrojo granuliavimo etapo metu (inercinis režimas) granulių dydžio pasiskirstymą skirtingi mokslininkai (Salman et al., 2007) aprašo skirtingai.

Pagal Golovin:

$$\beta_{i,j}^{[2]} = k_2 (v_i + v_j), \quad (21)$$

o pagal Thompson:

$$\beta_{i,j}^{[2]} = \frac{k_2 (v_i - v_j)^2}{(v_i + v_j)}, \quad (22)$$

Adetayo ir Ennis (2000) abi granuliavimo stadijas sujungia:

$$\beta_{i,j} = \begin{cases} \beta_{i,j}^{[1]} & t \leq t_1 \\ \beta_{i,j}^{[2]} & t > t_1 \end{cases}, \quad (23)$$

Nuolat vykdant įvairus granuliavimo mechanizmų tyrimus pasiekta pažanga, tačiau visuotinai pripažinta, kad sukurtieji modeliai vis dar neduoda pakankamos koreliacijos perkeliant juos į technologinį režimą. Viena, realiomis gamybinėmis sąlygomis atsirandančių nukrypimų nuo matematinių modelių priežasčių, dažniausiai susidarantis šalutinis produktas, t. y. returas. Technologinėse schemose returo skaičius kinta nuo 2:1 iki 6:1, o atskirais atvejais siekia 10:1 (Sherrington, Oliver, 1981). Ši problema iš esmės keičia technologinių operacijų seką ir sumažina proceso pajėgumus. Sastry (1973) teigia, kad iš dalies šia problemą galima spręsti atliekant inžinerinius konstrukcinius pakeitimus ir vykdant pastovią granuliavimo proceso kontrolę.

Dolgunin ir kt. (1997) būgniniam granuliatoriui džiovyklai sukurtas matematinis modelis, skirtas nustatyti susidūrimo tikimybę tarp išpurškiamos skystosios fazės lašų ir kietos medžiagos dalelių (granulių), t. y. jų sąlyčio tikimybę trimatėje erdvėje ir užrašomas kaip funkcija:

$$[x(\tau), y(\tau), z(\tau)] = [v_d - (r_g + r_d), y, z], \quad (24)$$

o susidūrimo metu:

$$\tau^2 (v_d^2 + v_g^2) - 2\tau [z v_g + v_d (r_g + r_d) + y^2 + z^2] = 0, \quad (25)$$

čia x, y, z – koordinačių ašys; r_g – granulės spindulys, mm; r_d – skysčio lašelio spindulys, mm; v_g – granulės judėjimo greitis m/s; v_d – skysčio judėjimo greitis, m/s.

Šis modelis leidžia granuliavimo proceso metu įvertinti įvairių struktūrinių ir gamybos veiksnių įtaką procese, ir gali būti naudojamas sąveikai tarp lašų ir granulių, įvairiuose išpurškimo zonos segmentuose, prognozuoti.

Adetayo ir Ennis (2000) patobulino medžiagų balanso pokyčius sistemoje (15) įvesdamas „vieno žingsnio“ funkciją $U(W^*-W)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = & -\frac{k}{N(t)} \int_0^\infty U(W^* - W) \Big|_{u,v} n(u,t) n(v,t) du \\ & + \frac{k}{2N(t)} \int_0^\infty U(W^* - W) \Big|_{v-u,t} n(u,t) n(v-u,t) du, \end{aligned} \quad (26)$$

čia
$$U(W^* - W) = \begin{cases} \beta_0 & W \leq W^* \\ \beta & W > W^* \end{cases} \quad (27)$$

Naudojant šį naują modelį pavyko išplėsti sampratą apie branduolių susidūrimo ir granulių augimo galimybes, net kai granulių dydis yra mažesnis už kritinį. Tai reiškia, kad galima išplėsti granuliavimo galimybes priklausomai nuo pradinio dalelių dydžio ir naudojant mažesnės klampos rišiklį.

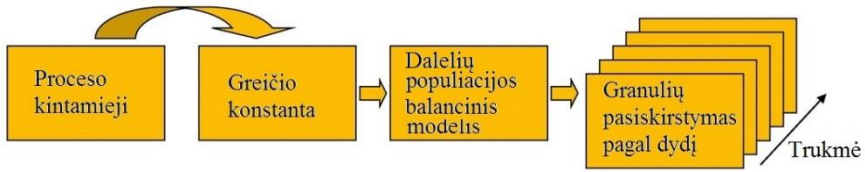
Viena iš tarpinių granuliavimo stadijų yra skystųjų tiltelių formavimasis. Šiai stadijai aprašyti taip pat yra pasiūlytas matematinis modelis (Rynhart et al., 2002). Jis susijęs su matematiniu statinių ir dinaminių skystų tiltelių tyrimu. Statiniu atveju, naudojama Young-Laplaso lygtis, kuria taisyklingos formos skysto tiltelio paviršius galėtų būti aprašyta matematine funkcija:

$$\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \Delta p, \quad (28)$$

čia γ – rišiklio paviršiaus įtemptis, N/m²; r_2 – vidinis tiltelio kreivumo spindulys, m; r_1 – išorinis tiltelio kreivumo spindulys, m; Δp – slėgių skirtumas tiltelio viduje ir išorėje, Pa.

Dinaminiu atveju daroma prielaida, kad tiltelis yra cilindro formos, todėl tirpalo greitis ir Reinoldso skaičius yra mažas ($Re \ll 1$). Tai reiškia, kad inercinė jėga yra nedidelė, palyginti su tiltelio klampa. Nors skystis turi pastovią klampą μ , pastovų ir vienodą tankį ρ , yra izotropiškas ir nespūdas, šiuo atveju tiriama tik klamos jėgos poveikis ir nevertinama jokia kita dalelių sąveika, pvz., Van der Valso, paviršiaus įtemptis, elektrostatinė jėga ar gravitacijos jėgos poveikis.

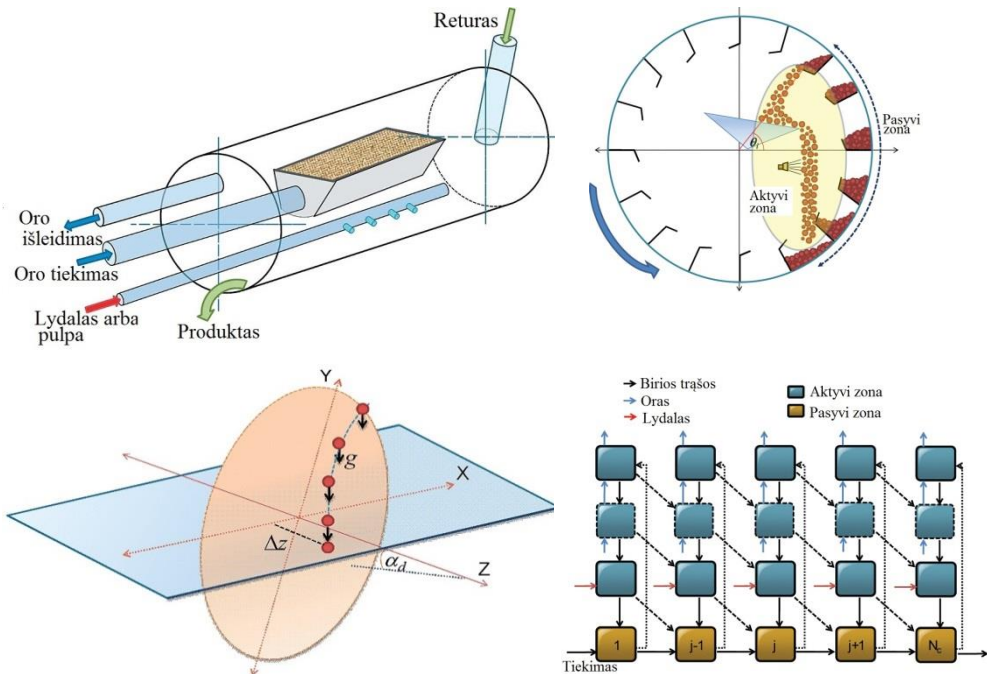
Nielsen ir kt. (2003) sukūrė modelį aprašantį dalelių augimą įvertinant keletą jų savybių (dydį, amžių ir porėtumą). Tačiau tokie modeliai dažniausiai naudojami teoriniuose skaičiavimuose, o pramoniniu mastu taikomos tik tam tikros optimizuotos kontrolės ir valdymo sistemos „1.15 pav.“, kurios užtikrina produkto gavimą (Sanders et al., 2006; Sanders et al, 2009).



1. 15 pav. Granuliavimo prognozavimo modelio, pagrįsto agregacijos matavimo metodologija, principinė schema (Sanders et al., 2006; Sanders et al, 2009)

Literatūroje (Valiulis, Simutis, 2009) pateiktas gana detalai ištirtas ir matematiškai aprašytas diamonio fosfato trąšų granuliavimas būgniniame granuliuotuvyje džiovykloje. Čia aprašomos pagrindinių žaliavų ir gaminamo produkto charakteristikos, susijusios su fizikiniais ir cheminiais veiksniais, be to, pabandyta sujungti granuliavimą ir džiovinimą į vieną bendrą procesą.

Taip pat yra sukurtas modelis (Rojas et al., 2010), aprašantis kietųjų dalelių judėjimą ne tradiciniame, o pseudoverdančio sluoksnio būgniniame granuliuotuvyje „1.16 pav.“. Darbe išskirtos dvi kietos medžiagos dalelių judėjimo zonos: aktyvi ir pasyvi. Autoriai teigia, kad keičiant pseudoverdančio sluoksnio geometriją, būgno pasvirimo kampą, sukimosi greitį galima pakeisti dalelių judėjimo trajektoriją ir sumažinti pasyvią zoną granuliuotuvyje taip pagerinant aglomeracijos procesą. Tačiau šiame darbe autoriai nevertina masės iš šilumos kitimų.



1. 16 pav. Pseudoverdančio būgninio granuliuotuviaus schema ir kietų dalelių judėjimo modelis (Rojas et al., 2010)

Ennis ir Litster (Walker, 2007) patvirtino, kad granuliavimas pagerina daugelį produkto savybių (padidina granuliu stiprį ir vienalytiškumą, sumažina dulketumą, ir kt.), tačiau nepaisant jau dešimtmečius trunkančių šio proceso mokslinių tyrinėjimų, pramonėje veikiančios įrenginiai neveikia tiksliai taip, kaip turėtų būti pagal sukurtus modelius ir todėl nepasiekiamas didžiausias projektinis jų pajėgumas.

Wang ir Cameron (2002) išskyrė tris pagrindines matematinių modelių ir realių granuliavimo sistemų prastos koreliacijos problemas:

1. Būgniniuose granulatoriuose išpurškiant skystą rišiklį ant kietos medžiagos paviršiaus susidaro labai didelis skaičius santykinai minkštų granuliu, kurios atlieka užuomazgų (branduolių) vaidmenį. Šių branduolių susidarymas yra labai svarbus tolimesnio granuliavimosi būgne ir susidarantio returo kiekio veiksnys, tačiau nėra įtrauktas į matematinius modelius.
2. Granuliavimo procesas skirstomas į daugybę atskirų etapų (drėkinimas, branduolių susidarymas, tankinimas, augimas ir t. t.), kurie analizuojant visą būgno ilgį vyksta skirtinguose jo segmentuose. Tačiau matematiniai modeliai daugeliu atvejų tradiciškai aprašo vieningą bendrą procesą, nesiskirstant į atskiras stadijas, o tuo labiau nevertinant returo susidarymo.
3. Per visą būgninio granulatoriaus ilgį medžiagų judėjimas, elgesys ir jų charakteristikos gali skirtis ir dėl skirtingo dalelių dydžio bei dėl to vykstančios segregacijos. Dėl šio nevienodumo ir granulatoriuose esančių kreipiančių menčių, skiriasi ir dalelių judėjimo trajektorija per visą granulatoriaus ilgį ir skersmenį.

Mokslininkai teigia, kad modeliuojant granuliavimą, kuris yra labai interaktyvi sistema, neįmanoma ją aprašyti kaip vientisą procesą, o būtina skirstyti į atskiras zonas ir kurti kiekvienai zonai atskirus modelius atsižvelgiant į visus veikiančius veiksnius (dalelių dydį, savybes, porėtumą, sąveiką su rišikliu, judėjimo trajektoriją, šilumos ir masės mainus ir t. t.). Tačiau labai svarbu, remiantis fizikiniais principais (augimo kinetika, masių ir energijos balansais), sudaryti tokių modelių, kuris apimtų visus analizuojamo proceso mazgus ir elementus, būtų tinkamas statistiškai analizuoti ir neprarastų svarbios informacijos aproksimuojant gautus duomenis bei pereinant nuo vienos kompleksinio modelio dalies prie kitos. Taip pat labai svarbus bet kokio matematinio modelio pateikimas, jo paprastumas naudojant konkrečiam procesui imituoti ir simuliacijos procese gaunamų rezultatų pateikimo vaizdumas. Praktinių modelių taikymą riboja dvi pagrindinės priežastys: pirmoji – susijusi su modelių kinetinių parametru nustatymu kintant technologinio proceso režimui, o antroji – su sunkumais kylančiais sprendžiant sudaryto matematinio modelio lygtis (Valiulis, ir Simutis, 2009).

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKOS

2.1. Naudotos medžiagos

Granuliuotoms trąšoms pagaminti naudotos tokios medžiagos: Marijampolės cukraus fabriko atlieka – defekatas (D); Lietuvoje augintų rapsų stiebelių pelenai, gauti 1 valandą kaitinant rapsų stiebelius laboratorinėje krosnyje 300 °C temperatūroje (RSL); Lietuvoje augintų rapsų stiebelių pelenai, gauti deginant rapsų stiebelius pramoninėje krosnyje ~320 °C temperatūroje (RSP); Ukrainoje augintų saulėgrąžų lukštų pelenai, kurie gauti katilinėje deginant saulėgrąžų lukštus ~600 °C temperatūroje (USL); Moldovos augintų saulėgrąžų lukštų pelenai, kurie gauti katilinėje deginant saulėgrąžų lukštus ~600 °C temperatūroje (MSL).

Granuliuojamo mišinio plastiškumui ir granuliuotumui padidinti naudota Marijampolės cukraus fabriko atlieka – melasa (M), kurios sudėtis priklauso nuo runkelių augimo klimatinėms sąlygoms, tręšimo, technologinių pramonės sąlygų ir kinta ribose (%): sausų medžiagų kiekis 76–82; necukrinių medžiagų 32–34; redukuojančių medžiagų 0,5–2,5; rafinozės 0,6–1,4; pieno rūgšties 4–6; acto rūgšties 4–8; pelenų 6–10. Melasoje yra mikroelementų: Al, Mg, Fe, Mn, Cu, Cr, Si, Ni, Co, Mo, Pb, Sn (LVST, 1992). Taip pat naudota karbamido formaldehidinė derva (KFD), kurios sudėtis yra: 68,5 % sausos medžiagos; laisvo formaldehido masės dalis iki 0,13 %. Dervos savybės tokios: tai yra baltos spalvos skystis, kurio sąlyginė klampa 20 °C temperatūroje – 85 s; pH 8,2; kietėjimo laikas 45 s, koaguliacijos su vandeniu santykis 1:4 (Achema, 2014).

Visų rūšių pelenų ir defekato cheminei sudėčiai (pagrindinių, antrinių maisto medžiagų ir mikroelementų koncentracijai) nustatyti buvo naudotos chemiškai grynos arba grynos analizei medžiagos: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; NaSO_4 ; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Biriosioms sudėtinėms NPK trąšoms gaminti naudotos techninės druskos: amonio sulfatas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS), kuriame veikliosios medžiagos – azoto yra 20,5 %; amonio hidrofosfatas $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (DAP), kuriame veikliųjų medžiagų koncentracija: 17,5 % N ir 46 % P_2O_5 ; amonio dihidrofosfatas $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (MAP), kuriame veikliųjų medžiagų koncentracija: 11,5 % N ir 52 % P_2O_5 ; kalio chloridas KCl (MOP), kuriame veikliosios medžiagos yra 60,5 % K_2O . Žaliavų mišiniui drėkinti laboratorijoje naudotas ekstrakciniu būdu pagaminta fosforo rūgštimi parūgštintas vandentiekio vanduo (0,1 % H_3PO_4), o gamybinėmis sąlygomis – „skruberio vanduo“, kuris susidaro trąšų gamybos technologinės linijos (UAB Arvi fertis) šlapio valymo filtre (skruberiye), į atmosferą išleidžiamą orą valant nuo dulkių. Pramoninėmis sąlygomis gaminant NPK trąšas, jų kondicionavimui naudotas Novochem firmos (Olandija) Novoflow markės vaškas.

2.2. Žaliavų bandinių ruošimas

Ruošiant bandinius pirmiausia buvo nustatytas pelenuose ir defekate esantis drėgmės kiekis, po to šios žaliavos 70 °C temperatūroje išdžiointos iki pastovios masės. Įvertinus vizualiai, pelenų bandiniai buvo frakcionuojami. Eksperimento metu cheminei analizei atlikti ir trąšoms granuluoti naudota tik smulkioji biomasės pelenų frakcija, kurioje dalelių dydis yra <2 mm. Kitos frakcijos, kurias sudarė didesnės nei 2 mm dalelės, darbe nebuvo naudojamos ir analizuojamos.

Cheminei analizei atlikti birūs pelenų ir defekato bandiniai buvo imami pagal ėminių ėmimo standartą (LST EN 1482-1:2007) ir ruošiami sausą medžiagą tirpinant nekonzentruotoje (1:1) HCl rūgštyje, o gautą suspensiją filtruojant bei skiedžiant vandeniu iki matavimo kolbos žymės.

2.3. Tyrimo metodai

2.3.1. Cheminės analizės metodai

Azoto kiekis defekate ir pelenuose nustatytas Kjeldalio metodu (Regulation EC, 2003/2003), fosforo kiekis – fotokolorimetriniu metodu (Regulation EC, 2003/2003), naudojant fotokolorimetrą *KFK-2*, magnio kiekis – kompleksonometriniu titravimo metodu (Золотов, 2001; Regulation EC, 2003/2003); kalio, kalcio ir natrio kiekis nustatytas liepsnos fotometriniu metodu (Золотов, 2001), naudojant liepsnos fotometrą „Jenway“ *PPF-7*.

Kitiems komponentams nustatyti taikytas atominės absorbcijos spektrometrinis metodas (Юинг, 1989); prietaisas – „Perkin Elmer“ *Analyst 400*. Naudoti bangos ilgiai (λ , nm): Ca – 422,67; Na – 589,0; Fe – 248,33; Cu – 324,75; Zn – 213,86; Mn – 279,48; Co – 240,73; Mo – 313,26. Visais atvejais liepsnai gauti naudotas acetilenas (C₂H₂), o molibdeno koncentracijai nustatyti – N₂O ir acetileno mišinys.

2.3.2. Instrumentinės analizės metodai

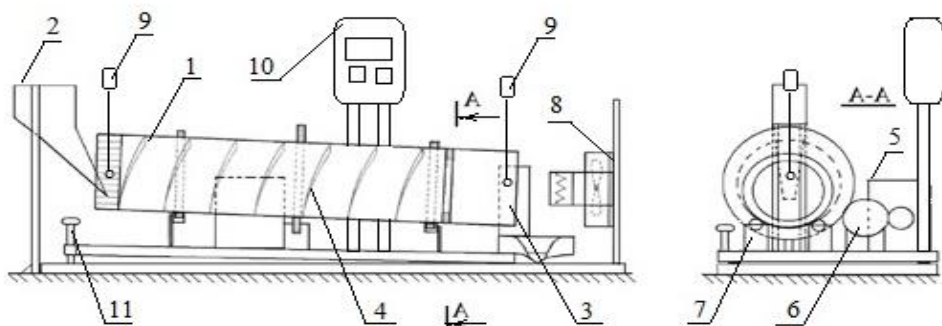
Defekato ir pelenų rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru *DRON-6* (Cu K_α spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo žingsnyje trukmė – 0,5 s, įtampa $U = 30$ kV, srovės stipris $I = 20$ mA) (Šiaučiūnas ir kt., 2007).

Defekato ir pelenų diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija (DSK–TG) arba vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta terminiu analizatoriumi *NETZCH STA 409 PC Luxx* (Vokietija). Bandiniai buvo kaitinami iki 1000 °C temperatūros, temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min, aplinkos terpė – oras (Šiaučiūnas ir kt., 2007).

IR spektrai užrašyti firmos Perkin Elmer FT–IR spektrometru *Spectrum GX*. Bandinys gamintas presuojant tabletes iš defekato arba pelenų ir optiškai gryno išdžiovinto KBr. Tabletė paruošiama sumaišant 1 mg tiriamos medžiagos ir 200 mg kalio bromido (Хакамото, 1991).

2.4. Granuliavimo metodika

Visų rūšių pelenai (dalelių skersmuo < 2 mm), defekatas, šių žaliavų mišinys ir NPK trąšos su biomasės pelenais, granuliuoti laboratoriniu modeliniu būgniniu granuliatoriumi-džiovykla „2.1 paveikslas“, kurio konstrukcija ir veikimo principas pagrįsta pramoninių granuliatorių duomenimis (Комиссаров и др., 1997). Granulioriaus pasvirimo kampas – 3° , granuliavimo trukmė – 10–15 min, granuliuojant palaikoma pastovi 70–80 °C temperatūra ir pastovus 26 aps/min sukimosi greitis.



2.1 pav. Laboratorinis modelinis būgninis granuliatorius-džiovykla:

1 – būgnas; 2 – žaliavų tiekimas; 3 – produkto nubyrejimas; 4 – kreipiančios mentelės; 5 – elektros variklis; 6 – krumpliaratis; 7 – atraminis ritinys; 8 – karšto oro tiekimas; 9 – termoporos; 10 – valdymo pultas; 11 – būgno pasvirimo kampo fiksatorius

Žaliavos į granuliatorių tiekiamos pašildytos iki ~ 70 °C temperatūros, į būgninį granuliatorių granulėms džiovinti orapūte pučiamas 70–80 °C temperatūros oras. Drėkinimui naudojamas 0,1 % fosforo rūgšties tirpalas, kuris įpurškiamas į žaliavų mišinį prieš būgninį granuliatorių-džiovyklą. Tomis pačiomis sąlygomis eksperimentas buvo atliekamas 2–3 kartus

Granuliuoti pelenai 7–56 val. (priklausomai nuo rišiklio kilmės ir kiekio žaliavose) buvo džiovinami džiovinimo spintoje, palaikant 70 °C temperatūrą, ir gravimetriniu metodu nustatomas granuliuoto produkto masės pokytis džiovinant. Po to granulės frakcionuojamos ir nustatomos jų fizikinės cheminės savybės, kurios apibūdina trąšų kokybinius rodiklius.

Biriųjų trąšų technologijoje kokybišku laikomas toks produktas, kurio granulė statinis stipris yra ne mažiau 10 N/gran.; drėgmės kiekis granulėse – ne daugiau kaip 2 %, pH gali kisti nuo 5–7 (neutralioms dirvoms); prekinės frakcijos (2–5 mm) kiekis – ne mažiau kaip 50 % ir atitinkamai vyraujančio dydžio granulė rodiklis (SGN) 300–350.

2.5. Žaliavų bei granuliuotų pelenų savybių tyrimo metodai

Granulės nuo 7 val. iki 56 val. (priklausomai nuo žaliavų mišinio sudėties ir drėgmės kiekio) buvo džiovinamos krosnyje, esant 70 °C temperatūrai.

Visų rūšių pradinių pelenų, granuliuotų pelenų ir NPK trąšų granulimetrinės sudėties nustatymui naudoti RETSCH firmos pinti sietai (DIN-ISO 3310/1), kurių akutės dydis: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mm. Frakcijos kiekis (%) apskaičiuotas naudojant duomenis, gautus sveriant elektroninėmis svarstyklėmis WPS 210/C Kern ABJ (svarstyklių tikslumas 0,001 g) (Regulation EC, 2003/2003). To paties bandinio granulimetrinė sudėtis nustatyta 2–3 kartus (priklausomai nuo atsikartojamumo) ir darbe pateikiamas nustatytų verčių aritmetinis vidurkis.

Drėgmės kiekis pelenuose, defekate ir granuliuotuose produktuose po džiovavimo nustatytas elektroniniu drėgmės analizatoriumi – HG53, kurio veikimas pagrįstas termogravimetriniu principu, t. y. svorio mažėjimu kaitinant bandinį (Regulation EC, 2003/2003). To paties bandinio drėgmės kiekis nustatytas 2–3 kartus (priklausomai nuo atsikartojamumo) ir darbe pateikiamas nustatytų verčių aritmetinis vidurkis.

Granuliuotų produktų statinis stipris, kaip granuliuotų gniuždymo vidutinė vertė, nustatytas naudojant prietaisą *ИИИГ*–2. Jo matavimo ribos 5–200 N, ribinė paklaida $\pm 2,00\%$ (kai temperatūra $20 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$). Statinis stipris nustatytas traiskant 20 prekinės frakcijos (2–5 mm skersmens) granuliuotų ir, pagal intervalinį įvertį, skaičiuojant aritmetinį vidurkį (LST CR, 2006).

Visų rūšių pelenų, defekato, ir granuliuotų produktų pH vertės nustatytos bandiniuose, kurie gauti 10 % suspensiją 2 valandas palaikius $20\text{--}23\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir nufiltravus. Biomasės pelenų piltinis tankis nustatyti naudojantis standartinėmis metodikomis (Regulation EC, 2003/2003). To paties bandinio parametrai nustatyti 2–3 kartus (priklausomai nuo atsikartojamumo) ir darbe pateikiamas nustatytų verčių aritmetinis vidurkis.

SGN (vyraujančio dydžio granuliuotų rodiklis) skaičiuojamas pagal bandinio granulimetrinės sudėties nustatymo rezultatus (Lance, 1997).

$$\text{SGN} = d_{50} \cdot 100, \quad (29)$$

Frakcijos vidutinis dalelės dydis d_{50} yra toks dydis, kai didesnių už jį dalelių masės yra 50 % ir mažesnių dalelių masė yra 50 %. Jis (d_{50}) apskaičiuojamas

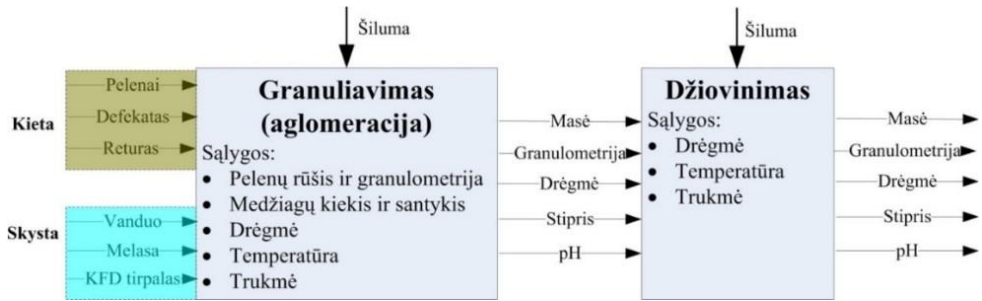
$$d_{50} = Z_n + \frac{(50 - C_n)}{(C_{n+1} - C_n)} (Z_{n+1} - Z_n), \text{ mm} \quad (30)$$

čia Z_n – vardinis sieto akutės dydis milimetrais, kuriam esant sieto kaupiamoji priartėja, bet neviršija 50 % masę; Z_{n+1} – vardinis sieto akutės dydis milimetrais, kuriam esant sieto kaupiamoji priartėja bei viršija 50 % masę; C_n – sieto n kaupiamoji masės dalis, %; C_{n+1} – sieto $n+1$ kaupiamoji masės dalis, %.

2.6. Trąšų granuliuotumo modeliavimo metodika

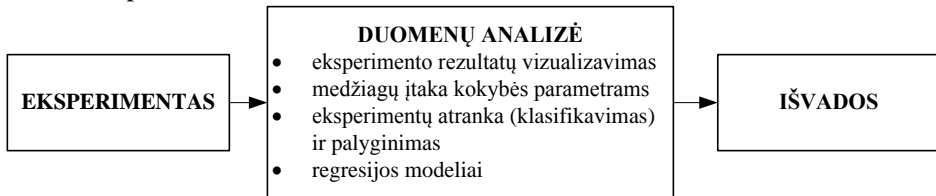
Duomenų analizė panaudojant tipines skaičiuokles (pvz., Microsoft Excel) tinka tik pirminei statistinei analizei. Todėl darbe naudota specializuota programinė įranga Matlab suteikianti didesnes galimybes tiek patogumo, tiek funkcionalumo atžvilgiu ir leidžianti atlikti kompleksinę granuliuotumo proceso eksperimentinių duomenų analizę bei nustatyti optimalias granuliuotumo proceso sąlygas,

priklausomai nuo pradinių medžiagų kompozicijos, eksperimento sąlygų ir reikalavimų galutiniam produktui „2.2 pav.“.



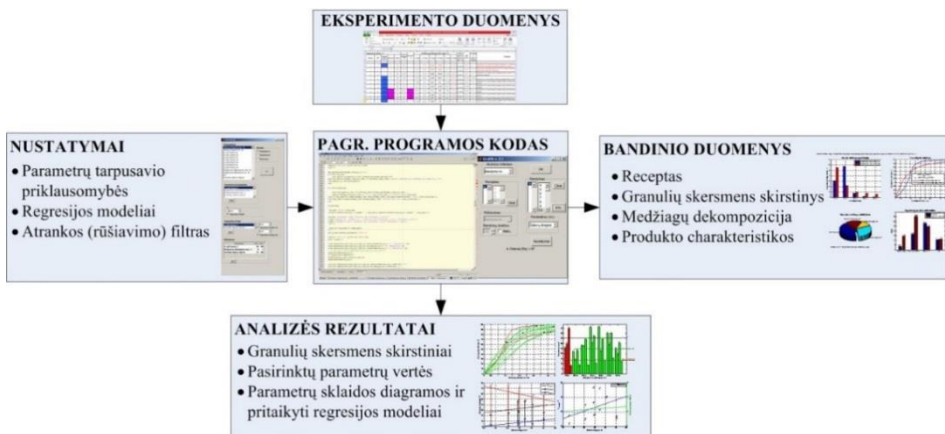
2.2 pav. Pelėnų granuliavimo funkcinė schema

Eksperimento rezultatų analizės schema, kuri buvo naudota šiame darbe pateikta 2.3 paveiksle.



2.3 pav. Pagrindiniai eksperimento rezultatų statistinės analizės etapai

2.4 paveiksle pateikiama eksperimento rezultatų vizualizavimo ir statistinės analizės programinės įrangos struktūra, kuri sudaryta iš 5 pagrindinių dalių: eksperimento duomenys, nustatymai, pagrindinės programos kodas, bandinio duomenys, analizės rezultatai (Valiulis, Simutis, 2008).



