



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Kalcio amonio nitrato gavimas ir jo savybės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Povilas Mindaugas Belžakas**

Projekto autorius

**Lekt. dr. Kristina Jančaitienė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Kalcio amonio nitrato gavimas ir jo savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Povilas Mindaugas Belžakas**

Projekto autorius

**Lekt. dr. Kristina Jančaitienė**

Vadovė

**Doc. dr. Rasa Šlinkšienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Povilas Mindaugas Belžakas

## **Kalcio amonio nitrato gavimas ir jo savybės**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Povilas Mindaugas Belžakas

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros  
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. V25-02-10, 2022 gegužės 16 d. 2022 m. vasario mėn. 03 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	<u>Kalcio amonio nitrato gavimas ir savybių tyrimai</u>
Darbo tikslas ir uždaviniai	Darbo tikslas – išnagrinėti kalcio amonio nitrato gamybos teoriją, žinomus technologinius sprendimus ir parinkti geriausias sąlygas kalcio amonio nitrato gauti. Darbo uždaviniai: Atlikti kalcio amonio nitrato gavimo, fizikinių – cheminių savybių, gamybos būdų ir technologinių procesų literatūros analizę. Sugrąžinti amonio nitrato, kalcio amonio nitrato ir dolomitu dengtas amonio nitrato granules. Iširti ir tarpusavyje palyginti gautų granuliu savybes. Nubraižyti įprastų kalcio amonio nitrato ir dolomitu dengtų amonio nitrato granuliu gamybos technologines schemas. Įvertinti jų skirtumus. Apžvelgti su kalcio amonio nitrato trąšų gamyba susijusius pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.
Vadovė	<u>Lekt. dr. Kristina Jančaitienė</u> 2022-02-03 (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)
Užduotį gavau:	<u>Povilas Mindaugas Belžakas</u> 2022-02-03 (studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Belžakas, Povilas Mindaugas. Kalcio amonio nitrato gavimas ir jo savybės. Magistro baigiamasis projektas. Vadovė lekt. dr. Kristina Jančaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: kalcio amonio nitratas, amonio nitratas, trąšos, granuliavimas, higroskopiškumas.

Kaunas, 2022. 59 p.

### **Santrauka**

Šio tyrimo metu buvo pagamintos amonio nitrato, kalcio amonio nitrato ir dolomitu dengtos amonio nitrato granulės. Nustatytos svarbiausios savybės ir jų pokytis priklausomai nuo granuliu dydžio, amonio nitrato ir dolomito santykio, bei pagaminimo būdo. Ypatingas dėmesys skiriamas granuliu higroskopiškumui.

Nustatyta, kad esant itin aukštai aplinkos oro drėgmei, dengtų granuliu higroskopiškumas yra gerokai mažesnis už kitų bandinių. Kai aplinkos oro santykinė drėgmė yra 65% dengtos granulės neturėjo jokio pranašumo prieš kitus bandinius, o mažiausiai drėgmės absorbavo gryno amonio nitrato granulės. Taip pat nustatyta, kad maksimalus amonio nitrato ir dolomito santykis, kuriam esant dar galima kokybiškai padengti 3–5 mm amonio nitrato granules, yra 5:1.

Belžakas, Povilas Mindaugas. Production Of Calcium Ammonium Nitrate And Its Properties. Master's Final Degree Project. Supervisor lekt. dr. Kristina Jančaitienė. Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: calcium ammonium nitrate, ammonium nitrate, fertilizer, granulation, hygroscopicity.

Kaunas, 2022. 59 p.

### **Summary**

Three different kinds of granules were made for this project: pure ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate and dolomite coated ammonium nitrate granules. Their properties have been determined and compared, based on granule size, composition and production method. The main focus of this research is granule hygroscopicity.

It has been found that dolomite coated ammonium nitrate granules are considerably less hygroscopic than other samples in high humidity conditions. However, when relative humidity of 65% was used, dolomite coating had no advantage over other samples, in fact, pure ammonium nitrate granules absorbed the least amount of moisture in these conditions. Also, it has been found that 3–5 mm ammonium nitrate granules can be coated sufficiently when using the maximum ammonium nitrate : dolomite ratio of 5:1.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Santrumpų sąrašas .....</b>	<b>11</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>13</b>
1.1. Amonio nitrato fizikinės – cheminės savybės .....	13
1.1.1. Amonio nitratas .....	13
1.1.2. Amonio nitrato kristalinė struktūra .....	13
1.1.3. Amonio nitrato rentgeno spindulių difrakcinė analizė.....	13
1.2. Kalcio amonio nitrato fizikinės – cheminės savybės.....	14
1.2.1. Kalcio amonio nitratas .....	14
1.2.2. Karbonatų įtaka amonio nitrato trašų terminiam stabilumui.....	15
1.2.3. Amonio nitrato granuliu, padengtų karbonatų sluoksniu, terminis stabilumas.....	16
1.3. Kalcio amonio nitrato ir amonio nitrato įtaka augalų augimui .....	18
1.4. Kalcio amonio nitrato trašų gamybos ir sunaudojimo apimtys .....	18
1.5. Trašų granuliavimas.....	20
1.5.1. Granulių susidarymo mechanizmas .....	20
1.5.2. Granuliavimo įrenginiai .....	20
1.6. Gamybos technologijos.....	21
1.6.1. Amonio nitrato priliavimo technologija.....	21
1.6.2. Kalcio amonio nitrato gamybos technologija.....	22
1.6.3. Dolomitu dengtų amonio nitrato granuliu gamyba .....	22
<b>2. Tiriamoji dalis .....</b>	<b>24</b>
2.1. Medžiagos ir tyrimo metodai .....	24
2.1.1. Naudotos medžiagos .....	24
2.1.2. Cheminės analizės metodai .....	24
2.1.3. Fizikinių – cheminių savybių nustatymo metodai .....	24
2.1.4. Instrumentinės analizės metodai .....	25
2.1.5. Granuliavimo metodika.....	25
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	26
2.2.1. Optimalaus drėgmės kiekio kalcio amonio nitrato granuliavimui nustatymas .....	26
2.2.2. Optimalaus drėgmės kiekio amonio nitrato granuliavimui nustatymas.....	27
2.2.3. Amonio nitrato dengimo dolomitu būdai .....	28
2.2.4. Gautų produktų fizikinės cheminės savybės .....	31
2.2.4.1. Drėgmės kiekis išdžiovintose granulėse.....	31
2.2.4.2. Gautų granuliu tirpalo pH.....	31
2.2.4.3. Amoniakinio azoto koncentracija gautose granulėse .....	32
2.2.4.4. Kalcio ir magnio oksidų koncentracija gautose granulėse .....	33
2.2.4.5. Nustatyta bandinių sudėtis.....	34
2.2.4.6. Granuliu stiprio nustatymas granulėse .....	35
2.2.4.7. Gautų granuliu terminė analizė .....	36
2.2.4.8. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė .....	37
2.2.4.9. Granuliu higroskopiškumas.....	39
2.2.4.10. Minimalaus dolomito kiekio nustatymas.....	43

2.2.4.11. Tyrimo rezultatų apibendrinimas.....	44
<b>3. Inžinerinė dalis .....</b>	<b>46</b>
3.1. KAN granulių gamybos technologinė schema .....	46
3.2. Dolomitu dengtų AN granulių gamybos technologinė schema .....	47
3.3. Žaliavų kiekio skaičiavimai .....	48
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>50</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>54</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>55</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>57</b>



## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b>	Amonio nitrato kristalinės fazės.....	13
<b>2 lentelė.</b>	Bandinių sudėtis.....	26
<b>3 lentelė.</b>	Bandinių granulimetrinė sudėtis.....	26
<b>4 lentelė.</b>	Amonio nitrato bandinių granulimetrinė sudėtis.....	27
<b>5 lentelė.</b>	Dengtų amonio nitrato granulių bandinių sudėtis.....	29
<b>6 lentelė.</b>	Bandinių tirpalo pH matavimo rezultatai.....	32
<b>7 lentelė.</b>	Amoniakinio azoto koncentracija KAN bandiniuose.....	32
<b>8 lentelė.</b>	Amoniakinio azoto koncentracija dengto AN bandiniuose.....	32
<b>9 lentelė.</b>	Kalcio ir magnio oksidų koncentracija KAN.....	33
<b>10 lentelė.</b>	Kalcio ir magnio oksidų koncentracija dengto AN bandiniuose.....	34
<b>11 lentelė.</b>	Bandinių sudėtis perskaičiuota pagal amonio nitrata ir dolomita.....	34
<b>12 lentelė.</b>	Terminės analizės rezultatai.....	37
<b>13 lentelė.</b>	Higroskopiškumo virš vandens bandymo rezultatai.....	44
<b>14 lentelė.</b>	Reikalingi žaliavų kiekiai 1 tonai produkto pagaminti.....	49

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b>	Amonio nitrato RSDA kreivės, esant skirtingoms temperatūroms.....	14
<b>2 pav.</b>	Amonio nitrato TG ir DTA kreivės.....	15
<b>3 pav.</b>	Kalcio amonio nitrato TG ir DTA kreivės.....	16
<b>4 pav.</b>	Gryno AN bei karbonatais padengtų AN granulių DTA kreivės.....	17
<b>5 pav.</b>	Homogeniškai sumaišyto KAN terminės analizės kreivės.....	17
<b>6 pav.</b>	Kalcio amonio nitrato gamybos apimtys.....	19
<b>7 pav.</b>	Sunaudojamas AN ir KAN kiekis vakarų ir centrinėje Europoje.....	19
<b>8 pav.</b>	Amonio nitrato priliavimo technologinė schema.....	21
<b>9 pav.</b>	KAN gamybos technologinė schema.....	22
<b>10 pav.</b>	„AZF“ kombinuoto granuliavimo technologinė schema.....	23
<b>11 pav.</b>	Laboratorinis būgninis granulatorius.....	25
<b>12 pav.</b>	KAN granulių stiprio priklausomybė nuo drėgmės kiekio granuliuojamame mišinyje....	27
<b>13 pav.</b>	AN granulių stiprio priklausomybė nuo drėgmės kiekio granuliuojamame mišinyje.....	28
<b>14 pav.</b>	Dolomitu padengtų AN granulių skerspjūvio nuotrauka.....	30
<b>15 pav.</b>	Drėgmės kiekis granulėse.....	31
<b>16 pav.</b>	Gautų granulių stipris.....	35
<b>17 pav.</b>	Visų bandinių DSK kreivės.....	36
<b>18 pav.</b>	Bandinių RSDA kreivės.....	38
<b>19 pav.</b>	Higroskopiškumo bandymo virš vandens rezultatai.....	39
<b>20 pav.</b>	Higroskopiškumo virš vandens priklausomybė nuo granulių sudėties.....	40
<b>21 pav.</b>	Higroskopiškumo bandymo virš sotaus NaNO <sub>2</sub> tirpalo rezultatai.....	41
<b>22 pav.</b>	Higroskopiškumo virš sotaus NaNO <sub>2</sub> tirpalo priklausomybė nuo granulių sudėties.....	42
<b>23 pav.</b>	KAN granulių gamybos technologinė schema.....	46
<b>24 pav.</b>	Dolomitu dengtų AN granulių gamybos technologinė schema.....	47
<b>25 pav.</b>	AN terminės analizės kreivė.....	58
<b>26 pav.</b>	KAN 2:1 terminės analizės kreivė.....	58
<b>27 pav.</b>	KAN 2,5:1 terminės analizės kreivė.....	59
<b>28 pav.</b>	KAN 3:1 terminės analizės kreivė.....	59
<b>29 pav.</b>	KAN 3,5:1 terminės analizės kreivė.....	60

## Santrumpų sąrašas

AN – amonio nitratas

KAN – kalcio amonio nitratas

RSDA – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

TG – termogravimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

DTA – diferencinė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

## **Įvadas**

Vienas svarbiausių žmogaus gyvenimo kokybės rodiklių yra maisto prieinamumas ir pakankamumas. Tręšimo atradimas yra vienas didžiausių žingsnių siekiant patenkinti šį žmonijos poreikį. Modernūs žemdirbystės metodai leidžia užauginti maksimalius kiekius derliaus, kuris yra naudojamas ne tik žmonėms maitinti, bet prisideda prie visos maisto pramonės, pavyzdžiui, naudojant gyvulių šėrimui. Trąšų pramonės nauda yra didžiulė, todėl turi būti nuolatos tobulinama.

Šio tyrimo objektas yra kalcio amonio nitrato trąšos. Jos yra naudojamos, kaip saugesnė alternatyva amonio nitratui. Esant tam tikroms sąlygoms amonio nitratas yra sprogį medžiaga. Paskutinis didelio masto amonio nitrato sukeltas sproginimas įvyko 2020 m. Beirute, kurio metu žuvo virš 200 žmonių. Žinoma, nelaimingų atsitikimų galima išvengti laikantis visų su amonio nitratu susijusių saugumo priemonių, tačiau nelaimės pasitaiko net ir aukščiausius darbų saugos standartus turinčiose šalyse. Dėl šios priežasties yra tikslinga, kur tai yra įmanoma, amonio nitrata pakeisti kalcio amonio nitratu.

Viena iš pagrindinių amonio nitrato savybių, apsunkinančių jo sandėliavimą ir naudojimą, yra jo higroskopiskumas. Dolomito priedas, gaminant kalcio amonio nitrato trąšas, sumažina produkto jautrumą drėgmei. Todėl šio tyrimo metu didelis dėmesys skiriamas būtent higroskopiskumo sumažinimui ir jo priklausomybės nuo sudėties, granuliu dydžio ir pagaminimo būdo tyrimui.

Šiame projekte buvo atliekami kalcio amonio nitrato trąšų savybių tyrimai, bei jų pokyčiai, įmaišant dolomitą į amonio nitrata, arba juo padengiant amonio nitrato granulės.

### **Projekto uždaviniai:**

1. Atlikti kalcio amonio nitrato gavimo, fizikinių – cheminių savybių, gamybos būdų ir technologinių procesų literatūros analizę;
2. Sugranuliuoti amonio nitrato, kalcio amonio nitrato ir dolomitu dengtas amonio nitrato granules;
3. Ištirti ir tarpusavyje palyginti gautų granuliu savybes;
4. Nubraižyti kalcio amonio nitrato ir dolomitu dengtų amonio nitrato granuliu gamybos technologines schemas. Įvertinti jų skirtumus;
5. Apžvelgti su kalcio amonio nitrato trąšų gamyba susijusius pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Amonio nitrato fizikinės – cheminės savybės

#### 1.1.1. Amonio nitratas

Amonio nitratas (toliau – AN) yra plačiai naudojamos azoto trąšos, turinčios apie 34% azoto. Šios trąšos yra labai tirpios vandenyje, todėl yra lengvai pasisavinamos augalų. AN pasižymi stipriomis oksidacinėmis savybėmis, dėl jų net buvo testuojamas kaip raketų kuro oksidatorius. Tačiau šios savybės nėra pageidautinos trąšose, kadangi tai sukelia didelį gaisro ar sprogimo pavojų. Be savo oksidacinių savybių, amonio nitratas pasižymi labai dideliu higroskopiškumu. Sudrėkęs AN yra linkęs susigulėti, o tai dar labiau padidina detonacijos tikimybę. Šios savybės labai apsunkina amonio nitrato trąšų sandėliavimą ir naudojimą, todėl gaminant AN yra siekiama sumažinti jo higroskopiškumą ir padidinti atsparumą detonacijai. Tai gali būti atliekama granuliuojant ir pridėdant stabilizuojančių priedų. Dažniausiai naudojami stabilizuojantys priedai yra: kalcio karbonatas, kalcio nitratas, kalcio sulfatas ir amonio sulfatas [1].

#### 1.1.2. Amonio nitrato kristalinė struktūra

Amonio nitratas turi penkias skirtingas kristalines gardeles. Perėjimas iš vienos kristalinės gardelės į kitą vyksta dėl temperatūros pokyčių. Amonio nitrato kristalinės fazės pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Amonio nitrato kristalinės fazės [1, 2]

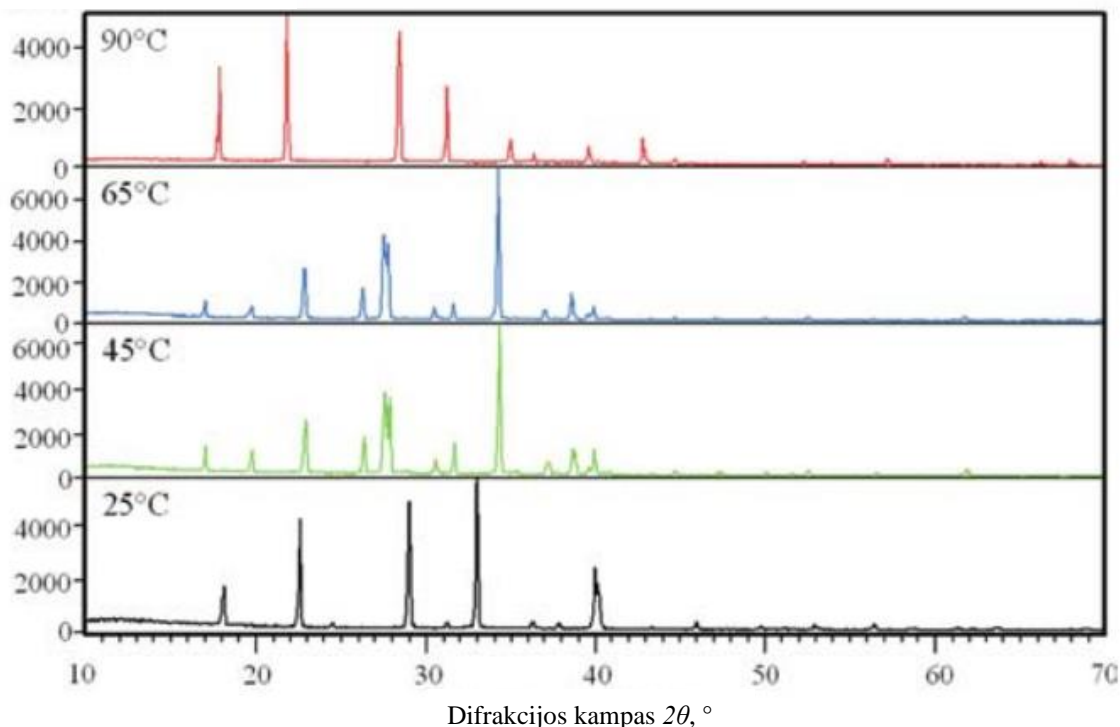
Fazė	Temperatūros intervalas, K	Singonija	Gardelės parametrai, Å		
			a	b	c
I	>398	Kubinė	4,3655		
II	356–398	Tetragoninė	5,7193		4,9326
III	305–356	$\alpha$ -Rombinė	7,7184	5,8447	7,1624
IV	257–305	$\beta$ -Rombinė	5,7575	5,4394	4,9298
V	<257	Tetragoninė	7,9804		9,8099

Kristalams pereinant iš vienos būsenos į kitą keičiasi kristalų matmenys. Toks matmenų pokytis yra nepageidautinas sandėliuojant amonio nitrata, nes tūrio pokytis gali suardyti medžiagos granules. Ypač pavojingas yra perėjimas iš IV būsenos į III, nes jis vyksta 32 °C (305 K) temperatūroje. Šiltuoju metų laiku toks perėjimas gali įvykti kelis kartus per parą. Dėl šios priežasties amonio nitratas turi būti sandėliuojamas kondicionuojamuose sandėliuose [1, 2].

#### 1.1.3. Amonio nitrato rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Kadangi keičiantis kristalinėms fazėms, keičiasi ir kristalų tarplokštuminiai atstumai, tai šios fazės gali būti tiriamos ir identifikuojamos naudojant rentgeno spindulių difrakcinę analizę. Amonio nitrato rentgenogramos, esant skirtingoms temperatūroms pateiktos 1 paveiksle.

Intensyvumas, smūgių sk.



1 pav. Amonio nitrato RSDA kreivės, esant skirtingoms temperatūroms [3]

Iš pateiktų rentgenogramų (žr. 1 pav.) matyti, kad kreivės gautos 45 °C ir 65 °C temperatūroje yra praktiškai identiškos, tačiau skiriasi nuo kreivių gautų 25 °C ir 90 °C temperatūroje. Šie duomenys atitinka 1 lentelėje pateiktą informaciją: perėjimas iš IV fazės į III vyksta 32 °C temperatūroje, o iš III į II – 83 °C. Taigi rentgenograma gauta esant 25 °C temperatūrai atitinka IV kristalinės būsenos amonio nitrata, 45 °C ir 65 °C – III būsenos, o 90 °C – II [3].

## 1.2. Kalcio amonio nitrato fizikinės – cheminės savybės

### 1.2.1. Kalcio amonio nitratas

Kalcio amonio nitratas (toliau – KAN) yra azoto trąšos, turinčios apie 27% azoto. Azotas yra vienas iš trijų pagrindinių augalų mitybos elementų ir yra būtinas normaliam augalų augimui ir vystymuisi. Šiose trąšose nėra fosforo ir kalio, bet yra antrinių augalų mitybos elementų: kalcio, magnio ir sieros, kurie į trąšas patenka įmaišant dolomito, klinčių arba anhidrito miltus. Naudojant dolomitą trąšose gaunama apie 6% kalcio oksido ir 4% magnio oksido. Vietoj dolomito naudojant anhidritą ( $\text{CaSO}_4$ ) gaunamos trąšos turinčios sieros (4–5%) ir daugiau kalcio oksido (> 7%), tokios trąšos žymimos nurodant azoto ir sieros kiekį (NS 27-4; NS 27-4,5; NS 27-5). Taip pat, gali būti naudojami šių miltų mišiniai, parenkami pagal užsibrėžtą trąšų sudėtį. Gamybos technologija išlieka tokia pati, nepriklausomai nuo to ar naudojamas dolomitas, ar anhidritas [4, 5].

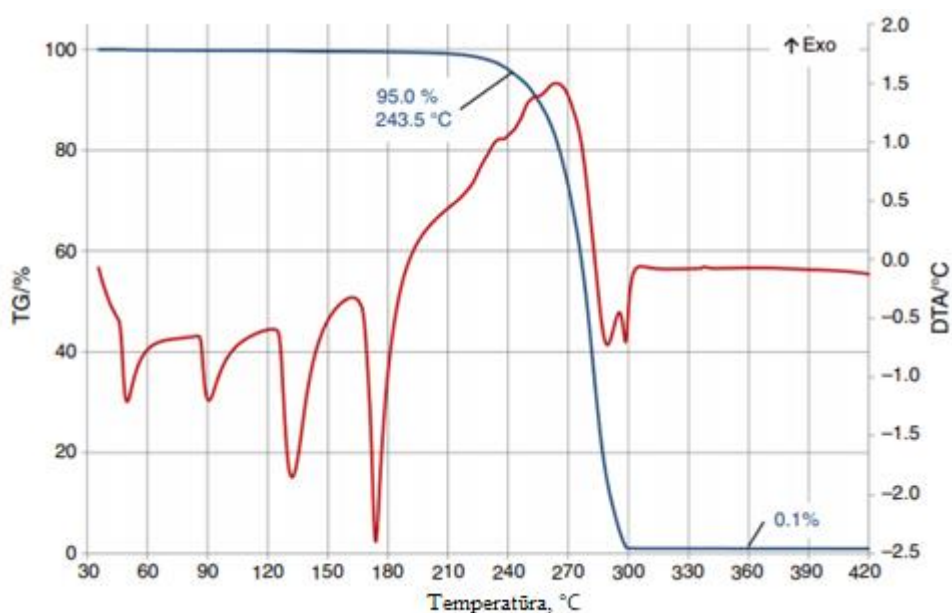
### 1.2.2. Karbonatų įtaka amonio nitrato trąšų terminiam stabilumui

Amonio nitrato trąšos yra termiškai nestabilios ir tai apsunkina šių trąšų laikymo ir naudojimo sąlygas, nes esant netinkamoms sąlygoms gali kilti gaisras ar sprogimas. AN trąšų terminiam stabilumui pagerinti jos yra maišomos su įvairiais priedais, dažniausiai, klintimis ir dolomitu. Kalcio ir magnio karbonatai reaguoja su AN ir sudaro stabilius nitratus: [6]



Šių reakcijų metu išsiskiria amoniako dujos, tai gali sukelti naudingo trąšų komponento nuostolius. Tačiau, šios reakcijos yra endoterminės, todėl gamybos ir laikymo tinkamomis sąlygomis metu, jos vyksta minimaliai ir azoto nuostoliai nėra reikšmingi. Kylant medžiagos temperatūrai ir artėjant prie pavojingos ribos, šios reakcijos intensyvėja ir taip stabilizuoja AN [7].

