



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Sieros šlamo panaudojimas dengtosioms sudėtinėms
reguliuojamo veikimo trašoms gauti**

Baigiamasis magistro projektas

Jandra Mikuckytė

Projekto autorė

doc. dr. Rasa Paleckienė

Vadovė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Sieros šlamo panaudojimas dengtosioms sudėtinėms reguliuojamo veikimo trašoms gauti

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Jandra Mikuckytė

Projekto autorė

doc. dr. Rasa Paleckienė

Vadovė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Jandra Mikuckytė

Sieros šlamo panaudojimas dengtosioms sudėtinėms reguliuojamo veikimo trąšoms gauti

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi 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 mokėjusi;
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Jandra Mikuckytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

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

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022 gegužės 16 d. 2022 m. vasario mėn. 3 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Sieros šlamo panaudojimas dengtosioms sudėtinėms reguliuojamo veikimo trąšoms gauti
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Darbo tikslas – sukurti trąšų tirpumui reguliuoti tinkančią dangą, panaudojant kitos gamybos atliekas – sieros šlamą, ištirti savybes ir įvertinti reguliuojamo tirpumo trąšų technologijos taikymo galimybes.</p> <p>Darbo uždaviniai:</p> <ol style="list-style-type: none">1. atlikti literatūros duomenų apžvalgą: išanalizuoti lėtai veikiančių trąšų gamybos teoriją, žinomus technologinius sprendimus;2. parinkti, išanalizuoti ir suderinti žaliavas, tinkančias trąšų dangoms (plėvelėms) gaminti;3. pagaminti trąšų dangas (plėveles), naudojant sieros šlamą ir kitas reikalingas medžiagas;4. nustatyti optimalias dangų gavimo sąlygas ir ištirti jų savybes;5. padengti trąšas parinktos kompozicijos danga ir įvertinti dangos efektyvumą;6. pasiūlyti principinę technologinę schemą dengtosioms sudėtinėms reguliuojamo veikimo trąšoms gauti ir pateikti technologines rekomendacijas.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 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

doc. dr. Rasa Paleckienė

2022-02-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Jandra Mikuckytė
(studento vardas, pavardė)

2022-02-03
(parašas, data)

Mikuckytė, Jandra. Sieros šlamo panaudojimas dengtosioms sudėtinėms reguliuojamo veikimo trąšoms gauti. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Paleckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: reguliuojamo veikimo trąšos, lėtosios trąšos, dengtosios trąšos, sieros šlamai, polimerinės plėvelės.

Kaunas, 2022. 69 p.

Santrauka

Šiame magistro baigiamajame projekte nagrinėjamos reguliuojamo veikimo trąšos, kurių gamybos apimtys ir poreikis sparčiai auga. 2021 metais reguliuojamo veikimo trąšų rinka pasaulyje sudarė 2,4 milijardus JAV dolerių ir tikimasi, kad 2026 metais ji išaugs iki 3,3 milijardų JAV dolerių.

Darbo tikslas – sukurti trąšų tirpumui reguliuoti tinkančią dangą, panaudojant kitos gamybos atliekas – sieros šlamą, ištirti savybes ir įvertinti reguliuojamo tirpumo trąšų technologijos taikymo galimybes.

Magistro baigiamąjį projektą sudaro keturios pagrindinės dalys: literatūros apžvalga, eksperimentinė ir inžinerinė dalys, darbuotojų saugos ir sveikatos principų apžvalga.

Literatūrinėje dalyje apžvelgiamos reguliuojamo veikimo trąšų gamybos ir naudojimo tendencijos, klasifikacija, pagrindiniai privalumai ir trūkumai. Atliekant literatūros apžvalgą, daugiausia dėmesio skiriama dengtų (siera arba polimerinėmis medžiagomis) trąšų tyrimams ir gamybai. Vienos iš populiariausių yra dangos, kurių sudėtyje yra biopolimerų, nes jie dirvožemyje visiškai suyra ir yra draugiški aplinkai. Šioje dalyje taip pat aptariamas sieros šlamo, sieros rūgšties gamybos proceso atliekos, susidarymas ir jo panaudojimo galimybės.

Eksperimentinėje dalyje parenkamos trąšų dangai pagaminti tinkamos žaliavos, jų santykiai ir optimalios gamybos sąlygos. Nuspręsta trąšas padengti danga, kurios sudėtyje yra: 4 % polivinilo alkoholio (PVA), 6 % sieros šlamo, 6 % glicerolio, 10 % krakmolo, 6 % druskos rūgšties 0,1 N tirpalo, 10 % natrio šarmo 0,1 N tirpalo ir 58 % vandens, nes ji pasižymi mažiausiu tirpumu vandenyje ir tinkamu irimo greičiu dirvožemyje. Nustatyta, kad pasirinkta danga yra efektyvi, nes per 14 dienų dengtos diamonio fosfato trąšų tabletės vandenyje atpalaidavo 6 % mažiau azoto ir 14 % mažiau P_2O_5 nei nedengtos.

Inžinerinėje dalyje pateikiamos polimerinės plėvelės paruošimo ir trąšų granulių padengimo technologinės schemos ir rekomendacijos.

Darbuotojų saugos ir sveikatos skyriuje įvardijami darbo aplinkoje esantys ar galintys pasireikšti pavojingi profesinės rizikos veiksniai, parenkamos apsaugos priemonės, nurodomos naudotų cheminių medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai, pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės.

Mikuckytė, Jandra. Use of Sulfur Sludge for the Production of Coated Controlled-Release Compound Fertilizers. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof., dr., Rasa Paleckienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: controlled-release fertilizers, slow-release fertilizers, coated fertilizers, sulfur sludge, polymer films.

Kaunas, 2022. 69 pages.

Summary

Controlled-release fertilizers are analyzed in this Master's Final Degree project. The global market of controlled-release fertilizers was USD 2.4 billion in 2021 and is expected to grow to USD 3.3 billion in 2026.

The aim of this project is to develop a coating suitable for regulating the solubility of fertilizers using sulphur sludge, a waste product from other productions, to investigate its properties and to assess the feasibility of the application of the technology of regulated solubility fertilizers.

Master's Final Degree project is composed of four main parts: literature review, experimental and engineering parts and review of safety and health of employees.

Trends in the production and use of controlled-release fertilizers, their classification, main advantages and disadvantages are analyzed in the literature review. The focus is on the research and production of coated (by sulphur or polymers) fertilizers. A lot of research is being carried out on coatings with biopolymers as they are fully degradable in the soil and environmentally friendly. Generation and potential use of sulphur sludge are also discussed in this part.

Selection of right materials for coatings, their ratios and the best production conditions are discussed in the experimental part. It is decided to use the coat which has: 4 % polyvinyl alcohol (PVA), 6 % sulphur sludge, 6 % glycerol, 10 % starch, 6 % hydrochloric acid (0.1 N solution), 10 % sodium alkali solution (0.1 N) and 58 % water. This coat has the lowest solubility in water and the right rate of decomposition in soil. The chosen coating is proven effective because coated diammonium phosphate fertilizer tablets release 6 % less nitrogen and 14 % less P_2O_5 in water than the uncoated ones in 14 days.

The engineering part of the report contains technological schemes and recommendations for the preparation of the polymer film and the coating of fertilizer granules.

Finally, occupational hazards, safety equipment, hazard and precautionary statements of the used chemicals, warning signs, first-aid and fire-fighting measures are discussed.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Reguliuojamo veikimo trąšos	14
1.1.1. Gamybos ir naudojimo tendencijos	15
1.1.2. Klasifikacija.....	16
1.2. Dengtųjų reguliuojamo veikimo trąšų gamyba ir tyrimai	17
1.2.1. Medžiagų atpalaidavimo mechanizmas.....	18
1.2.2. Sieros dangos.....	18
1.2.3. Polimerinės dangos.....	19
1.3. Sieros šlamas	23
1.3.1. Susidarymas.....	23
1.3.2. Panaudojimo galimybės.....	26
2. Tiriamoji dalis.....	28
2.1. Medžiagos ir metodai	28
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	28
2.1.2. Cheminės analizės metodai	29
2.1.3. Instrumentinės analizės metodai.....	30
2.1.4. Fizikinių savybių nustatymo metodai.....	32
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	33
2.2.1. Sieros šlamo sudėties ir savybių nustatymas.....	34
2.2.2. Plėvelių optimalios sudėties nustatymas	36
2.2.3. Plėvelių tirpumo bandymas	39
2.2.4. Plėvelių irimo dirvožemyje tyrimas	40
2.2.5. DAP granulių dengimas	46
2.2.6. Dengtų DAP granulių stiprio nustatymas.....	46
2.2.7. DAP tabletavimas	47
2.2.8. DAP tablečių dengimas	47
2.2.9. DAP tablečių drėgmės sorbcijos tyrimas	48
2.2.10. DAP tablečių terminė analizė	50
2.2.11. DAP tablečių tirpumas vandenyje bei atpalaiduoto azoto ir fosforo kiekio nustatymas.....	51
3. Rekomendacijos (Inžinerinė dalis).....	56
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	60
Išvados	64
Literatūros sąrašas	65
Priedai.....	70
1 priedas. Diamonio fosfato kokybės rodikliai.....	70
2 priedas. Po tirpumo bandymo gautų trąšų likučių rentgeno spindulių difrakcinė analizė.....	71
3 priedas. Po tirpumo bandymo gautų trąšų likučių terminė analizė	72

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Dengimo technikos, jų privalumai ir trūkumai	17
2 lentelė. Techninės sieros GOST 127.1–93 standarto rodiklių reikšmės.....	24
3 lentelė. Tyrimuose naudotos medžiagos.....	28
4 lentelė. Sieros šlamo atominės absorbcinės spektrinės analizės rezultatai.....	35
5 lentelė. Pirminių plėvelių gamybai naudotos medžiagos	37
6 lentelė. Plėvelių su PVA sudėtis.....	37
7 lentelė. Plėvelių receptūros, esant skirtingam glicerolio kiekiui	38
8 lentelė. Dangoms skirtų plėvelių sudėtys	39
9 lentelė. Plėvelių tirpumo tyrimo rezultatai	40
10 lentelė. Granulių stiprio nustatymo rezultatai.....	47
11 lentelė. Siūlomoje trąšų dengimo technologijoje naudojamų medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai.....	61
12 lentelė. Naudojamų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	62

Paveikslų sąrašas

1 pav. Bendras reguliuojamo / lėto veikimo trąšų sunaudojimas 2018 metais.....	15
2 pav. Prognozuojamas reguliuojamo veikimo trąšų rinkos augimas 2026 metais.....	15
3 pav. Reguliuojamo veikimo trąšų klasifikacija	16
4 pav. Idealios trąšos: maisto medžiagų atpalaidavimas yra suderintas su augalo maisto medžiagų poreikiais	18
5 pav. Mokslinių straipsnių apie polimerų panaudojimą žemės ūkyje, susijusį su reguliuojamu atpalaidavimu, skaičiaus kitimo diagrama.....	19
6 pav. Dažniausiai naudojamų biopolimerų struktūra	20
7 pav. Reakcijų mechanizmai.....	21
8 pav. Azoto atpalaidavimas iš kompleksinę dangą turinčio karbamido, esant skirtingam kiekiui poliolefino vaško (a), epoksidinės dervos (b) ir nevienodam plėvelės storiui (c).....	21
9 pav. Sintezės kelias, naudojant ricinos aliejų, polimetrinį difenilmetano diizocianatą bei sierą ...	22
10 pav. Biopoliuretanu padengto karbamido granuliu eksperimentinio gavimo schema.....	23
11 pav. Sieros lydymo ir filtravimo technologinė schema	25
12 pav. Lydytos sieros filtrai: 1) – horizontalus slėginis filtras, turintis filtruojantį audinį; 2) – vertikalus slėginis filtras, turinti filtruojantį audinį; 3) – savaiminio išsivalymo kasetinis filtras	25
13 pav. Tyrimams naudotas sieros šlamas	34
14 pav. Sieros šlamo rentgeno difrakcinės analizės kreivė	34
15 pav. Sieros šlamo TGA ir DSK kreivės.....	35
16 pav. Sieros šlamo IR spektras.....	36
17 pav. V ir VI receptūrų plėvelės.....	38
18 pav. Plėvelių vaizdas pro mikroskopą	38
19 pav. VIII receptūros plėvelė ir jos optinės mikroskopijos vaizdas.....	39
20 pav. XII receptūros plėvelių, laistytų vandeniui, vaizdas pro mikroskopą.....	41
21 pav. Plėvelių masės pokytis irimo žemėje (laistyta vandeniui) tyrimo metu	42
22 pav. Plėvelių masės pokytis irimo žemėje (laistyta DAP tirpalu) tyrimo metu	42
23 pav. X receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos vandeniui, plėvelių IR spektrai	43
24 pav. X receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos DAP tirpalu, plėvelių IR spektrai	43
25 pav. XI receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos vandeniui, plėvelių IR spektrai	44
26 pav. XI receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos DAP tirpalu, plėvelių IR spektrai	44
27 pav. XII receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos vandeniui, plėvelių IR spektrai.....	45
28 pav. XII receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos DAP tirpalu, plėvelių IR spektrai	45
29 pav. Trąšoms padengti skirtos kompozicijos paruošimas	46
30 pav. Optinės mikroskopijos būdu užfiksuotas DAP tablečių paviršius.....	48
31 pav. XII receptūros plėvelės drėgmės sorbcijos tyrimas, esant skirtingai santykinei drėgmei	48
32 pav. Tablečių sorbcijos tyrimas virš vandens, t. y. esant santykinei drėgmei 95 %.....	49
33 pav. Tablečių sorbcijos tyrimas virš sotaus natrio nitrito tirpalo esant santykinei drėgmei 66 %	49
34 pav. XII receptūros plėvelės TGA ir DSK kreivės.....	50
35 pav. Nedengtos tabletės (DAP miltelių) TGA ir DSK kreivės.....	50
36 pav. Vieną kartą dengtos tabletės TGA ir DSK kreivės	51
37 pav. Ištirpusios trąšų tablečių masės dalies priklausomybė nuo laiko	52
38 pav. Nedengtos tabletės rentgeno difrakcinės analizės kreivės.....	52
39 pav. Vieną dangos sluoksnį turinčios tabletės rentgeno difrakcinės analizės kreivės.....	53
40 pav. Nedengtos tabletės po vienos paros tirpumo vandenyje tyrimo TGA ir DSK kreivės	53

41 pav. Vieną kartą dengtos tabletės po paros tirpumo vandenyje tyrimo TGA ir DSK kreivės.....	54
42 pav. Atpalaiduoto amoniakinio azoto priklausomybė nuo tirpinimo trukmės	55
43 pav. Atpalaiduotos P ₂ O ₅ koncentracijos priklausomybė nuo tirpinimo trukmės	55
44 pav. DAP granulių padengimo polimerine plėvele, kurios sudėtyje yra sieros šlamo, principinė schema	56
45 pav. Dangos paruošimo proceso technologinė schema	57
46 pav. Maišyklė	57
47 pav. Trąšų padengimo proceso technologinė schema	58
48 pav. Besisukančio dengimo būgno schema	59

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

DAP – diamonio fosfatas (amonio hidrofosfatas);

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

IR – infraraudonoji spinduliuotė;

PVA – polivinilo alkoholis;

TGA – termogravimetrinė analizė.

Įvadas

2015 metais Jungtinių Tautų organizacija Aukščiausio lygio forume patvirtino 17 tvaraus vystymosi tikslų, kuriuos siekiama įgyvendinti iki 2030 metų [1]. Vienas iš tikslų – išspręsti bado problemą ir skatinti tvarią žemdirbystę. Pasiiekti šį tikslą nebus lengva, nes žmonių skaičius pasaulyje auga, tuose pačiuose dirbamuosiuose žemės plotuose reikia užauginti vis daugiau produkcijos. Siekiant didinti žemės ūkio efektyvumą, įvairių trąšų naudojimas yra neišvengiamas, nes taip augalas yra aprūpinamas būtinomis maisto medžiagomis ir mikroelementais.

Sintetinių trąšų naudojimas buvo vienas iš svarbiausių Žaliosios revoliucijos, prasidėjusios XX amžiaus viduryje, pasiekimų [2]. Tačiau moderni žemdirbystė ir intensyvus trąšų naudojimas ir toliau kelia nemažą pavojų aplinkai. Pavyzdžiui, kukurūzai, ryžiai ir kviečiai įsisavina tik nuo 18 % iki 49 % trąšose esančio azoto [2]. Likusi dalis yra prarandama dėl nuotėkio, išplovimo ar išgaravimo. Tai teršia paviršinį ir gruntinį vandenį, orą, sukelia eutrofikaciją, keičia ekosistemas. Reikia paminėti, kad pastaruoju metu, siekiant padidinti augalų maisto medžiagų įsisavinimo efektyvumą bei taip sumažinti neigiamą poveikį aplinkai, pereinama prie tikslųjų tręšimo technikų, kurios yra žemės ūkio ateitis.

Vienas iš trąšų naudojimo efektyvinimo būdų yra įprastas trąšas pakeisti lėtojo arba reguliuojamo veikimo trąšomis, kurių sudėtyje esančios maisto medžiagos atpalaiduojamos palaipsniui, ne iš karto po trąšų panaudojimo. Taip maisto medžiagų atpalaidavimo ir įsisavinimo kinetika gali būti pritaikoma pagal kiekvieno augalo poreikius [3].

Populiariausios reguliuojamo veikimo trąšos yra siera ar polimerais dengtos įprastos trąšos. Dėl sieros dangų trapumo, įtrūkimų ir poveikio aplinkai dažniau naudojamos polimerinės dangos, ypač biopolimerai (krakmolos, ligninas, celiuliozė), kurie yra atsinaujinantys, nebrangūs ir draugiški aplinkai. Nors bioskaidūs polimerai yra labai vertinami dėl savo nedidelio poveikio gamtai, jais dengtų trąšų maisto medžiagų atpalaidavimo trukmė dažnai yra per trumpa (mažiau nei 30 dienų) [4]. Norint pailginti šią trukmę ir gauti reikiamomis savybėmis pasižyminčią dangą, skirtingi biopolimerai derinami tarpusavyje arba su sintetiniais polimerais. Taip pat biopolimerai gali būti modifikuojami kitomis organinėmis ir neorganinėmis medžiagomis.

Daugėja tyrimų, siekiant dangų sudėtyje panaudoti įvairias atliekas, pavyzdžiui: maisto likučius, cukranendrių atliekų pelenus, fosfogipsą, ragų miltus, pjuvenas ir t. t. Šios atliekos augalams gali tapti papildomu maisto medžiagų šaltiniu. Šiame darbe aprašoma idėja padengti tradicines trąšas polimerine plėvele, kurios sudėtyje yra sieros šlamo. Tokiu būdu kartu su trąšose esančiomis pagrindinėmis maisto medžiagomis augalas yra aprūpinamas ir siera.

Sieros šlamas – tai techninės sieros atlieka, susidaranti sieros rūgšties gamybos procese, lydant, filtruojant ir sandėliuojant išlydytą sierą. Sieros šlamas nekelia pavojaus žmonėms ir aplinkai ir dažniausiai būna laikomas sieros rūgštį gaminančių įmonių sąvartynuose, todėl racionalu šias susidariusias atliekas perdirbti.

Baigiamojo projekto **tikslas** – sukurti trąšų tirpumui reguliuoti tinkančią dangą, panaudojant kitos gamybos atliekas – sieros šlamą, iširti savybes ir įvertinti reguliuojamo tirpumo trąšų technologijos taikymo galimybes.

Tikslui pasiekti formuluojami šie **uždaviniai**:

1. atlikti literatūros duomenų apžvalgą: išanalizuoti lėtai veikiančių trąšų gamybos teoriją, žinomus technologinius sprendimus;
2. parinkti, išanalizuoti ir suderinti žaliavas, tinkančias trąšų dangoms (plėvelėms) gaminti;
3. pagaminti trąšų dangas (plėveles), naudojant sieros šlamą ir kitas reikalingas medžiagas;
4. nustatyti optimalias dangų gavimo sąlygas ir iširti jų savybes;
5. padengti trąšas parinktos kompozicijos danga ir įvertinti dangos efektyvumą;
6. pasiūlyti principinę technologinę schemą dengtosioms sudėtinėms reguliuojamo veikimo trąšoms gauti ir pateikti technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

Pagal 2019 metais atliktus Jungtinių Tautų organizacijos skaičiavimus 2050 metais žmonių populiacija pasaulyje gali pasiekti 9,7 milijardus [5]. Tikėtina, kad didėjantis gyventojų skaičius lems dar didesnes skurdo ir bado problemas pasaulyje, nes dabartinių žemės ūkio pajėgumų neužteks. Remiantis Maisto ir Žemės ūkio organizacijos (angl. *Food and Agriculture Organization*) duomenimis, dirbamos žemės dydis vienam žmogui pasaulyje nuo 0,45 hektarų 1960 metais sumažėjo iki 0,20 hektarų 2020 metais [6]. Sparčiai gausėjant žmonių pasaulyje, kyla problema, ar bus pakankamai maisto išmaitinti planetą, ir ar skurdžiai gyvenantys žmonės turės maisto, kai jo poreikis dar labiau išaugs [7]. 2010 metais pasaulyje buvo 922,7 milijonai žmonių, kurie susidūrė su bado problema. Beveik trečdalį šio skaičiaus sudarė Pietų Azijos gyventojai. Antroje vietoje buvo Užsachario Afrika, kuri sudarė 21,8 % rizikos gyventojų. Trečioje vietoje – Rytų Azija (18,9 %) [7].

Vienas iš būdų, padedančių tame pačiame plote užauginti didesnę derlių ir taip išmaitinti daugiau žmonių, gali būti inovatyvios tręšimo sistemos, pavyzdžiui, reguliuojamo veikimo trąšų naudojimas. Be to, tokių trąšų naudojimas dažnai turi daug mažesnę neigiamą poveikį gamtai nei tradicinės trąšos.

1.1. Reguluojamo veikimo trąšos

Tik nedidelė dalis ūkiuose naudojamų trąšų maisto medžiagų yra pasisavinama augalų, o didžioji dalis yra išplaunama vandens. Apie 40–70 % azoto ir 80–90 % trąšose esančio fosforo yra prarandama, o tai sukelia ne tik ekonominius nuostolius ar išteklių praradimus, bet ir teršia aplinką [8]. Ieškant būdų, kaip išspręsti šiuos iššūkius, pradėtos kurti naujos kartos, vadinamos „protingosios“ trąšos. Joms priskiriamos lėtosios ar reguliuojamo veikimo trąšos, kurių sudėtyje yra bent vienas elementas, kurio įsisavinimas augalui yra atidėtas arba augalas jį įsisavina per ilgesnį laiką nei įprastas trąšas [8]. Toks maisto medžiagų įsisavinimo pavėlinimas ar pailginimas pasiekiamas įvairiais mechanizmais, pavyzdžiui: kontroliuojamas medžiagų tirpumas vandenyje naudojant pusiau laidžias dangas, baltymines medžiagas arba kitas chemines formas, lėtinama vandenyje tirpių junginių hidrolizė [9].

Dažnai terminai „lėtosios“ arba „reguluojamo veikimo“ trąšos naudojamos kaip sinonimai. Terminas „reguluojamo veikimo“ trąšos tapo įprastu kalbant apie trąšas, kuriose faktoriai, lemiantys atpalaidavimo greitį, modelį ir trukmę, yra gerai žinomi ir valdomi tokių trąšų gamybos metu. Terminas „lėto veikimo trąšos“ dažniausiai vartojamas kalbant apie trąšas, kurios pasižymi lėtesniu nei įprastai maisto medžiagų atpalaidavimu, tačiau greitis, modelis ir atpalaidavimo trukmė nėra stipriai valdomi [9].

Trąšos gali būti apibūdinamos kaip lėto veikimo, jei visos maisto medžiagos arba maisto medžiagos, kurios deklaruotos kaip lėto veikimo, esant tam tikroms apibrėžtomis sąlygoms, pavyzdžiui 25 °C temperatūrai, atitinka dirvožemyje tris kriterijus [9]:

1. ne daugiau 15 % (m/m) atpalaiduojama per 24 valandas;
2. ne daugiau kaip 75 % (m/m) atpalaiduojama per 28 dienas;
3. ne mažiau kaip 75 % (m/m) atpalaiduojama per deklaruotą atpalaidavimo laiką.

Reguluojamo veikimo trąšos turi nemažai privalumų [10].

1. Sumažinami maisto medžiagų nuostoliai ir padidinamas jų įsisavinimo efektyvumas. Naudojant reguliuojamo veikimo trąšas, 20–30 % sumažinamas reikalingų trąšų kiekis, lyginant su įprastomis trąšomis, tačiau derliaus išėiga pasiekama ta pati.

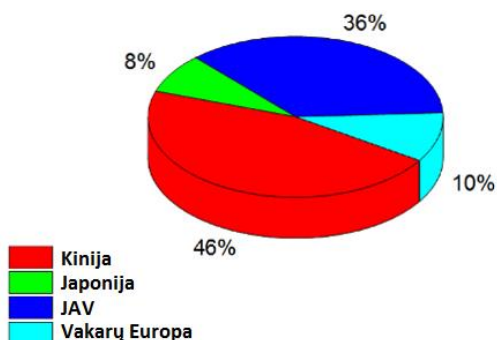
2. Išvengiama su trąšų naudojimu susijusių rizikų, tokių kaip: lapų nudeginimas, vandens užteršimas, eutrofikacija. Kai maisto medžiagų atpalaidavimas vyksta palaipsniui, jų koncentracija dirvožemyje yra nedidelė, todėl sumažėja nutekėjimo ar išplovimo nuostoliai.
3. Mažesnės darbo sąnaudos. Naudojant reguliuojamo veikimo trąšas, nebereikia laukuose barstyti trąšų daug kartų per metus, dažniausiai pakanka vieno karto.
4. Geresnis nusimanymas apie maisto medžiagų atpalaidavimo greitį ir trukmę. Žinojimas, kada tręšti ir koku kiekiu, taupo pinigus bei mažina neigiamą poveikį aplinkai.

Vis dėlto reikia įvertinti ir reguliuojamo veikimo trąšų trūkumus [10].

1. Daugumos reguliuojamo veikimo trąšų kaina yra didesnė nei įprastų trąšų.
2. Dirvožemyje gali pasireikšti maisto medžiagų trūkumas, jei medžiagos trąšose neatpalaiduojamos taip, kaip tikėtasi. Taip gali nutikti dėl žemos temperatūros, apsemto ar išdžiūvusio dirvožemio, neaktyvių mikrobus žemėje.
3. Galimas nekontroliuojamas maisto medžiagų atpalaidavimas.

1.1.1. Gamybos ir naudojimo tendencijos

Reguliuojamo ir lėto veikimo trąšų paklausa pasaulyje 2018 metais buvo didesnė nei 1,5 milijonų metrinių tonų, o 2022 metais tikimasi, kad ji padidės dar apie 6 % [11]. Pagal sunaudojimo apimtį 2018 metais Kinija buvo didžiausia reguliuojamo ir lėto veikimo trąšų rinka pasaulyje, kurioje sunaudojimo lygis siekė 46 % (žr. 1 pav.). Toliau pagal sunaudojamus reguliuojamo veikimo trąšų kiekius rikiuojasi JAV, Vakarų Europa ir Japonija [11].



1 pav. Bendras reguliuojamo / lėto veikimo trąšų sunaudojimas 2018 metais [11]

2021 metais reguliuojamo veikimo trąšų rinka pasaulyje sudarė 2,4 milijardus JAV dolerių (žr. 2 pav.). Spėjama, kad sudėtinė metinė augimo norma bus 6,4 % ir rinka 2026 metais išaugs iki 3,3 milijardų JAV dolerių [12].



2 pav. Prognozuojamas reguliuojamo veikimo trąšų rinkos augimas 2026 metais [12]

2021 metais didžiausia reguliuojamo veikimo trąšų rinka buvo Šiaurės Amerika, o sparčiausiai auganti rinka – Azijos ir Ramiojo vandenyno regionas [13].

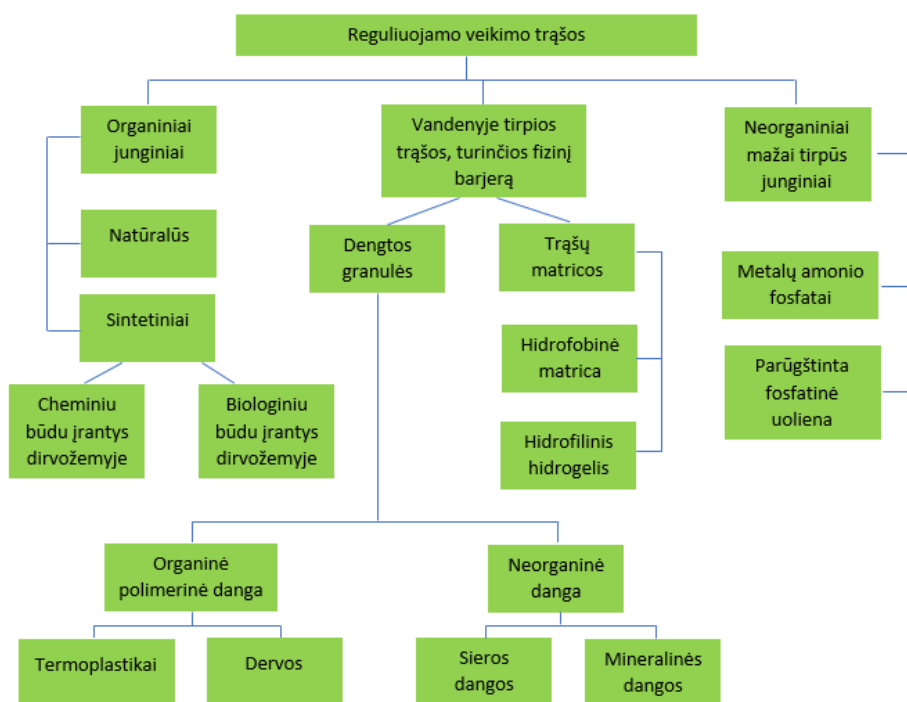
Pagrindiniai reguliuojamo veikimo trąšų gamintojai pasaulyje [13]:

1. *Haifa Group*;
2. *ICL Group*;
3. *Nutrien Limited*;
4. *Ekompany International BV*;
5. *Florikan ESA LLC*.