2.4 pav. Eksperimento rezultatų vizualizavimo ir statistinės analizės programinės įrangos struktūra

Pagrindiniame programos kode numatyta paprogramė, skirta nuskaityti eksperimento duomenis Microsoft Excel formate. Nustatymų paprogramėje vykdomi veiksmai, leidžiantys nagrinėti eksperimento rezultatus įvairiais pjūviais, t.y. nustatyti skirtingų parametrų tarpusavio priklausomybes, parinkti regresijos modelius, vykdyti duomenų filtravimą. Bandinio duomenų paprogramė sukuria konkretaus eksperimento duomenų ataskaitą, kurioje yra pateiktas receptas, granulių dydžio skirstiniai, naudotų medžiagų kompozicija ir pagrindinės produkto charakteristikos (prekinės frakcijos dalis, stipris, drėgmės kiekis). Analizės paprogramė skirta nagrinėti skirtingų eksperimentų jungtinius duomenis (pateikiami pasirinktų eksperimentų granulių dydžių skirstiniai ir nustatyti kokybės parametrai). Čia taip pat gaunamos pasirinktų parametrų sklaidos diagramos ir regresijos modeliai.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Biomės pelenų cheminė sudėtis ir savybės

Šiuolaikinių pramonės tyrimų ir gamybos plėtros tendencijos – kompleksinis žemės ūkio atliekų (bioatliekų) perdirbimas ir alternatyvių energetinių resursų paieška bei racionalus žaliavų (šalutinių produktų ir gamybos atliekų) naudojimas. Kaip tradicinių cheminių trąšų alternatyva gali būti naudojami augaliniai pelenai, kurie gaunami biokurui naudojant šalutinę žemės ūkio produkciją – rapsų stiebelius arba saulėgrąžų lukštus.

Eksperimentiškai tirti skirtingų rūšių – rapsų stiebelių ir saulėgrąžų lukštų pelenai, gauti esant nevienodomis deginimo sąlygoms. Atlikta visų rūšių sausų pelenų (SM): rapsų stiebelių, sudegintų laboratorijoje (RSL), rapsų stiebelių, sudegintų pramoninėmis sąlygomis (RSP), Ukrainos saulėgrąžų lukštų, sudegintų katilinėje (USL) ir Moldovos saulėgrąžų lukštų, sudegintų katilinėje (MSL) cheminė „3.1 lentelė“ bei instrumentinė analizė „3.1–3.3 pav.“.

3.1 lentelė. Įvairiuose pelenuose (SM) esančių pagrindinių ir antrinių maisto medžiagų bei mikroelementų koncentracija

Pagrindinės ir antrinės maisto medžiagos, %				Mikroelementai, mg/kg					
	RSL	RSP	USL	MSL		RSL	RSP	USL	MSL
N	0,01	0,01	0,01	0,01	Fe	1201,87	7369,35	1773,72	2940,46
P ₂ O ₅	6,23	2,36	5,34	10,94	Cu	7,03	193,89	403,65	405,61
K ₂ O	20,72	8,04	30,68	25,84	Zn	125,06	140,76	463,02	167,23
CaO	23,24	20,34	12,29	19,07	Mn	475,88	998,24	209,49	410,45
MgO	2,12	10,65	14,74	18,58	Co	90,40	15,35	—	0,44
Na ₂ O	0,19	0,30	0,04	0,03	Mo	806,80	564,34	508,03	472,17

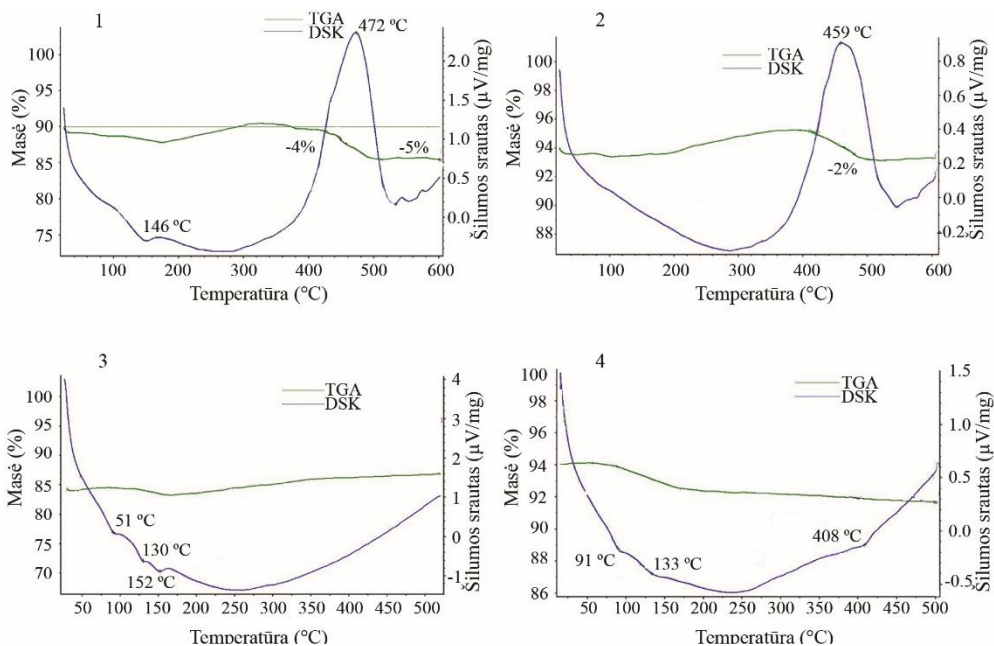
Iš cheminės analizės duomenų matyti, kad visų rūšių pelenuose yra nemažai kai kurių pagrindinių ir antrinių maisto medžiagų: K₂O (nuo 8,04 iki 30,68 %), CaO (nuo 12,29 iki 23,24 %) ir MgO (nuo 10,65 iki 18,58 %) – mažai (2,12 %) MgO rasta tik laboratorijoje sudegintuose pelenuose. P₂O₅ rasta nedaug, o Na₂O ir N – tik pėdsakai. Atskirų mikroelementų kiekis kinta plačiame intervale. Daugiausia visuose pelenuose randama geležies, tačiau RSL pelenuose jos yra 6 kartus mažiau, negu RSP pelenuose. Nemažai yra Mo (daugiausia – 806,80 mg/kg – RSL pelenuose), Mn (daugiausia – 998,24 mg/kg – RSP pelenuose). Mažiau – Zn ir Cu, išskyrus RSL pelenus, kuriose vario rasta tik 7,03 mg/kg. Kobalto rasta nuo 0,44 iki 90,40 mg/kg, o Ukrainos saulėgrąžų lukštų pelenuose nerasta visai.

Vertinant pelenų tinkamumą trąšoms gaminti, nustatyta sunkiųjų metalų (kadmio, švino ir gyvsidabrio) koncentracija, kuri skirtingos rūšies pelenuose svyruoja labai mažai ir yra: Cd nuo 1,35 iki 1,80 mg/kg, o gyvsidabrio ir švino visais atvejais mažesnė už nustatymo ribą (Hg – <0,005 mg/kg ir Pb – <2,5 mg/kg).

Cheminė pelenų sudėtis gerokai skiriasi ir labai priklauso nuo deginimo sąlygų (deguonies pertekliaus koeficiento, temperatūros, krosnies švarumo ir kt.), nuo naudotų trąšų sudėties, tręšimo normų ir tręšimo laiko, nuo sudeginimui paimtos

žaliavos kilmės ir kokybės bei nuo cheminės analizės paimtos bandinio frakcijos (Oberberger et al, 1995a; Wildbacher, 2007). Todėl gauti cheminės analizės duomenys nėra absoliutūs ir tinka tik konkrečioms išanalizuotiems pelenams.

Cheminės analizės rezultatus papildyti ir patvirtinti atlikta pelenų vienalaikė terminė „3.1 pav.“, rentgeno spindulių difrakcinė „3.2 pav.“ ir infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė „3.3 pav.“ analizė.

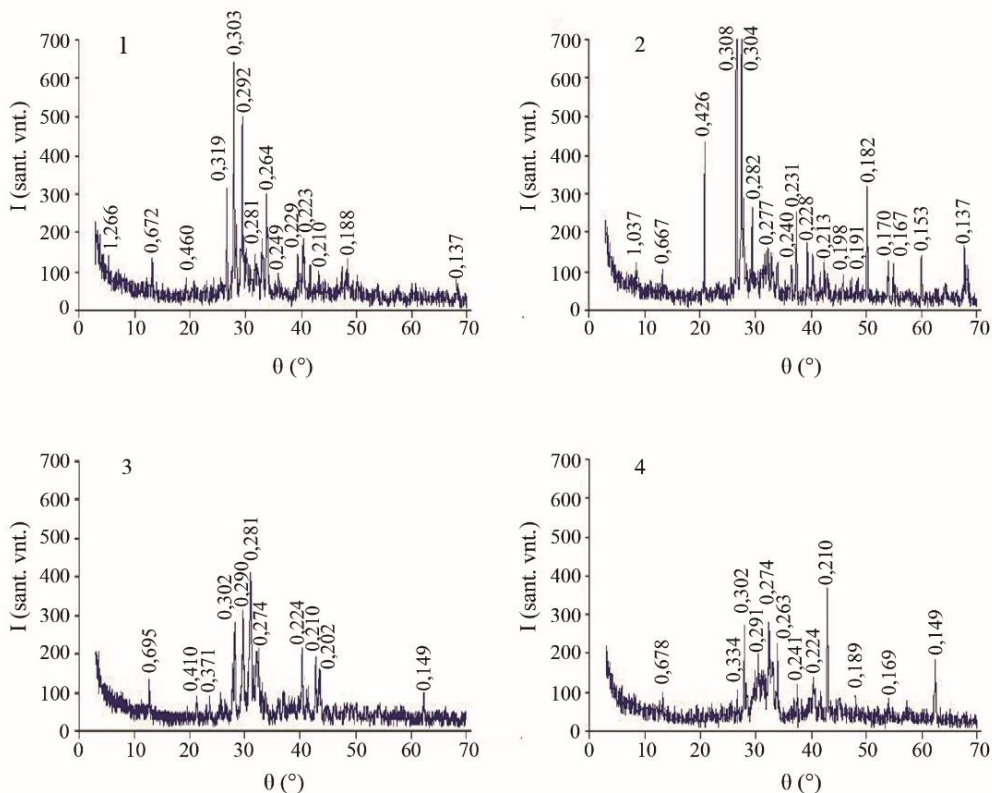


3.1 pav. Pelenų VTA kreivės: 1 – laboratorijoje sudegintų rapsų stiebelių (RSL),
 2 – pramoninėmis sąlygomis sudegintų rapsų stiebelių (RSP),
 3 – Ukrainos saulėgrąžų lukštų (USL); 4 – Moldovos saulėgrąžų lukštų (MSL)

Iš vienalaikės terminės analizės metu gautų duomenų matyti, kad RSL ir RSP pelenų kreivės „3.1 1 ir 2 pav.“ yra panašaus pobūdžio: 220–500 °C temperatūros intervale TGA kreivėse stebimas masės sumažėjimas, o DSK kreivėse ~460 °C temperatūroje – didelė egzoterminė smailė. Ją būtų galima paaiškinti anglies sudujinimu, kuris paprastai prasideda nuo 450 °C temperatūros. 3.1 1 paveiksle esančioje RSL pelenų DSK kreivėje 150 °C temperatūroje yra nedidelis endoterminis efektas, kurį galima paaiškinti nesudegusių (dėl nepakankamai aukštos deginimo temperatūros) medžiagų skilimu. 3.4 3 ir 4 paveiksle esančios USL ir MSL pelenų TGA kreivės taip pat yra panašaus pobūdžio ir jose nestebima jokių žymesnių pokyčių. 3.1 3 ir 4 pav. DSK kreivėse ~90–150 °C temperatūros intervale matyti keli maži endoterminiai efektai, o toliau žymesnių pokyčių nėra.

Iš rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenų „3.2 1, 2, 3, 4 pav.“ matyti, kad visos difraktogramos yra labai panašaus pobūdžio, jose kartojasi tos pačios smailės, kurios atitinka: kalcio karbonato (0,303; 0,281; 0,229; 0,210; 0,189 nm); kalio ir magnio karbonatų (0,319; 0,292; 0,241; 0,224; 0,202; 0,170; 0,149; 0,137);

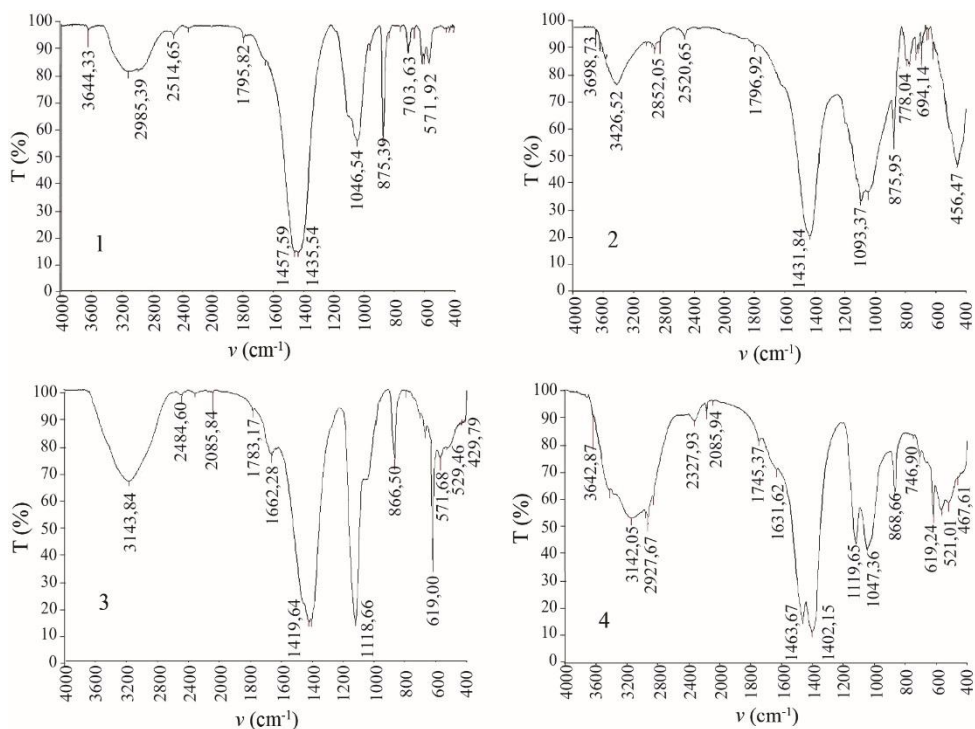
kalcio ir magno oksidų (0,264; 0,228; 0,167 nm), kalcio fosfato (0,308; 0,274 nm), kalio ir natrio sulfatų bei elementinės anglies (0,426; 0,308; 0,292; 0,153 nm) difrakcinius atspindžius. Rentgenodifrakcinės analizės duomenys patvirtina cheminės analizės rezultatus. Be to, lyginant RSL ir RSP pelenų rentgenodifraktogramas USL ir MSL kreivėmis matyti, kad skirtingų pelenų mineralinė sudėtis truputį skiriasi.



3.2 pav. Pelenų rentgeno difrakcinės kreivės: 1 – laboratorijoje sudegintų rapsų stiebelių (RSL), 2 – pramoninėmis sąlygomis sudegintų rapsų stiebelių (RSP), 3 – Ukrainos saulėgrąžų lukštų (USL); 4 – Moldovos saulėgrąžų lukštų (MSL)

IR spektrinės analizės metodu gautose spektrogramose „3.3 1, 2, 3, 4 pav.“ 3400–2900 cm^{-1} srityje matyti plati absorbcinė juosta priskirtina H_2O molekulei. Rapsų stiebelių pelenų kreivėse „3.3 1, 2 pav.“ ši absorbcinė juosta daug mažesnio intensyvumo nei saulėgrąžų lukštų pelenų kreivėse „3.3 3, 4 pav.“. 2500–1600 cm^{-1} srityse stebimi silpni virpesiai būdingi CO ryšiui.

Visuose spektruose labai ryškūs CO_3^{2-} funkcinės grupės virpesiai ~1400–~800 cm^{-1} ir ne tokie ryškūs – SO_4^{2-} ir PO_4^{3-} funkcinų grupių atitinkamai 800–700 cm^{-1} ir 600–500 cm^{-1} dažnių srityse.



3.3 pav. Pelenų IR spektrai: 1 – laboratorijoje sudegintų rapsų stiebelių (RSL), 2 – pramoninėmis sąlygomis sudegintų rapsų stiebelių (RSP), 3 – Ukrainos saulėgrąžų lukštų (USL); 4 – Moldovos saulėgrąžų lukštų (MSL)

Taip pat buvo nustatytos visų rūšių pelenų fizikinės savybės – granulimetrinė sudėtis, piltinis tankis – ir gauti rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Kaip matyti iš gautų duomenų, granulimetrinė pelenų sudėtis labai skiriasi. Smulkios frakcijos (<2 mm) daugiausia yra Ukrainos saulėgrąžų lukštų pelenuose (90,47 %) ir laboratorinėmis sąlygomis sudegintuose rapsų stiebelių pelenuose (88,53 %).

3.2 lentelė. Pelenų fizikinės cheminės savybės

Pelenai	Granulimetrinė sudėtis, %					Piltinis tankis, g/cm ³	Drėgmė, %	10 % tirpalo pH
	<1 mm	1–2 mm	2–3 mm	3–5 mm	>5 mm			
RSL	31,09	57,44	8,00	2,31	1,16	0,618	0,69	10,41
RSP	39,24	26,39	14,14	9,46	10,77	0,924	0,62	10,37
USL	25,04	65,43	2,00	2,22	5,31	0,358	5,65	11,26
MSL	38,84	31,49	7,71	12,08	9,88	0,708	5,98	12,16

Piltinio tankio analizė rodo, kad Ukrainos saulėgrąžų lukštų (USL) pelenuose vyrauja lengvoji, o ne sunkioji frakcija, nes jų piltinis tankis labai nedidelis (0,358 g/cm³), tuo tarpu kitų pelenų - jis dvigubai didesnis. Didžiausias yra rapsų stiebelių, sudegintų pramoninėmis sąlygomis, pelenų (RSP) piltinis tankis (0,924 g/cm³), vadinasi vyrauja sunkioji frakcija. Piltinio tankio skirtumus galima paaiškinti skirtingomis pelenų gavimo sąlygomis.

Kaip matyti iš 3.2 lentelėje pateiktų pelenuose esančio drėgmės kiekio duomenų, rapsų stiebelių pelenai (RSL ir RSP) yra gana sausi, o tuo tarpu atvežti saulėgrąžų lukštų pelenai (USL ir MSL) – gana drėgni.

Vizualiai vertinant visų rūšių pelenus nustatyta, kad geriausiai sudeginti yra USL pelenai, RSL ir RSP pelenuose randama nesudegusių rapsų stiebelių priemaišų, o MSL pelenuose be nuo pakuros likusių priemaišų, kurios buvo atskirtos ir darbe nenaudojamos, yra nesudegusių saulėgrąžų lukštų.

Moldovos saulėgrąžų lukštų pelenų atskirų frakcijų optinės mikroskopijos nuotraukos pateikiamos 3.4 paveiksle.



Prieš vykdant pelenų granuliavimą visos biomasės žaliavos buvo išdžiovintos, išfrakcionuotos, atskiriant jose esančias nesudegusias dalis ir kitas priemaišas, ir eksperimentuojant daudota tik sausa smulkioji, t. y. <2 mm dalelių dydžio frakcija.

3.2. Defekato cheminė sudėtis ir savybės

Pramonės atliekų panaudojimas, mažinant aplinkos taršą, yra svarbi ekologinė bei ekonominė problema. Darbe nagrinėjama cukraus pramonės atliekos – cukraus kalkių (toliau vadinamo defekatu) panaudojimo trąšoms gaminti galimybė.

Defekatas trąšų gamyboje tinkamas kaip kalcio šaltinis ir kaip užpildas (plastiškumą didinantis komponentas).

Cukraus pramonės atlieka – defekatas, kuris susidaro kalkių pienu ir CO₂ dujomis švarinant cukraus gamybos pusfabrikatį kelia nemažą susidomėjimą kaip kalkinimo medžiaga. Didelis šios atliekos kiekis yra susikaupęs Lietuvos cukraus fabrikuose ir gana ribotas jos panaudojimas pastaruoju metu sukelia tam tikrą ekologinę problemą. Defekate, be kalcio karbonato (apie 60–80 %) yra nemažai ir kitų augalams reikalingų maisto medžiagų: 0,3–0,5 % azoto, 0,2–0,6 % fosforo, 0,6–0,9 % kalio, 0,7–0,9 % magnio, taip pat 10–14 % organinės kilmės medžiagų. Pagal literatūroje pateikiamus duomenis (Тарасова, Свєргызова, 2005) defekato, gaunamo iš skirtingų cukraus pramonės gamyklų, cheminė sudėtis skiriasi, todėl buvo atlikta tyrimams naudoto Marijampolės cukraus fabriko defekato cheminė ir instrumentinė analizė, nustatytos kai kurios kitos šios žaliavos fizinės savybės. Ištirta defekato cheminė sudėtis, nustatyta augalų pagrindinių ir antrinių maisto medžiagų bei pagrindinių mikroelementų koncentracija sausojoje medžiagoje (SM) pateikta 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Marijampolės cukraus fabriko defekate (SM) esančių pagrindinių ir antrinių maisto medžiagų bei mikroelementų koncentracija

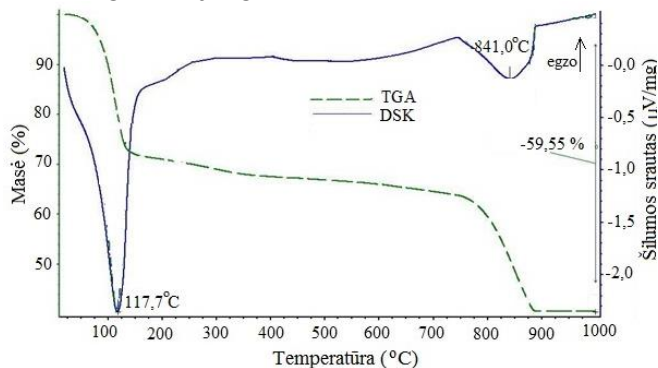
Pagrindinės ir antrinės maisto medžiagos, %		Mikroelementai, mg/kg	
N	0,22	Fe	3387,50
P ₂ O ₅	1,30	Cu	84,48
K ₂ O	0,14	Zn	64,07
CaO	40,75	Mn	412,46
MgO	1,97	Co	124,44
Na ₂ O	0,05	Mo	1054,54

Iš pateiktų duomenų matyti, kad didžiąją defekato dalį sudaro pagrindinės ir antrinės maisto medžiagos, o tarp jų ryškiai išsiskiria kalcio oksido kiekis, tuo tarpu daugelio mikroelementų yra nedaug, tik geležies ir molibdeno daugiau. Tai panašu į literatūroje pateikiamus kitų cukraus fabriku defekato sudėties duomenis. Tačiau literatūroje (Nawaz, 2013; Hotipoglu et al., 2008; Mulder, 1996; Cheerarot, Jaturapitakkul, 2004; Ferrarris et al., 2001; Codeiro et al., 2008; Cook, 1982; Chopra et al., 1981; Detwiler, 2002; Dhir, Jones, 1999; Diamond, 1984; Malhotra, 2002) dažniausiai pateikiama ne visa defekato cheminė sudėtis, o tik pagrindinės medžiagos: 60–75 % CaCO₃, 10–15 % organinių medžiagų, 0,2–0,7 % N, 0,2–0,9 % P₂O₅, 0,3–1 % K₂O.

Nustatyta, kad defekate yra ~30 % drėgmės, tačiau laikant jį kambario sąlygomis ši medžiaga džiušta ir drėgmės kiekis pastoviai mažėja. Todėl rekomenduojama prieš naudojant defekatą išdžiovinti (~100 °C temperatūroje) arba kiekvieną kartą nustatyti jame esančios drėgmės kiekį. Nufiltruotas 10 % defekato vandeninis tirpalas yra šarminis, jo pH – 8,68.

Cheminės analizės rezultatams papildyti ir patvirtinti atlikta defekato terminė, termogravimetrinė, rentgeno spindulių difrakcinė ir infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė.

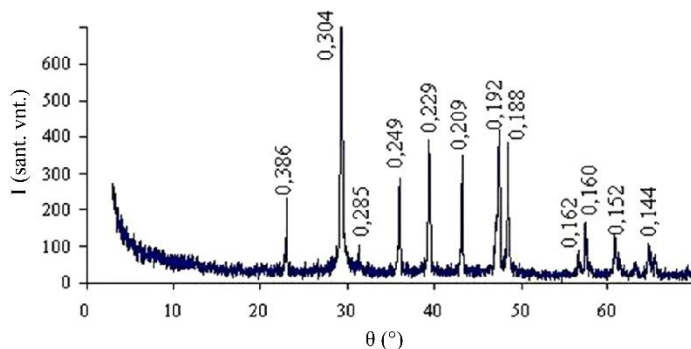
Iš 3.5 paveiksle pateiktų VTA analizės duomenų matyti, kad kaitinant defekatą iki 117,7 °C temperatūros išgarinamas vanduo (DSK kreivė). TGA kreivėje 90–125 °C temperatūroje matyti gerokas masės sumažėjimas. 130–750 °C temperatūroje DSK kreivėje nestebima jokių žymesnių pokyčių, tačiau TG kreivė rodo pastovų masės mažėjimą dėl organinių junginių terminio skilimo.



3.5 pav. Defekato VTA kreivės

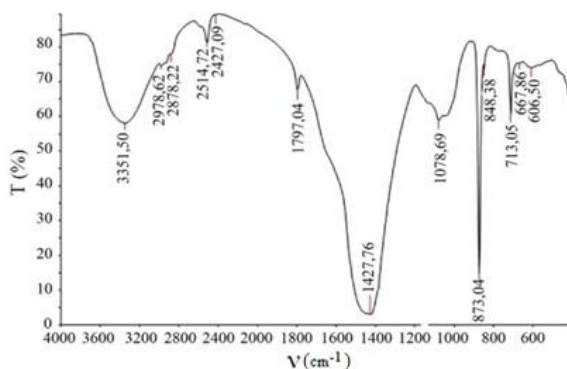
Endoterminis efektas 750–950 °C temperatūroje DSK kreivėje ir staigus masės mažėjimas TGA kreivėje sietinas su kalcio karbonato terminiu skilimu į CaO ir CO₂.

Cheminės analizės duomenys rodo, kad daugiausia defekate yra CaCO₃. Defekato difraktogramoje „3.6 pav.“ stebimos smailės, kurios atitinka kalcio karbonato difrakcinius atspindžius: 0,386; 0,304; 0,285; 0,249; 0,229; 0,209; 0,192; 0,188; 0,162; 0,160; 0,152; 0,144 nm.



3.6 pav. Defekato rentgeno difrakcinė kreivė

Esami duomenys buvo patvirtinti ir IR spektrine analize „3.7 pav.“. IR spektre 3400–2800 cm⁻¹ srityje matyti plati absorbcinė juosta, priskirtina H₂O valentiniams virpesiams. 2500–1800 cm⁻¹ srityse stebimi intensyvūs virpesiai būdingi CO ryšiui. Taip pat spektre labai ryškūs CO₃²⁻ funkcinės grupės virpesiai ~1400 cm⁻¹ ir 800–700 cm⁻¹ dažnių srityse.



3.7 pav. Defekato IR spektras

3.3. Biomės pelenų granuliavimas

Norint nustatyti kai kuriuos optimalius granuliavimo proceso parametrus (žaliavų mišinio sudėtį, dalelių dydį, drėgmę), kuriems esant iš įvairios kilmės organinių medžiagų (biomės pelenų ir defekato) galima pagaminti kokybiškas biriąsias trąšas, eksperimentas buvo vykdomas laboratorinėmis sąlygomis granuliuojant skirtingos sudėties žaliavų mišinius.

Pradžioje „3. 4 lentelė“ buvo atliktas atskirų komponentų – defekato ir skirtingos rūšies pelenų (USL, MSL, RSL) granuliavimas (1–13 bandiniai), esant skirtingai pradinio mišinio drėgmei ir skirtingam returo kiekiui žaliavų mišinyje.

3.4 lentelė. Granuliuojamų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Komponentų kiekiai, %					Žaliavų mišinio drėgmė, %
	pelenai	defekatas	vanduo	returas	suma	
1	0,00	100,00	0,00	0,00	100	27,67
2	0,00	81,97	18,03	0,00	100	18,03
3	100,00 (USL)	0,00	0,00	0,00	100	5,65
4	96,15 (USL)	0,00	3,85	0,00	100	3,85
5	74,07 (USL)	0,00	25,93	0,00	100	25,93
6	71,43 (MSL)	0,00	28,57	0,00	100	28,57
7	35,7 (MSL)	0,00	28,57	35,71	100	28,57
8	75,00 (RSL)	0,00	25,00	0,00	100	25,00
9	60,00 (RSL)	0,00	40,00	0,00	100	40,00
10	31,25(RSL)	0,00	37,50	31,25	100	37,50
11	33,33(RSL)	0,00	33,33	33,33	100	33,33
12	0,00 (RSL)	0,00	28,58	71,43	100	28,57
13	0,00 (RSL)	0,00	37,50	62,50	100	37,50

Laboratoriniame būgnyne granuliuojant gautos granulės (produktas) ~7 val. buvo džiovinamos elektrinėje džiovinimo spintoje, esant 60–70 °C temperatūrai. Atvėsintas bandinys frakcionuojamas, apskaičiuojama jo

granulimetrinė sudėtis ir SGN, nustatomas 3–5 mm frakcijos granuliu statinis stipris bei išmatuojama 10 % tirpalo pH vertė. Šie pirmųjų 13 granuliuotų bandinių analizės rezultatai pateikti 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. Granuliuotų pelenų ir defekato rodikliai

Bandinio Nr.	Produkto granulimetrinė sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granulių stipris, N/gran.
	>5	3-5	2-3	1-2	<1				
1	5,23	11,61	15,53	44,68	22,95	161	15,1	8,61	3,8
2	15,00	15,39	16,23	27,87	25,51	188	11,3	8,44	1,7
3	32,32	26,96	19,69	17,33	3,71	669	6,3	11,70	5,7
4	15,30	19,34	14,93	16,67	33,76	197	0,3	11,33	19,9
5	26,19	12,77	10,34	15,47	35,22	196	9,9	11,26	9,0
6	9,77	25,85	17,73	30,70	15,94	219	8,2	12,76	12,4
7	10,65	15,81	18,42	37,00	18,12	186	11,2	12,39	16,9
8	10,28	6,20	8,34	21,30	53,89	42	15,2	10,46	2,2
9	44,42	15,48	14,29	15,31	10,50	728	32,3	10,27	6,0
10	6,13	7,13	11,36	33,60	41,78	124	20,4	10,55	3,8
11	3,68	5,39	9,20	35,26	46,47	110	15,7	10,85	1,9
12	4,74	3,58	5,84	42,30	43,54	115	24,0	10,56	3,3
13	4,85	3,02	1,97	35,55	54,61	40	25,0	10,75	3,4

Pirmuoju atveju (1 bandinys) granuliuotas drėgnas (27,67 % drėgmės) defekatas, t. y. tiesiogiai toks, koks gaunamas kaip atlieka iš cukraus pramonės gamyklos. Granuliuojant 2 bandinį buvo naudotas sausas, išdžiovintas defekatas, kuris drėkintas fosforo rūgštimi parūgštintu vandeniu (1 % H_3PO_4 tirpalas) iki tinkamos granuliuojamui masės gavimo. Granulimetrinė abiejų bandinių sudėtis gana panaši, nes daugiausiai gaunama smulkiosios frakcijos, o prekinė (2–5 mm) – sudaro ~27–32 %, tačiau granuliu stipris skiriasi. Dvigubai stipresnės granulės (3,8 N/gran.) gaunamos tiesiogiai granuliuojant drėgną defekatą (1 bandinys). Tačiau galima teigti, kad granuliuojant defekatą be priedų gaunamas mažas granuliu stipris, prasta granulimetrinė sudėtis, o po džiovavimo granulės dulka ir smulkėja. Granuliuoto defekato 10 % tirpalo pH vertės yra artimos, 1 bandinio – 8,61, o 2 bandinio dėl naudoto parūgštinto vandens, šiek tiek mažesnė – 8,44.