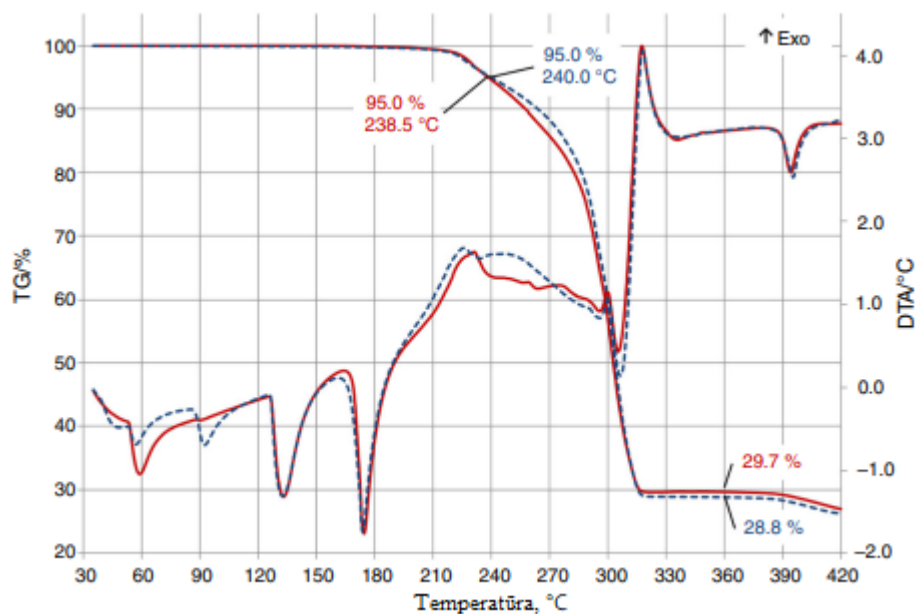
Antrame paveiksle pateiktos gryno AN termogravimetrinės ir diferencialinės terminės analizės kreivės. Pagal jas galima įvertinti kokius procesus vyksta trąšose, joms pasiekus tam tikrą temperatūrą [8].



2 pav. Amonio nitrato TG ir DTA kreivės [8]

Pirmasis endoterminis efektas vyksta 46,6 °C temperatūroje, tai yra AN kristalinės modifikacijos perėjimas iš IV į III. Šis perėjimas yra aktualus, nes vyksta gana žemoje temperatūroje ir jo metu kinta kristalų tūris, tai sukelia granulių sutrupėjimą ir medžiagos susigulėjimą. Kiti du šiluminiai efektai yra AN kristalų perėjimas iš III į II ir iš II į I modifikaciją. Šie perėjimai, atitinkamai, vyksta 86,5 °C ir 125,8 °C temperatūrose. Kitas endoterminis efektas įvyksta 168,9 °C temperatūroje, tai yra AN lydymasis. Toliau keliant temperatūrą vyksta egzoterminis efektas – amonio nitrato destrukcija. Jis pasiekia maksimumą 263,8 °C temperatūroje. Kad vyksta AN destrukcija patvirtina ir TGA kreivė, nes toje temperatūroje pradeda staigiai mažėti bandinio masė, kol galiausiai pasiekia 0,1% [8].

Trečiame paveiksle pateiktos KAN, pagaminto dviem skirtingais būdais, DTA ir TG kreivės. Jos yra panašios į gryno AN kreives, bet yra keli esminiai skirtumai.



**3 pav.** Kalcio amonio nitrato TG ir DTA kreivės, kai dolomitas yra: ištisinė linija – sumaišytas su AN milteliais; brūkšninė linija – įmaišytas į AN lydalą [9]

Pirmas svarbus skirtumas yra tas, kad pirmasis endoterminis efektas – AN kristalų perėjimas iš IV į III modifikaciją, įvyksta 7 °C aukštesnėje temperatūroje. Toks pokytis yra naudingas siekiant išvengti AN modifikacijos pokyčių sandėliuojant trąšas. Antras skirtumas – mėginyje, pagamintame sumaišant dolomitą su AN milteliais, pradingo III→II perėjimas, tai siejama su mažesniu drėgmės kiekiu. Trečiasis perėjimas ir lydymasis praktiškai nepakito lyginant su grynu AN. Pats svarbiausias skirtumas, leidžiantis įvertinti KAN trąšų stabilumą, yra reakcijos tarp karbonatų ir AN sukeltas endoterminis efektas. Šios reakcijos efektas iš dalies persidengia su AN terminės destrukcijos egzoterminiu efektu, todėl sunku nustatyti jo maksimumą, bet pradžia yra aiškiai matoma 231 °C temperatūroje. Maždaug toje pačioje temperatūroje prasideda ir bandinio masės mažėjimas, siejamas su amoniako išsiskyrimu pagal (1) ir (2) reakciją. Intensyvi AN destrukcija prasideda tik pasibaigus AN reakcijai su karbonatais. AN destrukcijos efekto maksimumas gaunamas 317,6 °C temperatūroje, lyginant su grynu AN šis efektas persistūmė daugiau nei 50 °C į aukštesnę temperatūrą [9, 10].

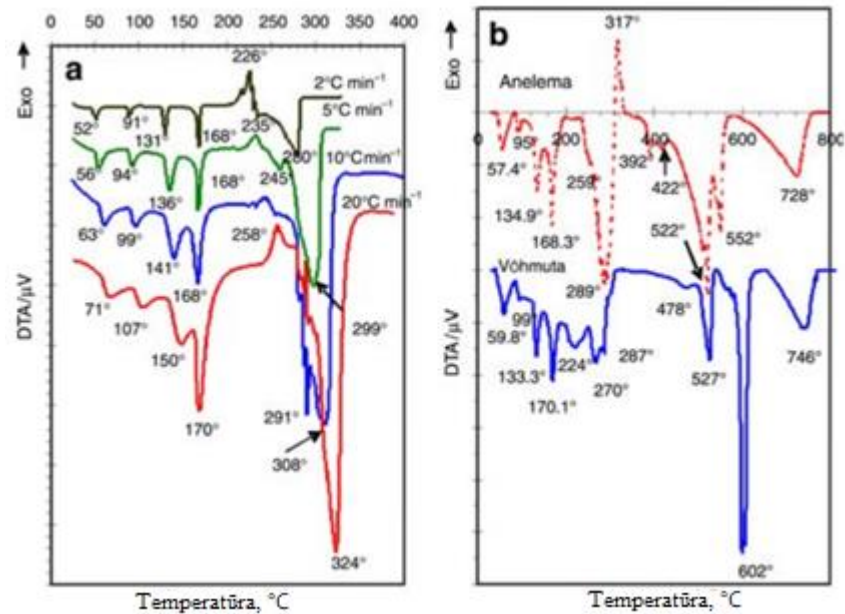
Dolomito įtaka AN terminiam stabilumui gali būti apibendrinta trimis teiginiais:

1. naudojant dolomitą IV→III perėjimas persistumia 7 °C į aukštesnę temperatūrą;
2. mažas karbonatų reakingumas užtikrina, kad reakcija tarp karbonatų ir AN nevyks žemose temperatūrose;
3. AN destrukcijos temperatūra padidėja net 50 °C.

### 1.2.3. Amonio nitrato granuliu, padengtų karbonatų sluoksniu, terminis stabilumas

Paprastai KAN yra gaminamas į AN lydalą įmaišant klinčių arba dolomito, taip gauta homogeniška masė vėliau yra granuliuojama. Karbonatais dengtos AN granulės nėra gaminamos pramonėje, todėl informacijos apie jų savybes yra nedaug. 4 paveiksle pateiktos gryno AN granuliu ir karbonatais dengtų AN granuliu diferencinės terminės analizės kreivės [11].



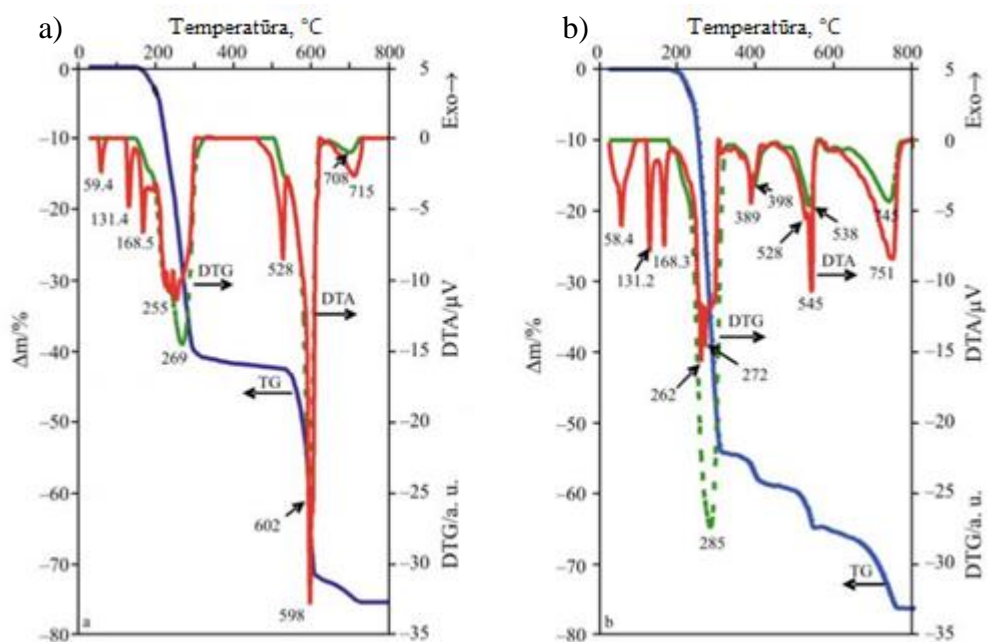


**4 pav.** DTA kreivės: a - gryno AN, esant skirtingiems temperatūros kilimo greičiams; b - dolomitu (raudona kreivė) bei klintimis (mėlyna kreivė) padengtų AN granulių [11]

4 paveiksle, a grafike, pateiktos gryno amonio nitrato DTA kreivės. Pirmi keturi endoterminiai efektai atitinka AN kristalinių modifikacijų pokyčius ir lydymąsi. AN terminis skilimas prasideda egzoterminiu efektu 226–258 °C temperatūroje, po kurio seka didelis endoterminis efektas, esantis 280–324 °C temperatūroje, kurį sukelia AN destrukcijos metu vykstančios reakcijos [11].

Tuo tarpu, dolomitu ir klintimis padengtų granulių DTA kreivėse (žr. 4b pav.) nėra AN destrukcijai būdingų smailių 220–320 °C intervale. Vietoje jų yra keli efektai susiję su reakcijomis vykstančiomis tarp AN ir karbonatų. Toliau sekančios smailės 392 ir 422 °C, 522 ir 552°C bei 728°C atitinka susidariusių magnio nitrato, kalcio nitrato ir nesureagavusių karbonatų skilimą [11].

Palyginimui, 5 paveiksle yra pateiktos homogeniškai sumaišytų KAN granulių, pagamintų naudojant tas pačias medžiagas, DTA kreivės [11].



**5 pav.** Homogeniškai sumaišyto KAN terminės analizės kreivės: klintys (a); dolomitas (b) [11]

Lyginant 4b ir 5 paveiksluose pateiktas kreives, matome, kad homogeniškų KAN granulių terminės analizės kreivės praktiškai nesiskiria nuo karbonatais padengtų AN granulių kreivių. Jose yra visos tos pačios smailės ir jos gautos beveik tose pačiose temperatūrose [11].

### **1.3. Kalcio amonio nitrato ir amonio nitrato įtaka augalų augimui**

Pagrindinė augalų maisto medžiaga esanti KAN ir AN trąšose yra azotas, todėl jų poveikis augalams yra labai panašus. Azotas sudaro 78% atmosferos oro, tačiau augalai jo pasisavinti negali. Augalams prieinamas tik dirvoje esantis amoniakinis ir nitratinis azotas. Augalams reikalingas abiejų formų azotas, todėl labai svarbu, kad tręšimas būtų subalansuotas. Šias trąšas yra patogu naudoti, nes jos turi vienodą kiekį amoniakinio ir nitratinio azoto, o tai palengvina tręšimo subalansavimą [12, 13].

Azotas yra vienas svarbiausių elementų visiems gyviems organizmams. Jis įeina į baltymų, fermentų, chlorofilo ir DNR sudėtį. Azotas sudaro 1,5% augalo sausosios masės. Azotas yra labiausiai augalų augimą skatinanti maisto medžiaga. Trūkstant azoto sulėtėja augalų augimas ir sumažėja chlorofilo kiekis, dėl to lapai būna maži ir pageltę. Pakankamas azoto kiekis yra ypač svarbus augalų vegetacijos pradžioje, tačiau per didelis kiekis stabdo augalų brendimą. Esant azoto pertekliui susidaro daug vegetatyvinės masės, dėl to nukenčia derlius ir lieka daug nitratinio azoto. Todėl tręšimą azotu reikia nutraukti augalams pradėjus brandinti vaisius [13, 14].

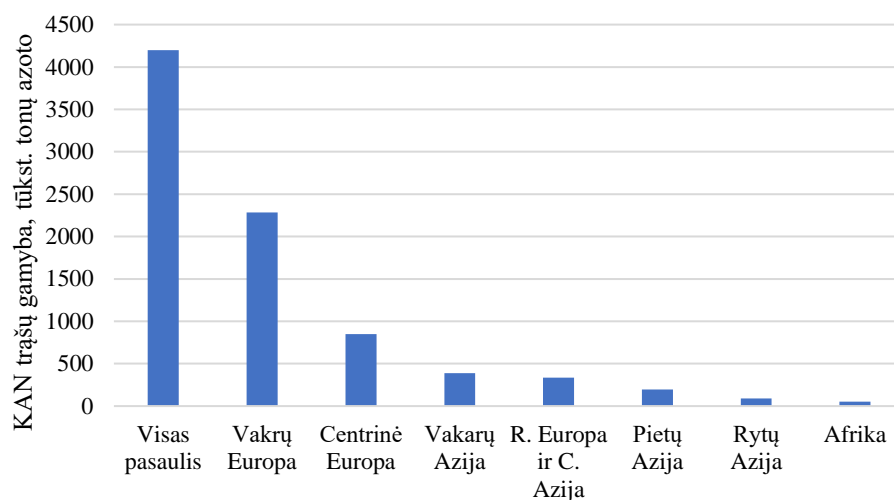
KAN trąšose be azoto yra ir kalcio bei magnio. Kalcis atlieka svarbų vaidmenį augalo medžiagų apykaitoje, padidina fermentų aktyvumą. Padeda augalo šaknų augimui ir medžiagų transportavimui iš šaknų į augalo stiebą ir lapus. Kalcis svarbus augaluose esantį nitratinį azotą paverčiant į amoniakinį, taip palengvinant baltymų sintezę. Palaiko šarmų ir rūgščių pusiausvyrą. Kalcis yra trečias elementas pagal augalų sunaudojamą kiekį. Taip pat kalcis pagerina dirvos savybes: mažina rūgštingumą ir didina azotą fiksuojančių bakterijų aktyvumą [15].

Magnis įeina į chlorofilo molekulės struktūrą, todėl yra būtinas normaliai augalo medžiagų apytakai. Magnis svarbus fosforo absorbcijai ir jo pernešimui augalo viduje. Didina fermentų aktyvumą. Trūkstant magnio augalų lapai pasidaro trapūs, parausta ir susigarankščiuoja kraštai. Dėl sumažėjusio chlorofilo kiekio sulėtėja fotosintezė [15, 16].

Taip pat, gali būti gaminamos KAN trąšos turinčios sieros, kai vietoje dolomito naudojamas kalcio sulfatas. Siera yra amino rūgščių (cistino ir metionino) sudėtinė dalis, todėl labai svarbi baltymų sintezėje. Taip pat svarbi vitaminų sintezėje [15, 16].

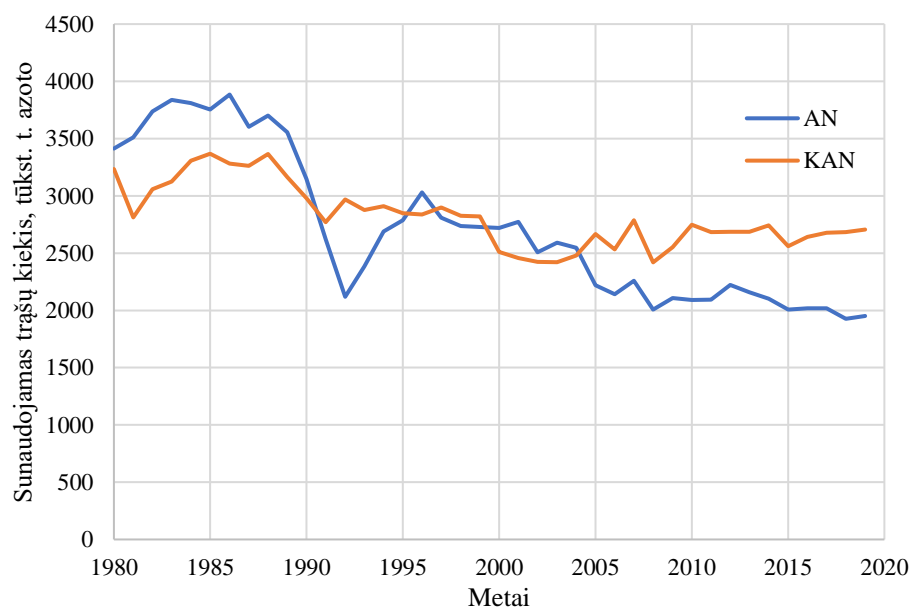
### **1.4. Kalcio amonio nitrato trąšų gamybos ir sunaudojimo apimtys**

Didžiausias KAN trąšų pranašumas lyginant su paprastu AN yra jo saugumas ir stabilumas. Dėl šios priežasties aukšto išsivystymo lygio ir saugumo standartų šalyse yra gaminama ir naudojama vis daugiau KAN trąšų. KAN trąšų gamybos apimtys 2020 m. skirtinguose pasaulio regionuose yra pateiktos 6 paveiksle [17].



6 pav. Kalcio amonio nitrato gamybos apimtys [17]

Iš pateikto grafiko matyti, kad aukšto išsivystymo regionuose, vakarų ir centrinėje Europoje, yra pagaminama beveik 75% viso pasaulio KAN trąšų. Nepaisant to, kad KAN trąšų gamyba yra sudėtingesnė už AN gamybą, jų sunaudojimas auga ir kai kuriuose regionuose yra didesnis už AN trąšų sunaudojimą. 7 paveiksle pateiktas sunaudojamas AN ir KAN trąšų kiekis vakarų ir centrinėje Europoje [17].



7 pav. Sunaudojamas AN ir KAN kiekis vakarų ir centrinėje Europoje [18]

Šiuose regionuose sunaudojamas AN kiekis vis dar yra didelis, bet jis stabiliai mažėja nuo 1985 m. ir KAN trąšų yra sunaudojama daugiau negu amonio nitrato jau 15 metų [18].

## 1.5. Trašų granuliavimas

### 1.5.1. Granulių susidarymo mechanizmas

Granuliavimas – tai smulkių kietų dalelių jungimasis į stambesnes daleles ir aglomeratus. Granuliuotas produktas yra patogesnis naudoti, mažiau dulka, todėl patiriami mažesni nuostoliai ir užtikrinamos saugios darbo sąlygos. Miltelių būsenos medžiagos paprastai yra granuliuojamos esant skystai fazei, dažniausiai vandeniui arba druskos tirpalui. Skystis suteikia medžiagai plastiškumo ir palengvina granulių formavimąsi. Be to, skystoji fazė dėl paviršiaus įtempimo ir kapiliarinių jėgų sujungia miltelius skysčio tilteliais, o jiems išdžiūvus, išsikristalizuoja kieta medžiaga ir tvirtai sujungia atskiras daleles. Bet svarbu, kad drėgmės nebūtų per daug, nes tada skystis pilnai apgaubia kietas daleles ir neleidžia joms sukibti. Kad granuliavimas vyktų sklandžiai drėgmės kiekis turi būti optimalus, o ištirpusių druskų koncentracija būti kuo didesnė. Tai galima pasiekti granuliuojant aukštesnėje temperatūroje, nes daugumos medžiagų tirpumas didėja keliant temperatūrą. Nuo drėgmės kiekio ir druskų koncentracijos tirpale priklauso susidarančių druskų tiltelių skaičius, o tai tiesiogiai nulemia granulių stiprumą [19].

### 1.5.2. Granuliavimo įrenginiai

Trašų granulės gali būti formuojamos skirtingais įrenginiais. Daugumą medžiagų galima granuliuoti keliais skirtingais granulatoriais. Nuo naudojamo įrenginio priklauso optimalios proceso sąlygos: drėgmės kiekis, temperatūra, trukmė. Todėl granuliuojama masė turi būti tinkamai paruošta atsižvelgiant į naudojamo granulatoriaus savybes [19, 20].

*Granuliavimo bokštas (priliavimas)* – pats paprasčiausias granuliavimo būdas, nes jame nėra jokių judančių dalių. Granuliuojamos medžiagos lydalas yra išpurškiamas smulkiais lašeliais bokšto viršuje. Jiems krentant žemyn lydalas atvėsta ir medžiaga sustingsta. Procesui paspartinti iš bokšto apačios į viršų gali būti pučiamas oras, taip pagreitinant lašelių ataušimą. Pagrindinis priliavimo trūkumas yra tas, kad reikalingas labai aukštas bokštas, užimantis didelį plotą [20].

*Būgniniai granulatoriai* sudaryti iš horizontalaus 5–12 m ilgio besisukančio būgno. Granuliuojama medžiaga tiekama pro vieną būgno galą, būgnui besisukant granulės juda išilgai būgno, dėl būgno pasvirimo kampo (1–2 °), ir išbyra kitame gale. Granulės formuojasi medžiagai riedant būgno sienoje. Tinkamam drėgmės kiekiui užtikrinti būgne gali būti įrengti vamzdžiai tirpalo ar vandens išpurškimui. Taip pat, gali būti įrengtos įvairios konstrukcijos mentės skirtos medžiagos maišymuisi palengvinti [20, 21].

*Sraigtiniai granulatoriai* – tai įrenginiai sudaryti iš 3–5 m ilgio lovio su vienu arba dviem sraigtais. Besisukant sraigtais medžiaga yra maišoma ir formuojasi granulės. Sraigto mentės, taip pat, stumia medžiagą link produkto išbyrėjimo angos. Sraigtiniai granulatoriai, lyginant su granuliavimo bokštais ar būgniniais granulatoriais, yra labai maži, tai palengvina jų įrengimą gamyklose [20, 22].

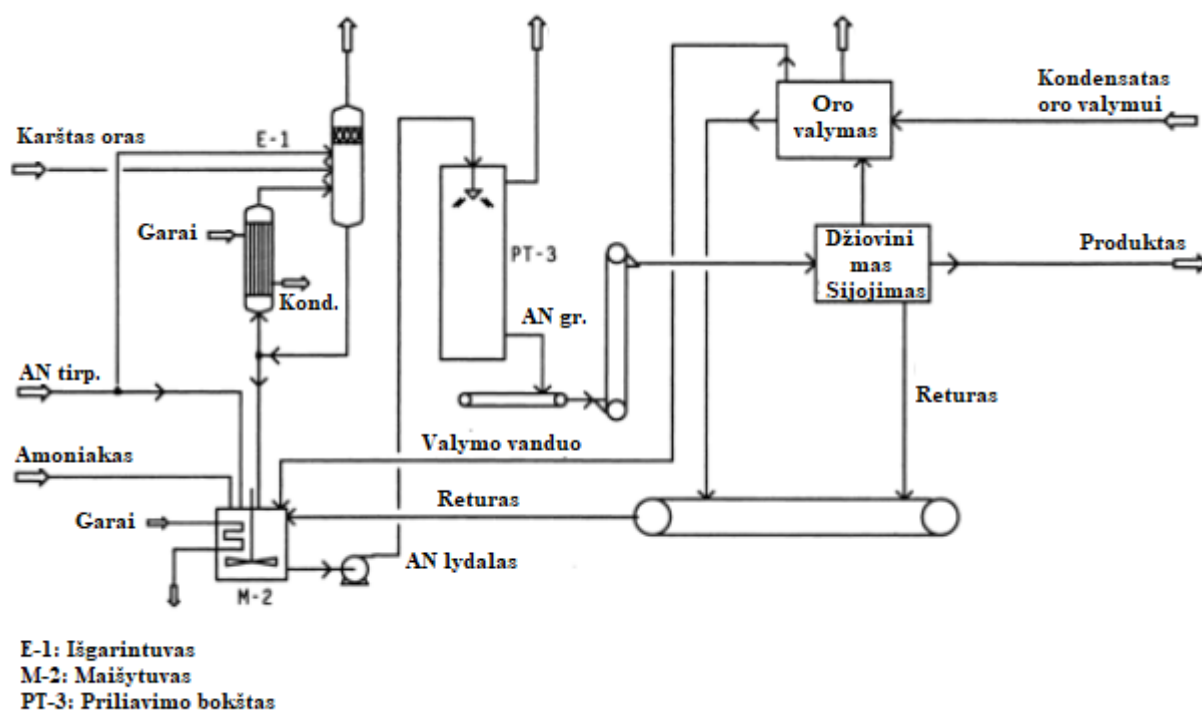
*Lėkštiniai granulatoriai* sudaryti iš besisukančio pasvirusio disko. Medžiaga beriama ant disko ir apipurškiama vandeniui arba tirpalui. Riedėdamos besisukančiu disku granulės kontaktuoja su nuolat tiekiamais medžiagos milteliais ir auga tol, kol persipila per lėkštės sienelę ir išbyra iš granulatoriaus. Šių granuliatorių skersmuo gali būti 1–6 metrai, o našumas – 1 t/h produkto iš 1 m<sup>2</sup> [22].