Gamintojai siūlo įvairių markių dengtas trąšas su antrinių maisto medžiagų ar mikroelementų priedais, kurių atpalaidavimo laikas nuo 2–3 iki net 16–18 mėnesių [14, 15]. *Haifa Group* gamina ir reguliuojamo veikimo Ca, Mg, Zn ir B mikroelementų trąšas, kurių veikimo laikas nuo 4 iki 12 mėnesių [16].

1.1.2. Klasifikacija

Skirtingi autoriai [17, 18] reguliuojamo veikimo trąšas klasifikuoja nevienodai, bet vienas iš išsamesnių skirstymo būdų pateikiamas 3 paveiksle.



3 pav. Reguliuojamo veikimo trąšų klasifikacija [19]

Reguliuojamo veikimo trąšos skirstomos į tris pagrindines grupes [19].

1. Organiniai junginiai. Jie skirstomi į natūralius (gyvūnų mėšlą, nuotekų dumblą) ir sintetinius junginius. Antroji grupė apima karbamido bei acetildehido kondensacijos produktus, kurie skirstomi į biologiniu būdu (karbamido formaldehidas) bei cheminiu būdu dirvožemyje yrančius junginius (izobutilendieno dikarbamidas, karbamido acetaldehidas / ciklo dikarbamidas).
2. Vandenyje tirpūs junginiai, turintys fizinį barjerą, kuris kontroliuoja maisto medžiagų atpalaidavimą. Maisto medžiagų atpalaidavimas reguliuojamas padengus trąšų granules arba

sudarant matricą su hidrofobinėmis medžiagomis. Reguluojamo veikimo matricos yra mažiau populiarios nei reguliuojamo veikimo trąšos su danga, kurios yra skirstomos į dengtas organiniais polimerais (termoplastikai, dervos) arba neorganinėmis medžiagomis (dažniausiai siera).

3. Mažai tirpūs neorganiniai junginiai: metalų amonio fosfatai (KNH_4PO_4 , MgNH_4PO_4) bei iš dalies parūgštinta fosfatinė uoliena.

Daugiausia tyrimų atliekama ir plačiausiai pramoniniu būdu gaminamos trąšos, turinčios įvairią dangą. Populiariausios yra siera arba polimerais dengtos karbamido trąšos [17].

1.2. Dengtųjų reguliuojamo veikimo trąšų gamyba ir tyrimai

Gaminant dengtąsias trąšas ant įprastų trąšų dalelių / granulių užpurškiami vienas arba keli sluoksniai inertinės medžiagos, taip suformuojant kompaktišką mažo pralaidumo plėvelę. Skirtingos membranų savybės leidžia pasiekti nevienodą reguliuojamą maisto medžiagų atpalaidavimo efektą [17].

Medžiagos, naudojamos kaip dangos, turėtų būti nebrangios ir pasižymėti geromis dengimo savybėmis. Tokios medžiagos, patekusios į dirvožemį, turėtų visiškai suirti ir neturėtų sudaryti jokių toksiškų junginių, kurie galėtų daryti įtaką pasėliams ar aplinkai [20].

Įprastai reguliuojamo veikimo trąšos dengiamos neorganinėmis medžiagomis arba organiniais polimerais. Siera, bentonitas bei fosfogipsas yra dažniausiai naudojamos neorganinės dangos. Organinių polimerų dangos dar skirstomos į sintetinius (poliuretanai, polietilenai, polivilalkoholiai ir kt.) arba natūralius polimerus (krakmolai, chitozanas, celiuliozė, ligninas ir kt.) [18].

Reguluojamo veikimo trąšų dengimo metodai gali būti suskirstyti į fizinius ir cheminius (žr. 1 lentelę). Dažniausiai naudojamas dengimas apipurškimo būdu besisukančiame būgne, maišyklėje ar kolonoje. Išpurškimo technika lengvai naudojama nuolatinio veikimo proceso metu, ji nėra brangi bei yra lengvai adaptuojama, o tai ypač svarbu pramonėje [18].

1 lentelė. Dengimo technikos, jų privalumai ir trūkumai [18]

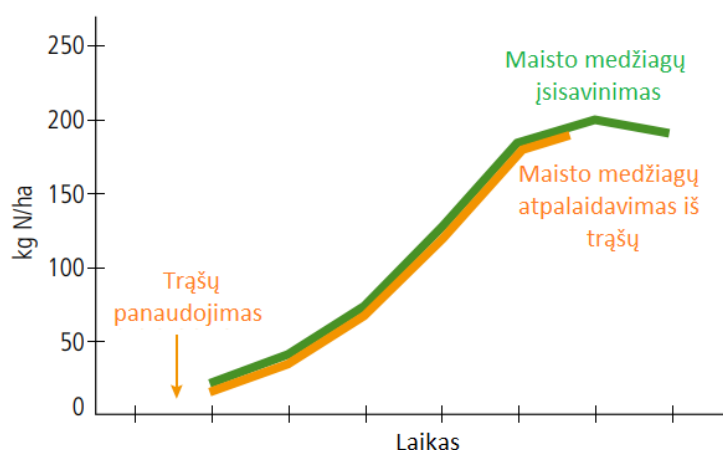
Dengimo technika	Privalumai	Trūkumai
Fiziniai metodai		
Besisukančiame būgne (angl. <i>rotary drum</i>)	Gali būti nuolatinis procesas, nebrangus, lengvai pritaikomas.	Reikia daug medžiagų, norint gauti vienalytę dangą.
Maišyklėje (angl. <i>pan coating</i>)	Gali būti nuolatinis procesas, nebrangus, lengvai pritaikomas.	Džiovinant reikalinga aukšta oro temperatūra, žemas drėgmės kiekis lemia struktūros defektų atsiradimą.
Kolonoje (angl. <i>fluidized bed</i>)	Gali būti nuolatinis procesas, nebrangus, lengvai pritaikomas, gaunama tolygesnė danga, platesnis galimų medžiagų pasirinkimas.	Brangi įranga, ilgas išbuvimo laikas, polinkis užkimšti filtrą, mažesnis našumas, esant didesnėms granulėms.
Lydymo ir ekstruzijos	Nereikalingas tirpiklis, paprastas ir pigus metodas.	Aukštos temperatūros, brangi įranga.
Cheminiai metodai		
Tirpalo polimerizacija	Tirpiklis sumažina klampą, tai palengvina procesą. Susidarančių ryšių tankį galima reguliuoti keičiant monomerus, iniciatorius ar agentus.	Dėl mažesnio reakcijos greičio gali susidaryti nuostoliai, sunku iš produkto atskirti tirpiklį.

1 lentelės tęsinys. Dengimo technikos, jų privalumai ir trūkumai [18]

Dengimo technika	Privalumai	Trūkumai
Cheminiai metodai		
Atvirkštinė suspensijos polimerizacija	Susidarančių ryšių tankį galima reguliuoti keičiant monomerus, iniciatorius ar agentus. Efektyvesnis dėl greitai vykstančios reakcijos. Tirpiklis gali būti atkurtas, o tai sumažina metodo kainą.	Gali įvykti suspensijos užteršimas, būtinas polimero valymas.
Mikrobangų spinduliuotė	Paprastas ir mažai energijos sunaudojantis metodas.	Nėra plačiai taikomas reguliuojamo veikimo trąšų gamyboje.

1.2.1. Medžiagų atpalaidavimo mechanizmas

Įprastai maisto medžiagų atpalaidavimas iš reguliuojamo veikimo trąšų yra skirstomas į tris etapus: uždelsimo laiką, stabilų atpalaidavimą ir lėtėjimo fazę [21]. Pirmiausia dirvožemyje esanti drėgmė per dangoje esančius plyšius skverbiasi į granulės branduolį ir po truputį pradeda tirpinti maisto medžiagas. Šios stadijos varančioji jėga yra garų slėgio gradientas, o trąšose esančios maisto medžiagos dar nėra atpalaiduojamos. Antro etapo metu granulė tuo labiau tirpsta, kuo daugiau vandens prasiskverbia į jos branduolį. Tai lemia didėjančią osmosinį slėgį ir maisto medžiagų atpalaidavimą per dangos poras. Maisto medžiagų difuzija į dirvožemį yra nenutrūkstama, kadangi tirpalo koncentracija granulėje yra didesnė. Jeigu yra pasiekiamas tam tikras nuo dangos savybių priklausantis slėgis, granulės danga plyšta ir maisto medžiagos išsiveržia į išorę. Didžioji dalis trąšose esančių medžiagų ištirpsta ir yra atpalaiduojamos trečio etapo metu. Tada taip pat mažėja koncentracijos gradientas, varomoji jėga ir atpalaidavimo greitis. Visa tai galima pavaizduoti S formos kreivė (žr. 4 pav.). Vadinasi, maisto medžiagų atpalaidavimas nėra linijinis, o sudėtingas procesas [21]. Tokiu būdu trąšose esančių maisto medžiagų atpalaidavimas atitinka augalų poreikius [9].



4 pav. Idealios trąšos: maisto medžiagų atpalaidavimas yra suderintas su augalo maisto medžiagų poreikiais [9]

1.2.2. Sieros dangos

Sieros dangos reguliuojamo veikimo trąšoms gaminti buvo pradėtos naudoti vienos iš pirmųjų. Dėl nedidelės kainos tokios dangos buvo laikomos perspektyviomis. Lydyta siera lengvai gaunama, ja

nesunku padengti trąšų granules. Be to, siera yra reikalinga augalams, todėl taip papildomos jos atsargos dirvožemyje [22].

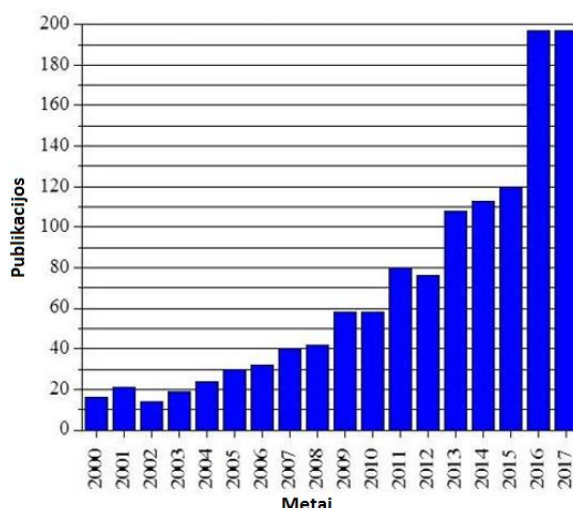
Pradiniai tyrimai buvo atliekami karbamido granules apipurškiant lydyta siera [22]. Sieros danga „priklijuojama“ mikrokristalinio vaško plėvele, o atvėsintos granulės papildomai padengiamos kondicionuojančiu priedu. Vaško plėvelė užpildo mikroskopinius įtrūkimus ir sieros poras, sumažina drėgmės skverbimąsi iš dirvožemio. Granulės, kurių danga sudaro 20 % visos masės (16 % siera, 3 % hermetikas, 0,5 % mikrobicidas ir 1 % kondicionuojantis priedas), pasižymi 0,2 % per dieną tirpumo greičiu vandenyje (100 °F≈37,8 °C). Įprastas nedengtas karbamido tirpumo greitis – 100 % per dieną [22]. Vadinasi, tokia sieros danga efektyviai lėtina maisto medžiagų atpalaidavimą.

Vis dėlto sieros danga yra trapi, joje daug įtrūkimų ir porų, ji lengvai pažeidžiama mikroorganizmų. Dirvožemyje likusi siera gali reaguoti su vandeniu ir taip parūgštinti dirvožemį. Šios dangos populiarumą prarado ir dėl mažo drėkinamumo ir adhezijos su dengiama granule bei būtinybės kartu naudoti kondicionuojančius priedus [11]. Visa tai ženkliai padidina galutinio produkto kainą. Dėl šių priežasčių dabar dažniau naudojamos polimerinių medžiagų dangos [11].

1.2.3. Polimerinės dangos

Polimerai yra plati klasė medžiagų, kurios pasižymi skirtingomis mechaninėmis ir cheminėmis savybėmis, todėl polimerai turi įvairias pritaikymo sritis. Polimerų savybės lengvai pritaikomos pagal poreikius keičiant jų grandinių „atominę sudėtį“ bei molekulinę masę. Įvairovė pasiekama keičiant ir šoninių grandinių išsišakojimą, ilgį ar poliškumą [23]. Priklausomai nuo pritaikymo, ilgaamžiškumo bei kainos polimerai plačiai naudojami ir žemės ūkyje [24].

Polimerų naudojimo žemės ūkyje aktualumą rodo 5 paveiksle pavaizduotas *Science Direct* bazėje patalpintų straipsnių, įrašius žodžius „polimerai žemės ūkyje; reguliuojamas atpalaidavimas“, skaičiaus kitimas nuo 2000 iki 2017 metų. Matoma, kad tyrimų skaičius šia tema sparčiai auga, tačiau bendras publikacijų skaičius dar nėra labai didelis [24].

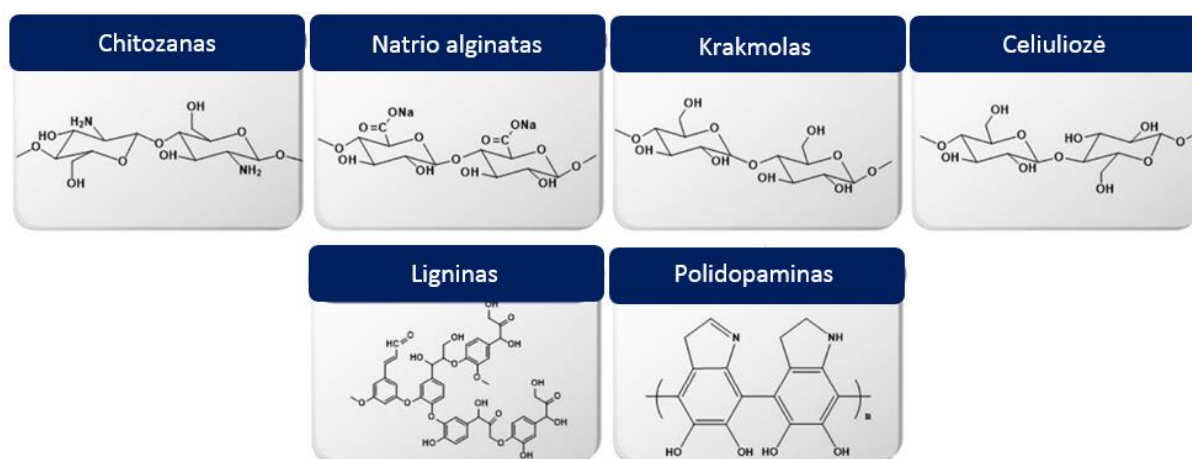


5 pav. Mokslinių straipsnių apie polimerų panaudojimą žemės ūkyje, susijusį su reguliuojamu atpalaidavimu, skaičiaus kitimo diagrama [24]

Pirmiausia trąšų dengimo tyrimams buvo naudojami sintetiniai polimerai (polietilenas, polipropilenas), tačiau jie išlieka žemėje daug metų po jų panaudojimo [23]. Tai daro neigiamą

poveikį aplinkai: naudojamos medžiagos patenka į maisto grandines, veikiamas įprastas ekosistemų gyvenimas. Kaip alternatyva, norint aprūpinti augalus būtinomis medžiagomis, bet kartu nesukelti ryškaus neigiamo poveikio gamtai, pradėtos naudoti trąšos, kurios yra padengtos biopolimerais (ligninu, celiulioze, krakmolu ir t. t.) [23]. Bioskaidūs polimerai, atsidūrę biologiškai aktyvioje aplinkoje, yra skaidomi įvairių mikroorganizmų (bakterijų, grybelių) arba jų grandinės nutraukiamos dėl cheminės hidrolizės.

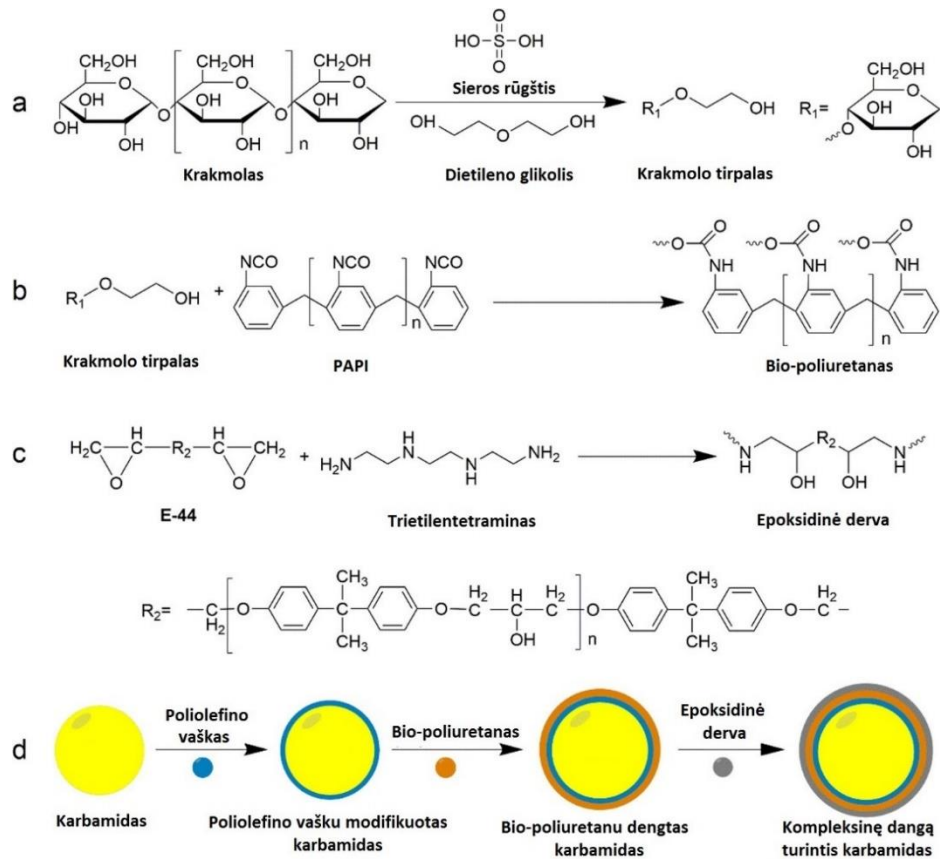
Vis dėlto ligninu, celiulioze ar krakmolu dengtų trąšų maisto medžiagų atpalaidavimo trukmė yra per maža – dažniausiai mažiau nei 30 dienų. Tokios trąšos neatitinka lauko augalų azoto (N) poreikių, kadangi jų augimo periodas įprastai yra ilgesnis nei du ar trys mėnesiai [25]. Celiuliozė ir krakmolas yra hidrofiliniai polimerai dėl (-OH) funkcinės grupės (žr. 6 pav.), o krakmolas pasižymi ir prastomis mechaninėmis savybėmis. Ligninas sudarytas iš heterogeninių biopolimerų, yra netirpus vandenyje ir nesuderinamas su hidrofiliniais polimerais (chitinu, celiulioze) [11]. Norint išvengti šių biopolimerų naudojimo apribojimų, atliekamos įvairios cheminės ir fizikinės modifikacijos, kartu derinami įvairūs polimerai [11].



6 pav. Dažniausiai naudojamų biopolimerų struktūra [26]

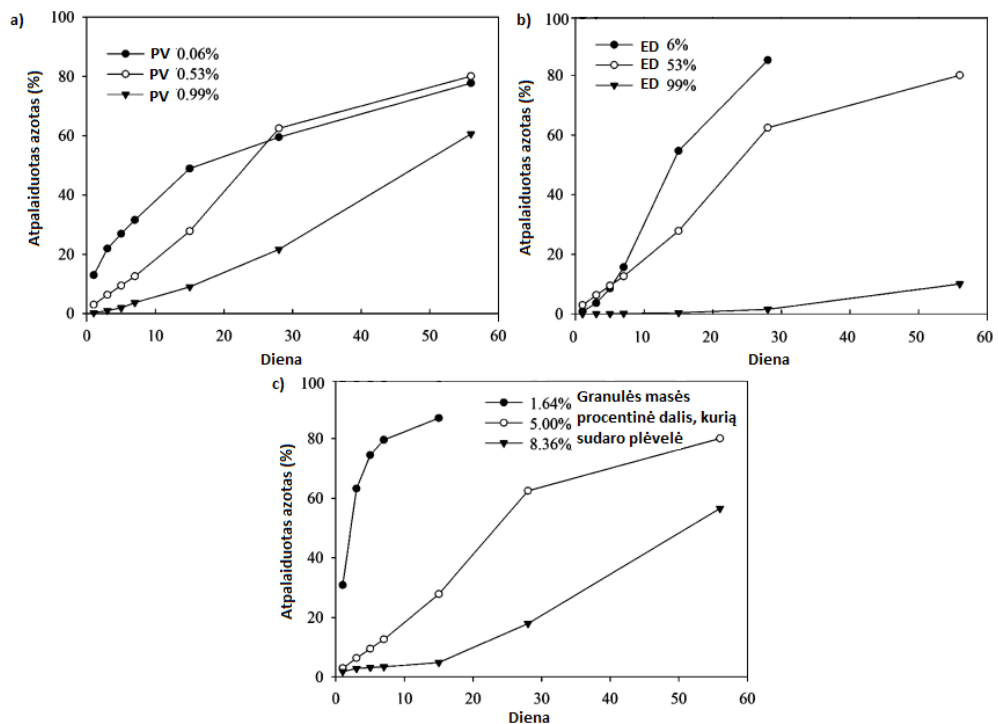
Pavyzdžiui, D. Qiao'as su kolegomis [27] siūlo naudoti etil-celiuliozė bei krakmolo pagrindu gautą superabsorbcinį polimerą (krakmolą-SAP). Atlikti tyrimai, kai trąšų granulė padengiama dviejų sluoksnių danga: vidinė – iš etil-celiuliozės, o išorinė – krakmolo-SAP. Naudotas trijų rūšių krakmolas: kukurūzų, bulvių ir manijokų. Trąšų granulės, padengtos krakmolu-SAP, pasižymi geromis lėto atpalaidavimo savybėmis. Lyginant karbamido trąšas su ir be etil-celiuliozės taip pat granulės dar padengtas krakmolu-SAP, galima teigti, kad dengtos trąšos dirvožemyje pasižymi sumažintu azoto atpalaidavimo greičiu. Su bulvių krakmolu-SAP padengtos trąšos azotą palaipsniui tolygiai atpalaiduoja ilgiau nei 96 valandas.

H. Tian'as su kolegomis [28] tyrė karbamidą, padengtą trijų sluoksnių danga: poliolefino vašku, biopoliuretanu bei epoksidine derva. 7 paveiksle pateikta dangų komponentų paruošimo metodika (a-c) ir proceso, t. y. karbamido granulės padengimo, schema (d). Vaško sluoksnis pasirinktas, nes žinoma, kad jis turi savybę reguliuoti maisto medžiagų atpalaidavimą, yra nebrangus ir hidrofobinis. Biopoliuretaną susintetintas iš krakmolo tirpalo ir poliaril-polimetileno izocianato (PAPI), o krakmolo tirpalas gautas įprastą krakmolą veikiant sieros rūgštimi ir dietileno glikoliu. Poliolefino vaškas (pirmasis dangos sluoksnis) pagerino trąšų paviršiaus savybes, sumažino karbamido paviršiaus šiurkštumą. Epoksidinė derva – apsauginis sluoksnis, padidinantis trąšų hidrofobiškumą.



7 pav. Reakcijų mechanizmai: a) krakmolo tirpalo paruošimas; b) biopolyuretano sintezė; c) epoksidinės dervos sintezė; d) karbamido granulės padengimas [28]

Gautos trąšos analizuotos nustatant azoto atpalaidavimo priklausomybę nuo dangų storio, vaško sudėties bei biopolyuretano / epoksidinės dervos santykio (žr. 8 pav.).



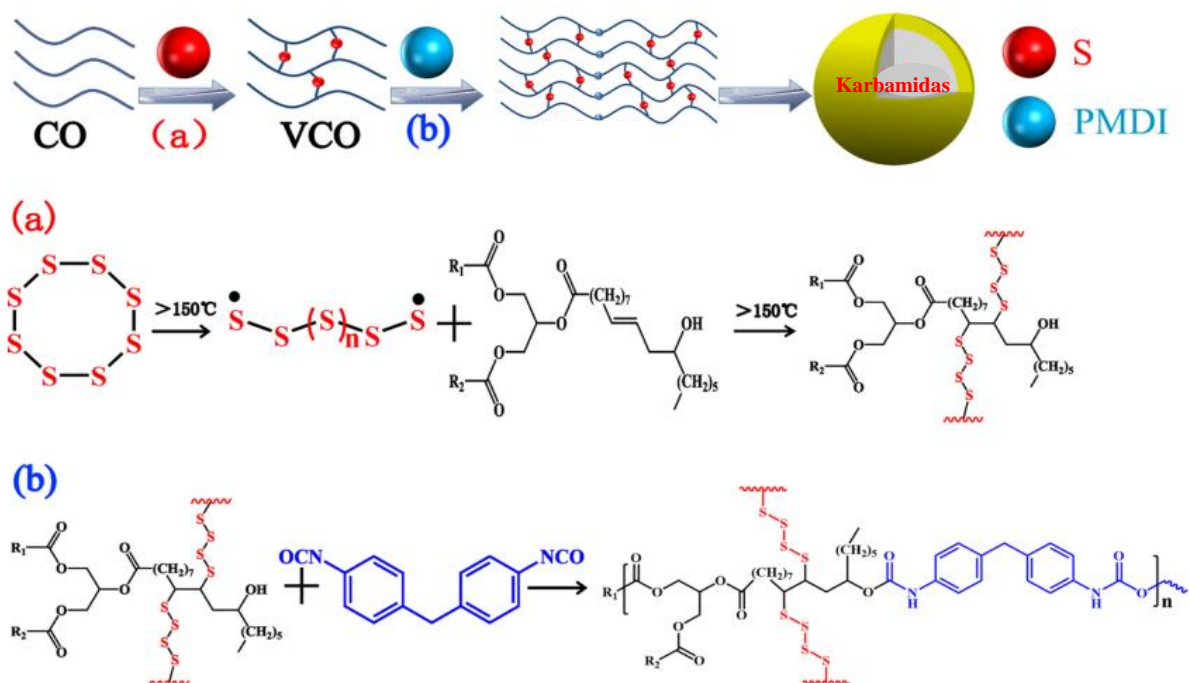
8 pav. Azoto atpalaidavimas iš kompleksinę dangą turinčio karbamido, esant skirtingam kiekiui poliolefino vaško (PV) (a), epoksidinės dervos (ED) (b) ir nevienodam plėvelės storiui (c) [28]

Tyrimų rezultatai rodo, kad poliolefino vaškas žymiai pagerino karbamido paviršiaus ir fizines savybes. Net nedidelis šio vaško kiekis pailgina azoto atpalaidavimą. Kompleksinę dangą turintis karbamidas pasižymi puikiomis maisto medžiagų atpalaidavimo savybėmis, kurios leidžia užtikrinti ilgalaikį medžiagų atpalaidavimo reguliavimą. Tokia danga, kurios kiekis sudaro 8,36 % granulės masės, padengtas karbamidas per 55 dienas atpalaiduoja mažiau nei 60 % azoto.

Polivinilo alkoholis (PVA) laikomas perspektyviu polimeru trąšų dangoms gauti. Jis yra bioskaidus, visiškai suyrantis linijinės struktūros sintetinis polimeras, pasižymintis puikiomis fizikinėmis savybėmis ir cheminiu atsparumu [29]. PVA yra tirpus vandenyje, netoksiškas, nekancerogeninis ir lengvai suderinamas su kitomis medžiagomis.

X. Han'as su bendraautorais [20] kaip trąšų dangą siūlo bioskaidžią krakmolo / PVA plėvelę. Tirta plėvelių savybių priklausomybė nuo naudojamo krakmolo ir PVA santykio bei naudojamo formaldehido, kuris atlieka grandinių rišiklio vaidmenį, kiekio. Geriausioje plėvelėje krakmolo ir PVA santykis lygus 7:3, o formaldehidas sudaro 10 % bendros masės. Atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė rodo, kad PVA struktūra susijungus su krakmolu pasikeitė: tarpusavio ryšiai nutraukti, o kristalai suardyti. Nustatyta, kad krakmolo / PVA plėvelių vandens absorbcija ir NH_4^+ pralaidumas kyla, didėjant PVA kiekiui. Absorbcija ir pralaidumas krakmolo / PVA plėvelių, kurių sudėtyje yra formaldehido, mažėja, didinant formaldehido kiekį, nes tai sukelia (-OH) grupių susijungimą tarp krakmolo ir PVA molekulių, taip sumažinant hidrofilinių grupių skaičių.

Kaip polimerų grandines surišanti medžiaga gali būti naudojama sierą [30]. Ji ne tik sustiprina dangą, bet ir papildo sieros kiekį dirvožemyje. Z. Xiaohan'as su kolegomis [31] 2020 metų straipsnyje aprašo atliktus tyrimus ir idėją karbamidą padengti hibridiniu polimeru iš ricinos aliejaus (žr. 9 pav.).