Saulėgražų lukštų pelenų granuliuojamui galimybei įvertinti atliktas skirtingo drėgno Ukrainos (3–5 bandiniai) ir Moldovos (6 ir 7 bandiniai) saulėgražų lukštų pelenų granuliuojamumas. 3 bandinyje USL pelenai, kuriuose buvo 15,65 % drėgmės granuliuoti be papildomo drėkinimo, o išdžiovinti tie patys pelenai granuliuoti naudojant parūgštintą vandenį. Geresni granulimetrinės sudėties rezultatai, t. y. didesnė prekinės frakcijos išeiga (46,65 %), gauta kai granuliuojami drėgni pelenai be papildomo drėkinimo, o granuliu stipris – didžiausias (19,9 N/gran.) kai sausų pelenų drėkinimui naudota 3,85 % parūgštinto vandens. Drėgmės kiekio padidinimas iki 25,93 % teigiamų rezultatų nedavė. MSL pelenai granuliuoti vienu atveju drėkinimui naudojant 28,57 % drėgmės (6 bandinys), o antruoju atveju

naudojant tą patį drėgmės kiekį ir į žaliavų mišinį įdedant 50 % returo (7 bandinys). Returo pridėjimas nepadidino prekinės frakcijos išėigos, tačiau truputį padidino granuliuotą stiprį. Analizuojant granuliuotų pelenų 10 % tirpalo pH vertes matyti, kad MSL pelenai yra labiau šarminiai nei USL pelenai.

Bandant sugrąžinti laboratorinėmis sąlygomis sudegintus rapsų stiebelių (RSL) pelenus (8–13 bandiniai) eksperimentas buvo vykdomas keičiant parūgštinto vandens žaliavų mišinyje ir returo kiekį. Blogiausia granuliuotinė sudėtis, t. y. mažiausias prekinės frakcijos (4,99 %) ir didžiausias returo kiekis (90,16 %) gauta kai buvo granuliuojamas pelenų returas su dideliu (37,50 %) drėgmės kiekiu. Geriausi granuliuotinės sudėties rezultatai ir didžiausias granuliuotų stipris (6,0 N/gran.) buvo nustatyta 9 bandinyje, kai pelenai granuliuoti naudojant labai didelį (40 %) parūgštinto vandens.

Analizuojant 3.5 lentelėje pateiktus defekato ir pelenų granuliuotimo rezultatus matyti, kad nepriklausomai nuo drėgmės kiekio žaliavose ir pelenų kilmės, šios žaliavos granuliuojasi blogai. Produkto kokybinius rodiklius nepagerina ir returo naudojimas. Gaunamas mažas prekinės frakcijos kiekis ir mažas granuliuotų stipris patvirtina literatūroje esamus duomenis, kad pelenai nepasižymi plastiškumu ir jų aglomeravimas vyksta sunkiai. Galima daryti prielaidą, kad pelenų granuliuotimas būgniniuose granulatoriuose pagerėtų pridėjus aglomeraciją didinančių medžiagų.

3.6 lentelė. Granuliuojamų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Komponentų kiekiai, %					Žaliavų mišinio drėgmė, %
	pelenai	defekatas	vanduo	returas	suma	
14	41,67 (RSL)	41,67	16,67	0,00	100	28,20
15	17,86 (RSL)	17,86	28,57	35,71	100	33,51
16	41,94 (USL)	41,94	16,13	0,00	100	27,73
17	41,67 (MSL)	41,67	16,67	0,00	100	28,20
18	20,27 (MSL)	20,27	18,92	40,54	100	24,53

3.7 lentelė. Granuliuotų pelenų ir pelenų, defekato mišinio rodikliai

Bandinio Nr.	Produkto granuliuotinė sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granulių stipris, N/gran
	>5	3–5	2–3	1–2	<1				
14	6,18	7,44	9,08	22,02	55,28	39	11,5	11,04	3,8
15	8,81	10,17	14,47	36,06	30,48	154	23,5	10,65	3,2
16	21,16	19,65	18,58	25,39	15,22	251	16,6	11,08	10,8
17	47,31	17,63	15,06	16,05	3,96	769	16,6	12,03	10,4
18	16,90	14,23	28,41	34,68	5,78	234	13,8	11,92	10,1

Granuliuoti skirtingos biomasės pelenai kartu su defekatu maišant juos santykiu 1:1 (14–18 bandiniai). Šių mišinių sudėtis pateikta 3.6 lentelėje, o granuliuoto produkto rodikliai – 3.7 lentelėje.

Iš 3.7 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad maišant biomasės pelenus su defekatu gaunami geresni granuliuoto produkto rodikliai nei šiuos komponentus granuliuojant atskirai: prekinės frakcijos (2–5 mm) kiekis svyruoja nuo 16,52 % (14 bandinys) iki 42,64 % (18 bandinys). Analizuojant skirtingų biomasės pelenų įtaką granuliuotų dalelių dydžiui, matyti, kad naudojant panašų kiekį parūgštinto vandens (14, 16 ir 17 bandiniai) defekatą granuliuojant su saulėgrąžų lukštų pelenais (USL ir MSL) gaunama geresnė granulimetrinė sudėtis nei naudojant rapsų stiebelių pelenus. Tą patį galima pasakyti ir apie granulį stiprį: su USL ir MSL (10,1–10,8 N/gran.), statinis granulį stipris tris kartus didesnis nei su RSL (3,2–3,8 N/gran.).

Tačiau gauti rezultatai nėra pakankami geri, todėl siekiant gauti tvirtesnes produkto granules bei padidinti jų išeigą, naudoti papildomi komponentai – melasa (M) ir karbamido formaldehidinė derva (KFD). Granuliavimui buvo paruošti mišiniai, sudaryti iš kiekvienos rūšies pelenų, defekato, tam tikros dalies returo, melasos vandens tirpalo (MVT) pagaminto skirtingu santykiu – M:V = 1:2; 1:1; 2:1; 3:1 ir/arba formaldehidinės dervos (1–5 %) vandeninio tirpalo. Mišinių (19–32 bandiniai), kuriuose buvo naudojami rapsų stiebelių pelenai, gauti laboratorinėmis sąlygomis, ir kiti komponentai, sudėtis pateikiama 3.8 lentelėje.

3.8 lentelė. Granuliuojamų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Komponentų kiekiai, %							Žaliavų mišinio drėgmė, %
	pelenai (RSL)	defekatas	M	KFD	vanduo	returas	suma	
19	58,82	0,00	13,76	0,00	27,41	0,00	100	30,16
20	58,82	0,00	20,59	0,00	20,59	0,00	100	24,71
21	50,00	0,00	25,00	0,00	25,00	0,00	100	30,00
22	58,82	0,00	27,41	0,00	13,76	0,00	100	19,25
23	58,82	0,00	30,88	0,00	10,29	0,00	100	16,47
24	35,74	35,74	9,51	0,00	19,01	0,00	100	30,80
25	35,71	35,71	14,29	0,00	14,29	0,00	100	27,03
26	35,74	35,74	19,01	0,00	9,51	0,00	100	23,20
27	35,71	35,71	21,43	0,00	7,14	0,00	100	21,31
28	35,71	35,71	28,57	0,00	0,00	0,00	100	15,60
29	35,71	0,00	14,29	0,00	14,29	35,71	100	17,14
30	19,23	19,23	11,54	0,00	11,54	38,46	100	19,17
31	54,35	0,00	0,00	0,46	45,20	0,00	100	45,20
32	36,23	36,23	0,00	0,28	27,26	0,00	100	37,29

Gautas granuliuotas produktas, priklausomai nuo drėgmės kiekio, o ypač nuo naudoto melasos arba formaldehidinės dervos kiekio, buvo džiovinamas džiovyklėje, esant 60–70 °C temperatūrai, nuo 7 iki 56 val., po to frakcionuojamas, apskaičiuojamas SGN, nustatomas produkcinės frakcijos granulų statinis stipris bei išmatuojama 10 % tirpalo pH. Šie granuliuotų 19–32 bandinių analizės rezultatai pateikti 3.9 lentelėje.

3.9 lentelė. Produkto, gauto granuliuojant RSL pelenus su priedais, rodikliai

Bandinio Nr.	Produkto granuliuojant sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granulių stipris, N/gran.
	>5	3–5	2–3	1–2	<1				
19	22,84	14,44	16,43	23,62	22,67	223	15,8	11,33	20,4
20	61,35	21,90	11,54	4,52	0,69	1044	8,8	10,89	38,5
21	25,46	14,45	15,60	24,22	20,27	235	17,3	10,48	6,6
22	25,52	25,01	20,14	22,61	6,72	604	7,3	10,86	19,6
23	39,39	25,27	19,44	13,01	2,88	716	11,3	10,89	64,5
24	24,77	27,08	27,50	17,54	3,12	614	24,2	10,74	8,4
25	16,55	15,29	17,98	30,49	19,69	199	15,1	10,25	8,0
26	44,89	26,18	20,25	7,84	0,84	761	15,7	10,46	33,9
27	48,43	25,26	19,21	6,28	0,82	788	14,9	10,84	28,0
28	81,05	12,86	4,36	1,46	0,26	1087	14,2	10,64	30,4
29	42,90	10,04	12,02	25,42	9,62	659	0,5	11,19	24,4
30	25,81	16,31	16,14	36,70	5,03	251	11,9	10,88	20,5
31	13,22	11,75	13,53	30,57	30,92	162	22,3	10,71	8,4
32	18,56	19,10	19,18	30,92	12,24	236	28,5	10,61	11,4

Analizuojant 3.9 lentelėje pateiktus duomenis, matyti, kad į žaliavų mišinį įdėjus MVT pagerėja produkto granuliuojant sudėtis ir padidėja granulių stipris. Granuliuojant pelenus be defekato priedo (19–23 bandiniai) didžiausias granulių stipris (64,5 N/gran.) gautas 23 bandinyje, kai į RSL pelenuose melasa sudarė 30,88 %, o bendra mišinio drėgmė buvo 16,47 %. Geriausia prekinės produkcijos išėiga granuliuojant tik rapsų stiebėlių pelenus su melasos priedu gauta 22 bandinyje, kai melasos kiekis 27,41 %. Šiomis sąlygomis granulės, kurių diametras yra nuo 2 iki 5 mm, sudaro 45,15 % bendro produkto kiekio (SGN yra 604). Panaši SGN vertė (716) gaunamas ir 23 bandinyje.

Granuliuojant pelenus su 50 % tos pačios sudėties returo (29 bandinys), granulių stipris gaunamas pakankamas – 24,4 N/gran., tačiau prekinės frakcijos kiekis sumažėja iki ~22 % bendro produkto kiekio (SGN buvo 659). Galima teigti, kad RSL pelenai geriau granuliuojasi be returo ir naudojant didelį kiekį melasos, t. y. koncentruotą MVT (M:V = 3:1), tačiau tokiam bandiniui išdžiūti reikėjo 35 val., todėl technologiniu ir ekonominiu požiūriu tokios sąlygos nėra tinkamos.

Granuliuojant RSL pelenus vietoj melasos kaip rišantį priedą panaudojus karbamido formaldehidinę dervą (31 bandinys) gaunamas produktas, kuriame prekinės frakcijos kiekis yra ~25 %, o granulių stipris – 8,4 N/gran., t. y. rodikliai prastesni nei naudojant melasą.

Naudojant tokios pačios sudėties melasos vandens tirpalus buvo granuliuoti pelenų ir defekato mišiniai (24–28 bandiniai) bei pelenų ir defekato mišinys su tos pačios rūšies returu (30 bandinys). Didelis prekinės frakcijos granulių stipris (30,4 N/gran.) nustatytas 28 bandinyje, kai į žaliavų mišinį pridėta 28,5 % grynos melasos. Tačiau gautame produkte vyrauja stambios granulės, t. y. granulių, kurių skersmuo didesnis nei 5 mm yra net ~81 %, o prekinės frakcijos kiekis tik ~17 %.

Be to, šis produktas buvo labai šlapias ir lipnus, todėl iki pastovios masės džiovintas 56 val. Didesni prekinės frakcijos kiekiai gaunami, kai pradinis mišinys drėkinamas MVT. Lyginant gautus rezultatus nustatyta, kad geriausia granuliuojančios frakcijos išėiga – 54,5 % gauta 24 bandinyje, kai drėkinimui naudojamas melasos vandens tirpalas (santykiu M:V = 1:2). Didžiausias granuliuojančio stipris – 33,9 N/gran. gautas, kai drėkinimui naudotas MVT, kuriame M:V = 2:1 (26 bandinys).

Granuliuojant pelenų ir defekato mišinį su returu (30 bandinys) ir drėkinant MVT (M:V = 1:1), gauta prastesnė produkto granuliuojančios sudėtis, t. y. prekinės frakcijos kiekis – 32,45 %, o granuliuojančio stipris labai geras – 20,5 N/gran.

Vietoj melasos kaip rišantį priedą laboratorinėmis sąlygomis gautų rapsų stiebelių pelenų ir defekato mišinio granuliuojimui naudojant karbamido formaldehidinę dervą (32 bandinys) gaunamas produktas, kuriame prekinės frakcijos kiekis yra ~ 38 %, o granuliuojančio stipris – 11,4 N/gran. Šiuo atveju nustatyti produkto rodikliai yra prastesni nei naudojant MVT.

Galima teigti, kad visais atvejais granuliuotas produktas yra šarminis ir gali būti naudojamas ir kaip kalkinimo medžiaga, nes granuliuojant RSL pelenus su priedais gautų produktų 10 % koncentracijos tirpalų pH vertės skiriasi labai mažai ir svyruoja intervale 10,3–11,2.

Laboratorijoje buvo granuliuojami pramoninėmis sąlygomis sudeginti rapsų stiebelių pelenai (RSP) vieni ir su defekatu bei rišančiais priedais (MVT arba/ir KFD), o taip pat be returo ir su 50 % returo (33–48 bandiniai). Šių mišinių sudėtis pateikta 3.10 lentelėje.

3.10 lentelė. Granuliuojamų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Komponentų kiekiai, %							Žaliavų mišinio drėgmė, %
	pelenai (RSP)	defekatas	M	KFD	vanduo	returas	suma	
33	70,67	0,00	14,66	0,00	14,66	0,00	100	17,60
34	43,48	43,48	6,52	0,00	6,52	0,00	100	19,86
35	76,92	0,00	0,00	0,23	22,85	0,00	100	22,85
36	62,11	0,00	0,00	0,62	37,27	0,00	100	37,27
37	65,22	0,00	0,00	0,70	34,09	0,00	100	34,09
38	64,38	0,00	0,00	1,29	34,33	0,00	100	34,33
39	57,80	0,00	0,00	1,73	40,46	0,00	100	40,46
40	41,67	41,67	0,00	0,17	16,50	0,00	100	28,03
41	41,32	41,32	0,00	0,35	17,01	0,00	100	28,44
42	39,68	39,68	0,00	0,79	19,84	0,00	100	30,82
43	39,37	39,37	0,00	1,57	19,69	0,00	100	30,58
44	40,43	40,43	0,00	1,62	17,52	0,00	100	28,71
45	34,48	0,00	0,00	0,62	30,41	34,48	100	30,41
46	20,00	20,00	0,00	0,40	19,60	40,00	100	25,13

Gautas granuliuotas produktas, priklausomai nuo naudoto melasos arba formaldehidinės dervos kiekio, buvo džiovinamas nuo 7 iki 14 val., esant 60–70 °C temperatūrai. Nustatyti granuliuoto produkto rodikliai pateikti 3.11 lentelėje.

3.11 lentelė. Produkto, gauto granuliuojant RSP pelenus su priedais, rodikliai

Bandinio Nr.	Produkto granuliuotinė sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granulių stipris, N/gran.
	>5	3–5	2–3	1–2	<1				
33	9,02	10,17	18,40	55,61	6,80	178	5,1	10,71	10,4
34	26,62	18,71	24,99	24,76	4,92	281	14,1	11,12	10,9
35	3,53	5,17	16,53	30,53	44,24	119	10,3	11,87	8,7
36	13,74	20,86	25,07	28,35	11,98	239	10,3	12,96	10,7
37	4,19	9,89	17,77	37,70	30,44	152	10,0	12,99	9,0
38	10,10	23,34	23,20	25,26	18,10	229	15,4	12,77	13,1
39	5,02	12,06	27,97	30,86	24,09	184	15,8	12,87	15,2
40	2,66	7,06	15,51	44,12	30,66	144	11,3	11,27	7,2
41	21,21	32,56	26,23	11,95	8,05	623	16,2	12,12	6,0
42	30,00	41,87	17,27	6,10	4,76	704	10,9	11,76	10,0
43	59,62	21,12	4,86	5,65	8,75	1039	14,3	12,36	16,1
44	27,71	30,93	19,44	10,42	11,49	656	17,6	11,84	12,3
45	1,05	4,74	20,10	45,32	28,78	147	13,9	12,28	12,3
46	2,41	6,99	17,35	36,41	36,84	136	17,0	11,77	11,9

Lyginant rezultatus, gautus sugranuliuojant RSL ir RSP pelenus arba pelenų ir defekato mišinį bei naudojant MVT (M:V = 1:1) matyti, kad pastaruoju atveju granuliuojant reikalingas mažesnis drėgmės kiekis, gaunamos šiek tiek tvirtesnės granulės, o prekinės frakcijos kiekis panašus (19, 20, 33, 34 bandiniai). Galima teigti, kad esminių skirtumų nenustatyta, todėl daroma prielaida, kas rapsų stiebelių pelenų granuliuojimo parametrai nelabai priklauso nuo deginimo sąlygų.

Kadangi MVT įtaka granuliavimo procesui ir produkto savybėms buvo tirta ir nustatyta granuliuojant RSL pelenus, tai šiame etape didesnis dėmesys buvo skirtas kitam riškliui – KFD tirpalams, su kuriais kol kas nebuvo gautas produktas, visiškai atitinkantis granuluotoms trąšoms keliamus reikalavimus.

RSP pelenai (35–39 bandiniai) buvo granuliuojami su skirtingu KFD kiekiu (0,23–1,73 %) ir nustatyta, kad naudojant tam tikros koncentracijos (1–2 %) KFD vandeninius tirpalus, kurie žaliavų mišinyje sudarė 0,62 % ir 1,29 %, prekinės frakcijos išeiga siekia ~46 % (36 ir 38 bandiniai), o esant kitam KFD kiekiui prekinio produkto gaunama mažiau. Atitinkamai ir didžiausias SGN gaunamas 36 ir 38 bandiniuose, o tai galima susieti su tinkamiausiu drėgmės kiekiu žaliavų mišinyje. Kai KFD kiekis žaliavų mišinyje 0,23 % prekinės frakcijos gaunama 22 % (35 bandiniai), kai KFD yra 1,73 % atitinkamai – ~40 % (39 bandinys). Šiuose bandiniuose granulių stipris beveik tiesiogiai priklauso nuo sunaudoto KFD kiekio, nes mažiausias prekinės frakcijos granulių stipris (8,7 N/gran.) gautas 35 bandinyje, o didžiausias (15,2 N/gran.) – 39 bandinyje, kai KFD kiekis mišinyje atitinkamai yra 0,23 % ir 1,73 %. Sugranuliuotų biomasės pelenų su KFD priedu 10 % tirpalų pH svyruoja ribose nuo 11,87 iki 12,99, tačiau nuoseklios priklausomybės nenustatyta.

RSP pelenų mišinys su defekatu (40–44 bandiniai), kai abu komponentai imami lygiomis dalimis, buvo granuluotas KFD kiekiui kintant nuo 0,17 % iki 1,62 %. Tiesioginės priklausomybės tarp statinio granulių stiprio ir formaldehidinės dervos kiekio nenustatyta. Didžiausias granulių stipris (16,1 N/gran.) gautas, kai

KFD kiekis mišinyje – 1,57 % (43 bandinys). Naudojant KFD vandeninius tirpalus prekinės frakcijos išėiga sudaro nuo 22,57 % (40 bandinys, kuriame KFD – 0,35 %,) iki 59,14 % (41 bandinys, kuriame KFD – 0,35 %). SGN visais atvejais gaunamas labai didelis, o ypač išsiskiria 43 bandinys, kai gauta 59,62 % granuliu didesnių nei 5 mm.

Granuliuojant pelenus (45 bandinys) ir pelenų – defekato mišinį (46 bandinys) su 50 % returo, o mišinio drėkinimui naudojant KFD vandeninius tirpalus gaunama prastesnė produkto granuliuometrinė sudėtis, t.y. mažesnis prekinės frakcijos kiekis, ir šiek tiek mažesni bandinių granuliu stipriai nei tais atvejais kai returas nebuvo naudojamas.

Laboratorijoje MSL pelenai granuliuoti vieni ir maišant juos su defekatu, su returu ir be jo, į žaliavų mišinį pridodant trąšų savybes gerinančių priedų (melasos arba KFD). Naudojant MSL sugranuliuoti 47–66 bandiniai (3.12 lent.).

3.12 lentelė. Granuliuojamų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Komponentų kiekiai, %							Žaliavų mišinio drėgmė, %
	pelenai (MSL)	defekatas	M	KFD	vanduo	returas	suma	
47	71,43	0,00	9,52	0,00	19,05	0,00	100	20,95
48	71,43	0,00	14,29	0,00	14,29	0,00	100	17,14
49	71,43	0,00	19,05	0,00	9,52	0,00	100	13,33
50	71,43	0,00	21,43	0,00	7,14	0,00	100	11,43
51	78,13	0,00	21,88	0,00	0,00	0,00	100	4,38
52	69,77	0,00	30,23	0,00	0,00	0,00	100	6,05
53	41,21	41,21	5,86	0,00	11,72	0,00	100	24,29
54	41,67	41,67	8,33	0,00	8,33	0,00	100	21,53
55	39,47	39,47	14,00	0,00	7,05	0,00	100	20,78
56	40,54	40,54	14,19	0,00	4,73	0,00	100	18,79
57	43,35	43,35	13,29	0,00	0,00	0,00	100	14,65
58	39,47	39,47	21,05	0,00	0,00	0,00	100	15,13
59	35,71	0,00	14,29	0,00	14,29	35,71	100	17,14
60	20,49	20,49	9,02	0,00	9,02	40,98	100	16,49
61	70,42	0,00	0,00	0,30	29,28	0,00	100	29,28
62	70,42	0,00	0,00	0,59	28,99	0,00	100	28,99
63	40,54	40,54	0,00	0,19	18,73	0,00	100	29,95
64	40,54	40,54	0,00	0,38	18,54	0,00	100	29,76
65	40,54	0,00	0,00	0,19	18,73	40,54	100	18,73
66	19,74	19,74	0,00	0,42	20,63	39,47	100	26,09

Gautas granuliuotas produktas, priklausomai nuo naudoto melasos arba formaldehidinės dervos kiekio, buvo džiovintas krosnyje, esant 60–70 °C temperatūrai, nuo 7 iki 24 val., po frakcionuotas, apskaičiuotas vyraujančio dydžio granuliu rodiklis (SGN), nustatytas 3–5 mm frakcijos granuliu statinis stipris bei

išmatuota 10 % tirpalo pH. Šie granuliuotų bandinių analizės rezultatai pateikti 3.13 lentelėje.

Saulėgražų lukštų pelenai (MSL) buvo granuliuojami drėkinant juos skirtingos koncentracijos melasos vandens tirpalais (47–50 bandiniai) arba įmaišant grynos melasos (51–52 bandiniai). Melasos kiekis granuliavimui paruoštame mišinyje buvo nuo 9,5 % iki 30 %. Didžiausias 2–5 mm dydžio granuliuotų statinis stipris yra 47 ir 52 bandiniuose, kuriuose melasos yra atitinkamai 9,5 % ir 30,23 %, tačiau ir kitais atvejais jis nėra mažas. Prekinės frakcijos granuliuotų kiekis priklauso ir nuo melasos, ir nuo bendrojo žaliavų mišinio drėgnumo. Didžiausia produkto išeiga (65,18 %) granuliuojant saulėgražų pelenus su MVT priedu gauta 47 bandinyje, kai melasos kiekis 9,5 %, o santykis M:V=1:2. Produkte vyrauja 2–3 mm granulės, nes šiuose bandiniuose apskaičiuotas SGN svyruoja tarp 250–275 ir tik vienu atveju (50 bandinys) padidėja iki 648. Pelenų granuliuotų naudojant tik melasą granuliuotų stipris yra didelis (18,1–19,6 N/gran.), tačiau granulės gaunamos daug didesnės: SGN – 300–1076 ir joms išdžiovinti reikėjo 24 valandų. Granuliuoto produkto 10 % tirpalo pH visais atvejais yra labai panašus (12,04–12,44) ir stipriai šarminis.

Saulėgražų pelenų mišinys su defekatu, kai abu komponentai imami lygiomis dalimis, buvo granuliuotas drėkinant MVT (53–56 bandiniai) ir naudojant gryną melasą (57, 58 bandiniai). Melasos kiekis granuliavimui paruoštame mišinyje buvo nuo 5,86 iki 21,05 %. Iš 3.13 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad produkto granuliuotų statinis stipris kinta nuo 14,6 N/gran., kai MVT yra 8,33 %, o santykis M:V=1:1 iki 21,1 N/gran., kai MVT yra 5,86 %, o santykis M:V=1:2. Vadinas, granulės gaunamos stipresnės, kai naudojamas tam tikras optimalus melasos kiekis. Analizuojant šių bandinių granuliuotų sudėtį matyti, kad gaunama labai daug stambios (>5 mm) frakcijos ir tai patvirtina apskaičiuotosios SGN vertės, kurios daugeliu atvejų labai didelės (didesnės nei 1000).

Geriausia prekinės produkcijos išeiga (34,75 %) ir SGN 640 nustatyti granuliuojant saulėgražų lukštų pelenus su 8,33 % MVT priedu (54 bandinys), tačiau ir šie rezultatai neatitinka granuliuotoms trąšoms keliamus reikalavimus. Pelenų ir defekato mišinį granuliuojant tik su melasa tuo atveju kai melasos koncentracija 13,21 % gaunama didžioji dalis 1–3 mm dydžio granuliuotų (SGN 271), o padidinus melasos kiekį iki 21,05 % didesnės nei 5 mm granulės sudaro 84,61 % granuliuoto produkto, o apskaičiuotasis SGN yra labai didelis – 1093. Po 24 valandų džiovavimo prekinės frakcijos granuliuotų stipris abiem atvejais yra pakankamas, labai panašus ir svyruoja apie 16 N/gran. Granuliuojant pelenų ir defekato mišinį su MVT priedu produkto 10 % tirpalo pH labai šarminis, tačiau skaitinės vertės šiek tiek mažesnės (11,42–12,10) nei granuliuojant vienus pelenus.

59 ir 60 bandiniai gauti granuliuojant pelenus ir pelenų – defekato mišinį su 50 % returo, o mišinio drėkinimui naudojant melasos vandens tirpalus (santykis M:V=1:1). Pelenų – defekato mišinio atveju granuliuoto produkto rodikliai šiek tiek geresni nei granuliuojant vienus pelenus, nes prekinė frakcija sudaro ~48 %, o šių granuliuotų statinis stipris 19,5 N/gran. Tačiau 50 % returo naudojimas iš esmės nepagerina granuliuoto produkto rodiklių, nes apskaičiuotasis SGN yra 796–1000, o statinis stipris 16,9–19,5 N/gran. Šie rodikliai nelygiai skiriasi nuo rezultatų gautų be returo.

3.13 lentelė. Produkto, gauto granuliuojant MSL pelenus su priedais, rodikliai

Bandinio Nr.	Produkto granulimetrinė sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granulių stipris, N/gran.
	>5	3-5	2-3	1-2	<1				
47	15,44	25,17	40,01	14,85	4,53	277	9,2	12,32	21,1
48	18,69	15,95	30,46	30,25	4,66	250	6,5	12,28	15,2
49	20,10	15,62	33,82	15,23	15,23	258	7,4	12,44	12,1
50	29,71	26,72	33,42	7,66	2,49	648	5,1	12,28	14,6
51	27,45	22,30	17,53	19,55	13,17	300	1,7	12,22	18,1
52	74,54	19,19	4,58	1,07	0,62	1076	4,1	12,04	19,6
53	59,66	26,23	9,06	2,80	2,25	1039	16,1	11,75	21,1
54	35,43	18,20	16,55	23,58	6,25	640	11,9	11,69	14,6
55	73,59	16,58	4,28	2,98	2,57	1074	14,0	12,10	19,3
56	51,33	23,70	12,73	7,47	4,77	1006	11,3	11,98	15,6
57	19,77	24,15	20,59	22,83	12,65	271	7,64	11,42	16,4
58	84,61	8,06	3,47	2,22	1,64	1093	10,0	11,59	15,4
59	65,02	30,29	1,80	1,42	1,47	1055	11,8	12,07	16,9
60	49,36	32,93	15,26	1,83	0,63	796	13,6	11,87	19,5
61	8,05	10,51	15,49	41,42	24,53	161	6,0	12,67	8,3
62	7,12	14,58	22,87	39,33	16,10	186	11,8	12,49	14,7
63	37,56	19,88	17,11	18,79	6,65	675	14,6	12,08	9,4
64	29,98	26,52	26,86	13,93	2,71	649	18,3	11,89	15,9
65	10,46	14,28	22,77	43,63	8,86	194	10,6	12,66	11,3
66	8,59	13,63	49,47	25,54	2,76	244	15,5	12,16	11,7

Tešiant eksperimentą mišiniai iš saulėgrąžų pelenų ir pelenų – defekato buvo granuliuojami pridodant skirtingą (0,19–0,59 %) KFD ištirpinto vandenyje kiekį (61–64 bandiniai). Granuliuojant pelenus ir pelenų – defekato mišinį su mažesniu KFD kiekiu (0,3 % ir 0,19 %) gaunamas mažesnis granulių stipris (8,3 N/gran. ir 9,4 N/gran.) ir mažesnis prekinės frakcijos kiekis (26,00 % ir 36,99 %) nei tas pats žaliavas granuliuojant su didesniu (0,59 % ir 0,38 %) KFD kiekiu, atitinkamai: 14,7 N/gran. ir 15,9 N/gran.; 37,45 % ir 53,38 %. Bendrai geriausi rodikliai nustatyti 62 bandinyje, granuliuojant pelenus, kai KFD kiekis mišinyje – 0,59 %, o vandens – 28,99 %.

Granuliuojant analogiškų žaliavų mišinį su returu (50 %) ir drėkinant 2 % KFD vandeniniu tirpalu (65 ir 66 bandiniai), abiem atvejais gaunama gana panaši produkto granulimetrinė sudėtis, t. y. apskaičiuotasis SGN 194 ir 244, ir panašus bei didesnis nei be returo granulių stipris 11,3 N/gran. ir 11,7 N/gran. Tai reiškia, kad returo naudojimas kai žaliavos drėkinamos KFD tirpalu, pagerina granuliuoto produkto rodiklius.

Atlikti keli bandymai ir su Ukrainos saulėgrąžų lukštų pelenais (3. 14 lent.).

