



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Skystųjų kompleksinių trašų su mikroelementais gavimas

Baigiamasis magistro projektas

Ramunė Sidaraitė

Projekto autorė

Lekt. Dr. Kristina Jančaitienė

Vadovė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais gavimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Ramunė Sidaraitė

Projekto autorė

Lekt. Dr. Kristina Jančaitienė

Vadovė

Doc. Dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ramunė Sidaraitė

Skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais gavimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Ramunė Sidaraitė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11, gegužės 15 d.

2023 m. vasario mėn. 3 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais gavimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – iš tirpalo, kuris yra gaunamas kaip antrinis produktas iškristalizavus kalio dihidrofosfatą (parinkus tam tikrus priedus), gauti skystąsias kompleksines trąšas su mikroelementais, tenkinančias skystosioms trąšoms keliamus reikalavimus ir atlikti jų agrocheminio efektyvumo tyrimą.

Darbo uždaviniai:

Atlikti augalų maisto medžiagų, trąšų parinkimo ir vartojimo bei skystųjų kompleksinių trąšų gamybos technologijų literatūros apžvalgą. Parinkti tinkamus mineralinius azoto ir mikroelementų priedus, nustatyti optimalias koncentracijas. Nustatyti skirtingais būdais apdorotuose lubinuose esančias azoto koncentracijas ir parinkti kaip organinius azoto priedus. Ištirti gautų skystų kompleksinių trąšų fizikines ir chemines savybes. Atlikti agrocheminio efektyvumo tyrimą. Parengti SKT su mikroelementais gamybos technologinę schemą. Apžvelgti su SKT gamyba susijusius pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Lekt. Dr. Kristina Jančaitienė

2023-02-02

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Ramunė Sidaraitė

2023-02-02

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Sidaraitė Ramunė. Skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais gavimas. Magistro baigiamasis projektas vadovė lekt. dr. Kristina Jančaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: augalų maisto medžiagos, skystos kompleksinės trąšos, mikroelementai, lubinai.

Kaunas, 2023. 70 p.

Santrauka

Norint užauginti didelį ir kokybišką derlių yra tikslinga naudoti trąšas. Viena iš problemų su kuria susiduriama trąšų pramonėje yra tai, kad joje naudojami neatsinaujinantys išteklių. Siekiant sumažinti žaliavų vartojimą ir padidinti efektyvumą ieškoma būdu kaip perdirbti šalutinius produktus ir atliekas (tiek mineralinės, tiek organinės kilmės) į augalams tinkamas maisto medžiagas. Tam pasiekti yra atsižvelgiama į žiedinės ekonomikos ir beatliekės gamybos principus, kurie remiasi šiuolaikinių technologijų projektavimu taip, kad būtų sumažinti išmetamų atliekų kiekiai bei nebūtų švaistomi energijos resursai. Šiuo atveju atsižvelgiama į kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakciją vandeniniuose tirpaluose. Reakcijos metu susidaręs kalio dihidrofosfatas nufiltruojamas, o filtrate lieka pokristalizacinis tirpalas.

Šio magistrinio darbo metu nagrinėta galimybė naudoti pokristalizacinį tirpalą skystoms kompleksinėms trąšoms gaminti. Tam pasiekti buvo įvertintos augalų maisto medžiagų ir chloro koncentracijos pokristalizaciniame tirpale bei jo cheminės – fizikinės savybės. Atsižvelgiant į poreikį didinti azoto koncentraciją pokristalizaciniame tirpale atlikti tyrimai, kurių metu stebėta skirtingų azoto junginių įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai. Tokiu pačiu principu atlikti tyrimai su mikroelementų priedais. Taip pat atlikti tyrimai, kurių metu iš gausialapio lubino (*lupinus polyphyllus*) išgauti tirpalai (kaip organiniai azoto priedai), kurie būtų lengvai suderinti su pokristalizaciniu tirpalu.

Ištirta augalų maisto medžiagų koncentracija skystose kompleksinėse trąšose bei jų cheminės – fizikinės savybės. Atsižvelgiant į šių tyrimų rezultatus atliktas agrocheminio efektyvumo tyrimas, kurio metu buvo tręšti vasariniai kviečiai. Nupjovus daigus įvertintas augalų ir lapelių skaičius bei lapelių aukštis, augalų sausa masė ir pelenų (mineralinių medžiagų) kiekis. Taip pat įvertintas trąšų poveikis dirvožemio pH.

Darbe pateikta skystų kompleksinių trąšų su mikroelementais technologinė gamybos schema. Atlikti masės balanso skaičiavimai 1 tonai skystų kompleksinių trąšų su mikroelementais pagaminti. Atsižvelgus į naudotas chemines medžiagas skystų kompleksinių trąšų gamyboje apžvelgti susyja pavojai darbuotojų saugai ir sveikatai.

Sidaraitė Ramunė. Obtaining Liquid Complex Fertilizers With Trace Elements. Master's Final Degree Project supervisor lect. dr. Jančaitienė Kristina; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: plant nutrients, liquid complex fertilizer, micronutrients, lupine.

Kaunas, 2023. 70 p.

Summary

In order to grow large and high-quality crops, it is appropriate to use fertilizers. One of the problems fertilizer industry is facing is that it uses non-renewable resources. In order to reduce the consumption of raw materials and increase their efficiency, fertilizer industry is looking for a way to process by-products and waste (of both mineral and organic origin) into plant nutrients. To achieve this, industry is taking into account the principles of circular economy and zero-waste production, which are based on designing modern technologies in such a way that the amount of waste is reduced and that energy wouldn't be wasted. In this case, the exchange reaction of potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate in aqueous solutions is considered. The potassium dihydrophosphate, which formed during the reaction, is filtered, while the post-crystallization solution remains in the filtrate.

This master's work examines the possibility of using the post-crystallization solution for the production of liquid complex fertilizers. To achieve this goal, the concentrations of plant nutrients and chlorine in the post-crystallization solution and its chemical – physical properties were evaluated. Taking into account the need to increase concentration of nitrogen in the post-crystallization solution, studies were conducted during which influence of different nitrogen compounds to the crystallization temperature of the post-crystallization solution were observed. Research with micronutrient additives were carried out using the same principle. Studies have also been carried out, during which lupine (*lupinus polyphyllus*) were used to prepare solutions (as organic nitrogen additives), which would be easily compatible with the post-crystallization solution.

The concentration of plant nutrients in liquid complex fertilizers and their chemical – physical properties were tested. Based on the results of these studies, an agrochemical efficiency study was conducted, during which spring wheats were fertilized. After cutting off the seedlings, the number of plants and leaves were counted, the height of the leaves were measured, while the dry weight of the plants and the amount of ash (mineral substances) were evaluated. Fertilizers effect on the soil's pH was also evaluated.

The technological scheme of production of liquid complex fertilizers with micronutrients was presented in this work. Mass balance calculations to produce 1 ton of liquid complex fertilizers with microelements were performed. Taking into account the chemicals used in the production of liquid complex fertilizers, risks to the safety and health of workers were evaluated.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Augalų maisto medžiagos ir jų svarbos apžvalga.....	13
1.2. Trąšų parinkimas ir vartojimas	18
1.3. NPK trąšos. Skystų kompleksinių trąšų (SKT) gamybos metodai.....	24
1.4. Žiedinė ekonomika trąšų pramonėje	28
1.5. Lubinų naudojimas trąšoms Lietuvoje ir pasaulyje.....	29
2. Tiriamoji dalis.....	32
2.1. Medžiagos ir metodai	32
2.1.1. Pradinės medžiagos	32
2.1.2. Cheminės analizės metodai	32
2.1.3. Fizikinių- cheminių savybių nustatymo metodai	33
2.1.4. Lubinų tirpalų paruošimo metodai	33
2.1.5. Agrocheminio efektyvumo tyrimas.....	34
2.1.6. Statistinė analizė.....	34
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	34
2.2.1. Pokristalizacinio tirpalo cheminė sudėtis ir fizikinės savybės	34
2.2.2. Mineralinių azoto priedų poveikis kristalizacijos temperatūrai	35
2.2.3. Mikroelementų poveikis kristalizacijos temperatūrai	39
2.2.4. Organiniai azoto priedai	43
2.2.5. Skystos kompleksinės trąšos	47
2.2.6. Agrocheminio efektyvumo tyrimas.....	48
3. Inžinerinė dalis.....	53
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	56
5. Išvados	60
Literatūros šaltiniai	61
Mokslinių publikacijų magistrinio darbo tema sąrašas.....	65
Priedai.....	66
1 priedas. Amoniakinio vandens įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.	66
2 priedas. Karbamido įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.	66
3 priedas. Amonio nitrato įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.....	67
4 priedas. Kalio nitrato įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.....	67
5 priedas. Cinko chelato įtaką kristalizacijos temperatūrai.	67
6 priedas. Vario chelato įtaką kristalizacijos temperatūrai.....	68
7 priedas. Mangano sulfato įtaką kristalizacijos temperatūrai.	68
8 priedas. Amonio molibdato įtaką kristalizacijos temperatūrai.	69
9 priedas. Boro rūgšties įtaką kristalizacijos temperatūrai.....	69
10 priedas. Lubinų ištraukoms sunaudotų medžiagų kiekiai.....	69
11 priedas. Lubinų mineralizavimui sunaudotas medžiagų kiekis.....	70

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Santykinė maistinių medžiagų sudėtis augalų sausojoje masėje [4]	14
2 lentelė. Azoto trąšų asortimentas [2].....	20
3 lentelė. Fosforo trąšų asortimentas [28]	22
4 lentelė. Kalio trąšų asortimentas [29]	24
5 lentelė. Ankštinių augalų kasmetinis fiksuotas azoto kiekis [44]	30
6 lentelė. Makroelementai ir antrinės medžiagos lubinų sėklose (mg/g _{sausos masės}) [46].....	30
7 lentelė. Pokristalizacinio tirpalo cheminė sudėtis	34
8 lentelė. Pokristalizacinio tirpalo fizikinės – cheminės savybės	35
9 lentelė. Azoto koncentracija vandeninėse lubinų ištraukose	44
10 lentelė. Azoto kiekis mineralizuotose vandeninėse lubinų ištraukose.....	45
11 lentelė. Azoto koncentracija mineralizuotoje sausoje lubinų sausojoje dalyje.....	45
12 lentelė. Azoto koncentracija nustatyta lubinų lapų ekstrakte.....	46
13 lentelė. Pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracija trąšose.....	47
14 lentelė. Mikroelementų priedų koncentracija trąšose.....	47
15 lentelė. Trąšų fizikinės – cheminės savybės	48
16 lentelė. Trąšų poveikis dirvožemio pH	52
17 lentelė. Medžiagų srautai reikalingi gauti SKT su mikroelementais	54
18 lentelė. Cheminių medžiagų keliamo pavojaus charakteristikos [60 – 69].....	56

Paveikslų sąrašas

1 pav. Augalų maisto medžiagos [3].....	13
2 pav. Azoto trūkumas kukurūzuose (pageltimas tęsiasi žemyn senesnių lapų viduriu) [5]	14
3 pav. Fosforo trūkumas matomas kukurūzuose [6]	15
4 pav. Kalio trūkumas bananuose (senesni lapai tampa chlorotiškais, vėliau nekroziniiais, lapų galiukai linksta žemyn) [5].	15
5 pav. Kalcio trūkumas saliere (jauni lapai nekrozuoja, o augimo vieta miršta) [5]	15
6 pav. Magnio trūkumas avokado lapuose [6]	16
7 pav. Sveikos sojų pupelės (a), sieros trūkumas sojų pupelėse (b) [10].....	16
8 pav. Boro trūkumas braškėse [6].....	16
9 pav. Vario trūkumas kukurūzų lapuose [12]	17
10 pav. Molibdeno trūkumas agurko lapuose [15]	17
11 pav. Cinko trūkumo požymiai kukurūzų lapuose [16].....	17
12 pav. Geležies trūkumas ryžių lauke [18].....	17
13 pav. Mangano trūkumas miežiuose psireiškia jaunesniuose lapuose tarpslankstelinė chlorozė (a), o esant dideliui trūkumui būdingos nekrozinės rudos dėmės senesniuose lapuose (b); rapsų atveju (c) psireiškia tarpslankstelinė chlorozė marmuro pavidalu [19].....	18
14 pav. Chloro trūkumas kviečiuose [21]	18
15 pav. Organinės ir mineralinės trąšos dirvožemyje [23]	19
16 pav. Suvartojamo azoto kiekio pasauliniu mastu, pagal paprastąsias azoto trąšas, pokytis 1990-2020 metais [26]	20
17 pav. Suvartojamo fosforo kiekio pasauliniu mastu, pagal trąšas, pokytis 1990-2020 metais [26]	21
18 pav. Suvartojamo kalio kiekio pasauliniu mastu, pagal trąšas, pokytis 1990-2020 metais [26] .	23
19 pav. Amonio polifosfato tirpalo gamybos schema: 1- amoniako garintuvas; 2- siurblys; 3- vamzdinis reaktorius; 4- mišinio bakas; 5- skruberis; 6- aušintuvas [30]	25
20 pav. Skystų kompleksinių ir suspensinių trąšų gamybos metodai [30]	26
21 pav. SKT gamybos technologinė schema: 1- vakuuminis siurblys; 2- geležinkelio cisterna; 3- išcentriniai siurbliai; 4- tarpinis indas; 5- fosforo rūgšties saugykla; 6- slėgiminių bakai; 7- rotametrai; 8- amoniako vandens talpykla; 9- fosforo rūgšties neutralizatorius; 10- reaktorius-druskų tirpinimo indas; 11- sumaišytuvas; 12- SKT saugykla; 13,14-doзаторiai [24].....	27
22 pav. Skystų kompleksinių trąšų gamyba maišant tirpalus ir kalio druską schema: 1- karbamido amonio salietros tirpalo rezervuara; 2-amonio polifosfato tirpalo rezervuaras; 3- dozatorius; 4- sraigtinis transporteris; 5- svarstyklės; 6- maišyklė; 7- siurblys [30].....	28
23 pav. Siauralapiai lubinai (<i>Lupinus angustifolius</i>) (a) ir baltieji lubinai (<i>Lupinus albus</i>) (b) [36]	29
24 pav. Sideralinių augalų aukštis ir šaknų ilgis [48]	31
25 pav. „The Chatelaine“ (a) ir laukinis (b) gausialapis lubinas.....	32
26 pav. Amoniakinio vandens įtaka PT kristalizacijos temperatūrai	35
27 pav. Karbamido įtaką PT kristalizacijos temperatūrai	36
28 pav. Kalio nitrato įtaką PT kristalizacijos temperatūrai.....	37
29 pav. Amonio nitrato įtaką pokristalinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai	38
30 pav. Mineralinių azoto priedų įtaką pokristalinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai	39
31 pav. Cinko chelato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai	40
32 pav. Vario chelato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai.....	41

33 pav. Mangano sulfato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai	41
34 pav. Boro rūgšties įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai	42
35 pav. Amonio dimolibdato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai	43
36 pav. Lubinų vandeninės ištraukos	44
37 pav. SKT: a) PT; b) 3-2-14+ ME; c) 4-2-14 + ME (su ML); d) 4-2-14 + ME (su LE)	48
38 pav. Vasariniai kviečių daigai: a- po vienos savaitės; b- po dviejų savaitių; c- po keturių savaitių (prieš nupjovimą)	49
39 pav. Kviečių daigai tręšti: a) KB, b) PT, c) 3-2-14+ ME, d) 4-2-14 + ME (su ML), e) 4-2-14 + ME (su LE)	49
40 pav. Vasarinių kviečių daigų lapelių ilgio priklausomybė nuo tręšimui naudotų trąšų	50
41 pav. Vasarinių kviečių daigų žalių lapelių svorio priklausomybė nuo trąšų	51
42 pav. Vasarinių kviečių daigų džiovintų lapelių svorio priklausomybė nuo trąšų	51
43 pav. Vasarinių kviečių daigų supelenintų lapelių svorio priklausomybė nuo trąšų	52
44 pav. Skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais ir kalio dihidrofosfato gavimo blokinė schema: 1- KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sąveika; 2- PT ir $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ atskyrimas; 3- $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ tolesnis perdirbimas į granuliuotas trąšas; 4- SKT gamyba	53
45 pav. Skystų kompleksinių trąšų su mikroelementais gamybos technologinė schema: 1- amonio dihidrofosfato elevatorius; 2- kalio chlorido elevatorius; 3- juostinis transporteris; 4- sijoklis; 5- amonio dihidrofosfato ir kalio chlorido dozatorius; 6- reaktorius; 7- filtras; 8- siurblys; 9- amonio nitrato dozatorius; 10- reaktorius-maišytuvas; 11- standartizatorius; 12- lubinų tirpalo talpykla; 13- SKT talpykla; I- amonio dihidrofosfatas; II- kalio chloridas; III- kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mišinys; IV- garas; V- kondensatas; VI- vanduo; VII- kristaliniis kalio dihidrofosfatas; VIII- pokristalizacinis tirpalas; IX- amonio nitratas; X- skystos kompleksinės trąšos; XI- išdžiovinti lubinai; XII- koncentruota sieros rūgštis; XIII- kalio šarmo tirpalas; XIV- mineralizuotų lubinų tirpalas; XV- lubinų kalio šarmo ekstraktas; XVI- mikroelementų mišinys; XVII- skystos kompleksinės trąšos su mikroelementais; XVIII- SKT + ME į saugyklą	55