*Pseudoverdančio sluoksnio granuliuose* sukuriama vertikalus oro srautas, kuriame pakibusios granulės kontaktuoja su išpurškiamu tirpalu. Oro srautas išgarina tirpalą, o kieta medžiaga išsikristalizuoja ant granulės paviršiaus. Tokiais aparatais galima granuluoti naudojant tirpalus arba lydalus. Procesui didelę įtaką turi naudojamų dujų savybės: temperatūra, drėgmė, srauto greitis. Su oro srautu iš aparato gali būti išnešamos ir smulkios granulės bei dulkės, todėl panaudotas oras turi būti valomas, o surinkta medžiaga gražinama į procesą [22, 23].

## 1.6. Gamybos technologijos

### 1.6.1. Amonio nitrato priliavimo technologija

Tręšimui naudojamas amonio nitratas dažniausiai yra priliuojamas – karštas AN lydalas išpurškiamas aukšto bokšto viršuje, krisdami lydalo lašeliai atvėsta ir sustingsta, taip gaunamos granulės. Amonio nitrato priliavimo technologinė schema pateikta 8 paveiksle.

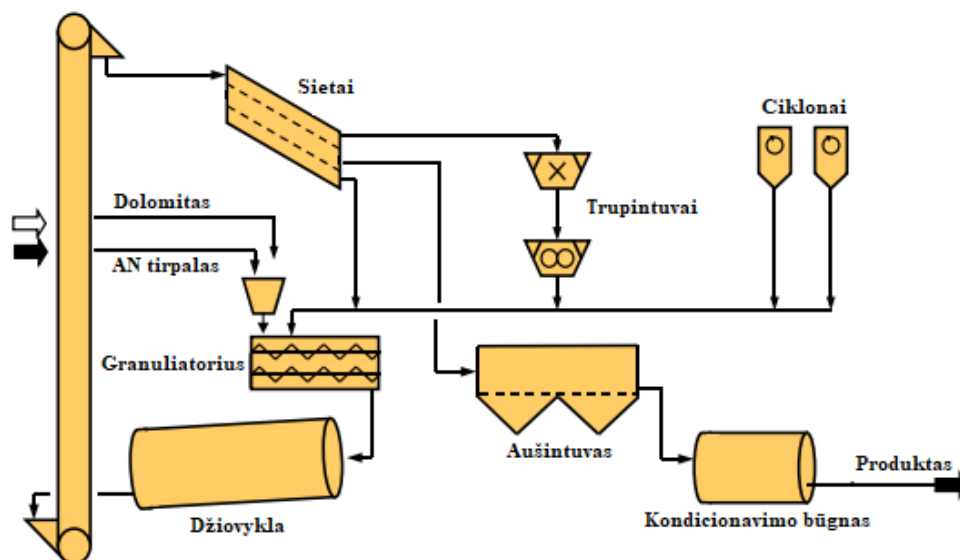


8 pav. Amonio nitrato priliavimo technologinė schema [24]

Naudojant šį granuliavimo metodą reikia gauti labai mažai drėgmės turintį AN lydalą, todėl AN tirpalas turi būti sukonzentruotas išgarintuve. Sukonzentruotas AN lydalas tiekiamas į maišytuvą, kuriame yra įmaišomas returas. Karštais garais palaikoma aukšta temperatūra, kad lydalas nepradėtų kristalizuotis. Paruoštas AN lydalas yra tiekiamas į granuliavimo bokšto viršų ir išpurškiamas smulkiais lašeliais. Lašeliai krisdami šalto oro sraute atvėsta ir sustingsta. Gautos AN granulės yra išdžiovinamos, nusijojama prekinė frakcija ir galutinis produktas tiekiamas į sandėlius [24].

### 1.6.2. Kalcio amonio nitrato gamybos technologija

Labiausiai paplitusi ir dažniausiai naudojama KAN trąšų gamybos technologinė schema pateikta 9 paveiksle. Šioje schemoje pavaizduotas sraigtinis granulatorius, bet gali būti naudojami ir kitokie granulatoriai nekeičiant kitų esminių gamybos stadijų. Nuo naudojamo granulatoriaus priklauso tik granuliuojamos masės paruošimas [25].

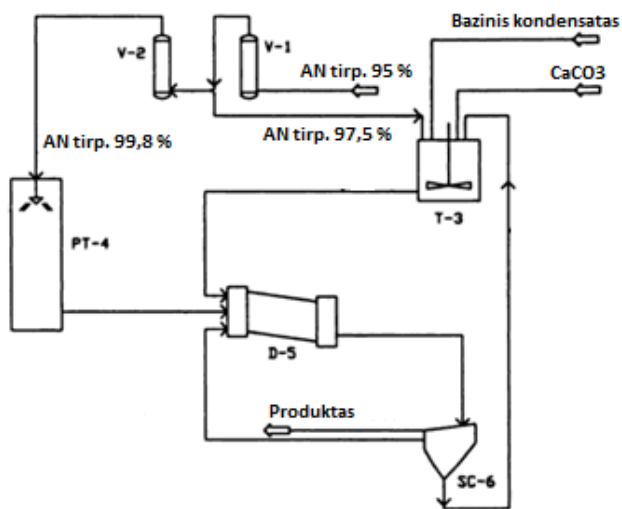


9 pav. KAN gamybos technologinė schema [25]

AN tirpalas yra sumaišomas su dolomito miltais ir tiekiamas į granuliatorių. Susiformavę granulės patenka į džiovyklą, kur yra išdžiovinamos ir toliau tiekiamos ant sietų. Sietais atskiriamos tinkamo dydžio granulės, o returas yra gražinamas į granuliatorių. Returą sudaro per mažos granulės, sutrupintos per didelės granulės bei dulkės atskirtos ciklonuose iš džiovinimui ir aušinimui naudojamo oro. Tinkamo dydžio granulės yra ataušinamos ir kondicionavimo būgne padengiamos specialiomis medžiagomis, kurios sumažina jų higroskopiškumą. Gautas produktas toliau tiekiamas į sandėlius [25].

### 1.6.3. Dolomitu dengtų amonio nitrato granulių gamyba

Pramonėje dolomitu dengtų amonio nitrato granulių gamyba nėra taikoma. Artimiausias amonio nitrato dengimo pavyzdys pramonėje yra „AZF“ trąšų gamykloje naudotas kombinuoto granuliavimo metodas. Šio proceso technologinė schema pateikta 10 paveiksle [26].



- V-1, V-2 Išgarintuvai
- T-3 Sumaišytuvas
- PT-4 Priliavimo bokštas
- D-5 Granuliavimo būgnas
- SC-6 Sietas

10 pav. „AZF“ kombinuoto granuliavimo technologinė schema [26]

Šioje technologijoje AN granulės, gautos priliavimo metodu, yra dengiamos įprasta KAN trąšų mase naudojant būgninį granuliatorių. Naudojant KAN trąšų masę granulės pasidengia lengviau negu naudojant dolomitą, nes amonio nitratas veikia, kaip rišančioji medžiaga. Tačiau toks produktas savo terminėmis savybėmis arba higroskopiškumu nesiskiria nuo įprastinių KAN trąšų, o azoto koncentracijos padidėjimas yra minimalus [26].

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Medžiagos ir tyrimo metodai

#### 2.1.1. Naudotos medžiagos

1. Amonio nitratas ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )  $\geq 98\%$  „Sigma-Aldrich“ [27];
2. Petrašiūnų dolomitas;
3. Natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ )  $\geq 97\%$  „Sigma-Aldrich“ [28];
4. Boro rūgštis ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )  $\geq 99.5\%$  „Sigma-Aldrich“ [29];
5. Druskos rūgštis ( $\text{HCl}$ ) 37% „Sigma-Aldrich“ [30];
6. Kalio hidroksidas ( $\text{KOH}$ )  $\geq 85\%$  „Sigma-Aldrich“ [31];
7. Natrio nitritas ( $\text{NaNO}_2$ )  $\geq 97\%$  „Sigma-Aldrich“ [32];
8. Trilonas B. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 99% „Sigma-Aldrich“ [33].

#### 2.1.2. Cheminės analizės metodai

Amoniakinio azoto koncentracija nustatyta Kjeldalio metodu, naudojant Kjeldalio distiliavimo įrenginį „Gerhardt Vapodest 45s“. Dviejų lygiagrečiai atliekamų bandymų rezultatai, esant pasiklivimo tikimybei  $P=0,95$ , neturi skirtis daugiau kaip 0,3% , galutinis bandymo rezultatas yra šių rezultatų aritmetinis vidurkis [34]. Kadangi vienintelė naudota medžiaga, turinti azoto, yra amonio nitratas kuriame yra vienodi kiekiai amoniakinio ir nitratinio azoto, tai nustatomas bus tik amoniakinio azoto kiekis, o bendras azoto kiekis bus apskaičiuojamas.

Kalcio ir magnio kiekiai nustatomi titravimo metodu. Analizė susideda iš dviejų titravimų: pirmo titravimo metu nustatomas CaO kiekis, o antrojo – bendras CaO ir MgO kiekis [34].

#### 2.1.3. Fizikinių – cheminių savybių nustatymo metodai

Granuliuotos trąšos frakcionuotos RETSCH firmos pintais sietais (DIN-ISO 3310/1), kurių akučių dydis: 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 mm, o frakcijos kiekis nustatytas sveriant elektroninėmis svarstyklėmis „KERN EW/EG-N“ (svarstyklių tikslumas  $\pm 0,001$  g) [35].

Granulių stiprumo bandymas atliktas naudojant „Unichim IPG-1M“ granulių presą. Iš kiekvieno bandinio buvo paimta po 20 granulių, išmatuotas jų stiprumas ir apskaičiuotas matavimų vidurkis. Granulių stiprumo riba apskaičiuota priimant, kad granulių skersmuo lygus frakcijos vidurkiui: 2–3 mm frakcijos vidurkis 2,5 mm, o 3–5 mm vidurkis 4 mm [36].

Drėgmės kiekio nustatymas atliktas elektroniniu drėgmės analizatoriumi – „KERN MLS-N“, kurio veikimas pagrįstas termogravimetriniu principu, t. y. svorio mažėjimu kaitinant bandinį iki pastovios masės [37].

Higroskopiškumas. Atliekami du higroskopiškumo bandymai. Vieno bandymo metu trąšų mėginiai yra laikomi eksikatoriuje su vandeniu, antro bandymo metu – su sočiu natrio nitrito tirpalu. Mėginių svoris  $\sim 1$  g. Matuojant bandinių higroskopiškumą virš vandens, mėginiai yra sveriami kas 2 valandas, o virš natrio nitrito tirpalo – kas 1 parą. Bandymas tęsiamas iki tirpalo susidarymo ir granulių suirimo [38].



pH matavimas buvo atliktas pH–metru HANNA pH 211 su stikliniu elektrodu HI1131B [38].

#### 2.1.4. Instrumentinės analizės metodai

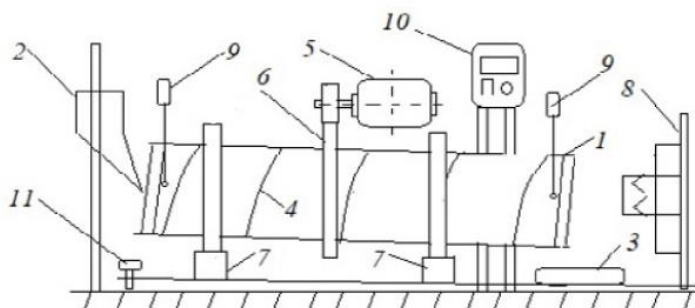
Terminė analizė atlikta diferenciniu skenuojančiu kalorimetru „NETZCH DSC 214 Polyma“. Temperatūra keliama nuo 10 °C iki 150 °C, 5 K/min greičiu. Apiplaunančios dujos – azotas, tiekimas 20 ml/min debitu. Naudojamas aliumininis tигlis, bandinio masė  $1,60 \pm 0,02$  mg [39].

Optinė mikroskopinė analizė atlikta „Leica DM500“ optiniu mikroskopu [40].

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru DRON–6 su  $\text{CuK}\alpha$  spinduliuote. Naudotas nikelio filtras. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, įtampa – 30 kV, srovės stiprumas – 20 mA, sukimo kampas  $2\theta$  – nuo 3 iki 70. Medžiagos identifikuotos naudojant kompiuterinės PDF – 2 DATA duomenų bazės duomenis [41].

#### 2.1.5. Granuliavimo metodika

Visi bandiniai buvo granuliuojami laboratoriniu būgniniu granuliatoriumi (žr. 11 pav.). Granuliuojama masė ruošama iš AN ir dolomito miltelių, o pasirinktam drėgmės kiekiui pasiekti naudojamas distiliuotas vanduo. Visi bandiniai granuliuojami ~100 g porcijomis. Į granuliatorių pučiamas karštas oras, tokiu būdu granuliatoriuje palaikoma 55–65 °C temperatūra. Būgno pasvirimo kampas 5°, sukimosi greitis – 27 aps/min. Granuliavimo trukmė 10 minučių [34].



**11 pav.** Laboratorinis būgninis granuliatorius [34]: 1 – granuliatoriaus būgnas; 2 – žaliavų tiekimas; 3 – produkto nubyrijimas; 4 – kreipiančios mentelės; 5 – elektros variklis; 6 – krumpliaratis; 7 – atraminiai ritiniai; 8 – karšto oro tiekimas; 9 – termoporos; 10 – valdymo pultas; 11 – būgno pasvirimo kampo fiksiatorius.

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Optimalaus drėgmės kiekio kalcio amonio nitrato granuliavimui nustatymas

Drėgmės kiekis granuliuojamoje masėje yra vienas iš svarbiausių granuliavimo parametrų. Drėgmės kiekis turi labai didelę įtaką granuliu formavimosi procesui ir net nedidelis nukrypimas nuo optimalaus drėgmės kiekio gali sutrikdyti granuliavimo procesą. Esant drėgmės trūkumui gaunamos labai smulkios granulės, o kai drėgmės per daug, visa masė gali sulipti į vieną gabalą.

Siekiant nustatyti optimalų drėgmės kiekį granuliuojamame kalcio amonio nitrato mišinyje buvo paruošti 6 bandiniai, kurių drėgmės kiekis kinta nuo 6 iki 11%. Paruoštų bandinių sudėtis pateikta 2 lentelėje.

2 lentelė. Bandinių sudėtis

Bandinio Nr.	Sudėtis, g				Drėgmės kiekis granuliuojamoje masėje, %
	Dolomitas	Amonio nitratas (sausas)	Drėgmė amonio nitrato	Papildomas vandens kiekis	
1	21,2	74,0	4,8	1,3	6
2				2,4	7
3				3,5	8
4				4,7	9
5				5,8	10
6				7,0	11

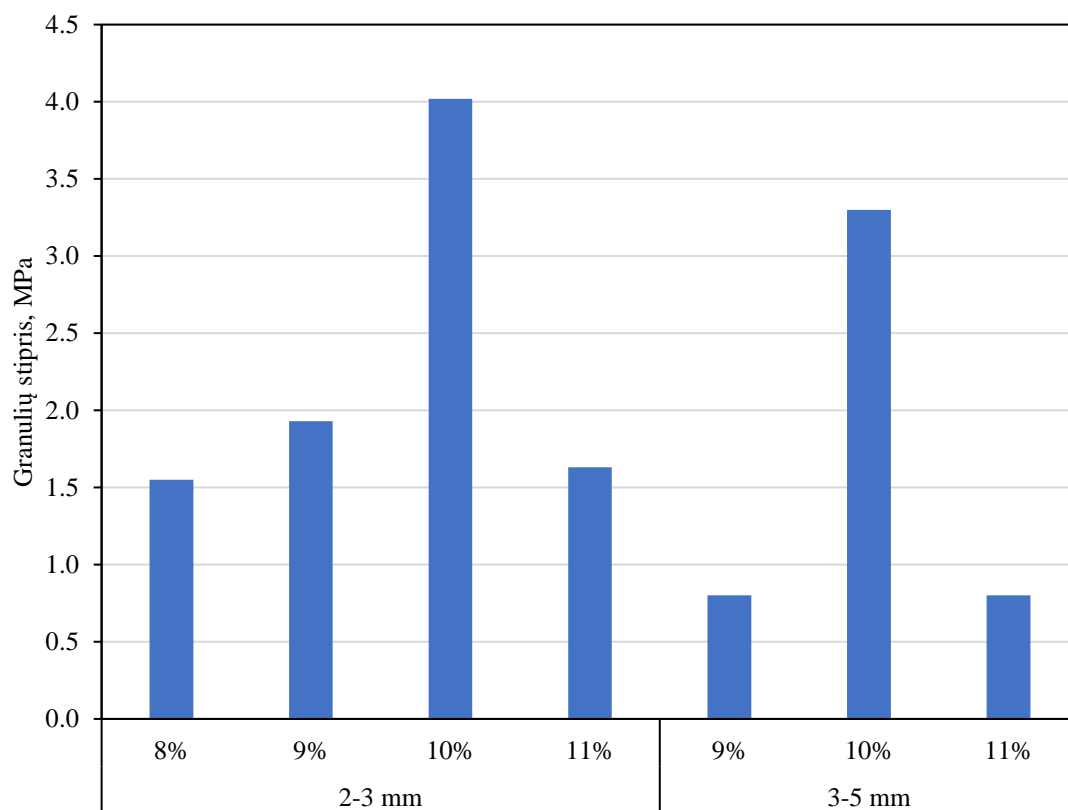
Apskaičiavus kiekvienam bandiniui reikalingą vandens kiekį buvo atliktas granuliavimas, o gautų granuliu kokybė įvertinama pagal jų granulimetrinę sudėtį (žr. 3 lentelė) ir granuliu stiprį.

3 lentelė. Bandinių granulimetrinė sudėtis

Bandinio Nr.	Drėgmės kiekis, %	Granulimetrinė sudėtis, %				
		< 1 mm	1–2 mm	2–3 mm	3–5 mm	> 5 mm
1	6	48,8	49,6	1,6	-	-
2	7	17,9	78,8	3,3	-	-
3	8	11,7	70,4	17,3	0,6	-
4	9	5,5	31,3	46,3	16,9	-
5	10	9,6	29,9	16,8	25,9	17,8
6	11	16,5	41,4	17,2	15,8	9,1

Pramonėje dažniausiai gaminamos 2–3 mm dydžio granulės. Pagal šį kriterijų geriausias rezultatas gautas naudojant 9% drėgmės mišinį. Tačiau granulimetrinė sudėtis nėra pats svarbiausias granuliavimo kokybės įvertinimo parametras, todėl prieš pasirenkant tolimesniems granuliavimams naudojamą drėgmės kiekį buvo atliktas granuliu stiprio bandymas.

Granuliu stiprio nustatymui naudotos 2–3 mm ir 3–5 mm granulės. Kiekvieno bandymo metu buvo gniuždoma po 20 granuliu ir apskaičiuojamas stiprumo vidurkis. 1 ir 2 bandinio, taip pat 3 bandinio 3–5 mm frakcijos, granuliu stipris nenustatytas, dėl per mažo granuliu kiekio. Gniuždymo bandymo rezultatai pateikti 12 paveiksle.



**12 pav.** KAN granulių stiprio priklausomybė nuo drėgmės kiekio granuliuojamame mišinyje

Atsižvelgiant į gautus granulimetrinės sudėties ir granulių stiprio rezultatus galima teigti, kad kokybiškiausios KAN granulės gaunamos naudojant 10% drėgmės turintį mišinį. Šių granulių stipris yra daugiau nei dvigubai didesnis už kitų bandinių. Todėl visiems tolimesniems KAN granuliavimams buvo naudota 10% drėgmės.

Siekiant nustatyti optimaliausią amonio nitrato bei dolomito santykį, buvo paruošti 4 bandiniai atitinkamu santykiu (AN:dolomitas): 2:1; 2,5:1; 3:1 ir 3,5:1.

### 2.2.2. Optimalaus drėgmės kiekio amonio nitrato granuliavimui nustatymas

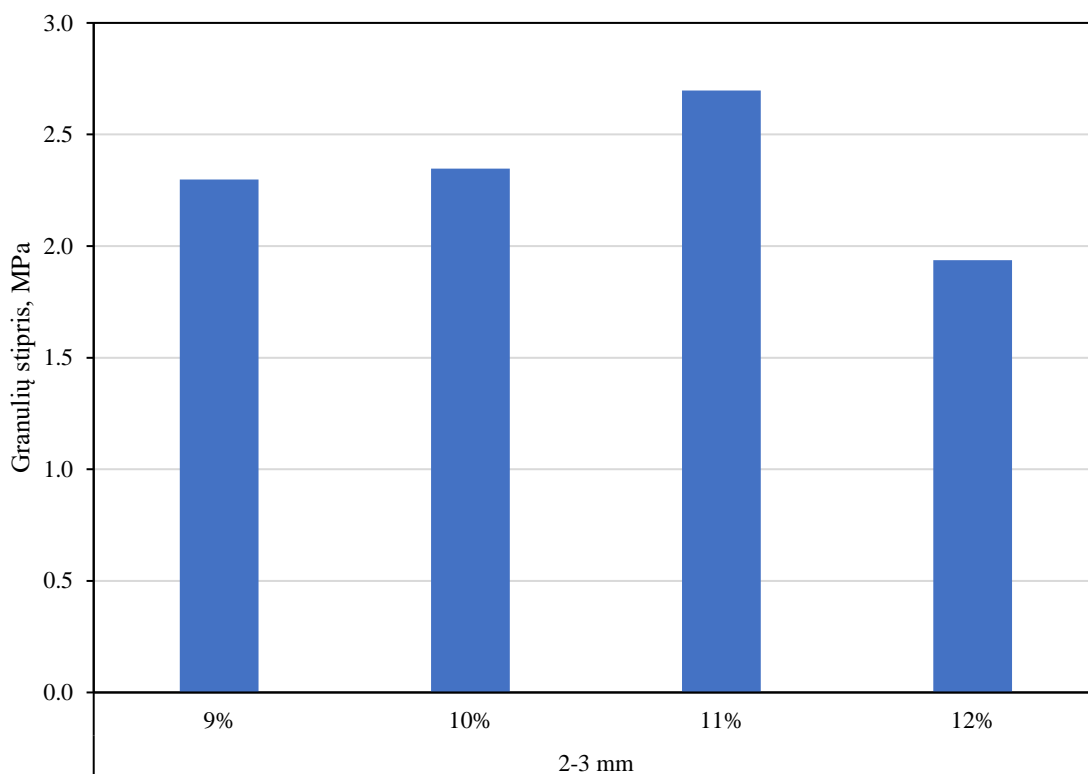
Siekiant nustatyti optimalų drėgmės kiekį AN granuliavimui, atliktas analogiškas bandymas kaip ir KAN drėgmės nustatymui. Paruošti skirtingos drėgmės bandiniai, turintys 9–12% drėgmės, o granuliavimo kokybę įvertinta pagal gautų granulių granulimetrinę sudėtį (žr. 4 lentelė) ir stiprį (žr. 13 pav.).

**4 lentelė.** Amonio nitrato bandinių granulimetrinė sudėtis

Bandinio Nr.	Drėgmės kiekis, %	Granulimetrinė sudėtis, %			
		< 1 mm	1–2 mm	2–3 mm	3–5 mm
1	9	16,1	71,9	11,6	0,5
2	10	10,4	51,5	31,9	6,2
3	11	6,2	57,9	31,9	4,0
4	12	6,1	64,2	25,3	4,4

Vertinant pagal granulimetrinę sudėtį geriausi bandiniai gauti naudojant 10 ir 11% drėgmės turinčius mišinius. Taip pat galima teigti, kad AN granuliavimui drėgmė turi mažiau įtakos negu KAN granuliavimui: skirtumai tarp AN bandinių granulimetrinės sudėties yra daug mažesni nei tarp KAN bandinių. Be to, gautas labai mažas kiekis 3–5 mm granulių, o didesnių nei 5 mm granulių negauta išvis. Tai įrodo, kad netirpūs dolomito milteliai veikia kaip granuliavimo centrai.

Taip pat buvo vertinama drėgmės įtaka AN granulių stipriui, bandymo rezultatai pateikti 13 paveiksle.