3.14 lentelė. Granuliuojamų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Komponentų kiekiai, %						Žaliavų mišinio drėgmė, %
	pelenai (USL)	defekatas	melasa	KFD	vanduo	suma	
67	71,43	0,00	14,29	0,00	14,29	100	17,14
68	41,67	41,67	8,33	0,00	8,33	100	21,53
69	70,42	0,00	0,00	1,41	28,17	100	28,17
70	40,00	40,00	0,00	1,60	18,40	100	29,47

Gautas granuliuotas produktas, priklausomai nuo naudoto melasos arba formaldehidinės dervos kiekio, buvo džiovinamas džiovykloje, esant 60–70 °C temperatūrai, nuo 7 iki 14 val., po to frakcionuojamas ir apskaičiuojamas vyraujantis granuliu skersmuo, išmatuota 10 % tirpalo pH bei nustatytas 3–5 mm frakcijos granuliu statinis stipris. Šie granuliuotų bandinių analizės rezultatai pateikti 3.15 lentelėje.

Granuliuojant USL pelenus (67 bandinys) kaip rišantis priedas naudojamas melasos vandens tirpalas (santykis M:V=1:1) arba 5 % KFD tirpalas (69 bandinys). Lyginant šių dviejų priedų įtaką, matyti, kad gerokai stipresnės gaunamos 67 bandinio granulės (41 N/gran.), tačiau nors žaliavų drėgmė buvo mažesnė (14,17 %) granuliuometrinė sudėtis labai bloga, vyrauja didesnės nei 5 mm granulės ir SGN yra 1105. Granuliuojant saulėgrąžų pelenų ir defekato mišinį (69–70 bandiniai), kaip rišantis priedas naudojamas didesnis melasos vandens tirpalo (santykis M:V=1:1) tūris, arba mažesnis tūris didesnės koncentracijos (9 %) KFD tirpalo. Kai naudojamas melasos priedas gaunamos stipresnės granulės (16,3 N/gran.), tačiau vėl vyrauja didelės granulės (SGN 1062). pH vertės visuose bandiniuose yra panašios ir svyruoja apie 11.

3.15 lentelė. Produkto, gauto granuliuojant USL pelenus su priedais, rodikliai

Bandinio Nr.	Produkto granuliuometrinė sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granuliu stipris, N/gran.
	>5	3–5	2–3	1–2	<1				
67	93,85	4,97	0,80	0,20	0,18	1105	10,6	11,06	41,0
68	28,01	21,19	19,92	24,68	6,20	296	14,3	10,89	16,3
69	67,77	26,40	4,48	0,93	0,43	1062	14,5	11,22	23,5
70	28,21	26,78	26,35	16,77	1,89	637	17,1	11,14	14,3

Apibendrinant eksperimentinių tyrimų rezultatus galima teigti, kad daugeliu atvejų pelenų ir defekato mišinys granuliuojasi geriau nei vieni pelenai arba defekatas. Granuliuojant saulėgrąžų lukštų pelenus ir drėkinant juos MVT arba KFD tirpalais gaunami geresni rezultatai, nei granuliuojant rapsų stiebelių pelenus analogiškėmis sąlygomis. Be to, granuliuojant biomasės pelenus kaip rišiklį naudojant optimalų MVT kiekį gaunami geresni, ypač statinio granuliu stiprio, produkto rodikliai nei naudojant KFD. Tačiau naudojant melasą sistema labiau

reaguoja į rišiklio kiekį bei koncentraciją, todėl tampa sunkiau valdoma. Returo gražinimas į granuliuojamą mišinį produkto prekinės frakcijos ir granuliuotą stiprio nepadidina. Nepriklausomai nuo žaliavų ir rišiklio rūšies granuliuoto produkto 10 % tirpalo pH vertė yra stipriai šarminė, todėl toks produktas pasižymi kalkinimo medžiagoms būdingoms savybėms.

Trąšų bandinių, pagamintų iš organinės kilmės žaliavų (rapsų ar saulėgrąžų lukštų pelenų ir defekato) apskaičiuota išsami cheminė sudėtis pateikta 1 priede, o 3.8 paveiksle pateiktos granuliuotų bandinių, gautų naudojant biomasės pelenus, nuotraukos.



3.8 pav. Granuliuotų biomasės pelenų atskirų bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos ($\times 12$): 1 – produktas, gautas granuliuojant pelenus, 2 – produktas, gautas granuliuojant pelenų ir defekato mišinį

3.4 Trąšų granuliavimo proceso modeliavimas ir analizė

Norint pateikti apibendrintas mokslines išvadas eksperimento rezultatus reikia susieti su tam tikru matematinio statistiniu modeliu, kuris atitiktų bendrą statistinę teoriją, tinkančią kiekvienai atskirų objektų generalinei aibei. Dažniausiai neįmanoma į eksperimentą įtraukti visų aibės objektų, nes tiriamas tik baigtinis aibės objektų kiekis, tačiau tokio matematinio modelio paskirtis ir idėja – panaudojant turimus imties duomenis, padaryti išvadas, apimančias visą aibę. Tačiau kiekviename eksperimente privalo būti atitiktis tarp aibės ir imties objektų, t. y. turi būti įvykdyta sąlyga, kad imties objektai teisingai atspindėtų aibės objektus ir imties būtų reprezentatyvi (Olsson ir kt., 2007).

Modeliuojant trąšų granuliavimo procesą reikia įvertinti daugybę pasirinktų skirtingų veiksnių, todėl duomenys turi didelę variaciją ir tampa sunku aptikti svarbiausius iš jų. Jei šios priklausomybės gali būti pavaizduotos grafiškai arba pateiktos lentelėse, jos tampa apibendrinančios, suprantamos ir statistiškai pagrįstos (Iveson, Litster, 1998).

Eksperimento metu gautų duomenų analizė panaudojant tipines skaičiuokles (pvz., Microsoft Excel) tinka tik pirminei statistinei analizei. Suteikia didesnes modeliavimo ir prognozavimo galimybes ir leidžia atlikti kompleksinę biomasės pelenų, naudojant įvairius priedus, granuliavimo proceso eksperimentinių duomenų analizę specializuota programine įranga Matlab (Sochon, Salman, 2005). Naudojant šią programą galima nustatyti optimalias granuliavimo sąlygas, priklausomai nuo pradinių medžiagų kompozicijos, eksperimento sąlygų (drėgmės kiekio žaliavose,

granuliavimo trukmės ir temperatūros, naudojamo returo kiekio ir t. t.) ir reikalavimų produktui. Be to, ši programa leidžia analizuoti eksperimento duomenis įvairiais pjūviais, vykdyti rezultatų atranką (rūšiavimą) pagal pasirinktų parametrų verčių intervalą bei atlikti automatinę eksperimento duomenų regresinę analizę.

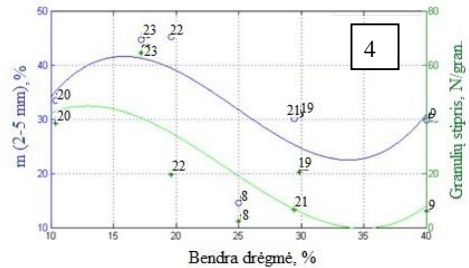
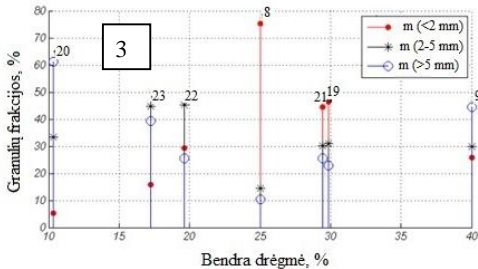
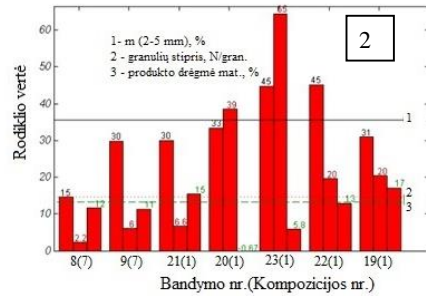
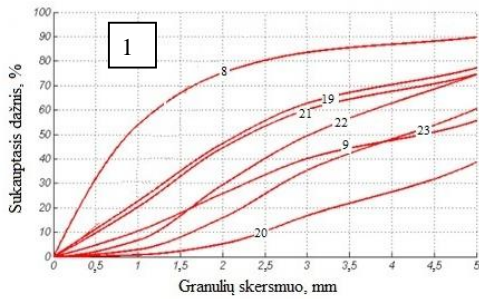
Modeliavimas iš esmės gali būti 4 tipų:

1. Naudojami eksperimento duomenis be jokios fizikinės jų interpretacijos (koreliacijos koeficientai, regresijos modeliai);
2. Žinant proceso fiziką sudaromi fizikiniai proceso parametrus siejantys modeliai (masių ir energijos, populiacijos balansai ir kt.);
3. Turint proceso ekspertą (technologą) galima sudaryti taisyklėmis pagrįstą modelį (jeigu A, tuomet B);
4. Hibridiniai modeliai (1, 2 ir 3 modelių kombinacija).

Darbe eksperimento rezultatams aprašyti daugiausiai naudojamas 1 (angl. black box) modeliavimas su tam tikrais 2 (masės balansas), o pramonėje – ir 3 tipo elementais. Šiam matematiniam modeliavimui atlikti visi generalinės aibės objektai buvo sugrupuoti pagal naudojamas žaliavas į atskiras grupes (kompozicijas) ir statistiniai apibendrinimai pirmiausia atlikti pasirinktų atskirų kompozicijų, kurių sudėtis pateikta 2 priede, imties objektams.

3.9 paveiksle pateikta 1 kompozicijos (19–23 bandiniai) duomenų, nustatytų granuliuojant laboratorinėmis sąlygomis gautus rapsų stiebelių (biomasės) pelenus (RSL) su įvairios koncentracijos melasos vandeniniais tirpalais (MVT) ir duomenų, nustatytų granuliuojant tos pačios rūšies biomasės pelenus (RSL) tik su skirtingu vandens (V) kiekiu (7 kompozicija, 8 ir 9 bandiniai) vizualizacija skirtingais pjūviais.

3.9 1 paveiksle pateiktas granulių dydžio sukauptasis (kumuliatyvus) dažnis, kuris nurodo kuri dalis (%) imties objektų neviršija konkrečios požymio reikšmės. Iš kreivių pobūdžio matyti, kad kai granuliuojami biomasės pelenai drėkinant vandeniu, kuris sudaro 25 % bendros žaliavų masės (2 priedas, 8 bandinys) smulkioji frakcija arba returas (<2 mm) sudaro didesnę dalį (iki ~75 %) nei visais kitais atvejais. Pandidinus vandens kiekį iki 40 % (2 priedas, 9 bandinys) smulkiosios frakcijos sukauptasis dažnis sumažėja iki ~27 % ir yra panašus kaip ir tais atvejais, kai pelenų drėkinimui buvo naudoti praskiesti melasos tirpalai. Mažiausias smulkiosios frakcijos sukauptasis dažnis (~5 %), nustatytas tuo atveju, kai žaliavų drėkinimui buvo sunaudota ~41 % (bendros žaliavų masės) MVT praskiesto santykiu M:V = 1:1 (2 priedas, 20 bandinys).



3.9 pav. Granuliuotų RSL pelenų su vandeniu (7 kompozicija) ir RSL pelenų su MVT (1 kompozicija) parametru matematinis modeliavimas; 1 – skirtingo dydžio granulių sukauptasis dažnis; 2 – pasirinkti produkto parametrai; 3 – granulimetrinė sudėtis priklausomai nuo žaliavų drėgmės; 4 – regresijos lygčių taikymas produkto parametrams

3.9 2 paveiksle esanti diagrama leidžia analizuoti šios imties objektų granuliuoto produkto pagrindinius rodiklius (prekinės frakcijos kiekį, statinį granulių stiprį ir granuliuoto produkto drėgmę po džiovinimo). Iš eksperimentinių rezultatų matyti, kad mažiausias prekinės frakcijos kiekis (15 %) yra tuo atveju, kai biomasės pelenai buvo drėkinami vandeniu, sudarančiu 25 % bendros žaliavų masės (8 bandinys). Vidutinės prekinės frakcijos dalies (~36 %) šioje imtyje nesiekia dar 4 jos objektai (9, 19–21 bandiniai), kuriuose 2–5 mm dydžio granulės sudaro 30–33 %. Tačiau nuokrypis nuo vidurkio yra labai nedidelis. Pagal šį rodiklį geriausiuose bandiniuose, kai biomasės pelenai drėkinti melasos vandeniniu tirpalu (~41 % bendros žaliavų masės), praskiestu santykiu M:V = 3:1 ir 2:1 (22 ir 23 bandiniai) prekinė frakcija siekia ~45 %. Antrasis rodiklis, kuris buvo nustatytas, yra labai svarbus apibūdinant granuliuoto produkto kokybę ir gali būti analizuojamas naudojant šią programą, yra statinis granulių stipris. Šis dydis kinta gana plačiame intervale (nuo 2,2 iki 65 N/gran.), ir pakankamai gerai koreliuojasi su prekinės frakcijos pasiskirstymu imtyje priklausomai nuo biomasės drėkinimui naudoto vandens melasos tirpalo kiekio ir melasos skiedimo vandeniu santykio. Mažiausias biomasės granuliuoto produkto statinis stipris (2,2 N/gran.) nustatytas tuo atveju, kai biomasės pelenai buvo drėkinami vandeniu (25 % bendros žaliavų masės – 8 bandinys). Imties 9 ir 21 bandiniai (atitinkamai 6 ir 6,6 N/gran.) nesiekia vidutinės rodiklio vertės (~15 N/gran.). Pagal statinio stiprio vertę geriausi bandiniai gauti, kai biomasės pelenai drėkinti MVT (~41 % bendros žaliavų masės), praskiestu santykiu

M:V = 1:1 ir 3:1 (20 ir 23 bandiniai). Šiuose imties objektuose statinis granuliu stipris siekia atitinkamai 39 ir 65 N/gran.

Analizuojant granuliuoto produkto drėgmę po džiovinimo nustatyta, kad mažiausias drėgmės kiekis po džiovinimo (0,67 %) liko granulėse, gautose 20 bandinyje, kai biomasės pelenai granuliuoti juos drėkinant melasos vandeniniu tirpalu, skiedžiant santykiu M:V = 1:1. Pagal trąšų kokybinius rodiklius drėgmės kiekis produkte negali viršyti 2–5 %, todėl galima teigti, kad pagal šį parametą tinkamai išdžiovinti yra tik du imties objektai (20 ir 23 bandiniai). Visais kitais šios imties atvejais produkte esantis drėgmės kiekis (taip pat ir parametro vidutinė vertė – ~14 % imtyje) yra ženkliai per didelis ir svyruoja ribose nuo 11 iki 17 %. Todėl galima daryti išvadą, kad didžioji dalis šios imties bandinių turėjo būti džiovinami ilgesnį laiką.

Apibendrinant šios imties, sudarytos iš objektų, gautų granuliuojant RSL biomasės pelenus su vandens melasos tirpalais, minėtus granuliuoto produkto parametrus galima daryti išvadą, kad geriausi rezultatai gauti 22 ir 23 bandiniuose. Visi rezultatai tarpusavyje gerai koreliuojasi ir papildo vienas kitą. Vadinas, esant tokiai kompozicijai, RSL biomasės pelenų granuliavimui reikėtų naudoti MVT praskiestą santykiu M:V = 1:1 arba 3:1 ir jis turėtų sudaryti ~41 % bendros žaliavų masės.

Vertinant granuliavimo proceso efektyvumą didelę reikšmę turi visa granuliuoto produkto granulimetrinė sudėtis, kuri labai vaizdžiai pateikta 3.9 3 paveiksle. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad ne tik granulimetrinė sudėtis pagal bendrą granuliu pasiskirstymą kiekviename imties objekte yra geriausia 22 ir 23 bandiniuose, nes juose ne tik didžiausias prekinės frakcijos kiekis (kas buvo nustatyta ir 3.9 2 pav.), bet ir returo (<2 mm) bei stambiosios (>5 mm) frakcijos, kuri grąžinama į technologinę liniją smulkinimui ir po sijojimo naudojama kaip returas, kiekiai yra tinkami. Šiek tiek geresnis santykis tarp smulkiosios ir stambiosios frakcijos yra 22 bandinyje (~41 % bendros žaliavų masės vandens melasos tirpalo, praskiesto santykiu M:V = 2:1), nes čia smulkioji frakcija sudaro daugiau (30 %), o stambioji – mažiau (~27 %) ir todėl mažesnės bus smulkinimo stadijos sąnaudos. 23 bandinyje (~41 % bendros žaliavų masės MVT, praskiesto santykiu M:V = 3:1) smulkioji frakcija sudaro mažiau (~16 %), o stambioji – daugiau (~39 %), todėl norint grąžinti nekondicinį produktą į technologinį procesą smulkinimo stadijos sąnaudos bus didesnės. Toks pasiskirstymas tarp returo ir stambiosios frakcijos yra suprantamas ir paaiškinamas santykinai didesniu melasos kiekiu, kartu didesniu žaliavų mišinio plastiškumu, 23 bandinyje. Tačiau kurios granuliavimo sąlygos (22 ar 23 bandinio) bus optimalios priklausys ir nuo granuliavimui naudojamoje technologijoje reikalingo returo skaičiaus. Kai kuriuose imties objektuose gaunamas arba labai didelis (~78 %) smulkiosios frakcijos kiekis (8 bandinys – biomasės pelenai granuliuoti naudojant 25 % vandens nuo bendros žaliavų masės), arba labai didelis (~62 %) stambiosios frakcijos kiekis (20 bandinys – biomasės pelenai granuliuoti naudojant ~41 % vandeninio melasos tirpalo skiesto santykiu M:V = 1:1 nuo bendros žaliavų masės). Likusiuose bandiniuose (9, 19 ir 21) ypatingai didelių šio rodiklio verčių skirtumų nenustatyta, tačiau vyrauja ne prekinė, o smulkioji arba stambioji frakcija. 3.9 3 paveiksle esantys duomenys gerai koreliuojasi su 3.9 1

paveiksle pateiktais sukauptojo dažnio duomenimis. Tačiau 3.9 3 pateikta kiekvieno bandinio granulometrijos priklausomybė nuo bendros žaliavų mišinio drėgmės neleidžia išvesti tiesioginės priklausomybės tarp drėgmės kiekio ir stambiosios frakcijos kiekio, todėl galima teigti, kad granulų formavimuisi svarbu ne tik drėgmės kiekis, bet ir jos prigimtis bei kiti mišinyje esantys ir aglomeracijos procesą veikiantys komponentai.

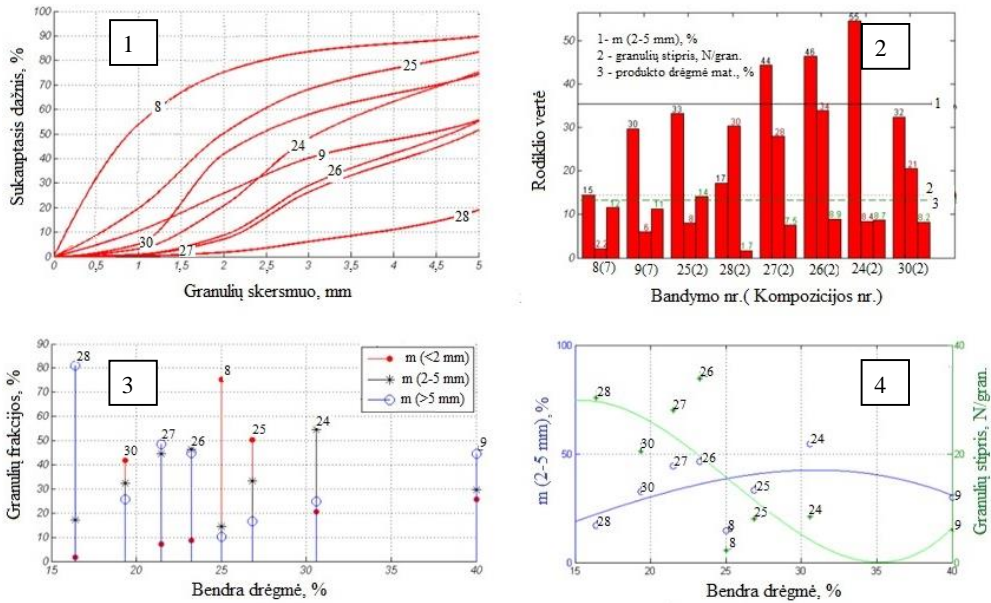
3.9 4 paveiksle vizualizuotas tarpusavio ryšio nustatymas parenkant regresijos modelį pagal dviejų parametru (prekinės frakcijos kiekio ir granulų statinio stiprio) kitimą priklausomai nuo bendros žaliavų mišinio drėgmės. Priklausomai nuo įėjimo kintamojo matiškumo, skiriami vienmačiai regresijos modeliai, kai kintamųjų skaičius lygus vienam, ir daugiamačiai, kai kintamųjų skaičius yra daugiau nei vienetas (Račkauskas, 2003). 3.9 4 paveiksle pateiktas vaizdas, gautas taikant vienmatį regresijos modelį. Iš eilės modelių, esančių šioje modeliavimo programoje, abiem pasirinktiems rodikliams (prekinės frakcijos kiekiui ir statiniam granulų stipriui) aprašyti pritaikytas modelis apibūdinamas kaip Poly 3 – tai trečios eilės polinomas $y = a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0$ (čia y – atitinkamai prekinės frakcijos kiekis arba granulų stirpis, o x – žaliavų drėgmė). Pasirinktas regresijos modelis iš dalies aprašo minėtų dviejų parametru kitimą priklausomai nuo žaliavų mišinio drėgmės.

Analogiškas matematinis vizualizavimas, gautas parinkus kitą pradinių medžiagų kompoziciją (2 priedas), pateiktas 3.10 paveiksle. Ši duomenų imtis sugeneruota laboratorinėmis sąlygomis gatus rapsų stiebelių (RSL) biomasės pelenus santykiu 1:1 maišant su defekatu (D) ir granuliuojant, drėkinant įvairios koncentracijos melasos (M) vandens (V) tirpalais (2 kompozicija, 24–28, 30 bandiniai). Palyginimui naudoti rezultatai, gauti granuliuojant tik biomasės pelenus (RSL) su skirtingu vandens kiekiu (7 kompozicija, 8 ir 9 bandiniai).

3.10 1 paveiksle įvairaus skersmens granulų sukaupstis dažnis, šioje imtyje, kai kaip papildoma medžiaga naudojamas defekatas, rodo panašias granulų formavimosi tendencijas kaip ir be šios medžiagos. Galima pažymėti, kad mažiausias (~2 %) smulkiosios frakcijos sukaupstis dažnis šioje imtyje, nustatytas tuo atveju, kai biomasės pelenai buvo sumaišyti su drėgnu defekatu (27,67 % drėgmės) ir pridėta ~29 % (bendros žaliavų masės) neskiestos melasos (2 priedas, 28 bandinys). Returo dalis nesiekė 10 % ir tuose imties objektuose, kuriuose į minėtas žaliavas (pelenus ir drėgną defekatą) buvo pridėta ~29 % praskiesto (santykiu M:V = 3:1 ir 2:1) melasos vandeninio tirpalo (26 ir 27 bandiniai). Vadinasi galima teigti, kad biomasės pelenus maišant su drėgnu defekatu ir naudojant mažesnę MVT kiekį (~29 % vietoje ~41 %) galima gauti granuliuotą produktą, kuriame yra mažesnis smulkiosios frakcijos (returo) kiekis.

Pagal 3.10 2 paveikslo duomenis nustatyta, kad praktiškai visuose šios imties 2 kompozicijos objektuose gaunami geresni pagamintų granulų parametrai lyginant su 8 ir 9 bandiniais (7 kompozicija), kuriuos nebuvo naudotas drėgnas defekatas. Atmetus kontrolinius (8 ir 9) bandinius matyti, kad prekinės frakcijos kiekis svyruoja intervale nuo 17 % (28 bandinys, kai į žaliavų mišinį buvo pridėta ~29 %, nuo bendros žaliavų masės, neskiestos melasos) iki 55 % (24 bandinys, kai į žaliavų mišinį buvo pridėta ~29 %, nuo bendros žaliavų masės, santykiu M:V = 1:2 praskiesto melasos vandens tirpalo). Visos šios imties prekinės frakcijos vidurkis yra

36 % ir jis sutampa su vidurkiu imties, kurioje nebuvo naudojamas drėgnas defekatas. Statinis granuliu stipris svyruoja ribose nuo 8 N/gran. (esant 29 % MVT praskiesto santykiu M:V = 1:1 – 25 bandinys) iki 34 N/gran. (esant 29 % MVT praskiesto santykiu M:V = 2:1 – 26 bandinys). Galima daryti prielaidą, kad stipresnės biomasės pelenų ir defekato granulės gaunamos tuo atveju, kai žaliavų mišinyje santykinai yra didesnis melasos kiekis.



3.10 pav. Granuliuotų RSL pelenų su vandeniu (7 kompozicija) bei RSL pelenų su defekatu (santykiu 1:1) ir MVT (2 kompozicija) parametru matematinis modeliavimas:

- 1 – skirtingo dydžio granuliu sukauptasis dažnis; 2 – pasirinkti produkto parametrai;
- 3 – granuliuometrinė sudėtis priklausomai nuo žaliavų drėgmės; 4 – regresijos lygčių taikymas produkto parametrams

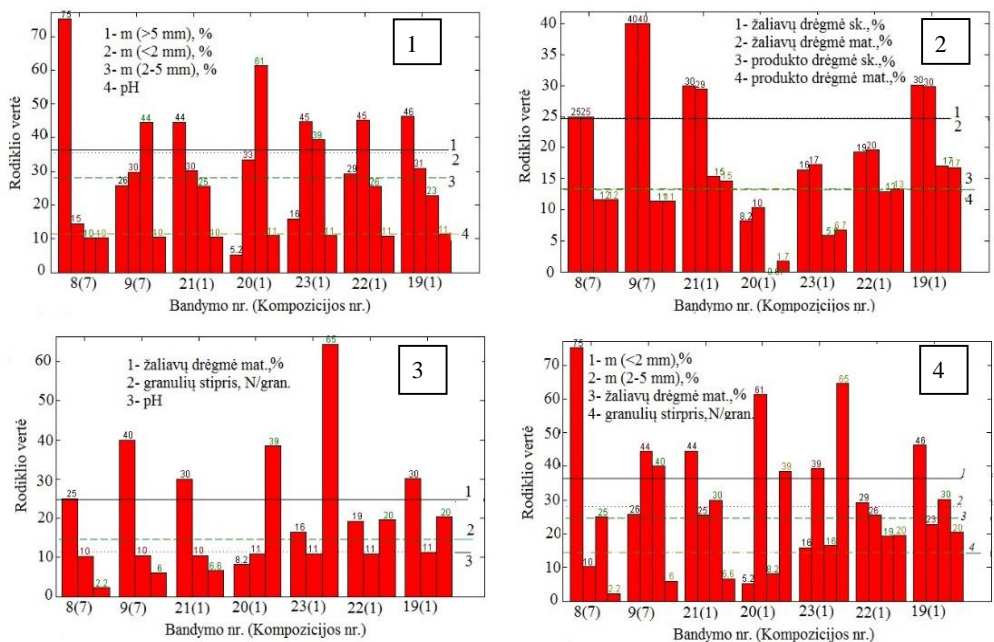
Granulių drėgmė po džiovavimo, lyginant su kontroliniais objektais (8 ir 9 bandiniai) daugeliu atvejų sumažėja, bet visais atvejais, išskyrus 28 bandinį, kai produkto drėgmė yra 1,7 %, gaunama per didelė ir svyruoja ribose nuo 7,5 % (27 bandinys – ~29 % MVT, praskiesto santykiu M:V = 3:1) iki 8,9 % (26 bandinys ~29 % MVT, praskiesto santykiu M:V = 2:1). Šioje imtyje ypač didelis drėgmės kiekis (14 %) nustatytas 25 bandinyje (kai į žaliavų mišinį buvo pridėta ~29 % MVT, praskiesto santykiu M:V = 1:1), todėl šis bandinys turėtų būti džiovinamas gerokai ilgiau.

3.10 3 paveiksle esantys granuliu pasiskirstymo pagal frakcijas duomenys leidžia teigti, kad geriausia granuliuometrija (ne tikai didelis prekinės frakcijos kiekis, bet ir pakankami maži smulkiosios ir stambiosios frakcijų kiekiai) nustatyti 24 bandinyje: prekinė frakcija sudaro 55 %, smulkioji, kuri grąžinama kaip returas, – 20 %, o stambioji, kurią reikėtų smulkinti – 25 %. Daugeliu atvejų (9, 26–28

bandiniai) šios imties objektuose vyrauja stambioji frakcija, kuri sudaro nuo 44 % iki 80 %. Kituose imties objektuose (8, 25, 30 bandiniai) vyrauja smulkioji frakcija, kuri sudaro nuo 42 % iki 78 %. Iš imties objektų atmetus kontrolinius (8 ir 9) bandinius apibendrinant galima daryti išvadą, kad granuliuojant biomasės (RSL) pelenus kartu su drėgnu defekatu gaunama daugiau stambios frakcijos, nors papildomam drėkinimui naudojamas mažesnis melasos vandeninis tirpalo kiekis.

3.10 4 paveiksle pateikta prekinės frakcijos kiekio ir statinio granuliu stiprio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės taikant skirtingus regresijos modelius. Granulių stipris aprašytas taikant trečios eilės polinomą Poly 3, o prekinės frakcijos kiekis – antros eilės polinomą (Poly 2) $y = a_2x^2 + a_1x + a_0$ (čia y – prekinės frakcijos kiekis, o x – žaliavų drėgmė).

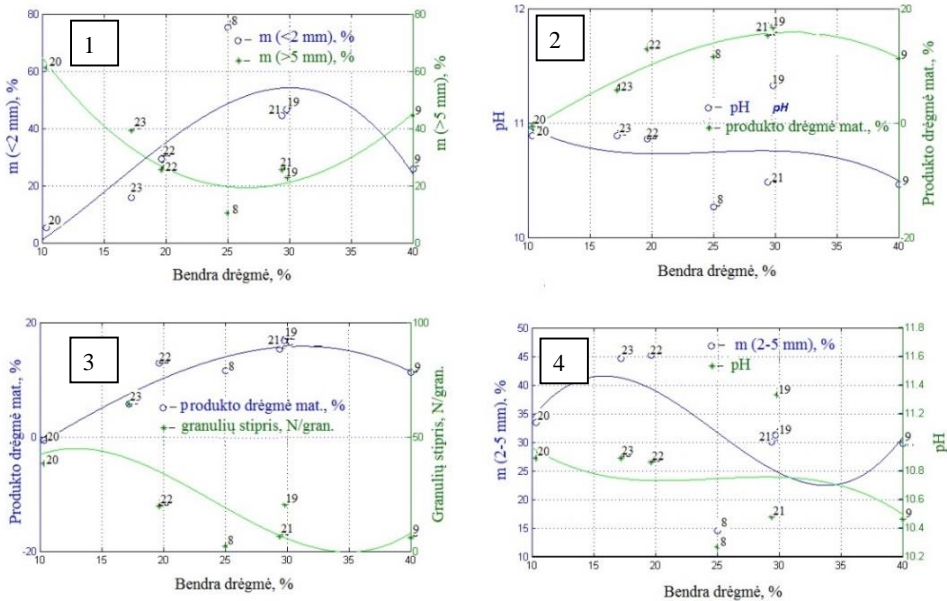
3.9 2 ir 3.10 2 paveiksluose išanalizuoti svarbiausi granuliuoto produkto parametrai (prekinės frakcijos kiekis, produkto drėgmė po džiovavimo ir granuliu statinis stipris), tačiau matematinio modeliavimo vizualizacija gali būti pateikiama bei analizuojama ir kitais pjūviais, t. y. parenkant kitus parametrus, priklausomai nuo darbo tikslo ar konkrečios projektinės užduoties. Skirtingi eksperimento duomenų imties pjūviai pagal užsidočius rodiklius leidžia sugeneruoti ir analizuoti labai skirtingas (su skirtingais parametrais ir skirtingu jų skaičiumi) diagramas „3.11 pav.“.