Santrumpų sąrašas

AMM- augalų maisto medžiagos

KB- kontrolinis bandinys

KDF- kalio dihidrofosfatas

KF- kietoji fazė

LE- lubinų ekstraktas

ME- mikroelementai

ML- mineralizuoti lubinai

NPK- sudėtinės azoto fosforo kalio trąšos

PT- pokristalizacinis tirpalas

SF- skystoji fazė

SKT- skystos kompleksinės trąšos

Ivadas

Augant žmonių populiacijai didėja žemdirbystės ir ūkininkavimo poreikis. Išauginti dideliame ir kokybiškame derliui yra reikalingos trąšos. Šiuo metu trąšų pramonėje yra susiduriama su sudėtinga problema- gamyboje naudojami neatsinaujinantys išteklių. Norint sumažinti žaliavų vartojimą ir padidinti trąšų efektyvumą ieškoma būdų kaip perdirbti šalutinius produktus ir atliekas (tiek mineralinės, tiek organinės kilmės) į augalams tinkamas maisto medžiagas. Norint tai pasiekti atsižvelgiama į žiedinės ekonomikos ir beatliekės gamybos principus, kurie remiasi šiuolaikinių technologijų projektavimu taip, kad būtų sumažinti išmetamų atliekų kiekiai bei nebūtų švaistomi energijos kaštai. Vienas iš trąšų pramonės šalutinių produktų yra skysta fazė, gaunama iškristalizavus kietą pirminį produktą. Kadangi skystoje fazėje lieka augalams reikalingų maisto medžiagų, todėl ją tikslinga perdirbti į skystas kompleksines trąšas.

Vykstant konversijai amonio dihidrofosfato ir kalio chlorido vandeniniuose tirpaluose gaunamas kristalinis kalio dihidrofosfatas. Nufiltravus kristalinį kalio dihidrofosfatą filtrate lieka pokristalizacinis tirpalas (PT). Atlikus tyrimus, kurių metu buvo iširta pokristalizacinio tirpalo cheminė sudėtis, galima teigti, kad PT yra mažesnė ar didesnė augalų maisto medžiagų (AMM) ir chlorido koncentracija. Todėl įvertinus pokristalizacinio tirpalo chemines ir fizikines savybes jį galima būtų naudoti skystų kompleksinių trąšų (SKT) gamybai.

Darbo tikslas – iš tirpalo, kuris yra gaunamas kaip antrinis produktas iškristalizavus kalio dihidrofosfatą (parinkus tam tikrus priedus), gauti skystąsias kompleksines trąšas su mikroelementais, tenkinančias skystosioms trąšoms keliamus reikalavimus ir atlikti jų agrocheminio efektyvumo tyrimą.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti augalų maisto medžiagų, trąšų parinkimo ir vartojimo bei skystųjų kompleksinių trąšų gamybos technologijų literatūros apžvalgą;
2. Parinkti tinkamus mineralinius azoto ir mikroelementų priedus, nustatyti optimalias koncentracijas;
3. Nustatyti skirtingais būdais apdorotuose lubinuose esančias azoto koncentracijas ir parinkti kaip organinius azoto priedus;
4. Iširti gautų skystų kompleksinių trąšų fizikines ir chemines savybes;
5. Atlikti agrocheminio efektyvumo tyrimą;
6. Parengti SKT su mikroelementais gamybos technologinę schemą;
7. Apžvelgti su SKT gamyba susijusius pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Augalų maisto medžiagos ir jų svarbos apžvalga

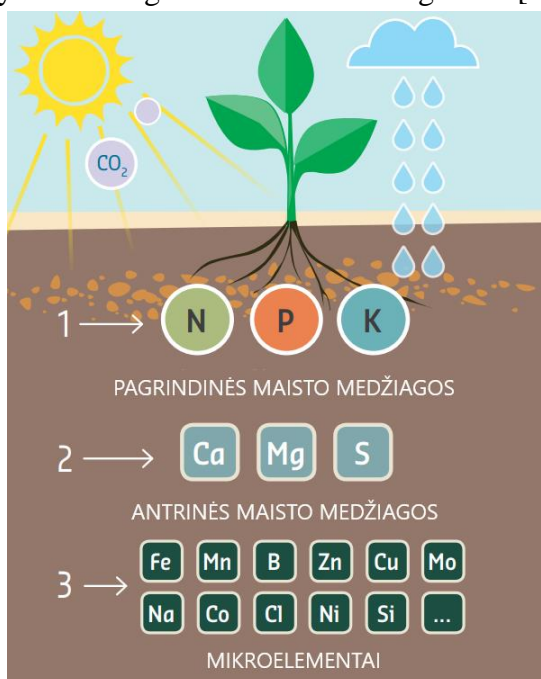
Augalų maisto medžiagos yra esminiai cheminiai elementai augalų augimui ir dauginimuisi. Norint laikyti cheminį elementą maisto medžiaga jis turi atitikti tam tikrus kriterijus[1]:

- 1) Cheminis elementas reikalingas augalui užbaigti gyvavimo ciklą. Šis kriterijus apima elemento tiesioginį poveikį augalo augimui ir dauginimuisi. Jeigu augalas negauna esminio elemento jis sunyksta ir miršta nesugebėdamas užbaigti savo gyvenimo ciklo nuo sėklos iki sėklos.
- 2) Kiti cheminiai elementai negali pakeisti elemento, kuris nustatytas kaip augalo maisto medžiaga. Šis kriterijus parodo, kad elementas turi dalyvauti augalo metabolizme arba fiziologijoje ir joks kitas elementas negali jo pilnai pakeisti toje funkcijoje.
- 3) Cheminis elementas, priimtas kaip augalo maistinė medžiaga, yra reikalingas visiems augalams be išimties.

Septyniolika elementų atitinka šiuos iškeltus kriterijus ir yra priskiriami augalų maisto medžiagoms. Tokius elementus kaip anglį, deguonį ir vandenilį augalai gauna iš oro ir vandens. Likusius elementus pasisavina iš dirvožemio arba dirvos tirpalų (1 pav.). Pagal reikšmingumą ir poreikį augalui šie elementai yra skirstomi į [2]:

- **Pagrindines augalų maisto medžiagas:** azotas, fosforas ir kalis. Pagrindinės maisto medžiagos taip pat vadinamos makroelementais.
- **Antrines maisto medžiagas:** kalcis, magnis ir siera.
- **Mikroelementus,** kurie yra būtini augalams mažais kiekiais: boras, manganas, geležis, cinkas, molibdenas, varis.

Elementai, tokie kaip silicis, kobaltas ir natrijs yra pastebimai naudingi augalams tačiau jie nepriskiriami prie augalų maisto medžiagų. Tokie elementai dar vadinami naudingaisiais. Jie skatinti augalo augimą arba yra reikalingi tik tam tikriems augalams [1].



1 pav. Augalų maisto medžiagos [3]

Maisto medžiagų kaupimasis augaluose atspindi jų mitybos poreikį pagal kelis veiksnius, tokius kaip produkcijos lygis, rūšis, veislė, dirvožemio derlingumas ir (arba) tręšimas, klimatas bei pasėlių apdorojimas. Bendrai kalbant, augalai parodo savo poreikį maisto medžiagoms pasisavindami jas iš dirvožemio taip patenkindami visus savo vystymosi etapus ir užaugindami tinkamą derlių. Pavyzdžiui, tokie pasėliai kaip cukranendrės, sojų pupelės ir kviečiai turi poreikį dideliame kiekiui azoto ir kalio bei palyginti mažą vario ir molibdeno poreikį [4].

Pastebėta, kad žalio augalo didžiąją masės dalį, priklausomai nuo rūšies, sudaro nuo 70 iki 95% vanduo. Išanalizavus sausą augalinę medžiagą pastebėta, kad pagrindė vyrauja anglis, deguonis ir vandenilis, kurie sudaro 92% sausos augalo dalies, likusią dalį sudaro mineralinės medžiagos (1 lentelė) [4].

1 lentelė. Santykinė maistinių medžiagų sudėtis augalų sausojoje masėje [4]

Augalų maisto medžiagos		Kiekis, %
Struktūriniai elementai	Deguonis (O)	44
	Vandenilis (H)	6
	Anglis (C)	42
Iš viso:		92
Pagrindiniai elementai	Azotas (N)	2
	Fosforas (P)	0,4
	Kalis (K)	2,5
Antriniai elementai	Kalcis (Ca)	1,3
	Magnis (Mg)	0,4
	Siera (S)	0,4
Mikroelementai	Geležis (Fe), molibdenas (Mo), manganas (Mn), cinkas (Zn), boras (B), varis (Cu), chloras (Cl)	1
Iš viso:		100

Azotas yra viena svarbiausių augalų maisto medžiagų. Priklausomai nuo augalo rūšies jis sudaro 1-5% augalo sausos masės. Šis elementas įeina į amino rūgščių sudėtį (kurios yra baltymų statybinės medžiagos) ir į fermentų sudėtį. Azotas augaluose skatina ir reguliuoja daugelį



2 pav. Azoto trūkumas kukurūzuose (pageltimas tęsiasi žemyn senesnių lapų viduriu) [5]

vystymosi, augimo procesų taip pat gerina derliaus kokybę ir padidina jo kiekį. Jis yra svarbus chlorofilo komponentas ir dalyvauja fotosintezės procesuose. Trūkstant azoto augalo augimas sulėtėja, lapai būna, maži, pailgi, šviesiai žali vėliau pageltonuoja (chlorozė), sumažėja proteinų ir chlorofilo kiekiai (2 pav.). Augalai pasisavina azotą iš dirvožemio amonio (NH_4^+) ir nitrato (NO_3^-) jonų pavidalu. Didesnis azoto kiekis gerina baltymų sintezę, stiprina ir palaiko augalų gyvybingumą, augimą, augalo lapai būna intensyviai žalios spalvos, o stiebai būna stambūs. Tačiau per didelis kiekis azoto stabdo augalų brendimą, susidaro daug vegetatyvinės masės ir sumažėja derlius [2, 5].

Fosforas labai svarbus augalams, nes jis atlieką svarbų vaidmenį augalų kvėpavime ir fotosintezėje, oksidacijos procesuose, augaluose esančių medžiagų ir energijos apykaitoje. Taip pat padeda šaknų vystymuisi, žiedų formavimuisi, sėklų ir vaisių vystymuisi. Sėklose yra didžiausia fosforo koncentracija subrendusiame augale, nes didelis kiekis fosforo yra reikalingas jaunoms ląstelėms, tokioms kaip ūgliai ir šaknų galiukai dėl to, kad jų medžiagų apykaita ir ląstelių dalijimasis vyksta g

reitai. Be viso to, yra pastebėta, kad kai kuriais atvejais didesnis kiekis fosforo sumažina augalų sergamumą ir pagerina tam tikrų pasėlių kokybę. Kadangi fosforo didelis kiekis reikalingas ankstyvosiose augimo stadijose jo trūkumas pasireiškia augalo lėtu, silpnu bei sulėtėjusiu augimu. Fosforo trūkumas pasireiškia lapų išvaizdos pokyčiu: smulkūs, tamsiai žali, violetinio arba rausvo atspalvio, apatiniai lapų pakraščiai tamsiai rudi, užsiritę į viršų (3 pav.). Fosforą augalai pasisavina iš dirvožemio fosfatų (PO_4^{3-}), hidrofosfatų (HPO_4^{2-}) ir dihidrofosfatų (H_2PO_4^-) jonų pavidalais [2, 5].



3 pav. Fosforo trūkumas matomas kukurūzuose [6]

Kalis lyginant su azotu ir fosforu augale nesudaro jokių gyvybiškai svarbių organinių junginių. Tačiau kalio buvimas yra gyvybiškai svarbus augalų augimui, nes jis yra fermentų aktyvatorius, skatinantis medžiagų apykaitą augale. Taip pat dalyvauja fotosintezėje, augalų organinių medžiagų



4 pav. Kalio trūkumas bananuose (senesni lapai tampa chlorotiškais, vėliau nekroziniais, lapų galiukai linksta žemyn) [5].

ir cukrų sintezės bei apykaitos procesuose, didina druskų koncentraciją augalų sultyse. Kalis pagerina augalų atsparumą šalčiui, sausrai ir kitoms nepalankioms sąlygoms. Įrodyta, kad kalis, kaip makroelementas, pagerina augalų atsparumą ligoms, gerina grūdų, sėklų dydį bei vaisių ir daržovių kokybę. Kalį augalai pasisavina iš dirvožemio kalio (K^+) jonų pavidalu. Trūkstant kalio sumažėja sėklų ir vaisių dydžiai bei jų produkcijos kiekis. Kalio trūkumas pastebimas ir lapuose, kai lapai pradeda garbanotis, būna tamsiai žali su melsvu atspalviu, vėliau apatinių lapų pakraščiai ima ruduoti (4 pav.) [2, 5].

Kalcis yra būtina maisto medžiaga, nes jis atlieka svarbų vaidmenį kaip struktūrinis elementas ląstelės sienelėje ir membranoje, didina fermentų aktyvumą, veikia vitaminų biosintezę, palaiko rūgčių ir šarmų pusiausvyrą, stiprina medžiagų apykaitą, skatina angliavandenilių judėjimą bei azoto medžiagų skilimą augalams dygstant. Taip pat kalcis atlieka dirvožemio neutralizatoriaus vaidmenį, todėl daugiau juo reikia tręšti rūgštesnes dirvas. Kalcis, kaip ir kitos maisto medžiagos, reikalingas geram



5 pav. Kalcio trūkumas saliere (jauni lapai nekrozuoja, o augimo vieta miršta) [5]

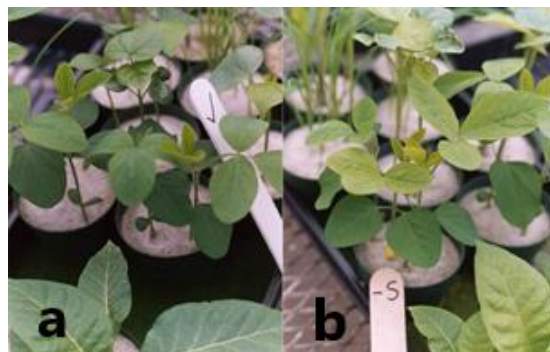
augalų išsisknijimui ir normaliam antžeminių organų augimui. Kadangi kalcis augaluose nėra mobilus trūkstant jo pirmieji simptomai pasireiškia jaunuose lapeliuose, sulėtėja lapų augimas, sumažėja lapų plotas, atskirais atvejais maži lapeliai gali apskritai pajuosti, o kai kurių pasėlių pumpurai ir žiedai nukrenta per anksti (5 pav.). Augalai kalcį pasisavina kalcio (Ca^{2+}) jonų pavidalu iš dirvožemio [2, 5, 7].



6 pav. Magnio trūkumas avokado lapuose [6]

Magnis - svarbus augalo fermentų veiklai ir fotosintezei, nes yra svarbi chlorofilo sudedamoji dalis, padeda cukrų judėjimui augale. Trūkstant magnio sulėtėja fotosintezė, todėl sulėtėja lapų augimas ir ant senesnių lapų pasireiškia dėmės (6 pav.), sumažėja derlingumas, cukraus kiekis šakniavaisiuose. Magnį augalai įsisavina (Mg^{2+}) jonų pavidalu iš dirvožemio. Magnio koncentracijai dirvožemyje bei augale lemia daugybė vidinių ir išorinių veiksnių tokių kaip: dirvožemio tipas, pH, konkuruojantys katijonai, drėgmė, aeracija, aplinkos sąlygos (temperatūra, šviesa ir kt.), tręšimas ir pan. Per didelis kiekis kalcio ir kalio dirvožemyje augalams apsunkina magnio pasisavinimą [2, 5, 8].