**13 pav.** AN granulių stiprio priklausomybė nuo drėgmės kiekio granuliuojamame mišinyje

Granulių kokybę vertinant pagal jų stiprį, matome, kad stipriausios granulės gautos naudojant 11% drėgmės. Tačiau, atsižvelgiant į tai, kad skirtumas tarp 10% ir 11% drėgmės bandinių yra ganėtinai mažas, tolimesniems AN granuliavimams buvo naudota 10% drėgmės, kaip ir KAN granuliavimui. Taip sumažinamas kintamųjų skaičius tarp KAN ir AN granulių bandinių.

### 2.2.3 Amonio nitrato dengimo dolomitu būdai

Amonio nitrato dengimui dolomitu buvo naudojamos 2–3 mm ankščiau sugranuliuotos AN granulės ir dolomito milteliai. Granuliavimui buvo paruošti bandiniai, kurių sudėtis: 50 g AN granulių; 14,29 g dolomito; 1,6 g vandens. Vandens kiekis apskaičiuotas taip, kad dolomito miltelių drėgmė būtų 10%. Siekiant gauti kuo homogeniškesnę dolomito dangą išbandyti du skirtingi AN dengimo būdai ir iš jų pasirinktas vienas tolimesniems granuliavimams. Naudoti AN dengimo dolomitu būdai:

1. Dolomitas sumaišomas su vandeniu. Tada sausos AN granulės sumaišomos su drėgnais dolomito milteliais ir granuliuojama.
2. Sausas dolomitas sumaišomas su sausomis AN granulėmis, tada įmaišomas vanduo ir granuliuojama.

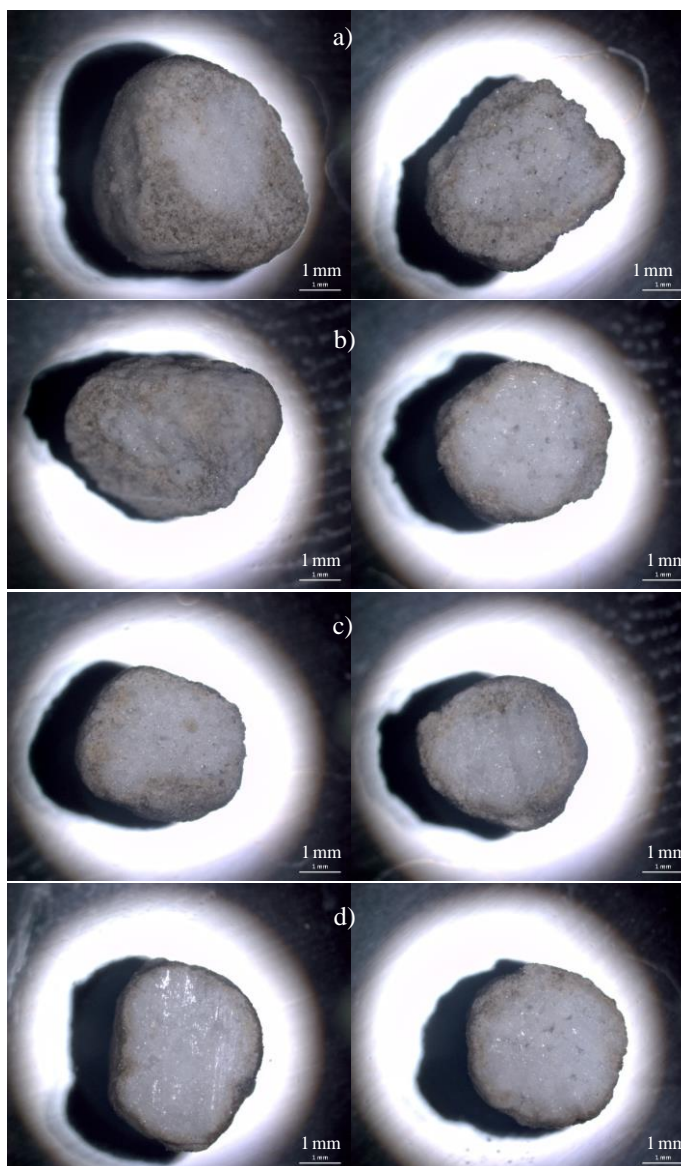
Atlikus abu bandymus ir vizualiai įvertinus gautas granules buvo akivaizdu, kad granuliuojant pirmuoju metodu dolomitas nepadengia AN granulių, bet sulimpa į dolomito miltelių aglomeratus. Naudojant antrą granuliavimo metodą, buvo gautos ganėtinai tolygiai padengtos granulės, o laisvų dolomito miltelių kiekis buvo nedidelis. Remiantis šiais rezultatais visi tolimesni AN granulių dengimo dolomitu bandymai buvo atliekami antruoju metodu.

Tolimesniems trąšų savybių tyrimams paruošti bandiniai naudojant 2–3 mm ir 3–5 mm dydžio AN granules ir keičiant AN:dolomito santykį (2:1; 2,5:1; 3:1 ir 3,5:1). Šių bandinių sudėtis pateikta 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Dengtų amonio nitrato granulių bandinių sudėtis

Bandinio Nr.	AN granulių dydis	AN granulių kiekis, g	Dolomito miltelių kiekis, g	AN:dolomito santykis	Vandens kiekis, g
1	2–3 mm	50	25,00	2:1	2,8
2			20,00	2,5:1	2,3
3			16,67	3:1	1,9
4			14,29	3,5:1	1,6
5	3–5 mm	50	25,00	2:1	2,8
6			20,00	2,5:1	2,3
7			16,67	3:1	1,9
8			14,29	3,5:1	1,6

Iš gautų granulių buvo atrinktos kelios 3–5 mm granulės ir padarytos jų skerspjūvio mikroskopinės nuotraukos, kurios yra pateiktos 14-ame paveiksle. 2–3 mm frakcijos granulės nebuvo fotografuojamos, nes jų nepavyko tvarkingai perpjauti pusiau, taip, kad būtų matomas dolomito dangos storis.



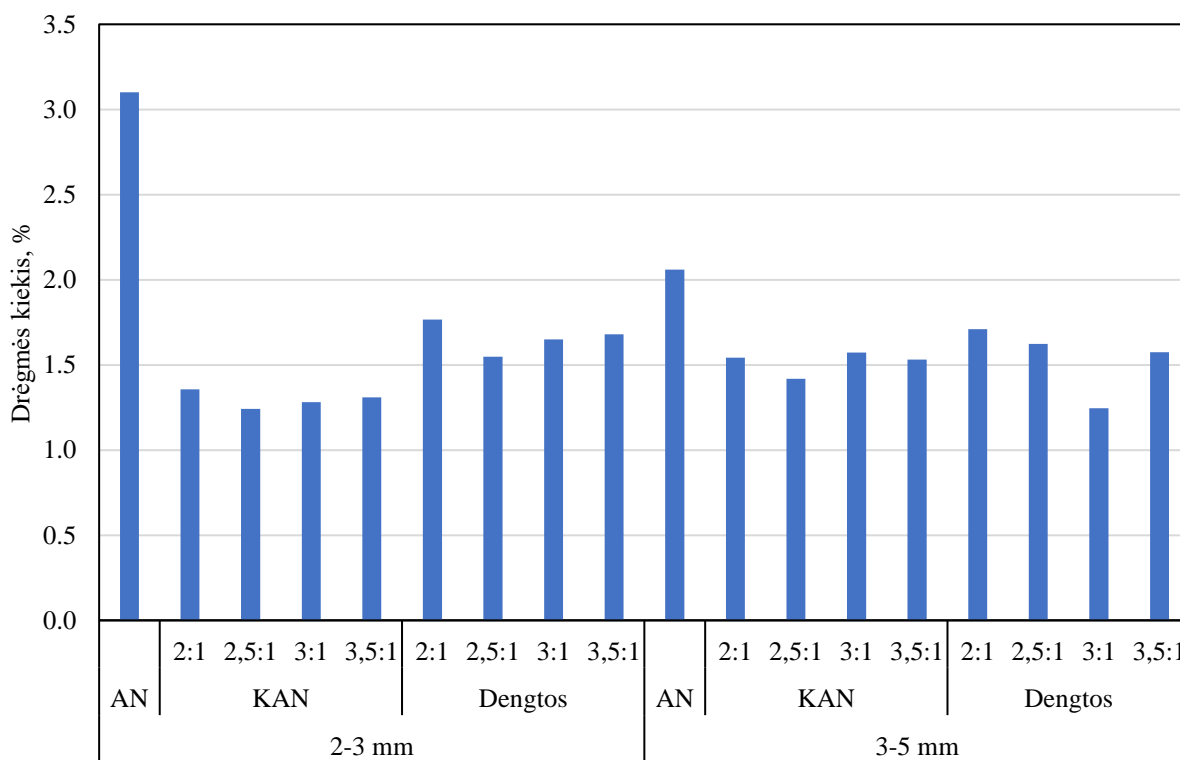
**14 pav.** Dolomitu padengtų AN granulių skerspjūvio nuotraukos. AN:dolomito santykis: a) 2:1; b) 2,5:1; c) 3:1; d) 3,5:1

Pateiktose nuotraukose aiškiai matosi baltos AN granulės padengtos pilku dolomito sluoksniu. Naudojant mažesnį dolomito kiekį (AN:dolomito santykiui didėjant) dangos sluoksnis yra akivaizdžiai plonesnis. Tačiau lyginant to paties bandinio skirtingas granules matosi, kad dolomitas yra pasiskirstęs labai netolygiai. Tai ypač gerai matosi 2,5:1 bandinyje: viena granulė yra sudaryta praktiškai vien iš dolomito, o kita padengta 0,5 mm nesiekiančiu sluoksniu. Šios nuotraukos įrodo, kad AN granules padengti dolomitu naudojant būgninį granuliatorių yra įmanoma, bet padengimo kokybė ir tolygumas nėra idealus. Padengimo kokybė, tikriausiai, galėtų būti pagerinta nustatius optimalias granuliavimo sąlygas ir metodus, pavyzdžiui, drėgmės kiekį, temperatūrą, drėgmės išpurškimą.

## 2.2.4. Gautų produktų fizikinės cheminės savybės

### 2.2.4.1. Drėgmės kiekis išdžiovintose granulėse

Drėgmė yra viena iš svarbiausių trąšų savybių, kurios kiekis turi įtakos kitų savybių, ypač sudėties nustatymui. Granuliavimo metu gautos granulės buvo džiovintos 60 °C temperatūroje 1 parą. Drėgmės analizatoriumi nustatyta granulių drėgmė pateikta 15 paveiksle.



15 pav. Drėgmės kiekis granulėse

Iš 15 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didžiausias drėgmės kiekis yra gryno AN granulėse. 2–3 mm dydžio AN granulių drėgmė viršija 3%, o 3–5 mm granulių drėgmė yra apie 2%. Tokį skirtumą galėjo lemti didesnis smulkių granulių paviršiaus plotas, dėl jo granulės greičiau absorbuoja drėgmę iš aplinkos oro. Lyginant skirtingo dydžio KAN granules matomas priešingas efektas: mažesnėse granulėse yra mažiau drėgmės, bet skirtumas nėra toks didelis kaip tarp AN granulių, siekia vos 0,2%. Tai galima paaiškinti lengvesniu mažų granulių džiovimu po granuliavimo. Dengtose granulėse nėra drėgmės kiekio priklausomybės nuo granulių dydžio, visuose bandiniuose drėgmės kiekis svyruoja apie 1,5%. Skirtingas AN ir dolomito santykis, taip pat, neturi įtakos granulių drėgmei.

### 2.2.4.2. Gautų granulių tirpalo pH

Vienas iš AN trūkumų yra jo rūgštingumas. Naudojant daug šių trąšų dirvožemis gali tapti per rūgštus, tai kenkia daugumos augalų augimui, o lietaus vandeniui išplaunant trąšas į upes ir ežerus gali būti sutrikdytos ekosistemos. KAN esantys karbonatai neutralizuoja trąšas ir sumažina jų poveikį dirvos pH. Siekiant tiksliai įvertinti šį efektą buvo nustatytas visų bandinių 10% tirpalo pH. Matavimo rezultatai pateikti 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Bandinių tirpalo pH matavimo rezultatai

Bandinys	AN	KAN				Dengtas AN			
		2:1	2,5:1	3:1	3,5:1	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1
AN:dolomito santykis									
pH	5,05	6,85	6,90	6,80	6,70	6,85	6,85	6,75	6,70

Iš 10-toje lentelėje pateiktų 2–3 mm granuliu 10% tirpalo pH verčių matyti, kad AN granuliu tirpalo pH yra 5,05, tai yra silpnai rūgšti terpė. Į AN pridėjus dolomito gaunama labai artima neutraliai pH vertė: 6,70–6,90. Vertinant pH priklausomybę nuo sudėties, matyti, kad pH didėja, didėjant dolomito kiekiui, bet skirtumas tarp 3,5:1 ir 2:1 AN–dolomito santykio bandinių yra labai mažas. Toks pat efektas matomas ir dengtų granuliu bandiniuose. Tai pat buvo nustatytas ir 3–5 mm granuliu tirpalo pH, gauti rezultatai buvo praktiškai identiški. Taigi, galima daryti išvadą, kad dolomito priedas efektyviai neutralizuoja AN ir jo tirpalo terpė tampa artima neutraliai.

### 2.2.4.3. Amoniakinio azoto koncentracija gautose granulėse

Azoto kiekis yra pagrindinė azoto trąšų savybė. Remiantis azoto koncentracija trąšose apskaičiuojama kiek jų reikia tręšimui, todėl svarbu, kad azoto koncentracija būtų nustatyta tiksliai. Amonio nitrato yra vienodas kiekis amoniakinio ir nitratinio azoto, todėl buvo nustatytas tik amoniakinis, o nitratinio azoto kiekis priimamas toks pat kaip ir amoniakinio. Nustatyta amoniakinio azoto koncentracija KAN bandiniuose pateikta 7 lentelėje.

**7 lentelė.** Amoniakinio azoto koncentracija KAN bandiniuose

Bandinys	KAN 2–3 mm				KAN 3–5 mm			
	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1
Nustatyta konc., %	12,11	12,75	13,35	13,95	12,06	12,89	13,34	13,94
Teorinė konc., %	11,70	12,50	13,10	13,60	11,70	12,50	13,10	13,60
Paklaida, %	3,5	2,0	1,9	2,6	3,1	3,1	1,8	2,5

Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad bandinių nustatytos amoniakinio azoto vertės yra artimos teorinėms vertėms, kurios buvo apskaičiuotos pagal panaudotų komponentų kiekius. Paklaidos neviršija 3,5%. Amoniakinio azoto koncentracija dolomitu dengtų AN granuliu bandiniuose pateikta 8 lentelėje.

**8 lentelė.** Amoniakinio azoto koncentracija dengto AN bandiniuose

Bandinys	Dengtas AN 2–3 mm				Dengtas AN 3–5 mm			
	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1
Nustatyta konc., %	11,74	12,53	13,78	14,15	12,48	13,19	14,64	13,67
Teorinė konc., %	11,70	12,50	13,10	13,60	11,70	12,50	13,10	13,60
Paklaida, %	0,3	0,2	5,2	4,0	6,7	5,5	11,8	0,5



Iš 8-toje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad dengto AN bandiniuose nustatytas amoniakinio azoto kiekis yra artimas teorinėms vertėms, bet nukrypimai nuo teorinių verčių yra didesni negu KAN bandiniuose. Taip pat, galima teigti, kad nustatytas azoto kiekis dažniausiai yra didesnis už teorinę vertę. Iš to galima daryti išvadą, kad dalis dolomito miltelių neprilipo prie AN granulių, ypač 3–5 mm bandiniuose, dėl jų mažesnio paviršiaus ploto.

Pagal nustatytą azoto koncentraciją galima įvertinti AN granulių padengimo dolomitu kokybę: bandiniai kurių azoto koncentracija yra artima teorinei buvo padengti kokybiškai, tuo tarpu bandiniai, kurių azoto koncentracija gerokai viršija teorinę yra padengti prasčiau, nes dalis dolomito liko miltelių pavidalo ir neprilipo prie granulių. Šiuo požiūriu labiausiai išsiskiria 3:1 santykio, 3–5 mm frakcijos bandinys – jo amoniakinio azoto koncentracija aukštesnė nei teorinė 11,8%.

#### 2.2.4.4. Kalcio ir magnio oksidų koncentracija gautose granulėse

Kalcis ir magnis yra antrinės augalų maisto medžiagos, todėl jų kiekis dirvoje turi būti pakankamas normaliam augalų augimui ir vystymuisi. Be to, kalcio ir magnio karbonatai padeda reguliuoti dirvos pH – mažina jos rūgštingumą. Nustatyta kalcio ir magnio oksidų koncentracija gautose granulėse yra pateikta 9 lentelėje.

**9 lentelė.** Kalcio ir magnio oksidų koncentracija KAN

Bandinys	KAN 2–3 mm				KAN 3–5 mm			
	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1
AN:dolomito santykis								
Nustatyta CaO konc., %	10,73	9,12	8,44	7,70	11,31	8,94	8,23	7,11
Teorinė CaO konc., %	10,59	9,08	7,94	7,06	10,59	9,08	7,94	7,06
Paklaida, %	1,3	0,4	6,3	9,1	6,8	1,5	3,7	0,7
Nustatyta MgO konc., %	6,84	5,92	5,19	4,66	6,73	5,26	4,35	4,61
Teorinė MgO konc., %	6,45	5,53	4,84	4,30	6,45	5,53	4,84	4,30
Paklaida, %	6,0	7,1	7,2	8,4	4,3	4,9	10,1	7,2

Dolomitas yra gamtinis mineralas, todėl jo sudėtis nėra griežtai apibrėžta ir gali kisti plačiame intervale. Esant stochiometriniam kalcio ir magnio santykiui dolomito sudėtis yra 30,41% CaO ir 21,86% MgO. 9-toje ir 10-toje lentelėse pateiktos teorinės kalcio ir magnio oksidų koncentracijos buvo apskaičiuotos pagal dolomito žaliavoje nustatytą šių oksidų kiekį: 31,77% CaO ir 19,35% MgO. KAN bandiniuose nustatytų koncentracijų paklaidos yra gan didelės ir pasižymi didele dispersija. CaO paklaidos kinta nuo 0,4 iki 9,1%, o MgO – nuo 4,3 iki 10,1%. 10 lentelėje pateiktos dengtų AN granulių kalcio ir magnio oksidų koncentracijos.

**10 lentelė.** Kalcio ir magnio oksidų koncentracija dengto AN bandiniuose

Bandinys	Dengtas AN 2–3 mm				Dengtas AN 3–5 mm				
	AN:dolomito santykis	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1	2:1	2,5:1	3:1	3,5:1
Nustatyta CaO konc., %		10,81	9,22	7,75	7,59	10,02	8,88	8,42	7,25
Teorinė CaO konc., %		10,59	9,08	7,94	7,06	10,59	9,08	7,94	7,06
Paklaida, %		2,1	1,5	2,4	7,5	5,4	2,2	6,0	2,7
Nustatyta MgO konc., %		7,12	5,22	4,43	4,28	5,52	4,72	4,42	3,33
Teorinė MgO konc., %		6,45	5,53	4,84	4,30	6,45	5,53	4,84	4,30
Paklaida, %		10,4	5,6	8,5	0,5	14,4	14,6	8,7	22,6

Dengto AN bandiniuose gauti panašūs rezultatai kaip ir KAN bandiniuose. Paklaidos yra didelės ir išsibarsčiusios plačiame intervale. Remiantis šiais duomenimis negalima įvertinti AN granuliu padengimo dolomitu kokybės, nes dalyje bandinių nustatyta kalcio ir magnio oksido koncentracija yra didesnė už teorinę. Padengimo įtaka kalcio ir magnio kiekiui yra per maža ir pradingsta paklaidų ribose.

#### 2.2.4.5. Nustatyta bandinių sudėtis

Visų bandinių sudėtis, perskaičiuota į amonio nitrato ir dolomito kiekius, ir jų paklaidos yra pateiktos 11 lentelėje. Apibendrinant bandinių sudėties tyrimo rezultatus galima teigti, kad sudėtis nustatyta ganėtinai tiksliai. Sudėties paklaidos nuo teorinės vertės vidutiniškai yra 3%, išsiskiria tik vienas bandinys (Nr. 17), kuriame amonio nitrato paklaida viršija 11%.

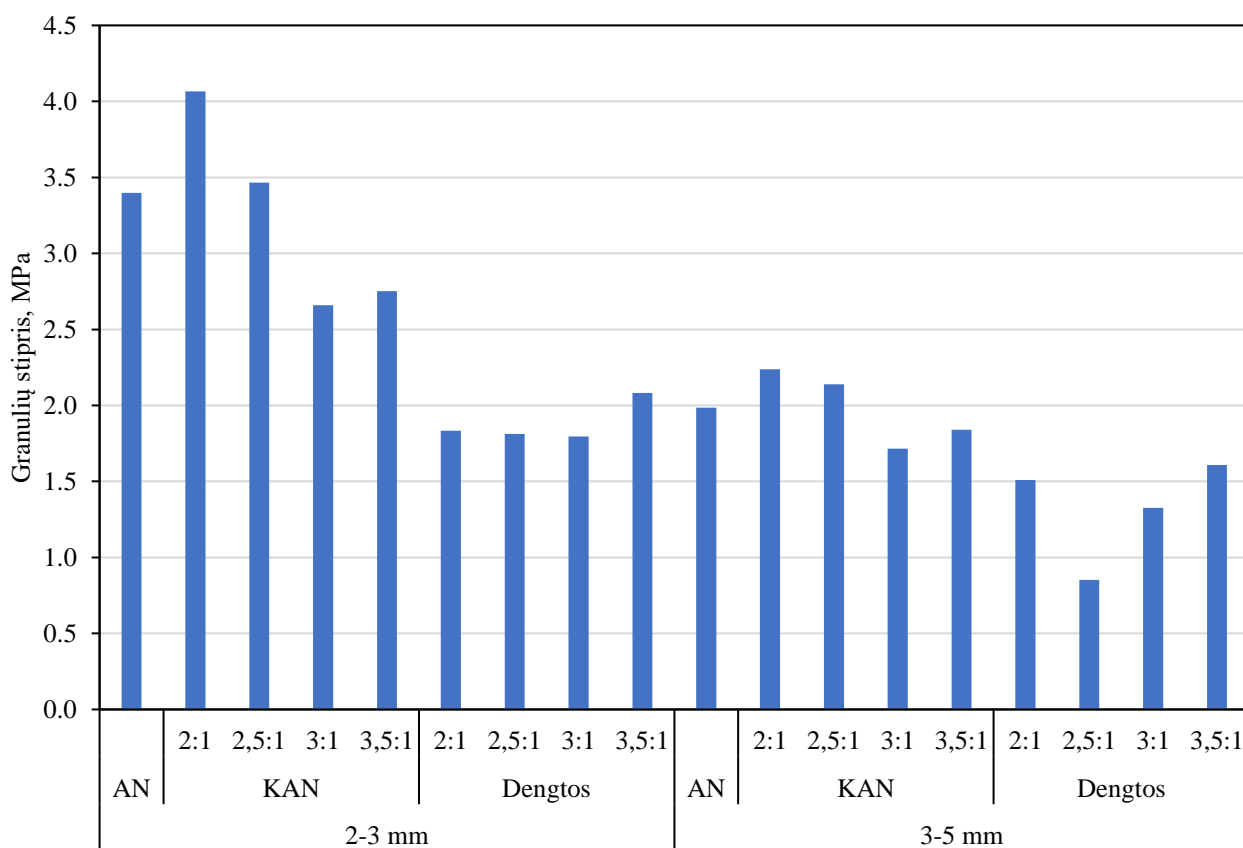
**11 lentelė.** Bandinių sudėtis perskaičiuota pagal amonio nitrata ir dolomita

Nr.	Bandinys	Amonio nitratas, %		Paklaida, %	Dolomitas, %		Paklaida, %
		Nustatytas	Teorinis		Nustatytas	Teorinis	
2–3 mm							
3	KAN 2:1	69,20	66,67	3,79	33,77	33,33	1,33
4	KAN 2,5:1	72,86	71,43	2,00	28,71	28,57	0,48
5	KAN 3:1	76,29	75,00	1,71	26,57	25,00	6,26
6	KAN 3,5:1	79,71	77,78	2,49	24,24	22,22	9,08
3–5 mm							
7	KAN 2:1	68,91	66,67	3,37	35,60	33,33	6,81
8	KAN 2,5:1	73,66	71,43	3,12	28,14	28,57	-1,51
9	KAN 3:1	76,23	75,00	1,64	25,90	25,00	3,62
10	KAN 3,5:1	79,66	77,78	2,41	22,38	22,22	0,72
2–3 mm							
11	Dengtas 2:1	67,09	66,67	0,62	34,03	33,33	2,09
12	Dengtas 2,5:1	71,60	71,43	0,24	29,02	28,57	1,58
13	Dengtas 3:1	78,74	75,00	4,99	24,39	25,00	-2,42
14	Dengtas 3,5:1	80,86	77,78	3,96	23,89	22,22	7,52
3–5 mm							
15	Dengtas 2:1	71,31	66,67	6,97	31,54	33,33	-5,37
16	Dengtas 2,5:1	75,37	71,43	5,52	27,95	28,57	-2,17
17	Dengtas 3:1	83,66	75,00	11,54	26,50	25,00	6,01
18	Dengtas 3,5:1	78,11	77,78	0,43	22,82	22,22	2,70

Įvertinti granulių padengimo kokybę remiantis vien tik bandinių sudėtimi yra sudėtinga, nes naudoti sudėties nustatymo metodai nėra tokie tikslūs, kad būtų galima atskirti paklaidas nuo realių sudėties skirtumų. Vis dėl to yra keli bandiniai, kurių nustatyta sudėtis išsiskiria iš kitų. Šiuose dengto AN bandiniuose (Nr. 13, 15 ir 16) nustatytas AN kiekis viršija teorinį 4,99–6,97%, kuomet KAN bandiniuose (kurių reali sudėtis turėtų būti artimiausia teorinei) AN kiekis nukrypęs nuo teorinės vertės tik 1,64–3,79%. Be to, šiuose bandiniuose nustatytas dolomito kiekis yra mažesnis už teorinę vertę. Remiantis šiais duomenimis galima daryti prielaidą, kad šių bandinių granulės yra padengtos prasčiau nei kiti dengto AN bandiniai ir stebėti, ar tai turės įtakos kitoms granulių savybėms.