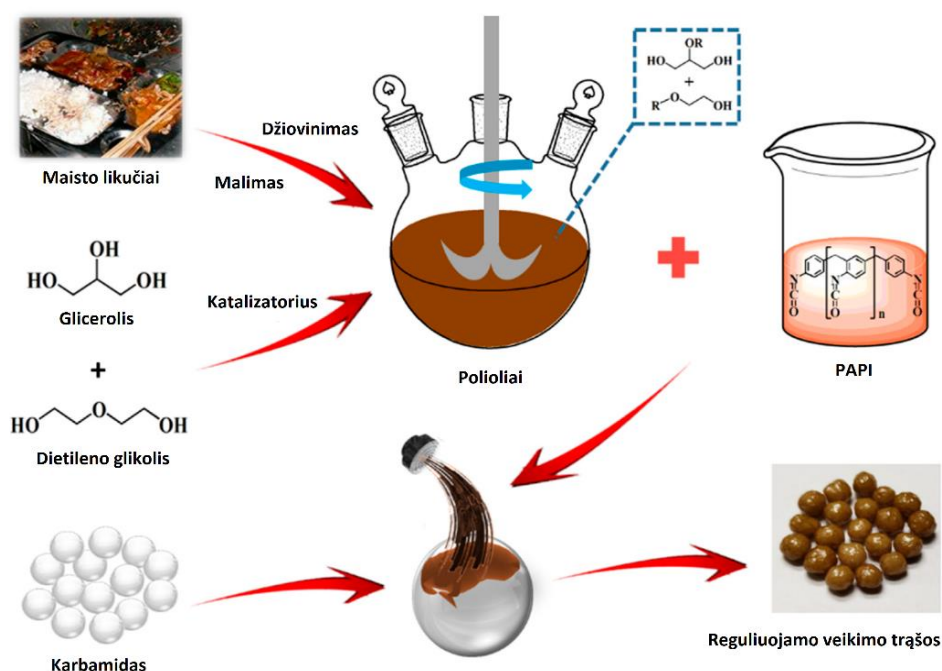
9 pav. Sintezės kelias, naudojant ricinos aliejų (CO), polimetrinį difenilmetano diizocianatą (PMDI) bei sierą: a) sierą vulkanizuotas ricinos aliejus (VCO); b) VCO polimerizacija PMDI [31]

Kadangi bio-aliejaus pagrindu gautos medžiagos pasižymi nedideliu stiprumu, norint jį pagerinti buvo naudojama sierą. Pirmiausia ricinos aliejus vulkanizuojamas sierą, o gautas produktas

polimerizuojamas, naudojant polimetrinį difenilmethano diizocianatą. Vėliau karbamido granulės besisukančiame būgne padengiamos pagaminta danga.

Atlikus maisto medžiagų atpalaidavimo testus vandenyje, ištyrus medžiagos struktūrą ir savybes nustatyta, kad mokslininkų sukurta ir straipsnyje siūloma hibridinė polimerinė danga yra efektyvi. Sieros naudojimas pagerina dangos reguliuojamą maisto medžiagų atpalaidavimo mechanizmą bei fizikines savybes. Naudojant šią dangą galima pasiekti, kad maisto medžiagos palaipsniui būtų atpalaiduojamos per 210 dienų.

Nemažai bandymų atliekama, kai lėto veikimo trąšų plėvelių gamyboje stengiamasi panaudoti įvairias kitų gamybų metu susidarančias atliekas. J. Cong'as su bendraautoriais [32] pabandė karbamidą padengti aplinkai draugiška maisto likučių pagrindu pagaminta poliuretano danga. Maisto likučiai yra draugiški aplinkai ir lengvai yrantys. Išdžiovintų maisto likučių milteliai, glicerolis ir dietilenglikolis sumaišyti kolboje. Koncentruota sieros rūgštis buvo naudojama kaip katalizatorius, siekiant gauti biomasės poliolių. Vėliau jį sumaišius su poliizocianatu (PAPI) gauta poliuretano danga, kuri buvo išpūsta ant karbamido granuliu besisukančiame būgne (žr. 10 pav.).



10 pav. Biopolyuretano padengto karbamido granuliu eksperimentinio gavimo schema [32]

Atlikti tyrimai parodė, kad taip padengtas karbamidas pasižymi tankesne struktūra bei geresnėmis maisto medžiagų atpalaidavimo savybėmis, todėl ši danga turi nemažą potencialą ateityje.

1.3. Sieros šlamas

1.3.1. Susidarymas

Sieros šlamu vadinama lydytos techninės sieros atlieka, susidaranti lydykloje ar filtravimo metu. Tai tamsiai pilkos spalvos, kieta, specifinį kvapą turinti medžiaga. Gaminant sieros rūgštį, susidaro didelis kiekis sieros šlamo, kuris savo saugojimo ar šalinimo vietoje kelia rimtas aplinkosaugines problemas.

Per metus pasaulyje pagaminama ir sunaudojama apie 200 milijonų tonų sieros rūgšties. Didžioji jos dalis (apie 60 %) sunaudojama fosforo trąšų gamyboje. Sieros rūgštis taip pat naudojama išgaunant rūdas, perdirbant naftą bei įvairių chemikalų, gumos, plastikų, pigmentų, popieriaus gamybose [33]. Apie 60 % sieros rūgšties gaminama iš elementinės sieros [33]. Siera – vienas iš nedaugelio elementų gamtoje randamas elementine forma. Įprastai siera randama nuosėdiniame kalkmenyje / gipso dariniuose, kalkakmenyje / anhidrito dariniuose arba vulkaninėse uolienose. Siera taip pat randama kaip sulfido mineralai kartu su geležimi ar netauriaisiais metalais (pavyzdžiui, piritas) bei kaip sulfatai kartu su šarminiais ir šarminiais žemių metalais (pavyzdžiui, gipsas). Elementinė siera yra geltonos spalvos, kambario temperatūroje kieta medžiaga. Keliant temperatūrą, lydyta siera iš permatomo šviesiai geltono skysčio tampa sodriai oranžiniu [34].

Kėdainiuose veikiančioje AB „Lifosa“ sieros rūgšties gamyboje naudojama techninė siera turi atitikti GOST 127.1–93 standartą, kurio rodiklių reikšmės pateikiamos 2 lentelėje.

2 lentelė. Techninės sieros GOST 127.1–93 standarto rodiklių reikšmės [35]

Kontroliuojami rodikliai	Rodiklių reikšmės			
	Rūšis			
	9998	9995	9990	9950
1. Sieros masės dalis, ne mažiau kaip, %	99,98	99,95	99,90	99,50
2. Pelenų masės dalis, ne daugiau kaip, %	0,02	0,03	0,05	0,20
3. Organinių medžiagų masės dalis, ne daugiau kaip, %	0,01	0,03	0,06	0,25
4. Rūgščių, perskaičiuotų į sieros rūgštį, masės dalis, ne daugiau kaip, %	0,0015	0,003	0,004	0,01
5. Arseno masės dalis, ne daugiau kaip, %	0,0000	0,0000	0,000	0,000
6. Seleno masės dalis, ne daugiau kaip, %	0,000	0,000	0,000	0,000
7. Vandens masės dalis, ne daugiau kaip, %	0,2	0,2	0,2	0,2
7. Mechaninės priemaišos	Negali būti	Negali būti	Negali būti	Negali būti

Vadinasi, techninė siera nėra idealiai švari ir lydyta siera turi būti efektyviai išvalyta nuo pelenų, dulkių, įvairių organinių priemaišų. Tinkamai nepašalinus priemaišų, užkemšami sieros degikliai, užteršiamas katalizatorius. Norint išspręsti šias susidariusias problemas, reikia sustabdyti gamybos procesą, o tai ekonomiškai yra nenaudinga.

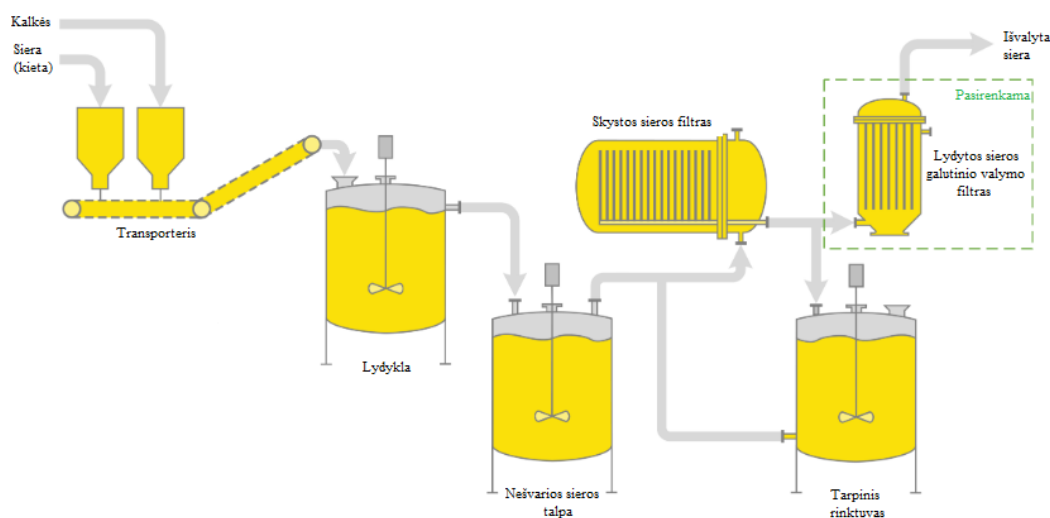
Bendroji sieros rūgšties gamybos iš elementinės sieros reakcijos lygtis [36]:



Pirmiausia siera konvertuojama į SO₂: išlydyta siera (lydymosi temperatūra 115–120 °C, priklausomai nuo kristalų struktūros) išpurškiama į karštą krosnį, o jos lašeliai deginami sausu oru [33]. Išlydytos sieros (~0,01 kg/(m·s), 140 °C) klampa apie 10 kartų didesnė nei vandens

(~0,001 kg/(m·s), 20 °C). Jos tankis apie 1,8 t/m³ [33]. Vėliau sieros dioksidas oksiduojamas iki trioksido, kuris absorbuojamas praskiesta sieros rūgštimi.

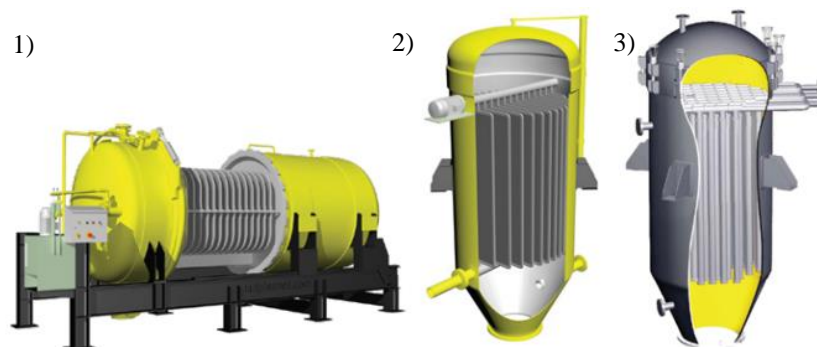
Olandų kompanijos *Sulphurnet*, kuri specializuojasi į sieros lydymo ir gryninimo įrenginių projektavimą ir gamybą, siūloma sieros lydymo ir valymo technologinė schema pateikta 11 paveiksle.



11 pav. Sieros lydymo ir filtravimo technologinė schema [37]

Procesas pradedamas kietos agregatinės būsenos sieros rūgštingumo sumažinimu / neutralizavimu kalkėmis ant transporterio juostos. Tada siera tiekama į lydymo talpą, kur garo ritėmis kaitinama iki lydymosi temperatūros. Kalkės reaguoja su siera ir ją neutralizuoja. Taip vėlesnėse stadijose įrenginiai apsaugomi nuo korozijos. Dažniausiai lydymo talpos projektuojamos su kūginiu dugnu, suteikiant galimybę drenuoti, nstabdant lydytos sieros skaitiklių veikimo. Lydymo rezervuaro viduje yra plytų sluoksnis, apsaugantis nuo korozijos, bei centre sumontuotas maišiklis, kuris padidina lydymo greitį ir išlaiko kietas daleles pakibusias. Tačiau lydymo metu stambiausios priemaišų dalelės kaupiasi lydykloje. Kai lydykla prisipildo šlamo, ji turi būti valoma.

Lydyta siera tiekama į nešvarios sieros rezervuarą, iš kurio ji pumpuojama į skystos sieros filtrą, kuriame pašalinamos kietos dalelės. Galima įrengti papildomą filtrą, kuriame pašalinamos smulkesnės priemaišos, ir kuris atlieka apsauginio filtro funkciją. Filtrai skirti pašalinti nešvarumus, atsiradusius dėl transportavimo ir dėl kalkių ir sieros reakcijos. Lydytai sierai valyti įprastai naudojami šie filtrai: slėginis, turintis filtruojantį audinį (angl. *leaf filter*), arba savaiminio išsivalymo kasetinis filtras (angl. *candle filter*) (žr. 12 pav.).



12 pav. Lydytos sieros filtrai: 1) – horizontalus slėginis filtras, turintis filtruojantį audinį; 2) – vertikalus slėginis filtras, turinti filtruojantį audinį; 3) – savaiminio išsivalymo kasetinis filtras [37]

Pirmos rūšies filtrai tinkami pašalinti pelenus, bitumą, kurie gali užkimšti katalizatoriaus masę. Šių filtrų didelis filtravimo paviršiaus plotas, lengvai prieinamas filtravimo audinys ir jo valymas, lengvas šlamo pašalinimas [38]. Periodiškai pakilus slėgiui filtro viduje ir pasiekus ribinę reikšmę, sieros tiekimas į filtrą nutraukiamas. Siera išleidžiama iš filtro ir jis atidaromas. Susidaręs šlamo sluoksnis nuvalomas nuo filtruojamo paviršiaus.

Durco Filters siūlomų slėginių filtrų, turinčių filtruojantį audinį, pasiekiamas debitas 10,8 t/m²/dieną (šviesi siera) arba 5,4 t/m²/dieną (tamsi siera), įprastas ciklo ilgis – 1 savaitė (šviesi siera) arba 12 valandų (tamsi siera) [39].

Filtravimo efektyvumui padidinti ant filtravimo elementų iš įvairių neorganinių mineralų miltelių ar organinių pluoštinių medžiagų paruošiamas filtruojantis sluoksnis [40]. Jis apsaugo pagrindinį filtruojamą paviršių bei padidina filtruojamos medžiagos srauto greitį, sumažinant filtravimo sluoksnio susispaudimą, taip padidinant jo pralaidumą. Nuosėdos palaipsniui kaupiasi ant filtruojančio paviršiaus ir filtravimo elementų, kol pasiekia maksimalų slėgį. Tada filtras turi būti valomas. Filtruojančiam sluoksniui paruošti dažniausiai naudojama perdirbta diatomitinė žemė, diatomitas, perlitas ar celiuliozė [40].

Antros rūšies filtrų paskirtis – pasiekti optimalius filtravimo rezultatus ir pašalinti visus likusius teršalus. Galima pasiekti net 5 ppm filtravimo efektyvumą. Šių filtrų valymas atliekamas prapučiant orą atgal [37].

Lydytos sieros saugyklose sandėliavimo metu taip pat nusėda likusios smulkiausios priemaišų dalelės. Saugyklų dugne susidaro sieros šlamo sluoksnis, kuris periodiškai taip pat turi būti išvalomas.

Įprastai sieros rūgšties gamyklose susidarantis sieros šlamos yra išvežamas ir kaupiamas gamybinių atliekų sąvartnuose.

1.3.2. Panaudojimo galimybės

Mokslinėje – techninėje literatūroje yra nedaug aprašytų tyrimų, susijusių su sieros šlamo, susidarančio sieros rūgšties gamybos metu, panaudojimu. Dauguma tyrimų yra apie atliekinės sieros, susidarančios išgaunant gamtines dujas ar naftą, panaudojimą. Įprastai tokia siera naudojama statybinių medžiagų gamyboje, pavyzdžiui, sieros betonui, kuriame nenaudojamas cementas ir vanduo, o juos pakeičia lydyta siera, kuri veikia kaip rišamoji medžiaga ir su kitais komponentais sudaro kietą betoną [41]. Toks betonas pasižymi santykinai dideliu stiprumu, pasiekiamu per trumpą laiką, atsparumu biologinei ir cheminei korozijai, atsparumu vandeniui bei perdirbimo galimybe [42]. Tačiau sieros betonai turi ir trūkumų: gamybos proceso metu reikalingas didelis energijos kiekis, ribotas atsparumas šilumai (sieros betonai yra termoplastiniai), gamybos metu būtina užtikrinti pastovią aukštą temperatūrą [42].

Taip pat yra žinomi tyrimai, siūlant sierą panaudoti portlandcemenčio betono gamyboje ir taip pagerinti jo ilgaamžiškumą. Pavyzdžiui, siūloma į betono mišinį įdėti užpildo, padengto modifikuota siera [43]. 5 % modifikuota siera padengiamas užpildas daro teigiamą įtaką betono mechaninėms savybėms bei ilgaamžiškumui [43].

AB „Lifosa“ susidarantį sieros šlamą bei jo panaudojimo galimybes statybinėms medžiagoms 2017 metais tyrė ir Kauno technologijos universiteto Statybinių medžiagų katedros mokslininkai [44]. Buvo išskirtos šios galimos sieros šlamos panaudojimo sritys:

1. smulkusis betonų užpildas;
2. kompozicinės medžiagos sudedamoji dalis;
3. priedas gipsinėse rišamosiose medžiagose;
4. mišinio, skirto asfaltbetonio defektams šalinti, priedas.

Šio tyrimo išvadose nurodoma, kad siūloma portlandcemenčio betono gamyboje sieros šlamu gamtinius smulkius užpildus keisti ne daugiau kaip 5 %, nerekomenduojama sieros šlamo naudoti kaip užpildo šarmu aktyvuoto betono gamyboje. Sieros šlamo milteliai pagerina gipsinių bandinių mechanines savybes, pagreitina jų hidratacijos procesą. Taip pat nustatyta, kad sieros šlamu modifikuotas asfaltbetonis yra tinkamas renovuojant susidėvėjusias kelio dangas, užtaisant kelio dangos defektus arba galėtų būti naudojamas važiuojamosios dalies viršutiniam dangos sluoksniui [44].

Taip pat atliekami tyrimai, siekiant iš susidariusio šlamo išgauti sierą ir ją panaudoti. Bandoma iš sieros šlamo išgauti sierą SO_2 pavidalu, kurį toliau būtų galima panaudoti sieros rūgšties gamybos procese [45]. Pramoninio lygio eksperimentai atlikti deginant sieros šlamą būgninėje degimo krosnyje 1100–1400 °C temperatūroje. Rezultatai rodo, kad krosnies viduje palaikant 1300 °C temperatūrą, prasideda šlame esančių Ca–Fe–Al–silikatų lydymasis, o vėliau jų rekristalizacija ant krosnies ugniai atsparių sienų. Tai reikalautų gamybos sustabdymo ir krosnies sienų valymo. Palaikant 1100–1200 °C temperatūrą, tokio silikatų lydymosi išvengiama ir krosnis gali reguliariai veikti, esant apie 87 % sieros atkūrimo efektyvumui bei sumažinant pradinę šlamo masę maždaug 70 %. Likę pelenai, skirtingai nei sieros šlamos, gali būti laikomi nepavojingų medžiagų sąvartyne arba gali būti panaudoti cemento ar stiklo pramonėje [45].

Apibendrinant literatūros apžvalgą galima teigti, kad medžiagų, kurias galima panaudoti reguliuojamo veikimo trąšoms padengti, įvairovė yra labai didelė. Racionalu į dangų sudėtį įtraukti kitos gamybos atliekas, nes taip mažinamas jų poveikis gamtai, o augalui tai papildomas maisto medžiagų šaltinis. Renkantis dangą, visada svarbu įvertinti, ar naudojamos medžiagos nėra kenksmingos aplinkai ir suyra dirvožemyje. Tuo pačiu metu pasirinktos dengtos trąšos turi atitikti augalo poreikius ir maisto medžiagas atpalaiduoti jam tinkamiausiu greičiu.

Trąšų, kurios buvo dengiamos, pasirinkimas atliktas remiantis keliais kriterijais: maisto medžiagų koncentracija, populiarumu ir kaina. Todėl šiame darbe naudotos AB „Lifosa“ gaminamos populiaros granuliuotos diamonio fosfato trąšos, kurių markė 18:46.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

3 lentelėje pateikiamos tyrimuose naudotos medžiagos, jų pagrindiniai parametrai bei gamintojas.

3 lentelė. Tyrimuose naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas ir formulė	Parametrai	Gamintojas / pardavėjas
Sieros šlamai	Atlieka, susidaranti sieros rūgštis gamybos procese, lydant elementinę sierą ir ją valant filtruose.	AB „Lifosa“
Siera (S)	CAS Nr. 7704-34-9; an. gr.	UAB „Labochema LT“
Kalio sulfatas (K ₂ SO ₄)	CAS Nr. 7778-80-5; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Vandenilio peroksidas (H ₂ O ₂)	CAS Nr. 7722-84-1; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Bario chloridas (BaCl ₂)	CAS Nr. 10361-37-2; an. gr.	„Rechem“
Sidabro nitratas (AgNO ₃)	CAS Nr. 7761-88-8; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Druskos rūgštis (HCl)	CAS Nr. 7647-01-0; 35-38%	UAB „Eurochemicals“
Druskos rūgštis fiksanalas (HCl)	CAS Nr. 7647-01-0 c(HCl)=0,1 mol/l; 0,1 N	UAB „Eurochemicals“
Natrio hidroksidas (NaOH)	CAS Nr. 1310-73-2; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Kraskmolai „Kollotex 1250“ (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Bulvių kraskmolai; drėgmės kiekis 11,62%	„Avebe“, Nyderlandai
Kraskmolai (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Bulvių kraskmolai; drėgmės kiekis 10,86%	„Berexfood“, Vokietija
Polivinilo alkoholis (PVA) (C ₂ H ₄ O) _n	CAS Nr. 9002-89-5; n≈1700	„Tokyo Chemical Industry Co“
Glicerinas (C ₃ H ₈ O ₃)	CAS Nr. 56-81-5	„Rechem“
Kalio dihidrofosfatas (KH ₂ PO ₄)	CAS Nr. 7778-77-0	UAB „Eurochemicals“
Koncentruota azoto rūgštis (HNO ₃)	CAS Nr. 7697-37-2; 65%; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	CAS Nr. 7664-93-9; 96%; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Amonio hidrofosfatas ((NH ₄) ₂ HPO ₄)	CAS Nr. 7783-28-0; bevandenis an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Amonio vanadatas ([NH ₄]VO ₃)	CAS Nr. 7803-55-6; an. gr.	„Rechem“
Amonio molibdatos tetrahidratas ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O)	CAS Nr. 12027-67-7	UAB „Eurochemicals“
Formalinas (CH ₂ O)	CAS Nr. 50-00-0; 36-38%; an. gr.	UAB „Eurochemicals“
Diamonio fosfato trąšos (DAP)	Granuliuotas	AB „Lifosa“
Natrio nitritas (NaNO ₂)	CAS Nr. 7632-00-0; m.h: 69,00	UAB „Eurochemicals“

2.1.2. Cheminės analizės metodai

2.1.2.1. Sieros kiekio nustatymas

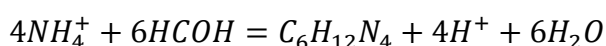
LST EN 15925:2011 standartas apibrėžia visuminės sieros, trąšose esančios elementinės formos ir / arba esančios kituose cheminiuose junginiuose, ekstrahavimą [46]. Taikant šį metodą, elementinė siera šarminėje terpėje konvertuojama į polisulfidus ir tiosulfatą, o jie kartu su bet kuriais sulfitais, kurių gali būti, oksiduojami vandenilio peroksidu. Įvairių formų sieros junginiai taip konvertuojami į sulfatą, kuris nustatomas nusodinant bario sulfatą (gravimetrinis metodas [47]). Sulfato kiekis, w_S , apskaičiuojamas kaip procentinė masės dalis trąšose pagal (1) lygtį:

$$w_S = m_1 \cdot 0,0137 \cdot \frac{v_1}{v_2 \cdot m_2}; \quad (1)$$

čia m_1 – bario sulfato nuosėdų masė, mg; m_2 – tiriamosios dalies masė, g; v_1 – ekstrahuoto tirpalo tūris, ml; v_2 – alikvotinės dalies tūris, ml.

2.1.2.2. Azoto nustatymas

Metodas naudojamas trąšose esančiam azotui nustatyti, kuris yra tik amoniakinio junginio formos [48]. Amoniakas reaguodamas su formaldehidu sudaro heksametilentetraaminą. Reakcija labai greita, todėl galima taikyti tiesioginį titravimą.



Susidariusi stipri rūgštis titruojama natrio hidroksidu. Pagal nutitruotą (indikatorius – fenolftaleinas) natrio hidroksido tirpalo kiekį apskaičiuojama amoniakinio azoto koncentracija trąšose ((2) formulė).

$$c_N = \frac{V \cdot 0,0014 \cdot 250}{m \cdot 25} \cdot 100\%; \quad (2)$$

čia V – 0,1N NaOH tūris, sunaudotas titruoti, ml; 0,0014 – azoto kiekis, g, atitinkantis 1 ml 0,1 N NaOH; 250 – tūris, iki kurio praskiedžiamas mėginys, ml; m – tiriamosios medžiagos, paimtos analizei, masė, g; 25 – tirpalo, paimto analizei, tūris, ml.

2.1.2.3. Fosforo nustatymas

Šis spektrofotometrinis fosforo nustatymo metodas tinka mėginiams analizuoti, kuriuose yra iki 70 % P_2O_5 . Santykinė paklaida ± 1 %. Metodas pagrįstas fosfato sąveika su amonio molibdatu ir vanadatu, kai susidaro geltonos spalvos fosforo – molibdeno – vanadžio kompleksas ($P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot H_2O$) [48]. Susidariusio komplekso geltonos spalvos intensyvumas priklauso nuo P_2O_5 koncentracijos. Komplekso optinis tankis matuojamas esant bangos ilgiui $\lambda = 450$ nm. Analizei atlikti naudotas spektrofotometras su priedais *T70+UV/VIS*, *PG Instruments limited* (Vokietija). Vienu metu gali būti analizuojamos 5 kiuvetės su tiriamu tirpalu. Spektrofotometro darbinė temperatūra 15–35 °C, galimas bangos ilgis 190–1100 nm. P_2O_5 koncentracija apskaičiuojama pagal (3) formulę:

$$c_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 250}{m \cdot V \cdot 25} \cdot 100\%; \quad (3)$$

čia a – P_2O_5 koncentracija, nustatyta pagal kalibravimo grafiką, mg/100 ml; m – tiriamojo mėginio masė, g; V – tirpalo, paimto analizei, tūris, ml.

2.1.3. Instrumentinės analizės metodai

2.1.3.1. Sieros kiekio nustatymas

Sieros kiekis šlame taip pat tirtas *CNS vario MAX CUBE* (Vokietija) analizatoriumi, kuris skirtas bendram azoto, anglies bei sieros masės kiekiui bandinyje nustatyti. Mėginys sudeginamas aukštoje temperatūroje. Visi išsiskyrę azoto, anglies ir sieros junginiai oksiduojami iki NO_2 , CO_2 ir SO_2 dujų, kurios vėliau redukuojamos iki N_2 , C ir S ir jų kiekis įvertinamas terminiaame laidumo detektoriuje [49]. Tiriamas mėginys turi būti susmulkinamas malūnėlyje ir persijotas pro sietą, kurio akučių skersmuo 0,5 mm. Analizei naudojamas volframo oksido katalizatorius, o kaip standartinė medžiaga – sulfadiazinas ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$).

Vario MAX CUBE prietaisu galima analizuoti tiek kietas medžiagas, tiek skysčius. Didžiausias analizuojamas kiekis 5 g arba 5 ml. Nagrinėjamų elementų koncentracija mėginyje gali būti: anglies iki 300 mg, azoto iki 500 mg, o sieros iki 15 mg absoliutinės masės. Prietaiso tikslumas $<0,1\%$, analizės laikas nustatyti vieną elementą – 3–4 minutės. Maksimali krosnies temperatūra 1200 °C. Prietaise naudojamos helio arba argono ir deguonies dujos.

2.1.3.2. Atominė absorbcinė spektrinė analizė

Atominė absorbcinė spektrinė analizė naudojama kokybinei ir kiekybinei metalų bei nemetalų analizei. Ji paremta valentinių elektronų šuoliais iš vieno energijos lygmens į kitą. Atomų elektronai absorbuoja elektromagnetinę spinduliuotę sudarančius fotonus ir peršoka į aukštesnį energijos lygmenį [50]. Analizės metodas tinka tiems elementams, kurie plazmoje gali egzistuoti kaip atominės dujos. Atomizacijai dažniausiai naudojamos oro ir acetileno arba azoto oksido ir acetileno dujos. Šių dujų sukeltos liepsnos maksimali temperatūra atitinkamai lygi 2400 °C ir 2800 °C [51].

Monochromatinė spinduliuotė absorbuojama atomais plazmoje pagal Bero-Lamberto dėsnį, kuris teigia, kad absorbcijos intensyvumas turi tiesinę priklausomybę nuo dujinėje fazėje esančių atomų koncentracijos. Atliekant kokybinę analizę stebima, ar vyksta elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija, esant ieškomojo elemento būdingam bangos ilgiui. Kiekybinės analizės metu registruojama tam tikro bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės optinio tankio priklausomybė nuo elemento koncentracijos [52]. Įprastai sudaromi gradavimo grafikai. Tam kiekvienam tiriamam elementui paruošiama serija etaloninių žinomos koncentracijos tirpalų ir išmatuojamas jų optinis tankis. Po to išmatuojamas tiriamojo tirpalo optinis tankis ir pagal anksčiau sudarytą gradavimo grafiką nustatoma tiriamojo elemento koncentracija, kuri apskaičiuojama įvertinant bandinio paruošimą.