Siera svarbi augalams, nes ji yra sudedamoji dalis kai kuriose amino rūgštyse bei skatina daugelio vitaminų, fermentų ir eterinių aliejų susidarymą. Be to augaluose skatina fotosintezę, kvėpavimo procesus, chlorofilo gamybą, azoto bei anglies apytaką, padeda kovoti augalui su stresu, pagerina NPK maisto medžiagų įsisavinimą. Augalai sierą pasisavina iš dirvožemio sulfato (SO_4^{2-}) jonų pavidalu. Trūkstant sieros paveikiami jaunesni lapai. Jie tada būna chlorotiški (7 pav.), su vienodomis, šviesios spalvos gyslomis, augalo augimo tempas sulėtėja, stiebai būna standūs, kieti ir sumedėja [5, 9].



7 pav. Sveikos sojų pupelės (a), sieros trūkumas sojų pupelėse (b) [10]

Mikroelementai gali būti apibrėžiami kaip elementai būtini visiems augalams nedideliais kiekiais, kurie paprastai matuojami miligramais vienam kilogramui dirvožemio. Prie mikroelementų priskiriami: geležis (Fe), boras (B), molibdenas (Mo), varis (Cu), cinkas (Zn), manganas (Mn), chloras (Cl), kobaltas (Co) [11].

Boras skatina augalų fiziologinius procesus, tokius kaip šaknų augimą ir vystymąsi, fermentų aktyvumą ir kvėpavimą, angliavandenių sintezę bei maisto medžiagų judėjimą iš lapų į šaknis. Taip pat didina atsparumą ligoms. Esant boro trūkumui sulėtėja augalo augimas, pirmi požymiai pasireiškia jaunuose lapuose, kai lapai sustorėja, susiraito bei tampa trapūs. Daugelyje augalų simptomai yra gerai apibrėžti pvz. salieruose būna kreivi ir įtrūkia stiebai, papajų vaisiai būna išsikraipę ir gumbuoti (8 pav.) [2, 5].



8 pav. Boro trūkumas braškėse [6]



9 pav. Vario trūkumas kukurūzų lapuose [12]

Varis yra reikalingas daugeliui fermentinių veiklų augaluose, chlorofilo ir sėklų gamybai. Trūkstant vario sumažėja augalo augimas, išsikraipo jaunesni lapai (9 pav.), galima viršūninės meristemos (tai augalų gaminamasis audinys, kuris yra šaknų ir ūglių viršūnėje) nekrozė. Vario prieinamumas augalui priklauso dirvožemio savybių ir azoto aprūpinimo. Pastebėta, kad augalai auginami esant dideliame azoto kiekiui reikalauja žymiai daugiau vario. Augalai varį pasisavina vario (Cu^{2+}) jonų pavidalu iš dirvožemio. Rūgščiuose dirvožemiuose vario prieinamumas didesnis [5, 12, 13].

Molibdenas reikalingas palaikyti fermentų veiklai augaluose ir azoto fiksavimui ankštiniuose augaluose. Dėl ryšio tarp molibdeno ir azoto molibdeno trūkumas gali būti panašus į azoto trūkumą, kai ankštinių augalų augimas sulėtėja ir atsiranda chlorozės požymiai. Kiti molibdeno trūkumo požymiai: yra blyškūs lapai, kurie gali būti lyg „apdegia“, susiraukšlėję arba susisukę (10 pav.). Augalai pasisavina molibdeną iš dirvožemio molibdato (MoO_4^-) jonų pavidalu. Molibdeno prieinamumas augalams priklauso nuo dirvožemio pH. Šarminiuose dirvožemiuose molibdenas tampa lapiau tirpus ir augalams prieinamas. Priešingai, rūgščiame dirvožemyje ($\text{pH} < 5,5$) molibdeno prieinamumas mažėja [5, 10, 14].



10 pav. Molibdeno trūkumas agurko lapuose [15]

Cinkas yra svarbus komponentas įvairių fermentų, kurie yra atsakingi už medžiagų apykaitą augaluose. Augaluose, kuriuose trūksta cinko žymiai sumažėja angliavandenių, baltymų ir chlorofilo susidarymas. Paprastai cinko trūkumas matomas jaunesniuose lapuose, kai pasireiškia chlorozės požymiai (11 pav.), kurie būna bazinėje lapo dalyje. Augalai pasisavina cinką Zn^{2+} jonų pavidalu iš dirvožemio. Cinko trūkumas dažniausiai atsiranda kalkintuose (aukšto pH) dirvožemiuose [5, 16, 17].



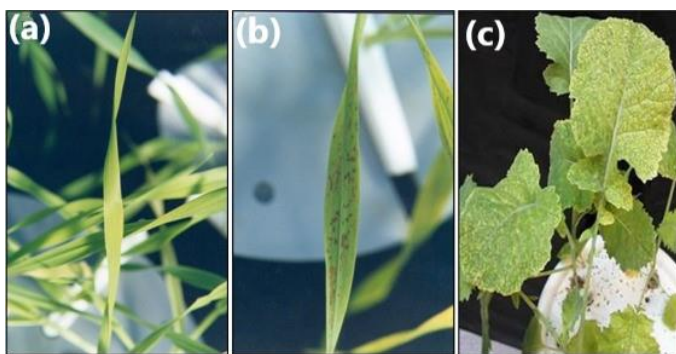
11 pav. Cinko trūkumo požymiai kukurūzų lapuose [16]



12 pav. Geležies trūkumas ryžių lauke [18]

Geležis augalams reikalinga kadangi ji dalyvauja chlorofilo gamyboje ir augalų maisto medžiagų apykaitoje. Taip pat yra baltymo feredoksino dalis bei yra būtina nitratų ir sulfatų redukcijai. Esant geležies trūkumui pasireiškia chlorozės (chlorofilo trūkumo) požymiai jaunesniuose lapuose (12 pav.). Geležį augalai pasisavina Fe^{2+} ir Fe^{3+} jonų pavidalais iš dirvožemio. Geležies pasisavinimas blogėja jei dirvožemis būna neutralus (pH apie 7), kalkintas, šarminis aerobinis ir gerai nusaustas. Esant rūgštesniam dirvožemiui augalai geležį pasisavina lengviau [5, 18].

Manganas dalyvauja augalų fermentų sistemose, kur jis aktyvuoja kelias medžiagų apykaitos funkcijas, dalyvauja fotosintezės oksidacijos-redukcijos procesuose, yra svarbus elementas fotolizei



13 pav. Mangano trūkumas miežiuose psireiškia jaunesniuose lapuose tarpšlankstelinė chlorozė (a), o esant dideliame trūkumui būdingos nekrozinės rudos dėmės senesniuose lapuose (b); rapsų atveju (c) psireiškia tarpšlankstelinė chlorozė marmuro pavidalu [19]

Chloras reikalingas augalų turgorui (t.y. ląstelės apvalkalo įtempimas susidarantis veržiantis vandeniui į ląstelę), sumažina grybelinių ligų pavojų ir yra svarbus fotosintezės elementas. Kai chloro yra nepakankamai jaunuose augalų lapuose atsiranda chlorozės požymiai ir augalas pradeda vysti (14 pav.). Augalai pasisavina chlorą iš dirvožemio Cl^- jonų pavidalu. Pastebėta, kad esant didesnei chloro koncentracijai dirvožemyje kai kurie augalai kaupia chlorido kiekį prilyginama makroelementams, dėl ko pagerėja augalo derlius [5, 10, 20].

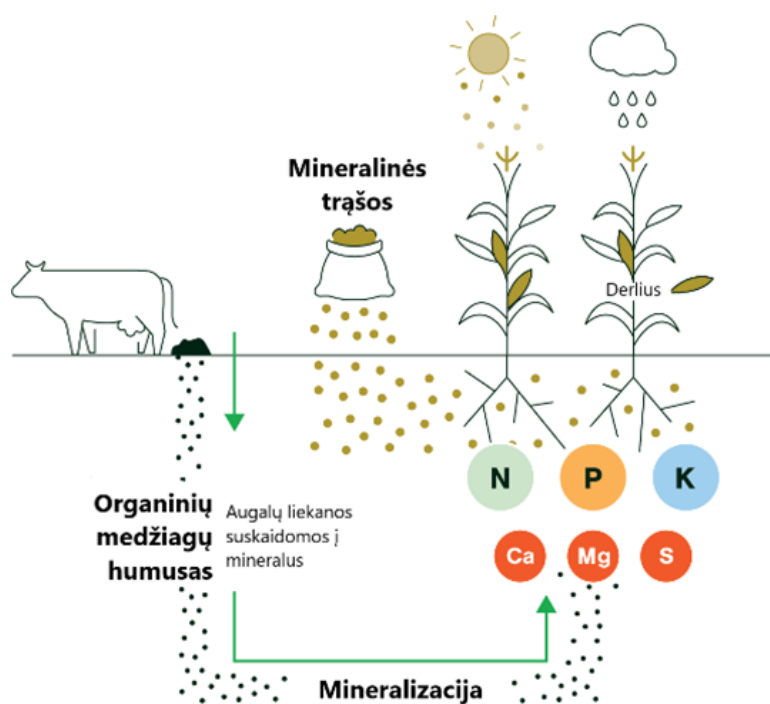


14 pav. Chloro trūkumas kviečiuose [21]

Atidžiai stebint augalų augimo laikotarpiu galima pastebėti ar maisto medžiagų augalui pakanka ar ne. Sutrikimai, atsirandantys dėl maisto medžiagų trūkumo, psireiškia ryšiu tarp elemento funkcijos ir matomos konkrečios anomalijos. Todėl sutrikimų simptomai padeda nustatyti augalų mitybos poreikius. Simptomams apibūdinti reikia kruopštaus ir nuolatinio eksperimentinio darbo ir stebėjimu. Augalų maisto medžiagų poreikis yra nuolatos besiplečiantis mokslas. Agronominių tyrimų tęsimas, naujų augalų veislių kūrimas ir naujų žemės ūkio valdymo praktikų diegimas, siekiant padidinti pasėlių derlių, keis maistinių medžiagų poreikį augalams [1, 4].

1.2. Trąšų parinkimas ir vartojimas

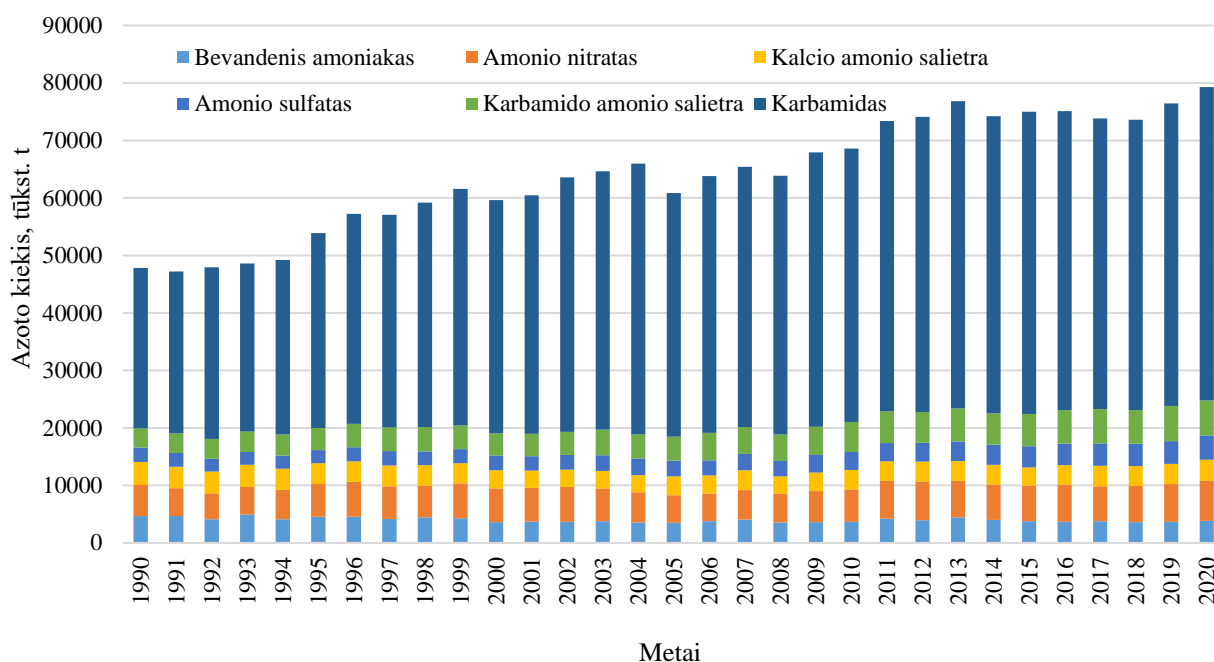
Augalams vystytis ir augti reikalingos maisto medžiagos, kurias jie pasisavina šaknų sistemomis iš dirvožemio. Norint patenkinti šį augalų poreikį naudojamos trąšos. Trąšos, tai medžiagos, kurių pagrindinė paskirtis aprūpinti augalus maisto medžiagomis. Jeigu dirvožemis nėra praturtinamas reikalingomis maisto medžiagomis jo produktyvumas mažėja su kiekvienu derliumi. Vis didėjantis trąšų ir tręšimo produktų asortimentas padeda sukurti tręšimo praktiką, kuri lengvai pritaikoma prie aplinkos ir ūkio sąlygų: organinės trąšos, mineralinės-organinės trąšos, mineralinės trąšos (įskaitant inhibitorius, kalkinimo medžiagas, augalų biostimuliuojančius ir kt) (15 pav.) [2, 22, 23].



15 pav. Organinės ir mineralinės trąšos dirvožemyje [23]

Organinės kilmės trąšos, tai yra natūraliu būdu gaunamos medžiagos, kuriose yra tam tikras kiekis augalams reikalingų medžiagų. Organinės trąšos gali būti tiesioginio naudojimo t.y. neperdirbtos gyvulinės ar augalinės kilmės atliekos tokios kaip mėšlas, srutos ir augalų liekanos arba perdirbtos: kompostas, žuvų miltai, plunksnų miltai ir pan. Organinės kilmės trąšos pagerina dirvožemio kokybę ir savybes, kompensuoja organinių medžiagų praradimą trumpalaikiais ir ilgalaikiais laikotarpiais taip palaikydamos dirvos derlingumą, padidina dirvožemyje esančių maisto medžiagų koncentracija bei padaroma mažesnė žala aplinkai lyginant su mineralinėmis trąšomis. Vienas didžiausių trūkumų organinių trąšų yra nepastovi maisto medžiagų koncentracija jose, todėl įmanoma pertręsti arba suteikti per mažai maisto medžiagų augalams taip gaunant prastą derlių. Šiuo atveju atsižvelgiama į mineralines trąšas, kuriose yra žinoma koncentracija maisto medžiagų. Šios trąšos yra produktai gaunami pramoniniu būdu perdirbant chemiškai arba mechaniškai neorganines žaliavas, pavyzdžiui, kalio druskos, dolomitas, apatitas ir t.t. Mineralinėms trąšoms taip pat priskiriamos trąšos, kurių žaliavos yra gaunamos iš azoto (amoniakas ir iš jo gaunamos azoto trąšos) arba jos yra kai kurių chemijos pramonės šalutiniai produktai, kuriuose yra augalams reikalingų maisto medžiagų. Mineralinės trąšos yra labai patrauklios, nes pasižymi ekonomišku, lengvu prieinumu, didele maistinių medžiagų koncentracija, patogiu transportavimu ir lengvu panaudojimu [2, 22].

Vienos iš svarbiausių ir pasauliniu mastu daugiausiai sunaudojamų trąšų yra **azoto trąšos**. Paprastosios azoto trąšos – tai trąšos, kuriose galutiniame produkte pagrindinis komponentas yra azotas (N). Pagrindinė šių trąšų žaliava yra amoniakas. Apie 99% visų azoto trąšų pasaulyje pagaminama jį perdirbant. Taip pat amoniakas dažnai naudojamas kompleksinių trąšų gamyboje. Nors paprastųjų azoto trąšų yra didelis asortimentas ir nuolatos besiplečiantis pasirinkimas, pastaruoju metu pasauliniu mastu svarbiausios ir labiausiai naudojamos azoto trąšos yra karbamidas ir amonio nitratas (16 pav.) [22, 24, 25].