#### 2.2.4.6. Granulių stiprio nustatymas granulėse

Granulių stipris yra svarbi visų granuliuotų trąšų savybė. Granulių stipris turi būti pakankamas, kad jos nesutrūpėtų sandėliavimo, transportavimo ir naudojimo metu. Suirusias granules yra sunkiau tolygiai išbarstyti, jos labiau dulka, o tai sukelia nuostolius ir kelia pavojų žmonių sveikatai. Granulių stiprio bandymo rezultatai pateikti 16 paveiksle.



16 pav. Gautų granulių stipris

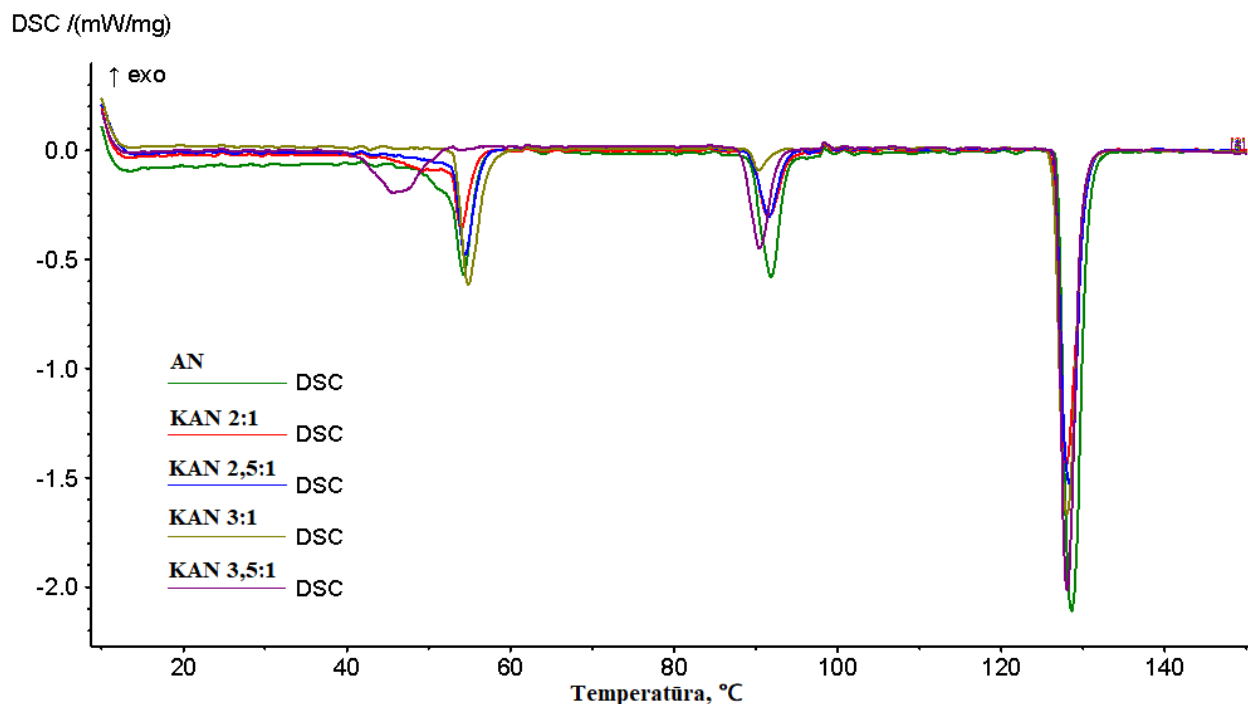
Iš 16-ame paveiksle pateiktų granulių stiprio matavimo rezultatų matyti, kad 3–5 mm granulės yra gerokai silpnesnės už analogiškų bandinių 2–3 mm granules. Tokia tendencija buvo matoma ir ankstesniuose stiprio matavimuose, kai buvo nustatomas optimalus drėgmės kiekis granuliuojamoje masėje. Tokį rezultatą gali lemti tai, kad didesnėse granulėse susidaro daugiau oro tarpų, todėl jų tankis yra mažesnis už mažesnio dydžio granulių tankį.

Antra svarbi išvada gali būti priimta vertinant skirtingų AN:dolomito santykių KAN granulių stiprius: KAN granulių stipris mažėja, didinant AN kiekį. Ši tendencija yra labiau išreikšta ir akivaizdi 2–3 mm granulėse, bet matoma ir 3–5 mm granulėse. Turint omenyje, kad AN yra šių granulių rišamoji medžiaga, toks rezultatas yra netikėtas. Tai lemia drėgmės kiekis granuliuojamame mišinyje. Visuose bandiniuose buvo naudojama 10% drėgmės, skaičiuojant pagal bendrą AN ir dolomito masę, bet žvelgiant atgal, akivaizdu, kad didinant rišančiosios medžiagos (AN) kiekį, reikia proporcingai didinti ir drėgmės kiekį.

Vertinant dolomitu dengtų AN granulių stiprumą gauti netikėti rezultatai: jų stipris yra mažiausias, lyginant tos pačios frakcijos granules. Jos buvo pagamintos naudojant tas pačias AN granules, kurios buvo naudojamos stiprio bandymo metu, bet jų stipris yra gerokai mažesnis. 2–3 mm frakcijos dengtos AN granulės yra perpus silpnesnės už paprastas AN granules. Lyginant dolomitu dengtas granules tarpusavyje nesimato jokios priklausomybės nuo AN:dolomito santykio, išskyrus vieną iš konteksto iškrentantį bandinį (3–5 mm 2,5:1).

#### 2.2.4.7. Gautų granulių terminė analizė

Literatūros analizėje apžvelgtuose tyrimuose teigiama, kad dolomito priedas turi įtakos amonio nitrato kristalinės gardelės pokyčiams ir gali pakeisti temperatūrą, kurioje jie įvyksta. Šiai teorijai patikrinti buvo atlikta skirtingos sudėties bandinių DSK analizė. Jos metu gautos kreivės pateiktos 17 paveiksle.



17 pav. Visų bandinių DSK kreivės

17-ame paveiksle pateiktame grafike matyti, kad visų bandinių DSK kreivės yra labai panašios. Išsiskiria tik 3,5:1 AN-dolomito santykio kreivės pirma smailė. Išsamesnės kiekvieno bandinio DSK kreivės yra pateiktos 1 priede. 12 lentelėje pateiktos tikslios visų smailių temperatūros ir šiluminiai efektai.

**12 lentelė.** Terminės analizės rezultatai

Bandinys	1 smailė		2 smailė		3 smailė	
	Temperatūra, °C	Šiluminis ef., mW/mg	Temperatūra, °C	Šiluminis ef., mW/mg	Temperatūra, °C	Šiluminis ef., mW/mg
AN	54,3	0,5673	91,9	0,5774	128,6	2,110
KAN 2:1	54,0	0,3590	91,6	0,3015	128,0	1,437
KAN 2,5:1	54,5	0,4807	91,6	0,3037	128,3	1,526
KAN 3:1	54,9	0,6148	90,3	0,09124	128,0	1,666
KAN 3,5:1	45,7	0,1941	90,4	0,4499	128,1	2,015

Iš 15-oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad nustatytų šiluminių efektų temperatūros yra artimos literatūroje aprašomoms amonio nitrato kristalinės gardelės pokyčių temperatūroms. Todėl galima teigti, kad 1 smailė atitinka AN perėjimą iš IV modifikacijos į III, 2 smailė atitinka III→II perėjimą, o trečia smailė - II→I kristalinės gardelės pokytį.

Lyginant ištirtų bandinių terminės analizės rezultatus tarpusavyje nesimato jokios dolomito įtakos šiluminių efektų temperatūroms, išskyrus, 3,5:1 bandinio pirmąją smailę. Šios smailės temperatūra yra ~9 °C žemesnė už kitų bandinių ir jos šiluminis efektas yra gerokai mažesnis. Antras išsiskiriantis bandinys yra KAN 3:1, jo antrosios smailės efektas yra labai mažas. Akivaizdus ir logiško paaiškinimo tokiems skirtumams nėra. Visų kitų bandinių šiluminiai efektai vyksta tose pačiose temperatūrose, o jų šiluminiai efektai yra proporcingi bandiniuose esančiam amonio nitrato kiekiui.

Priežastis dėl kurios gauti rezultatai nesutampa su literatūros apžvalgoje aprašytų tyrimų rezultatais nėra aiški. Vienas skirtumas tarp atlikto ir aprašyto tyrimo yra skirtingi terminės analizės metodai. Šiame tyrime buvo naudojamas DSK metodas, o aprašytame tyrime – DTA metodas. Iš esmės abu metodai yra panašūs ir matuoja tuos pačius efektus. Bet terminė analizė yra labai jautri ir jos rezultatams įtakos gali turėti labai daug veiksnių: temperatūros kėlimo greitis, apiplaunančios dujos, bandinio masė, tiglio medžiaga ir forma, todėl negalima atmesti, kad rezultatai skiriasi dėl atlikto tyrimo skirtumų.

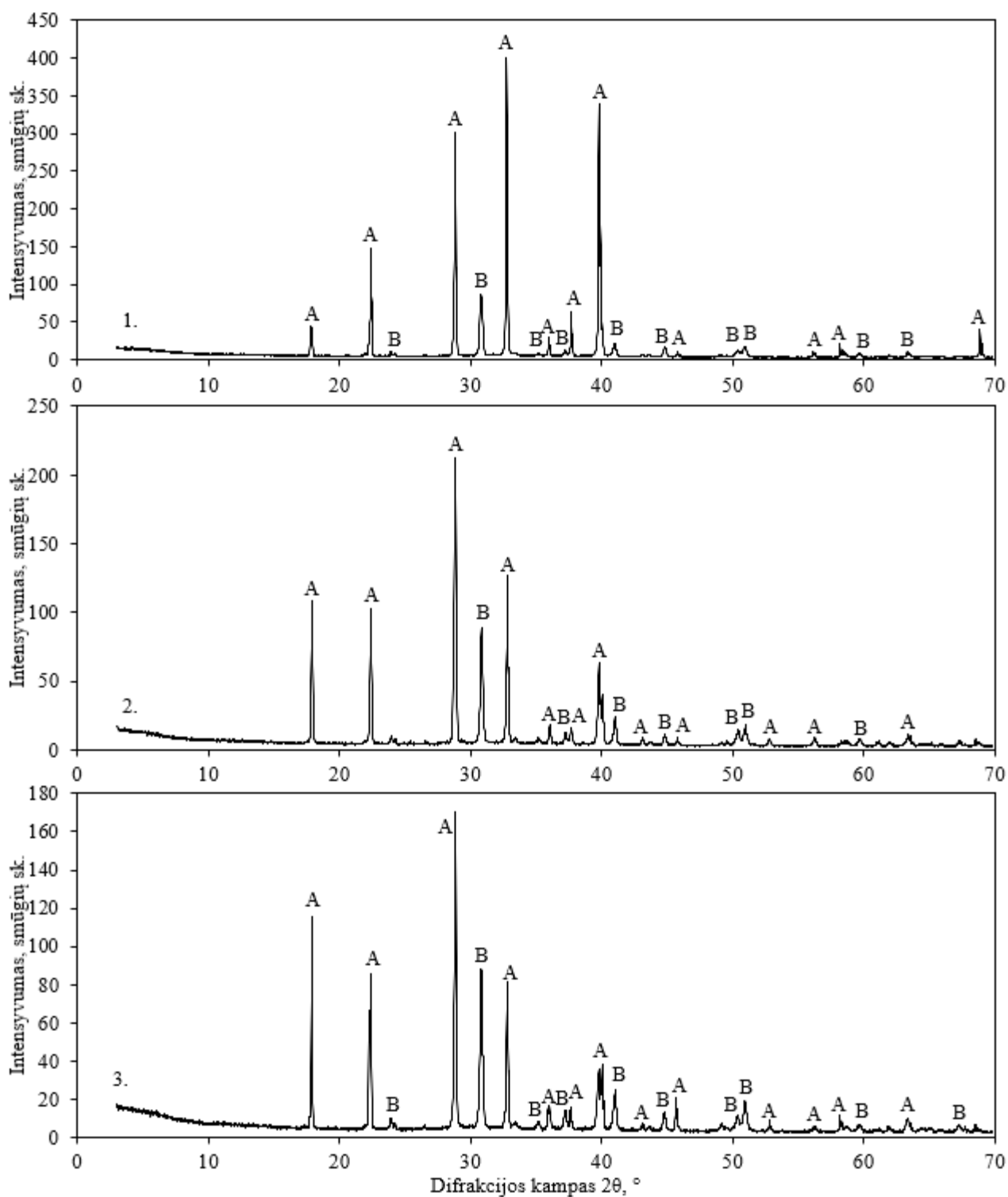
Remiantis gautais rezultatais galima daryti išvadą, kad dolomito priedas neturi jokios įtakos amonio nitrato terminėms savybėms.

#### 2.2.4.8. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

KAN trąšų gamybos metu gali vykti cheminės reakcijos 1 ir 2 (žr. 13 psl.) tarp AN ir dolomite esančių karbonatų. Šios reakcijos yra nepageidaujamos, nes jų metu išsiskiria dujinis amoniakas ir taip prarandamas azotas. Be to, susidarę kalcio ir magnio nitratai blogina trąšų savybes. Šios reakcijos yra endoterminės, todėl normaliomis gamybos ir laikymo sąlygomis praktiškai nevyksta. Tačiau jas gali skatinti kiti veiksniai, pavyzdžiui: per didelis CaCO<sub>3</sub> kiekis, per smulkiai sumalti dolomito milteliai. Kalcio ir magnio nitratai, taip pat, gali susidaryti jeigu dolomite yra CaO arba MgO, vykstant šioms reakcijoms:



Šios reakcijos yra egzoterminės ir vyksta labai lengvai, todėl siekiant įsitikinti, kad gautose granulėse nesusidarė kalcio ir magnio nitratų, buvo atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA). Analizei naudoti 3,5:1 dengtų, 3,5:1 KAN ir iš „Achemos“ gautų KAN-27N granulių bandiniai. Gautos RSDA kreivės pateiktos 18 paveiksle.



**18 pav.** Bandinių RSDA kreivės: 1. dengtos; 2. KAN; 3. „Achemos“ KAN-27N. A – amonio nitrato smailės; B – dolomito smailės

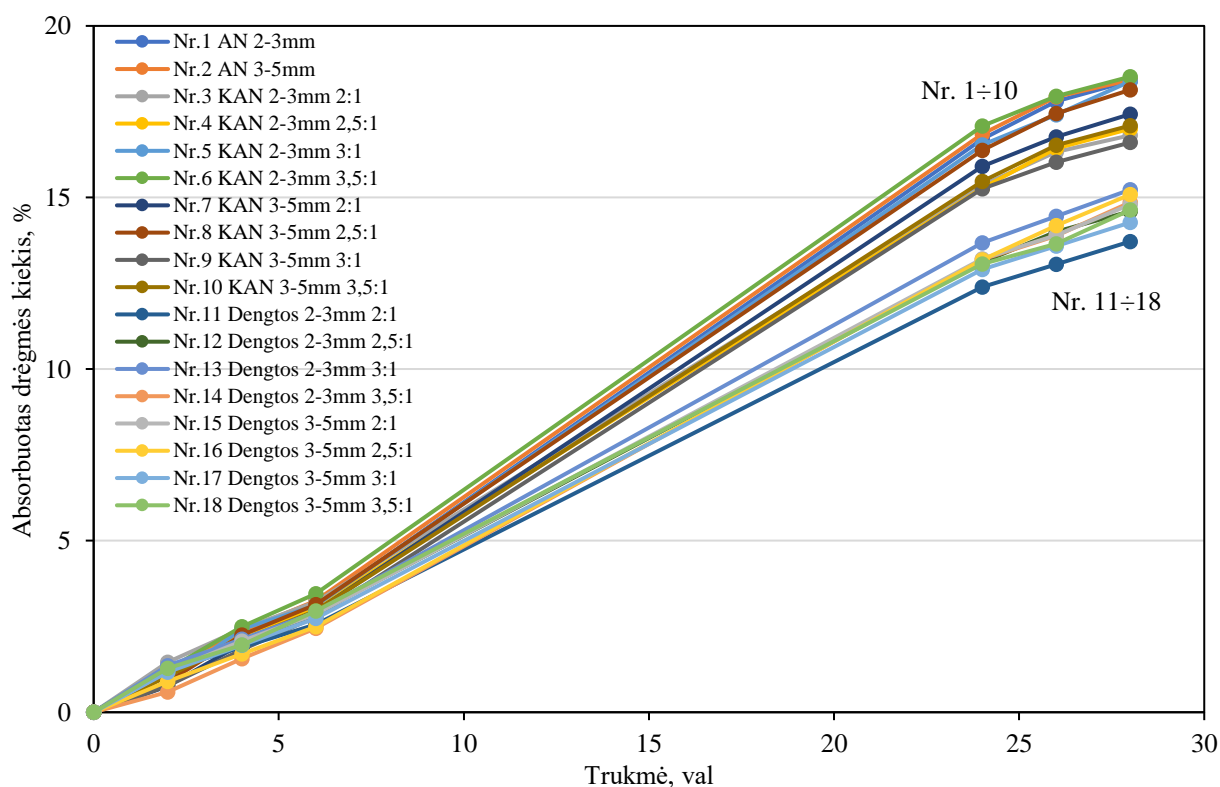
Iš 18-ame paveiksle pateiktų kreivių matyti, kad nė viename bandinyje nenustatytas kalcio arba magnio nitratas. KAN bandinio RSDA kreivė nuo „Achemos“ KAN-27N bandinio kreivės beveik nesiskiria, visų smailių difrakcijos kampai yra vienodi, o jų intensyvumai skiriasi nežymiai. Iš to galime daryti išvadą, kad pagamintos KAN granulės chemine sudėtimi beveik nesiskiria nuo pramonėje gaminamų KAN granulių.

Lyginant dengtų granulių RSDA kreivę su kitų bandinių kreivėmis matyti, kad visų smailių difrakcijos kampai sutampa, bet skiriasi smailių intensyvumas. Dengtų granulių grafike gautas daug mažesnis dolomito smailių intensyvumas: intensyviausia AN smailė yra maždaug 4 kartus intensyvesnė už intensyviausią dolomito smailę. Tuo tarpu, KAN bandiniuose skirtumas yra maždaug dvigubas. Nors atlikta RSDA nėra kiekybinis tyrimo metodas, tai rodo, kad nemaža dalis dolomito miltelių neprikibo prie AN granulių.

#### 2.2.4.9. Granulių higroskopiškumas

Higroskopiškumas yra labai svarbi trąšų savybė, ypač amonio nitrato turinčioms trąšoms. Sudrėkusios trąšos gali sulipti, dėl to jas yra sudėtinga naudoti. Todėl trąšų higroskopiškumo mažinimas yra labai aktualus pramonėje.

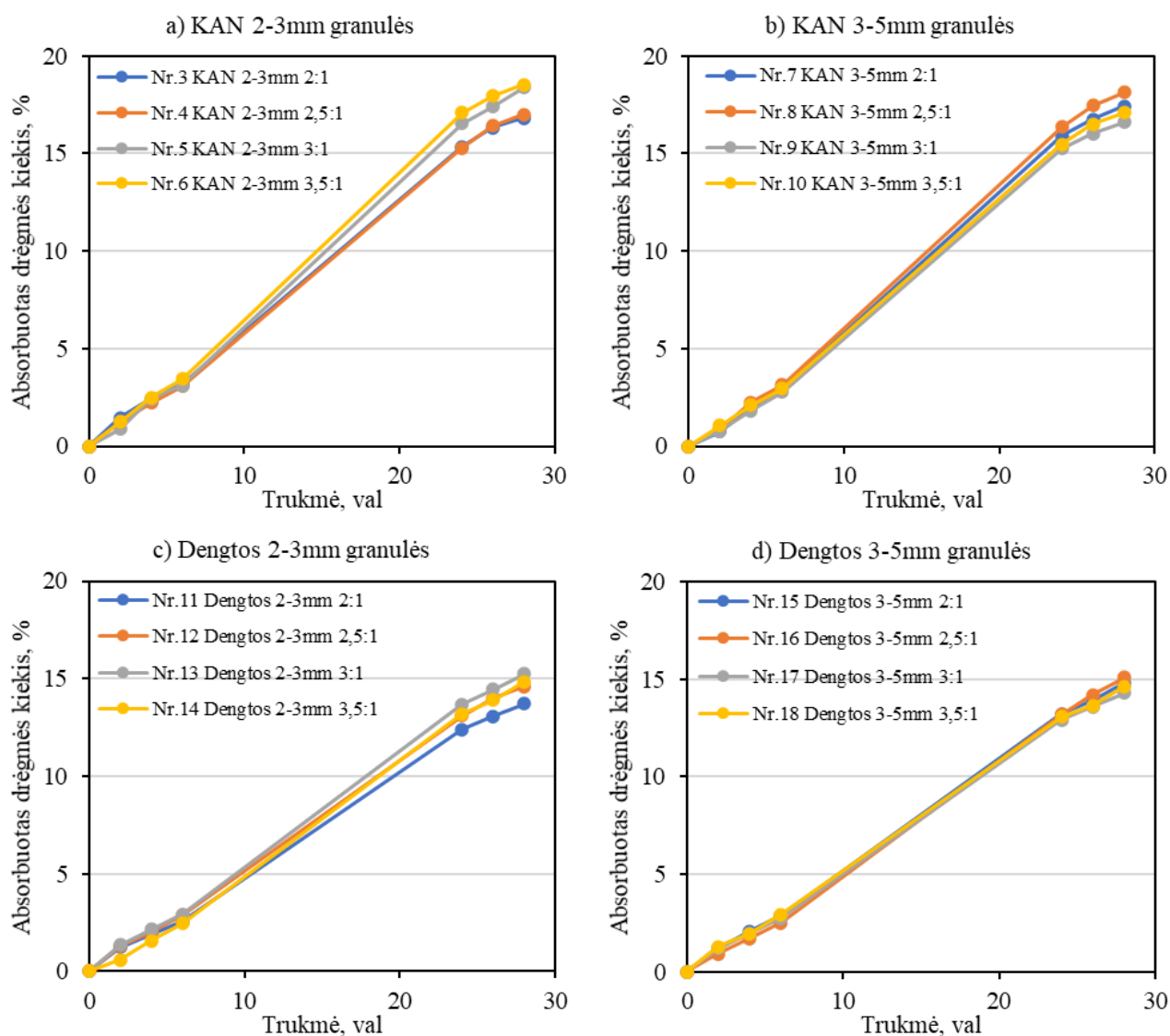
Higroskopiškumo bandymas atliktas du kartus. Pirmojo bandymo metu granulių bandiniai buvo laikomi eksikatoriuje su vandeniu, o antrojo bandymo metu – eksikatoriuje su sočiu  $\text{NaNO}_2$  tirpalu. Taip nustatomas granulių higroskopiškumas esant maksimaliai oro santykinei drėgmei (pirmasis bandymas) ir kai santykinė oro drėgmė yra apie 60% (antrasis bandymas). Higroskopiškumo bandymo virš vandens rezultatai pateikti 19 paveiksle.