Analizė atlikta naudojant liepsnos atominę absorbcinę spektrometrą *Perkin Elmer AANALYST 400* (Didžioji Britanija). Prietaise naudojama acetileno–oro arba acetileno–azoto suboksido liepsna.

2.1.3.3. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės (bangos ilgis nuo 10 iki 0,01 nm) savybės: difrakcija ir fluorescencija, naudojamos kristalinių medžiagų struktūrai tirti ir medžiagų cheminei elementinei sudėčiai nustatyti. Rentgeno spinduliuotės, pasižyminčios didele energija, šaltinis yra rentgeno vamzdelis, kuriame sąveikauja greitieji elektronai su anodo atomais. Anodas dažniausiai būna varinis, o katodas – volframinė spiralė, padengta toriu. Kiekviena fazė (junginys) turi savo specifinę kristalų gardelę,

todėl veikiant bandinį rentgeno spinduliuote gaunamoje rentgenogramoje matoma būtent šią fazę atitinkanti difrakcinių maksimumų sistema [53, 54].

Analizė atlikta rentgeno spindulių difraktometru *Bruker ADVANCE D8* (Vokietija), kurio rentgeno spindulių vamzdis yra su Cu anodu, anodinė įtampa – 40 mA, o detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°.

2.1.3.4. Termogravimetrinė analizė ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Termogravimetrinė analizė (TGA) yra terminės analizės metodas, kurio metu nustatoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko. Ši analizė atliekama esant tam tikrai temperatūrai specifinėje dujų aplinkoje [53].

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metu matuojamas šilumos srauto pokyčio skirtumas tarp tiriamos medžiagos ir etaloninio mėginio, esant tam tikrai temperatūrai specifinėje dujų aplinkoje [55]. Vykstant cheminėms reakcijoms ar fizikiniams virsmams, išsiskiria (egzoterminė reakcija) arba sugerama (endoterminė reakcija) šiluma [56].

Analizei atlikti naudotas vienalaikės terminės analizės su skilimo produktų analizatoriumi prietaisas *Linseis STA PT1600* ir *GSD320 Linseis / Pfeiffer Vacuum* (Vokietija). *STA PT1600* charakteristikos: temperatūros intervalas – 40–1500 °C; matavimų tikslumas ± 1 %; bandinio kiekis iki 5 g.

2.1.3.5. Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

Molekulės, sugeramos infraraudonosios srities spinduliuotę (IR), įgyja papildomos energijos. Molekulė gali absorbuoti tik tam tikro dažnio (energijos) IR spinduliuotę, dažniausiai nuo 8 iki 40 kJ/mol. Absorbuotos IR spinduliuotės energija yra panaudojama molekulinė ryšių virpesių amplitudei padidinti. IR spinduliuotę geba absorbuoti tik ryšiai, turintys dipolinį momentą, kuris kinta laike. Nėra tą patį IR spinduliuotės absorbcijos spektrą turinčių dviejų skirtingų struktūrų molekulių, todėl, naudojant IR spektrą, galima identifikuoti molekulę. Naudojant Furje transformacijos IR spektrometrą (FT–IR), iš interferogramos (signalas, apimantis visą IR spektrą) remiantis Furje transformacija atskiriama kiekvieno dažnio absorbcija. FT–IR spektrometrai yra greitesni ir jautresni nei įprasti dispersiniai prietaisai [57].

Analizė atlikta naudojant *SPECTRUM GX 2000* (JAV), horizontalaus atspindžio sistemą *HART ACCESSORT FOR SPECTRUM GX*. Spektrometro pralaidumo režimas pritaikytas matuoti birius kietus bandinius ir plėveles, o naudojant horizontalaus atspindžio režimą, galima matuoti skystus ir kietus bandinius. Pralaidumo spektro registravimo intervalas 10 000–200 cm^{-1} , horizontalaus daugkartinio atspindžio IR spektro registravimo ribos 4000–650 cm^{-1} .

2.1.3.6. Optinė mikroskopija

Žmogaus akies skiriamoji geba įprastai yra 0,1–0,2 mm, todėl norint išžiūrėti smulkius objektus naudojami įvairūs mikroskopai, kurių didinimas gali siekti net 1000–1500 kartų, o skiriamoji geba lygi 1–3 μm [58]. Optinė mikroskopija naudojama objektams, kurių matmenys didesni nei šviesos spindulių bangos ilgis (0,4–0,7 μm). Analizuojant bandinį optiniu mikroskopu, regimoji šviesa jį peršviečia arba nuo jo atsispindi, pereina per lęšių sistemą ir sukuria padidintą vaizdą [59]. Pagrindiniai tokio mikroskopo lęšiai yra okuliaras, objektyvas ir kondensatorius, kuris fokusuoja šviesos šaltinį. Vaizdo didinimas priklauso nuo lęšių išgaubtumo, o keičiant atstumą tarp lęšių ir

bandinio, gaunamas kokybiškas vaizdas. Šiuolaikiniai optiniai mikroskopai turi ir fotografavimo, filmavimo funkcijas.

Tyrimų metu buvo naudotas *ZEISS Axiomager Z2* (Vokietija) mikroskopas, kuriuo vaizdą galima padidinti iki 500 kartų.

2.1.4. Fizikinių savybių nustatymo metodai

2.1.4.1. Plėvelių tirpumo tyrimas

Kambario temperatūroje išdžiūvusių plėvelių bandiniai (2x2 cm) pasverti. Norint nustatyti plėvelių tirpumą distiliuotame vandenyje, 10 % DAP (pH 6,90) bei 10 % amonio hidrofosfato (pH 7,35) tirpaluose, bandiniai įdėti į atskiras chemines stiklines ir užpilti atitinkamu skysčiu (15 ml). Bandiniai palikti stiklinėse 24 valandas kambario temperatūroje. Išimtos plėvelės dvi paras džiovintos kambario temperatūroje ir 5 valandas džiovinimo spintoje 100 °C temperatūroje. Plėvelės atvėsintos kambario temperatūroje ir vėl pasvertos. Jų tirpumas (S) apskaičiuotas pagal (4) formulę [60]:

$$S = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%; \quad (4)$$

čia m_0 – pradinė plėvelės masė, g; m – plėvelės masė po bandymo.

2.1.4.2. Plėvelių irimas dirvožemyje

Tyrimas atliktas remiantis pagal savo poreikius adaptuota [61] metodika. Bandymui naudota žemė kambariniams augalams, kurią sudaro 50 % kompostas ir 50 % aukštapelkių durpės. Drėgnomačiu nustatyta jos drėgmė – 38,1 %. Kambario temperatūroje išdžiūvusių plėvelių bandiniai (2x2 cm) atskirai suvynioti į agropelvelę ir įdėti į dėžutes su žeme (apie 100 g) taip, kad iš visų pusių būtų uždenyta. Žemė kartą palaistyta 20 ml distiliuotu vandeniu arba 10 % DAP tirpalu ir dėžutė uždenyta dangteliu. Dėžutės su plėvelėmis žemėje laikytos kambario temperatūroje. Plėvelės buvo išimamos po 7, 14, 21 bei 28 dienų, dvi paras džiovinamos kambario temperatūroje ir sveriamos.

2.1.4.3. Trašų granulių stiprio nustatymas

Granulių statinis stipris – jėga, reikalinga atskiroms dalelėms sugniuždyti. Norint nustatyti granulių stiprį, išrenkama po 20 (dengtų ir nedengtų) maždaug vienodo dydžio granulių, kurių forma artima rutulio formai [48]. Granulės pincetu dedamos ant stiprio nustatymo prietaiso *IPG-IM* (Rusija), kurio matavimo ribos 5–200 N, lėkštelės ir įjungiamo granules trupinanti prietaiso dalis. Užfiksuojama kiekvienos granulės sutrupinimo momento jėga ir apskaičiuojamas aritmetinis vidurkis.

2.1.4.4. Trašų tirpumo ir maisto medžiagų atpalaidavimo tyrimas

Trašų tirpumo ir jų maisto medžiagų atpalaidavimo tyrimas atliktas remiantis [62] standartu, kuris buvo šiek tiek adaptuotas. Pasvertos DAP tabletės (nedengtos, dengtos vienu sluoksniu, dengtos dviem sluoksniais) atskiruose mėgintuvėliuose užpiltos distiliuotu vandeniu (po 30 ml). Mėgintuvėliai su bandiniais užkimšti ir laikyti kambario temperatūroje 1, 7, 10 ir 14 dienų. Po praėjusio nurodyto laiko iš kiekvieno mėgintuvėlio pipete paimtas mėginys (10 ml), kuris praskiestas iki 250 ml. Mėginiuose nustatyti atpalaiduoti amoniakinio azoto ir fosforo kiekiai pagal aukščiau aprašytas metodikas [48]. Neištirpę tablečių likučiai išdžiovinti krosnyje (80 °C temperatūroje) ir pasverti. Trašų tablečių tirpumas (S) apskaičiuojamas pagal (5) formulę:

$$S_{\text{trašų}} = \frac{m_0 - m_l}{m_0} \cdot 100\%; \quad (5)$$

čia m_0 – pradinė trašų masė, g; m_l – likučio masė, g.

2.1.4.5. Drėgmės sorbcijos tyrimas

Drėgmės sorbcijos tyrimu nustatoma, kiek plėvelė, kuria padengtos trašos, bei pagamintos trašų tabletės (nedengtos, padengtos vieną ir du kartus) gali sugerti aplinkos drėgmės. Pasverti bandiniai sudedami į skirtingus eksikatorius: viename bandiniai laikomi virš vandens (santykinė oro drėgmė apie 95 %), o kitame virš sotaus natrio nitrito tirpalo (santykinė oro drėgmė apie 66 %). Sekant bandinių masės pokyčius, nustatomas sugertos drėgmės kiekis ((6) formulė).

$$Q_{dr} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100\%; \quad (6)$$

čia Q_{dr} – absorbuotas drėgmės kiekis, %; m_1 – pradinė bandinio masė, g; m_2 – bandinio masė tam tikru laiko momentu, g.

2.1.4.6. Kiti tyrimai

Drėgmės kiekis sieros šlame bei dirvožemyje nustatytas naudojant elektroninį drėgmės analizatorių *KERN MLS* (Vokietija), kurio tikslumas $\pm 0,001$ %. Bandymai kartoti po penkis kartus, esant 120 °C temperatūrai. Drėgmės kiekis procentais automatiškai apskaičiuojamas pagal masės pokytį.

Sieros šlamo tirpumo vandenyje bandymas atliktas medžiagą tirpinant 100 ml vandens. Gauta suspensija nufiltruojama. Nuosėdos džiovinamos krosnyje apie 100 °C temperatūroje. Išdžiūvusi medžiaga pasveriamą ir šlamo tirpumas apskaičiuojamas pagal (7) formulę:

$$S = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%; \quad (7)$$

čia m_0 – pradinė sieros šlamo masė, g; m – sieros šlamo likutis, g.

Įvairių vandeninių tirpalų pH vertės buvo nustatytas naudojant elektroninį pH–metrą *pH 211 Microprocessor pH Meter, Hanna Instruments* (JAV), kuris turi stiklinį elektrodą, o jo tikslumas 0,01.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Krakmolo plėvelės be papildomų priedų yra draugiškos aplinkai, tačiau tokią dangą turinčių trašų maisto medžiagų atpalaidavimas yra labai greitas. Nors PVA plėvelės turi geras fizikines savybes, yra chemiškai atsparios ir bioskaidžios, jos pakankamai neplastiškos. Taigi tyrimų metu ieškota optimalios sudėties ir geriausiomis savybėmis pasižyminčios plėvelės, kurios sudėtyje būtų ir krakmolai, ir PVA. Taip pat į plėvelės sudėtį buvo bandoma įtraukti sieros rūgšties gamybos proceso metu susidarančią atlieką – sieros šlamą, kuris galėtų būti papildomas sieros šaltinis augalams.

Atliktus tyrimus galima suskirstyti į šias 3 dalis:

1. sieros šlamo tyrimai;
2. plėvelių gavimas ir jų tyrimai;
3. trašų (DAP) dengimas plėvelėmis ir gautų trašų maisto medžiagų atpalaidavimo tyrimai.

2.2.1. Sieros šlamo sudėties ir savybių nustatymas

AB „Lifosa“ sieros rūgšties gamybai naudojama žaliava – gabalinė elementinė siera. Šios žaliavos grynumas 99,99–99,95 %. Gamybos proceso metu siera yra gryninama, todėl susidaro nedideli kiekiai atliekų – sieros šlamo (apie 0,164 kg/t pagamintos rūgšties [35]). Smulkesnės priemaišų dalelės iš sieros yra šalinamos lydytos sieros filtracijos metu. Būtent tokiu būdu atskirtas sieros šlamas naudotas šiame darbe ruošiant kompozicijas trašoms dengti. Sieros šlamas kambario temperatūroje yra kieta, specifinį kvapą turinti, tamsiai pilkos spalvos medžiaga (žr. 13 pav.). Po lydytos sieros filtracijos gautas sieros šlamas sušoka į didelius kietus gabalus, todėl atliekant tyrimus jis buvo smulkinamas.

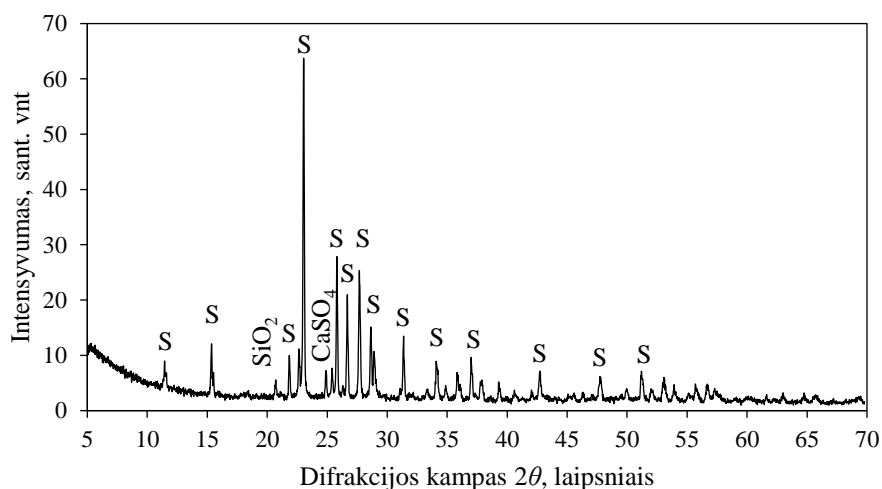


13 pav. Tyrimams naudotas sieros šlamas

Atliekant sieros šlamo analizę nustatyta vidutinė drėgmė lygi 5,987 %, o tirpumas vandenyje lygus apie 9 %.

Pagal LST EN 15925:2011 bei LST EN 15749:2010 standartus gravimetriniu metodu nustatytas sieros kiekis šlame lygus 13,64 %, o instrumentiniu metodu – 34,35 %.

Atlikus sieros šlamo rentgeno spindulių difrakcinę analizę (žr. 14 pav.) ir gautus duomenis palyginus su esančiais duomenų bazėje [63] bei programoje *Search Match*, galima teigti, kad didžiausio intensyvumo smailės, kai registruojamas difrakcijos kampas 2θ yra lygus: 11,52; 15,36; 21,84; 23,03; 25,80; 26,67; 27,67; 28,64; 28,92; 31,37; 34,10; 35,86 laipsniai, atitinka elementinei sierai būdingus signalus.



14 pav. Sieros šlamo rentgeno difrakcinės analizės kreivė

Neintensyvi smailė ties 20,69 laipsnių gali būti priskiriama silicio dioksidui, o smailė, difrakcijos kampui 2θ esant 25,37 laipsniams, kalcio sulfatui.

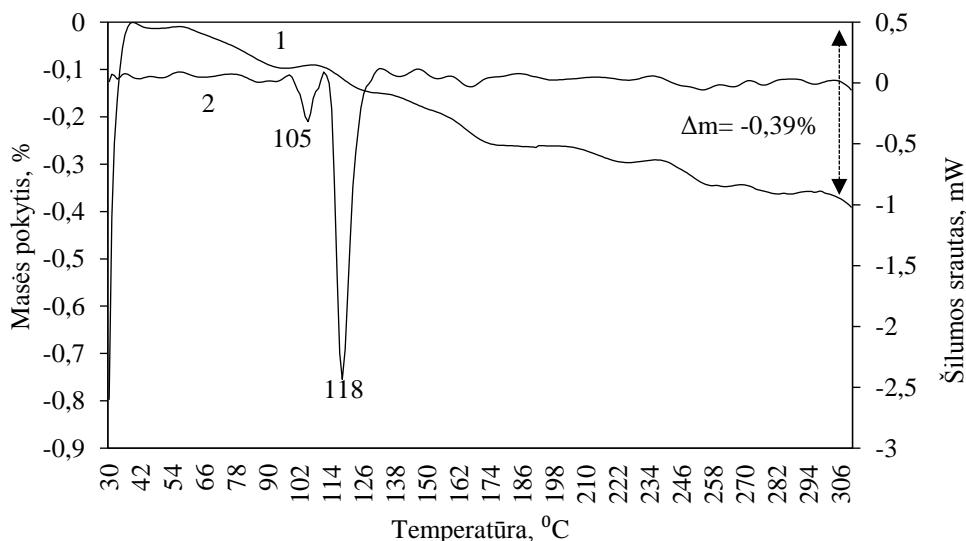
Siekiant nustatyti, ar sieros šlame nėra sunkiųjų metalų, o jei yra, tai koks jų kiekis, atlikta atominė absorbcinė spektrinė analizė. Sieros šlamas atskirai tirpintas vandenyje ir vandeniniame druskos rūgšties tirpale (1:1). Netirpus likutis nufiltruotas. Rezultatai, perskaičiuoti į mg, esančius 1 kg sieros šlamo, pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė. Sieros šlamo atominės absorbcinės spektrinės analizės rezultatai

Elementas, mg/1 kg šlamo	Fe	Co	Cu	Mn	Ni	Cr	Zn	Pb	Cd
H ₂ O tirpale	0,85	-	-	-	-	-	-	1,13	-
HCl tirpale	2836,25	-	-	92,25	2,63	5,13	103,25	70	-

Iš atominės absorbcinės spektrinės analizės rezultatų matoma, kad sieros šlame nerasta kobalto, vario ar kadmio. Aptikti nedideli kiekiai mangano (92,25 mg/kg), nikelio (2,63 mg/kg), chromo (5,13 mg/kg), cinko (103,25 mg/kg) bei švino (70 mg/kg). Daugiausiai iš tirtų metalų rasta geležies – 2,84 g/kg šlamo. Gauti rezultatai leidžia teigti, kad sieros šlamas yra nepavojingas ir galėtų būti panaudotas trašų gamyboje, nes neviršija trašų bendrųjų kokybės ir saugos reikalavimų [64].

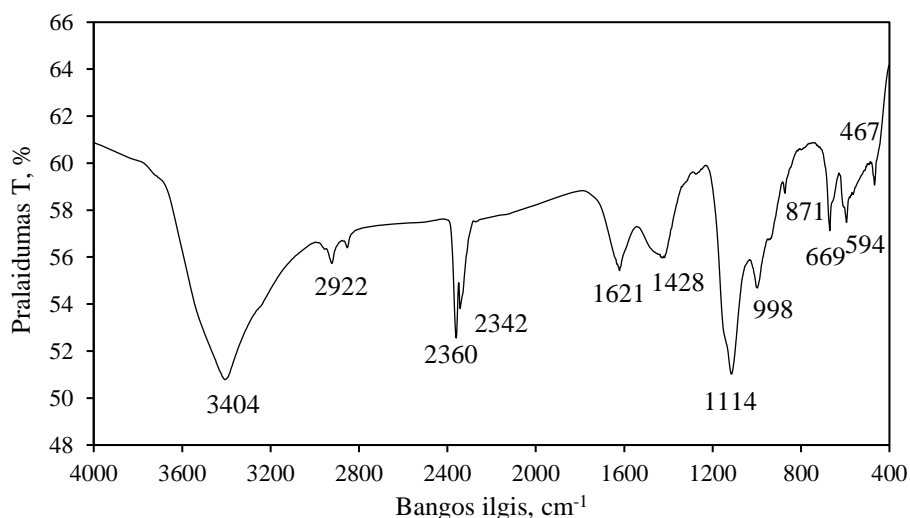
Iš sieros šlamo termogravimetrinės analizės kreivės (žr. 15 pav. 1 kreivė) matoma, kad keliant temperatūrą nuo 30 °C iki 306 °C masės pokytis nežymus – 0,39 %. Tai galima būtų paaiškinti džiūvimo procesu – pašalinamas šlame likęs drėgmės kiekis. Šis kiekis nedidelis, kadangi prieš analizę sieros šlamas buvo sumaltas ir išdžiovintas krosnyje.



15 pav. Sieros šlamo TGA (1) ir DSK (2) kreivės

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivėje (žr. 15 pav. 2 kreivė) matomi intensyvūs endoterminiai efektai, esant 105 °C ir 118 °C temperatūrai. Pirmasis endoterminis efektas gali būti siejamas su vandens išgaravimu bei elementinės sieros α formos perėjimu į β formą. Esant 118 °C temperatūrai, vyksta β formos sieros lydymasis [65].

Toliau analizuojant sieros šlamą, užrašytas jo IR spektras (žr. 16 pav.).



16 pav. Sieros šlamo IR spektras

Iš rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatų žinoma, kad sieros šlame vyrauja elementinė siera, todėl S-S ryšio virpesius galima priskirti 594 cm^{-1} absorbcijos juostai. 669 cm^{-1} absorbcijos juosta būdinga O-S-O ryšiui. S=O ir S-O ryšiams gali būti priskiriamos 998 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} ir 1428 cm^{-1} absorbcijos juostos. 2360 cm^{-1} ir 2342 cm^{-1} būdingos S-H ryšio virpesiams. Intensityvi ir plati absorbcijos juosta 3404 cm^{-1} spektro srityje gali būti priskiriama O-H ryšio virpesiams. Nedidelio intensyvumo absorbcijos juosta, esanti 2922 cm^{-1} spektro srityje, būdinga C-H ryšiui, o 1621 cm^{-1} absorbcijos juostą gali atitikti C=C ryšio virpesiai [52].

Atliktų sieros šlamo analizių rezultatai rodo, kad ši atlieka yra nepavojinga, termiškai stabili, jos sudėtyje yra nemažas kiekis sieros, todėl tokią medžiagą būtų prasminga panaudoti trąšų gamyboje, nesukeliant žalos aplinkai.

2.2.2. Plėvelių optimalios sudėties nustatymas

Pradinės plėvelių, kuriomis vėliau galėtų būti padengtos trąšos, receptūros rėmėsi anksčiau Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje atliktais dangų tyrimais. Pirmiausia nuspręsta išlieti plėveles naudojant dviejų rūšių skirtingų gamintojų bulvių krakmolą, glicerolį, druskos rūgštį, natrio šarmą ir vandenį. Stengtasi plėvelių sudėtyje sumažinti vandens kiekį, nes ankstesniuose tyrimuose jis buvo virš 90 %. Dėl didelio kiekio vandens plėvelės kambario temperatūroje ilgai džiūva, ilgainiui vėl tampa lipnios.

Krakmolos – plačiai paplitęs atsinaujinantis gamtinis polimeras, kuris dirvožemyje visiškai suyra. Vis dėlto iš krakmolo pagamintos plėvelės yra trapios, jos sugeria didelį kiekį vandens garų, yra neatsparios aukštai temperatūrai ir pH svyravimams [66]. Šios savybės riboja krakmolo plėvelių naudojimą. Norint pagerinti krakmolo savybes, jis modifikuojamas. Bulvių krakmolos sudarytas iš ilgų tarpusavyje susijungusių gliukozės grandinių. Galima teigti, kad krakmolą sudaro du polimerai: amilozė (tiesios gliukozės grandinės) ir amilopektinas (šakotas gliukozės polimeras). Amilopektinas trukdo krakmolui suformuoti plėvelę, todėl naudojama druskos rūgštis, kuri suskaido amilopektiną ir pakeičia polimero struktūrą bei savybes [67].

Glicerolis yra naudingas plastifikatorius, suteikiantis plėvelei elastingumo, pažeidžiantis krakmolo kristalinę struktūrą. Glicerolis taip pat pagerina plėvelių terminį stabilumą bei termoplastiškumą [61].

Gaminant plėveles, natrio šarmas naudojamas gautam kleisteriui neutralizuoti. Taigi pirminės plėvelių receptūros pateiktos 5 lentelėje.

5 lentelė. Pirminių plėvelių gamybai naudotos medžiagos

Komponentas	I receptūra	II receptūra	III receptūra	IV receptūra
Kraskmolas „Kollotex“	10 g	10 g	-	-
Kraskmolas „Berexfood“	-	-	10 g	10 g
Glicerolis	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml
HCl 0,1 N	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
H ₂ O	80 ml	60 ml	80 ml	60 ml
NaOH 0,1 N	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml

Gaminant plėveles, į cheminę stiklinę įpilamas reikiamas kiekis krakmolo, druskos rūgštis, glicerolio bei vandens. Mišinys, maišant stikline lazdele, kaitinamas ant elektrinės plytelės 85 °C temperatūroje. Atsiradus pirmiesiems burbuliukams, supilamas natrio šarmas. Maišant mišinys toliau kaitinamas apie 30 min, kol tampa skaidrus. Pastebėta, kad mišinys su „Kollotex“ krakmolu yra skystesnis nei su „Berexfood“. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad „Kollotex“ krakmolo drėgmė beveik 1 % yra didesnė nei „Berexfood“. Plėvelės buvo liejamos Petri lėkštelėse: 6 paras jos buvo džiovinamos kambario temperatūroje, o 4 h – krosnyje 100 °C temperatūroje.

II receptūros plėvelės vizualiai yra lygios, nesutrūkinėjusios, skaidrios. I receptūros plėvelės taip pat skaidrios, nesutrūkinėjusios, tačiau gan lipnios, jose matomi likę nesumaišytų reagentų gabalėliai. III ir IV kompozicijų plėvelėse matomi įskilimai bei oro burbuliukai, jos turi tamsiai gelsvą atspalvį.

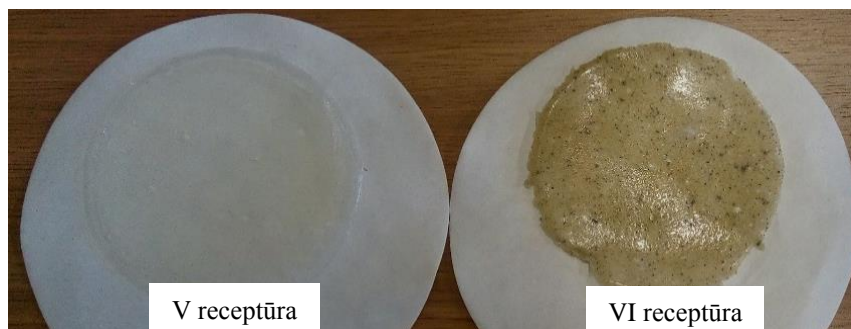
Remiantis rezultatais nuspręsta, kad II receptūros plėvelės pasižymi geriausiomis savybėmis, todėl ši receptūra buvo tobulina toliau, papildomai pridedant PVA bei sieros šlamo. PVA pagerina krakmolo plėvelių formavimąsi po polimerizacijos [66]. Jis yra sintetinis, vandenyje tirpus, pusiau kristalinis, visiškai bioskaidus ir netoksiškas polimeras. Susidarę stiprūs ryšiai tarp krakmolo ir PVA molekulių ne tik padidina plėvelių stiprumą ir tankį, bet ir sumažina jų tirpumą [68].

Gaminant V receptūros plėveles laikytasi ankstesnės metodikos, tik sumažinamas vandens kiekis ir jo vietoje papildomai įdedama PVA (žr. 6 lentelę). Vėliau į dalį V receptūros mišinio papildomai įmaišoma sieros šlamo (VI receptūra). Taip pat nuspręsta plėveles džiovinti tik kambario temperatūroje, nes džiuvant krosnyje plėvelės linkusios įskilti, tampa trapesnės.

6 lentelė. Plėvelių su PVA sudėtis

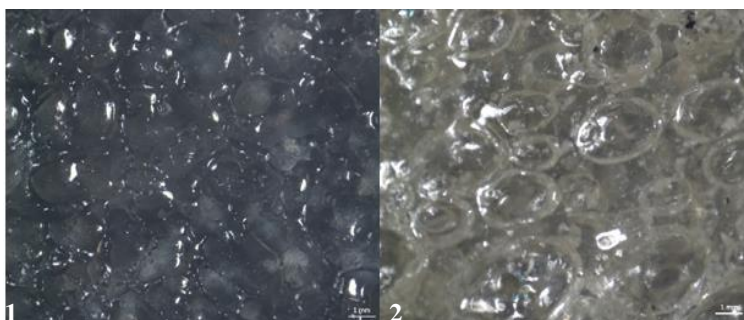
Komponentas	V receptūra	VI receptūra
Kraskmolas „Kollotex“	10 g	Į 55 g V receptūros masės papildomai įmaišyta 1 g sieros šlamo
Glicerolis	20 ml	
HCl 0,1 N	10 ml	
H ₂ O	55 ml	
NaOH 0,1 N	10 ml	
PVA	5 g	

Gautų plėvelių vaizdas matomas 17 paveiksle. Vizualiai plėvelės vientisos, lanksčios, nesutrūkinėjusios, tačiau aiškiai matoma, kad VI receptūros plėvelė nėra homogeniška, joje daug netolygiai pasiskirsčiusių sieros šlamo dalelių.