16 pav. Suvartojamo azoto kiekio pasauliniu mastu, pagal paprastąsias azoto trąšas, pokytis 1990-2020 metais [26]

Azoto trąšos yra greito veikimo ir lėto veikimo. Greitai veikiančios azoto trąšos gerai tirpsta vandenyje. Azoto trąšas galima suskirstyti į keturias grupes pagal azoto (N) formas esančias paprastose azoto trąšose [2, 22]:

1. Nitratinio (NO_3^-) azoto turinčios trąšos: natrio salietra NaNO_3 nuo 15 iki 16% azoto, kalcio salietra $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nuo 13 iki 15% azoto;
2. Amoniakinio (NH_4^+) azoto turinčios trąšos, pavyzdžiui amonio sulfatas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - nuo 20 iki 21% azoto, bevandenis amoniakas NH_3 - 82% azoto;
3. Tiek amoniakinio, tiek nitratinio azoto turinčios trąšos, pavyzdžiui amonio nitratas NH_4NO_3 turi nuo 32 iki 35% azoto, kalcio amonio nitratas - nuo 22 iki 30% azoto.
4. Amidinės trąšos, tai organinės formos azotą turinčios trąšos: karbamidas $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - 46% azoto, kalcio cianamidas CaCN_2 - 21% azoto.

Išsamus azoto trąšų asortimentas pateiktas 2-oje lentelėje.

2 lentelė. Azoto trąšų asortimentas [2]

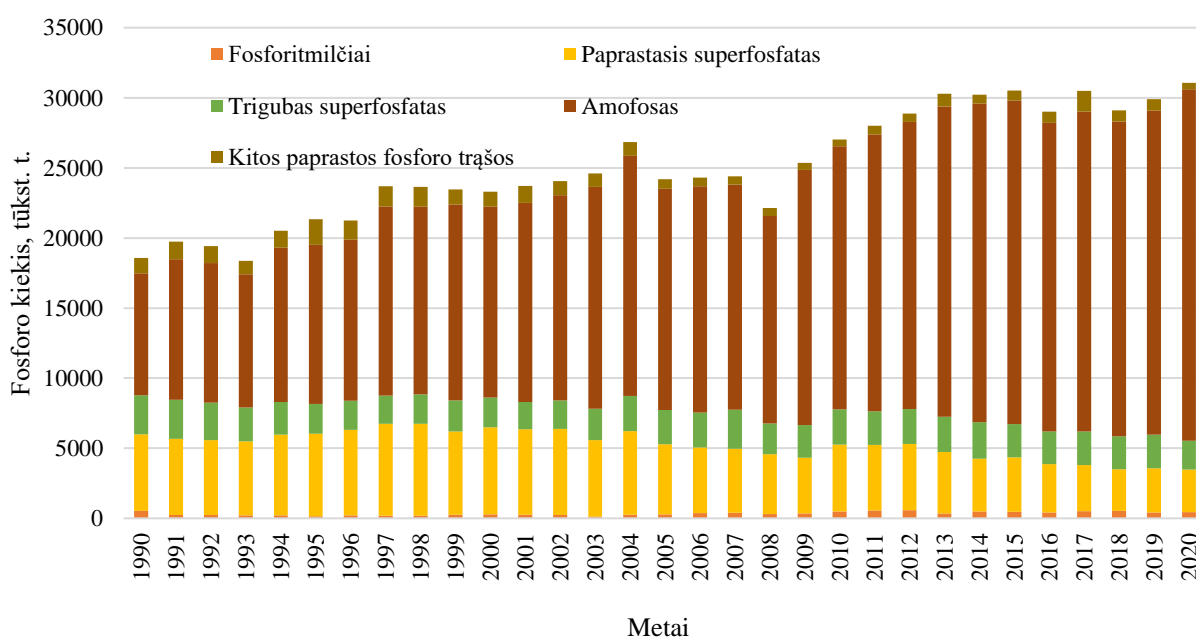
Pavadinimas	Pagrindiniai komponentai	Azoto kiekis, %
Skystas amoniakas	NH_3	82,3
Amoniako vanduo	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	20,5
Amonio salietra	NH_4NO_3	32,0-35,0
Kalcio amonio salietra	$\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	22,0-30,0
Kalcio salietra	$\text{CaNO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	13,0-15,0
Karbamidas	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,0-46,5
Amoniakatas	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	16,0-49,0

2-os lentelės tęsinys

Karbamido amonio salietros tirpalas (KAS)	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	26,0-34,0
Karbamido aldehidinės trąšos	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33,0-42,0
Amonio sulfatas	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,0-21,0
Techninis amonio chloridas	NH_4Cl	24,5-25,0
Amonio hidrokarbonatas	NH_4CO_3	18,0
Amonio sulfonitratas	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	25,0-27,0
Magnio kalcio amonio salietra	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	25,0-30,0
Kalcio nitratas-karbamidas	$4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	34,0
Kalcio cianamidas	CaCN_2	18,0-24,0
Natrio salietra	NaNO_3	15,0-16,0

Fosforo trąšos yra plačiai vartojamos žemės ūkyje visame pasaulyje, nes fosforas yra antras esminis makroelementas, reikalingas augalams atlikti svarbias gyvybines funkcijas. Fosforas yra esminis normaliam augalų augimui ir vystymuisi bei yra vienas iš pagrindinių pasėlių produktyvumo veiksnių. Fosforas yra neatsinaujinantis gamtinis išteklius randamas visų tipų dirvožemiuose bei uolienose tokiose kaip dolomitas, apatitas, geležies oksido mineralai, kalcitas ir molio mineralai [22, 27].

Atsižvelgiant į pasaulinį fosforo trąšų suvartojimą ir naudojantis tarptautinės trąšų asociacijos (eng. *International fertilizer association IFA*) suteiktais duomenimis vienos populiariausių yra kompleksinės fosforo trąšos - amofosas, o iš paprastų fosforo trąšų labiausiai naudojamas paprastasis superfosfatas (pav. 17).



17 pav. Suvartojamo fosforo kiekio pasauliniu mastu, pagal trąšas, pokytis 1990-2020 metais [26]

Fosforo trąšos, kaip ir visos kitos pagrindinių maisto medžiagų trąšos, skirtos į sudėtingas (kompleksines) ir paprastas. Paprastose fosforo trąšose yra tik viena pagrindinė maisto medžiaga - fosforas (pvz. dvigubas superfosfatas). Kompleksinėse trąšose be fosforo taip pat ir būna azoto ir (arba) kalio. Fosforo trąšose gali būti ne tik pagrindinių ir antrinių maisto medžiagų, bet ir mikroelementų, augimą skatinančių medžiagų, pesticidų ir kitų priedų [22, 28].

Pagal fosforo junginių, esančių trąšose, tirpumą ir pasisavinamumą fosforo trąšos skirstomos į tris grupes [28]:

1. Vandenyje tirpios trąšos, kuriose didžioji dalis fosforo junginių tirpsta vandenyje – tai paprastas ir dvigubas superfosfatas, amonio fosfatai, nitroamofosfatai, karboamofosfatai ir kt.;
2. Citrate tirpios trąšos, tai trąšos, kuriose esantys fosforo junginiai tirpsta amoniakiniame amonio citrato tirpale - dikalcio fosfatas, nitrofoska, kt.;
3. Citrinės rūgštyje tirpios trąšos - tai netirpios vandenyje ir amonio citrato tirpale trąšos, kuriose esantys fosforo junginiai tirpsta tik 2% koncentracijos citrinės rūgšties tirpale - fosforitmilčiai (iš dalies).

Fosforo trąšų pasirinkimas yra didelis (3 lentelė). Jos skiriasi savo chemine sudėtimi, P₂O₅ formomis (pagal tirpumą), agregatine ir granulimetrine sudėtimi, fizikinėmis-cheminėmis, mechaninėmis savybėmis bei kitais rodikliais [22, 28].

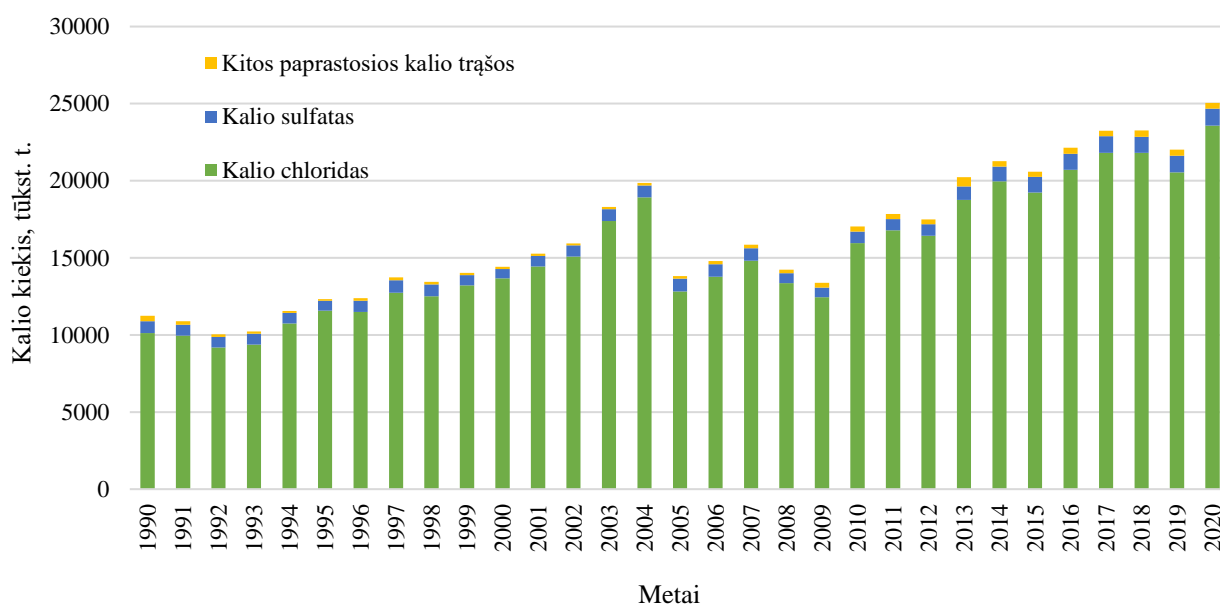
3 lentelė. Fosforo trąšų asortimentas [28]

Pavadinimas	Pagrindiniai komponentai	Maisto medžiagos kiekis, %
Paprastas granuliuotas ir miltelinis superfosfatas	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	16,0-21,0 P ₂ O ₅
Dvigubas superfosfatas	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	40,0-50,0 P ₂ O ₅
Precipitatas	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	27,0-46,0 P ₂ O ₅
Fosforitmilčiai	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaF}_2$	16,0-35,0 P ₂ O ₅
Bazinis šlakas	$4\text{Ca} \times \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{Ca} \times \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2$	14,0-20,0 P ₂ O ₅
Termofosfatas	$\text{Na}_2\text{O} \times 4\text{CaO} \times \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2$	20,0-35,0 P ₂ O ₅
Kaulamilčiai	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaCO}_3 + \text{org. junginiai}$	30,0 P ₂ O ₅
Fosfatas be fluoro	$3\text{CaO} \times \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \times \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2$	20,0-38,0 P ₂ O ₅
Kalcio metafosfatas	$\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$	65,0-70,0 P ₂ O ₅
Kalcio polifosfatas	$\text{Ca}_n\text{P}_n\text{O}_{n+3}$	Iki 60,0 P ₂ O ₅
Lydytas fosfatas	$4(\text{CaMg})\text{O} \times \text{P}_2\text{O}_5 + 5(\text{CaMg})\text{O} \times \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2$	20,0-35,0 P ₂ O ₅
Amofosas	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	11,0-14,0 N 46,0-55,0 P ₂ O ₅
Diamofosas	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16,0-18,0 N 46,0-48,0 P ₂ O ₅
Nitroamofosas	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21,0-25,0 N 20,0-25,5 P ₂ O ₅

3-ios lentelės tęsinys

Sulfoamofosas	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	18,0-20,0 N 16,0-22,0 P ₂ O ₅
Amonio polifosfatas	$(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	16,0-17,0 N 60,0-61,0 P ₂ O ₅
Nitroamofoska	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	17,0-18,5 N 17,0-18,5 P ₂ O ₅ 17,0-18,5 K ₂ O
Magnio amonio fosfatas	$\text{MgHPO}_4 \times \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{CaSO}_4$	9,0 N 34,0-36,0 P ₂ O ₅ 17,0-19,0 K ₂ O
Kalio polifosfatas	$\text{K}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	51,0 P ₂ O ₅ 32,0 K ₂ O
Kalio metafosfatas	$(\text{KPO}_3)_n$	57,0-59,0 P ₂ O ₅ 38,0-40,0 K ₂ O

Kalio trąšos dažniausiai naudojamos dirvožemyje, kuriame trūksta šios esminės augalų maisto medžiagos, norint pagerinti derliaus kokybę. Apie 90 – 95 % potašo yra naudojama žemės ūkyje kaip trąša. Norint užtikrinti sveiką augalų augimą dirvoje turi būti užtikrintas kalio tiekimas. Praktiškai visos kalio trąšos yra tirpios vandenyje. Labiausiai paplitusi kalio trąša yra kalio chloridas (KCl) (18 pav.) [22].



18 pav. Suvartojamo kalio kiekio pasauliniu mastu, pagal trąšas, pokytis 1990-2020 metais [26]

Įvairios kalio trąšos paprasčiausiai susideda iš kalio ir chloridų, sulfatų, nitratų, polifosfatų ir kt (4 lentelė). Kalio trąšos ir jų normos augalų tręšimui parenkamos atsižvelgiant į dirvožemio tipą, jo granulimetrinę sudėtį, rūgštingumą, dirvožemio apsirūpinimą kaliu, auginamų augalų biologines savybes, planuojamą derlių ir jo kokybę [2, 22].

4 lentelė. Kalio trąšų asortimentas [29]

Pavadinimas	Pagrindiniai komponentai	K ₂ O kiekis, %
Kalio chloridas	KCl	33-50
Kalio sulfatas	K ₂ SO ₄	43
Kalio nitratas	KNO ₃	37
Kalio magnnezja	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄	18
Kainitas	KCl + NaCl + MgSO ₄	10

Be pagrindinių augalų maito medžiagų yra ir antrinės. Antrinėms augalų maisto medžiagoms priskiriama kalcis, magnis ir siera. Dideli kiekiai kalcio ir magnio patenka į dirvą kalkinimo metu, kai norima koreguoti dirvožemio pH. Esant kalcio ir magnio trūkumui dažniausiai naudojamos kalcio ir magnio trąšos, kurios gautos gamtiniams mineralams, turintiems kalcio ir/arba magnio, sąveikaujant su cheminėmis medžiagomis tokiomis kaip sieros rūgštis, azoto rūgštis ir pan. (CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂, Mg(NO₃)₂ ir t.t.). Norint patenkinti augalų sieros poreikį naudojamos trąšos, kuriose yra siera kaip sudedamoji dalis: (NH₄)₂SO₄, K₂SO₄, KAN(S) arba naudojamos trąšos padengtos siera [2].

Svarbu atsižvelgti ir į mikroelementų poreikį augalams. Tam naudojamos įvairių mikroelementų trąšos: boro, molibdeno, vario, cinko, mangano ir geležies. Šios trąšos būna druskų arba chelatų pavidalu. Jos ganėtinai koncentruotos ir gerai tirpstančios vandenyje, todėl dažnai naudojamos papildomam augalų tręsimui per lapus bei sėklų mirkymui. Taip pat druskos ir/ar chelatai gali būti naudojami kaip priedai norint praturtinti azoto, kalio ir fosforo trąšas mikroelementais [2].