19 pav. Higroskopiškumo bandymo virš vandens rezultatai

19-ame paveiksle pateiktos visos higroskopiškumo virš vandens kreivės. Grafike aiškiai matosi, kad viena kreivių grupė yra atsiskyrusi nuo kitų. Šią grupę sudaro visi 8 dolomitu dengtų AN granulių bandiniai. Dengtų granulių absorbuotas drėgmės kiekis po 28 valandų yra vidutiniškai 16% mažesnis už KAN granulių. Toks bandymo rezultatas neginčijamai įrodo, kad dolomitu dengtos granulės drėgmę iš aplinkos sugeria lėčiau negu KAN ir AN granulės.

Vertinant higroskopiškumo priklausomybę nuo granulių dydžio nėra jokios akivaizdžios koreliacijos. Dalies analogiškų bandinių higroskopiškumas yra didesnis mažesnėje frakcijoje, dalies – priešingai. Todėl šie grafikai nėra pateikti. Grafikai rodantys granulių higroskopiškumo priklausomybę nuo AN:dolomito santykio pateikti 20 paveiksle.



**20 pav.** Higroskopiškumo virš vandens priklausomybė nuo granulių sudėties

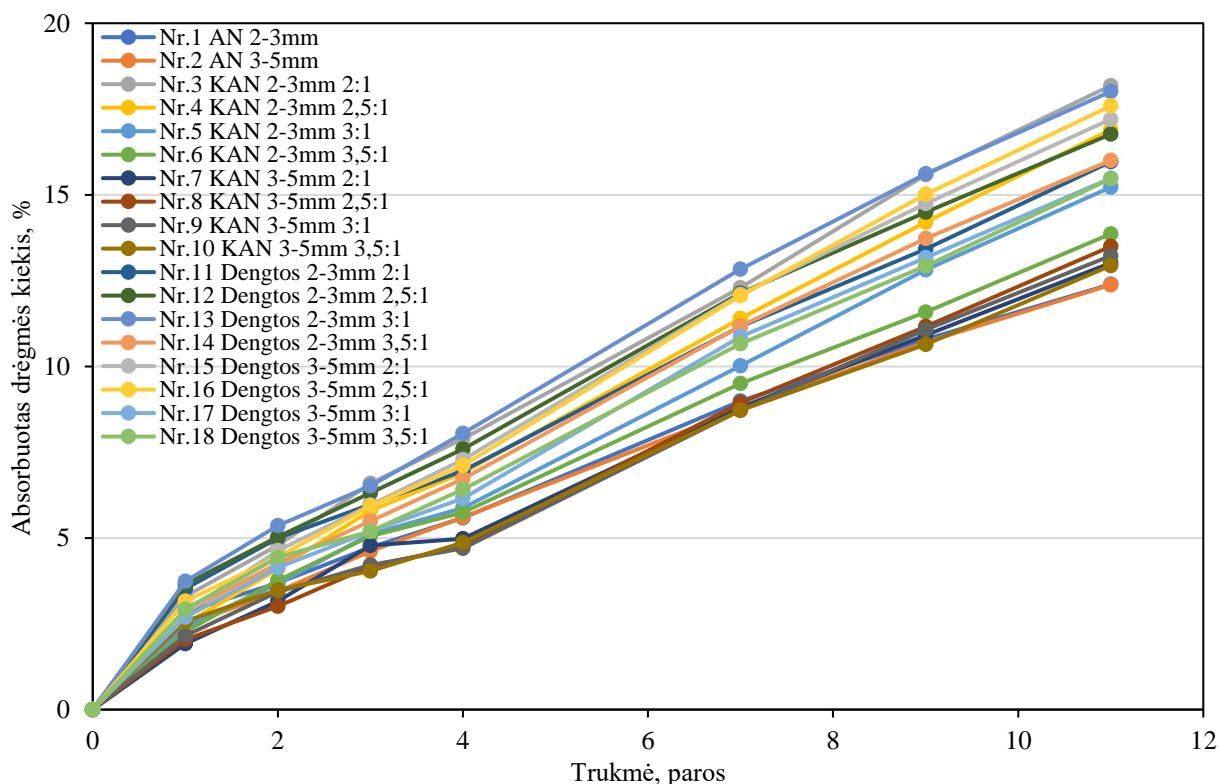
Lyginant skirtingos sudėties bandinių higroskopiškumą logiškiausias rezultatas būtų, jeigu higroskopiškumas didėtų, didėjant AN kiekiui bandinyje. Tačiau iš visų bandinių tokia tendencija yra matoma tik 2–3 mm KAN granulėse (žr. 20a pav.). Didesnėse KAN granulėse (žr. 20b pav.) skirtumai tarp bandinių yra labai nedideli, bet jie išsidėstę netvarkingai.



Dengtų granulių higroskopiškumo priklausomybę nuo sudėties yra sunku įvertinti, nes reali granulių sudėtis ir dangos storis labai priklauso nuo padengimo kokybės. Vis dėl to, 2–3 mm dengtų granulių higroskopiškumas (žr. 20c pav.) didėja, didėjant AN kiekiui, išskyrus 3:1 bandinį (Nr. 13). Šis bandinys, taip pat, išsiskyrė nustatant bandinių sudėtį, kaip vienas iš trijų prasčiausiai padengtų bandinių. Remiantis šiais rezultatais galima daryti išvadą, kad dengtų granulių higroskopiškumas priklauso nuo dolomito dangos kokybės ir storio.

18d paveiksle pateiktos 3–5 mm dengtų granulių higroskopiškumo kreivės. Jų absorbuotas drėgmės kiekis yra beveik vienodas. Tai reiškia, kad jų dolomito dangos storis ir vientisumas yra labai panašūs. Be to, nustatant sudėtį, 15 ir 16 bandinyje buvo nustatytas mažesnis negu teorinis dolomito kiekis. Tai rodo, kad buvo pasiektas maksimalus dolomito dangos storis. Be to abiejų frakcijų dengtų granulių absorbuotas drėgmės kiekis yra labai panašus, nors mažesnės frakcijos paviršiaus plotas yra gerokai didesnis negu 3–5 mm frakcijos. Tai reiškia, kad dengiant didesnes granules galima naudoti gerokai mažiau dolomito.

Normaliomis sąlygomis oro drėgmė kinta nuo 30 iki 50%. Santykinė oro drėgmė virš sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo yra apie 65%. Taigi, antrasis higroskopiškumo bandymas parodo kokių greičiu medžiaga sugeria drėgmę, kai oro drėgmė nežymiai viršija normalias sąlygas. Higroskopiškumo virš sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo rezultatai pateikti 21 paveiksle.

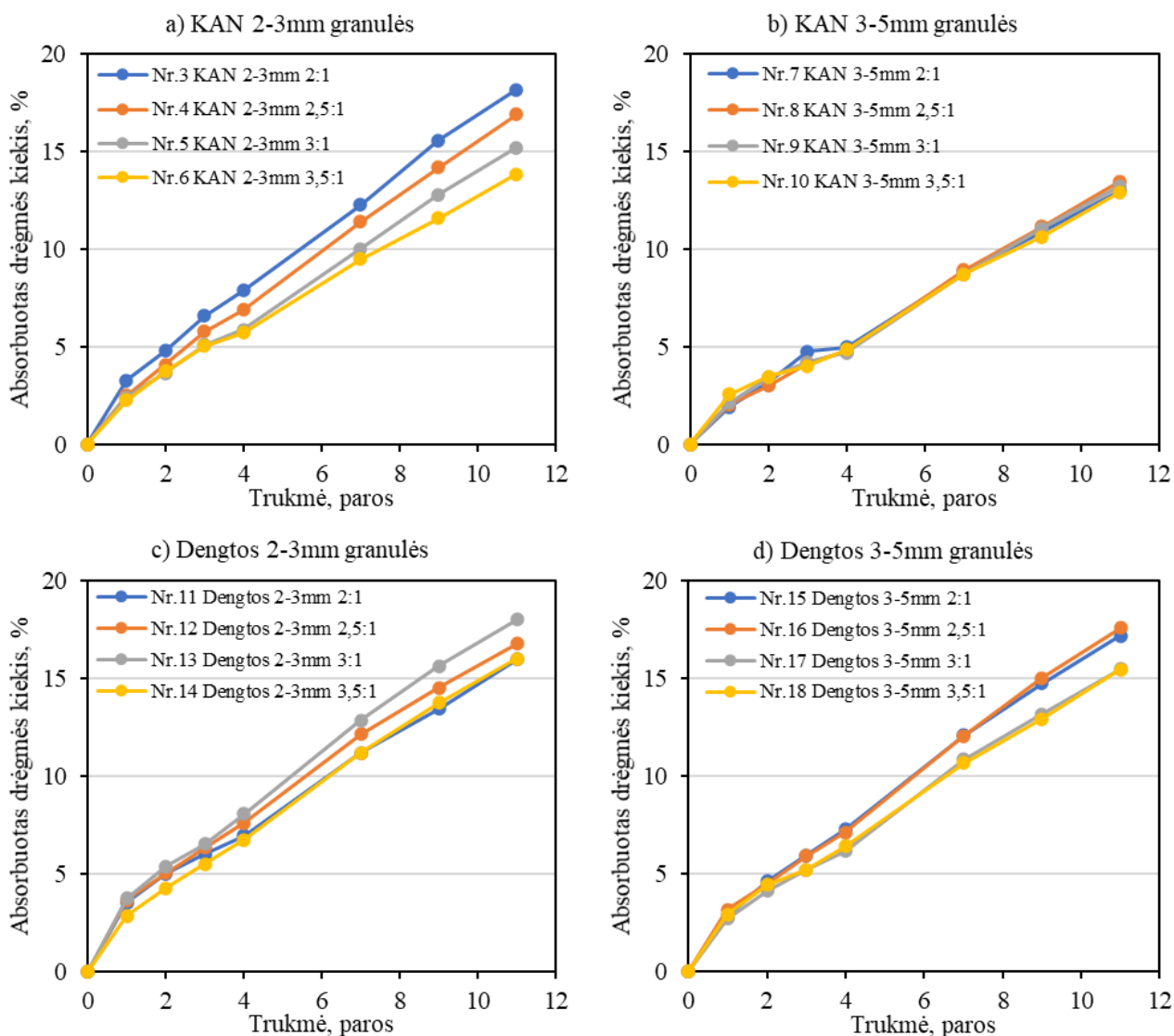


21 pav. Higroskopiškumo bandymo virš sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo rezultatai

21 paveiksle pateiktos visų bandinių higroskopiškumo kreivės. Panašiai kaip ir higroskopiškumo bandymo virš vandens metu, čia matome, kad yra dvi grupės kreivių. Viena grupė viršija 15%, kita – ne. Bet priešingai nei bandymo virš vandens metu, kuriame visos dolomitu dengtos granulės absorbavo mažiau drėgmės, nei visi kiti bandiniai, šio bandymo metu dengtos granulės buvo higroskopiškesnės. Tarp jų, taip pat, įsimaišę ir 3 KAN bandiniai (Nr. 3, 4, 5). Keisčiausia, kad gryno AN granulės absorbavo mažiausiai drėgmės iš visų bandinių, bandymo virš vandens metu jos

buvo vienos iš daugiausiai drėgmės sugėrusių. Panašus rezultatas yra aprašytas literatūroje [38]. Šiame tyrime buvo tirtas įvairių amonio nitrato bandinių higroskopiškumas ir priimta išvada, kad mažiausias higroskopiškumas gaunamas, kai amonio nitratas turi mažiausiai priemaišų. Deja, proceso mechanizmas ir priežastys, dėl kurių gaunamas toks rezultatas, nėra paaiškintos [38].

Grafikai rodantys granulių higroskopiškumo virš sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo priklausomybę nuo AN:dolomito santykio pateikti 22 paveiksle.



**22 pav.** Higroskopiškumo virš sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo priklausomybė nuo granulių sudėties

22-ame paveiksle pateiktos kreivės iliustruojančios bandinių higroskopiškumo priklausomybę nuo sudėties. Iš visų grafikų tik 2–3 mm KAN granulių grafike (žr. 22a pav.) matosi aiški higroskopiškumo priklausomybė nuo sudėties: higroskopiškumas didėja, didinant dolomito kiekį trąšose. Šis rezultatas puikiai atitinka anksčiau paminėtą teoriją, kad amonio nitrato higroskopiškumas didėja, didinant priemaišų kiekį. Šios teorijos visiškai neatitinka 3–5 mm KAN granulių higroskopiškumo kreivės (žr. 22b pav.), čia visos kreivės yra praktiškai identiškos ir nėra jokios priklausomybės nuo sudėties. Šie bandiniai nuo 2–3 mm KAN granulių skiriasi tik granulių paviršiaus plotu, bet teigti, kad paviršiaus plotas turi didelės įtakos higroskopiškumui negalima, nes toks efektas nėra matomas tarp skirtingo dydžio dengtų granulių ar higroskopiškumo bandymo virš vandens metu.

Vertinti dengtų granulių higroskopškumo priklausomybę nuo sudėties (žr. 22c, 22d pav.) yra sudėtinga, nes reali jų sudėtis labai priklauso nuo padengimo kokybės, o absorbuotos drėgmės kiekio skirtumai tarp bandinių yra nedideli.

Įdomesnis ir netikėtas rezultatas yra matomas lyginant abiejų higroskopškumo bandymų rezultatus. Bandyme virš vandens dengtos granulės aiškiai išsiskyrė iš kitų bandinių ir sugėrė mažiausiai drėgmės. Bandyme virš NaNO<sub>2</sub> tirpalo atvirkščiai – dengtos granulės buvo vienos iš higroskopškiausių. Tai galima paaiškinti proceso limituojančios stadijos pasikeitimu. Drėgmės absorbciją sudaro 3 stadijos: vandens molekulių judėjimas iš aplinkos oro link granulės paviršiaus, vandens molekulių adsorbcija ant granulės paviršiaus, drėgmės difuzija į granulės vidų. Bandymo virš vandens metu aplinkos oras yra prisotintas drėgmės, todėl limituojanti stadija yra drėgmės adsorbcija ant granulės paviršiaus. Dolomitas, lyginant su AN, yra mažai higroskopškas, todėl dolomitu padengtos granulės drėgmę adsorbuoja lėčiau nei kiti bandiniai. Bandymo virš NaNO<sub>2</sub> tirpalo metu santykinė oro drėgmė yra 65%, todėl limituojančia stadija tampa vandens molekulių judėjimas link granulės paviršiaus. Dėl šios priežasties sumažėja visų bandinių drėgmės sugėrimo greitis ir dolomito sluoksnis nebeturi pastebimos įtakos higroskopškumui.

#### 2.2.4.10. Minimalaus dolomito kiekio nustatymas

Tai, kad dengtų granulių higroskopškumas nesiskiria priklausomai nuo granulių dydžio, reiškia, jog dengiant didesnes granules dolomitas buvo išnaudotas neefektyviai ir kokybiškam padengimui galima naudoti mažesnę jo kiekį. Teoriškai, padengimui reikalingas dolomito kiekis yra proporcingas granulių paviršiaus plotui. Todėl siekiant sumažinti eksperimentų skaičių galima apytiksliai apskaičiuoti 2–3 mm ir 3–5 mm granulių paviršiaus ploto santykį. Skaičiuojant priimama, kad 2–3 mm frakcijos granulių skersmens vidurkis yra 2,5 mm, o 3–5 mm frakcijos – 4 mm.

1. Vienos granulės tūris  $V$ , mm<sup>3</sup>:

$$V_{2-3} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{2-3}^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{2,5^3}{2} = 8,18 \text{ mm}^3;$$

$$V_{3-5} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{3-5}^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{4^3}{2} = 33,51 \text{ mm}^3.$$

2. Vienos granulės paviršiaus plotas  $S$ , mm<sup>2</sup>:

$$S_{2-3} = 4 \cdot \pi \cdot R_{2-3}^2 = 4 \cdot \pi \cdot \frac{2,5^2}{2} = 19,63 \text{ mm}^2;$$

$$S_{3-5} = 4 \cdot \pi \cdot R_{3-5}^2 = 4 \cdot \pi \cdot \frac{4^2}{2} = 50,27 \text{ mm}^2.$$

3. Granulių tūrio  $x$  paviršiaus plotas  $S_x$ , mm<sup>2</sup>:

$$S_{x\ 2-3} = \frac{x}{V_{2-3}} \cdot S_{2-3};$$

$$S_{x\ 3-5} = \frac{x}{V_{3-5}} \cdot S_{3-5}.$$

#### 4. Frakcijų paviršiaus ploto santykis:

$$\frac{S_{x_{2-3}}}{S_{x_{3-5}}} = \frac{\frac{x}{V_{2-3}} S_{2-3}}{\frac{x}{V_{3-5}} S_{3-5}} = \frac{S_{2-3}}{S_{3-5}} \cdot \frac{V_{3-5}}{V_{2-3}} = \frac{19,63}{50,27} \cdot \frac{33,51}{8,18} = 1,6.$$

2–3 mm frakcijos granuliu paviršiaus plotas yra 60% didesnis nei 3–5 mm frakcijos. Tai reiškia, kad didesnių granuliu padengimui galima naudoti 60% mažiau dolomito, nei mažoms granulėms. Šiai teorijai patikrinti atliktas higroskopiškumo virš vandens bandymas naudojant padengtas granules kurių AN ir dolomito santykis yra 5:1 ir 5,5:1. Šio bandymo rezultatai pateikti 13 lentelėje.

**13 lentelė.** Higroskopiškumo virš vandens bandymo rezultatai

Trukmė, val	Absorbuotas drėgmės kiekis, %			
	AN	Dengtos granulės		
		2:1	5:1	5,5:1
28	26,0	22,6	22,8	23,4

Lentelėje pateiktas bandinių, per 28 valandas, absorbuotas drėgmės kiekis. Palyginimui kartu buvo nustatomas ir gryno AN, bei 2:1 dengtų granuliu higroskopiškumas. Nustatyta higroskopiškumo vertė yra gerokai didesnė negu anksčiau atlikto bandymo metu, nes bandiniai į eksikatoriu sudėti iš karto po džiovavimo. Bet iš gautų rezultatų akivaizdu, kad gryno AN granulės yra higroskopiškiausios. 2:1 ir 5:1 santykio dengtų granuliu higroskopiškumas yra praktiškai vienodas, o 5,5:1 santykio granulės absorbavo 0,8% daugiau drėgmės. Iš šių rezultatų galima daryti išvadą, kad maksimalus AN ir dolomito santykis yra apie 5:1. Tokios sudėties trąšose yra 29% azoto, lyginant su 26%, kai naudojamas 3:1 santykis, gryno AN trąšose yra 35% azoto.

#### 2.2.4.11. Tyrimo rezultatų apibendrinimas

Tyrimo metu buvo gautos AN, KAN ir dolomitu padengtos amonio nitrato granules. Padengimui buvo naudojamos 2–3 mm ir 3–5 mm dydžio AN granulės. Didesnes granules buvo perpjautos pusiau ir padarytos jų skerspjūvio mikroskopinės nuotraukos. Nuotraukose matyti, kad dolomito sluoksnis yra netolygus, bet granules padengti dolomitu pavyko.

Išmatavus visų bandinių granuliu stiprį buvo akivaizdu, kad 3–5 mm granulės yra silpnesnės už analogiškų bandinių 2–3 mm granules. Tai lemia didesnis tuštumų ir oro tarpų kiekis didesnėse granulėse. Taip pat pastebėta, kad KAN granuliu stiprumas mažėja, didėjant AN kiekiui jose. Tai yra matoma abiejų frakcijų granulės. Tokį rezultatą sukelia nepakankamas drėgmės kiekis granuliuojamoje masėje: visiems bandiniams buvo naudojama 10% drėgmės, skaičiuojant pagal bendrą masę. Tačiau rišančioji medžiaga yra AN, todėl drėgmės kiekis turėtų būti proporcingas AN kiekiui. Dengtų granuliu stiprumas buvo mažiausias ir gerokai mažesnis už AN granuliu stiprumą, nors jos buvo pagamintos dengiant tas pačias AN granules.

Terminės analizės metu nenustatyta jokios dolomito įtakos amonio nitrato terminėms savybėms. Toks rezultatas prieštarauja literatūros apžvalgoje pateiktų tyrimų rezultatams, kuriuose įvairių karbonatų, tarp jų ir dolomito, priedai turėjo įtakos ne tik šiluminių efektų intensyvumui, bet ir temperatūroms, kuriose jie vyksta. Tačiau terminė analizė yra labai jautrus metodas ir turi daug kintamų parametru, todėl negalima atmesti, kad rezultatai skiriasi dėl skirtingų analizės sąlygų.

Nustatant visų KAN ir dengtų granulių sudėtį buvo tikimasi, kad pagal nustatytos ir teorinės sudėties skirtumus bus galima geriau įvertinti dolomito dangos kokybę. KAN granulėse nustatytas amonio nitrato kiekis viršijo teorinį 1,64–3,79%. Šių bandinių reali sudėtis turėtų būti artima teorinei, nes KAN granulių masė buvo gauta homogeniškai sumaišant AN ir dolomitą. Todėl ši paklaida yra sukelta naudotų metodų netikslumų. Nustatytas AN kiekis dengtose granulėse viršijo teorinį kiekį 4,99–6,97%, toks rezultatas nestebina, nes dengimo metu dalis dolomito neprikimba prie AN granulių.

Dolomito kiekis bandiniuose buvo apskaičiuotas pagal nustatytą CaO kiekį. Čia gautos daug didesnės paklaidos ir jos kinta nuo ~5% mažesnių už teorinę iki ~9% didesnių, tiek KAN, tiek ir dengtų granulių bandiniuose. Vis dėl to, galima išskirti kelis dengtų granulių bandinius, kuriuose nustatytas AN kiekis gerokai viršija teorinį, o dolomito kiekis – mažesnis už teorinį. Tai yra bandiniai Nr. 13, 15 ir 16. Galima daryti prielaidą, kad jų padengimas yra prastesnis už kitų bandinių ir stebėti, ar tai turės įtakos jų higroskopiškumui.

Higroskopiškumo bandymo virš vandens metu dengtos granulės absorbavo gerokai mažiau drėgmės nei kiti bandiniai. Dengtų granulių absorbuotos drėgmės vidurkis po 28 valandų yra 16% mažesnis negu KAN bandinių vidurkis.

Vertinant 2–3 mm dengtų granulių higroskopiškumo priklausomybę nuo sudėties, nustatyta, kad absorbuotos drėgmės kiekis didėja, didėjant AN:dolomito santykiui, išskyrus bandinį Nr. 13, kurio higroskopiškumas yra didžiausias. Šis bandinys išsiskyrė nustatant bandinių sudėtį, kaip vienas iš prasčiau padengtų bandinių. Taigi, dolomito dangos storis ir kokybė turi įtakos granulių higroskopiškumui.

3–5 mm dengtos granulės absorbavo beveik vienodą kiekį drėgmės, nepriklausomai nuo naudoto dolomito kiekio. Neišsiskyrė net ir tie bandiniai, kuriuose buvo nustatytas mažesnis už teorinį dolomito kiekis (Nr. 15 ir 16). Dėl to priimta išvada, kad buvo pasiektas maksimalus dolomito sluoksnio efektyvumas. Tai reiškia, kad granules galima padengti naudojant mažiau dolomito. Šiam teiginiui patikrinti buvo pagaminti dar du dengtų granulių bandiniai, naudojant AN:dolomito santykius 5:1 ir 5,5:1, ir pakartotas higroskopiškumo bandymas. Nustatyta, kad AN granules galima padengti pakankamu dolomito sluoksniu naudojant 5:1 AN ir dolomito santykį.

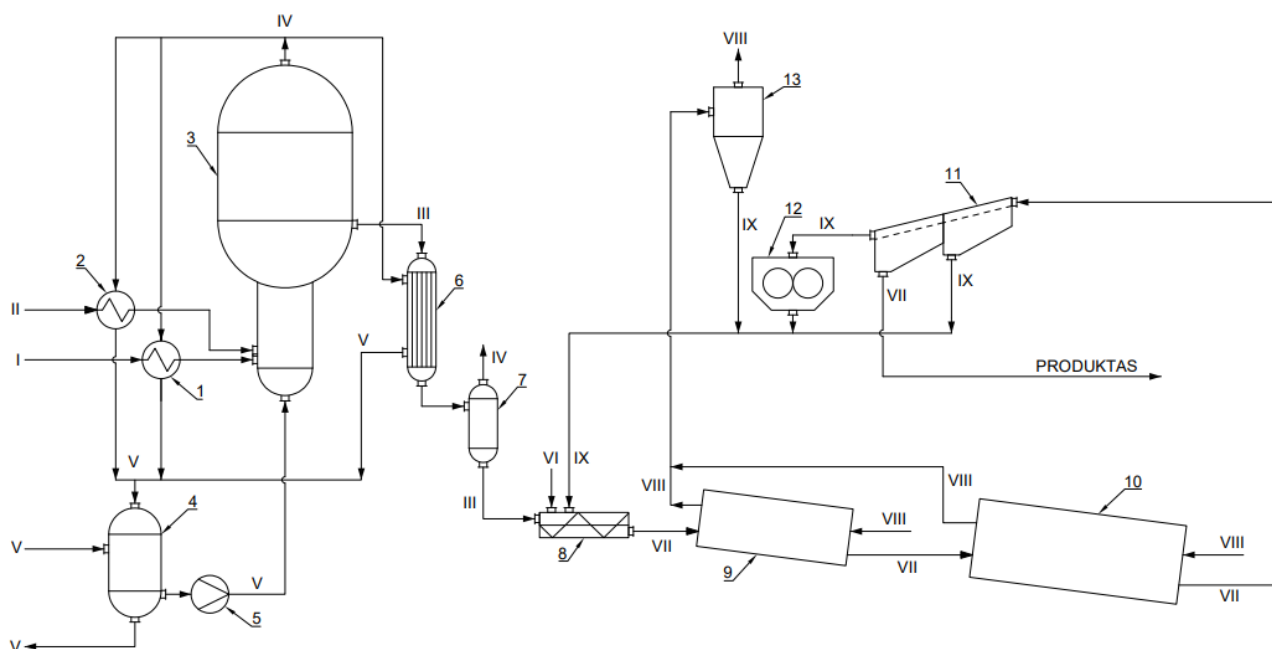
Higroskopiškumo bandymo virš sotaus NaNO<sub>2</sub> tirpalo metu nustatyta, kad dolomitas turi neigiamos įtakos. Mažiausiai drėgmės absorbavo gryno AN granulės. Taip pat nenustatytas joks dolomitu dengtų granulių pranašumas prieš KAN granules.