17 pav. V ir VI receptūrų plėvelės

Mikroskopu atliktose nuotraukose matoma, kad abiejų plėvelių masė nėra pakankamai gerai išmaišyta, yra likusių didelių reagentų gabalėlių, susiformavusių oro burbuliukų (žr. 18 pav.).



18 pav. Plėvelių vaizdas pro mikroskopą: 1 – V receptūra; 2 – VI receptūra

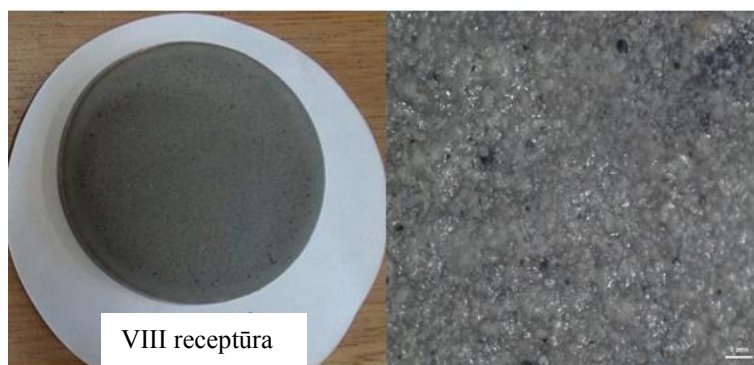
Norint pasiekti geresnį medžiagų išmaišymą, t. y. mišinio homogeniškumą, toliau ruošiant plėveles buvo naudota magnetinė maišyklė.

Siekiant nustatyti optimaliausią glicerolio kiekį plėvelėse, pagamintos trijų receptūrų plėvelės, kuriose skyrėsi tik glicerolio kiekis (žr. 7 lentelę).

7 lentelė. Plėvelių receptūros, esant skirtingam glicerolio kiekiui

Komponentas	VII receptūra	VIII receptūra	IX receptūra
PVA	2 g	2 g	2 g
Sieros šlamos	3 g	3 g	3 g
Glicerolis	1,5 g	3 g	4,5 g
Vanduo	43,5 g	42 g	40,5 g

Visų šių trijų receptūrų plėvelės nesutrūkinėjusios, lanksčios, tačiau IX receptūros plėvelės paviršius tarsi riebaluotas. Vadinasi, šiame mišinyje glicerolio jau per daug (9 %). Nuspręsta toliau receptūrose naudoti 6 % glicerolio. Taip pat matoma, kad, maišant mišinį su magnetine maišykle, dalelės pasiskirsčiusios tolygiau, nebėra ryškiai matomų oro burbuliukų (žr. 19 pav.).



19 pav. VIII receptūros plėvelė ir jos optinės mikroskopijos vaizdas

Tęsiant tyrimus su plėvelėmis, buvo bandoma sumažinti mišinių kaitinimo temperatūrą. Nustatyta, kad, naudojant PVA, gamybos pabaigoje bent 30 minučių temperatūra turi būti pakeliama iki 80 °C. Esant žemesnei temperatūrai, PVA pilnai neištirpsta ir plėvelėms išdžiūvus pastebimi šios medžiagos kristalų likučiai.

Įvertinus dangoms skirtų plėvelių paruošimo sąlygas ir gautų plėvelių savybių rezultatus, tolimesniems tyrimams parinktos trys kompozicijos, kurių sudėtys pateiktos 8 lentelėje. Viena kompozicija be krakmolo, kita su krakmolu, bet be PVA, o trečioji – ir su krakmolu, ir su PVA.

8 lentelė. Dangoms skirtų plėvelių sudėtys

Komponentas	X receptūra	XI receptūra	XII receptūra
PVA	2 g	-	2 g
Sieros šlamos	3 g	3 g	3 g
Glicerolis	3 g	3 g	3 g
Vanduo	42 g	31 g	29 g
Krakmolas „Kollotex“	-	5 g	5 g
HCl 0,1 N tirpalas	-	3 g	3 g
NaOH 0,1 N tirpalas	-	5 g	5 g

Savo išvaizda šios plėvelės nesiskiria, yra lanksčios, puikiai išdžiūva kambario temperatūroje.

2.2.3. Plėvelių tirpumo bandymas

Siekiant įvertinti ir prognozuoti trąšų dangos stabilumą, buvo atliekamas plėvelių tirpumo tyrimas. V, VI, X, XI ir XII receptūrų plėvelės 24 valandas laikytos distiliuotame vandenyje, 10 % DAP (pH 6,90) ir 10 % amonio hidrofosfato (pH 7,35) tirpaluose. Po eksperimento plėvelės buvo džiovinamos kambario temperatūroje ir 5 valandas džiovinimo spintoje 100 °C temperatūroje. Gauti rezultatai pateikiami 9 lentelėje.

9 lentelė. Plėvelių tirpumo tyrimo rezultatai

Plėvelės receptūra	Rodiklis	Tirpalas								
		H ₂ O			DAP			(NH ₄) ₂ HPO ₄		
V	Pradinė masė, g	0,341	0,304	0,285	0,342	0,354	0,295	0,348	0,295	0,331
	Masė po bandymo, g	0,111	0,099	0,089	0,144	0,150	0,122	0,147	0,127	0,141
	Plėvelės tirpumas S, %	67,4	67,4	68,8	57,9	57,6	58,6	57,8	56,9	57,4
	Vidutinis tirpumas, %	67,9			58,1			57,4		
VI	Pradinė masė, g	0,342	0,319	0,364	0,301	0,318	0,312	0,453	0,369	0,359
	Masė po bandymo, g	0,120	0,109	0,127	0,135	0,144	0,144	0,210	0,171	0,166
	Plėvelės tirpumas S, %	64,9	65,8	65,1	55,1	54,7	53,8	53,6	53,7	53,8
	Vidutinis tirpumas, %	65,3			54,6			53,7		
X	Pradinė masė, g	0,332	0,286	0,361	0,325	0,288	0,282	0,392	0,308	0,192
	Masė po bandymo, g	0,219	0,193	0,244	0,240	0,204	0,205	0,301	0,224	0,113
	Plėvelės tirpumas S, %	34,0	32,5	32,4	26,2	29,2	27,3	23,2	27,3	41,1
	Vidutinis tirpumas, %	33,0			27,5			30,5		
XI	Pradinė masė, g	0,123	0,163	0,128	0,119	0,164	0,122	0,134	0,143	0,152
	Masė po bandymo, g	0,080	0,111	0,085	0,089	0,126	0,093	0,105	0,113	0,118
	Plėvelės tirpumas S, %	35,0	31,9	33,6	25,2	23,2	23,8	21,6	21,0	22,4
	Vidutinis tirpumas, %	33,5			24,1			21,7		
XII	Pradinė masė, g	0,127	0,181	0,138	0,193	0,176	0,150	0,183	0,218	0,227
	Masė po bandymo, g	0,088	0,124	0,095	0,152	0,138	0,119	0,147	0,172	0,182
	Plėvelės tirpumas S, %	30,7	31,5	31,2	21,2	21,6	20,7	19,7	21,1	19,8
	Vidutinis tirpumas, %	31,1			21,2			20,2		

Iš gautų duomenų matoma, kad didžiausiu tirpumu (vandenyje 67,9 %, DAP tirpale 58,1 %, amonio hidrofosfato tirpale 57,4 %) pasižymi V receptūros plėvelė, kurioje visiškai nėra sieros šlamo. Galima pastebėti, kad į V receptūros masę įdėjus sieros šlamo (VI receptūra), tirpumas vandenyje, DAP ir amonio hidrofosfato tirpaluose atitinkamai sumažėjo 2,6 %, 3,5 % ir 3,7 %. Lyginant X, XI ir XII receptūrų plėveles matoma, kad mažiausiu tirpumu (vandenyje 31,1%, DAP tirpale 21,2 %, amonio hidrofosfato tirpale 20,2 %) pasižymi XII receptūros plėvelė, kurios sudėtyje yra visi trys komponentai: krakmolas, sieros šlamos bei PVA. Iš šių trijų receptūrų plėvelių didžiausiu tirpumu vandenyje pasižymi XI, kurios sudėtyje yra krakmolo ir sieros šlamo, bet nėra PVA, o didžiausiu tirpumu DAP ir amonio hidrofosfato tirpaluose – X receptūros plėvelė, kurioje nėra krakmolo, bet yra PVA ir sieros šlamo.

Lyginant tirpumą vandenyje, DAP ir amonio hidrofosfato tirpaluose, labai ryškių skirtumų nepastebima. Visų plėvelių (išskyrus X receptūros) didžiausias tirpumas stebimas vandenyje, mažesnis DAP tirpale, o mažiausias amonio hidrofosfato tirpale. X receptūros plėvelės tirpumas šiek tiek didesnis amonio hidrofosfato nei DAP tirpale.

2.2.4. Plėvelių irimo dirvožemyje tyrimas

Siekiant numatyti dangos savybes ir pokyčius dirvožemyje, atliktas plėvelių (X, XI ir XII receptūrų) irimo bandymas, naudojant žemę kambariniams augalams, kurios sudėtyje yra 50 % komposto ir

50 % aukštapelkių durpių. Nustatyta vidutinė žemės drėgmė (120 °C temperatūroje) lygi 38,082 %. Plėvelės suvyniotos į agroplėvelę ir įdėtos į dėžutę su žemėmis. Dalis tyrimų atlikta su žemėmis, palaistytomis distiliuotu vandeniu, o kita dalis – 10 % DAP tirpalu. Plėvelės buvo išimamos po 7, 14, 21 ir 28 dienų.

Vizualiai po 7 dienų labiausiai sutrūkinėjo XI receptūros vandeniu ir XI bei XII receptūrų DAP tirpalu laistytos plėvelės. Likusios plėvelės, išėmus iš dirvožemio, atrodė nepakitusios. Praėjus 14 dienų labiausiai paio XI receptūros vandeniu laistyta plėvelė. Ją buvo sunku atplėšti nuo agroplėvelės. Vizualiai visiškai nepasikeitusios atrodė X receptūros vandeniu ir DAP tirpalu laistytos plėvelės. Likusios – paio, kai kurios trupėjo, nuimant nuo agroplėvelės.

Praėjus 21 dienai, XI receptūros vandeniu laistyta plėvelė suiro visiškai. Tos pačios receptūros plėvelė, laistyta DAP tirpalu, pakito šiek tiek mažiau, bet lyginant su likusiomis plėvelėmis – taip pat stipriai suiro, sutrupėjo. XII receptūros plėvelė, laistyta vandeniu, patrupėjo, o laistyta DAP tirpalu, išliko vientisa, bet parudavo. Kitos plėvelės pakito nežymiai.

Po 28 dienų vizualiai beveik nepakito X receptūros plėvelė, laistyta vandeniu ir DAP tirpalu. XI receptūros plėvelė, laistyta DAP tirpalu, išlaikė vientisumą, tačiau parudavo. Šiek tiek daugiau paio XII receptūros plėvelė, laistyta DAP tirpalu. XI ir XII receptūrų plėvelės, laistytos vandeniu, suiro beveik visiškai. Tik nedideli jų kiekiai liko ant agroplėvelės.

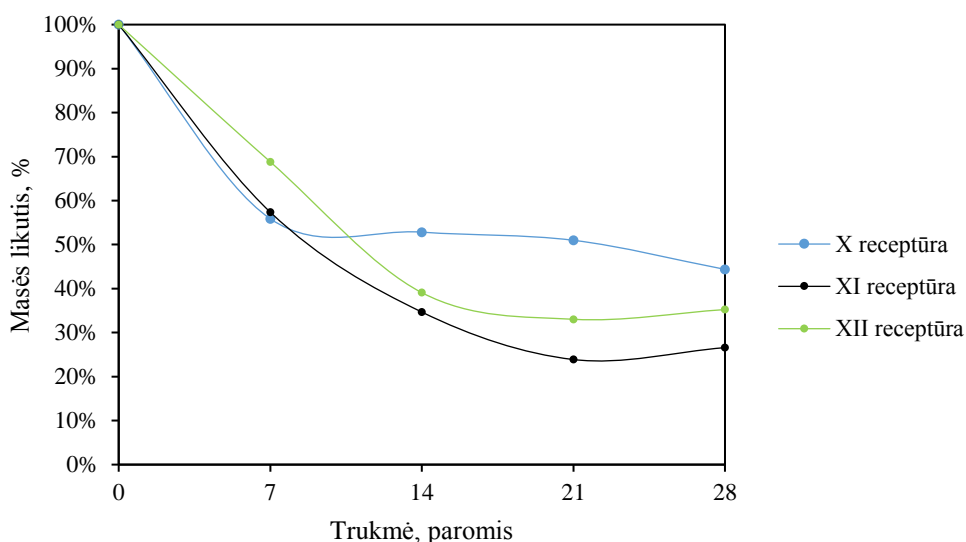
XII receptūros plėvelės, kurios tirpumas vandenyje buvo mažiausias, pradinis ir po bandymo dirvožemyje praėjus 14 bei 21 dienai vaizdai pateikiami 20 paveiksle.



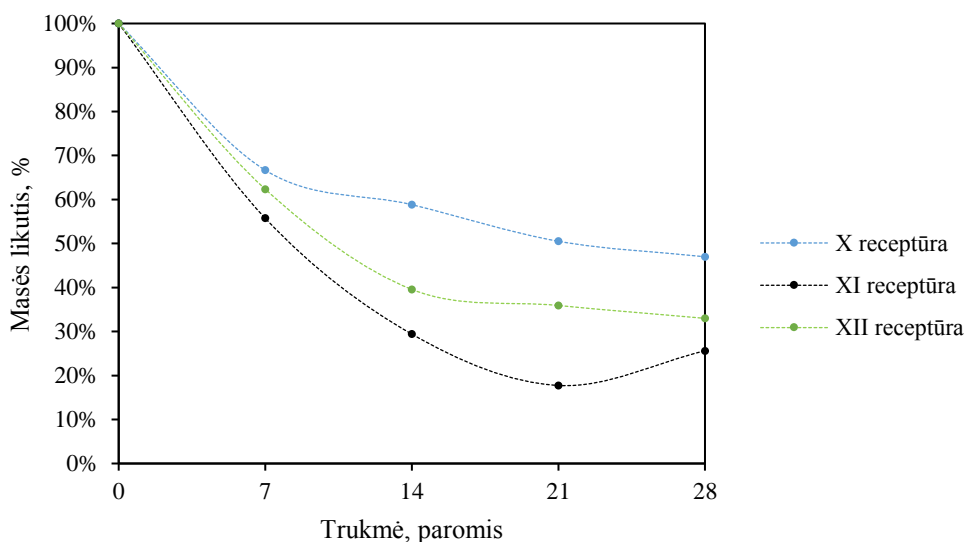
20 pav. XII receptūros plėvelių, laistytų vandeniu, vaizdas pro mikroskopą: 1) prieš bandymą; 2) po 14 dienų žemėje; 3) po 21 dienos žemėje

Lyginant XII receptūros plėvelę prieš bandymą su plėvelėmis, ištrauktomis iš žemės, matoma, kad plėvelės prarado pilką spalvą, įgavo rudą atspalvį, atsirado rudų dėmių. Plėvelės po 14 ir 21 dienos tarpusavyje smarkiai nesiskiria.

Plėvelių stabilumas vertinamas ne tik vizualiai. Visi bandiniai: ir pradiniai, ir išimti iš dirvožemio, buvo sveriami. Kaip kito plėvelių masė (%), priklausomai nuo eksperimento trukmės ir terpės, pateikiama 21-22 paveiksluose.



21 pav. Plėvelių masės pokytis irimo žemėje (laistyta vandeniu) tyrimo metu

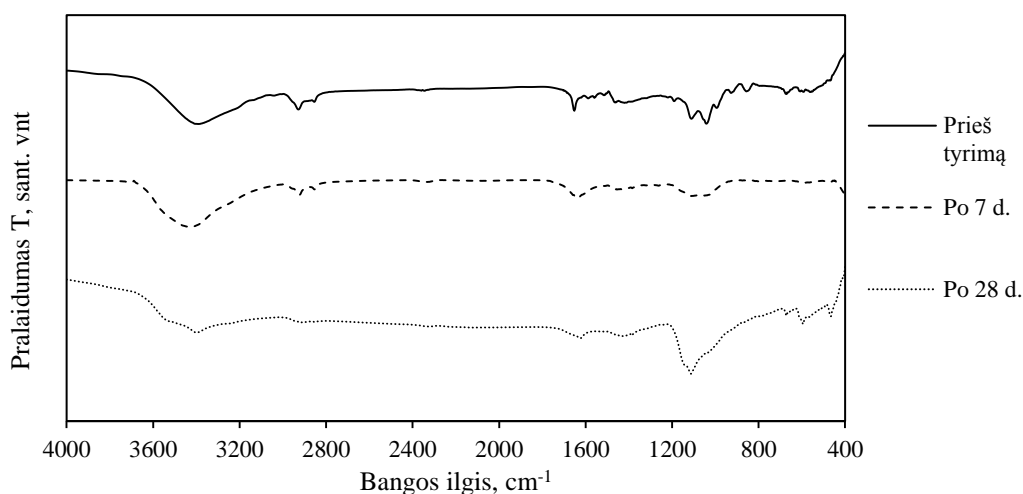


22 pav. Plėvelių masės pokytis irimo žemėje (laistyta DAP tirpalu) tyrimo metu

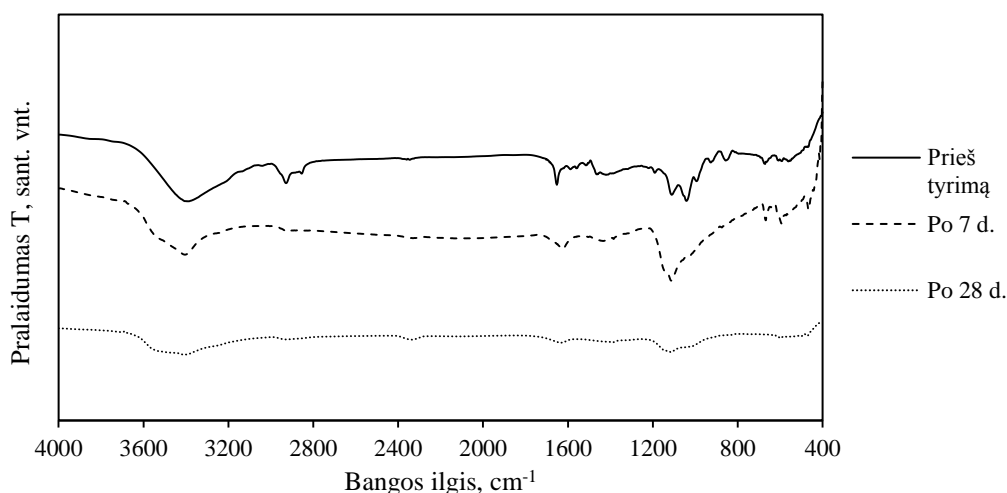
Matoma, kad po 28 dienų labiausiai sumažėjo XI receptūros, kurioje nėra PVA, plėvelių masė: 73,4 % dirvožemyje, laistytame vandeniu, ir 74,4 % dirvožemyje, laistytame 10 % DAP tirpalu. Mažiausi masės nuostoliai pastebimi su X receptūros plėvele, kurios sudėtyje nėra krakmolo, bet yra PVA (masės likutis po 28 dienų 44,4 % žemėje, laistytoje vandeniu, ir 47,0 % žemėje, laistytoje 10 % DAP tirpalu). Plėvelės, kurios sudėtyje yra ir krakmolo, ir PVA (XII receptūra), masės nuostoliai yra vidutiniai. Vadinas, galima daryti išvadą, kad sudėtyje esantis krakmolas skatina, o PVA – lėtina plėvelių irimą.

Nustatyti, kas turi didesnę įtaką plėvelių irimui: žemės palaistymas vandeniu ar 10 % DAP tirpalu, iš atliktų tyrimų yra gan sudėtinga, nes aiškios tendencijos tarp visų plėvelių nėra. Po 14 dienų X receptūros plėvelės likutis nežymiai didesnis žemėje, laistytoje 10% DAP tirpalu. Kitų receptūrų plėvelių likutis šiek tiek didesnis tyrimą atlikus dirvožemyje, laistytame vandeniu.

Siekiant išsamiau išanalizuoti plėvelių degradacijos procesus dirvožemyje, atlikti plėvelių likučių tyrimai IR spektroskopijos metodu, esant skirtingai bandinių išlaikymo trukmei dirvožemyje. Gauti rezultatai (IR spektrai) analizuoti ir lyginti su pradinių bandinių spektrais. Visi rezultatai pateikiami 23–28 paveiksluose.



23 pav. X receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos vandeniu, plėvelių IR spektrai



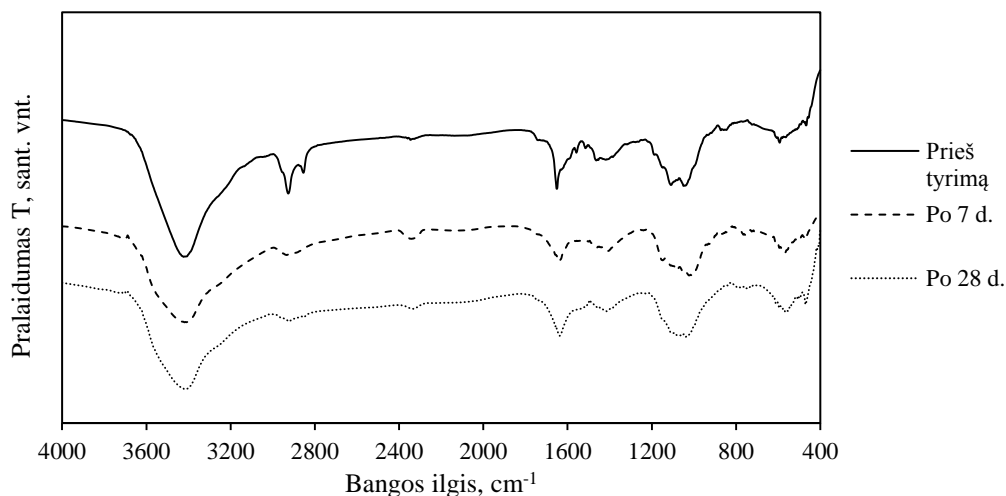
24 pav. X receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos DAP tirpalu, plėvelių IR spektrai

X kompozicijos plėvelių, kurių sudėtyje yra PVA, sieros šlamo, glicerolio ir vandens, pradiniam ir po degradacijos spektruose (žr. 23–24 pav.) matomos plačios absorbcijos juostos ties maždaug 3400 cm^{-1} , kuri būdinga O-H ryšio virpesiams. Šią grupę turi tiek glicerolis, tiek PVA. Taip pat kreivėse galima pastebėti neintensyvią absorbcijos juostą, esant bangos ilgiui apie 2900 cm^{-1} , kuri būdinga alifatinių ir ciklinių junginių C-H ryšio virpesiams. Šios absorbcijos juostos intensyvumas po tyrimo dirvožemyje praėjus 7 ir 28 dienoms ryškiai sumažėjęs, lyginant su absorbcijos juosta prieš tyrimą. C=C ryšio virpesiams gali būti priskiriamos vidutinio intensyvumo juostos, esant bangos ilgiui 1650 cm^{-1} .

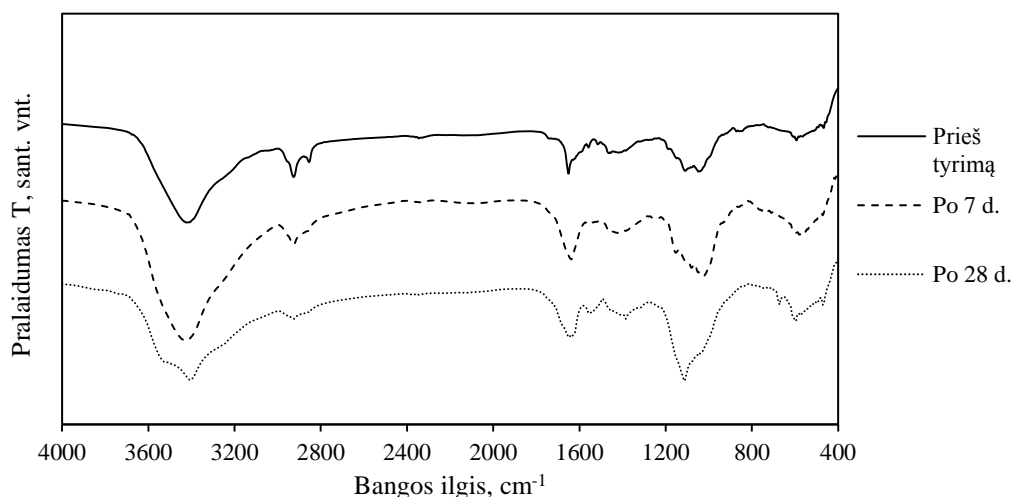
Kaip ir nagrinėjant sieros šlamo IR spektrą, absorbcijos juosta, esant bangos ilgiui apie 1100 cm^{-1} , priskiriama S=O ir S-O ryšių virpesiams. Šių absorbcijos juostų intensyvumas sumažėjęs, lyginant su

sieros šlamo spektre stebėta juosta. Ties 600 cm^{-1} esančią neintensyvią absorbcijos juostą galima priskirti S-S ryšiui.

XI kompozicijos plėvelių, kurių sudėtyje nėra PVA, bet yra krakmolo, IR spektruose (žr. 25–26 pav.) stebimos tos pačios absorbcijos juostos kaip ir X receptūros plėvelių IR spektruose.



25 pav. XI receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos vandeniui, plėvelių IR spektrai

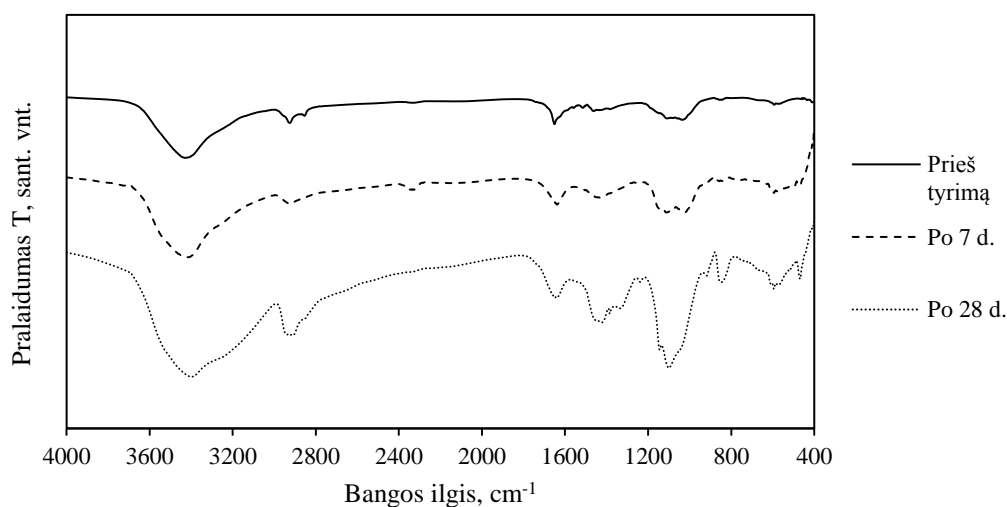


26 pav. XI receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos DAP tirpalu, plėvelių IR spektrai

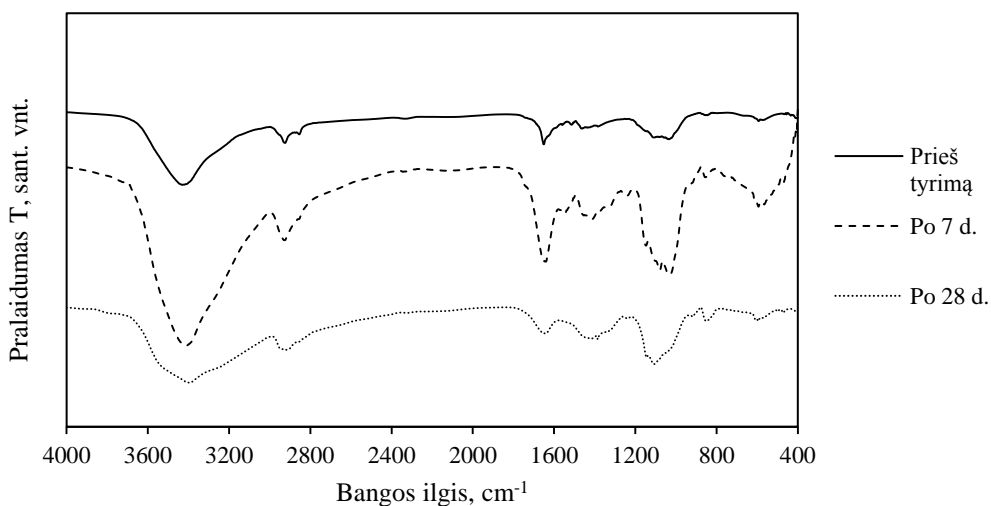
Plati absorbcijos juosta ties maždaug 3400 cm^{-1} yra būdinga O-H ryšio virpesiams, o neintensyvi absorbcijos juosta, esant bangos ilgiui apie 2900 cm^{-1} , būdinga alifatinių ir ciklinių junginių C-H ryšio virpesiams. Šios absorbcijos juostos intensyvumas plėvelėse po tyrimo dirvožemyje ryškiai sumažėjęs, lyginant su absorbcijos juosta prieš tyrimą. C=C ryšio virpesiams gali būti priskirtos vidutinio intensyvumo juostos, esant bangos ilgiui 1650 cm^{-1} .