1.3. NPK trąšos. Skystų kompleksinių trąšų (SKT) gamybos metodai

NPK trąšose yra reikalingos pagrindinės maisto medžiagos sveikam augalui augti. Šio tipo trąšose yra azoto, fosforo ir kalio, todėl NPK trąšos iš karto atitinka daugelio augalų mitybos poreikius. NPK trąšos, tai yra sudėtinės trąšos, kurioms priklauso trąšų mišiniai (maišomos kietosios trąšos be cheminės sąveikos), kompleksinės trąšos (gaunamos cheminės sąveikos būdu) ir skystos kompleksinės trąšos (prie jų taip pat priskiriama suspensinės trąšos). Į NPK trąšų asortimentą taip pat įtrauktos trąšos, kuriose nėra P₂O₅ arba K₂O, tačiau jos paprastai vadinamos NP ir NK trąšomis. Be pagrindinių maisto medžiagų į sudėtinės trąšas galima papildomai pridėti antrinių maisto medžiagų ir mikroelementų tokių kaip boras, geležis ir kitų. Pasauliniu mastu 2012 – 2013 metais paprastų trąšų buvo pagaminta apie 248 mln. tonų t.y. apie 55% visos produkcijos. Likę 45 % buvo sudėtinės trąšos, kuriose yra daugiau nei viena iš pagrindinių augalų maistinių medžiagų [30]. Lyginant su paprastomis trąšomis kaip sudėtinės arba kompleksinės trąšas, tokias kaip NPK, apibrėžti sunkiau, nes yra begalinis N/P/K santykių skaičius, o jų gamybos gali būti taikomi įvairūs procesai. NPK trąšų gamybos metodo parinkimas priklauso nuo kelių veiksnių: produkto N/P/K santykio; naudojamų žaliavų; kokybės parametru; proceso universalumo; gamybos įmonės dydžio; integracijos ir suderinamumo su kitais procesais; ekonominių faktorių [31].

Pastaruoju metu matomas būtent skystųjų kompleksinių trąšų naudojimo augimas pasaulyje. 2012 – 2013 metais buvo pagaminta apie 32 mln. tonų skystų trąšų ir tai sudarė 7% pasaulio produkcijos. Šiaurės Amerika ir Europa yra pagrindinės skystųjų trąšų rinkos. Taip pat SKT naudojamos didelės vertės pasėliams kai kuriose Rytų Azijos ir Pietų Amerikos šalyse. Siekiant paaiškinti išaugusį skystų kompleksinių trąšų poreikį atsižvelgiama į jų pranašumus. Iš jų

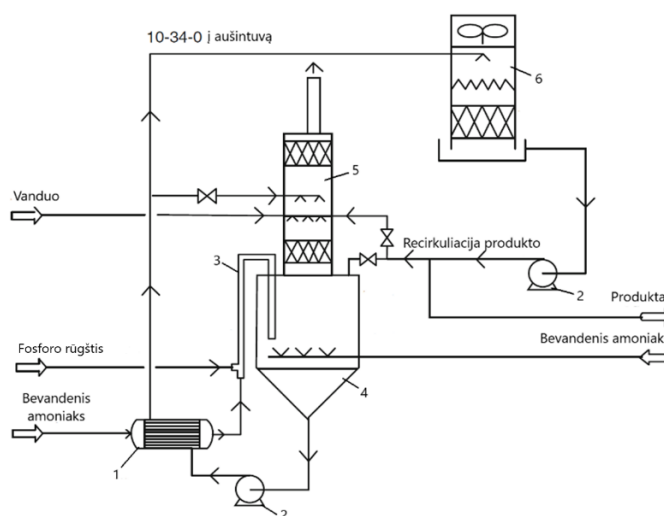
svarbiausias yra skysčių įterpimo į dirvą paprastumas ir tikslumas. Taip pat svarbi skystų trąšų savybė – galima įmaišyti mikroelementus, herbicidus ir insekticidus taip tolygiai paskirstant juos trąšose [30].

Skystosios kompleksinės trąšos gali būti naudojamos tręšimui per šaknis ir per lapus. Jų vartojimas yra naudingas, nes jų poveikis yra greitesnis ir platesnis. Jų poveikis augalams primena katalizatorių, nes šiuo būdu augalams padidinamas prieinamumas maisto medžiagoms [32].

Skystųjų kompleksinių trąšų viena iš svarbiausių fizikinių – cheminių savybių yra žema kristalizacijos temperatūra. Be to SKT yra svarbu kuo didesnė augalų maisto medžiagų koncentracija, kad tirpalas nesidrumstų, bet būtų skaidrus ir stabilus bei kuo mažesnis korozijos poveikis. Taip pat svarbu atsižvelgti į skystų trąšų pH, klampą ir tankį. Jeigu skystos trąšos naudojamos tręšimui per lapus svarbu, kad skystos trąšos turėtų kuo didesnę maistinių medžiagų įsisavinimo ir įsiskverbimo greičius, $\text{pH} \approx 7$ bei pasižymėtu mažu druskų indeksu [25, 33].

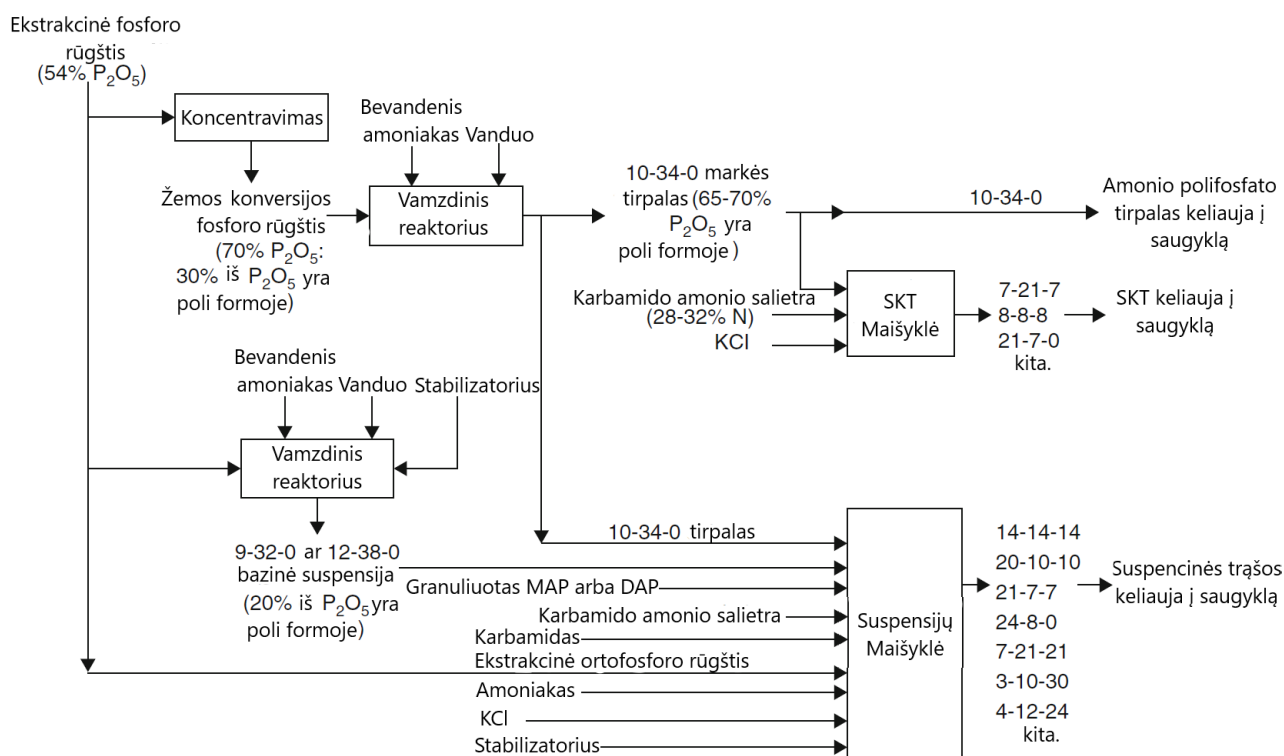
Vienas populiariausių SKT gamybos būdų yra naudojant žemos konversijos ekstrakcinę fosforo rūgštį, kurioje yra nuo 20 iki 35 % P_2O_5 polifosfatų pavidalu. Ši rūgštis šiandien yra pagrindinis skystų kompleksinių trąšų P_2O_5 šaltinis. Yra du būdai naudojami konvertuoti fosforo rūgštį į amonio polifosfato tirpalą gaminti [30, 34]:

1. Pirmuoju būdu fosforo rūgštis, vanduo ir amoniakas dozuojami į maišyklę – reaktorių kuriame pH yra reguliuojamas nuo 6 iki 6,5. Temperatūra reguliuojama taip, kad būtų apie 75°C cirkuliacijos būdu naudojant aušintuvą. Galutinis produktas atšaldomas iki 35°C temperatūros, kad būtų sumažintas hidrolizės greitis sandėliuojant. Taikant šį metodą polifosfatų kiekis išreikštas P_2O_5 procentais yra maždaug toks pats kaip ir pradinėje rūgštyje arba šiek tiek mažesnis [34].
2. Antruoju būdu fosforo rūgštis ir amoniakas arba amoniakinis vanduo reaguoja vamzdiniame reaktoriuje esant temperatūrai nuo 340° iki 390°C (19 pav.). Reakcijos produktai, lydalas ir garai gesinami naudojant atvėsintą amoniakinį tirpalą, kurio pH yra nuo 6 iki 6,5. Naudojant šį metodą polifosfatų kiekis padidėja dėl dehidracijos ir polimerizacijos vamzdiniame reaktoriuje [34].



19 pav. Amonio polifosfato tirpalo gamybos schema: 1- amoniako garintuvas; 2- siurblys; 3- vamzdinis reaktorius; 4- mišinio bakas; 5- skruberis; 6- aušintuvas [30]

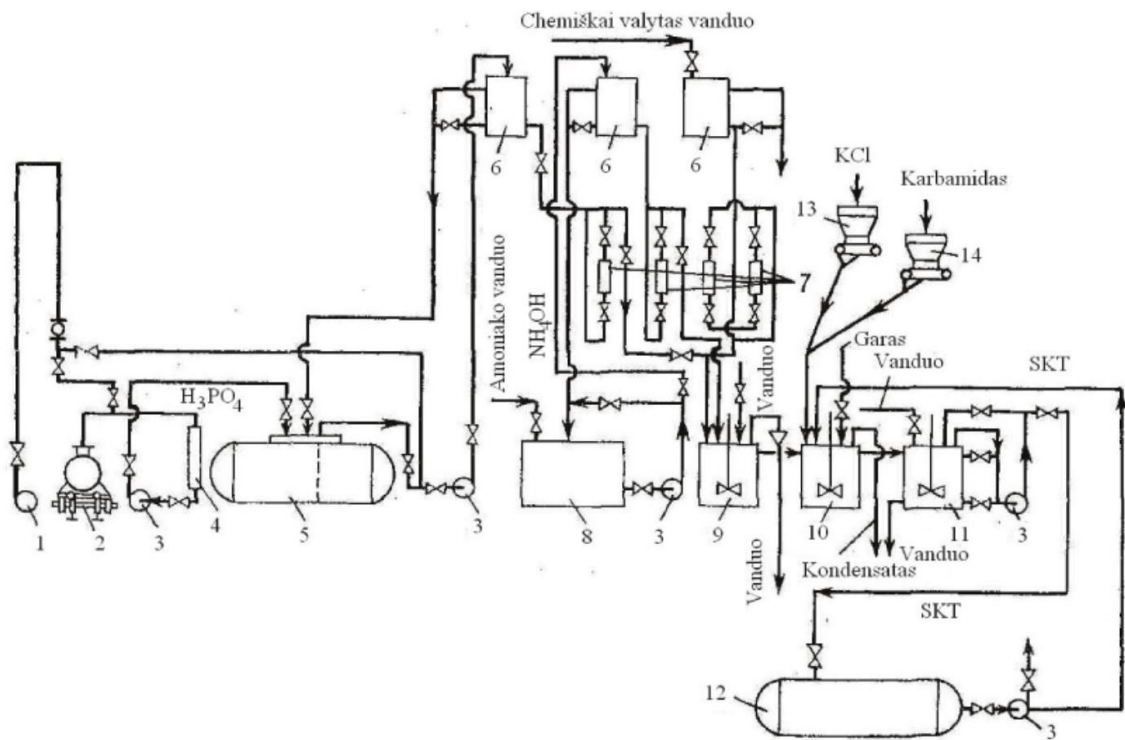
Paprastai gaunamos trąšos, kurių markė yra 11-34-0, galima pagaminti ir 11-37-0 markės trąšos, tačiau jų laikymo savybės nėra tokios geros ypač šaltuoju metų laiku. Amonio polifosfatų tirpalas naudojamas kaip bazinis tirpalas skystųjų kompleksinių trąšų ir suspensinių trąšų gamyboje (20 pav.) [30].



20 pav. Skystų kompleksinių ir suspensinių trąšų gamybos metodai [30]

Taip pat yra gaminami baziniai 8-24-0 ir 7-21-0 SKT tirpalai naudojant terminę arba ekstrakinę fosforo rūgštį. Jos yra neutralizuojamos „karštuoju“ būdu amoniakiniu vandeniu arba dujinio amoniaku. Į gautus bazinius tirpalus „šaltuoju“ sumaišymo būdu pridedama azoto ir kalio komponentų (NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl , K_2CO_3 ir kt.). Bendras maisto medžiagų kiekis trąšose priklauso nuo $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ir $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ santykių ir pradinių komponentų kiekių [24].

Naudojant terminę fosforo rūgštį gamyba vyksta pagal technologiją pateiktą 21 pav.: terminė fosforo rūgštis iš saugyklos (5) tiekama į slėgiminiuosius bakus (6), iš kurių per rotametrus (7) teka į neutralizatorių (9). Tuo pačiu metu į neutralizatorių (9) dozuojamas amoniako vanduo ir tiekiamas papildomas būtinas vandens kiekis. Neutralizatoriuje fosforo rūgštis neutralizuojama amoniaku iki $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ molinio santykio = 1,8-1,9, terpės pH vertė kinta 6,5-7,5 ribose. Siekiant išvengti amoniako nuostolių dėl temperatūros padidėjimo, nes neutralizacijos metu išsiskiria šiluma, tirpalas aušinamas iki 50-60 °C temperatūros. Tirpalas, kuriame yra 12,5-13 % P_2O_5 iš reaktoriaus - neutralizatoriaus (9) tiekiamas į reaktorių - druskų tirpinimo indą (10), į kurį taip pat dozuojamas kalio chloridas ir karbamidas, kurie esant 20-50 °C temperatūrai ištirpsta per 20-30 min. Reaktoriuose įrengti maišikliai ir šilumokaičiai (gyvatukai), skirti šildyti arba aušinti. Iš reaktoriaus - tirpinimo indo SKT perpilamos į maišytuvą (11), kuriame papildomai maišomos ir atvėsinašamos. Pagamintos SKT tiekiamos į saugyklą (12) [24].



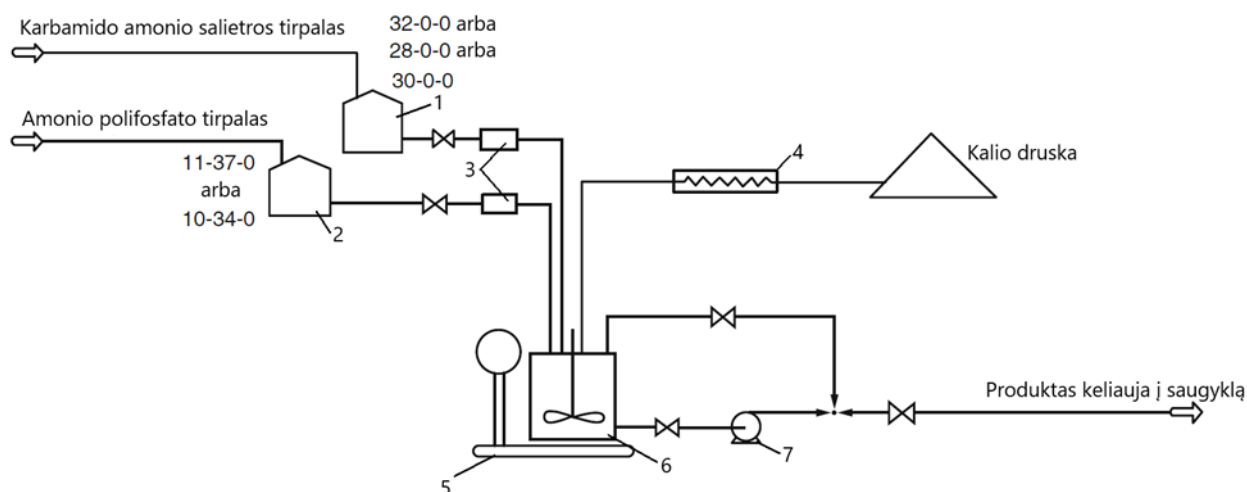
21 pav. SKT gamybos technologinė schema: 1- vakuuminis siurblys; 2- geležinkelio cisterna; 3-išcentriniai siurbliai; 4- tarpinis indas; 5- fosforo rūgšties saugykla; 6- slėgiminių bakai; 7- rotametrai; 8- amoniako vandens talpykla; 9- fosforo rūgšties neutralizatorius; 10- reaktorių-druskų tirpinimo indas; 11- sumaišytuvas; 12- SKT saugykla; 13,14-dozatoriai [24]

Naudojant SKT gamybai ekstrakcinę fosforo rūgštį, amonizacijos metu, susidaro nuosėdos: aliuminio ir geležies fosfatai, kurie atskiriami dekantuojant arba filtruojant. Kompleksinių trąšų gamyboje dažniausiai naudojama ekstrakcinė fosforo rūgštis, amoniakas, karbamidai ir kalio chloridas. Šiuo atveju amonizacija vykdoma dviem stadijomis. Pirmojoje stadijoje vienu metu su amoniaku į aparatą tiekiami ir dalis kalio chlorido (KCl tiekiamas silicio fluoridui nusodinti) ir būtinas vandens kiekis. Neutralizavus iki 4,8-5,2 pH vertės palaikoma ~80 °C tirpalo temperatūra. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir filtratas papildomai amonizuojamas iki 6,5-7,0 pH vertės. Tuo pat metu į reaktorių tiekiamas karbamidai ir likęs kalio chloridas, kuris esant 70 °C ištirpsta per 15-20 min., vėl nufiltruojamos susidariusios nuosėdos. Taip pat galima gaminti SKT be filtravimo naudojant ekstrakcinę fosforo rūgštį. Technologinė schema analogiška pavaizduotai 20 pav., paprasčiausiai skiriasi reaktoriaus konstrukcija [24].