### 3. Inžinerinė dalis

#### 3.1. KAN granulių gamybos technologinė schema

Šiame skyriuje pateiktos KAN granulių ir dolomitu dengtų AN granulių gamybos technologinės schemos. Siekiant aiškiau pavaizduoti ir pabrėžti abiejų technologijų skirtumus gamybos schemos yra supaprastintos ir pateikiami tik patys svarbiausi įrenginiai ir srautai. Realioje gamyboje turėtų būti naudojama papildoma įranga, skirta proceso stabilumui užtikrinti, pavyzdžiui: papildomi šilumokaičiai srautų šildymui; tarpinės talpyklos, užtikrinančios proceso atsparumą trikdžiams ir t.t. Be to gali būti naudojami papildomi produkto apdirbimo procesai, kaip aušinimas, kondicionavimas ar priedų įterpimas. Šie procesai nėra pavaizduoti schemose, nes jie būtų panašūs abejoms gamybos technologijoms ir neturėtų jokių esminių skirtumų.

KAN granulių gamyba susideda iš dviejų pagrindinių stadijų: amonio nitrato lydalo paruošimo ir KAN granuliavimo. KAN granulių gamybos technologinė schema pateikta 23 paveiksle.



23 pav. KAN granulių gamybos technologinė schema

**Įrenginiai:** 1, 2 – šilumokaičiai; 3 – neutralizatorius; 4 – kondensato rinktuvas; 5 – siurblys; 6 – išgarintuvas; 7 – separatorius; 8 – sumaišytuvas; 9 – būgninis granuliatorius; 10 – būgninė džiovykla; 11 – sietai; 12 – trupintuvas; 13 – ciklonas.

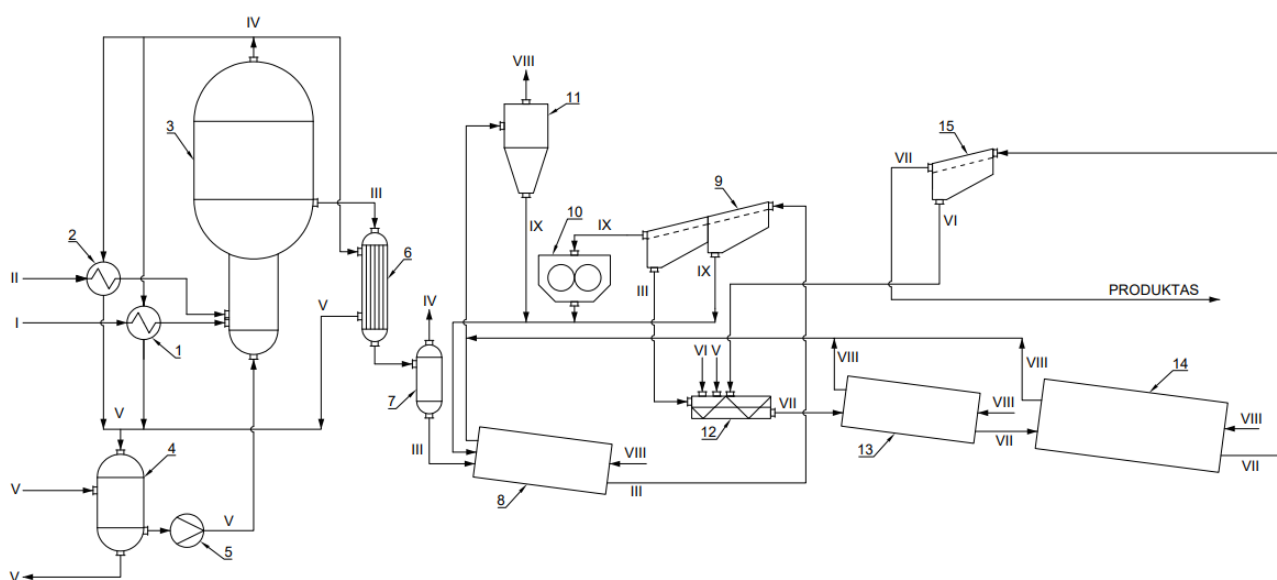
**Srautai:** I – amoniako dujos; II – azoto rūgštis; III – amonio nitratas; IV – garai; V – kondensatas; VI – dolomito miltai; VII – Kalcio amonio nitratas; VIII – karštas oras; IX – returais.

Amonio nitratas gaunamas į neutralizatorių (3) tiekiant amoniako dujas (I) ir azoto rūgštį (II). Abu srautai yra pašildomi iki reikiamos temperatūros šilumokaičiuose (1, 2) naudojant neutralizacijos metu išsiskiriančius garus (IV). Susidaręs kondensatas (V) yra surenkamas kondensato rinktuve (4) ir siurbliu (5) tiekiamas į neutralizatorių, taip kontroliuojant temperatūrą neutralizatoriuje. Susidaręs amonio nitratas (III) yra tiekiamas į išgarintuvą (6), kuriame kaitinant garais amonio nitrato tirpalas yra sukonzentruojamas. Išsiskybę garai atskiriami separatoriuje (7).

Gautas AN lydalas tiekiamas į maišytuvą (8), kuriame yra sumaišomas su dolomito miltais (VI) ir gamybos broku – returu (IX). Gauta masė tiekama į granuliatorių (9). Į granuliatorių, taip pat, tiekiamas karštas oras (VIII) priešinga granulių judėjimui kryptimi, kad besiformuodamos granulės džiūtų. Granulių džiovinimas užbaigiamas būgнинėje džiovykloje (10). Granuliavimo ir džiovinimo metu susidaręs dulkėtas oras yra valomas ciklone (11). Išdžiovintos granulės yra tiekiamos ant sietų (11), kuriuose yra atskiriamos tinkamo dydžio granulės. Per didelės granulės yra sutrupinamos trupintuve (12) ir gražinamos į sumaišytuvą kartu su per mažomis granulėmis ir ciklone surinktomis dulkėmis.

### 3.2. Dolomitu dengtų AN granulių gamybos technologinė schema

Dolomitu dengtų granulių gamyba susideda iš trijų pagrindinių stadijų: amonio nitrato lydalo paruošimo, amonio nitrato granulių gamybos ir AN granulių padengimo dolomitu. Amonio nitrato lydalo paruošimas yra identiškas, kaip ir KAN granulių gamybos technologijoje. Dolomitu dengtų AN granulių gamybos technologinė schema pateikta 24 paveiksle.



24 pav. Dolomitu dengtų AN granulių gamybos technologinė schema

**Įrenginiai:** 1, 2 – šilumokaičiai; 3 – neutralizatorius; 4 – kondensato rinktuvas; 5 – siurblys; 6 – išgarintuvas; 7 – separatorius; 8 – amonio nitrato granuliatorius; 9, 15 – sietai; 10 – trupintuvas; 11 – ciklonas; 12 – sumaišytuvas; 13 – granulių padengimo dolomitu granuliatorius; 14 – būgninė džiovykla.

**Srautai:** I – amoniako dujos; II – azoto rūgštis; III – amonio nitratas; IV – garai; V – kondensatas; VI – dolomito miltai; VII – dolomitu padengtos granulės; VIII – karštas oras; IX – returas.

Paruoštas AN lydalas iš separatoriaus (7) yra tiekiamas į granuliatorių (8). AN granuliavimui galėtų būti naudojamas bet koks granuliavimo metodas, pavyzdžiui, priliavimas. Toliau, gautos granulės yra tiekiamos ant sietų (9) kur yra atskiriama prekinė frakcija. Netinkamo dydžio granulės gražinamos į granuliavimo procesą analogiškai kaip ir KAN granulių gamyboje. Atskirtos granulės tiekiamos į sumaišytuvą (12), kuriame granulės yra sumaišomos su dolomito miltais ir pridedamas reikalingas drėgmės kiekis. Gautas mišinys patenka į būgнинį granuliatorių (13), kuriame AN

granulės pasidengia dolomitu. Granulės išdžiovinamos džiovykloje (14) ir tiekiamos ant sietų (15), kuriuose yra atskiriami neprikibę dolomito milteliai ir grąžinami į procesą.

### Pagrindiniai procesų skirtumai:

1. Dengtų granulių gamybai reikalingas papildomas granulatorius ir sietai,
2. Dėl papildomo granuliavimo susidaro daugiau dulkių užteršto oro, o tai apsunkina oro valymą, reikalingi pajėgesni oro valymo įrenginiai.
3. Dėl papildomų gamybos stadijų procesas yra ilgesnis.

### 3.3. Žaliavų kiekio skaičiavimai

Higroskopiškumo tyrimo metu buvo nustatyta, kad dengtomis AN granulėms pagaminti galima naudoti mažesnę kiekį dolomito. Pramonėje dažniausiai gaminamos 27% azoto turinčios KAN trąšos (AN:dolomito santykis 3,5:1). Gaminant dengtas AN granules galima gauti panašiomis higroskopiškumo savybėmis pasižyminčias granules, naudojant 5:1 AN:dolomito santykį. Toliau pateikiami KAN ir dengtų AN granuliavimui reikalingų žaliavų kiekio skaičiavimai 1 tonai produkto, turinčio 0,5% drėgmės, kai granuliuojamoje masėje yra 10% drėgmės.

1. Drėgmės kiekis produkte:

$$G_{dr} = 1000 \cdot \frac{0,5}{100} = 5 \text{ kg.}$$

2. Amonio nitrato kiekis reikalingas KAN 3,5:1 gamybai:

$$G_{AN} = (1000 - G_{dr}) \cdot \frac{3,5}{3,5 + 1} = (1000 - 5) \cdot \frac{3,5}{3,5 + 1} = 773,9 \text{ kg.}$$

3. Dolomito kiekis reikalingas KAN 3,5:1 gamybai:

$$G_{dol} = (1000 - G_{dr}) \cdot \frac{1}{3,5 + 1} = (1000 - 5) \cdot \frac{1}{3,5 + 1} = 221,1 \text{ kg.}$$

4. Vandens kiekis reikalingas KAN 3,5:1 granuliuojamame mišinyje:

$$\frac{G_{H_2O}}{(G_{AN} + G_{dol} + G_{H_2O})} = \frac{10}{100};$$

$$100 \cdot G_{H_2O} = 10 \cdot (G_{AN} + G_{dol} + G_{H_2O});$$

$$100 \cdot G_{H_2O} - 10 \cdot G_{H_2O} = 10 \cdot (G_{AN} + G_{dol});$$

$$G_{H_2O} = \frac{10 \cdot (G_{AN} + G_{dol})}{90} = \frac{10 \cdot (773,9 + 221,1)}{90} = 110,6 \text{ kg.}$$

5. Amonio nitrato kiekis reikalingas 5:1 dengtų AN granulių gamybai:

$$G_{AN} = (1000 - G_{dr}) \cdot \frac{5}{5 + 1} = (1000 - 5) \cdot \frac{5}{5 + 1} = 829,2 \text{ kg.}$$



6. Dolomito kiekis reikalingas 5:1 dengtų AN granulių gamybai:

$$G_{\text{dol}} = (1000 - G_{\text{dr}}) \cdot \frac{1}{5+1} = (1000 - 5) \cdot \frac{1}{5+1} = 165,8 \text{ kg.}$$

7. Vandens kiekis reikalingas AN granuliavimui:

$$G_{1\text{H}_2\text{O}} = \frac{10 \cdot G_{\text{AN}}}{90} = \frac{10 \cdot 829,2}{90} = 92,1 \text{ kg.}$$

8. Vandens kiekis reikalingas AN granulių padengimui dolomitu:

$$G_{2\text{H}_2\text{O}} = \frac{10 \cdot G_{\text{dol}}}{90} = \frac{10 \cdot 165,8}{90} = 18,4 \text{ kg.}$$

9. Vandens kiekis reikalingas 5:1 dengtų AN granulių gamybai:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{1\text{H}_2\text{O}} + G_{2\text{H}_2\text{O}} = 92,1 + 18,4 = 110,6 \text{ kg.}$$

Apskaičiuoti žaliavų kiekiai pateikti 14 lentelėje.

**14 lentelė.** Reikalingi žaliavų kiekiai 1 tonai produkto pagaminti

Produktas	KAN (3,5:1)	Dengtas AN (5:1)
Reikalingas AN kiekis, kg	773,9	829,2
Reikalingas dolomito kiekis, kg	221,1	165,8
Reikalingas vandens kiekis, kg	110,6	110,6
Suma, kg	1105,6	1105,6

Tokios sudėties dengtose AN granulėse yra 2% daugiau azoto, nei KAN produkte (29% dengtose granulėse ir 27% KAN). Tačiau dengtose granulėse yra mažiau kalcio ir magnio oksidų, kurie yra reikalingi augalams nedideliais kiekiais ir padeda reguliuoti dirvos pH. Dėl didesnės azoto koncentracijos, tokios sudėties dengtų trąšų būtų galima naudoti mažiau negu KAN'o ir jų gamybai būtų sunaudojama 25% mažiau dolomito.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Chemijos pramonėje susiduriama su įvairiais rizikos veiksniais, todėl darbuotojų saugumui turi būti teikiamas ypatingas dėmesys. KAN trąšų gamyboje pavojų darbuotojų sveikatai kelia ne tik naudojamos cheminės medžiagos ar reakcijų metu susidarantys produktai, bet ir kiti veiksniai, tokie kaip, aukštos temperatūros srautai, aukšto slėgio garai, judančios įrenginių dalys, triukšmas ir t.t. Pavojingų veiksnių keliama rizika turi būti sumažinta naudojant kolektyvines ir asmenines apsaugos priemones. Kolektyvinės apsaugos priemonės, pavyzdžiui, oro ventiliacija ar judančių įrenginių aptvėrimas, mažina riziką visiems darbuotojams. Jeigu profesinės rizikos neįmanoma sumažinti iki priimtinos naudojant tik kolektyvines priemones, turi būti naudojamos asmeninės apsaugos priemonės: šalmai, pirštinės, specialūs drabužiai, ausinės, apsauginiai akiniai, dujokaukės, autonominiai kvėpavimo aparatai. Taip pat, parenkant asmenines apsaugos priemones reikia atsižvelgti į kiekvienos darbo vietos keliamas rizikas.

Dirbant su cheminėmis medžiagomis labai svarbu žinoti jų savybes, bei kaip su jomis elgtis, kokiomis sąlygomis laikyti ir naudoti, ką daryti apsinuodijus ar kilus gaisrui. Visa reikalinga informacija yra pateikta tos cheminės medžiagos saugos duomenų lapuose ir yra lengvai prieinama visiems. Toliau yra pateikta pagrindinė informacija apie KAN trąšų gamyboje naudojamas pavojingas medžiagas: amoniaką, azoto rūgštį ir amonio nitratą. Dolomitas yra laikomas sveikatai nepavojinga medžiaga ir yra nedegus, todėl jam nereikia jokių ypatingų apsaugos priemonių. KAN trąšoms galioja ta pati informacija kaip ir amonio nitratui [42].

*Amoniakas* (EC Nr. 231-635-3; CAS Nr. 7664-41-7) [43].

Pavojingumo frazės:

1. H221: Degios dujos;
2. H280: Turi slėgio veikiamų dujų, kaitinant gali sprogti;
3. H301: Toksiška prarijus;
4. H311: Toksiška susilietus su oda;
5. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis;
6. H331: Toksiška įkvėpus;
7. H400: Labai toksiška vandens organizmams.

Atsargumo frazės:

1. P210: Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. Nerūkyti;
2. P260: Neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio;
3. P270: Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti;
4. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones;
5. P264+P363: Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas. Užterštus drabužius išskalbti prieš vėl juos apsivelkant;
6. P301+P310: PRARIJUS: Nedelsiant skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją;
7. P303+P361+P352: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti/pašalinti visus užterštus drabužius. Plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens;

8. P304+340: ĮKVĖPUS: Išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti;
9. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis;
10. P405: Laikyti užrakintą.

Pirmosios pagalbos priemonės:

1. Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą. Duoti deguonies ar daryti dirbtinį kvėpavimą, jei kvėpavimas sustojęs ar neritmingas. Nedelsiant kviesti gydytoją ar gabenti į ligoninę;
2. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti/pašalinti visus užterštus drabužius. Paveiktą vietą plauti dideliu kiekiu vandens mažiausiai 15 minučių. Jeigu odos sudirgimas ir skausmas nepraeina, kreiptis į gydytoją;
3. Patekus į akis: nedelsiant plauti akis dideliu vandens kiekiu mažiausiai 15 minučių, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Jei jaučiamas akių dirginimas, skausmas, patinimas, pernelyg didelis ašarojimas, skubiai kreiptis į gydytoją;
4. Prarijus: nedelsiant skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. Jei nukentėjęs turi sąmonę – skalauti burną vandeniu, skubiai duoti išgerti pieno arba vandens. Nesukelti vėmimo. Duoti deguonies ar daryti dirbtinį kvėpavimą, jei kvėpavimas sustojęs ar neritmingas.

Priešgaisrinės priemonės:

1. Gesinimui tinka: mažam gaisro židiniui – sausi milteliai, angliarūgštė. Dideliam gaisro židiniui – vandens rūkas, putos;
2. Netinkamos gesinimo priemonės: vanduo. Vandenį galima naudoti amoniako talpų aušinimui arba amoniako garų nusodinimui sudarant rūką.
3. Amoniako garai gali sudaryti sprogų mišinį su oru, ypač uždaroje patalpoje.

*Azoto rūgštis* (EC Nr. 231-714-2; CAS Nr. 7697-37-2) [44].

Pavojingumo frazės:

1. H331: Toksiška įkvėpus;
2. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis;
3. EUH071: Ėsdina kvėpavimo takus.

Atsargumo frazės:

1. P271: Naudoti tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje;
2. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones;
3. P261: Stenkitės neįkvėpti dulkių/ dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio;
4. P264: Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas;
5. P301 + P310: PRARIJUS: nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją;
6. P301 + P330 + P331: PRARIJUS: išskalauti burną, NESKATINTI vėmimo;
7. P303 + P361 + P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti/pašalinti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu/čiorškle;

8. P303 + P352: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens;
9. P321: Specialus gydymas: patekus ant odos galima plauti 0,5% boro rūgšties tirpalu;
10. P312: Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją;
11. P363: Užterštus drabužius išskalbti prieš vėl juos apsivelkant;
12. P304 + P340: ĮKVĖPUS: Išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti;
13. P305 + P351 + P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis;
14. P405: Laikyti užrakintą;
15. P501: Turinį/talpyklą išpilti į nerūdijančio plieno/atsparaus rūgščiai plastiko sandarias, paženklintas pakuotes/ konteinerius.

#### Pirmosios pagalbos priemonės:

1. Įkvėpus: jei įkvėpus garų nukentėjusysis pajunta neigiamus simptomus (pvz., galvos svaigimą, mieguistumą), jį išveskite ar išneškite į gryną orą. Jei jam yra sunku kvėpuoti, duoti pakvėpuoti deguonies. Kreiptis į gydytoją.
2. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius ir avalynę, odą nuplauti dideliu vandens kiekiu. Patekus ant odos galima plauti 0,5% boro rūgšties tirpalu. Jei atsiranda odos nudegimai, nedelsiant kreipkitės į gydytoją.
3. Patekus į akis: Nedelsiant, atsargiai ir kruopščiai praplauti akis vandeniu atitraukus/atmerkus vokus, ne mažiau 15 minučių. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti ir toliau plauti akis. Kreipkitės į akių gydytoją nedelsiant, net jei nėra akivaizdžių simptomų. Nukentėjusiajam neleisti liesti akių.
4. Prarijus: Išskalauti burną, NESKATINTI vėmimo. Jei praryto azoto rūgšties tirpalo pH <1,5 arba nežinomas: neduoti nieko gerti, neskatinti vėmimo. Jei asmuo yra visiškai sąmoningas, praskalauti burną vandeniu, nedelsiant kreiptis į gydytoją. Jei praryto azoto rūgšties tirpalo pH >1,5 ir buvo prarytas mažas tirpalo kiekis: duoti atsigeriti vandens ir nedelsiant kreiptis į gydytoją.

#### Priešgaisrinės priemonės:

1. Azoto rūgštis yra nedegi, tačiau, jeigu reikia gesinimui naudoti vandenį, anglirūgštę.
2. Nenaudoti cheminių arba putų gesintuvų, negesinti gaisro garu arba smėliu.

*Amonio nitratas* (EC Nr. 229-347-8; CAS Nr. 6484-52-2) [45].

#### Pavojingumo frazės:

1. H272: Gali padidinti gaisrą, oksidatorius;
2. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą.

#### Atsargumo frazės:

1. P210: Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. – Nerūkyti. Laikyti atokiau nuo šilumos;

2. P220: Laikyti/sandėliuoti atokiau nuo drabužių/reduktorių/rūgščių/šarmų/sieros/chloratų/chloridų/nitratų/permanganatų/metalų pudros bei medžiagų, kurių sudėtyje yra metalų: vario, nikelio, kobalto, cinko ir jų lydinių/degių medžiagų;
3. P221: Imtis visų atsargumo priemonių, kad nebūtų sumaišyta su degiomis medžiagomis, reduktoriais, rūgštimis, šarmais, siera, chloratais, chloridais, nitratais, permanganatais, metalų pudra bei medžiagomis, kurių sudėtyje yra metalų: vario, nikelio, kobalto, cinko ir jų lydinių;
4. P370+P378: Gaisro atveju: gesinimui naudoti vandenį;
5. P264: Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas;
6. P280: Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones;
7. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

#### Pirmosios pagalbos priemonės:

1. Įkvėpus: Jei įkvėpus garų nukentėjusysis pajunta neigiamus simptomus (pvz., galvos svaigimą, mieguistumą), jį išveskite į gryną orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, atlikite dirbtinį kvėpavimą. Jei jam yra sunku kvėpuoti, duokite pakvėpuoti deguonies. Kreipkitės į gydytoją;
2. Patekus ant odos: Plaukite paveiktą odos plotą su dideliu kiekiu vandens bei muilu bent 15 minučių. Nuimkite užterštus drabužius bei batus. Jei odos sudirgimas nepraeina, kreipkitės į gydytoją;
3. Patekus į akis: Nedelsiant ne trumpiau kaip 15 minučių plaukite akis dideliu kiekiu tekančio vandens. Išimkite kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Jei akių sudirgimas nepraeina, kreipkitės į gydytoją;
4. Prarijus: Jei nukentėjusysis jaučiasi blogai, kreipkitės į gydytoją. Išplaukite burną dideliu kiekiu vandens. Nuketėjusiajam duokite gerti daug vandens. Negalima sukelti vėmimo. Jei simptomai nepraeina, kreipkitės į gydytoją.

#### Priešgaisrinės priemonės:

1. Gesinti vandeniu;
2. Netinkamos gesinimo priemonės: cheminiai gesintuvai, putos;
3. Yra sprogimo pavojus. Gaisro metu gali išsiskirti pavojingos medžiagos: azoto oksidai, amoniakas, aminorai.

## Išvados

1. Gaminant granules buvo nustatyta, kad kokybiškiausios granulės gaunamos naudojant 10% drėgmės turinčią masę. Tai galiojo tiek grynam amonio nitratui, tiek ir kalcio amonio nitratui.

Gaminant dolomitu dengtas granules geriausias rezultatas buvo gautas sausas amonio nitrato granules sumaišius su sausu dolomitu, o apskaičiuotą vandens kiekį (kad dolomito milteliuose būtų 10% drėgmės) įmaišant galiausiai, prieš pat granuliavimą.