S=O ir S-O ryšių virpesiams gali būti priskiriama absorbcijos juosta, esant bangos ilgiui apie 1100 cm^{-1} . Ties 600 cm^{-1} esančią neintensyvią absorbcijos juostą galima priskirti S-S ryšiui. Laistytų vandeniui plėvelių IR spektruose nežymiai matoma absorbcijos juosta ties 2300 cm^{-1} , kuri būdinga S-H ryšio virpesiams.

XII kompozicijos plėvelių, kurių sudėtyje yra ir krakmolo, ir sieros šlamo, ir PVA, IR spektruose (žr. 27–28 pav.) ryškesnių skirtumų, lyginant su X ir XI receptūrų plėvelių IR spektrais, nepastebima.



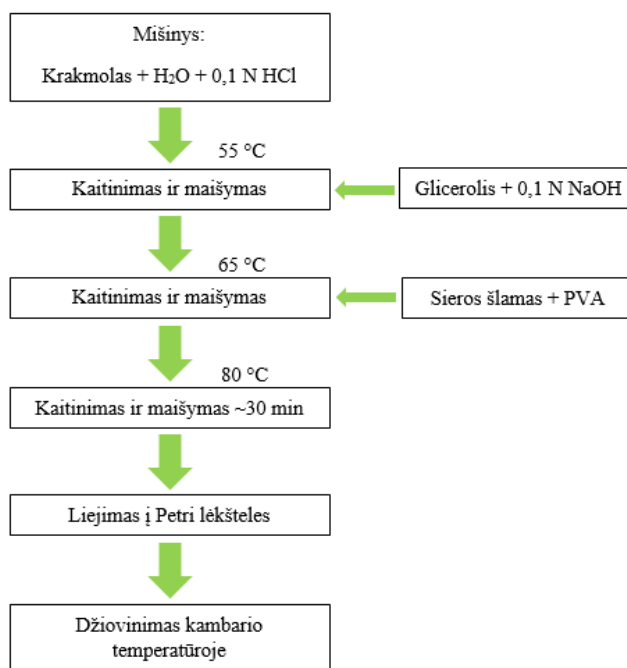
27 pav. XII receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos vandeniu, plėvelių IR spektrai



28 pav. XII receptūros pradinės ir po irimo žemėje, laistytos DAP tirpalu, plėvelių IR spektrai

Lyginant visų pradinių ir pairusių plėvelių IR spektrus, stebimas pasikeitęs absorbcijos juostų intensyvumas ir plotis.

Taigi pagal plėvelių tirpumo ir irimo dirvožemyje bandymus kaip geriausia pasirinkta XII receptūros plėvelė, nes jos tirpumas yra mažiausias, o bioskaidumas vidutinis: pakankamas, kad visiškai suirtų dirvožemyje, tačiau ne per greitas, kad nebūtų per anksti atpalaiduotos visos trąšose esančios maisto medžiagos. Todėl šios kompozicijos danga buvo naudojama trąšoms dengti. Tiksli XII receptūros plėvelių gamybos eiga schematiškai pateikta 29 paveiksle.



29 pav. Trašoms padengti skirtos kompozicijos paruošimas

Pirmiausia krakmolo, vandens ir 0,1 N druskos rūgšties tirpalas stiklinėje maišomas ant magnetinės maišyklės. Kai mišinys pasiekia 55 °C temperatūrą, įpilama glicerolio ir 0,1 N natrio šarmo tirpalo. Pasiekus 65 °C temperatūrą, supilamas sieros šlammas bei PVA. Toliau maišant ir pasiekus 80 °C temperatūrą, mišinys kaitinamas apie 30 minučių. Gauta karšta masė liejama į Petri lėkšteles arba ja dengiamos trašos. Gautos plėvelės paliekamos išdžiūti kambario temperatūroje.

2.2.5. DAP granulių dengimas

Įvertinant dangų kompozicijų tyrimų rezultatus pasirinkta XII receptūra. Dengtos AB „Lifosa“ gaminamos DAP trašos, kurių kokybės rodikliai pateikti 1 priede. Diamonio fosfato trašas sudaro monoamonio fosfato $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ir diamonio fosfato $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mišinys. Naudotos kondicionuojančiais priedais dar nepadengtos granulės. Pirmiausia bandyta nedidelį granulių kiekį padengti rankiniu būdu maišant, ant jų užpilus šiek tiek dar šiltos dengiamosios masės. Šiuo metodu granulės tolygiai nepadengiamos, dalis jų sulimpa, todėl šis dengimo būdas buvo įvertintas kaip netinkamas.

Taip pat buvo bandoma granules padengti apipurškiant rankiniu purkštuku, tačiau dėl didelės dengiamos masės klampos bei esančių sieros šlamo dalelių purkštukai greitai užsikemša. Šis dengimo metodas taip pat buvo įvertintas kaip netinkamas.

2.2.6. Dengtų DAP granulių stiprio nustatymas

Nors laboratorinėmis sąlygomis tolygiai padengti DAP granulių nepavyko, norint įvertinti dangos įtaką granulių stipriui, atliktas jų statinio stiprio nustatymo bandymas. Gauti rezultatai pateikiami 10 lentelėje.

10 lentelė. Granulių stiprio nustatymo rezultatai

Eil.nr.	Nedengtų granulių stipris, N/granulei	Dengtų granulių stipris, N/granulei
1.	80,6	145,0
2.	88,4	176,3
3.	76,8	169,2
4.	92,2	154,6
5.	90,9	135,4
6.	69,7	144,7
7.	65,4	185,2
8.	87,1	180,9
9.	64,4	127,3
10.	97,5	122,2
11.	61,4	110,1
12.	80,3	105,6
13.	94,7	122,0
14.	78,3	119,2
15.	89,4	134,4
16.	68,2	107,6
17.	61,9	124,5
18.	98,5	138,5
19.	80,5	171,5
20.	81,2	135,2
Vidurkis	80,4	140,5

Iš gautų rezultatų matoma, kad nedengtų granulių stipris vidutiniškai lygus 80,4 N/granulei, o dengtų – 140,5 N/granulei. Vadinasi, danga padidina granulių atsparumą gniuždymui.

2.2.7. DAP tabletavimas

Kadangi smulkių granulių tolygus padengimas klampia mase laboratorinėmis sąlygomis yra sunkiai realizuojamas dėl techninių galimybių, tolimesniam eksperimentui buvo pasirinktas kitas būdas. Produkcinis DAP sumaltas, o iš gautų miltelių ekstruzijos būdu pagaminti trašų bandiniai.

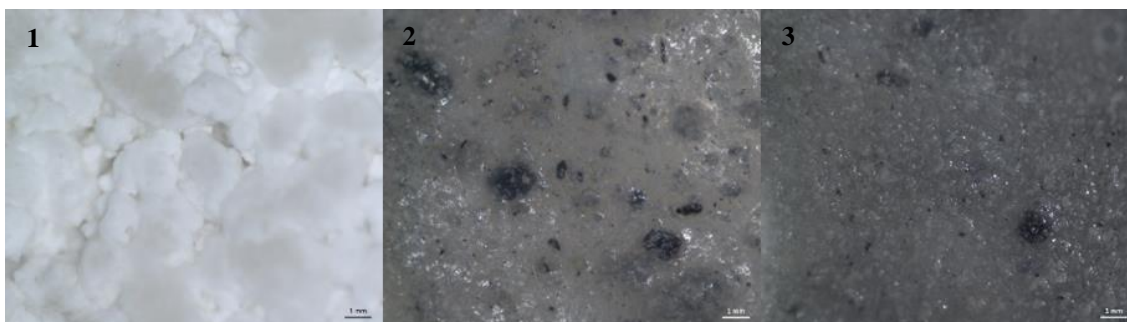
DAP milteliai buvo drėkinami vandeniu. Drėgmės kiekis žaliavoje apie 13 %. Trašų tabletės buvo ruošiamos rankiniu būdu presuojant plastiko formoje. Gaminant bandinius buvo naudojamas tas pats ar labai artimas medžiagos tūris, o visų bandinių masė nustatoma pasveriant. Į kiekvieną presuotą bandinį buvo įsmeigtos adatos – laikikliai, kurie reikalingi bandiniams džiovinti ir padengti, t. y. įmerkti į dengiamą masę.

2.2.8. DAP tablečių dengimas

Dalis pagamintų DAP tablečių buvo padengtos vienu, o kita dalis – dviejų sluoksnių XII receptūros plėvele ir paliktos išdžiūti kambario temperatūroje. Likusios tabletės plėvele nepadengtos. Stebint vizualiai, tiek vienu, tiek dviem sluoksniais tabletės padengtos gan tolygiai, ryškių matomų skirtumų

tarp jų nėra. Vis dėlto dengiamoji masė šiek tiek patirpino DAP, nes ant išdžiūvusių plėvelių paviršiaus matomi baltos spalvos DAP kristalai. Tai vyksta dėl didelio vandens kiekio kompozicijoje.

Stebint tablečių paviršiaus vaizdą pro mikroskopą (žr. 30 pav.), matoma, kad tabletės padengtos pakankamai kokybiškai. Nedengtos tabletės paviršiaus plotas gan didelis, nes yra daug nelygumų. Vadinasi, danga ne tik sukuria barjerą, apsunkinantį trąšų tirpumą, bet taip sumažina ir paviršiaus plotą.

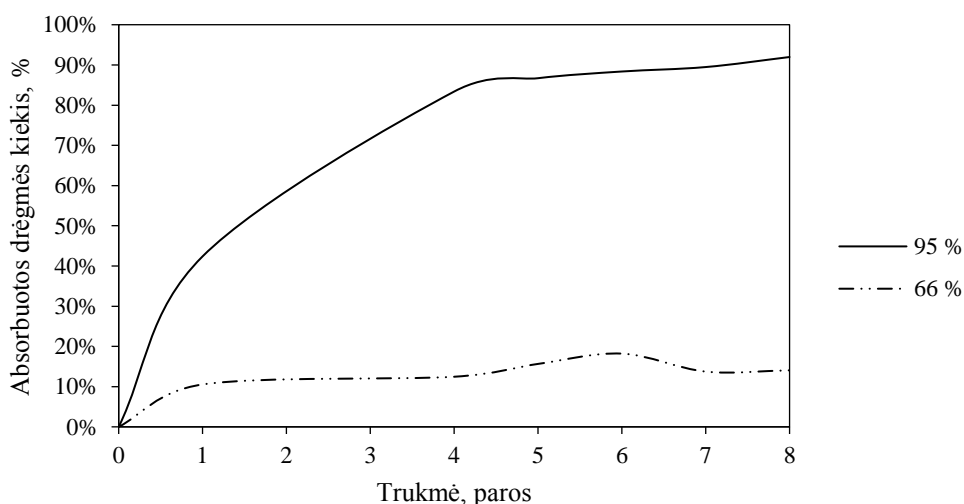


30 pav. Optinės mikroskopijos būdu užfiksuotas DAP tablečių paviršius: 1 – nedengtas; 2 – padengtas vienu sluoksniu; 3 – padengtas dviem sluoksniais

2.2.9. DAP tablečių drėgmės sorbcijos tyrimas

Siekiant įvertinti dangos efektyvumą, buvo atlikti drėgmės sorbcijos tyrimai. Analizuota, kokį kiekį aplinkos drėgmės gali sugerti danga ir ja padengtos trąšos. Bandymai atlikti eksikatoriuose virš vandens (santykinė oro drėgmė apie 95 %) ir sotaus natrio nitrito tirpalo (santykinė oro drėgmė apie 66 %).

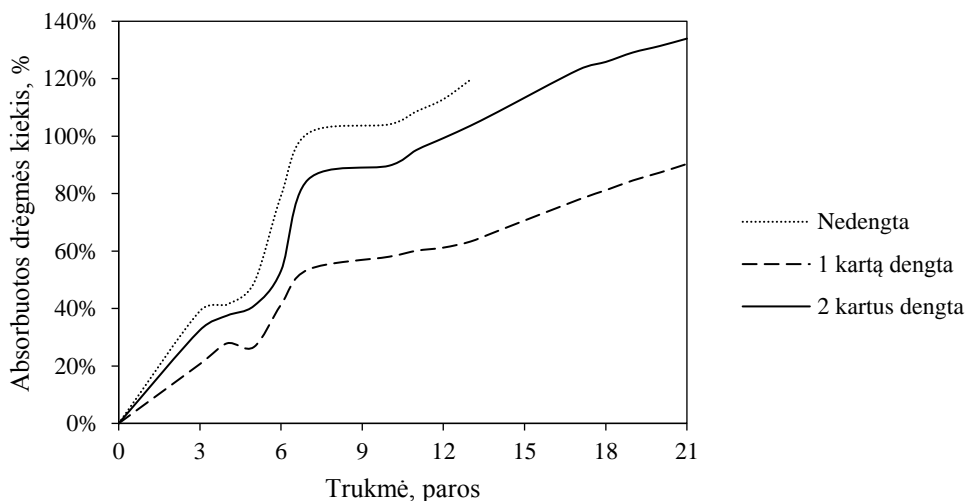
31 paveiksle pateiktos dangos (t. y. XII receptūros plėvelės) drėgmės sorbcijos kreivės, esant santykiniai oro drėgmei apie 95 % ir apie 66 %.



31 pav. XII receptūros plėvelės drėgmės sorbcijos tyrimas, esant skirtingai santykiniai drėgmei

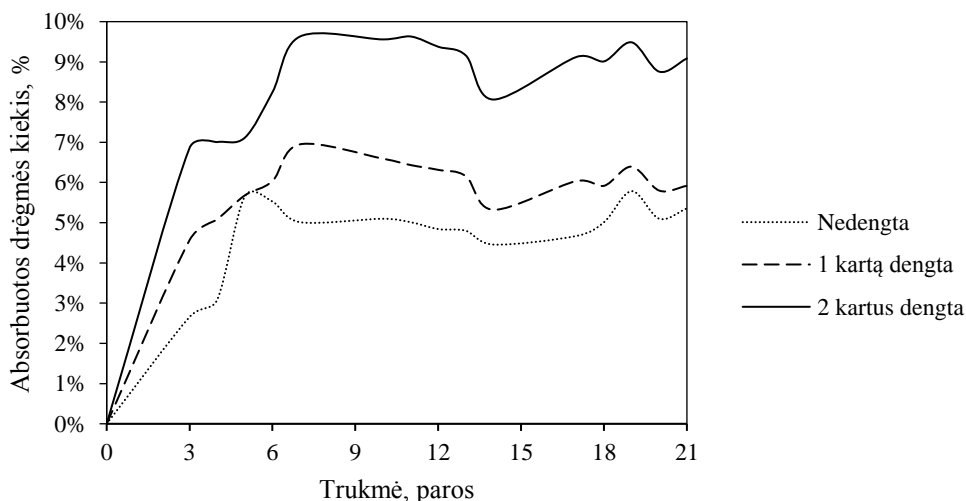
Iš grafiko matoma, kad po 8 parų plėvelės sugertas drėgmės kiekis lygus 92 %, esant santykiniai oro drėgmei apie 95 %, ir 14 %, esant santykiniai oro drėgmei apie 66 %.

32 paveiksle pavaizduoti DAP tablečių sorbcijos tyrimo virš vandens rezultatai. Po 13 parų nedengtos tabletės sugertas drėgmės kiekis lygus 120 %. Tabletė visiškai ištirpo, todėl toliau tyrimas su nedengta tablete tęsimas nebuvo. Galima pastebėti, kad po 13 parų nedengtos tabletės sugertas drėgmės kiekis buvo didžiausias, o mažiausias – tabletės, turinčios vieno sluoksnio dangą (63 %). Po 21 paros šios tabletės absorbuotas drėgmės kiekis padidėjo iki 90 %. Du dangos sluoksnius turinčios tabletės po 21 paros absorbuotas drėgmės kiekis lygus 134 %.



32 pav. Tablečių sorbcijos tyrimas virš vandens, t. y. esant santykinei drėgmei 95 %

Iš trąšų tablečių drėgmės sorbcijos tyrimo virš sotaus natrio nitrito tirpalo (žr. 33 pav.) matoma, kad per 21 parą daugiausiai drėgmės sugėrė du kartus dengta tabletė (9 %), o mažiausiai – nedengta (5 %). Dengtas DAP trąšų bandinys sorbuoja drėgmę daugiau už nedengtą, nes pati dangą taip pat yra linkusi sugerti drėgmę iš aplinkos (žr. 31 pav.). Taip pat galima pastebėti, kad per tą patį laiką sugertos drėgmės kiekis, esant santykinei oro drėgmei 66 %, yra ženkliai mažesnis nei virš vandens.

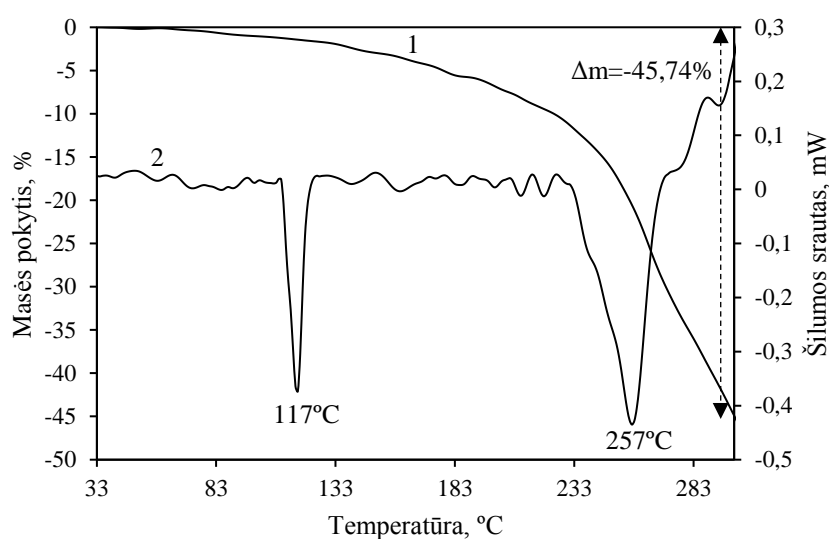


33 pav. Tablečių sorbcijos tyrimas virš sotaus natrio nitrito tirpalo, t. y. esant santykinei drėgmei 66 %

2.2.10. DAP tablečių terminė analizė

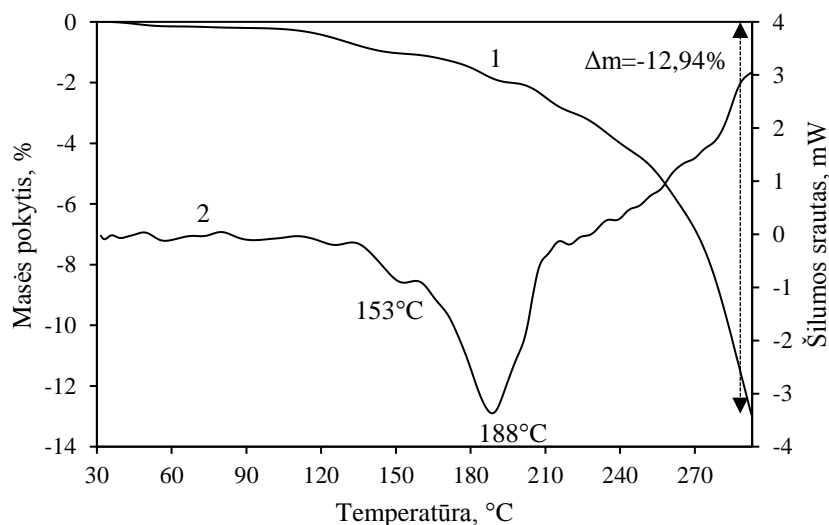
Trąšų gamyboje vykstantys procesai, tokie kaip: granulavimas, džiovinimas, paprastai realizuojami aukštesnės temperatūros sąlygomis. Todėl visada būtina žinoti produkto termines savybes (stabilumą). Norint nustatyti XII receptūros plėvelės ir DAP tablečių (nedengtos ir padengtos vienu sluoksniu) terminį atsparumą, atlikta terminė analizė.

XII receptūros plėvelės terminės analizės rezultatai pateikiami 34 paveiksle. Iš TGA kreivės matoma, kad plėvelės masės nuostoliai lygūs 45,74 %, keliant temperatūrą nuo 30 °C iki 300 °C. Masės mažėjimą iki 117 °C galima paaiškinti plėvelėje esančio vandens išgaravimu. D. Yun'as su kolegomis straipsnyje apie polimerines plėveles [69] masės pokytį 185–260 °C intervale priskiria glicerolio garavimui, ir teigia, kad nuo 260 °C temperatūros prasideda krakmolo molekulių irimas. X. Hong'as su kolegomis [70] teigia, kad nuo 250 °C prasideda ir PVA irimas.



34 pav. XII receptūros plėvelės 1) TGA ir 2) DSK kreivės

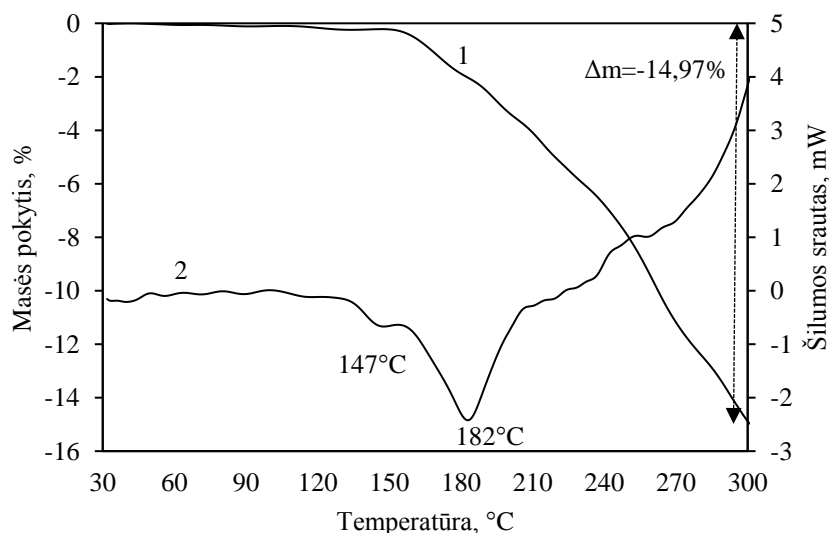
Iš nedengtos tabletės TGA kreivės (žr. 35 pav. (1)) matoma, kad keliant temperatūrą iki 300 °C, masės nuostoliai lygūs 12,94 %.



35 pav. Nedengtos tabletės (DAP miltelių) 1) TGA ir 2) DSK kreivės

Šiuos nuostolius galima paaiškinti nedideliu likusio vandens kiekio išgaravimu bei atskylančio amoniako išsiskyrimu [71], kuris intensyviai prasideda ties 188 °C temperatūra (žr. 35 pav. (2)). Tai endoterminis procesas.

Ryškių pokyčių, lyginant nedengtos ir vienu sluoksniu padengtos (žr. 36 pav.) DAP tablečių TGA ir DSK kreives, nepastebima. Pasiėkus 300 °C temperatūrą, dengtos tabletės masės nuostoliai apie 2 % didesni. Maždaug nuo 150 °C temperatūros dengtos tabletės TGA kreivė yra mažiau išgaubta nei nedengtos. DSK kreivėje matomas ryškus endoterminis efektas ties 182 °C.



36 pav. Vieną kartą dengtos tabletės 1) TGA ir 2) DSK kreivės

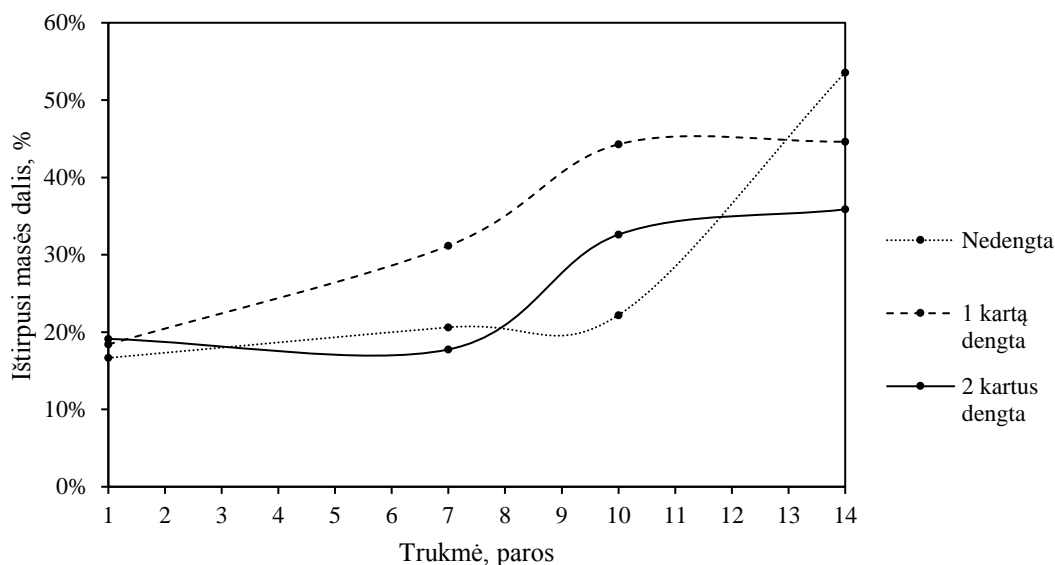
Taigi analizuotos trąšų tabletės maždaug iki 150 °C temperatūros yra termiškai stabilios. Keliant temperatūrą, prasideda trąšose esančio amoniako skilimas.

2.2.11. DAP tablečių tirpumas vandenyje bei atpalaiduoto azoto ir fosforo kiekio nustatymas

Dangos efektyvumas vertinamas kaip gebėjimas lėtinti maisto medžiagų išsiskyrimą iš produkto. Siekiant nustatyti dangų poveikį tablečių tirpumui, atliktas jų tirpumo vandenyje bandymas. Analizuotas nedengtų, vienu ir dviem sluoksniais dengtų tablečių tirpumas distiliuotame vandenyje, praėjus 1, 7, 10 ir 14 parų. Taip pat nustatyti vandenyje atpalaiduoto amoniakinio azoto ir fosforo kiekiai.

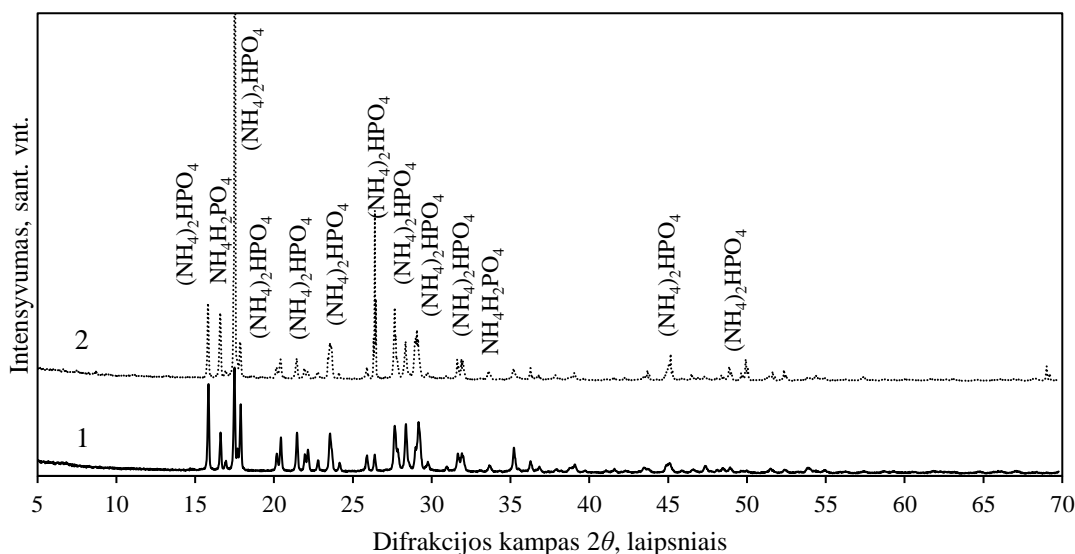
Stebint vizualiai, praėjus vienai parai, dengtos tabletės žymiai nepakito, o nedengtos šiek tiek paėjo. Po 10 ir 14 dienų dengtos tabletės išbrinko, bet išlaikė savo formą. Nedengtos tabletės visiškai suiro, bet liko neištirpusių liekanų.

Tablečių masės pokyčiai grafiškai pateikiami 37 paveiksle. Po 14 parų nedengtų trąšų tablečių ištirpusi masės dalis buvo didžiausia (53,6 %). Mažiausias masės pokytis stebimas du dangos sluoksnius turinčių tablečių bandiniuose (35,9 %).



37 pav. Ištirpusios trąšų tablečių masės dalies priklausomybė nuo trukmės

Norint išsiaiškinti, kaip kito tablečių sudėtis ir struktūra po tirpimo vandenyje bandymo, atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė. 38 paveiksle pavaizduotos nedengtos tabletės (DAP miltelių) rentgeno spindulių difrakcinės kreivės prieš ir po vienos paros tirpinimo vandenyje.