Skystosios kompleksinės trąšos taip pat gaminamos naudojant amoniakatus. Šio tipo trąšų cheminę sudėtį lemia amoniakato komponentai (NH_3 , NH_4NO_3 ir/arba $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), po neutralizacijos fosforo rūgštimi gautų medžiagų tarpusavio tirpumas. SKT gavimas naudojant amoniakatus ir neutralizuojant juos fosforo rūgštimi analogiška technologijai, kai amoniakas arba amoniakinis vanduo neutralizuojamas fosforo rūgštimi. Gali būti naudojami tokie patys įrenginiai kaip pavaizduota 19 pav. [24].

Pirmas paminėtas metodas yra paremtas SKT gamyba fosforo rūgštį neutralizuojant amoniaku arba amoniakiniu vandeniu. Kitas metodas: gaminant skystas kompleksines trąšas jos sumaišomos jau iš anksto paruoštomis medžiagomis tokiomis proporcijomis, kad būtų gautas norimos markės galutinis produktas (22 pav.). Šiai gamybai dažniausiai naudojamas kalio chloridas, amonio polifosfato tirpalas, karbamido amonio salietros (KAS) tirpalas arba karbamidai ir vanduo. Naudojamas

vanduo turi būti pakankamai grynas, nes didelė kalcio arba magnio koncentracija sudrums SKT ir susidarys netirpios fosfatų nuosėdos. Karbamido ar KAS tirpalo pasirinkimas priklauso nuo to kuris yra prieinamas. Azoto didesnės koncentracijos galimos naudojant KAS tirpalus NP trąšose, o NPK trąšose karbamidas suteikia didesnę azoto koncentraciją negu KAS. Taip yra, nes amonio nitratas reaguoja su kalio chloridu sudarydami kalio nitratą ir amonio chloridą. Kalio nitratas mažai tirpus vandenyje, todėl pakyla trąšų kristalizacijos temperatūra [34].



22 pav. Skystųjų kompleksinių trąšų gamyba maišant tirpalus ir kalio druską schema: 1- karbamido amonio salietros tirpalo rezervuaras; 2-amonio polifosfato tirpalo rezervuaras; 3- dozatorius; 4- sraigtinis transporteris; 5- svarstyklės; 6- maišyklė; 7- siurblys [30].

Skystųjų kompleksinių trąšų stabilumui padidinti naudojami įvairūs stabilizuojantys priedai, kurie neleidžia tirpalams susidrumsti ar kristalizuotis. Kaip stabilizuojantys priedai dažnai naudojami vandenyje tirpūs organiniai junginiai, pavyzdžiui, polivinilo ar etilo alkoholis, kurio pridedama 0,005-0,5%. Skystosioms trąšoms stabilizuoti, susidrumstimui ir nuosėdų susidarymui rezervuaruose išvengti, taip pat korozijai sulėtinti pridedama įvairių inhibitorių. Bendras priedų kiekis 0,8-1,2% [25].

1.4. Žiedinė ekonomika trąšų pramonėje

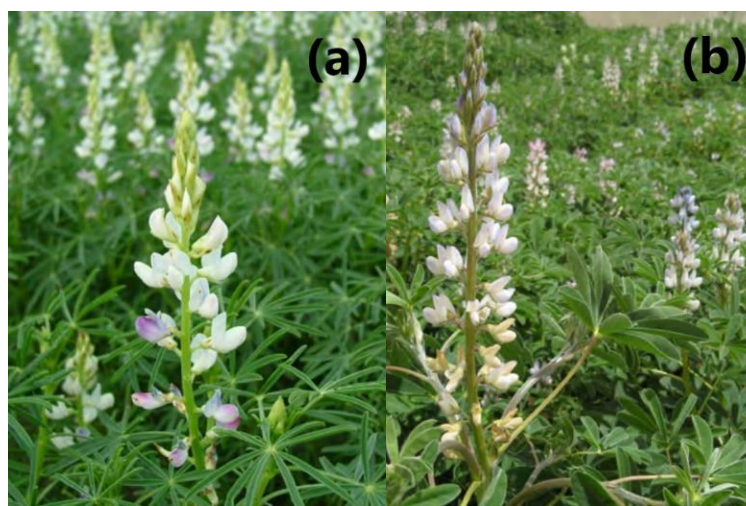
Nuolatinis pasaulio gyventojų skaičiaus augimas kelia esminę grėsmę išteklių nykimui, t.y. visišką suvartojimą neatsinaujančių išteklių, tokių kaip fosforitas, iš kurio gaunamas fosforas- viena iš pagrindinių augalų maisto medžiagų užtikrinanti gerą derlių. Be to, didėjant paklausai vis daugiau dėmesio sutelkiama į gaminių perdirbimą ir pakartotinį vartojimą. Dabartiniais laikais jokia gamybos proceso schema neįsivaizduojama neatsižvelgiant į šalutinius produktus, likučius ir atliekas [35]. Atsižvelgiant į tai, kad kiekvienais metais Europos Sąjungoje susidaro apie 2,5 mlrd. tonų atliekų ir į žaliavų kiekio ribotumą vis labiau linksta žvilgsniai į spartėjančią žiedinės ekonomikos integraciją [36]. Žiedinės ekonomikos pagrindinė idėja yra susijusi su naudojamų išteklių ir atliekų kiekio mažinimu naudojant pažangų gaminių projektavimą (ekoprojektavimą), pakartotinį gaminių ir žaliavų naudojimą, gaminių taisymą, perdirbimą, atsakingą vartojimą ir naujoviškus verslo modelius [37]. Šis ekonomikos modelis tapo vienu iš svarbiausių Europos Sąjungos pramonės plėtros strategijos dalių. Tikimasi, kad perėjus prie žiedinės ekonomikos

modelio tai taps esminis indelis į ES pastangas plėtoti tvarią, mažai anglies dioksido į aplinką išskiriančią, efektyviai išteklius naudojančią ir konkurencingą ekonomiką [38].

Trąšų pramonė yra viena iš pramonės šakų, kuri pasižymi šalutinių produktų perdirbimu ir simbiozę su kitomis pramonės šakomis t.y. abipusiai naudingais medžiagų ir energijos mainais tarp skirtingų gamybos procesų. Šioje pramonėje stengiamasi optimizuoti išteklių naudojimą ir perdirbti šalutinius produktus gražinant juos į gamybos procesus, paverčiant juos vertingomis augalų maisto medžiagomis bei panaudojant energijos ir žaliavų perteklių, susidariusius trąšų gamybos arba kitų gamybos procesų metu. Vienas iš pavyzdžių yra: Europoje perdirbama apie 10 mln. tonų amonio sulfato ir sieros iš nailono ir naftos perdirbimo gamyklų į vartojimui tinkamus produktus. Kitas atvejis - gautos anglies dioksido dujos, kaip šalutinis produktas amoniako gamybos metu, surenkamos, išvalomos, transportuojamos ir toliau naudojamos maisto pramonėje, gėrimų gamyboje, buitinėje chemijoje, kitų cheminių medžiagų gamyboje ir gesintuvuose. Taip pat yra atsižvelgiama ir į organinės kilmės atliekų, turinčių augalams reikalingų maisto medžiagų, perdirbimą bei gražinimą į dirvožemį kaip trąšas [35, 39].

1.5. Lubinų naudojimas trąšoms Lietuvoje ir pasaulyje

Lubiniai, tai yra vienmečiai ir daugiamečiai žemės ūkyje naudojami ankštiniai augalai, kurie priklauso pupinių (*Fabaceae*) šeimos augalų genčiai. Visame pasaulyje yra daugiau kaip 200 lubinų rūšių. Apie 90 % jų kilę iš Šiaurės ir Pietų Amerikos, nuo Aliaskos šiaurėje iki Argentinos ir Čilės pietuose. Likusios rūšys aptinkamos Viduržemio jūros regione ir Šiaurės Afrikoje. Lubinus, kaip ir visus kitus ankštinius augalus galima auginti mažiau derlinguose, rūgščiuose ir smėlinguose dirvožemiuose, kur kiti augalai duoda mažesnę derlių bei yra pageidaujami sėjomainose, nes turi teigiamos įtakos vėlesnių pasėlių derlingumui dėl jų savybės kaupti azotą. Įrodyta, kad lubinų rūšys gana gerai toleruoja įvairius aplinkos sukeltus stresus, nitratų perteklių, žemą šaknų temperatūrą, kalkių perteklių ir druskingumą, todėl gali būti auginamos visame pasaulyje. Yra trys pagrindinės lubinų rūšys auginamos visame pasaulyje, kaip naminiai augalai: baltieji lubinai (*Lupinus albus*), siauralapiai lubinai (*Lupinus angustifolius*) ir geltonieji lubinai (*Lupinus luteus*) (23 pav.). 2010 m. Vokietijoje, Lenkijoje, Rusijos Federacijoje ir Viduržemio jūros šalyse, taip pat Australijoje, Pietų Afrikoje ir Pietų Amerikoje buvo išauginta daugiau nei 934 426 tonos lubinų. Australija yra dominuojanti lubinų augintoja, kuri per pastaruosius dešimt metų išaugino apie 85 % pasaulio lubinų produkcijos [40, 41, 42].



23 pav. Siauralapiai lubinai (*Lupinus angustifolius*) (a) ir baltieji lubinai (*Lupinus albus*) (b) [36]

Kaip ir visi ankštiniai augalai, lubinai sudaro mazgelius, kuriuose yra rizobinių bakterijų, kurių darbas- fiksuoja azotą. Šaknies mazgelyje esančios bakterijos (bakteroidai) redukuoja azotą iki amonio, kuris siunčiamas į visas lubino dalis. Lubinų mityba azotu vyksta ne tik fiksuojant atmosferinį N₂. Esant galimybei lubinai iš dirvožemio pasisavins nitrato ir amonio jonus [43]. Atsižvelgiant į duomenis pateiktus 5-toje lentelėje lubinai pasižymi vienu didžiausiu azoto fiksavimu lyginant su kitais populiariais ankštiniais augalais (5 lentelė).

5 lentelė. Ankštinių augalų kasmetinis fiksuotas azoto kiekis [44]

Ankštiniai augalai	Azotas gautas fiksuojant N ₂ , %	Ūgliai, t _{sausos masės} /ha	Ūglių N kiekis, kg/ha	Šaknų N kiekis, kg/ha	Bendras derliaus azotas, kg/ha	Bendras fiksuoto azoto kiekis, kg/ha
Sojų pupelės	48	10,8	250	123	373	180
Lubinai	75	5,0	125	51	176	130
Žemės riešutai	36	6,8	190	78	268	95
Avižiniai	41	5,0	85	85	170	70
Lęšiai	60	2,6	68	28	96	58
Faba pupelės	65	4,3	122	50	172	110
Lauko žirniai	66	4,8	115	47	162	105

Jau senai gerai žinoma, kad lubinai pasižymi savybe kaupti azotą šaknyse, bakterijų pagalbą ji konvertuoti ir atiduoti augalo antžeminiams organams. Buvo atliktas lubinų sėklų pagrindinių maisto medžiagų tyrimas. Tam atlikti buvo parinktos trys labiausiai auginamų lubinų rūšys (6 lentelė). Pastebėta, kad azoto koncentracija kaip ir kitų maisto medžiagų lubinų sėklose priklauso ne tik nuo lubinų rūšies, bet ir nuo tiriamos veislės [45, 46].

6 lentelė. Makroelementai ir antrinės medžiagos lubinų sėklose (mg/g_{sausos masės}) [46]

Veislė	N kiekis, mg/g _{sausos masės}	P kiekis, mg/g _{sausos masės}	K kiekis, mg/g _{sausos masės}	Mg kiekis, mg/g _{sausos masės}	Ca kiekis, mg/g _{sausos masės}	Na kiekis, mg/g _{sausos masės}
Siauralapis lubinas						
„Dalbor“	49,5	4,3	6,26	1,71	1,47	0,12
„Regent“	49,3	4,2	10,6	1,79	1,44	0,10
Geltonasis lubinas						
„Lord“	63,5	6,3	11,76	3,0	1,21	0,13
„Perkoz“	59,3	6,2	11,90	2,6	1,49	0,1
Baltasis lubinas						
„Butan“	57,2	4,9	12,03	1,8	0,15	0,10
„Boros“	55,8	4,8	11,93	1,8	0,15	0,10

Lietuvoje lubinai (kai kurių ūkininkų) yra auginami kaip „žalia“ trąša. Tai yra augalai dar kitaip vadinami sideratais, kurie specialiai auginami ir užkasami į dirvą, kad ją patręštų. Žaliajai trąšai yra naudojami pašariniai ir siauralapiai sideraliniai lubinai. Lubinai patys apsirūpina azotu, nemažai jo sukaupta šaknyse ir žaliojoje masėje bei iš gilesnių dirvos sluoksnių ima maisto medžiagas ir jas

kaupia, atpalaiduoja fosforą, palengvina jo pasisavinimą. Lubinai pasižymi ilgiausia šaknų sistema iš visų sideralinių augalų (24 pav.), todėl stabdo dirvožemio eroziją, itin giliai purena dirvą ir naikina piktžoles [47].



24 pav. Sideralinių augalų aukštis ir šaknų ilgis [48]

Nors Lietuvoje yra naudojamas siauralapis lubinas kaip sideralinis augalas yra kita lubinų rūšis, kuri yra paskelbta invazinę nuo 2016 metų. Tai gausialapis lubinas (*Lupinus polyphyllus*) [48]. Iš Šiaurės Amerikos kilęs gausialapis lubinas Lietuvoje buvo pradėtas sėti priešgaisrinėse miškų juostose, nes dėl gerai išvystytos šaknų sistemos net per sausrą neišdžiūsta, sąžalynai gali užkirsti kelią pažeminiams gaisrams bei buvo manoma, kad bus geras pašaras laukiniams žvėrimis. Vietovėse, kuriose įsiveisia gausialapiai lubinai, pirmiausia išnyksta rūšys, kurios neprisitaikiosios prie didelio azoto kiekio dirvožemyje, jų vietą užima lubinų ir kitų azotamėgių augalų sąžalynai [49]. Dėl neigiamo poveikio aplinkai plačialapius lubinus yra skatinama naikinti įvairiais metodais: nuolatos šienaujant, iškasant, skinant žiedus ar net naudojant chemines priemones-pesticidus [50].

2. Tiriemoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Pradinės medžiagos

- 1) Pokristalizacinis tirpalas (PT), kuris gautas kaip antrinis produktas kalio dihidrofosfato gamybos metu, naudotas kaip skystų kompleksinių trąšų „bazinis“ tirpalas.
- 2) Naudoti azoto junginiai: amonio nitratas [„Eurochemicals“, Lietuva], karbamidas [„Eurochemicals“, Lietuva], amoniakinis vanduo [„Chempur“, Lenkija], kalio nitratas [„Eurochemicals“, Lietuva], kalcio nitratas [„LaChema“, Čekija], amonio sulfatas [„Reachem“, Indija].
- 3) Naudoti mikroelementų junginiai: amonio dimolibdatas [„Reachem“, Indija], mangano (II) sulfatas [„Eurochemicals“, Lietuva], boro rūgštis [„Eurochemicals“, Lietuva], geležies (II) sulfatas [„Eurochemicals“, Lietuva], cinko 15% EDTA chelatas [„Phygenera“, Vokietija] ir vario 15% EDTA chelatas [„Phygenera“, Vokietija].
- 4) Organiniams azoto priedams „išgauti“ buvo naudoti dviejų skirtingų veislių gausialapiai lubinai (*lupinus polyphyllus*). „The Chatelaine“ veislės gausialapiai lubinai buvo surinkti Kieliškių k., Kaišiadorių r. sav. (54°55'40.5"N 24°19'28.0"E) ir laukiniai gausialapiai lubinai, kurie buvo surinkti Pašulių k., Kaišiadorių r. sav. (54°54'12.6"N 24°17'40.2"E).



25 pav. „The Chatelaine“ (a) ir laukinis (b) gausialapis lubinas

- 5) Lubinų tirpalams ruošti naudota: koncentruota sieros rūgštis [„Chempur“, Lenkija] ir kristalinis kalio šarmas [„Eurochemicals“, Lietuva].

2.1.2. Cheminės analizės metodai

Skystų kompleksinių trąšų cheminei sudėčiai nustatyti buvo naudoti šie cheminės analizės metodai:

- Amoniakinio azoto (NH_4^+) koncentracija nustatyta naudojant Kjeldalio metodą, naudojant distiliatorių *Vapodest 45s Gerhardt*. Rezultatas, kuris užrašomas 0,1% dalies tikslumu, yra

dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp jų < 0,3%, esant bandymo tikimybei 0,95 [51].

- Fosforo (P₂O₅) koncentracija buvo nustatyta fotokolorimetriniu metodu naudojant spektrofotometrą T70/T80 UV–VIS su 10,0 mm kiuvete, esant bangos ilgiui $\lambda = 440$ nm. Standartinė paklaida $\pm 0,004$ Abs [52].
- Kalio (K₂O) koncentracija nustatyta ribinių tirpalų metodu naudojant liepsnos fotometrą *Jenway PFP – 7*. Variacijos koeficientas $\leq 1\%$ [51].
- Chlorido (Cl⁻) koncentracija nustatyta, potenciometrinio metodu naudojant automatinę titratorių *Titro Line Easy Schott Instruments*. Nustatymo riba $0,05 \pm 1$ [52].

2.1.3. Fizikinių- cheminių savybių nustatymo metodai

Kristalizacijos temperatūrai nustatyti naudotas vizualusis politerminis metodas. Kaip šaldomasis agentas naudotas ledo ir natrio chlorido mišinys. Kristalizacijos temperatūra buvo matuota gyvsidabrinio termometru, kurio tikslumas 0,1 °C [53]. Taip pat buvo nustatytos kitos cheminės-fizikinės savybės naudojant šiuos analizės metodus:

- pH nustatymui naudotas *pH – metras HANNA pH 211* su stikliniu elektrodu HI1131B [54];
- tankio nustatymui naudotas svorio metodas ir matavimai atlikti naudojant 5 cm³ piknometrus [54];
- klampos nustatymas atliktas naudojant stiklinį Ostvaldo viskozimetrą VPZ–2 (kapiliario skersmuo 1,31 mm) [54];

2.1.4. Lubinų tirpalų paruošimo metodai

Laukiniai gausialapiai lubinai (*Lupinus polyphyllus L.*) ir „The Chatelaine“ veislės gausialapiai lubinai (*Lupinus polyphyllus Russell The Chatelaine*) suskirstyti į augalo dalis: žiedai, ankštys su sėklomis, stiebai, lapai ir šaknys. Augalinės žaliavos pasvertos analitinėmis svarstyklėmis taip, kad pilnai užpildytų indelius, sudėtos į 320 ml talpos užsukamus indelius ir užpiltos 200ml distiliuoto vandeniu. Sandariai užsukti indeliai laikyti 9-ias dienas sausoje, tamsioje vietoje 18 °C temperatūroje. Gautos vandeninės lubinų ištraukos filtruotos per popierinį filtrą.

Taip pat lubinų ištraukos mineralizuotos naudojant koncentruotą sieros rūgštį. Naudota 20 ml ištraukų ir 20 ml koncentruotos sieros rūgšties t.y. santykių 1:1. Mineralizavimas atliktas naudojant *Turbotherm TTA Gerhardt*.

Lubinų lapų ir stiebų džiovinimui naudotas vaisių džiovintuvas *Zyle ZY110FD*. Lapai 13 valandų džiovinti karšto oro srove, kurios temperatūra siekė 50°C. Taip pat džiovinti stiebai 15 valandų iki sausos masės. Lubinų šaknys džiovintos 30 dienų sausoje, vėsioje, gerai vėdinamoje patalpoje. Žiedai ir sėklos nebuvo džiovinti, jie naudoti žali. Sausos ir žalios lubinų augalinės žaliavos susmulkinimui naudota grūstuvė, mineralizuotos 20 ml koncentruota sieros rūgštimi (2 g žaliavos t.y. santykių 10:1). Mineralizavimas atliktas naudojant *Turbotherm TTA Gerhardt*.

Lubinų lapų kalio šarmo ekstrakto gamybai paruošta 0,5N ir 1N kalio šarmo tirpalai. Laukinio ir „The Chatelaine“ veislės gausialapio lubino džiovinti lapai pasverti po 8g, susmulkinti naudojant

grūstuvę ir užpilti 200ml kalio šarmo tirpalais. Gauti 4 bandiniai. Lapai palikti ekstrahuotis kalio šarmo tirpaluose 24 valandas. Tirpalas nufiltruotas naudojant popierinį filtrą. Taip pat ruošti tirpalai maišant 2 g džiovintų lubinų lapų su 20 ml 0,5N kalio šarmo tirpalu naudojant magnetinę maišyklę. Gauti tirpalai nufiltruoti naudojant popierinį filtrą.

2.1.5. Agrocheminio efektyvumo tyrimas

Skystų kompleksinių trąšų agrocheminio efektyvumo įvertinimas atliktas naudojant modifikuoto mikrovegetacinio bandymo metodą. Bandymui buvo naudoti 48 specialūs vienodos talpos plastikiniai indeliai pripildyti po 50g neutralaus (pH 6,6) priemolio dirvožemio, kuris paimtas iš Kieliškių k., Kaišiadorių r. sav. Užtikrinti bandymo patikimumą buvo paruošti 5 analogiški bandiniai. Bandymui parinkti vasariniai kviečiai, kurie buvo iš anksto sudaiginti prieš sėjimą. Į kiekvieną indelį įsėta po 4 vasarinių kviečių grūdus. Trąšomis buvo tręšiama po 8 bandinius. 16 bandinių buvo netręšiami ir laistomi distiliuotu vandeniu KB (kontrolinė grupė). Apšvietimui naudota dirbtinė dienos lempų šviesa. Kviečiai buvo auginti tol kol dėl beveik visiško maisto medžiagų suvartojimo, daigų lapeliai pradėjo gelsti, tada jie buvo nupjauti. Po nupjovimo įvertintas augalų ir lapelių skaičius bei lapelių aukštis, augalų sausa masė ir pelenų (mineralinių medžiagų) kiekis. Bandymas buvo atliekamas 4 savaites. Laikotarpis buvo registruojamas nuo kviečių sudygimo iki jų nupjovimo.

2.1.6. Statistinė analizė

Agrocheminio tyrimo rezultatai buvo analizuoti naudojant Microsoft Excel programą vienpusės dispersinės analizės metodu (ANOVA). Rezultatai išreikšti ne mažiau kaip dviejų matavimų vidurkių \pm standartinis nuokrypis. Rezultatai apskaičiuoti 95% tikslumu. Visais atvejais reikšmingumo lygmuo $p \leq 0,05$. Įvertintas vidurkių skirtumas tarp grupių. Priklausomai nuo metodo tikslumo, to paties mėginio tyrimas buvo atliktas 3-20 kartų. Šiame tyrime pateiktas nustatytu verčių aritmetinis vidurkis [55].

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Pokristalizacinio tirpalo cheminė sudėtis ir fizikinės savybės

Vykdamas kalio dihidrofosfato tyrimus [56], kaip atliekos susidaro tirpalai, kurie pagal savo cheminę sudėtį gali būti naudojami kaip skystos kompleksinės trąšos. Tokių trąšų efektyvumo didinimui tikslinga iširti jų koncentracijos didinimo ir praturtinimo tiek makroelementais, tiek mikroelementais galimybes. Atsižvelgta į tai, kad reakcija vyksta vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose. Reakcijos metu susidaro kieta fazė (KF) t.y. kristalinis kalio dihidrofosfatas (KDF) bei skysta fazė (SF), kurioje lieka pokristalizacinis tirpalas (PT). PT cheminė sudėtis pateikta 7-oje lentelėje. Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, kad PT buvo nustatyta 1,4% fosforo (P_2O_5), 13,47% kalio (K_2O), 4,12 % chlorido ir 1,02% (N) azoto koncentracijos.

7 lentelė. Pokristalizacinio tirpalo cheminė sudėtis

Augalų maisto medžiagos	Augalų maisto medžiagų koncentracija tirpale, %	Chloro (Cl) koncentracija tirpale, %
Fosforas (P_2O_5)	1,4	4,12
Kalis (K_2O)	13,47	
Azotas (N)	1,02	

Taip pat buvo atlikta pokristalizacinio tirpalo fizikinių cheminių savybių analizė (8 lentelė).

8 lentelė. Pokristalizacinio tirpalo fizikinės – cheminės savybės

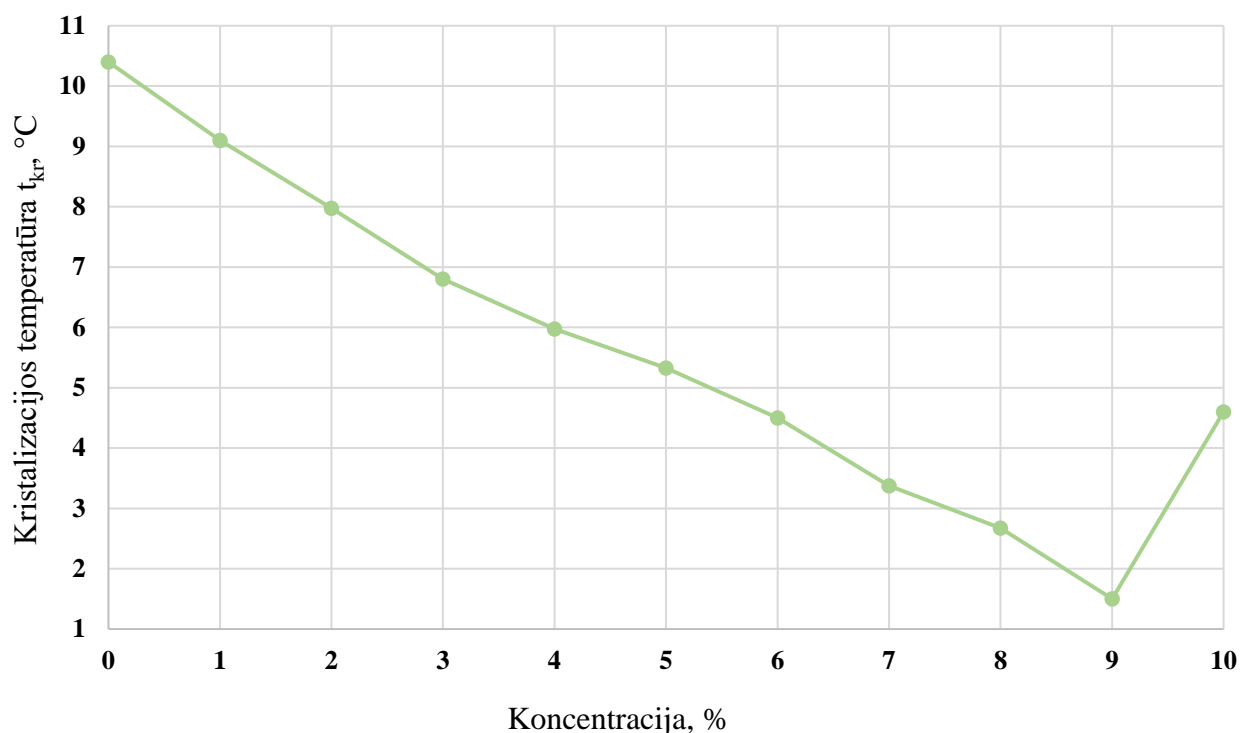
Kristalizacijos temperatūra, °C	Tankis, kg/m ³	Klampa, mm ² /s	pH
10,4	1173	2,45	4,5

Iš 8-toje lentelėje pateiktų duomenų galime teigti, kad PT kristalizacijos temperatūra yra lygi 10,4 °C, tankis yra 1173 kg/m³, klampa- 2,45 mm²/s, o pH yra 4,5.

2.2.2. Mineralinių azoto priedų poveikis kristalizacijos temperatūrai

Atsižvelgiant į pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrą ir cheminę sudėtį (norint pasiekti skystoms kompleksinėms trąšoms keliamus reikalavimus) buvo siekta padidinti azoto koncentraciją tiriamajame tirpale ir sumažinti jo kristalizacijos temperatūrą. Tam įgyvendinti buvo naudoti skirtingi, tirpūs azoto junginiai.

Pirmiausiai bandymai atlikti naudojant 25% koncentracijos amoniakinį vandenį (NH₃×H₂O). Šiame tirpale yra 20,5% azoto, kuris yra amoniakinio pavidalo. Atliekant bandymą, didinant amoniakinio vandens koncentraciją pokristalizaciniame tirpale kas 1% pastebėta, kad pridėjus daugiau negu 10% PT susidrumscia ir susidaro baltos spalvos nuosėdos. Todėl atlikto bandymo metu į PT pridėta iki 10% amoniakinio vandens bei nustatyta gautų tirpalų kristalizacijos temperatūrą (26 pav.).

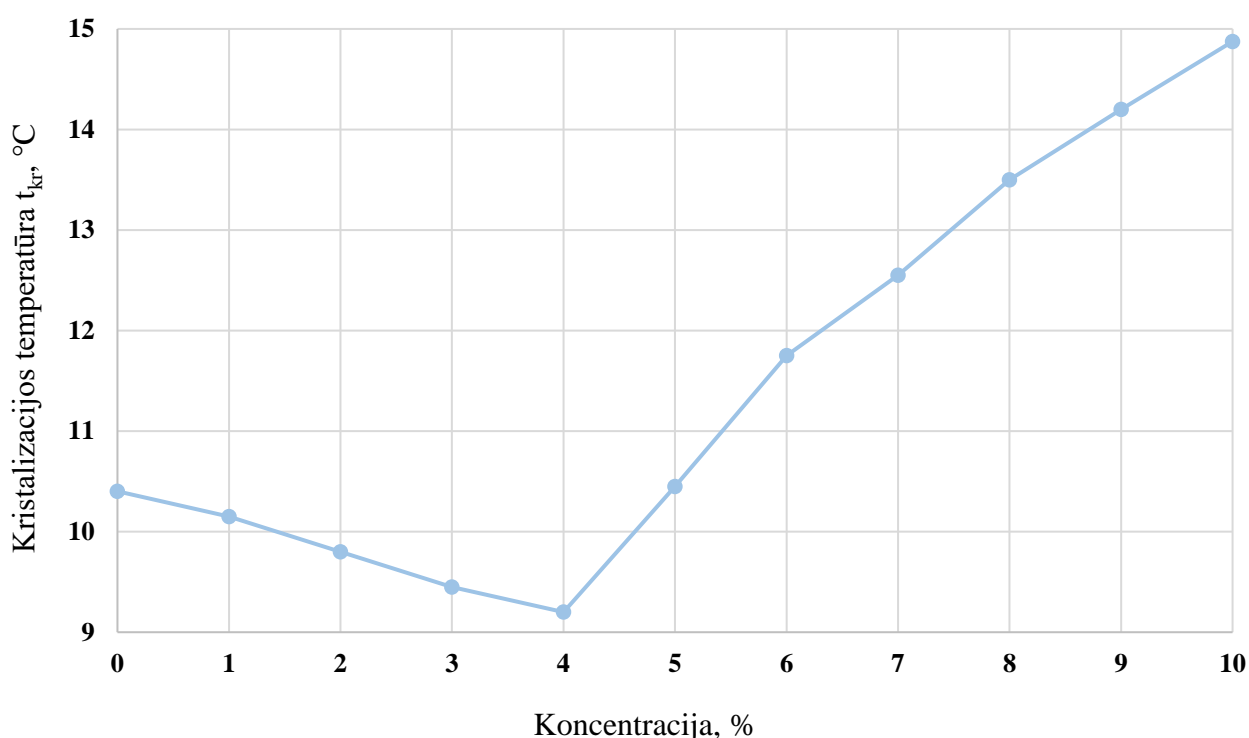


26 pav. Amoniakinio vandens įtaka PT kristalizacijos temperatūrai

Iš 26-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad gauta kreivė, tirtame 25% konc. amoniakinio vandens koncentracijų intervale yra klasikinė politermė ir turi vieną eutektinį tašką, kuris parodo žemiausią kristalizacijos temperatūrą naudojant didžiausia įmanoma NH₃×H₂O koncentraciją.