2. Nustačius drėgmės kiekį bandiniuose pastebėta, kad gryno amonio nitrato granulėse yra daugiausiai drėgmės: virš 3% 2–3 mm granulėse ir virš 2% 3–5 mm granulėse. Kalcio amonio nitrato granulėse drėgmės buvo šiek tiek mažiau (~1,4%) nei dolomitu dengtose granulėse (~1,6%). AN:dolomito santykis neturi įtakos granulių drėgmei.
3. Granulių stiprumo bandymo metu nustatyta, kad smulkesnių granulių stipris yra didesnis nei stambesnių: 2–3 mm AN granulių stipris buvo 3,4 MPa, o 3–5 mm – ~2 MPa, tai sukelia didesnis oro tarpų kiekis didesnėse granulėse. Vertinant skirtingos sudėties granulių stiprumą pastebėta, kad granulių stiprumas mažėja, didinant amonio nitrato kiekį (nuo 4 MPa iki 2,6 MPa KAN bandiniuose). Tai lemia drėgmės kiekis granuliuojamoje masėje, jis turi būti proporcingas amonio nitrato kiekiui, o bandymo metu buvo naudojama 10% drėgmės visiems bandiniams. Dolomitu dengtos granulės buvo silpniausios, jų stipris nesiekė 2 MPa.
4. Higroskopiškumo bandymo virš vandens metu nustatyta, kad dengtos granulės absorbuoja gerokai mažiau drėgmės negu kiti bandiniai. Bandymą pakartojus naudojant sotų natrio nitrato tirpalą nustatyta, kad mažiausiai higroskopiškos yra gryno amonio nitrato granulės. Tai reiškia, kad dolomito sluoksnis granules nuo drėgmės apsaugo tik labai didelės drėgmės aplinkoje.
5. Nustatytas maksimalus AN ir dolomito santykis, kuriuo galima kokybiškai padengti 3–5 mm amonio nitrato granules – 5:1.
6. Dengtų granulių gamybos technologija yra sudėtingesnė, reikalauja daugiau įrangos ir užtrunka ilgiau negu įprasto kalcio amonio nitrato gamyba.
7. Vienareikšmiškai teigti, kad dolomitu dengtos AN granulės yra geresnės už KAN granules negalima, nes dalyje bandymų jos pasižymėjo prastesnėmis savybėmis. Ko gero svarbiausia iš jų yra granulių stipris: dengtos granulės buvo gerokai silpnesnės už KAN granules. Didžiausias dengtų granulių pranašumas buvo nustatytas higroskopiškumo bandymo virš vandens metu, jos drėgmę absorbavo lėčiau už visus kitus bandinius. Taip pat, jų gamybai galima naudoti mažiau dolomito, o gautos trąšos turi didesnę azoto kiekį.

## Literatūros sąrašas

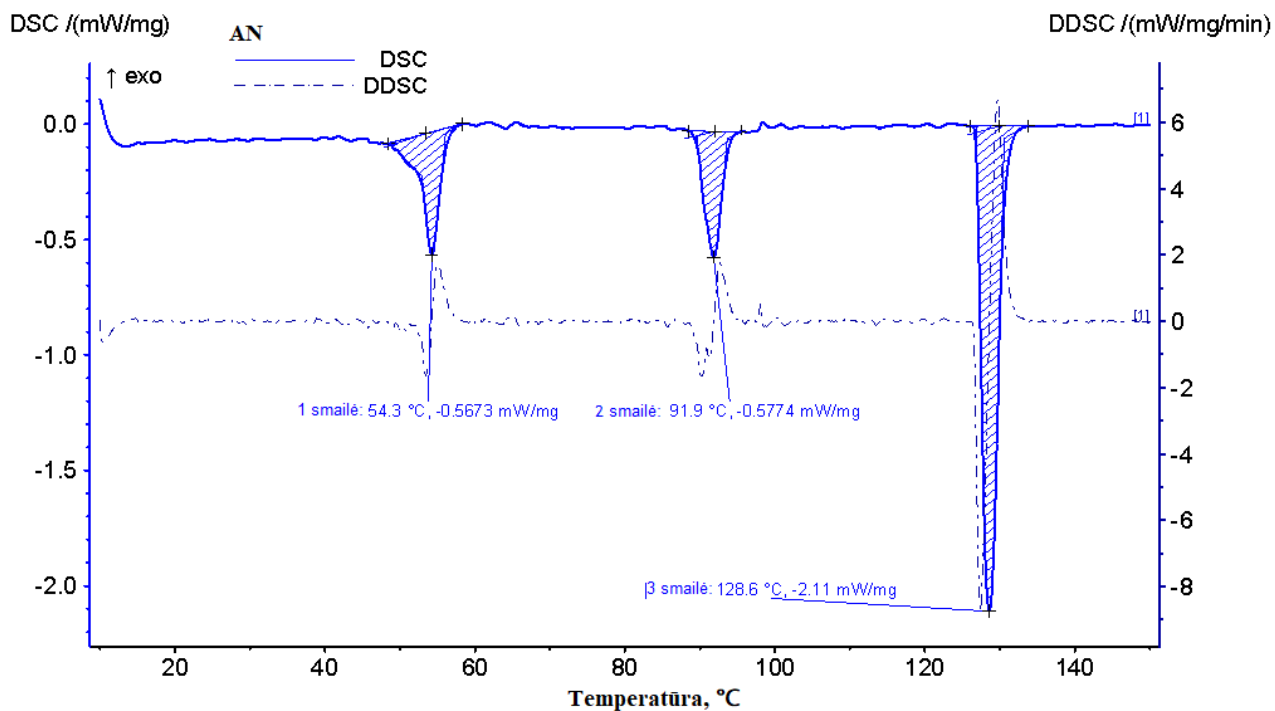
1. Central European Journal of Energetic Materials. „Phase stability of ammonium nitrate with organic potassium salts“. Poland, 2016.
2. Wu H., Chan M., Chan C. „FTIR Characterization of Polymorphic Transformation of Ammonium Nitrate“. 2007.
3. Kiiski, H. „Properties of ammonium nitrate based fertilizers“. University of Helsinki. Helsinki, 2009.
4. EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION (EFMA). „Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate“. Briuselis, 2000.
5. A. Lafci, K. Guruz, H. Yucel. „Investigation of factors affecting caking tendency of calcium ammonium nitrate fertilizer and coating experiments“. Fertilizer Research. 1988.
6. ŠIAUČIŪNAS Raimundas, PRICHOCKIENĖ Edita, VALANČIENĖ Virginija. „Keramikos laboratoriniai darbai: mokomoji knyga“. Kaunas; Technologija, 2016. ISBN 9786090212042.
7. Klimova, I. ir kt. „Interactions of ammonium nitrate with different additives“. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011.
8. D. Poplawski, J. Hoffmann, K. Hoffmann. „Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate“. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016.
9. I. Rudjak, T. Kaljuvee, A. Trikkel. „Thermal behaviour of ammonium nitrate prills coated with limestone and dolomite powder“. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010.
10. Gezerman, A.O. „Design of a fluidized drum granulator for ammonium nitrate“. Florida, 2012.
11. T. Kaljuvee, E. Edro, R. Kuusik. „Influence of lime-containing additives on the thermal behaviour of ammonium nitrate“. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008.
12. Engel, W., Charbit, P. „Thermal analysis of ammonium nitrate by energy – dispersive x-ray diffraction“. Journal of thermal analysis. 1977.
13. Watson, C.J., Kilpatrick, D.J., Cooper, J.E. „The effect of increasing application rate of granular calcium ammonium nitrate on net nitrification in a laboratory study of grassland soils“. Fertilizer research. 1995
14. Montejo-Bernardo J. M., García-Granda S., Fernández-González A. „Quantification of ammonium sulphate nitrate (ASN) fertilizers“. Spain, 2011.
15. Ahlgren, S. ir kt. „Ammonium nitrate fertilizer production based on biomass – Environmental effects from a life cycle perspective“. Bioresource technology. 2008
16. Babkina, T. S. ir kt. „Crystal structures and physicochemical properties of mixed salts of ammonium nitrate and sulfate“. Moscow, 2012.
17. INTERNANIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA).  
<<https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>>
18. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO).  
<<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RA>>
19. Salman, A.D., Hounslow, M., Seville, J. „Granulation“. 2006. psl: 3, 4, 46, 220, 221.
20. Sviklas, A.M., Paleckienė, R., Šlinkšienė, R. „Sudėtinės trąšos“. Kauno technologijos universitetas. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla. Vilnius, 2008. psl: 13–15.
21. Paleckienė, R., Sviklas, A.M. „Trąšų agrochemija“. Kauno technologijos universitetas. Kaunas, 2012. ISBN 9786094331312. psl: 52–58, 76–84.

22. Sprent, J.I. „The ecology of the nitrogen cycle“. Cambridge university press. 1987. psl: 3–11.
23. AB „Achema“. „Kalcio amonio nitrato technologinis reglamentas“. 2009
24. INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER (IFDC). „Fertilizer manual“. 1998. psl: 237, 238
25. Franzrahe, H. ir Niehues, P. „Pugmill granulation: a state of the art process for CAN and other ammonium nitrate based fertilizers“. Dortmundas, 2002.
26. INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER (IFDC). „Fertilizer manual“. 1980. psl: 100–105.
27. Amonio nitratas ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )  $\geq 98\%$  „Sigma-Aldrich“.   
<[https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/390/761/221244-BULK\\_\\_\\_\\_SIGALD\\_\\_\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/390/761/221244-BULK____SIGALD____.pdf)>
28. Natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ )  $\geq 97\%$  „Sigma-Aldrich“.   
<[https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/393/256/221465-BULK\\_\\_\\_\\_SIGALD\\_\\_\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/393/256/221465-BULK____SIGALD____.pdf)>
29. Boro rūgštis ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )  $\geq 99.5\%$  „Sigma-Aldrich“.   
<<https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/384/226/B0394-BULK.pdf>>
30. Druskos rūgštis ( $\text{HCl}$ ) 37% „Sigma-Aldrich“.   
<<https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/219/245/320331-BULK.pdf>>
31. Kalio hidroksidas ( $\text{KOH}$ )  $\geq 85\%$  „Sigma-Aldrich“.   
<[https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/299/724/221473-BULK\\_\\_\\_\\_SIGALD\\_\\_\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/299/724/221473-BULK____SIGALD____.pdf)>
32. Natrio nitritas ( $\text{NaNO}_2$ )  $\geq 97\%$  „Sigma-Aldrich“.   
<[https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/219/874/237213-BULK\\_\\_\\_\\_SIGALD\\_\\_\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/219/874/237213-BULK____SIGALD____.pdf)>
33. Trilonas B. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 99% „Sigma-Aldrich“.   
<[https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/578/924/E4884-BULK\\_\\_\\_\\_SIAL\\_\\_\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/578/924/E4884-BULK____SIAL____.pdf)>
34. Paleckienė, R., Šlinkšienė, R. „Trašos. Gavimas ir analizė“. Kauno technologijos universitetas. Kaunas, 2018. ISBN 978-609-02-1471-8. psl: 97–102.
35. REGULATION EC, No. 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 Relating to Fertilizers. Official Journal. 2003, 1-304.
36. CEN REPORT. Fertilizers – Crushing strength determination on fertilizer grains. LST CR 1233:2006.
37. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBO REGLAMENTAS (EB) *Dėl trašų* 2003. Nr. 2003/2003
38. Harris, J. „Hygroscopicity of ammonium nitrate samples“. 1970.
39. Highsmith E., H. „Ammonium sulfate nitrate“. USA, 2004.
40. Valkov, S. „Fluidized-bed drum granulation of ammonium nitrate and calcium-ammonium nitrate“. Chemical and petroleum engineering. 2000.
41. Kamermann, P., Erben, A. „The Uhde pugmill granulation. The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilisers“. Germany, 2006.
42. Kalcio amonio nitratas. „Achema“ saugos duomenų lapas.   
<[https://www.achema.lt/uploads/files/03\\_20/SDL\\_kalcio%20amonio%20salietra\\_2017.pdf](https://www.achema.lt/uploads/files/03_20/SDL_kalcio%20amonio%20salietra_2017.pdf)>
43. Amoniakas. AB „Achema“ saugos duomenų lapas.   
<[https://www.achema.lt/uploads/files/03\\_21/Amoniakas%20SDL%20LT%202017%20\(1\).pdf](https://www.achema.lt/uploads/files/03_21/Amoniakas%20SDL%20LT%202017%20(1).pdf)>
44. Azoto rūgštis. AB „Achema“ saugos duomenų lapas.   
<<https://www.achema.lt/uploads/files/Reach%20SDL/2021.05.31%20Azoto%20rug%C5%A1ties%20SDL.pdf>>
45. Amonio nitratas. AB „Achema“ saugos duomenų lapas.   
<[https://www.achema.lt/uploads/files/03\\_20/Amonio%20salietra%20SDL%20LT%202017.pdf](https://www.achema.lt/uploads/files/03_20/Amonio%20salietra%20SDL%20LT%202017.pdf)>

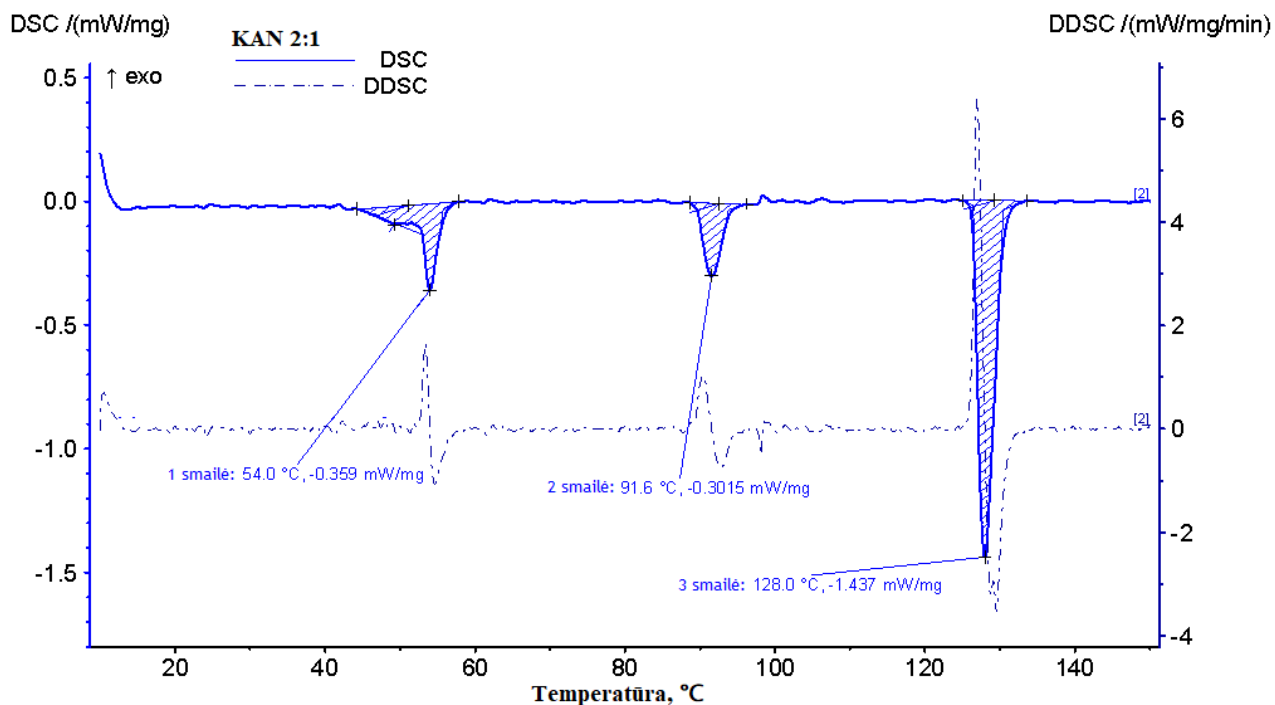


## Priedai

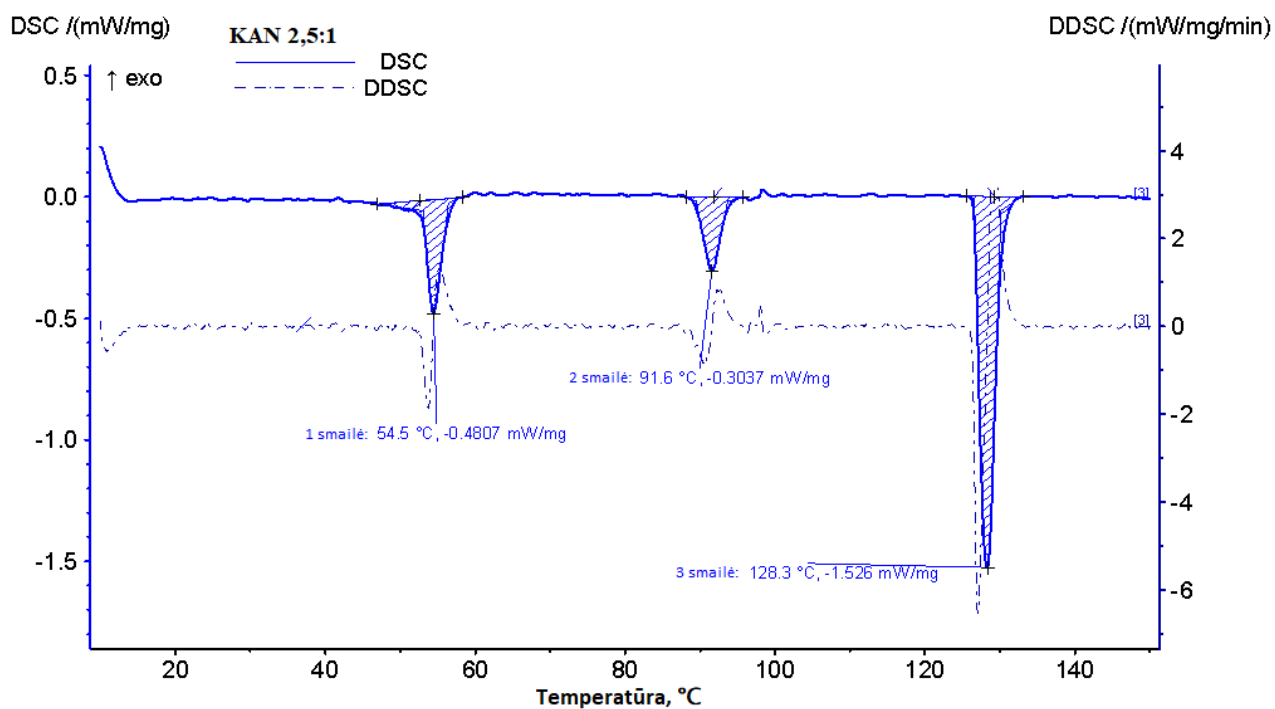
### 1 Priedas. Terminēs analizēs kreivēs.



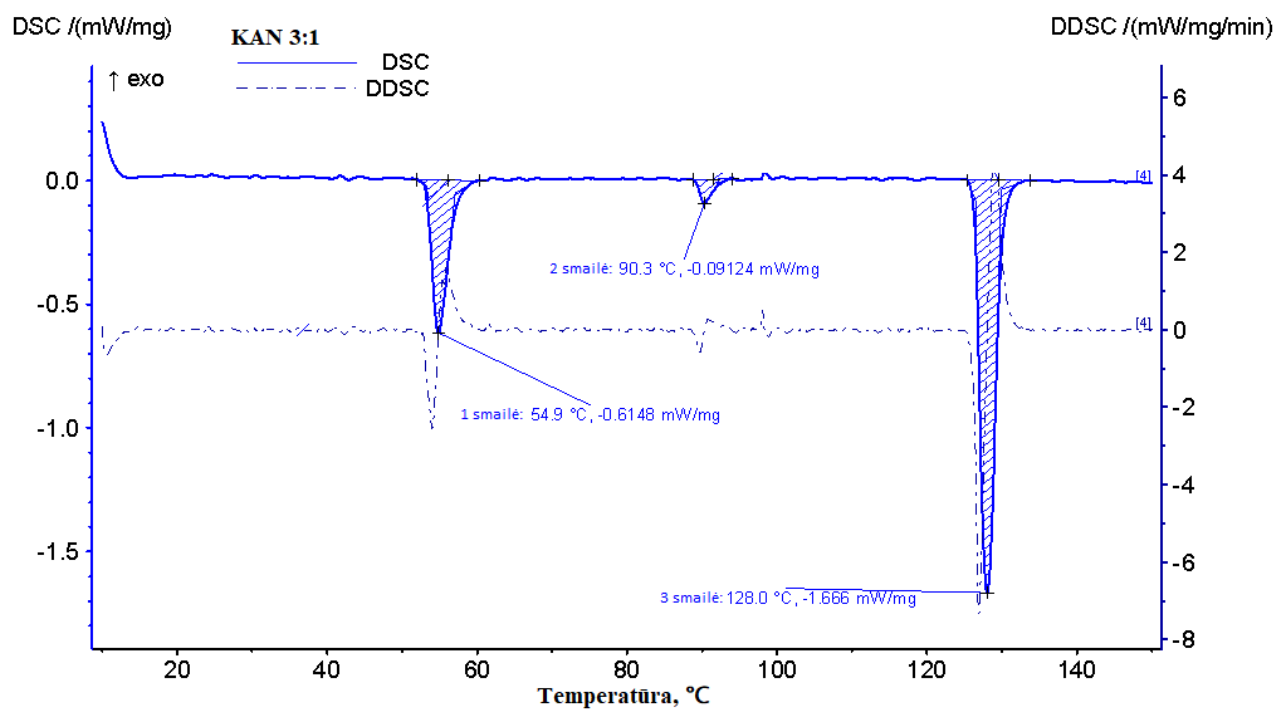
25 pav. AN terminēs analizēs kreivē



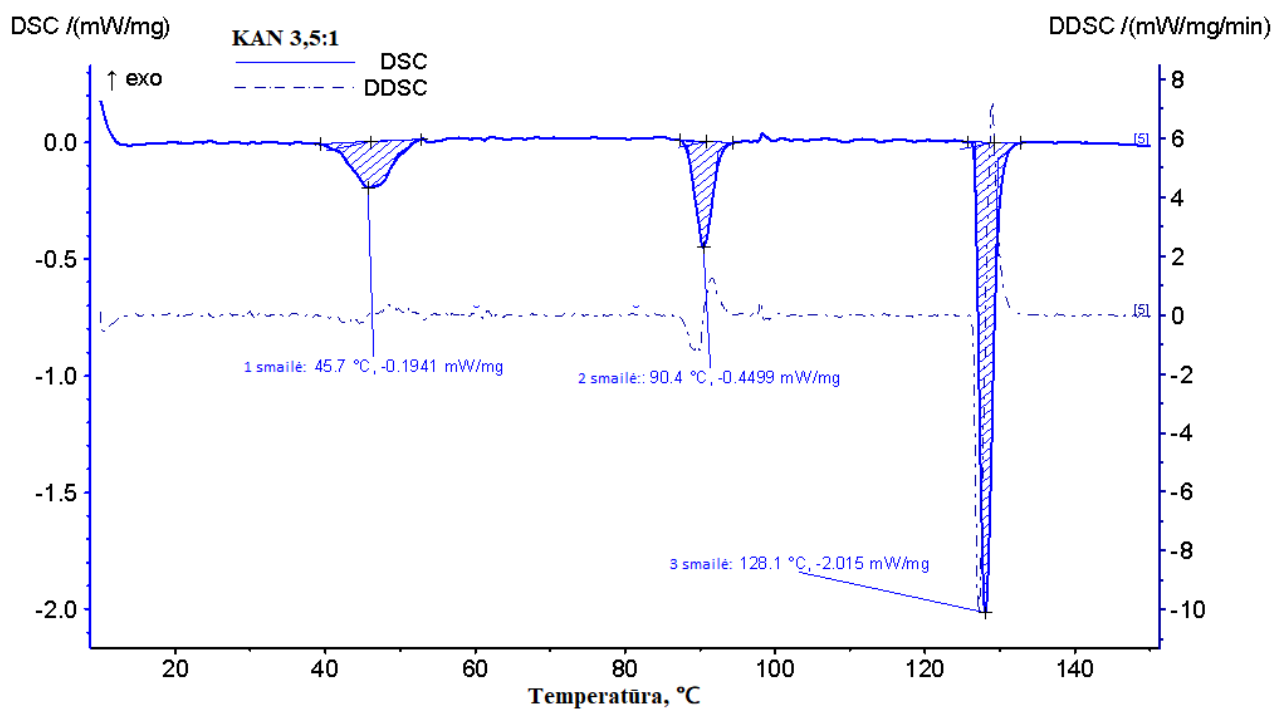
26 pav. KAN 2:1 terminēs analizēs kreivē



27 pav. KAN 2,5:1 terminēs analizēs kreivē



28 pav. KAN 3:1 terminēs analizēs kreivē



29 pav. KAN 3,5:1 terminės analizės kreivė