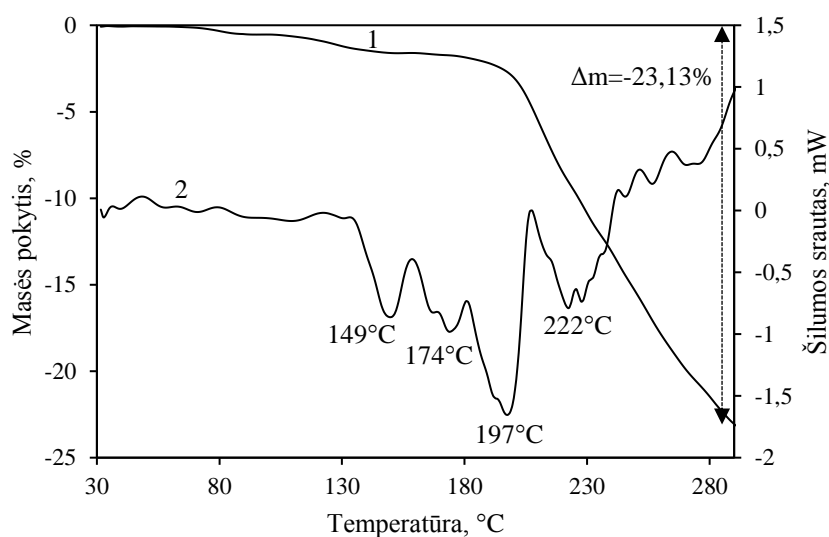
38 pav. Nedengtos tabletės rentgeno difrakcinės analizės kreivės: 1) prieš tirpinimą; 2) po tirpinimo

Iš kreivių matoma, kad ryškaus struktūros skirtumo tarp nedengtos tirpintos ir netirpintos trąšų tablečių nėra. Didesni skirtumai stebimi difrakcijos kampui 2θ esant 17,5; 17,8; 26,4; 27,6 ir 50,0 laipsnių. Visus šiuos maksimumus atitinka amonio hidrofosfatas. Tirpintos tabletės kreivėje šios smailės išlikusios, tačiau jų intensyvumas, lyginant su kitais maksimumais, yra pasikeitęs nei netirpintoje tabletėje.

Abiejų tablečių kreivėse esančios smailės, kai difrakcijos kampas 2θ lygus 16,60 ir 33,71 laipsnių, atitinka amonio dihidrofosfatą, o likę maksimumai – amonio hidrofosfatą.

Masės nuostoliai išliko panašūs – šiek tiek daugiau nei 12 %. Tirpintos tabletės TGA kreivė ties 250°C temperatūra pradeda tiesintis. Esant tai pačiai temperatūrai, netirpintos tabletės kreivė yra išgaubta. Tai galima būtų paaiškinti ištirpusio azoto dalimi. Lyginant DSK kreives matoma, kad tirpintos tabletės kreivėje atsirado intensyvus endoterminis efektas ties 195 °C, kuris persidengia su jau stebėtu netirpintos tabletės endoterminiu efektu, esant 184 °C temperatūrai.

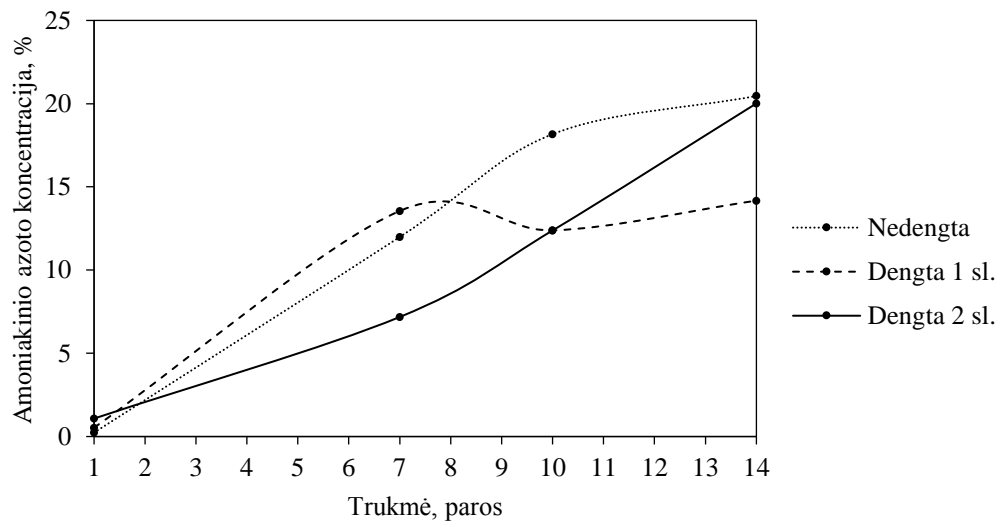
Analizuojant dengtas tabletes pastebima, kad tirpintos tabletės (žr. 41 pav.) masės nuostoliai 8 % didesni nei netirpintos (žr. 36 pav.). Tai gali būti susiję su dangos struktūros pokyčiais po tirpinimo. Vis dėlto tirpintos tabletės TGA kreivė išlaikė tą pačią formą kaip ir prieš tirpumo tyrimą. Analizuojant DSK kreives, stebimi ryškūs pokyčiai tirpintos tabletės bandinyje. Matomi nauji endoterminiai efektai, esant 174 °C ir 222 °C. Tirpintoje tabletėje matomas endoterminis efektas ties 197 °C pasislinko į dešinę ir suintensyvėjo, lyginant su netirpintos tabletės kreive. Endoterminių efektų išsiskyrimas susijęs su bandinio sudėties pokyčiais.



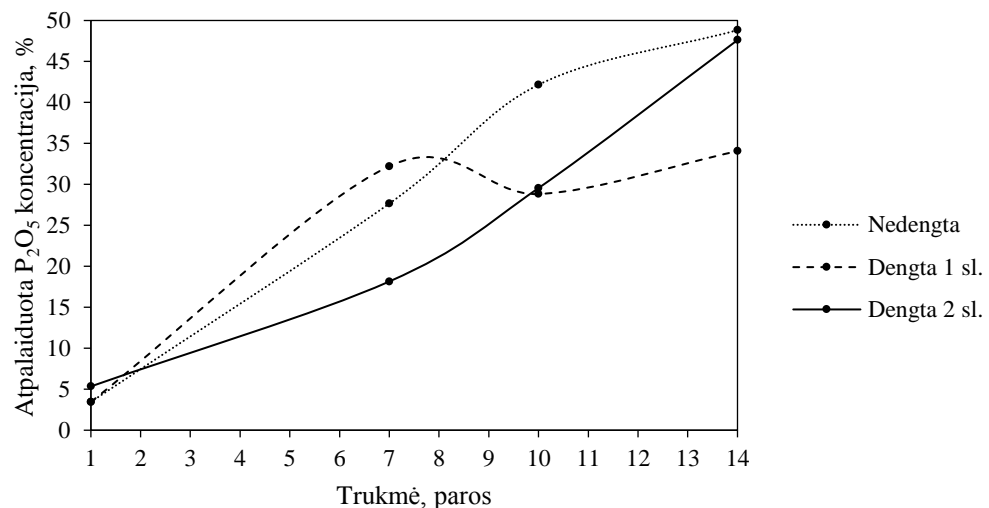
41 pav. Vieną kartą dengtos tabletės po vienos paros tirpumo vandenyje tyrimo 1) TGA ir 2) DSK kreivės

Du dangos sluoksnius turinčios tabletės po vienos paros tirpumo vandenyje tyrimo TGA ir DSK kreivės pateikiamos 3 priede. Vienalaikės terminės analizės kreivės, užrašytos du kartus dengto bandinio tirpinimo likučiams, iš esmės sutampa su vieno dengimo bandinio rezultatais. DSK kreivėje matomi endoterminiai efektai išsidėsto tame pačiame temperatūrų intervale: 149–230 °C. Jų vieta ir intensyvumas skiriasi nežymiai. TGA kreivė tos pačios formos, o gauti masės nuostoliai lygūs apie 17 %.

Norint prognozuoti maisto medžiagų atpalaidavimo greitį iš nedengtų ir dengtų trašų tablečių, atliktas amoniakinio azoto (žr. 42 pav.) ir fosforo (žr. 43 pav.) kiekio nustatymas vandeniniuose tirpaluose, kuriuose tirpintos tabletės.



42 pav. Atpalaiduoto amoniakinio azoto priklausomybė nuo tirpinimo trukmės



43 pav. Atpalaiduotos P₂O₅ koncentracijos priklausomybė nuo tirpinimo trukmės

Pagal AB „Lifosa“ technologiinį reglamentą [72] DAP trąšose yra apie 18 % N ir 46 % P₂O₅. Eksperimentiniu būdu pradinėse žaliavose, t. y. DAP bandiniuose, nustatytas amoniakinis azoto kiekis lygus 19,7 %, o P₂O₅ – 44,7 %. Eksperimentiniu būdu gauti nukrypimai nuo verčių, pateiktų reglamente, galėjo atsirasti dėl bandymo paklaidų. Iš gautų rezultatų galima spręsti, kad praėjus 14 parų iš nedengtų trąšų tablečių buvo atpalaiduotas visas jose esantis azotas ir fosforas. Po 14 parų vandeniniuose tirpaluose, kuriuose tirpintos vienu sluoksniu padengtos tabletės, nustatyta azoto ir P₂O₅ koncentracija atitinkamai lygi 14,2 % ir 34,1 %. Vadinasi, per tą patį laiką tabletės su danga atpalaidavo 6 % mažiau azoto ir 14 % mažiau P₂O₅.

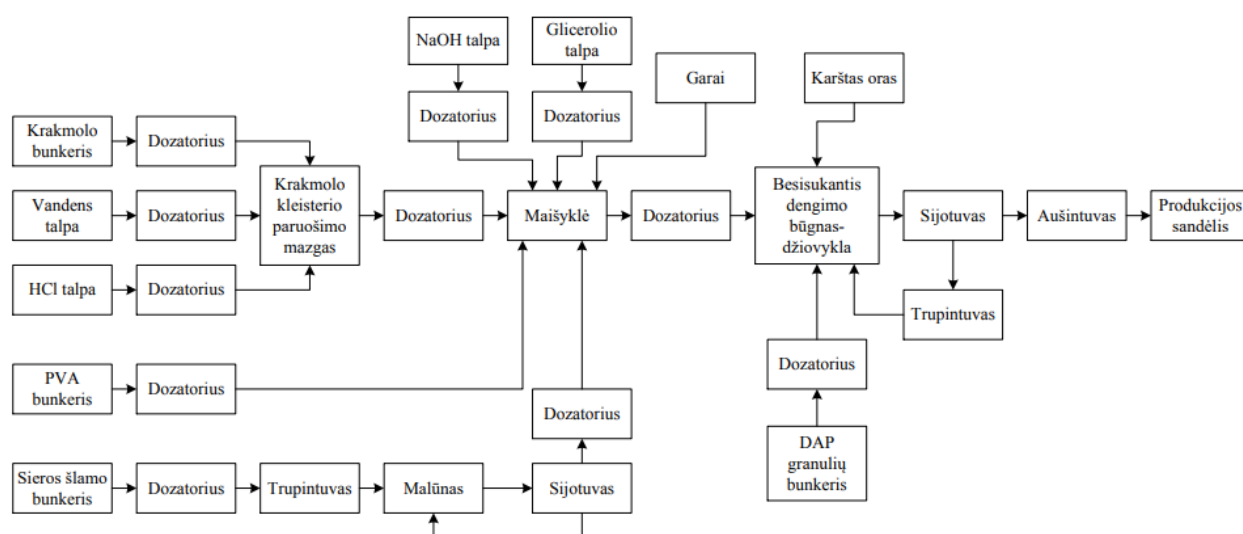
Po 7 parų mažiausią maisto medžiagų kiekį atpalaidavo tabletės, padengtos 2 sluoksniais. Po 10 dienų atpalaiduotas azoto ir fosforo kiekis tapo beveik lygus tabletėms, padengtoms vienu sluoksniu. Praėjus 14 parų, dviem sluoksniais dengtos tabletės atpalaidavo beveik visą turimą azoto ir fosforo kiekį.

Gauti rezultatai rodo, kad visos savybės yra geresnės, kai DAP dengiamas vienu dangos sluoksniu. Tada ir drėgmės sorbcija, ir tirpumo lėtinimo rezultatai rodo didesnę padengimo efektyvumą.

3. Rekomendacijos (Inžinerinė dalis)

Pagal atliktus laboratorinius tyrimus ir jų rezultatus parengtos DAP granulių apipurškimo polimerine plėvele, kurios sudėtyje yra sieros šlamo, technologinės rekomendacijos. Principinėje schemeje (žr. 44 pav.) pavaizduotą procesą galima suskirstyti į šiuos etapus:

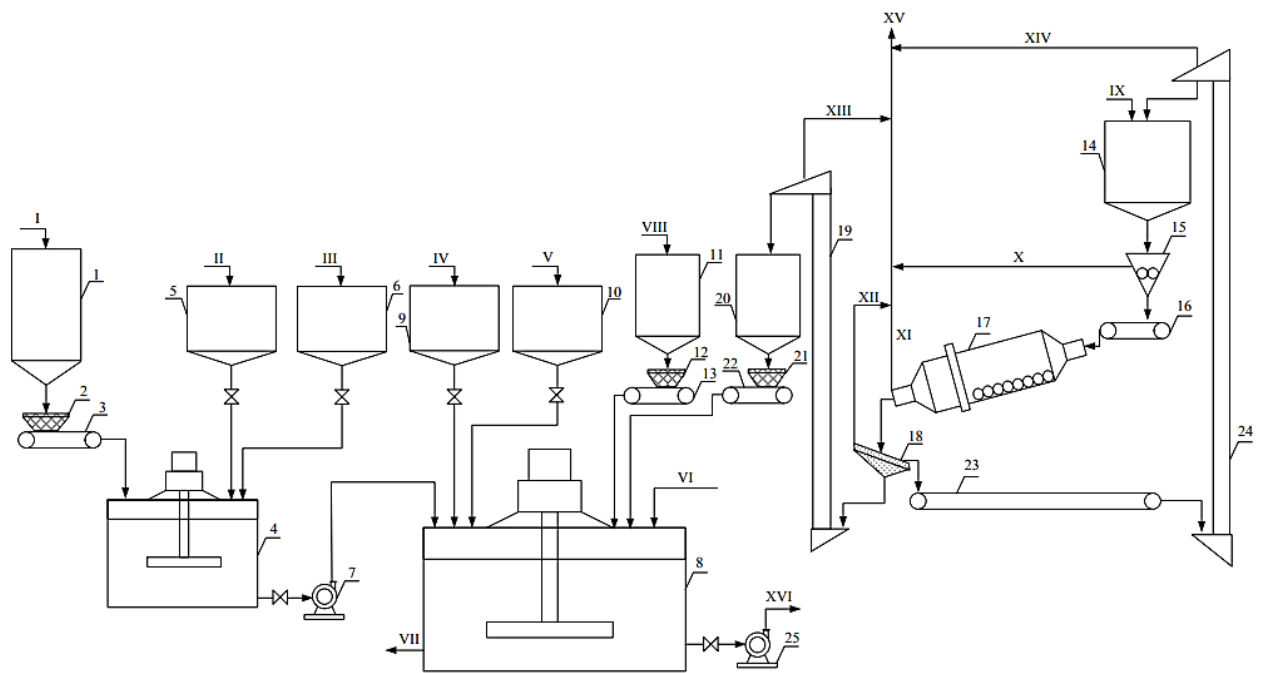
1. krakmolo kleisterio paruošimas;
2. sieros šlamo trupinimas ir malimas;
3. polimerinės plėvelės su sieros šlamu paruošimas maišyklėje;
4. DAP granulių padengimas paruošta plėvele besisukančiame būgne – džiovykloje;
5. gauto produkto aušinimas;
6. produkto sandėliavimas.



44 pav. DAP granulių padengimo polimerine plėvele, kurios sudėtyje yra sieros šlamo, principinė schema

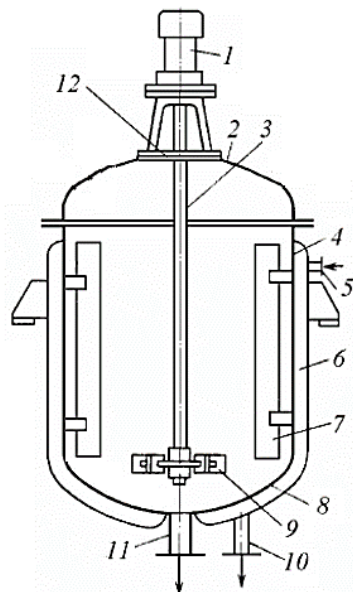
Technologinėje schemeje pavaizduoto proceso dalis, kai ruošiamas plėvelių masė, yra periodinė. Jei būtų įrengiamos dvi vienodos maišyklės, šis gamybos etapas galėtų būti ir nuolatinis. Granulių dengimas gali būti tiek periodinis, tiek nuolatinis procesas. Keičiant medžiagų dozavimo kiekius ir santykius, granules galima padengti skirtingos sudėties plėvelėmis. Reguluojant plėvelių masės apipurškimo srauto debitą, gaunamos įvairių storių plėvelės, nuo kurių priklauso trąšose esančių maisto medžiagų atpalaidavimo greitis.

45 paveiksle pavaizduota detalesnė polimerinės dangos, kurios sudėtyje yra sieros šlamo, paruošimo technologinė schema. Pirmiausia paruošiamas krakmolo kleisteris. Į vertikalią maišyklę (4), turinčią trijų menčių maišyklę su elektros varikliu ir pavara, iš krakmolo bunkerio (1) per dozatorių (2) ant juostinio transporterio (3) tiekiamas nustatytas kiekis krakmolo. Į maišyklę (4) taip pat tiekiamas reikiamas kiekis druskos rūgšties iš talpos (5) ir jai praskiesti reikalingas vanduo iš talpyklos (6). Mišinys nuolatos maišomas ir išcentrinis siurbliu (7) tiekiamas į maišyklę (8), kur garais (VI) pašildomas iki 55 °C temperatūros



45 pav. Dangos paruošimo proceso technologinė schema: 1 – krakmolo bunkeris; 2, 12 ir 21 – dozatoriai; 3, 13, 16, 22 ir 23 – transporteriai; 4 ir 8 – maišyklės; 5 – druskos rūgštis talpa; 6 – vandens talpa; 7 ir 25 – siurbliai; 9 – glicerolio talpa; 10 – natrio šarmo talpa; 11 – PVA bunkeris; 14 – sieros šlamo bunkeris; 15 – valcinis trupintuvas; 17 – rutulinis būgninis malūnas; 18 – sijotuvai; 19 ir 24 – elevatoriai; 20 – malto sieros šlamo bunkeris; I – krakmolai; II – druskos rūgštis; III – vanduo; IV – glicerolis; V – natrio šarmas; VI – garai; VII – kondensatas; VIII – PVA; IX – sieros šlamai; X, XI, XII, XIII, XIV ir XV – dulkmės užterštas oras; XVI – dengiamoji masė

Detali trąšų dangai gauti naudojama maišyklė (8) schema pateikta 46 paveiksle. Maišyklę sudaro vertikalus cilindrinis korpusas, dugnas ir dangtis, ant kurio įtvirtinta maišiklio pavara. Besisukančiam velenui sandarinti, naudojamas riebokšlis. Maišyklėje sumontuotas trijų menčių maišiklis, o korpusas padengtas apvaskalu, kuriame cirkuliuoja garai. Apvaskale yra garų tiekimo ir išleidimo antgaliai.



46 pav. Maišyklė: 1 – variklis su pavara; 2 – dangtis; 3 – maišiklio velenas; 4 – korpusas; 5 ir 10 – šilumnešio tiekimo ir išleidimo antgaliai; 6 – apvaskalas; 7 – pertvara; 8 – dugnas; 9 – maišiklis; 11 – produkto išleidimo antgalis; 12 – riebokšlis [73]

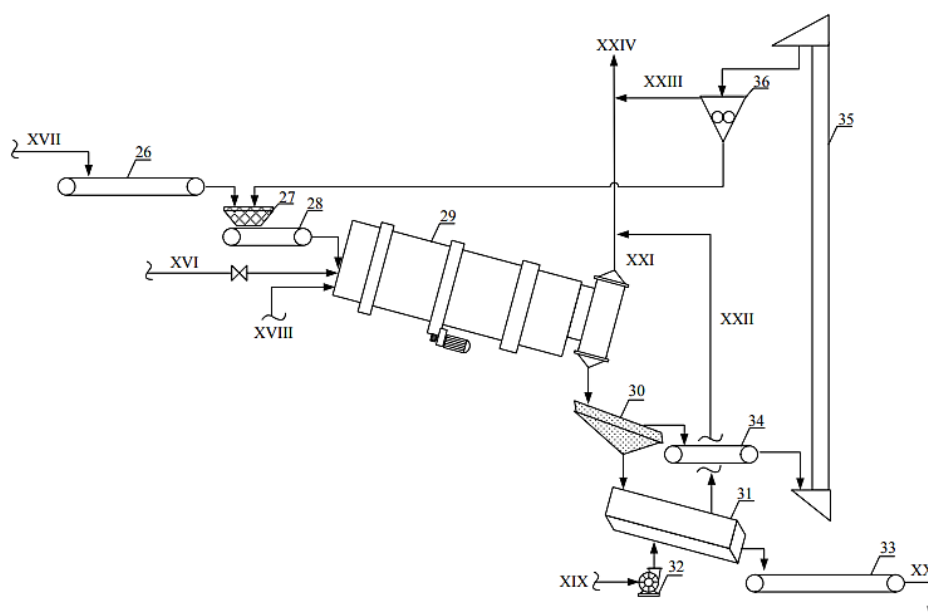
Sukantis mechaniniam maišikliui, skysčio paviršiuje susidaro piltuvas, kuris mažina maišymo efektyvumą. Norint išvengti užsistovėjimo zonų, maišyklėje tam tikru atstumu nuo korpuso sienelės įrengiamos pertvaros.

Pakilus krakmolo, vandens ir druskos rūgšties mišinio temperatūrai iki 55 °C, į maišyklę (8) tiekiamas glicerolis ir natrio šarmas atitinkamai iš glicerolio (9) ir natrio šarmo (10) talpų. Toliau maišant, mišinys pašildomas iki 65 °C temperatūros. Tada juostiniu transporteriu (13) per dozatorių (12) į maišyklę (8) iš bunkerio (11) tiekiamas polivinilo alkoholis bei prieš tai jau sumaltas sieros šlamas iš bunkerio (20). Maišyklėje (8) mišinys maišomas apie 30 minučių, esant 80 °C temperatūrai.

Į maišyklę (8) tiekiamas sumaltas sieros šlamas, nes kaip sieros rūgšties gamyboje gauta atlieka jis būna sušokęs į nevienodo dydžio kietus gabalus. Pirmiausia sieros šlamo gabalai yra smulkinami valciniame trupintuve (15), kur medžiaga gniuždoma tarp sukamų volų. Šiuose trupintuvuose medžiaga taip pat yra smulkinama trynimu ir lenkimu. Susmulkintos šlamo dalelės byra ant juostinio transporterio (16) ir yra tiekiamos į rutulinį būgninį malūną (17), siekiant gauti smulkius miltelius. Būgno vidus išklotas stipriomis fajanso plokštėmis. Malimo kūnai – rutuliai pagaminti iš tos pačios medžiagos. Pro dangčiu uždengiamą angą į būgną tiekiamas susmulkintas šlamas. Sieros šlamas užpildo apie 0,3 vidinio būgno tūrio, o rutulių pridedama apie 1,3 karto daugiau nei šlamo masė. Elektros varikliui sukant būgną, malama iki 0,05 mm miltelių. Prieš tiekiant sieros šlamo miltelius į maišyklę (8), jie sijojami sijotuvu (18). Reikiamo dydžio milteliai elevatoriumi (19) pakeliami į paruošto sieros šlamo bunkerį (20). Per didelės dalelės juostiniu transporteriu (23) ir elevatoriumi (24) grąžinamos į pradinio sieros šlamo bunkerį (14) ir pakartotinai smulkinamos.

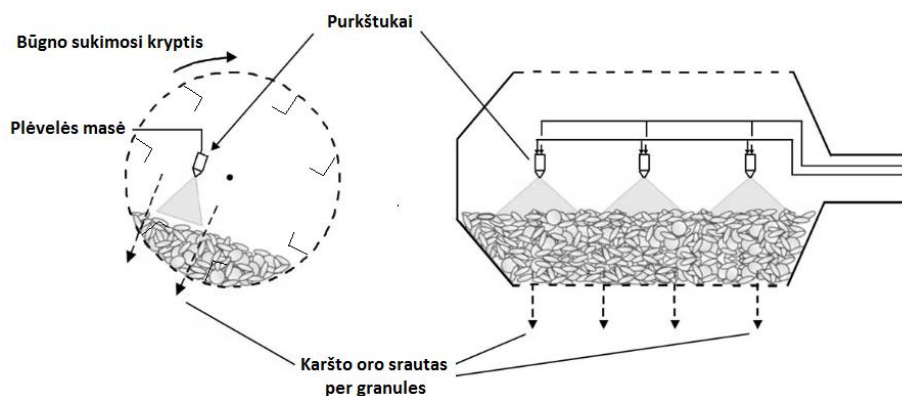
Trupinant, malant, sijojant ir transportuojant sieros šlamą, susidaro didelis kiekis dulkių (X, XI, XII, XIII, XIV srautai). Dulkiemis užterštas oras (XV) tiekiamas į rankovinį filtrą, kur yra valomas.

Maišyklėje (8) gauta dengiamoji masė (XVI) išcentrinio siurbliu (25) tiekama trąšoms apipurkšti. Trąšų padengimo proceso technologinė schema pateikta 47 paveiksle.



47 pav. Trąšų padengimo proceso technologinė schema: 26, 28, 33 ir 34 – transporteriai; 27 – dozatorius; 29 – besisukantis dengimo būgnas – džiovykla; 30 – sijotuvus; 31 – aušintuvus; 32 – ventiliatorius; 35 – elevatorius; 36 – trupintuvas; XVI – dengiamoji masė; XVII – DAP granulės; XVIII – karštas oras; XIX – šaltas oras; XX – padengtos granulės; XXI, XXII, XXIII ir XXIV – užterštas oras

Klampi dengiamoji masė (XVI) siurbliu per purkštukus išpurškiama besisukančiame dengimo būgne – džiovykloje (29), į kurią taip pat iš bunkerio arba iš karto nuo technologinės linijos juostiniais transporteriais (26 ir 28) per dozatorių (27) tiekiamos DAP granulės (XVII). Būgnas suvirintas iš plieninių lakštų, padengtas izoliacinių medžiagų sluoksniu, o iš išorės apdengtas apsauginiu apvaskalu iš skardos lakštų. Būgno viduje įrengti purkštukai ir mentelės, kurios papildomai maišo medžiagą ir efektyvina dangos džiūvimą (žr. 48 pav.). Į būgno pradžių taip pat tiekiamas karštas oras (XVIII), kuris džioviną ant granulių paviršiaus išpurkštą plėvelę. Dengimo būgno sienelės ir purkštukai turi būti periodiškai valomi, nes aplimpa ir užsikemša.



48 pav. Besisukančio dengimo būgno schema [74]

Plėvele padengtos DAP granulės iš džiovyklos (29) yra ant sijotuvo (30), kur prekinė frakcija atskiriama nuo frakcijos, neatitinkančios dydžio reikalavimų. Tinkamo dydžio granulės tiekiamos į aušintuvą (31) – vamzdžio formos aparatą. Ventilatorius (32) per aušintuvo apačioje esančias angas siurbia šaltą orą (XIX). Sudarytas oro srautas pakelia granules, jos „verda“ ir taip produktas aušinamas iki ne didesnės kaip 35 °C temperatūros. Iš aušintuvo (31) produktas (XX) yra ant juostinio transporterio (33) ir yra tiekiamas į sandėlį.

Per didelės granulės iš sijotuvo (30) juostiniu transporteriu (34) ir elevatoriumi (35) tiekiamos į trupintuvą (36) ir per dozatorių (27) grąžinamos atgal į dengimo būgną – džiovyklą (29).

Džiovykloje (29), aušintuve (31) ir trupintuve (36) susidaro dulkėmis užterštas oras (XXI, XXII, XXIII srautai), iš granulių gali išsiskirti ir šiek tiek amoniako, todėl toks oras negali būti pašalintas į atmosferą, o prieš tai turi būti išvalytas. Užterštas oras (XXIV) nukreipiamas į absorberį, kuris yra laistomas rūgščiu vandeniu. Absorberyje išvalytas oras per kaminą pašalinamas į atmosferą.

Esant poreikiui padengti granules dviejų sluoksnių plėvele, galima būtų iš sijotuvo (30) dar neataušintas prekinės frakcijos granules pakartotinai tiekti į dengimo būgną – džiovyklą (29) ir apipurkšti jas dar kartą.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Valstybinės darbo inspekcijos duomenimis, 2021 metais Lietuvoje dėl nelaimingų atsitikimų darbe iš viso mirė 14 žmonių [75]. Per tuos pačius metus Lietuvoje užregistruotos 273 profesinės ligos 129 asmenims. Šie skaičiai patvirtina, kad įvairaus sunkumo nelaimingų atsitikimų darbe pasitaiko nuolat. Norint to išvengti arba bent jau sumažinti, kiekvienoje darbo aplinkoje būtina identifikuoti esančius ar galinčius pasireikšti pavojus ir imtis apsaugos priemonių.

Vykdamas šiame darbe siūlomą technologinį procesą, gali pasireikšti įvairūs profesinės rizikos veiksniai.

1. Apsinuodijimas druskos rūgštis, natrio šarmo garais, trūkus vamzdynams, sugedus ar esant nesandariems įrenginiams, nesilaikant technologijos parametrų normų;
2. Gaisras teritorijoje ir gamybinėse patalpose dėl netvarkingai atliekamų darbų, atsiradus kibirkščiavimui ir elektros įrangos gedimams;
3. Cheminiai ir terminiai nudegimai druskos rūgštimi, natrio šarmu, karštais garais;
4. Mechaninės ir elektros srovės traumos;
5. Veikiančių įrenginių keliamas triukšmas, vibracija;
6. Kritimai iš aukščio, griuvimai dėl slidumos ar kliuvinių;
7. Pavojus būti sužalotam ar užpiltam trąšomis produkcijos sandėlyje staiga nugriuvus krūvos šlaitui;
8. Jei produktas sandėlyje saugomas sufasuotas, maišo kritimas nuo sukrautų rietuvių, šakinių krautuvų intensyvus judėjimas gali sukelti traumas.