3.11 pav. Granuliuotų RSL pelenų su vandeniu (7 kompozicija) ir RSL pelenų su MVT (1 kompozicija) įvairių parametų matematinis modeliavimas

Taip pat darbe Matlab programos, panaudotos granuliuavimo procesui sistemškai aprašyti, pagalba galima pasirinktą regresijos modelį taikyti ne tik 3.9 4

ir 3.10 4 paveiksluose pateiktų, bet ir kitų (pasirinktinai pagal poreikį) parametru kitimams aprašyti „3.12 pav.“ arba tuos pačius parametrus aprašyti skirtingais regresijos modeliais „3.13 pav.“.

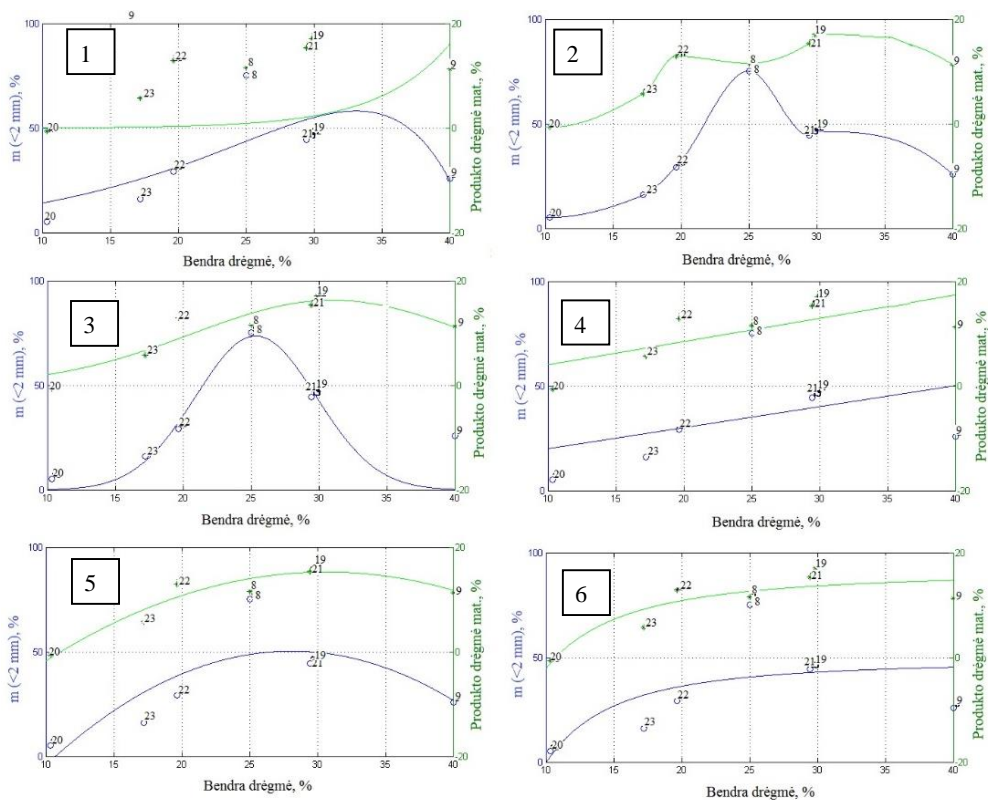


3.12 pav. Granuliuotų RSL pelenų su vandeniu (7 kompozicija) ir RSL pelenų su MVT (1 kompozicija) įvairių parametru aprašymas naudojant tą patį regresijos modelį (poly3)

Regresijos modeliuose dažnai kalbama apie koreliacijos koeficientą, kuris parodo ryšio tarp įėjimo ir išėjimo stiprumą (ši programos versija jo neparodo), tačiau dėl regresijos modelio tinkamumo pradžia geriausiai tinka vizualinė analizė. Dažnai, neturint pakankamų matematinių įgūdžių, iš tam tikrų modelio kokybės skaitinių statistikų (pvz., to paties koreliacijos koeficiento) galima padaryti neteisingas išvadas. Dažniausiai geriausias modelis yra tas, kuris geriausiai atitinka eksperimento taškus. Be to, modelis turėtų būti žemos eilės (poly1, poly2 arba poly3) ir taikomas pakankamo dydžio imčiai.

Matematinį modeliavimą ir analizę galima atlikti dar kelioms imtims, sudarytoms pagal skirtingas kompozicijas (2 priedas): 3 kompozicija – RSP, D, KFD, V; 4 kompozicija – RSP, KFD, V; 5 kompozicija – MSL, M, V ir 6 kompozicija – MSL, D, M, V. Šių imčių vizualizacija pateikta 3 priede.

Toks matematinis modeliavimas taip pat leidžia matematiškai išrinkti, aprašyti, vizualizuoti ir analizuoti tik tuos bandinius, kuriuos apibūdinantys parametrai atitinka tam tikras užduotas vertes, t. y., leidžia optimizuoti sąlygas, kuriomis gaunamas produktas, pasižymintis reikiamais rodikliais.

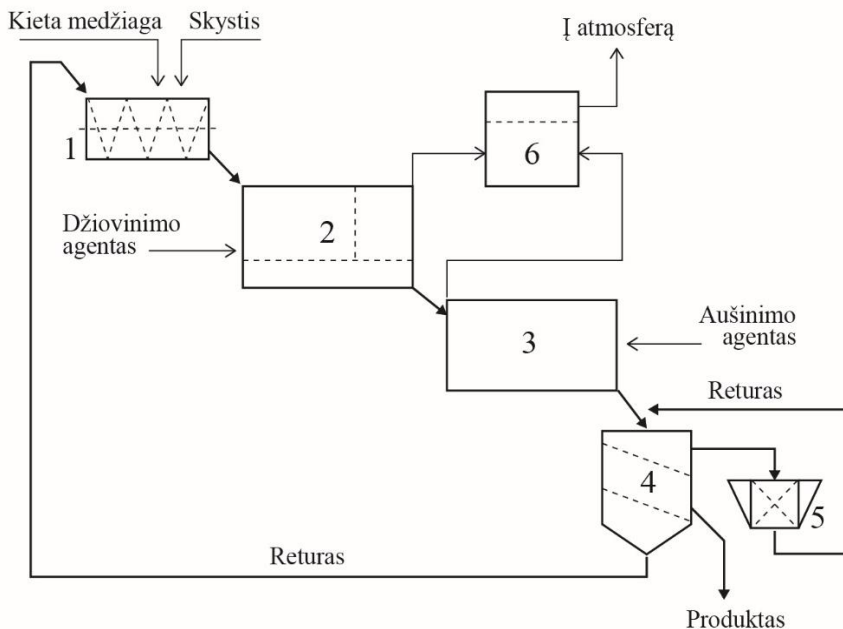


3.13 pav. Granuliuotų RSL pelenų su vandeniu (7 kompozicija) ir RSL pelenų su MVT (1 kompozicija) smulkiosios frakcijos (returo) ir granulių drėgmės po džiovavimo kitimo aprašymas skirtingomis regresijos lygtimis: 1 – exp2; 2 – pchip; 3 – gauss1; 4 – poly1; 5 – poly3; 6 – power2

Įvertinus modeliavimo įvairiais pjūviais rezultatus, kurie pateikti šiame skyriuje ir 3 priede, galima teigti, kad norint gauti kokybišką granuliuotą biomasės pelenų produktą, optimalūs granuliavimo proceso parametrai būtų: pelenų: defekato santykis žaliavų mišinyje – 1:1; žaliavų mišinys drėkinamas melasos vandens tirpalu (santykiu 1:1 arba 1:2); žaliavų mišinio drėgmės kiekis – 20–30 %.

3.5. Biomasės pelenų su priedais granuliavimo technologija

Įvertinant į 3.3 skyriuje pateiktus tyrimų rezultatus, galima teigti, kad naudojant tokias rišančias medžiagas kaip melasos vandens arba vandeninis karbamido formaldehidinės dervos tirpalas, galima gauti ekologiškus, granuliuotus ir patogius naudoti biomasės pelenus. Šiam produktui gauti galima būtų naudoti paprastą, pertraukiamo režimo ir mažo našumo (50 t/mėn.) technologiją, kurios principinė schema pateikta 3.14 paveiksle.



3.14 pav. Biomėsės pelenų granuliavimo principinė technologinė schema
 1 – maišytuvą; 2 – būgninis granuliuotuis–džiovykla (BGD); 3 – aušintuvas;
 4 – sijojimo įrenginys; 5 – smulkintuvas; 6 – dulkių valymo filtras;

Biomėsės pelenai sufasuoti į maišus (po 500 arba 1000 kg) į įmonę gali būti atvežami autotransportu arba geležinkelio vagonais. Iškovus, autopakrovėjais maišai būtų transportuojami į žaliavų sandėlį. Kai kuriais atvejais, biomėsės pelenai gali būti atvežami nefasuoti, todėl reikia numatyti birių žaliavų sandėliavimo vietą. Pelenus, prieš tiekiant į granuliavimo procesą, reikia paruošti, todėl sandėlyje numatytas sijojimo įrenginys, kuriuo atsijota mažesnė nei 2 mm dydžio pelenų frakcija tiekiamą į granuliavimo procesą. Stambesnė biomėsės pelenų frakcija ir pasitaikę priemaišos (jeigu naudojami pakuros pelenai) nukreipiamos į smulkintuvą, po to - į sudėtinių NPK trąšų gamybos liniją.

Vykdamas granuliavimo procesą biomėsės pelenai frakcijos, mažesnės kaip 2 mm, būtų tolygiai tiekiami į aukšto intensyvumo (pvz., „PUG MILL“) mentelinį maišytuvą (1). Į maišytuvą tiekiamą smulkioji biomėsės pelenų frakcija (returas), taip pat gali būti tiekiami ir kiti kieti ar skysti papildomi komponentai. Jame maišoma masė šildoma garais, drėkinama vandeniu ir tiekiamą į besisukantį BGD (2). Į granuliuotuis–džiovyklą papildomai gali būti tiekiamas garas, vanduo, kad sukantis būgnui, vyktų dalelių aglomeracija, t.y. susiformuotų atitinkamo dydžio granulės. Granulėms džiovinti, produkto judėjimo kryptimi, tiekiamas džiovinimo agentas (karštas oras).

Sugranuliuotas produktas toliau būtų tiekiamas į aušintuvą (3), kuriame prieš granuliu srautą tiekiamas aušinimo agentas (oras) atvėsina produktą iki ne aukštesnės kaip +40 °C temperatūros. Atvėsintos didesnės nei 5 mm granulės, dvigubo tinklo sijojimo įrenginyje (4) viršutinio tinklo atskiriamos ir nukreipiamos

į smulkintuvą (5). Dulkėmis prisotintas oras iš BGD ir aušintuvo išvalomas dulkių sauso valymo filtre (6) ir išmetamas į atmosferą. Filtre susikaupusios dulkės periodiškai išvalomos ir tiekiamos atgal į procesą, kaip žaliava.

Atsijotas prekinis produktas tiekiamas į gatavos produkcijos sandėlio aruodus, iš kurių kaušiniiais autopakrovėjais vežamas į fasavimo arba biraus nefasuoto produkto pakrovos įrenginius. Apatiniu tinklu atsijota smulkioji frakcija, kitaip vadinama returu, nukreipiama į maišytuvą (1).

Sugranuliuoti biomasės pelenai fasuojami į maišus po 50–500 kg ir gali būti sandėliuojami įmonės teritorijoje.

Siekiant suteikti granuliuotam produktui geresnes fizikines savybes, sumažinti higroskopiskumą, padidinti stiprį, technologiniame procese gali būti numatytas apipurškimo kietinimo agentais (vaškais ar parafiniais) mazgas.

Šis technologinis procesas būtų vykdomas be atliekų, nesudėtingas ir lengvai valdomas. Įrengimai gali būti parenkami pagal planuojamą pagaminti granuliuotų biomasės pelenų kiekį. Technologinis procesas gali vykti nepertraukiamai arba periodiškai gaminant atskiras partijas.

Iš pateiktų pelenų ir pelenų bei defekato mišinio su priedais granuliavimo rezultatų matyti, kad parinkus tinkamas sąlygas, galima sugranuliuoti biomasės pelenus ir gauti produktą, kurio pagrindinės savybės tenkina trąšoms keliamus reikalavimus. Dėl pakankamai šarminės pH vertės toks granuliuotas produktas tinkamas naudoti kaip trąšos, ir kaip kalkinimo medžiaga. Tačiau granuliuojant biomasės pelenus sunaudojamas didelis drėgmės kiekis ir dėl to labai pailgėja džiovavimo laikas, o tuo pačiu ir energetinės sąnaudos. Kadangi biomasės pelenuose ir defekate nėra azoto, gaunamas produktas – sudėtinės PK trąšos, kurios kartu gali būti ir kalkinimo medžiaga.

3.6. Biomasės pelenų naudojimas gaminant NPK trąšas

Iš biomasės pelenų ir rišančių medžiagų galima pagaminti trąšas, kuriose yra kalio, fosforo, kalcio ir kai kurių mikroelementų, bet nėra azoto, o taip pat ribotas PK santykis. Tokių trąšų rinka nėra detaliai ištirta, todėl poreikis gali būti ribotas, o ir kol kas nėra sukaupta tiek daug kokybiškų pelenų, kad būtų galima vykdyti stambiatonažę tokio produkto gamybą. Todėl tikslinga įvertinti, pelenų naudojimo įvairiais santykiais granuliuojant juos kartu su standartinėmis trąšų pramonėje naudojamomis žaliavomis, galimybes. Laboratorinėmis sąlygomis naudojant pramonines žaliavas buvo granuliuojamos 8–20–25+CaO+MgO+S NPK markės kompleksinės trąšos, kuriose dalis (11 % masės) žaliavų pakeista biomasės pelenais (USL) ir defekatu. Pasirinkto granuliavimo mišinio sudėtis labai panaši į geromis technologinėmis charakteristikomis pasižyminčias ir populiarias 8–20–30 markės NPK trąšas.

Tirta biomasės pelenų ir defekato priedų įtaka granuliuoto produkto savybėms – prekinės frakcijos kiekiui (SGN), granulių stipriui bei pH vertei. Taip pat įvertinta žaliavų ir returo kiekių santykio įtaka produkto (8–20–25+CaO+MgO+S markės NPK trąšoms) ir granuliavimo proceso parametrams.

8–20–25+CaO+MgO+S markės trąšų medžiagų balansas ir pagrindinių medžiagų kiekiai pateikti 3.16 lentelėje.

3.16 lentelė. 8–20–25+CaO+MgO+S markės trąšų gamybos žaliavų balansas

Komponentas	Sudėtis, %	Maisto medžiagų kiekis, kg						Kiekis, kg/t
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	S	
Kalio chloridas	0–0–60,5	–	–	233	–	–	–	388,0
Amonio sulfatas	20,5–0–0	19,6	–	–	–	–	22	95,7
Diamonio fosfatas	17,5–46–0	40,2	105,5	–	–	–	–	229,3
Amonio fosfatas	11,5–52–0	20,2	91,5	–	–	–	–	176,0
Defekatas	CaO–40,75 H ₂ O–30	–	–	–	22,4	–	–	55,0
Biomasės pelenai	0–5,34–30,68 CaO–12,3 MgO–14,7	–	3,0	17,0	6,6	8,0	–	56,0
Viso:		80	200	250	29	8	22	1000

Granuliavimo proceso metu buvo palaikomos tos pačios technologinės sąlygos, kaip ir granuliuojant pelenus. Po granuliavimo produktas džiovinamas, frakcionuojamas bei analizuojamas. Gauti produkto fizikiniai cheminiai rodikliai pateikiami 3.17 lentelėje.

1–2 bandiniai buvo granuliuojami naudojant pradinių komponentų mišinį, o kiti bandiniai granuliuoti naudojant pradinių komponentų mišinius, į kuriuos pridedama atitinkamai 20, 40, 60 ir 80 % returo.

Iš 3.17 lentelės matyti, kad geriausi rezultatai gaunami 7–8 bandiniuose, kai granuliavimui naudojamas žaliavų mišinys, kuriame yra 40 % returo, o drėgmės kiekis mišinyje kito nuo 9,69 iki 10,51 %. Tokiomis sąlygomis pagamintame produkte prekinė frakcija sudaro 69,64–73,68 %, o granuliuoto statinis stipris yra 11,19 N/gran. – 11,98 N/gran. Šių trąšų 10 % koncentracijos tirpalo pH ~6,6.

Analizuojant gaminamų trąšų fizikinių cheminių savybių kitimą priklausomai nuo naudojamo returo kiekio, matyti, kad kai returo nėra visai, yra blogiausia granuliuotinė sudėtis, t. y. mažiausias prekinės frakcijos kiekis, tik 21,56 %.

Į pradinių žaliavų mišinį pridedant returo ir didinant jo kiekį iki 40 %, prekinės frakcijos išeiga produkte žymiai padidėja. Tolimesnis returo kiekio didinimas nėra tikslingas, nes granuliuotinė sudėtis blogėja.

Trąšų prekinės frakcijos išeiga priklauso ne tik nuo returo kiekio, bet ir nuo pradinio mišinio drėgmės. Esant tam pačiam naudojamam returo kiekiui, bet didesniai žaliavų komponentų mišinio drėgmeniui, gaunamas didesnis prekinės frakcijos kiekis.

Apibendrinant galima teigti, kad naudojant biomasės pelenus galima sugrąžinti kokybiškas 8–20–25+CaO+MgO+S markės NPK trąšas. Granuliuoto produkto prekinės frakcijos kiekis labai priklauso žaliavų mišinio drėgmės ir didžiausias (iki 69,64 %) yra, kai drėgmė sudaro 10–11 %, tačiau nei vienu atveju SGN neviršija 300, ir tik vienu atveju, kai nenaudotas returas ir buvo maža žaliavų drėgmė (7,24 %) gauta labai maža SGN vertė – 43. Statinis granuliuoto stipris ir 10 % koncentracijos tirpalo pH vertė svyruoja nežymiai ir kinta atitinkamai ribose 9,06–12,56 N/gran. ir 6,5–6,8. Taip pat nustatyta, kad skirtingai nei granuliuojant biomasės pelenus arba biomasės pelenų ir defekato mišinį su priedais, granuliuojant

8–20–25+CaO+MgO+S markės NPK trąšas 40 % returo pridėjimas pagerina trąšų kokybę.

3.17 lentelė. 8–20–25+CaO+MgO+S markės trąšų fizikiniai cheminiai rodikliai

Bandinio Nr.	Žaliavos		Produkto granulimetrinė sudėtis, %					SGN	Masės pokytis džiovinant, %	pH (10 % tirpalo)	Granulių stipris, N/gran.
	Returas (%)	Drėgmė (%)	>5	3–5	2–3	1–2	<1				
1	–	8,11	7,20	10,16	11,41	33,35	37,88	136	2,6	6,80	9,06
2	–	7,24	3,72	7,28	8,21	27,18	53,61	43	4,8	6,80	9,84
3	20	8,49	3,84	7,13	8,95	36,25	43,82	117	4,3	6,60	12,56
4	20	10,17	14,86	13,69	21,71	46,81	2,96	201	3,9	6,58	10,30
5	20	10,98	18,58	21,88	19,01	39,28	1,25	250	3,7	6,60	10,06
6	40	8,85	3,88	7,67	9,27	46,75	32,42	138	3,3	6,64	11,03
7	40	9,69	5,15	26,67	47,01	20,23	0,93	261	4,7	6,57	11,98
8	40	10,51	9,42	28,30	41,34	20,73	0,20	270	4,6	6,63	11,19
9	60	7,51	0,19	1,51	11,17	69,93	17,20	147	2,4	6,61	11,11
10	60	9,21	0,28	3,53	47,62	46,89	1,68	203	4,7	6,59	12,42
11	60	10,04	1,27	9,98	54,43	33,86	0,46	229	4,6	6,62	10,43
12	80	7,89	0,29	2,32	13,51	60,56	23,32	144	3,1	6,60	9,18
13	80	8,73	0,11	1,80	43,73	51,73	2,64	192	3,1	6,54	11,38
14	80	9,56	0,15	1,53	50,94	45,34	2,04	205	3,5	6,50	11,31

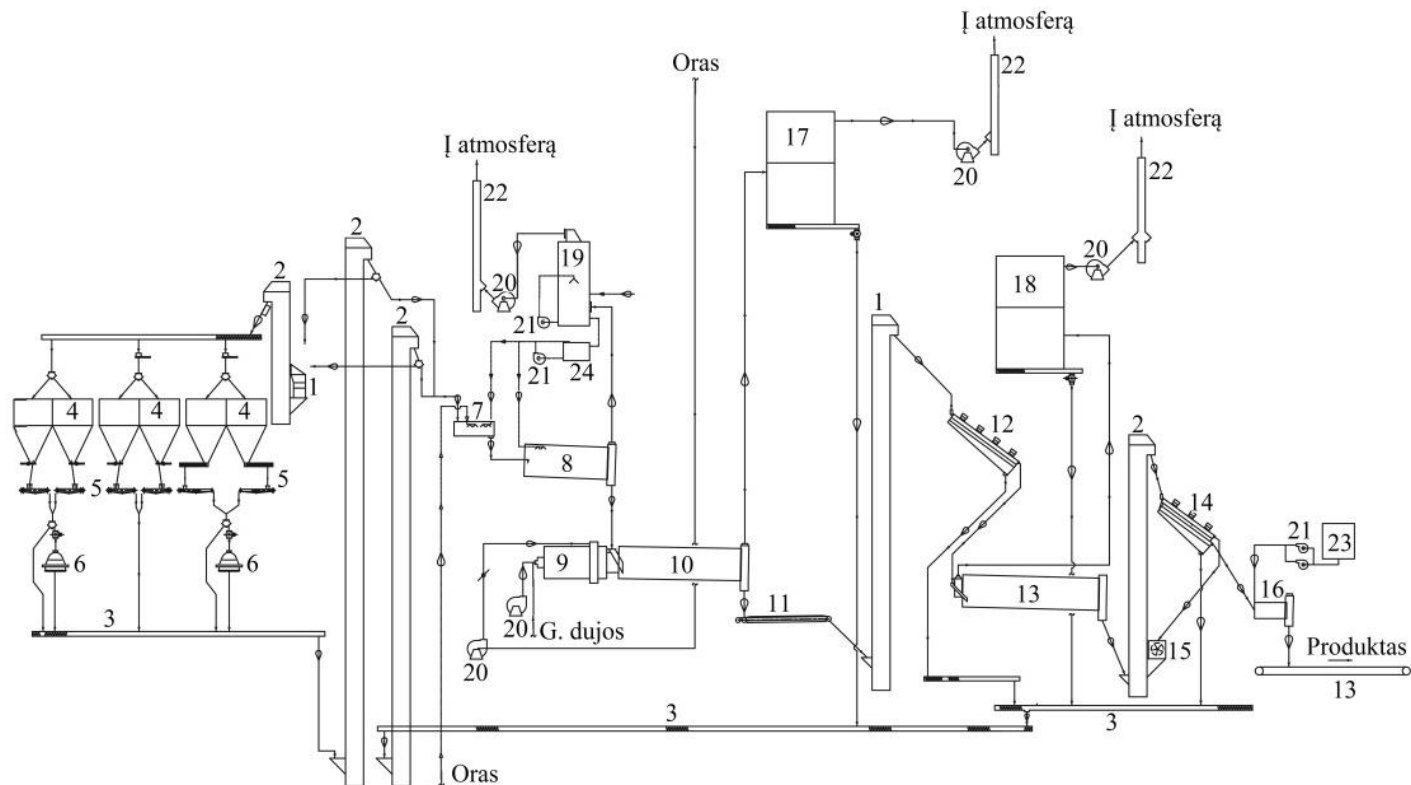
Be to, granuliuojant NPK trąšas su biomasės pelenais ir defekatu, nereikia naudoti papildomų rišiklių, sunaudojamas mažesnis drėgmės kiekis, todėl žymiai sutrumpėja džiovinimo trukmė, o tuo pačiu sumažėja energetinės sąnaudos.

3.7 Sudėtinių trąšų su biomasės pelenais pramoninė gamyba

3.7.1. Technologinė schema

Laboratorinių tyrimų duomenys bei granuliavimo proceso modeliavimo išvados leidžia siūlyti sudėtinių trąšų, kuriuose naudojami biomasės pelenai, gamybos proceso technologinę schemą, nustatyti optimalius technologinius parametrus, sudaryti įvairių trąšų markių medžiagų balansus, o taip pat pasiūlyti pagrindinius technologinius įrengimus. Šio proceso principinė technologinė schema pateikiama 3.15 paveiksle.

Miltelių pavidalo arba granuliuotos paprastosios (amonio sulfatas, kalio chloridas, karbamidas ir kt.) ir/arba sudėtinės (amofosas ir diamofosas) trąšos atvežamos geležinkelio vagonais, iškraunamos automatizuota iškrovos linija ir sandėliuojamos žaliavų sandėlio atskiruose aruoduose. Biomasės pelenai bei kitos žaliavos, sufasuotos į maišus po 50 kg ar 500 kg gali būti atvežamos geležinkelio vagonais arba autotransportu, iškraunamos šakiniais autopakrovėjais ir sandėliuojamos joms skirtuose aruoduose



3.15 pav. NPK trąšų su biomasės pelenais gamybos principinė technologinė schema

- 1 – priėmimo bunkeris; 2 – kaušinis elevatorius; 3 – sraigtinis transporteris; 4 – žaliavų bunkeris; 5 – juostinės svarstyklės-dozatoriai; 6 – rotorinis malūnas; 7 – maišytuvas; 8 – granuliatorius; 9 – karšto oro generatorius (pakura); 10 – džiovintuvas; 11 – juostinis transporteris; 12 – viengubo sėjimo sietai; 13 – aušintuvas; 14 – dvigubo sėjimo sietai; 15 – plaktukinis smulkintuvas; 16 – padengimo būgnas; 17 – rankovinis filtras (karštas); 18 – rankovinis filtras (šaltas); 19 – skruberis; 20 – ventiliatorius; 21 – siurblys; 22 – kaminas; 23 – vaško talpykla; 24 – vandens iš skruberio talpykla

Iš aruodų kaušiniais autopakrovėjais žaliavos tiekiamos į trąšų gamybos cecho priėmimo bunkerį (1), iš kurio kaušiniu elevatoriumi (2) ir sraigtiniu transporteriu (3) nukreipiamos į talpyklas (4), o iš jų – į reguliuojamo greičio juostinius svarstyklės–dozatorius (5). Šių dozatorių našumas yra 2–12 t/val., dozavimo paklaida – 1,0 %. Į dozatorius teikiamų žaliavų kiekiai ir santykis priklauso nuo gaminamų trąšų markės ir paskirties. Sudozuotos žaliavos smulkinamos rotoriniais malūnais (6) ir tiekiamos į aukšto intensyvumo mentelinį maišytuvą (7). Maišytuve sausų žaliavų masė šildoma vandens garais, drėkinama vandeniu iš skruberio (18) ir tiekama į besisukantį būgninį granuliatorių (8). Granuliacijoje, papildomai tiekiant 130–140 °C temperatūros ir 3–4 bar slėgio vandens garus, skruberio vandenį ir sukantis būgnui, vyksta dalelių aglomeracija – susiformuoja atitinkamo dydžio granulės.

Sugranuliuotas produktas toliau tiekiamas į džiovyklą (10), kurios degimo kameroje (9) deginant gamtines dujas ir maišant jas su oru, šis mišinys įšyla ir susidaręs karštas oras iš granulių išgarina drėgmę. Išdžiovinto granulioto produkto drėgnis yra mažesnis nei 2 %. Po to, karštas išdžiovintas produktas juostiniu transporteriu (11) ir kaušiniu elevatoriumi tiekiamas į viengubo tinklo sietus (12), kuriuose smulkesnė kaip 2 mm frakcija, atskiriama ir gražinama į maišytuvą. Likusios ant sieto, didesnės nei 2 mm granulės, aušinamos aušintuve (13) iki 40 °C. Dvigubo tinklo sietuose (14) atskirta smulkioji frakcija gražinama į maišytuvą, stambioji frakcija (granulės didesnės nei 5 mm) smulkinamos plaktukiniame smulkintuve (15) ir gražinama į dvigubo tinklo sietus, o prekinės frakcijos (2–5 mm) granulės tiekiamos į padengimo būgną (16), kuriame apdorojamos specialiu vašku. Vaškuotos granulės juostiniais transporteriais tiekiamos į produkcijos sandėlio aruodus, iš kurių kaušiniais autopakrovėjais vežamos į fasavimo įrenginius arba kraunamos į biraus nefasuoto produkto geležinkelio vagonus. Trąšos fasuojamos į maišus po 50 kg ir po 500 kg. Fasuotos trąšos gali būti sandėliuojamos įmonės teritorijoje.

Granuliacijoje susidarę dulkelėmis ir amoniaku užteršti garai nukreipiami į skruberį (19), kuriame yra laistomi fosforo rūgštimi parūgštintu vandeniu (pH<5). Vanduo iš skruberio gražinamas į gamybinį procesą – granuliaciją arba maišytuvą. Išvalytas oras ventiliatoriumi (20) per kaminą (22) pašalinamas į aplinką. Oras iš džiovyklės valomas karšto valymo rankoviniame filtre (17), o iš aušintuvo – šalto valymo rankoviniame filtre (18). Išvalytas oras pašalinamas į aplinką. Rankoviniuose filtruose surinktos trąšų dulkelės gražinamos į maišytuvą ir toliau perdirbamos. Šis technologinis procesas vyksta be atliekų.

Pagal 2025 metams prognozuojamą šiaudų biokuro makroekonominį naudingumą, vertinant medienos ir šiaudų biokuro pasiūlos ir paklausos pokyčius, siūlomas investicijas biokuro energetikoje (Nagevičius, 2013) ir planuojamą biomasės pelenų atliekų kiekį Lietuvoje (Štateikis, 2006), panaudojant juos, galima gaminti apie 100 tūkst. tonų įvairių markių sudėtinių trąšų.

Įvertinant tai, kad šiuo metu labai plečiamas biokuro katilinių tinklas ir ateityje numatomas biomasės pelenų kiekio padidėjimas, siūlomos technologinės linijos našumas galėtų siekti 120 tūkst. t/metus. Atsižvelgiant į naujausias pasaulines technologijų linijų ir įrengimų gamintojų tendencijas, parenkama pažangiausia

technologinė įranga. Parenkant įrengimus atsižvelgta į naujausius pasaulinio lygio chemijos inžinerijos kompanijų “Sacket & Sons Co”, “SCHENCK”, “RHEWUM” ir kt. pasiūlymus, ir 4 priede pateikiama pagrindinių įrengimų specifikacija, kurioje nurodomi esminiai jų parametrai bei gamintojai.

3.7.2. Bandomosios pramoninės gamybos parametrai ir jų vertinimas

Pagal laboratorijoje gautus biomasės pelenų granuliavimo tyrimo rezultatus galima gauti trąšas, kuriose yra nemažas kiekis kalio, kalcio, magnio, tačiau praktiškai nėra azoto ir mažai fosforo. Tokios trąšos labiau tinka papildomam tręšimui arba gali būti naudojamos kaip kalkinimo medžiagos. Norint išplėsti trąšų, kuriose kaip žaliava naudojami biomasės pelenai ir defekatas naudojimo galimybes, tikslinga papildomai pridėti žaliavų, kuriose būtų azoto ir fosforo. Trąšų įmonėje UAB “Arvi fertis” naudojant esamą įrangą ir į įprastas trąšų pramonėje technines druskas pridėdant biomasės pelenų bei defekato, buvo pagamintos populiaros sudėtinės NPK 5–15–25+CaO+S ir 10–10–20+CaO+S markių trąšos su siera (S). Gauti produktai buvo išanalizuoti pagal EB Reglamento Nr. 2003/2003 metodikas ir nustatyti pagrindiniai fizikiniai cheminiai produktų rodikliai. 3.18 ir 3.19 lentelėse pateikiamos skirtingos markės trąšų gamybos žaliavų balansai, o 3.20 lentelėje – šių produktų gamybos technologinio proceso optimalūs parametrai. Laboratorinių tyrimų, atliktų įmonės laboratorijoje, trąšų rodikliai pateikiami 3.21 lentelėje.

Gauti laboratorinių tyrimų rezultatai rodo, kad gaminant NPK 5–15–25+CaO+S ir NPK 10–10–20+CaO+S markės trąšas, kuriose kaip žaliavos naudojama biomasės pelenai ir defekatas, galima gauti kokybišką produktą atitinkantį UAB “Arvi fertis” įmonės standarto (IST) reikalavimus. Tačiau technologinio proceso metu iškyla defekato dozavimo problema, nes defekatas, kurio sudėtyje yra apie 30 % vandens, yra lipni, mažai biri medžiaga.

3.18 lentelė. Sudėtinųjų NPK 5–15–25+CaO+S markės trąšų žaliavų balansas

Komponentas	Sudėtis, %	Maisto medžiagų kiekis, kg					Kiekis, kg/t
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	S	
Amonio sulfatas	20,5–0–0	15,0	–	–	–	17,0	73,1
Diamonio fosfatas	17,5–46–0	17,8	46,7	–	–	3,0	101,5
Amonio fosfatas	11,5–52–0	17,2	78,0	–	–	–	150,0
Superfosfatas	0–18–0	–	20,0	–	–	13,3	111,0
Kalio chloridas	0–0–60,5	–	–	219,3	–	–	362,4
Defekatas	CaO–40,75	–	–	–	40,7	–	100,0
Biomasės pelenai	0–5,3–30,7 CaO–12,0	–	5,3	30,7	12,0	–	100,0
Vaškas	–	–	–	–	–	–	2,0
Viso:		50	150	250	52,7	33,3	1000

3.19 lentelė. Sudėtinių NPK 10–10–20+CaO+S markės trąšų žaliavų balansas

Komponentas	Sudėtis	Maisto medžiagų kiekis, kg					Kiekis, kg/t
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	S	
Amonio sulfatas (AS)	20,5–0–0	71,9	–	–	–	81,0	350,5
Diamonio fosfatas (DAP)	17,5–46–0	17,2	45,3	–	–	3,0	98,5
Amonio fosfatas (MAP)	11,5–52–0	10,9	49,4	–	–	–	95,0
Kalio chloridas (MOP)	0–0–60,5	–	–	169,3	–	–	279,8
Defekatas	CaO–40,75	–	–	–	30,0	–	74,2
Biomasės pelenai	0–5,3–30,7 CaO–12,0	–	5,3	30,7	12,0	–	100,0
Vaškas	–	–	–	–	–	–	2,0
Viso:		100	100	200	42	84	1000

3.20 lentelė. Sudėtinių NPK 5–15–25+CaO+S ir 10–10–20+CaO+S trąšų gamybos technologinio proceso optimalūs parametrai

Įrengimai Parametrai	Maišytuvai	Granuliatorius	Degimo kamera/ džiovykla	Aušintuvai	Sandėlysi
NPK 5–15–25+CaO+S su biomasės pelenais ir defekatu, vidutinis našumas 15 t/val.					
Temperatūra, °C	58–61	55–58	240–255 /88–92	32–35	±10% aplinkos
Drėgmė, %	4,2–5,0	3–6	Iki 2	Iki 2	Iki 2
pH	5,9–6,3	5,9–6,3	5,9–6,3	5,9–6,3	5,9–6,3
NPK 10–10–20+CaO+S su biomasės pelenais ir defekatu, vidutinis našumas 16 t/val.					
Temperatūra, °C	58–61	60–62	240–255/ 88–92	32–35	±10% aplinkos
Drėgmė, %	3,2–5,0	3–4,5	Iki 2	Iki 2	Iki 2
pH	6,2–6,5	6,5–7,0	6,2–6,5	6,0–6,5	6,0–6,5

3.21 lentelė. Sudėtinių NPK 5–15–25+CaO+S ir 10–20–20+CaO+S trąšų fizikiniai cheminiai rodikliai

Maisto medžiagų kiekis, %							Rodikliai						
K ₂ O	P ₂ O ₅ suminis	P ₂ O ₅ išsavinamas	P ₂ O ₅ tirpus H ₂ O	N amoniakinis	N amidinis	N suminis	>5,00, %	<5,00 >2,00, %	<2,00, %	Drėgmė, %	pH (10% tirpalo)	Stipris, MPa	SGN
NPK 5–15–25+CaO+S su biomasės pelenais ir defekatu, vidutinis našumas 15 t/val.													
25,2	14,5	14,4	13,3	4,8	–	4,8	0,4	98,2	1,4	1,26	5,71	6,7	333
NPK 10–10–20+CaO+S su biomasės pelenais ir defekatu, vidutinis našumas 16 t/val.													
19,8	10,1	9,9	9,3	9,7	–	4,8	0,6	99,2	0,2	0,98	6,25	7,2	340

Todėl, aprašyti pramoniniai bandymai buvo atliekami su išdžiovintu (iki 3–4 % drėgmės) defekatu. Toks defekato paruošimas didina produkto savikainą, o tai ekonominiu požiūriu nėra naudinga. Sprendžiant iškilusią problemą galima racionalizuoti technologinį procesą. Siūloma, naudojant skruberio vandenį, paruošti defekato pastą ir esamoje technologinėje linijoje sumontavus tinkamą išpurškimo sistemą, ją dozuoti tiesiai į maišytuvą. Tai leistų efektyviai panaudoti didesnius defekato kiekius. Atsižvelgiant į rinkos poreikius, buvo nuspręsta atlikti pramoninį eksperimentą gaminant trąšas, kuriose yra mažai chloro, nes jose kaip kalio žaliava vietoje kalio chlorido naudojama kalio sulfatas ir biomasės pelenai. Tokių bechlorių 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų su sierą (S) ir boru (B) gamybos žaliavų balansas pateiktas 3.22 lentelėje.

3.22 lentelė. Sudėtinių NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų žaliavų balansas

Komponentas	Sudėtis, %	Maisto medžiagų kiekis, kg							Kiekis, kg/t
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	S	B	
Amonio sulfatas)	20,5–0–0	64,8	–	–	–	–	73,0	–	315,8
Karbamidas	46–0–0	10,2	–	–	–	–	–	–	22,3
Diamonio fosfatas)	17,5–46–0	35,0	92,0	–	–	–	6,0	–	200,1
Kalio sulfatas	0–0–54 S–18	–	–	95,8	–	–	–	–	191,6
Kizeritas	MgO–15,5 S–22	–	–	–	–	21,3	19,0	–	85,0
Kalio chloridas	0–0–60,5	–	–	18,1	–	–	–	–	30,0
Biomasės pelenai	0–5,3–30,7 CaO–12,0	–	8,0	46,1	18,0	3,7	–	–	150,0
Natrio tetraboratas	B–15,3	–	–	–	–	–	–	0,5	3,2
Vaškas	–	–	–	–	–	–	–	–	2,0
Viso:		110	100	160	18	25	97	0,5	1000

3.23 lentelėje pateikiami šių produktų gamybos optimalūs technologinio proceso parametrai.

3.23 lentelė. Sudėtinių NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų gamybos technologinio proceso optimalūs parametrai

Irengimai Parametrai	Maišytuvai	Granuliatorius	Degimo kamera/ džiovykla	Aušintuvai	Sandėlys
NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B su biomasės pelenais vidutinis našumas 15 t/val.					
Temperatūra, °C	65–68	60–62	220–255/ 88–95	32–35	±10% aplinkos
Drėgmė, %	6,4–7,8	8,4–10,2	Iki 2	Iki 2	Iki 2
pH	6,2–6,8	6,3–7,0	6,3–7,0	6,3–7,0	6,3–7,0

Laboratorinių tyrimų, atliktų įmonės laboratorijoje, trąšų fizikiniai cheminiai rodikliai pateikiami 3.24 lentelėje

3.24 lentelė. Sudėtinių NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų fizikiniai cheminiai rodikliai

Maisto medžiagų kiekis, %							Rodikliai						
K ₂ O	P ₂ O ₅ suminis	P ₂ O ₅ įsisavinamas	P ₂ O ₅ tirpus H ₂ O	N amoniakinis	N amidinis	N suminis	>5,00, %	<5,00 >2,00, %	<2,00, %	Drėgmė, %	pH (10% tirpalo)	Stipris, MPa	SGN
NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B su biomasės pelenais vidutinis našumas 15 t/val.													
15,8	10,1	9,2	9,1	10,2	1,0	11,2	0,2	98,6	1,2	1,76	6,72	7,5	325

Įvertinant pramonino proceso parametrus matyti, kad didinant biomasės pelenų kiekį naudojama daugiau vandens ir todėl granuliaciniame procese padidėja drėgmės kiekis. Tačiau įmonėje atlikti granuluoto produkto laboratorinių tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad tokiomis sąlygomis pagamintų sudėtinių NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų tiek cheminiai, tiek fizikiniai rodikliai išlieka geri ir visiškai atitinka biriosioms trąšoms keliamus reikalavimus. Sugranuliuotų sudėtinių NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų pavyzdžiai su pelenų priedu ir be jo pateikiami 3.15 paveiksle.



3.16 pav. Pramoninėmis sąlygomis sugranuliuotų NPK 11–10–16+CaO+MgO+S+B markės trąšų optinės mikroskopijos nuotraukos (×12): 1 – be biomasės pelenų; 2 – su biomasės pelenais

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad visuose (RSL, RSP, USL ir MSL) biomasės pelenuose yra pagrindinių ir antrinių augalų maisto medžiagų bei mikroelementų, ir praktiškai nėra sunkiųjų metalų. Didžiausias P_2O_5 kiekis 10,94 % yra MSL; K_2O – 30,68 % USL; CaO – 23,24 % RSL; MgO – 18,58 % MSL pelenuose. Mikroelementų didžiausia koncentracija: Fe (7369,35 mg/kg) ir Mn (998,24 mg/kg) – RSP; Mo (806,80 mg/kg) – RSL; Cu (405,61 mg/kg) MSL; Zn (463,02 mg/kg) – USL pelenuose. Taip pat rastos nedidelės Na bei Co ir mažesnės už leistinas sunkiųjų metalų (Pb, Cd, Hg) koncentracijos. UAB „Arvi cukrus“ fabriko cukraus gamybos atliekose – defekate daugiausia (40,75 %) yra CaO , gerokai mažiau MgO (1,97 %) ir P_2O_5 (1,3 %) bei mikroelementų (Fe, Cu, Zn, Mn, Co ir Mo). Skirtingų pelenų 10 % tirpalų pH yra šarminis ir skiriasi nežymiai (10,37–12,16), o pagal granulimetrinę sudėtį – visais atvejais vyrauja mažesnės nei 2 mm dydžio dalelės. Defekato 10 % tirpalo pH vertė yra 8,68. Tirti biomasės pelenai ir defekatas yra tinkamos žaliavos trąšoms gaminti.
2. Granuliuojant vienus biomasės pelenus nepriklausomai nuo jų kilmės, drėgmės ir returo kiekio, granuliuojimo procesas vyksta blogai ir gaunamas nekokybiškas produktas: granuliuojant statinis stipris kinta ribose nuo 1,7 N/gran iki 19,9 N/gran., prekinės frakcijos išeiga – nuo 5 % iki 46 %, o SGN – nuo 40 iki 669.
3. Biomasės pelenų granuliuojimo procesą ir produkto kokybinius rodiklius gerina plastiškumą didinančios medžiagos – melasa, karbamido formaldehidinė derva, defekatas bei returo pridėjimas.
 - 3.1. Į granuliuojamus skirtingus pelenus įdėjus melasos vandens tirpalo (MVT) (santykiu 1:1 arba 1:2), granuliuojant statinis stipris padidėja ir kinta ribose (6,6–64,5 N/gran, o prekinės frakcijos išeiga – 6–65 % (SGN 178–1105), 10 % tirpalo pH 10,4–12,4. Karbamido formaldehidinės dervos (KFD) priedas (iki 2 %), mažai padidina skirtingų biomasės pelenų granuliuojant stiprį (8,3–23,5 N/gran), tačiau pagerina produkto granulimetrinę sudėtį (prekinės frakcijos išeiga – nuo 22 % iki 53 %, o SGN vertės – 119–1062), 10 % tirpalo pH 10,7–12,99.
 - 3.2. Skirtingus biomasės pelenus maišant su defekatu (santykiu 1:1) ir drėkinant vandeniu, gaunamas mažas granuliuojant stipris (3,2–10,8 N/gran) ir daug smulkiosios frakcijos (SGN 39–769). Drėkinant MVT arba KFD tirpalu, produkto rodikliai pagerėja. Su MVT: prekinės frakcijos kiekis – 12–55 % (SGN – 199–1093), statinis stipris – 8,0–33,9 N/gran., 10 % tirpalo pH 10,3–12,1, o su KFD tirpalu: prekinės frakcijos kiekis – 23–59 % (SGN – 144–1039), statinis stipris – 7,2–37,29 N/gran., 10 % tirpalo pH 10,6–12,4.
 - 3.3. Į žaliavų mišinį įdėjus 50 % returo iš esmės granuliuojant produkto kokybė nepagerėja, tačiau rodiklių vertės kinta siauresnėse ribose:

prekinės frakcijos kiekis – 22–48 % (SGN – 251–1062), statinis stipris – 11,9–24,4 N/gran., 10 % tirpalo pH 10,9–11,7.

4. Remiantis eksperimento rezultatais, sudarytas biomasės pelenų granuliavimo matematinis modelis, kompleksiskai aprašantis produkto rodiklių priklausomybę nuo proceso parametrų. Geriausi granuliuoto produkto rodikliai gaunami kai: pelenų:defekato santykis – 1:1; žaliavų mišinys drėkinamas melasos vandens tirpalu (santykiu 1:1 arba 1:2); drėgmės kiekis – 20–30 %.
5. Nustatytomis optimaliomis sąlygomis granuliuojant skirtingus biomasės pelenus su defekatu ir melasa, galima gauti produktus, kuriuose yra: K_2O , P_2O_5 , MgO , CaO bei mikroelementų (Fe, Cu, Zn, Mn, Co ir Mo), o sunkiųjų metalų (Cd ir Hg) koncentracija nesiekia leistinos ribos. Tokie produktai atitiktų trąšų formules: $0-4-10+26CaO+2MgO+ME$ (RSL pelenų), $0-3-15+21CaO+8MgO+ME$ (USL pelenų) ir $0-6-13+24CaO+10MgO+ME$ (MSL pelenų). Pasiūlyta biomasės pelenų granuliavimo principinė technologinė schema.
6. Biomasės pelenai gali būti naudojami sudėtinėms mineralinėms trąšoms gaminti.
 - 6.1. Naudojant technines druskas, biomasės pelenus (USL), defekatą bei returą laboratorijoje sugranuliuotos $8-20-25+3CaO+2S$ trąšos, kurių geriausi fizikinių cheminių savybių rodikliai yra: 74 % prekinės frakcijos (SGN 261); granulų stipris 11,98 N/gran., 10 % tirpalo pH 6,6.
 - 6.2. Pramoniniu būdu naudojant biomasės pelenus ir defekatą pagamintos biriosios sudėtinės NPK $5-15-25+5,3CaO+3,3S$ ir NPK $10-10-20+4,2CaO+8,4S$ markių bei naudojant biomasės pelenus bechlorės NPK $11-10-16+1,8CaO+2,5MgO+9,7S+B$ markės trąšos, kurių fizikinių cheminių savybių rodikliai atitinka IST kokybės reikalavimus.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ACHEMA. *Kalcio amonio salietra N27* [interaktyvus] [žiūrėta 2013-10-18]. Prieiga per internetą: <http://www.achema.lt/kalcio-amonio-salietra-n27/>
2. ACHEMA. Melamino karbamido formaldehidinė derva. *Saugos duomenų lapas* [interaktyvus], 2014 [žiūrėta 2015-01-08]. Prieiga per internetą: <http://www.achema.lt/karbamido-formaldehido-dervos-kfd>
3. ADAM, C., B. PEPLINSKI, M. MICHAELIS, G. KLEY and F. SIMON. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Manage* [interaktyvus], 2009, 29(3), 1122-1128 [žiūrėta 2013-10-07]. ISSN: 0956-053. Prieiga per doi: 10.1016
4. ADETAYO, A.A. and B.J. ENNIS. A new approach to modeling granulation processes for simulation and control purposes. *Powder Technology* [interaktyvus], 2000, 108(2-3), 202–209 [žiūrėta 2014-08-09]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi: 10.1016/S0032-5910(99)00221-1
5. ADETAYO, A. A., J. D. LISTER, S.E. PRATSINIS and B. J. ENNIS. Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution. *Powder Technology* [interaktyvus], 2000, 82, 37–49 [žiūrėta 2014-06-05]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi: 10.1016/0032-5910(94)02896-V
6. ASU. Alternatyvi žemdirbystė. *ASU* [interaktyvus] [žiūrėta 2013 11 17]. Prieiga per internetą: <http://www.asu.lt/nm/l-projektas/agroekologija/17.htm>
7. ASU. Organinių atliekų perdirbimo būdai ir technologijos. *Projektas* [interaktyvus] [žiūrėta 2013-11-06]. prieiga per internetą: http://www.asu.lt/nm/l-projektas/Atsinaujinantys_agrariniai/14.htm
8. BALTIC AGRO. *Ekoplant* [interaktyvus] [žiūrėta 2013 11 07]. Prieiga per internetą: <http://www.balticagro.lt/index.dsp?area=340>
9. BAUŽIENĖ I. Užpalių valsčiaus dirvožemių ypatybės žemdirbystės raidos kontekste. *Lietuvos lokaliniai tyrimai. Geografija. Vėli „Versmės“ leidykla*, 2013. ISSN 2029-0799.
10. BIOPROTAN. Competence in natural raw materials from renewable resources. *Products* [interaktyvus] [žiūrėta 2014-05-07]. Prieiga per internetą: <http://www.bioprotran.com/en/products.php>
11. BRAZAUSKIENĖ, D. M. ir G. P. RUTKAUSKIENĖ. *Žemės ūkio chemija*. Kaunas: Šviesa, 2006. ISBN 5-430-03851-2.
12. BROD, E., T. K. HARALDSEN and T. A. BRELAND. Fertilization effects of organic waste resources and bottom wood ash: results from a pot experiment. *Agricultural and Food Science*. 2012, 332-347. ISSN 1795-1895.
13. CHEERAROT, R., and C. JATURAPITAKKUL. A study of disposed fly ash from landfill to replace Portland cement. *Waste Management*. 2004, (24), 701-709. ISSN: 0956-053.
14. CHOPRA, S. K., S. C. AHLUWALIA and S. LAXMI. Technology and manufacture of rice-husk ash masonry (RHAM) cement. In *Proceedings of ESCAP/RCTT. Workshop on Rice-Husk Ash Cement NewDelhi, 1981*.
15. CLARHOLM, M. Granulated wood ash and a “N-free” fertilizer to a forest soil-effects on P availability. *Forest Ecology and Management* [interaktyvus], 1994, 66(1-3), 127-136 [žiūrėta 2015-01-03]. ISSN: 0378-1127. Prieiga per doi: 10.1016/0378-1127(94)90152.
16. COOK, J. E., Research and application of high strength concrete using class C fly ash. *Concrete International: Design & Construction*. 1982, 4(7), 72-80.

17. CORDEIRO, G. C., R. D. Toledo FILHO, L. M. TAVARES and E. M. R. FAIRBAIRN. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus], 2008, (30), 410-418 [žiūrėta 2014-05-24]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001
18. COWI BALTIC. Šiaudų kuro naudojimo technologijų įvertinimas ir rekomendacijų tolimesniam jų naudojimui bei biokuro briketų iš smulkių šiaudų ir žolinių augalų paruošimo technologijos parengimas. *Ataskaita*. [interaktyvus], 2007 [žiūrėta 2014-09-24]. Prieiga per internetą: http://www.ena.lt/Ataskaitos/Siaudu_kuras.pdf
19. ЧЕБАНОВА, Т.Л. *Производство и применения минеральных удобрений*. Москва: КОЛОС, 1965.
20. DEMEYER, A., J. C. V. NKANA, and M. G.VERLOO. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* [interaktyvus], 2001, 77(3), 287–295 [žiūrėta 2014 05 10]. ISSN: 0960-8524. Prieiga per doi: 10.1016/S0960-8524(00)00043-2
21. DETWILER, R. J. Substitution of fly ash for Cemento to Aggregate in concrete: Strength Development and suppression of ASR. In *Portland Cement Association Research and Development Bulletin RD 127, 2002*. ISBN 0-89312-216-5.
22. DHIR, R.K. and M. R. JONES. Development of chloride-resisting concrete using fly ash. *Fuel*. 1999, 78(2), 137-142. ISSN: 0016-2361.
23. DIAMOND, S. The utilization of fly ash. *Cement and Concrete Research*. 1984, 14(4), 455-462. ISSN: 0008-8846.
24. DOLGUNIN, V. N., V. Ya. BORSHCHEV and E. V. KHABAROVA. Modeling Of The Granulation Process In A Drum Granulator-Dryer. *Chemical and Petroleum Engineering*. 1997,33(4), 348-353. ISSN: 0009-2355.
25. DONATELLO, S., D. TONG and C. R. CHEESEMAN. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Manage* [interaktyvus], 2010, 30(8–9), 1634–1642 [žiūrėta 2013 10 07]. ISSN: 0956-053. Prieiga per doi: 10.1016/j.wasman.2010.04.009.
26. EFMA. Position paper dated 12 September, 2003 on the draft proposal made by the Commission for an EU wide regulation on Cadmium in Fertilizers, including the Extended. Impact Assessment published by the EU commission on 1 August 2003.
27. ENNIS, B. J. and J. D LITSTER. Particle size enlargement. In: *R. Perry, D. Green (editors). Perry's Chemical Engineers` Handbook, 7th edition, McGraw-Hill, New York, 1997, 20-56, 20-89*.
28. ENNIS, B. J., G. I. TARDOS and R. PFEFFER. A Microlevel-based characterization of Granulation Phenomena. *Powder Technology*. 2001, 65, 257-272. ISSN: 0032-5910.
29. FERRARIS, Ch. F., K. H. OBLA and R. HILL. Fhe influence of mineral admixture on the rheology of cement paste concrete. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31, 245-255. ISSN: 0008-8846.
30. FRANZ, M. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Manage* [interaktyvus], 2008, 28(10), 1809–1818 [žiūrėta 2013 12 17]. ISSN: 0956-053. Prieiga per doi: 10.1016/j.
31. FÜLÖP, T., I. BERENTE and J. ANTAL. Utilisation of biomass ash as fertilizer and soil improver. In *Conference on Recycling of Biomass Ashes, 2010, March 22-23 Innsbruck, Austria*.
32. GENUTIS, A. Straw fuel resources, using and forecast. *Therm. Technology*. 2005, 2(24), 10.
33. GHASEMI, Y. M. H. KIANMEHR, A. H. MIRZABE and B. ABOALI. The effect of rotational speed of the drum on physical properties of granulated compost fertilizer.

- Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2013, 49(2), 743-755. ISSN: 1643-1049.
34. GORAZDA, K., Z. KOWALSKI and Z. WZOREK. From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2012, 14(3), 54–58. ISSN: 1899-4741.
 35. GORAZDA, K., Z. KOWALSKI, Z. WZOREK, M. JODKO, T. RZEPECKI, J. KULCZYCKA and P. PRZEWROCKI. Possibilities of Phosphorus Recovering from Municipal Sewage and Sewage Sludge. *Polish Journal of Applied Chemistry*. 2003, 47(2), 51–63. ISSN 0867-8928.
 36. GORAZDA, K. and Z. WZOREK. Selection of leaching agent for phosphorus compounds extraction from the sewage sludge ash. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2006, 8(3), 15–18. ISSN: 1899-4741.
 37. GORAZDA, K., Z. WZOREK and M. JODKO. Phosphorus compounds extraction from the ash after sewage sludge combustion. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2005, 7(1), 24–28. ISSN: 1899-4741.
 38. GORAZDA, K., Z. WZOREK and M. JODKO. The influence of the thermal processing of sewage sludge on the usage properties of the formed ash. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2007, 9(4), 21–27. ISSN: 1899-4741.
 39. GUMBYTĖ, M. ir kt. Aliejingujų augalų aliejaus panaudojimo galimybės biodyzelino gamybai. *Žemės ūkio mokslai*. 2013, 20(1), 1-9.
 40. LITBIOMA. *Lietuvos atsinaujinančių energijos išteklių naudojimo skatinimo veiksmų planas* [interaktyvus], 2008 [žiūrėta 2013 09 28]. Prieiga per internetą: http://www.ena.lt/doc_atsi/Atsi_EL.pdf
 41. HAPHOOD, K.P. et.al. *Granulation rate processes*. Handbook of Powder technology. Chapter 20. 2007, 898-976.
 42. HARALDSEN, T. K. Mixtures of bottom wood ash and meat and bone meal as NPK fertilizer. In *Conference on Recycling of Biomass Ashes. 2010, March 22-23, Innsbruck, Austria*.
 43. HART, J. *Fertilizer and Lime Materials*. Fertilizer guide. 1998.
 44. HERRMANN, W. *Chem. Ing. Techn.* 1978, 50(7), 518-524. ISSN: 1522-2640.
 45. HOTIPOGLU, B., T. EDIL and C. BENSON. Evaluation of Base Prepared from Road Surface Gravel Stabilized with Fly Ash. In *GeoCongress* [interaktyvus], 2008, 288-295 [žiūrėta 2014 09 10]. Prieiga per doi: 10.1061/40970 (309) 36.
 46. HOUNSLOW, M. J., R. L. RYALL and V. R. MARSHALL. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *AIChE Journal* [interaktyvus], 2004, 34(11), 1821-1832 [žiūrėta 2014-05-21]. Prieiga per doi: 10.1002/aic.690341108.
 47. HULBURT, H. M. and S. KATZ. Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*. 1964, 19(8), 555-574. ISSN: 0009-2509.
 48. IANNOTTI, M. Is Wood Ash Good for Garden Soil? *Gardening* [interaktyvus], [žiūrėta 2013 10 28]. Prieiga per internetą: http://gardening.about.com/od/soil/f/Wood_Ash.htm
 49. IFDC. *Fertilizer Manual*. Muscle Shoals, Alabama, USA, 1978. ISBN 0-7923-5032-4.
 50. INGRAM, G. D. and I. T. CAMERON. Challenges in Multiscale Modelling and its Application to Granulation Systems. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* [interaktyvus], 2004, 12(3-4), 293–308 [žiūrėta 2014-07-06]. ISSN 0969-1855. Prieiga per doi: 10.1002/apj.5500120406.
 51. INSAM, H., B. and A. KNAPP. *Recycling of Biomass Ashes*. Program and abstract book. Innsbruck, Austria, 2011. ISBN: 978-3-642-19353-8.

52. IVESON, S. M. and J. D. LITSTER. Growth Regime Map for Liquid-Bound Granules. *AIChE Journal* [interaktyvus], 1998, 44 (7), 1510-1518 [žiūrėta 2013-04-12]. ISSN: 1547-5905 Prieiga per doi: 10.1002/aic.690440705
53. IVESON, S. M. and J. D. LITSTER. Fundamental studies of granule consolidation: Part 2: Quantifying the effects of particle and binder properties. *Powder Technology* [interaktyvus], 1998, 99(3), 243-250 [žiūrėta 2014-06-07]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/S0032-5910(98)00116-8
54. IVESON, S. M., J. D. LITSTER and B. J. ENNIS. Fundamental studies of granule consolidation: Part 1. Effects of binder content and binder viscosity. *Powder Technology* [interaktyvus], 1996, 88, 15-20 [žiūrėta 2014-06-06]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/0032-5910(96)03096-3
55. YUSIHARNI, B.E., H. ZIADI and R.J. GILKES. A Laboratory and glasshouse evaluation of chicken litter ash, wood ash, and iron smelting slag as liming agents and P fertilizers. *Australian Journal of Soil Research*. 2007, 45(5), 374-389. ISSN: 1838-675
56. КАСЕМ, И.И. и И. С. ТОРОЧЕШНИКОВ // Тр. Московского хим-техн. Института им. Д.И. Менделеева, 1973.
57. KAPUR, P. C. and D. W. FUERSTENAU. Coalescence model for granulation. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* [interaktyvus], 1969, 8 (1), 56-62 [žiūrėta 2014-03-20]. ISSN 0196-4305. Prieiga per doi: 10.1021/i260029a010
58. KEMIRA, H. K. *Granulation of AN-Based Fertilizers*. Phosphate Fertilizer Production Technology Workshop. 2003.
59. KENLYN, N. C., T. R. PECK and J. E. SAWYER. Comparison of Plow-Layer Distributed and Surface-Applied Limestone for No-Till Crop Production. In *Illinois Fertilizer Conference Proceedings, January 24-26, 1994*.
60. KIRK-ОТМЕР. *Encyclopedia of Chemical technology*. 1992, vol. 10, 4 th edition.
61. KIRSCHNER, E. M. Fertilizer Makers Gear up to Grow. *Chemical & Engineering News* [interaktyvus], 1997, 75(13), 13–15. [žiūrėta 2014 12 07]. Prieiga per doi: 10.1021/cen-v075n013.p013
62. КЛАССЕН, П.Б. и И.Г ГРИШАЕВ. *Основные процессы технологии минеральных удобрений*. Москва: Химия, 1991.
63. KNIGHT, P. Challenges in granulation technology. *Powder Technology* [interaktyvus], 2004, 140(3), 156-162 [žiūrėta 2014-06-05], ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi: 10.1016/j.powtec.2004.01.008
64. КОМИССАРОВ, Ю.А., Л. С., ГОРДЕЕВ и Д. П. ВЕНТ. *Основы конструирования и проектирования промышленных аппаратов*. Москва: Химия, 1997.
65. КОНОНОВА, А. В., В.Н.СТЕРЛИН и Л. И. ЕВДОКИМОВА. *Основы технологии комплексных удобрений*. МОСКВА: ХИМИЯ, 1988. ISBN 5-7245-0066-3.
66. KOROGODOV, I. S. and G. P. SHULCIEV. *Mineral Fertilizers*. Moscow: Kolos, 1975.
67. KUČINSKAS J., et al. *Agrochemija*. Kaunas: Lututė, 1999. ISBN 49986-756-63-4.
68. LANCE, G. E. N. *Handbook of Solid Fertiliser Blending, Code of Good Practice for Quality*. Produced by: EFBA, 2013.
69. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. Trašos ir kalkinimo medžiagos. Klasifikavimas. LST EN 13535:2001.
70. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. Trašos ir kalkinimo medžiagos. Ėminių ėmimas ir ruošimas. 1 dalis. Ėminių ėmimas. LST EN 1482-1:2001.
71. LIETUVOS VALSTYBINĖ STANDARTIZACIJOS TARNYBA. Cukrinių runkelių melasa. LST 1247–92. Vilnius, 1992.