Pavojingos darbo sąlygos gali susidaryti dėl šių priežasčių:

1. technologinio proceso režimo normų nesilaikymo;
2. taisyklių, susijusių su įrenginių eksploatacija, pažeidimo;
3. darbuotojų saugos ir sveikatos taisyklių nesilaikymo;
4. priešgaisrinės saugos taisyklių nesilaikymo;
5. dėl saugaus darbo taisyklių nesilaikymo, atliekant įrenginių remontą;
6. vamzdynų ar armatūros hermetiškumo pažeidimų;
7. ventiliacijos sistemų eksploatacijos taisyklių pažeidimo;
8. netvarkingų kontrolės matavimo prietaisų;
9. netinkamos statinių konstrukcijos, netinkamų įrenginių aptarnavimo aikštelių;
10. technologijos procesą valdančių kompiuterių darbo sutrikimo.

Siekiant, kad darbas vyktų saugiai, darbuotojai turi būti instruktuojami ir apmokomi saugių darbo metodų. Jie privalo laikytis saugaus darbo, įrenginių aptarnavimo taisyklių. Galima dirbti tik su tvarkingais įrenginiais, turinčiais reikalingą apsaugą, įžeminimą. Remontuoti, valyti galima tik sustabdytus ir atjungtus nuo elektros energijos įrenginius. Rūgštis talpyklos turi būti pastatytos ant dugninių, o įrenginiai ir vamzdynai, kuriuose palaikoma aukšta temperatūra, turi būti izoliuoti. Plieninėse talpose ir vamzdynuose, kurie kontaktuoja su rūgštimis, gali susidaryti vandenilis, todėl vykdamas ugnies, remonto ar valymo darbus tokiose talpose ir vamzdynuose reikia imtis ypatingų saugumo priemonių: natūrali ar dirbtinė ventiliacija, būtina atlikti oro analizę, nustatant degių medžiagų kiekius. Darbo aplinkos ore periodiškai turi būti tikrinamas dulkių ir kenksmingų medžiagų kiekis.

Būtina laikytis gaisrinės saugos. Gaisrui gesinti turi būti įrengti priešgaisriniai skydai su reikalingu inventoriu, smėlio dėžės, apsirūpinta gesintuvais. Darbuotojai turi žinoti, kur yra pirminės gaisro gesinimo priemonės, pirmosios pagalbos vaistinė, avarinė spinta.

Norint išvengti nelaimingų atsitikimų, darbuotojai privalo dėvėti darbo drabužius ir avalinę, kitas asmenines apsaugos priemones: šalmsus, respiratorius, apsauginius akinius, pirštines, vienkartinį ausų kamštelių arba ausines. Atliekant pavojingesnius darbus, būtina dėvėti papildomą apsauginę darbo aprangą, kombinezoną, guminius batus, gumines pirštines, kurios atsparios rūgštims, dujų kaukę.

11 lentelėje nurodomos siūlomame technologiniame procese naudojamų medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai.

11 lentelė. Siūlomoje trašų dengimo technologijoje naudojamų medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai

Cheminės medžiagos pavadinimas	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Įspėjamieji ženklai
Krakmolas	Medžiaga nepriskiriama jokiai pavojingumo frazei.	Nepriskiriama jokia atsargumo frazė.	-
Vanduo	Medžiaga nepriskiriama jokiai pavojingumo frazei.	Nepriskiriama jokia atsargumo frazė.	-
Druskos rūgštis (HCl) (37%)	H290 – Gali ėsdinti metalus; H314 – Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis; H335 – Gali dirginti kvėpavimo takus.	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones; Patekus ant odos ar plaukų, nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu arba čiurkšle; Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą, jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti; Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Apsinuodijus nedelsiant kreiptis į gydytoją.	 The image shows two GHS hazard pictograms stacked vertically. The top one is a red diamond with a white background, containing a black silhouette of a hand being corroded by a liquid dripping from a test tube. The bottom one is a red diamond with a white background, containing a black exclamation mark.
PVA	Medžiaga nepriskiriama jokiai pavojingumo frazei.	Nepriskiriama jokia atsargumo frazė.	-
Sieros šlammas	Medžiaga nepriskiriama jokiai pavojingumo frazei.	Nepriskiriama jokia atsargumo frazė.	-
Techninis natrio šarmas (45% NaOH tirpalas)	H290 – Gali ėsdinti metalus; H315 – Dirgina odą; H319 – Sukelia smarkų akių dirginimą.	Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemones; Patekus ant odos, plauti dideliu vandens kiekiu; Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai tai galima padaryti. Toliau plauti akis.	 The image shows a GHS hazard pictogram: a red diamond with a white background, containing a black silhouette of a hand being corroded by a liquid dripping from a test tube.
Glicerolis	Medžiaga nepriskiriama jokiai pavojingumo frazei.	Nepriskiriama jokia atsargumo frazė.	-
DAP	Medžiaga nepriskiriama jokiai pavojingumo frazei.	Nepriskiriama jokia atsargumo frazė.	-

12 lentelėje išvardijamos naudojamų medžiagų pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės.

12 lentelė. Naudojamų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės

Cheminės medžiagos pavadinimas	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
Krakmolos	Nusivilkti užterštus drabužius. Įkvėpus įleisti gryno oro. Patekus į akis, atsargiai nuplauti kelias minutes. Prarijus, išskalauti burną, o pasijutus blogai, kreiptis į gydytoją.	Krakmolos yra degus. Gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas, anglies dioksidas.
Druskos rūgštis (HCl)	Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius, pirmąją pagalbą teikiančio asmens apsaugos priemonės. Įkvėpus įleisti gryno oro. Patekus ant odos, nedelsiant nuplauti dideliu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsirast sunkiai gyjančios žaizdos. Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Prarijus, nedelsiant išskalauti burną ir išgerti daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).	Druskos rūgštis yra nedegi. Gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas.
PVA	Nusivilkti užterštus drabužius. Įkvėpus įleisti gryno oro. Patekus ant odos, nuplauti vandeniu. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Prarijus, išskalauti burną. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.	PVA yra degus. Tinkamos gesinimo priemonės: vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai. Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas ar anglies dioksidas.
Sieros šlammas	Nusivilkti užterštus drabužius. Įkvėpus įleisti gryno oro. Patekus ant odos, nuplauti vandeniu. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Prarijus, išskalauti burną. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai ar anglies dioksidas.
Techninis natrio šarmas (45% NaOH tirpalas)	Nusivilkti užterštus drabužius. Įkvėpus įleisti gryno oro. Patekus ant odos, nuplauti vandeniu. Sudirginus odą kreiptis į gydytoją. Patekus į akis, mažiausiai 10 minučių skalauti švariu vandeniu, laikant vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreiptis į gydytoją. Prarijus išskalauti burną, o pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.	Natrio šarmas nedegus. Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC – milteliai, anglies dioksidas.

12 lentelės tęsinys. Naudojamų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės

Cheminės medžiagos pavadinimas	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
Glicerolis	<p>Nusivilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus, įleisti gryno oro.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes.</p> <p>Prarijus, išskalauti burną.</p> <p>Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Gali sukelti svaigulį, galvos skausmą, virškinimo trakto sutrikimus, viduriavimą, vėmimą.</p>	<p>Glicerolis yra degus. Jo garai sunkesni už orą, gali driektis pažemiu ir suformuoti ore sprogius mišinius.</p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC – milteliai, anglies dioksidas.</p> <p>Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas ir anglies dioksidas.</p>
DAP	<p>Įkvėpus, įleisti gryno oro.</p> <p>Patekus ant odos, nuplauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes.</p> <p>Prarijus, išskalauti burną.</p> <p>Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Gali sukelti akių dirginimą, ašarojimą, prarijus – sukelti šleikštulį, vėmimą.</p>	<p>DAP yra nedegus.</p> <p>Gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.</p>

Išvados

1. Atlikus literatūros analizę, nustatyta, kad reguliuojamo veikimo trąšų rinka dėl tikslingo augalų tręšimo ir mažesnio nei tradicinių trąšų neigiamo poveikio gamtai pasaulyje sparčiai auga, tačiau dėl sudėtingesnės gamybos technologijos šios trąšos yra brangesnės nei įprastos.
2. Remiantis literatūros analize sužinota, kad šiuo metu populiariausia trąšų dangas gaminti iš modifikuotų biopolimerų. Taip pasiekama, kad danga būtų ne tik draugiška aplinkai, bet ir pasižymėtų reikiamomis mechaninėmis, fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Taip pat tikslinga į dangos sudėtį įtraukti kitame gamybos procese susidarancias atliekas, kurios augalui galėtų tapti papildomu maisto medžiagų šaltiniu.
3. Laboratorinėmis sąlygomis, naudojant bulvių krakmolą, druskos rūgštį, natrio šarmą, glicerolį, PVA, sieros šlamą ir vandenį, pagamintos įvairios sudėties ir skirtingų medžiagų santykių plėvelės.
4. Nustatyta, kad mažiausiu tirpumu vandenyje ir pakankamai geromis irimo dirvožemyje savybėmis pasižymi plėvelė, kurios sudėtyje yra 4 % PVA, 6 % sieros šlamo, 6 % glicerolio, 10 % krakmolo, 6 % druskos rūgšties 0,1 N tirpalo, 10 % natrio šarmo 0,1 N tirpalo ir 58 % vandens. Gaminant plėvelę su PVA, būtina mišinio temperatūrą pakelti iki 80 °C, nes tik tada medžiaga ištirpsta ir nebelieka jos kristalų.
5. Laboratorinėmis sąlygomis padengtos DAP granulės ir tabletės. Galima teigti, kad siūloma danga yra efektyvi, nes padidina granulių stiprį iki 140,5 N/granulei, ženkliai sumažina iš aplinkos sugeriamą drėgmės kiekį. Be to, per 14 dienų dengtos DAP tabletės vandenyje atpalaidavo 6 % mažiau amoniakinio azoto ir 14 % mažiau P₂O₅ nei nedengtos. Taip pat nustatyta, kad tablečių, turinčių du dangos sluoksnius, savybės prastesnės nei vienu sluoksniu padengtų tablečių. Vadinasi, du sluoksniai yra per daug arba laboratorinėmis sąlygomis nepavyko kokybiškai padengti tablečių.
6. Technologinėje dalyje pateiktos siūlomos polimerinės dangos, kurios sudėtyje yra sieros šlamo, paruošimo ir granulių padengimo technologinės schemos ir rekomendacijos. Susmulkinti sieros šlamą parinktas valcinis trupintuvas ir būgninis rutulinis malūnas. Dangos masę rekomenduojama ruošti garais šildomoje maišyklėje, kurioje įrengtas mechaninis maišiklis ir pertvaros, o trąšų granules dengti apipurškiant besisukančiame būgne – džiovykloje.

Literatūros sąrašas

1. UNITED NATIONS. Do you know all 17 SDGs? *United Nations*. [žiūrėta 2022 m. balandžio 21 d.]. Prieiga per internetą: <https://sdgs.un.org/goals>
2. GOMIERO, Tiziano, et al. Is There a Need for a More Sustainable Agriculture? *Critical Reviews in Plant Sciences*. 2011, vol. 30, p. 6-23. Prieiga per: doi.org/10.1080/07352689.2011.553515
3. MIKULA, Katarzyna, et al. Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture - A review. *Science of the Total Environment*. 2020, vol. 712. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136365
4. ZHANG, Shugang, et al. Bio-based Interpenetrating Network Polymer Composites from Locust Sawdust as Coating Material for Environmentally Friendly Controlled-Release Urea Fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2016, vol. 64, p. 5692-5700. Prieiga per: doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01688
5. UNITED NATIONS. Growing at a slower pace, world population is expected to reach 9.7 billion in 2050 and could peak at nearly 11 billion around 2100. *United Nations*. 2019 [žiūrėta 2022 m. balandžio 20 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html>
6. GEMAN, Helyette. Land, Water and Fertilizers. *Agricultural Finance : From Crops to Land, Water and Infrastructure*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2015, p. 187-216. ISBN: 978-1-118-82738-3.
7. YADAV, Shyam S., et al. *Food Security and Climate Change*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2019. ISBN 978-111-918-063-0.
8. ROP, Kiplangat, et al. Formulation of slow release NPK fertilizer (cellulose-graft-poly(acrylamide)/nano-hydroxyapatite/soluble fertilizer) composite and evaluating its N mineralization potential. *Annals of Agricultural Sciences*. 2018, vol. 63, p. 163-172. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.aoas.2018.11.001
9. TRENKEL, Martin. *Slow- and Controlled- Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture*. Paryžius: International Fertilizer Industry Association, 2010. ISBN 978-2-9523139-7-1.
10. LIU, Guodong, et al. *Controlled-Release and Slow-Release Fertilizers as Nutrient Management Tools*. IFAS Extension. University of Florida, 2014.
11. FERTAHI, Saloua, et al. Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. *Journal of Controlled Release*. 2021, vol. 330, p. 341-361. Prieiga per: doi: 10.1016/j.jconrel.2020.12.026
12. MARKETS AND MARKETS. Controlled Release Fertilizer Market by Type, End Use, Mode of Application, and Region - Global Forecast to 2026. *Markets and Markets*. 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 15 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.marketsandmarkets.com>
13. MORDOR INTELLIGENCE. Controlled Release Fertilizer Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2022-2027). *Mordor Intelligence*. 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 21 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.mordorintelligence.com>
14. ICL. Controlled Release Fertilizers. *ICL*. 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 21 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.icl-group.com>

15. DELTACHEM. Deltacote Controlled Release Fertilizer Technology. *DeltaChem*. 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 21 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.ekompany.eu>
16. HAIFA. Controlled Release Fertilizers. *Haifa*. 2021 [žiūrėta 2022 m. balandžio 21 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.haifa-group.com>
17. FU, Jiajia, et al. Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used - a review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2018, vol. 17, p. 2219-2230. Prieiga per: doi.org/10.1080/00103624.2018.1499757
18. LAWRENCIA, Dora, et al. Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants*. 2021, vol. 10, 238. Prieiga per: doi.org/10.3390/plants10020238
19. AZEEM, Babar, et al. Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*. 2014, vol. 181, p. 11-21. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020
20. HAN, Xiaozhao, et al. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*. 2009, vol. 240, p. 21-26. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.047
21. VEJAN, Pravin, et al. Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *Journal of Controlled Release*. 2021, vol. 339, p. 321-334. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.10.003
22. RINDT, D. W., et al. Sulfur Coating on Nitrogen Fertilizer to Reduce Dissolution Rate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1968, vol. 16, p. 773-778. Prieiga per: doi.org/10.1021/jf60159a015
23. PUOCI, Francesco, et al. Polymer in Agriculture: a Review. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*. 2008, vol. 3, p. 299-314. Prieiga per: ISSN 1557-4989.
24. MILANI, Priscila, et al. Polymers and its applications in agriculture. *Polimeros*. 2017, vol. 27, p. 256-266. Prieiga per: doi.org/10.1590/0104-1428.09316
25. YANG, Yue-chao, et al. Improving the Quality of Polymer-Coated Urea with Recycled Plastic, Proper additives, and Large Tablets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012, vol. 60, p. 11229-11237. Prieiga per: doi.org/10.1021/jf302813g
26. CHEN, Jiao et al. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Science of the Total Environment*. 2018, vol. 613, p. 829-839. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186
27. QIAO, Dongling, et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers*. 2016, vol. 147, p. 146-154. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010
28. TIAN, Hongyu, et al. Biobased Polyurethane, Epoxy Resin, and Polyolefin Wax Composite Coating for Controlled-Release Fertilizer. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019, vol. 11, p. 5380-5392. Prieiga per: doi.org/10.1021/acsami.8b16030
29. GOMEZ-ALDAPA, Carlos, Arberto, et al. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*. 2020, vol. 239. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122027
30. WANG, Jianfeng, et al. Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles. *Progress in Polymer Science*. 2019, vol. 98. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101160

31. ZHAO, Xiaohan, et al. Sulfur-Modified Coated Slow-Release Fertilizer Based on Castor Oil: Synthesis and Controlled-Release Model. *ASC Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020, vol. 8, p. 18044-18053. Prieiga per: doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06056
32. JIA, Cong, et al. Preparation and Characterization of Environmentally Friendly Controlled Release Fertilizers Coated by Leftovers-Based Polymer. *Processes*. 2020, vol. 8. Prieiga per: doi.org/10.3390/pr8040417
33. KING, Matthew, William DAVENPORT ir Michael MOATS. *Sulfuric Acid Manufacture: Analysis, Control and Optimization*. Elsevier, 2013. ISBN 987-0-08-098220-5.
34. STRICKLAND, R. W. Sulfur and Sulfuric Acid. *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*. Netherlands: Springer, 1993. ISBN 9789401176934.
35. AB LIFOSA. *Sieros rūgšties technologijos reglamentas TR-01:2018*. Kėdainiai, 2019.
36. JESS, Andreas, et al. *Chemical Technology: An Integral Textbook*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2013. ISBN 9783527304462.
37. SULPHURNET. Sulphur Filtration. *Sulphurnet*. 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 11 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.sulphurnet.com>
38. AMAFILTER. Molten Sulphur Filtration Solutions. *Amafiltration*, 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 12 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.amafiltration.com>
39. DURCO FILTERS BY ASCENSION INDUSTRIES. Molten Sulfur Filtration. Technical Brief. *Durco Filters*. 2013 [žiūrėta 2022 m. balandžio 12 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.vision-solutions.ca>
40. KHALIL, M. M, et al. Utilization of Sulfur Sludge Results from the Manufacturing of Sulfuric Acid in a Filter Aid Production. *Journal of Environmental Sciences*. 2018, vol. 3, p. 19-34. Prieiga per: doi: 10.21608/JES.2018.21762
41. SHAHABAS, Mohommed, et al. Strength and durability study of sulphur concrete with replaced fine aggregate. *Materials Today: Proceedings*. 2018, vol. 5, p. 23888-23897. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.181
42. CIAK, Natalia ir Jolanta HARASYMIUK. Sulphur Concrete's Technology and its Application to the Building Industry. *Technical Sciences*. 2013, vol. 16(4), p. 323-331.
43. LEE, Swoo-Heon, et al. Influence of Aggregate Coated with Modified Sulfur on the Properties of Cement Concrete. *Materials*. 2014, vol. 7, p. 4739-4754. Prieiga per: doi: 10.3390/ma7064739
44. STATYBINIŲ MEDŽIAGŲ KATEDRA. Kauno technologijos universitetas. *Sieros šlamo panaudojimas gaminant statybines medžiagas*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017.
45. MASOTTA, Matteo, et al. Recovery of sulfur from sulfur-rich filter cakes in a rotary kiln: Process optimization. *Waste Management*. 2021, vol. 126, p. 567-577. Prieiga per: doi: 10.1016/j.wasman.2021.04.009
46. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 15925:2011]. Sieros ekstrahavimo metodas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2011.
47. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 15749:2010]. Gravimetrinis sieros nustatymo metodas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2010.
48. PALECKIENĖ, Rasa ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. *Trašos. Gavimas ir analizė*. Kaunas: Technologija, 2018. ISBN 978-609-02-1471-8.

49. AB LIFOSA KOKYBĖS IR KONTROLĖS SKYRIUS. *Bendro azoto, anglies ir sieros masės dalies nustatymo CNS vario MAX CUBE analizatoriumi trąšose metodika*. Kėdainiai: AB Lifosa, 2022.
50. DAUKŠIENĖ, Nijolė, Gitana DABRILAITĖ-KUDŽMIENĖ ir Rasa PALECKIENĖ. *Fizikocheminės analizės laboratoriniai darbai*. Kaunas: Technologija, 2011.
51. LAGALANTE, Anthony. Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2004, vol. 34, p. 173-189. Prieiga per: doi.org/10.1081/ASR-100100844
52. MICKEVIČIUS, Donatas. *Cheminės analizės metodai*. 1 dalis. Vilnius: Žiburio leidykla, 1998. ISBN 9986-524-20-2.
53. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas, Kęstutis Baltakys ir Arūnas Baltušnikas. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. ISBN 978-9955-686-36-1.
54. BUNACIU, Andrei, et al. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015, vol. 45, p. 289-299. Prieiga per: doi.org/10.1080/10408347.2014.949616
55. HOHNE, G. W. H., W. HEMMINGER ir H. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 2003. ISBN 978-3-662-06710-9.
56. ZHENG, Qiuju, et al. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chemical Reviews*. 2019, vol. 13, p. 7848-7939. Prieiga per: doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510
57. ŽŪKIENĖ, Rasa. *Spektrinė analizė*. Vilnius: UAB TEV, 2012. ISBN 978-609-433-156-5.
58. ELZBUTAS, Henrikas. *Statybinių medžiagų savybių ir struktūros ypatybių tyrimo metodai*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. ISBN 978-609-02-0447-4.
59. MAKUŠKA, Ričardas. *Polimerų tyrimo metodai*. Vilnius: UAB TEV, 2012. ISBN 978-609-433-148-0.
60. TREINYTĖ, Jolanta, et al. Biodegradable Polymer Composites as Coating Materials for Granular Fertilizers. *Journal of Polymers and Environment*. 2018, vol.26, p. 543-554. Prieiga per: doi: 10.1007/s10924-017-0973-x
61. AZEVEDO, Luciana, et al. Biodegradable Films Derived from Corn and Potato Starch and Study of the Effect of Silicate Extracted from Sugarcane Waste Ash. *Applied Polymer Materials*. 2020, vol. 2, p. 2160-2169. Prieiga per: doi.org/10.1021/acsapm.0c00124
62. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 13266]. Lėtai išsiskiriančios trąšos. Maisto medžiagų išsiskyrimo nustatymas. Metodas, skirtas dengtosioms trąšoms. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2005.
63. RRUFF. Sulphur. *RRUFF* [interaktyvus]. N.d. [žiūrėta 2022 m. kovo 31 d.]. Prieiga per internetą: <https://rruff.info/Sulfur/R040135>
64. LIETUVOS RESPUBLIKA. Žemės ūkio ministerija. *Dėl Lietuvos Respublikos rinkai pateikiamų ir tiekiamų tręšiamųjų produktų įtraukimo į identifikavimo sąrašą ir išbraukimo iš šio sąrašo tvarkos aprašo ir Lietuvos Respublikos rinkai pateikiamų ir tiekiamų tręšiamųjų produktų identifikavimo sąrašo*. Vilnius: Lietuvos Respublikos Žemės ūkio ministerija, 2019.
65. VINAYAN, B.P., et al. Performance study of magnesium-sulfur battery using a graphene based sulfur composite cathode electrode and a non-nucleophilic Mg electrolyte. *Nanoscale*. 2016, vol. 8, p. 3296-3306. Prieiga per: doi.org/10.1039/C5NR04383B

66. SARKAR, Abhijit, et al. Preparation of novel biodegradable starch/poly(vinil alcohol)/ bentonite grafted polymeric films for fertilizer encapsulation. *Carbohydrate Polymers*. 2021, vol. 259. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117679
67. NEGRE, Monica. Making a plastic from potato starch. *Academia*. 2013 [žiūrėta 2022 m. balandžio 15 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.academia.edu>
68. ZAFAR, Nida, et al. Starch and polyvinyl alcohol encapsulated biodegradable nanocomposites for environment friendly slow release of urea fertilizer. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2021, vol. 7. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100123
69. YUN, Dawei, et al. Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins. *The Royal Society of Chemistry*. 2019, vol. 9, p. 30905-30916. Prieiga per: doi.org/10.1039/C9RA06628D
70. HONG, Xinqiu, et al. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. *Materials Science and Engineering*. 2018, vol. 439. Prieiga per: [doi:10.1088/1757-899X/439/4/042011](https://doi.org/10.1088/1757-899X/439/4/042011)
71. MARCILLA, A., et al. TGA/FTIR study of the pyrolysis of diammonium hydrogen phosphate-tabacco mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015, vol. 112, p. 48-55. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.023
72. AB Lifosa. *Kompleksinių trąšų technologijos reglamentas*. Kėdainiai, 2018.
73. BALANDIS, Alfredas, et al. *Chemijos inžinerija*. 1 knyga. Kaunas: Technologija, 2006. ISBN 9955-25-100-X.
74. TURTON, Richard ir Xiu Xiu CHENG. The scale-up of spray coating processes for granular solids and tablets. *Powder Technology*. 2005, vol. 150, p. 78-85. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.powtec.2004.11.021
75. VALSTYBINĖ DARBO INSPEKCIJA. Įvykiai darbe ir profesinės ligos. *Valstybinė darbo inspekcija* [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2022 m. balandžio 27 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.vdi.lt>

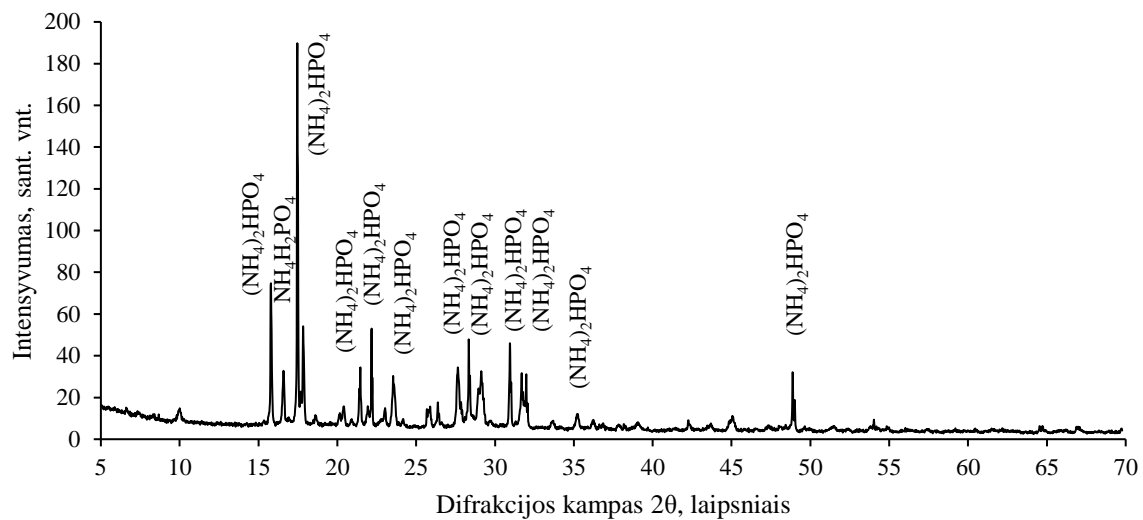
Priedai

1 priedas. Diamonio fosfato kokybės rodikliai

Lentelė. AB „Lifosa“ gaminamo diamonio fosfato kokybės rodikliai [72]

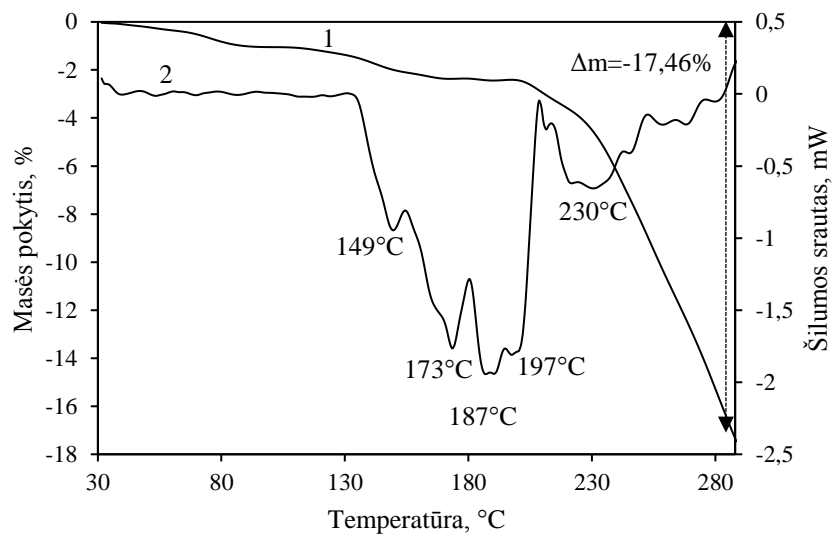
Rodiklių pavadinimas	Norma
Azoto (N) masės dalis, %	18
Bendrų fosfatų (P ₂ O ₅) masės dalis, %	46
Vandens masės dalis, %, ne daugiau kaip	1,8
Granulimetrinė sudėtis Granulių masės dalys: nuo 2 mm iki 5 mm, %, ne mažiau kaip	95
Statinis granulių atsparumas, MPa (kgf/cm ²), ne mažesnis kaip	3,0 (30)
Maistinių medžiagų leistino nuokrypio neigiamos vertės (masės procentinės dalies absoliučioji vertė)	
Azoto (N), %, ne daugiau kaip	1,1
Fosfatų (P ₂ O ₅), %, ne daugiau kaip	1,1
Suminis neigiamas deklaruojamos vertės nuokrypis, %, ne daugiau kaip	1,5

2 priedas. Po tirpumo bandymo gautų trašų likučių rentgeno spindulių difrakcinė analizė



Pav. Po atlikto tirpumo bandymo du dangos sluoksnius turinčios trašų tabletės rentgeno spindulių difrakcinė analizė

3 priedas. Po tirpumo bandymo gautų trašų likučių terminė analizė



Pav. Du kartus dengtos tabletės po vienos paros tirpumo vandenyje tyrimo 1) TGA ir 2) DSK kreivės