72. LISTER, J. D. Scaleup of Wet Granulation Processes: Science Not Art. *Powder Technology* [interaktyvus] 2003, 130, 35-40 [žiūrėta 2015-01-25]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi: 10.1016/S0032-5910(02)00222.
73. LIU, L.X. R. SMITH and J.D. LISTER. Wet granule breakage in a breakage only high-hear mixer: Effect of formulation properties on breakage behaviour. *Powder Technology* [interaktyvus], 2009, 189(2), 158-164 [žiūrėta 2015-01-11]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/j.powtec.2008.04.029
74. LR STANDARTAS. Trašos. Trašų granuliu stiprio nustatymas. LST CR 1233:2006.
75. LUNDBORG, A. Ecological and economical evaluation of biomass ash utilization – the Swedish approach, in: Ashes and particulate emissions from biomass combustion. *Series Thermal Biomass Utilization*. 1998, 3, Graz, Austria. ISBN 3-7041-0254-7.
76. MACIAS, K. A. and M. T. CARVAJAL. The influence of granule density on granule strength and resulting compact strength. *Chemical Engineering Science* [interaktyvus], 2012, 72, 205-213 [žiūrėta 2014-07-15]. ISSN: 0009-2509. Prieiga per doi: 10.1016/j.ces.2012.01.026
77. MALHOTRA, V.M. High – Performance High – Volume Fly Ash Concrete. *Concrete International*. 2002, 24(7), 30-34. ISSN: 0162-4075.
78. MARRUZZO, G., F. MEDICI, L. PANEI, L. PIGA and G. RINALDI. Characteristics and properties of a mixture containing fly ash, hydrated lime, and an organic additive. *Environmental Engineering Science* [interaktyvus], 2004, 18(3), 159-165 [žiūrėta 2013-06-09]. ISSN: 1092-8758. Prieiga per doi: 10.1089/109287501750281059
79. MARS MINERAL. *Limestone Pelletizing Technology* [interaktyvus] [žiūrėta 2014 06 07]. Prieiga per internetą: <http://www.pelletizedlimestone.com>
80. MASHARIPOVA, S. *Application of defecation lime from sugar industry in Uzbekistan*. Master of Science Thesis, Stockholm, 2006.
81. MATTENBERGER, H., G. FRAISSLER, M. JÖLLER, T. BRUNNER, I. OBERNBERGER, P. HERK and L. HERMANN. Sewage sludge ash to phosphorus fertilizer (II): Influences of ash and granulate type on heavy metal removal. *Waste Manage* [interaktyvus], 2010, 30(8–9), 1622–1633 [žiūrėta 2013 10 07]. ISSN: 0956-053. Prieiga per doi: 10.1016/j.wasman.2010.03.037.
82. MCKETTA, J. J. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. USA, 1995, vol. 6. ISBN 0-8247-2451-8.
83. МИНОВИЧ, М. *Производство амиачной селитры*. Москва, 1977.
84. MORTVED, J. J. and J. J.KELSOE. Crop Response to Fine and Granular Magnesium Fertilizers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* [interaktyvus], 2005, 15(2), 155-161 [žiūrėta 2014-12-12]. ISSN: 1385-1314. Prieiga per doi: 10.1007/BF01050677
85. MUELLER, P., S. ANTONYUK, M. STASIAK, J. TOMAS and S. SHEINRICH. The Normal and Oblique Impact of Three Types of Wet Granules. *Granular Matter*. 2011, 13(4), 455-463. ISSN 1434-5021.
86. MULDER, A. E. Mixture of fly ash as road base construction material. *Waste Management* [interaktyvus], 1996, 16(1-3), 15-20 [žiūrėta 2014 09 15]. ISSN: 0956-053X . Prieiga per doi:10.1016/S0956-053X(96)00026-8
87. NAGEVIČIUS, M. *Biokuro potencialo Lietuvoje įvertinimas, biokuro kainų prognozė, biokuro panaudojimo socialinės naudos įvertinimas ir biokuro panaudojimo plėtrai reikalingų valstybės intervencijų pasiūlymai*. Vilnius, 2013.
88. НАКАМОТО, К. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Москва: Мир, 1991.
89. NAVICKAS, K. ir K. VENSŁAUSKAS. *Biomassės būvio ciklo analizė*. Kaunas, Aleksandro Stulginskio universitetas, 2012.

90. NAWAZ, I. and J. M. I. JAMIANAGAR. Disposal and Utilization of Fly Ash to Protect the Environment. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2013, 2(10), 5259-5266. ISSN: 2319-8753.
91. NIELSSON, T. *Manual of Fertilizers Processing*. Fertilizer Science and Technology. 1986. ISBN: 978-0824775223.
92. NIELSEN, J., J. VILLADSEN and G. LIDEN. *Bioreaction Engineering Principles* [interaktyvus], Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003 [žiūrėta 2014-09-27]. ISBN 978-1-4615-0767-3. Prieiga per doi: 10.1007/978-1-4615-0767-3
93. NOGALES, R., G. DELGADO, M. QUIRANTES, M. ROMERO, E. ROMERO, E. MOLINA-ALCAIDE. Fertilizer characterization of olive waste ashes. In *Conference on Recycling of Biomass Ashes, 2010, March 22-23, Innsbruck, Austria*.
94. NOWAK, B., L. PERUTKA, P. ASCHENBRENNER, P. KRAUS, H. RECHBERGER and F. WINTER. Limitations for heavy metal release during thermo-chemical treatment of sewage sludge ash. *Waste Manage* [interaktyvus], 2011, 31(6), 1285–1291. [žiūrėta 2013-09-07]. ISSN: 0956-053. Prieiga per doi: 10.1016/j.wasman.2011.01.029.
95. OBERNBERGER I. Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlage unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. *Thermal Biomass Utilization*. 1997, vol. 1, BIOS (ed.), Graz, Austria, dbv-Verlag der Technischen Universität Graz, Austria. ISBN 3-7041-0241-5
96. OBERNBERGER, I., F. BIEDERMANN and W. KOHLBACH. Fractio – Fraktionierte Schwermetallabscheidung in Biomasseheizwerken. In *Institute of Chemical Engineering (ed.), annual report. 1995, Technical University, Graz, Austria*.
97. OBERNBERGER, I., W. WIDMANN, F. WURST and M. WORGETTER. Beurteilung der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Einjahresganzflanzern und Stroh zur Fernwärmeerzeugung. In *Institute of Chemical Engineering (ed.), annual report for the research Project. 1995, Technical University, Graz, Austria*.
98. OLANDERS, B. and B. M. STEENARI. Characterization of ashes from wood and straw. *Biomass Bioenergy* [interaktyvus], 1995, 8(2), 105-115 [žiūrėta 2014-03-21]. ISSN: 0961-9534. Prieiga per doi: 10.1016/0961-9534(95)00004-Q
99. OLSSON, U., U. ENGSTRAND and P. RUPŠYS. *Statistiniai metodai: mokomoji knyga*. Kaunas: Akademija, 2007.
100. PALECKIENĖ R. ir A. M. SVIKLAS. *Trąšų agrochemija*. UAB TEV, 2012. ISBN 978-609-433-131-2.
101. PALECKIENĖ R., SVIKLAS A. M. and R. ŠLINKŠIENĖ. The role of sugar factory lime on compound fertilizers properties. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2007, 16(3), 423-426. ISBN: 1230-1485.
102. PATENT. Calcium and Magnesium Based Nitrogen Fertilizer. Process and Equipment for its Production. Inventors: Crispoldi ANTONIO. US patent 5435823. 1995-07-25. [žiūrėta 2014-03-22]. Prieiga per internetą: <http://www.patentbuddy.com/Patent/5435823>
103. ПАТЕНТ SU. Способ выделения кристаллогидрата нитрата кальция. Авторы патента: Б. П. АФАНАСЕНКО, Л. Г. ШАПКИН, А. П. ШИШКАНОВ, О. Б. АБРАМОВ, Е. И. РОМАНОВ, А. Л. ГОЛЬДИНОВ. Патент SU 644733. 1979-01-30. Союз Советских [žiūrėta 2013 05 18]. Prieiga per internetą: <http://www.findpatent.ru/patent/64/644733.html>
104. ПАТЕНТ SU. Способ выделения кристаллогидратанитрата кальция. Авторы патента: Б. П. АФАНАСЕНКО, Л. Г. ШАПКИН, А. П. ШИШКАНОВ, О. Б. АБРАМОВ, Е. И. РОМАНОВ, А. Л. ГОЛЬДИНОВ. Патент SU 831734. 1981-05-23. Государственный комитет СССР [žiūrėta 2013 05 18]. Prieiga per internetą: <http://www.findpatent.ru/patent/83/831734.html>

105. ПАТЕНТ SU. Способ получения несслеживающегося нитрата кальция. Авторы патента: В. Ф. УЛАНОВА, Т. И. ДМИТРИЕВА, Г. Р. РИНБЕРГ, Н. И. КИДОВА, Н. М. ИВАНОВА, Г. Н. МАКАРОВА, В. В. БУТОВ, В. М. БЕГЛОВ, Р. А. АЗИМОВ, Л. Е. КОНДРАТЬЕВСКАЯ. Патент SU 929616. 1982-05-23. СССР [žiūrėta 2013 05 21]. Prieiga per internetą: <http://www.findpatent.ru/patent/92/929616.html>
106. ПАТЕНТ SU. Способ получения гранулированной кальциевой селитры. Авторы патента: Н. Л. КОДАК, И. Д. СЕРГИЕНКО, Л. С. , СКУМ, Н. Е. КОСЯКОВ, В. П. БЫКОВ, И. И. БАРАБАШ, Н. Н. ПОЛЯКОВ. Патент SU 1125215. 1984-11-23. СССР [žiūrėta 2013 05 19]. Prieiga per internetą: <http://www.findpatent.ru/patent/112/1125215.html>
107. ПАТЕНТ SU. Способ получения известково-аммиачного удобрения. Авторы патента: Ф. Я. ОЛЫГИНСКИЙ, С. С. АЗНАЕВ, Ю. А. ЗАБЕЛЕШИНСКИЙ, С. В. КОЗЛОВ, В. Ф. НЕЦЕРЕТ, С. В. ЗАПОЛЬСКИЙ. Патент SU 1505920. 1989-09-07. [žiūrėta 2013 05 23]. Prieiga per internetą: <http://www.findpatent.ru/patent/150/1505920.html>
108. PIEKARCZYK, M., K. KOTWICA, and D. JASKULSKI. The elemental composition of ash from straw and hay in the context of their agricultural utilization. *Acta Scientiarum Polonorum. Agricultura*. 2011, 10(2), 97-104. ISSN: 1644-0625.
109. POVILAITIS, V., V. TILVIKIENĖ, S. LAZAUSKAS ir Ž. KADŽIULIENĖ. Javų bioenergetinis potencialas vidurio Lietuvoje. *Ekonomika ir vadyba: aktualijos ir perspektyvos*. 2010, 3(19), 103-109. ISSN 1648-9098.
110. RAČKAUSKAS, A., *Ekonometrijos įvadas*. Vilnius. 2003.
111. RAISON, R. J. and J. W. MCGARITY. Some Effects of Plant Ash on the Chemical Properties of Soils and Aqueous Suspensions. *Plant and soil*. 1980, 55(3), 339-352. ISSN: 0032-079.
112. RAMACHANDRAN, R., et. al. Experimental studies on distributions of granule size, binder content and porosity in batch drum granulation: Inferences on process modelling requirements and process sensitivities. *Powder Technology* [interaktyvus], 2008, 188(2), 89-101 [žiūrėta 2014-06-06]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi: 10.1016/j.powtec.2008.04.013
113. RAO, N. *Biofertilizers in Agriculture & Forestry*. IBH, 1993. ISBN 1-881570-29-0.
114. REISEGGER, A. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials: leaching test. In *Conference on Recycling of Biomass Ashes, 2010, March 22-23, Innsbruck, Austria*. 34.
115. REPŠIENĖ, R. ir R. NEKROŠIENĖ. *Pelenai – ir daržui, ir gėlynui* [interaktyvus], Klaipėdos verslo ir technologijų kolegija, 2009 [žiūrėta 2013-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.delfi.lt/verslas/kaimas/pelenai-ir-daržui-ir-gelynui.did=23163136>
116. RYNHART, P. et.al. Mathematical Modelling of Granulation: Static and Dynamic Liquid Bridges. *Research Letters in the Information and Mathematical Sciences* [interaktyvus], 2002, 3, 199-212 [žiūrėta 2014-06-09]. ISSN: 2197-9847. Prieiga per internetą: <http://mro.massey.ac.nz/handle/10179/4368>
117. ROY, P., M. VASHISHTHA, R. KHANNA and D. SUBBARAO. Variation of granule mass fraction with coordination number in wet granulation process. *Particuology* [interaktyvus], 2009, 7, 408–413 [žiūrėta 2013-11-20]. ISSN: 1674-2001. Prieiga per doi: 10.1016/j.partic.2009.07.001
118. ROJAS, R., J. PINA and V. BUCALA. Solids Transport Modeling in a Fluidized Drum Granulator. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [interaktyvus], 2010, (49),

- 6986–6997 [žiūrėta 2014-07-14]. ISSN: 0888-5885. Prieiga per doi: 10.1021/ie901691v
119. RUCKENBAUER, P., I. OBERNBERGER and H. HOLZNER. Erforschung der Verwertungsmöglichkeiten von Aschen aus Hackgut- und Rindenfeuerungen. *Final report of phase 2 of a research Project of the same name, Institute for Plant Production and Plant Breeding (ed.)*. 1996, BOKU Wien, Vienna, Austria.
 120. SALMAN, A., M. HOUNSLOW and J. P. K. SEVILLE. *Granulation*. Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-51871-2.
 121. SANDER, M.-L., and O. ANDREN. Ash from cereal and rape straw used for heat production: liming effect and contents of plant nutrients and heavy metals. *Water, Air and Soil Pollution*. 1997, 93(1-4), 93-108. ISSN: 0049-6979.
 122. SANDERS, C. F. W., M. J. HOUNSLOW and F. J. DOYLE. Model Predictive Control of Wet Granulation Using an Experimentally Validated Population Balance Model. *Aiche.confex* [interaktyvus], 2006 [žiūrėta 2015-02-12]. Prieiga per internetą: <https://aiche.confex.com/aiche/2006/techprogram/P69392.HTM>
 123. SANDERS, C. F. W., M. J. HOUNSLOW and F. J. DOYLE. Identification of models for control of wet granulation. *Powder Technology* [interaktyvus], 2009, 188(3), 255–263 [žiūrėta 2014-03-20]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi: 10.1016/j.powtec.2008.05.005
 124. SASTRY, K. V. S. and D. W. FUERSTENAU. Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder Technology*. 1973, 7(2), 97-105. ISSN: 0032-5910.
 125. SATKŪNAS, J. *Lietuvos geologijos tarnybos 2013 metų veiklos rezultatai: [metinė ataskaita]*. Vilnius, 2014. ISSN 1392-7272.
 126. SCHIEMENZ, K., J. KERN, H.M. PAULSEN, S. BACHMANN and B. E. LÖBERMAN . Phosphorus fertilizing effects of biomass ashes. *Recycling of Biomass Ashes*. 2011, 8, 17-31. ISBN 978-3-642-19353-8.
 127. SCHIEMENZ, K., and B. E. LÖBERMANN. Biomass ashes and their phosphorus fertilizing effect on different crops. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* [interaktyvus], 2010, 87(3), 471-482 [žiūrėta 2013-04-20]. ISSN: 1385-1314. Prieiga per doi: 10.1007/s10705-010-9353-9
 128. SEEWALD, M., S. PODMIRSEG, H. INSAM and B. A. KNAPP. Effect of wood ash as a co-substrate in anaerobic manure fermentation. In *Conference on Recycling of Biomass Ashes, 2010, March 22-23, Innsbruck, Austria. 2010*.
 129. SHERRINGTON, P. J. and R. OLIVER. *Globulation processes, in granulation*. Heyden and Sons Ltd. Monographs in Powder Science and Technology. London, 1981.
 130. STASIUKYNAS, A. Atsinaujinačių energijos išteklių naudojimo skatinimo elektros energetikoje analizė. *Jaunųjų mokslininkų darbai*. 2011, 1(30), 55-62. ISSN 1648-8776.
 131. STEENARI, B. M., S. SCHELANDER, and O. LINDQVIST. Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB: a comparative study. *Fuel*. 1998, 78(2), 249-258. ISSN: 0016-2361.
 132. STRAATEN, van P. Farming with Rocks and Minerals: Challenges and Opportunities. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 2006, 78(4), 731-747. ISSN 0001-3765.
 133. SOCHON, R. P. J. and A. D. SALMAN. Particle Growth and Agglomeration Processes. *Chemical engineering and chemical process technology*. 2005, Vol. II. 299-316.
 134. SUMMERS, M. and M. AULTON. *Granulation Theory*. 2013.
 135. SVANTESSON, T. *Automated manufacture of fertilizing granules from burnt wood ash*. Lund: Lund University, 2000. ISBN 91-88934-16-0.
 136. SVIKLAS, A. M. *Specialiųjų skystųjų trąšų gamybos teorija, technologija ir efektyvumas*. Kaunas: Technologija, 1993.

137. SVIKLAS, A. M. ir M. JANUŠIENĖ. Magnezito skaidymo azoto rūgštimi proceso optimizavimas. *Neorganinės chemijos ir techninės elektrochemijos problemos. Respublikinės konferencijos medžiaga*. KTU. Kaunas: Technologija, 1992.
138. SVIKLAS, A.M., R. PALECKIENĖ ir R. ŠLINKŠIENĖ. *Fosforo trąšos: vadovėlis*. KTU. Kaunas: Technologija, 2006. ISBN 9955250364.
139. SVIKLAS, A.M., R. PALECKIENĖ ir R. ŠLINKŠIENĖ. *Sudėtinės trąšos: vadovėlis*. KTU. Vilnius: Vilniaus pedagoginio instituto leidykla, 2008. ISBN 9789955203155.
140. SVIKLAS, A. M, R. PALECKIENĖ, R. ŠLINKŠIENĖ ir V. ŠTREIMIKIS. Cukraus pramonės atliekų panaudojimas kompleksinėms trąšoms gaminti. *Konferencijos Chemija ir cheminė technologija, pranešimų medžiaga*. Kaunas, 2006, 41–43.
141. SVIKLAS, A. M., R. PALECKIENĖ, R. ŠLINKŠIENĖ ir V. ŠTREIMIKIS. Defekato naudojimas biriosioms kompleksinėms trąšoms gaminti. *Cheminė technologija*. 2006, 1(39), 59–65. ISSN: 1392-1231.
142. ŠATEIKIS, I. Augalinės biomasės auginimo ir naudojimo kietajam kurui energetinis potencialas ir mokslinės problemos. *LŽŪU ŽŪI Instituto ir LŽŪ Universiteto mokslo darbai*. 2006, 38(3), 5-21.
143. ŠEŠKAS, A. *Pelenai – ne tik vertinga trąša* [interaktyvus], Kauno kolegija, technologijų ir kraštotvarkos fakultetas. Kaunas, 2011 [žiūrėta 2013 10 28]. Prieiga per internetą: <http://www.zak.lt/pelenai-ne-tik-vertinga-trasa>
144. ŠIAUČIŪNAS, R., K. BALTAKYS ir A. BALTUŠNIKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė*. Kaunas: UAB Vitae Litera, 2007.
145. ŠLINKŠIENĖ, R. Skystųjų azoto, kalcio, magnio trąšų gavimas iš dolomito: Daktaro disertacija (O5T). Kaunas, 1999.
146. ŠLINKŠIENĖ, R. ir A. M. SVIKLAS. Dolomito skaidymas azoto rūgštimi. *Cheminė technologija*. 1995, 2, 31-33. ISSN: 1392-1231.
147. ŠLINKŠIENĖ, R. ir A. M. SVIKLAS. Dolomito granuliavimo ypatumai ir produkto savybės. *Cheminė technologija*. 2000, 3(16), 33-38. ISSN: 1392-1231.
148. ŠLINKŠIENĖ, R. ir A. M. SVIKLAS. Liquid Fertilizers Based on Dolomite, Nitric Acid and Ammonia. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003, 76(12), 1885-1890. ISSN: 1070-4272.
149. ŠLINKŠIENĖ, R. and A. M. SVIKLAS. Sulphurization of Dolomite, Production and Properties. *Fertilizers and Fertilization*. 2003, 4(17), 44-48. ISSN 1509-8095.
150. ŠLINKŠIENĖ, R. and A. M. SVIKLAS. Influence of Technological Parameters on the Properties of Granulated Dolomite. *Materials Science*. 2007,13(1), 65-68. ISSN 1392-1320.
151. ŠLINKŠIENĖ, R., R. PALECKIENĖ ir A. M. SVIKLAS. Defekato naudojimas pašariniams fosfatams gauti. *Cheminė technologija*. 2012, 4(62), 16-21. ISSN 1392 – 1231.
152. ŠUMSKIS, D. Kalkinamų plotų priklausomumas nuo dirvožemio ėminio paėmimo būdo ir tankumo. *Ekonomika ir vadyba: aktualijos ir perspektyvos*. 2010, 3(19), 240-247. ISSN 1648-9098.
153. ТАРАСОВА, Г. И. и Ж. А. СВЕРГУЗОВА. Перспективы переработки дефеката - отхода сахарной промышленности для получения сорбента. Белгородский государственный технологический университет им. Г. Шухова. В *электронной версии материалов 2-й международной конференции Сотрудничество для решения проблемы отходов*. Харьков [interaktyvus], 2005 [žiūrėta 2013 02 07]. Prieiga per internetą: <http://waste.ua/cooperation/2005/theses/index.html>
154. ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ. *Машины и аппараты химических производств* [interaktyvus], 2000 [žiūrėta 2014 05 07]. Prieiga per internetą: <http://macp.web.tstu.ru>

155. THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers. In *Official Journal of the European Union*. N 304-1, 2003 11 21.
156. ТОРОЧЕШНИКОВА, Н. С. *Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ*. Москва, 1976.
157. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. 6 th edition, 2002.
158. UNIDO (United Nations Industrial Development Organization). *Fertilizer Manual*. Viena: IFDC, Alabama, 353, 1980.
159. UNIDO (United Nations Industrial Development Organization). *Fertilizer Manual*. Kluwer Academic Publisher. Netherlands, 1998. ISBN 0-7923-5011-1.
160. UNIDO (United Nations Industrial Development Organization). *Fertilizer Manual*. Norwell: MA, Kluwer Academic, 615, 1998.
161. US PATENT. Method of producing dry granular fertilizer and soil amendments using clay slurry and dry chemicals. Inventors: Robert D. HUMPHRIES, Delbert R. DREESE, Louis L. TAYLOR, Dennis Clay PARKER. US patent US 5749936 A. 1998-05-12. United States Patent and Trademark Office [žiūrēta 2014-03-20]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com.ar/patents/US5749936>
162. VALIULIS, G. and R. SIMUTIS. An Extended Modelling Approach to the Drum Granulation processes. In *Proceedings of the 3th International Conference on Electrical and Control Technologies (ECT-2008)*. Kaunas, 2008.
163. VALIULIS, G. and R. SIMUTIS. Particle Growth Modelling and Simulation in Drum Granulator-Dryer. *Information technology and control*. 2009, 38(2), 147–152. ISSN 1392 – 124.
164. VALSTYBINIS PATENTŲ BIURAS (VPB). Skystosios azoto trąšos ir jų gavimo būdas. Išradėjai: Alfredas Martynas SVIKLAS, Rasa ŠLINKŠIENĖ. Patent numeris 4571. Lietuva, Vilnius. 1999-10-25.
165. VERKOEIJEN, D., G. M. H. MEESTERS, P. H. W. VERCOULEN and B. SCARLETT. Determining granule strength as a function of moisture content. *Powder Technology* [interaktyvus], 2002, 124(3), 195-200 [žiūrēta 2014-07-07]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/S0032-5910(02)00019-0
166. VESTERINEN, P. *Wood Ash recycling state of the art in Finland and Sweden*. Research Report. 2003.
167. VOGEL, C., C. ADAM, B. PEPLINSKI and S. WELLENDORF. Chemical reactions during the preparation of P and NPK fertilizers from thermochemically treated sewage sludge ashes. *Soil Science and Plant Nutrition* [interaktyvus], 2010, 56(4), 627–63 [žiūrēta 2013 11 07]. ISSN: 1747-0765. Prieiga per doi: 10.1111/j.1747-0765.2010.00485.x.
168. WALKER, G. M. *Drum granulation process*. Elsevier, 2007. ISBN: 220-8-254.
169. WALKER, G. M., C. R HOLLAND, M. N AHMAD, J. N FOX, A. G KELLS. Drum granulation of NPK fertilizers. *Powder Technology* [interaktyvus], 2000, 107(3), 282–288 [žiūrēta 2014-06-20]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/S0032-5910(99)00253-3
170. WALKER, G. M. et. al. Effect of process parameters on the crush strength of granular fertiliser. *Powder Technology* [interaktyvus], 2003, 132(1), 81-84 [žiūrēta 2013-02-06]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/S0032-5910(03)00039-1
171. WANG, F.Y., I. T. CAMERON. Review and future directions in the modeling and control of continuous drum granulation. *Powder Technology* [interaktyvus], 2002,

124(3), 238–253 [žiūrėta 2014-03-21]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per doi:10.1016/S0032-5910(02)00020-7

172. WILDBACHER, N. *Утилизация золы котельных, работающих на древесном топливе*. Программа развития ООН (ПРООН). Минск, 2007.
173. WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. Ulmann`s Agrochemicals. KGaA, Weinheim, 2007. ISBN 978-3-527-31604-5.
174. ZHANG, F.-S., S. YAMASAKI and K. KIMURA. Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environment International*. 2001, 27(5), 393-398. ISSN: 0160-4120.
175. ЗОЛОТОВА, Ю. А. *Основы аналитической химии*. Практическое руководство. Москва, 2001.
176. ЮИНГ, Г. *Инструментальные методы химического анализа*. Москва, 1989.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Tarptautinėse duomenų bazėse esančiuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „ISI Web of Science“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Paleckienė R., Sviklas A. M., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Processing of rape straw ash into compound fertilizers using sugar factory waste // Polish Journal of Environmental Studies. Olsztyn : HARD Publishing Company. ISSN 1230-1485. 2012, Vol. 21, no. 4, p. 993-999. [ISI Web of Science; Academic Search Premier; BIOSIS; CAB Abstracts]. [IF: 0,462, AIF: 2,678 (E, 2012)]. [M.kr. 05T].
2. Paleckienė R., Sviklas A. M., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Complex fertilizers produced from the sunflower husk ash // Polish Journal of Environmental Studies. Olsztyn : HARD Publishing Company. ISSN 1230-1485. 2010, Vol. 19, no. 5, p. 973-979. [ISI Web of Science; Academic Search Premier; BIOSIS; CAB Abstracts]. [IF: 0,543, AIF: 2,496 (E, 2010)]. [M.kr. 05T].

Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Sviklas A.M., Paleckienė R., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Defekato naudojimas biriosioms kompleksinėms trąšoms gaminti // Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas, Lietuvos maisto institutas. Kaunas : Technologija. ISSN 1392-1231. 2006, nr. 1(39), p. 59-65. [Chemical Abstracts (CAplus)]. [M.kr. 03P].

Periodiniuose leidiniuose ir vienkartinuose straipsnių rinkiniuose ir kt. paskelbti straipsniai

1. Sviklas, Alfredas Martynas; Paleckienė, Rasa; Šlinkšienė, Rasa; Paltanavičius, Virgilijus; Zemleckas, Saulius; Štreimikis, Virginijus. Granulation of NPKS fertilizers using ammoniating solution and sulphuric acid // Nawozy i Nawożenie = Fertilizers and Fertilization. Pulawy : Institute of Soils and Plant Cultivation in Pulawy. ISSN 1509-8095. 2003, Vol. 4, p. 49-55. [M.kr. 05T]. [Indėlis: 0.5; Persk. indėlis: 0.5]

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Paleckienė R., Sviklas A. M., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Получение гранулированных удобрений из золы биомассы // VI Міжнародна науково-технічна конференція "Новітні енерго-та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем", 9-13 вересня 2013 р,

- Одеса, Україна : збірник наукових праць. Т. 1. Одеса : Екологія, 2013. ISBN 9786177046003. p. 128-133. [M.kr. 05T].
2. Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Influence of raw material particles size to properties of granulated fertilizers // Chemistry and chemical technology of inorganic materials : proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology / Kaunas university of technology. Kaunas : Technologija. ISSN 2029-9222. 2012, p. 31-37. [M.kr. 05T].
 3. Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Influence of raw material particles size to properties of granulated fertilizers // 5th International Granulation Workshop : Granulation conference, Lausanne, Switzerland, 20-22 June 2011. [S.l. : s.n.], 2012. p. 240. [M.kr. 05T].

Patentai

1. LT 5974B. A.M. Sviklas,, V. Kučinskas, V. Štreimikis “Sudėtinių trąšų gamybos būdas“. 2013 m.
2. LT 5329B. A.M. Sviklas, R. Šlinkšienė, R. Paleckienė, M. Krasauskas, V. Štreimikis. „Biriųjų sudėtinių trąšų gamybos būdas“. 2005 m.

GYVENIMO, MOKSLINĖS IR KŪRYBINĖS VEIKLOS APRAŠYMAS

VIRGINIJUS ŠTREIMIKIS

Gimimo data: 1962 11 26

Gyvenamoji vieta: Tilžės g. 6, Marijampolė

Telefonai: 8 686 51419

El. paštas: virgis.s@arvi.lt

Išsilavinimas

Institucija	Metai (nuo-iki)	Specialybė
Kazlų Rūdos vidurinė mokykla	1969-1980	Vidurinis išsilavinimas
Kauno A.Sniečkaus politechnikos institutas	1980–1985	Inžinierius-chemikas technologas

Darbo patirtis

Metai (nuo-iki)	Institucija	Pareigos
1985–1992	Metalo dirbinių gamykla „Vyris“, (Lietuva)	Inžinierius chemikas technologas
1994–1996	UAB „Tex Color“, (Lietuva-Vokietija)	Inžinierius chemikas technologas,
1998–2000	UAB „MANTINGA“ (Lietuva)	Vadybininkas
Nuo 2000	UAB „ARVI“ ir ko (Lietuva)	Inžinierius technologas, technologinių procesų direktorius, Gamybos direktorius

Kita patirtis atskleidžianti turimas kompetencijas

29 metų darbo patirtis chemijos pramonėje, vykdant įvairias pareigas gamybiniuose padaliniuose. Kaip UAB „ARVI“ įgalioto atstovo dalyvavimas Lietuvos standartizacijos departamento technikos komiteto „Trašos“ TK 57 veikloje. Taip pat dalyvavimas:

- projektuojant, leidžiant ir įsisavinant UAB „ARVI“ ir ko trašų gamyklas Marijampolėje ir Černechovskyje., Rusija;
- rekonstruojant trašų įmonę Belgrade, Serbija;
- leidžiant naujas trašų įmones Babrala, Indija ir Soligorskas, Baltarusija;
- paruošiant su Prancūzų projektavimo kompanija CFH renovavimo galimybių studijas įmonėms: „Chimdivizion“, Dneprodzeržinskas, Ukraina ir „Kazfosfat“ Stepnogorskas, Kazachstanas.

Nuo 2007 metų KTU cheminės technologijos fakulteto pirmosios ir antrosios pakopos studijų baigiamųjų darbų gynimo komisijų narys; studentų

gamybinių praktikų, atliekamų UAB „Arvi fertis“ vadovas ir baigiamųjų studentų (bakalaurų ir magistrų) recenzentas.

Lietuvos Respublikos patentų bendraautorius:

1. LT 5027 „Skystosios azoto kalio trąšos“. 2003.
2. LT 5026 „Skystosios kompleksinės trąšos“. 2003.
3. LT 5298 „Skystosios kompleksinės trąšos“. 2005.
4. LT 5297 „Skystosios kompleksinės trąšos“. 2005.
5. LT 5378 „Presuotosios trąšos“. 2005.
6. LT 5322 „Skystosios kompleksinės trąšos“. 2006.
7. LT 5329 „Biriųjų sudėtinių trąšų gamybos būdas“. 2006.
8. LT 5974 „Sudėtinių trąšų gamybos būdas“. 2013.

PADĖKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau nuostabiai mokslininkų ir pedagogų komandai prof. habil. dr. Alfredui Martynui Sviklui, doc. dr. Rasai Šlinkšienei ir doc. dr. Rasai Paleckienei už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę bei visokeriopą pagalbą siekti užsibrėžto tikslo.

Prof. dr. S. Kitriui bei visam Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros personalui už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Cheminės technologijos fakulteto dekanui prof. dr. Eugenijui Valatkai už palaikymą ir įkvėptą optimizmą.

Esu labai dėkingas Šiaulių universiteto Elektros inžinerijos katedros vedėjui doc. dr. Gediminui Valiuliui už pagalbą darbe naudojant matematinę modeliavimą.

Nuoširdus ačiū visam UAB „ARVI“ ir ko kolektyvui už palaikymą ir tikėjimą, įmonės prezidentui Vidmantui Kučinskui už suteiktą galimybę.

Šiltus padėkos žodžius tariau savo artimiesiems ir draugams už meilę, kantrybę, visapusišką paramą ir didelį palaikymą.

UDK 66.099.2+631.812](043.3)

SL344. 2015-08-25, 14,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 15 egz. Užsakymas 309. Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

PRIEDAI

1 priedas

Trąšų, gautų granuliuojant pelenus, defekatą ir palenų-defekato mišinį, cheminė sudėtis

Žaliavos	Kiekis, kg/t	Maisto medžiagų kiekis, kg						Mikroelementai, kg					
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe	Cu	Zn	Mn	Co	Mo
<i>GRANULIUOJANT RAPSŲ STIEBELIŲ (RSL) PELENUS</i>													
Viso (kg):	1000,0	0,100	62,313	207,200	232,400	21,200	1,900	1,202	0,007	0,125	0,476	0,090	0,807
Kiekis, %	100	0,01	6,23	20,72	23,24	2,12	0,19	0,12	0,00	0,01	0,05	0,01	0,08
<i>GRANULIUOJANT RAPSŲ STIEBELIŲ (RSP) PELENUS</i>													
Viso (kg):	1000,0	0,100	23,600	80,400	203,400	106,000	3,000	7,369	0,194	0,141	0,998	0,015	0,564
Kiekis, %	100	0,01	2,36	8,04	20,34	10,60	0,30	0,74	0,02	0,01	0,10	0,00	0,06
<i>GRANULIUOJANT SAULĖGRAŽŲ (MSL) PELENUS</i>													
Viso (kg):	1000,0	0,100	109,400	258,400	190,700	185,800	0,300	2,940	0,406	0,167	0,410	0,000	0,472
Kiekis, %	100	0,01	10,94	25,84	19,07	18,58	0,03	0,29	0,04	0,02	0,04	0,00	0,05
<i>GRANULIUOJANT SAULĖGRAŽŲ (USL) PELENUS</i>													
Viso (kg):	1000,0	0,100	53,413	306,800	122,900	147,400	0,400	1,774	0,404	0,463	0,204	0,000	0,508
Kiekis, %	100	0,01	5,34	30,68	12,29	14,74	0,04	0,18	0,04	0,05	0,02	0,00	0,05
<i>GRANULIUOJANT DEFEKATĄ</i>													
Viso (kg):	1000,0	1,591	9,403	1,013	294,745	14,249	0,362	2,450	0,061	0,046	0,298	0,090	0,763
Kiekis, %	100	0,16	0,94	0,10	29,47	1,42	0,04	0,25	0,01	0,00	0,03	0,01	0,08

1 priedo tęsinys

Žaliavos	Kiekis, kg/t	Maisto medžiagų kiekis, kg						Mikroelementai, kg					
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe	Cu	Zn	Mn	Co	Mo
<i>GRANULIUOJANT RAPSŲ STIEBELIŲ (RSL) PELENŲ IR DEFEKATO MIŠINĮ</i>													
Pelenai	500,0	0,050	31,157	103,600	116,200	10,600	0,950	0,601	0,004	0,063	0,238	0,045	0,403
Defekatas	500,0	0,796	4,701	0,506	147,372	7,125	0,181	1,225	0,031	0,023	0,149	0,045	0,381
Viso (kg):	1000,0	0,846	35,858	104,106	263,572	17,725	1,131	1,826	0,034	0,086	0,387	0,090	0,785
Kiekis, %	100	0,08	3,59	10,41	26,36	1,77	0,11	0,18	0,00	0,01	0,04	0,01	0,08
<i>GRANULIUOJANT RAPSŲ STIEBELIŲ (RSP) PELENŲ IR DEFEKATO MIŠINĮ</i>													
Pelenai	500,0	0,050	11,800	40,200	101,700	53,000	1,500	3,685	0,097	0,070	0,499	0,008	0,282
Defekatas	500,0	0,796	4,701	0,506	147,372	7,125	0,181	1,225	0,031	0,023	0,149	0,045	0,381
Viso (kg):	1000,0	0,846	16,501	40,706	249,072	60,125	1,681	4,910	0,127	0,094	0,648	0,053	0,664
Kiekis, %	100	0,08	1,65	4,07	24,91	6,01	0,17	0,49	0,01	0,01	0,06	0,01	0,07
<i>GRANULIUOJANT SAULĖGRAŽŲ (MSL) PELENŲ IR DEFEKATO MIŠINĮ</i>													
Pelenai	500,0	0,050	54,700	129,200	95,350	92,900	0,150	1,470	0,203	0,063	0,205	0,000	0,236
Defekatas	500,0	0,796	4,701	0,506	147,372	7,125	0,181	1,225	0,031	0,023	0,149	0,045	0,381
Viso (kg):	1000,0	0,846	59,401	129,706	242,722	100,025	0,331	2,695	0,233	0,086	0,354	0,045	0,617
Kiekis, %	100	0,08	5,94	12,97	24,27	10,00	0,03	0,27	0,02	0,01	0,04	0,00	0,06
<i>GRANULIUOJANT SAULĖGRAŽŲ (USL) PELENŲ IR DEFEKATO MIŠINĮ</i>													
Pelenai	500,0	0,050	26,707	153,400	61,450	73,700	0,200	0,887	0,202	0,232	0,102	0,000	0,254
Defekatas	500,0	0,796	4,701	0,506	147,372	7,125	0,181	1,225	0,031	0,023	0,149	0,045	0,381
Viso (kg):	1000,0	0,846	31,408	153,906	208,822	80,825	0,381	2,112	0,232	0,255	0,251	0,045	0,635
Kiekis, %	100	0,08	3,14	15,39	20,88	8,08	0,04	0,21	0,02	0,03	0,03	0,00	0,06

2 priedas

Bandinių suskirstymas pagal kompozijas, skirtas rezultatų modeliavimui

Bandinio Nr.	Kompozicijos Nr.	Komponentų kiekiai, %						
		Pelenai	Defekatas	Melasa	KFD	Vanduo	Returas	Suma
21	1	50,00 (RSL)		25,00		25,00		100
20	1	58,82		20,59		20,59		100
23	1	58,82		30,88		10,29		100
22	1	58,82		27,41		13,76		100
19	1	58,82		13,76		27,41		100
29	1	35,71		14,29		14,29	35,71	100
25	2	35,71 (RSL)	35,71	14,29		14,29		100
28	2	35,71	35,71	28,57				100
27	2	35,71	35,71	21,43		7,14		100
26	2	35,74	35,74	19,01		9,51		100
24	2	35,74	35,74	9,51		19,01		100
30	2	19,23	19,23	11,54		11,54	38,46	100
40	3	41,67(RSP)	41,67		0,17	16,50		100
41	3	41,32	41,32		0,35	17,01		100
44	3	40,43	40,43		1,62	17,52		100
43	3	39,37	39,37		1,57	19,69		100
46	3	20,00	20,00		0,40	19,60	40,00	100
35	4	76,92 (RSP)			0,23	22,85		100
37	4	65,22			0,70	34,09		100
36	4	62,11			0,62	37,27		100
38	4	64,38			1,29	34,33		100
39	4	57,80			1,73	40,46		100
45	4	34,48			0,62	30,41	34,48	100

2 priedo tęsinys

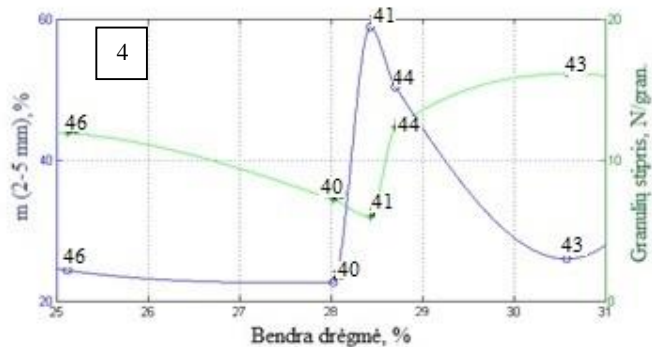
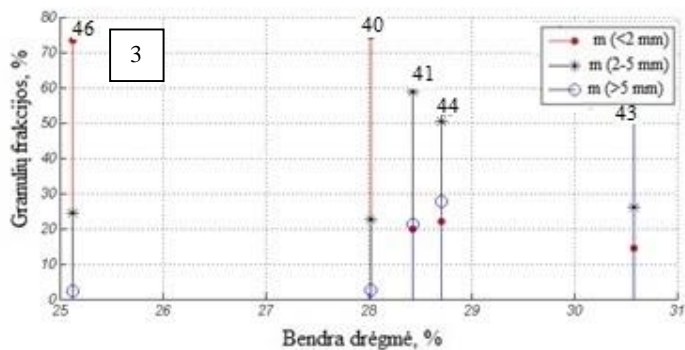
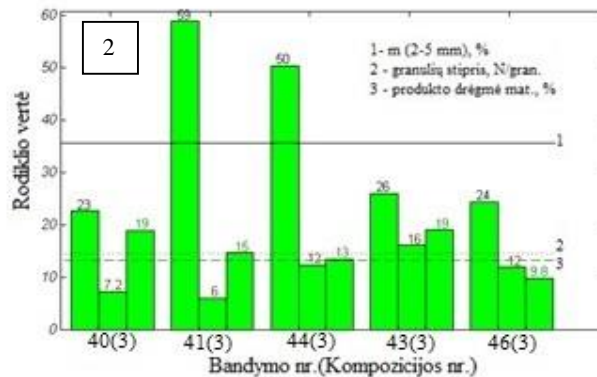
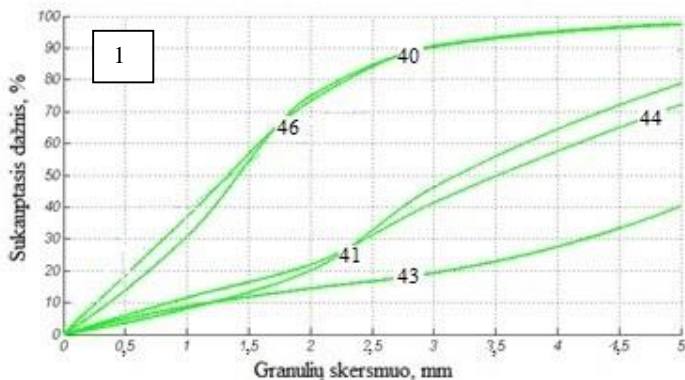
Bandinio Nr.	Kompozicijos Nr.	Komponentų kiekiai, %						
		Pelenai	Defekatas	Melasa	KFD	Vanduo	Returas	Suma
48	5	71,43 (MSL)		14,29		14,29		100
51	5	78,13		21,88				100
52	5	69,77		30,23				100
49	5	71,43		19,05		9,52		100
50	5	71,43		21,43		7,14		100
47	5	71,43		9,52		19,05		100
59	5	35,71		14,29		14,29	35,71	100
54	6	41,67 (MSL)	41,67	8,33		8,33		100
57	6	43,35	43,35	13,29				100
58	6	39,47	39,47	21,05				100
59	6	39,47	39,47	14,00		7,05		100
56	6	40,54	40,54	14,19		4,73		100
53	6	41,21	41,21	5,86		11,72		100
60	6	20,49	20,49	9,02		9,02	40,98	100
8	7	75,00 (RSL)				25,00		100
9	7	60,00				40,00		100
11	7	33,33				33,33	33,33	100
10	7	31,25				37,50	31,25	100
13	7	pelenai				37,50	62,50	100
5	8	74,07 (USL)				25,93		100
3	8	100,00						100
4	8	96,15				3,85		100
14	9	41,67 (RSL)	41,67			16,67		100
15	9	17,86	17,86			28,57	35,71	100
12	9	–	defekatasf			28,57	71,43	100

2 priedo tęsinys

Bandinio Nr.	Kompozicijos Nr.	Komponentų kiekiai, %						
		Pelenai	Defekatas	Melasa	KFD	Vanduo	Returas	Suma
61	10	70,42 (MSL)			0,30	29,28		100
62	10	70,42			0,59	28,99		100
65	10	40,54			0,19	18,73	40,54	100
63	11	40,54 (MSL)	40,54		0,19	18,73		100
64	11	40,54	40,54		0,38	18,54		100
66	11	19,74	19,74		0,42	20,63	39,47	100
2	12		81,97			18,03		100
1	12		100,00					100
7	13	35,71 (MSL)				28,57	35,71	100
6	13	71,43				28,57		100
18	14	20,27 (MSL)	20,27			18,92	40,54	100
17	14	41,67	41,67			16,67		100
16	15	41,94 (USL)	41,94			16,13		100
67	16	71,43 (USL)		14,29		14,29		100
68	17	41,6 (USL)	41,67	8,33		8,33		100
69	18	70,42 (USL)			1,41	28,17		100
70	19	40,00 (USL)	40,00		1,60	18,40		100
31	20	54,35 (RSL)			0,46	45,20		100
32	21	36,23 (RSL)	36,23		0,28	27,26		100
33	22	70,67 (RSP)		14,66		14,66		100
34	23	43,48 (RSP)	43,48	6,52		5,52		100

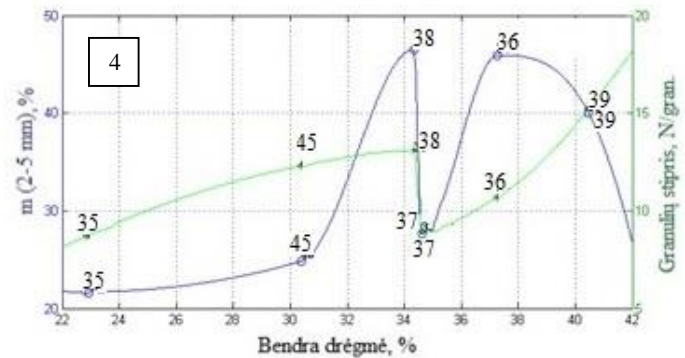
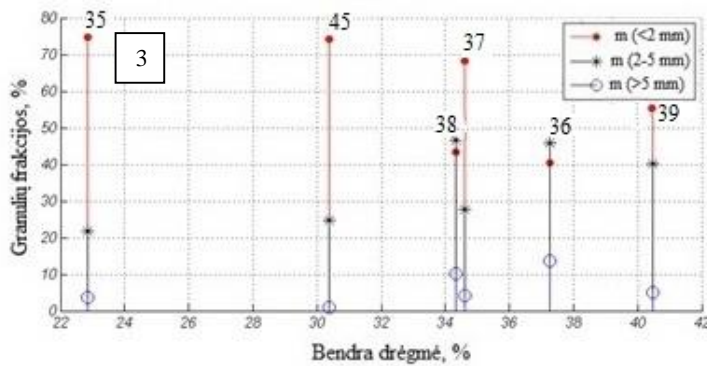
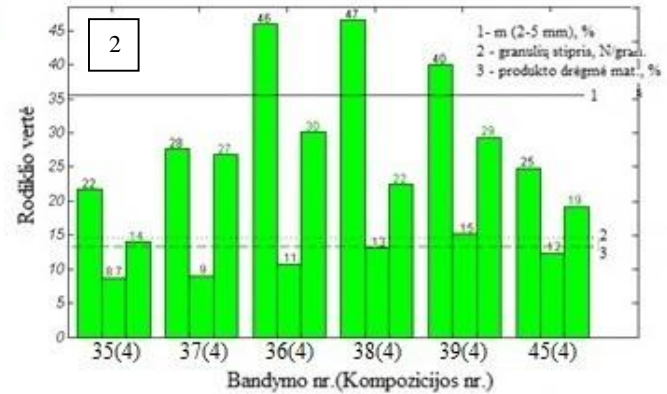
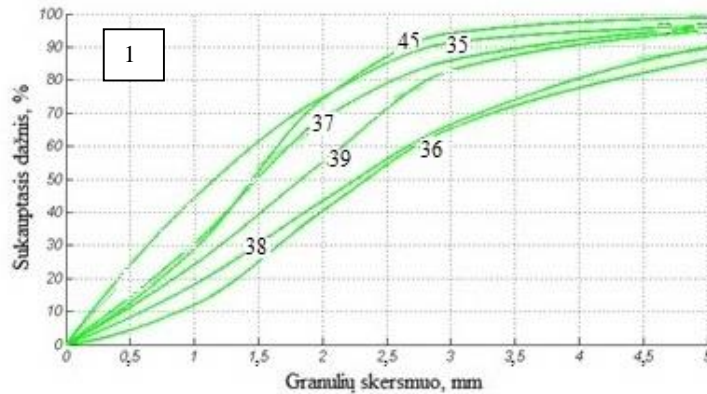
3 priedas

Granuliuoto produkto (3 kompozicija) rodiklių matematinis modeliavimas; 1 – skirtingo dydžio granuliu sukauptasis dažnis; 2 – pasirinkti produkto rodikliai; 3 – granulimetrinė sudėtis priklausomai nuo žaliavų drėgmės; 4 – regresijos lygčių taikymas produkto rodikliams



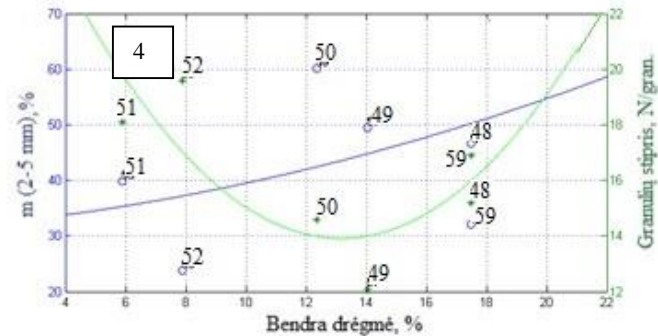
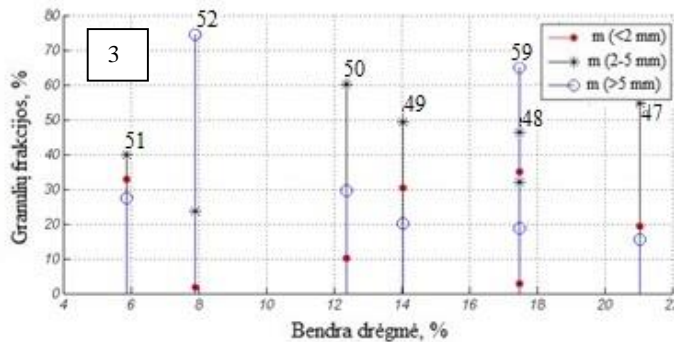
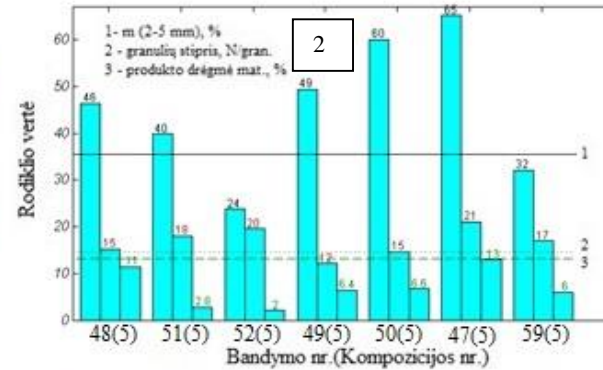
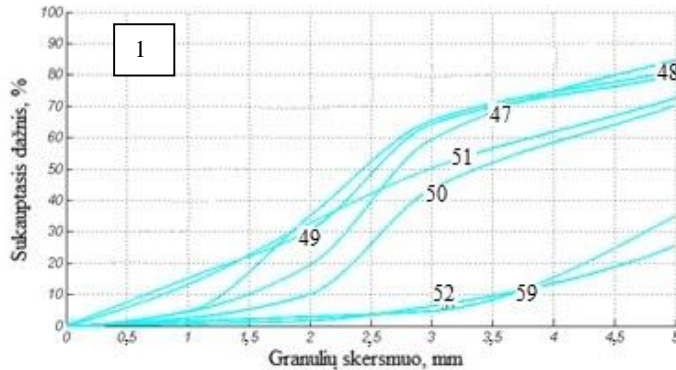
3 priedo tęsinys

Granuliuoto produkto (4 kompozicija) prodiklių matematinis modeliavimas; 1 – skirtingo dydžio granulių sukauptasis dažnis; 2 – pasirinkti produkto rodikliai; 3 – granulimetrinė sudėtis priklausomai nuo žaliavų drėgmės; 4 – regresijos lygčių taikymas produkto rodikliams



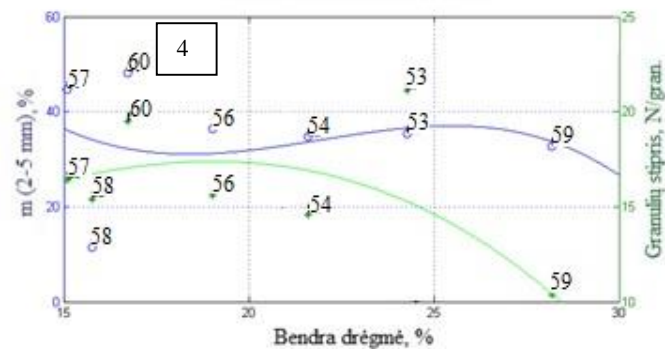
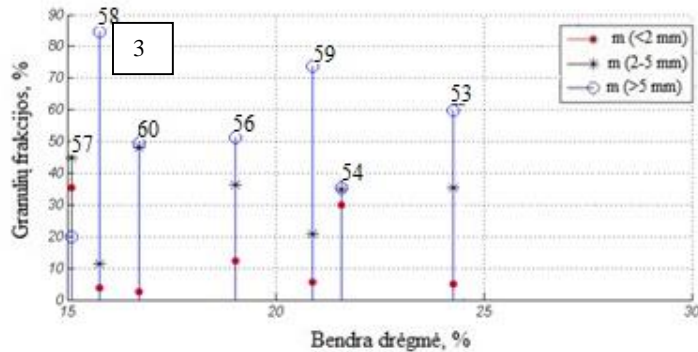
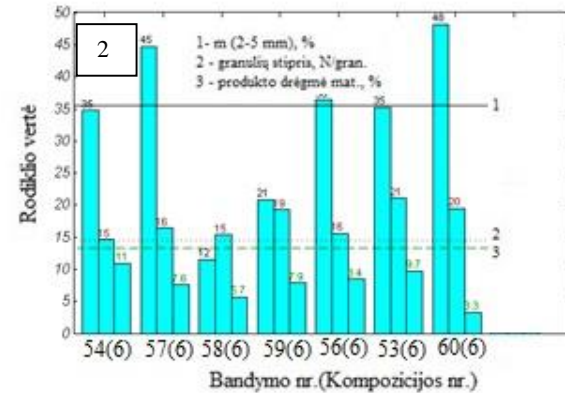
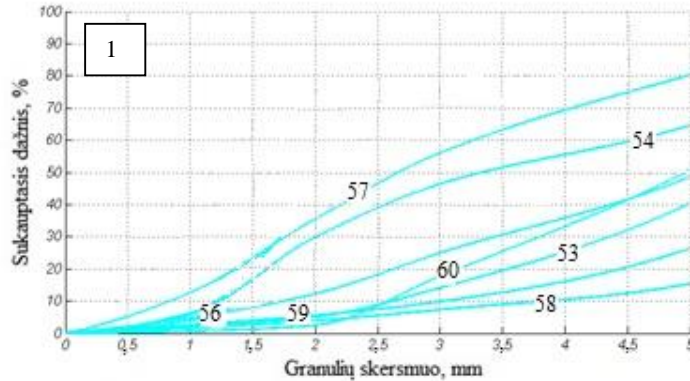
3 priedo tęsinys

Granuliuoto produkto (5 kompozicija) rodiklių matematinis modeliavimas; 1 – skirtingo dydžio granulių sukauptasis dažnis; 2 – pasirinkti produkto rodikliai; 3 – granuliometrinė sudėtis priklausomai nuo žaliavų drėgmės; 4 – regresijos lygčių taikymas produkto rodikliams



3 priedo tęsinys

Granuliuoto produkto (6 kompozicija) rodiklių matematinis modeliavimas; 1 – skirtingo dydžio granulių sukauptasis dažnis; 2 – pasirinkti produkto rodikliai; 3 – granulimetrinė sudėtis priklausomai nuo žaliavų drėgmės; 4 – regresijos lygčių taikymas produkto rodikliams.



4 priedas

NPK trąšų su biomasės pelenais technologinės schemos (3.15 pav.) įrengimų specifikacija

Eil. Nr.	Įrengimo pavadinimas	Medžiaga, Gamintojas	Techninės charakteristikos
1	2	5	6
1	Kaušinis elevatorius	Anglinis plienas, surenkamas. Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Markė: "Kaušinis" L. Greitis (m/s) 0,64 Našumas (prie 30% apkr., t/val.):65
2	Sraigtinis transporteris	Anglinis plienas, surenkamas. Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Aps./min: 55 Našumas (prie 30% apkr., t/val.): 65
3	Žaliavų bunkeriai	Anglinis plienas, surenkamas	Talpa: 12 m ³
4	Juostinės svarstyklės-dozaatoriai	Surinkimas Gamintojas: "Accutron Technologies incorporated"	Našumas (prie 30% apkr., t/val.): 2,0 – 12,0. Paklaida: ± 1,0 %
5	Malūnas	Anglinis plienas, surenkamas. Gamintojas: "STEDMAN MACHINE COMPANY", JAV	Markė:7-30H10-47 Našumas: 10÷12 t/val.
6	Smulkintu-vas	Anglinis plienas, surenkamas, Gamintojas:	Tipas: Rotacinis-plaktukinis Našumas: 35 (t/val.)
7	Maišytuvvas	Anglinis plienas, surenkamas. Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Tipas: Mentelinis, Markė: 36 Našumas: 80 t/val. Ilgis 3,05m
8	Granuliatorius	Korpusas 16/20 mm. Anglinis plienas, futeruotė – transporterio juosta, Gamintojas: GAIA INTERNATIONAL	Tipas: Būgninis-rotacinis Našumas: 35 t/val. L – 7,6 m; Ø – 2,26 m. 8÷12 aps./min. Pasv. kampas 1,5°
9	Karšto oro generatorius, pakura	Futeruotė – dviejų sluoksnių, medžiagos: Calde Cast XL 106C/G, Calde Plast 85S	Tipas: Dujofikuotas su horizontalia pakura Našumas: 1,3 ÷5,0 MW
10	Džiovinu-vas	Anglinis plienas 16 /20mm. Srauto nukreipėjai, mentės. Gamintojas: GAIA INTERNATIONAL, Indija	Tipas: Rotacinis-būgninis Našumas: 36 t/val. L – 15,5 m; Ø – 2,26 m. 5÷5,5 aps./min. Pasv. kampas 1,5°
11	Aušintuvas	Korpusas 16/20 mm. Anglinis plienas. Srauto nukreipėjai, mentės. Gamintojas: GAIA INTERNATIONAL,	Tipas: Rotacinis-būgninis Našumas: 36 t/val. L – 14 m; Ø – 2,26 m. 5÷6 aps./min. Pasv. kampas 1,5°
12	Padengimo antikietikliais būgnas	Korpusas 16 mm. Anglinis plienas. Gamintojas: GAIA INTERNATIONAL	Tipas: Rotacinis-būgninis Našumas: 20 t/val. L – 4,6 m; Ø – 1,5 m. 8÷12 aps./min. Pasv. kampas 0,75°

4 priedo tęsinys

1	2	5	6
13	Juostinis transporteris	Anglinis plienas, trijų kordų juosta, surenkamas Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Našumas (t/val.): 100 Linijinis greitis (m/s) 0,76 L– 6,45 m
14	Viengubo sijojimo sietai	Surenkamas Gamintojas "RHEWUM",	Tipas: Elektro-vibracinis Markė: WA6/150X290/1 Našumas: 29,1 t/val., Akutė: 2,7x16 mm
15	Dvigubo sijojimo sietas	Surenkamas Gamintojas "RHEWUM"	Tipas: Elektro-vibracinis Markė: WA12/195X269/2 Našumas: 29,1 t/val., Akutė: 2,7x16 mm (apačia) ir 5,5x5,5 mm. (viršus)
16	Rankovinis filtras (karštas)	Anglinis plienas, surenkamas, termoizoliacija. Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Tipas: rankovinis, sauso valymo Markė: 336-FMTHSRI-10 Našumas: 707,5 m ³ /min., t-ra: 96 °C Fitr.plotas (m ²): 490 Rankovių sk.: 336 Darbinis slėgis: 6-7 bar.
17	Rankovinis filtras (šaltas)	Anglinis plienas, surenkamas Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Tipas: sauso valymo Markė: 224-FMTHSRI-10 Našumas: 507,9 m ³ /min. t-ra: 22 °C Fitr. plotas (m ²): 327 Rankovių sk: 224 Darbinis slėgis: 6-7 bar.
18	Skruberis	Plastikas Gamintojas: "Sacket & Sons Co"	Tipas: Įkrova. Markė: 734 - XP Našumas: 10200 m ³ /val, prie 86 °C Skersmuo: 1,22 m, Aukštis: 7,06 m. Įkrovos kiekis: 450 mm. Spiralinis purkštukas
19	Ventiliatorius	Anglinis plienas, surenkamas	Tipas: Išcentrinis Markė: 505IRS30CCW2701 Našumas (m ³ /val): 25500 prie 88°C, 203 mm H ₂ O st.
20	Siurblys (cheminis)	Korpusas – plastikas, monoblokas	Tipas: Išcentrinis Markė: PMB 32.160 Našumas (m ³ /val.): 20 Slėgis: 3,0 bar.