Taip pat galime matyti, kad naudojant $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ kristalizacijos temperatūra svyruoja $1,5^\circ\text{C} - 9,1^\circ\text{C}$ intervale ir yra žemesnė lyginant su pradiniu PT ($10,4^\circ\text{C}$). Žemiausia kristalizacijos temperatūra ($1,5^\circ\text{C}$) gauta naudojant 9% $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Atsižvelgiant į šiuos rezultatus yra galimybė naudoti 25% konc. amoniakinį vandenį kaip azoto priedą pokristalizaciniam tirpalui praturtinti azotu. Šiuo atveju būtų gautos 3-2-14 markės SKT, kurių kristalizacijos temperatūra būtų lygi $1,5^\circ\text{C}$.

Taip pat atliktas tyrimas naudojant karbamidą (27 pav.). Karbamidą ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) buvo parinktas, nes jis pasižymi viena didžiausia azoto koncentracija (46% N) lyginant su kitomis azoto turinčiomis medžiagomis. Naudojant karbamidą yra padidinama azoto koncentracija pokristalizaciniame tirpale. Taip pat buvo stebėta skirtingų karbamido koncentracijų įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai. Tam pasiekti didinta karbamido koncentracija kas 1% iki tol kol buvo pasiekta 10% stebint, gautos daugiakomponentės sistemos kristalizacijos temperatūros kitimą.

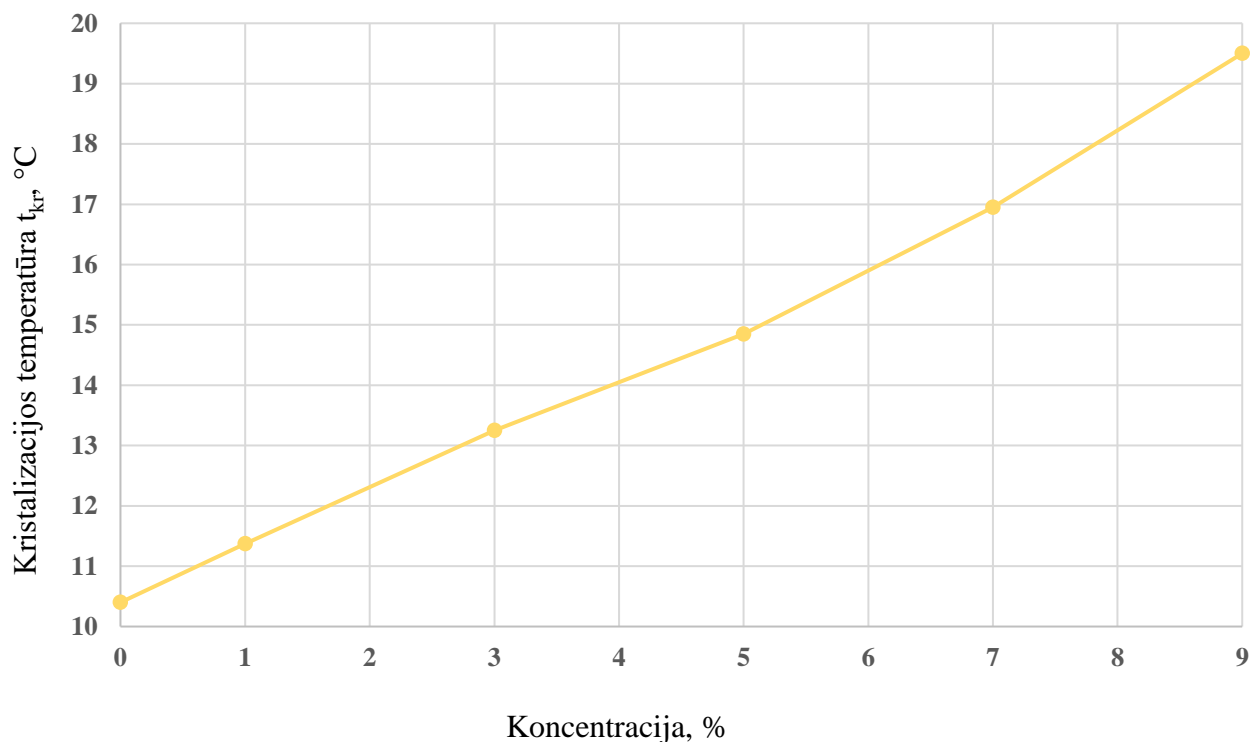


27 pav. Karbamido įtaką PT kristalizacijos temperatūrai

Kaip matyti iš 27-ame paveiksle pavaizduotos kreivės, karbamido koncentracijos kitimo intervale politermė turi vieną eutektinį tašką, kuris atitinką žemiausią kristalizacijos temperatūrą ir didžiausią įmanomą karbamido koncentraciją toje temperatūroje. Naudojant karbamidą kristalizacijos temperatūra svyruoja $9,2^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale. Skirtingos karbamido koncentracijos nežymiai sumažina PT kristalizacijos temperatūrą.

Iš 27-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad gauta žemiausia kristalizacijos temperatūra ($9,2^\circ\text{C}$), kai karbamido koncentracija yra 4%. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, galima teigti, kad į PT pridėjus 4% karbamido galima gauti 3-2-14 markės SKT, kurių kristalizacijos temperatūra - $9,2^\circ\text{C}$.

Siekiant įvertinti įvairių azoto priedų įtaką PT kristalizacijos temperatūrai atlikti tyrimai naudojant kalio nitrata (28 pav.). Tiek azotas, tiek kalis yra svarbios augalų maisto medžiagos. Dėl šios priežasties kalio nitratas pokristalizacinį tirpalą papildytų ne tik azotu, bet ir kaliu.

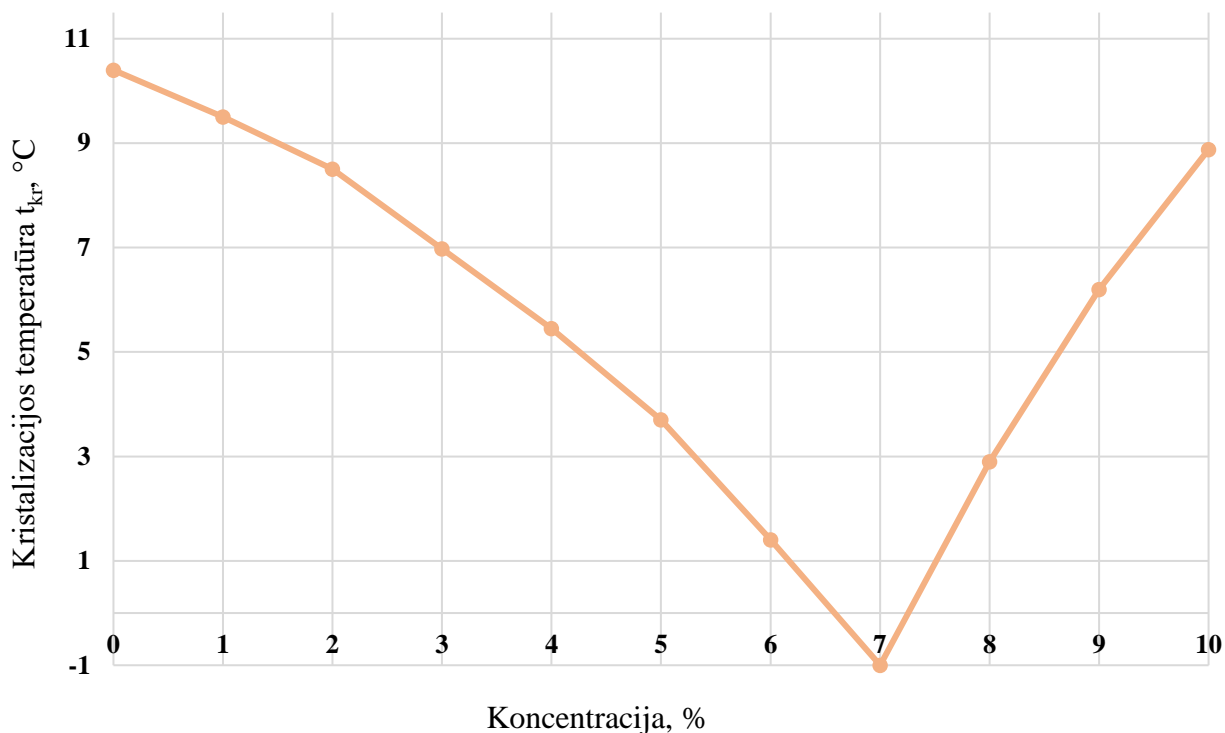


28 pav. Kalio nitrato įtaką PT kristalizacijos temperatūrai

Tyrimo metu į PT buvo pridėta nuo 1% iki 9% kalio nitrato. Kaip matyti iš 28-ame paveiksle pateiktos kreivės, tirtame kalio nitrato koncentracijų intervale politermė neturi eutektinio taško. Iš pateiktų duomenų matyti, kad didinant kalio nitrato koncentraciją didėja PT kristalizacijos temperatūra.

Iš 28-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad naudojant skirtingas kalio nitrato koncentracijas gautas kristalizacijos temperatūros intervalas yra 11,5°C – 20°C. Pastebėta, kad kalio nitratas didina pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrą, o tai apsunkintų PT perdirbimą į skystas kompleksines trąšas bei jų laikymą ir naudojimą. Dėl šių priežasčių toliau tyrimai su kalio nitratu nebuvo tęsti.

Kadangi į pokristalizacinį tirpalą pridėjus karbamido, kalio nitrato ar amoniakinio vandens gaunamos ganėtinai aukštos kristalizacijos temperatūros, buvo tirta kito tirpaus azoto junginio (amonio nitrato) įtaka kristalizacijos temperatūrai. Amonio nitratas (NH_4NO_3) pasižymi geru tirpumu bei didele azoto koncentracija (35% N). Amonio nitrato koncentracija pokristalizaciniame tirpale buvo didinta nuo 1% iki 10%. Stebėtas skirtingų NH_4NO_3 koncentracijų poveikis pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai (29 pav.).



29 pav. Amonio nitrato įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai

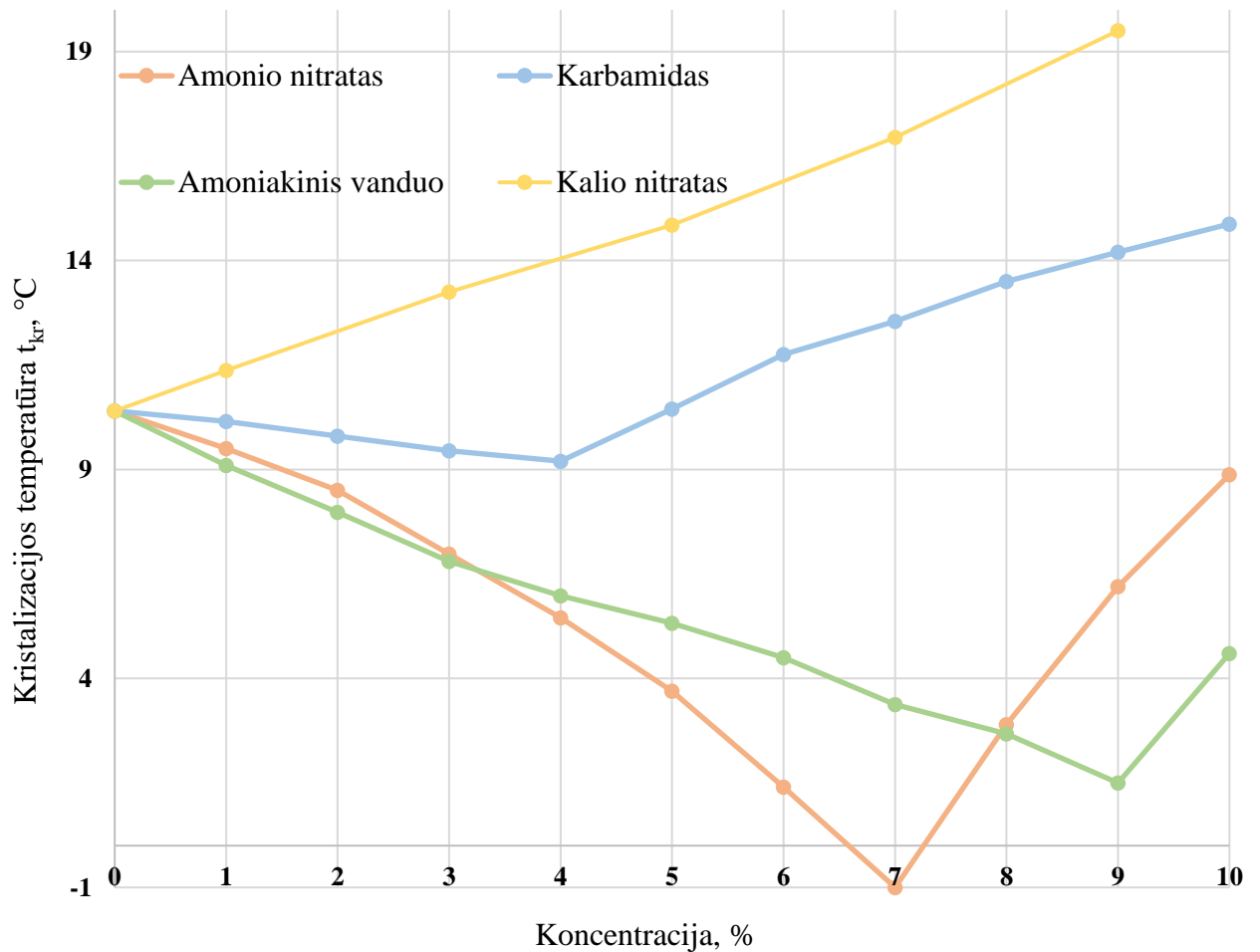
Tyrimo metu gauti duomenys pavaizduoti 29-ame paveiksle. Atsižvelgiant į juos galima teigti, kad gauta politermė yra klasikinės formos turinti vieną eutektinį tašką, kuris atitinka žemiausią sistemos kristalizacijos temperatūrą ir didžiausią galimą amonio nitrato koncentraciją šioje temperatūroje. Priklausomai nuo amonio nitrato koncentracijos PT kristalizacijos temperatūra svyruoja -1°C – 10°C temperatūrų intervale.

Iš 29-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad žemiausia kristalizacijos temperatūra (-1°C) gauta naudojant 7% NH_4NO_3 . Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad į PT įdėjus 7% amonio nitrato galima gauti 3-2-14 markės SKT, kurių kristalizacijos temperatūra lygi -1°C .

Taip pat buvo atlikti tyrimai naudojant amonio sulfatą ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Tyrimo metu buvo bandoma ištirpinti amonio sulfatą pokristalizaciniame tirpale. Kadangi amonio sulfatas pasižymi ribotu tirpumu ($767\text{g/l}_{\text{vandens}}$) pokristalizaciniame tirpale buvo sudėtinga ištirpinti net mažą kiekį šios medžiagos. Dėl šios priežasties tolesni tyrimai su amonio sulfatu nebuvo tęsti.

Taip pat buvo tyrimai atlikti naudojant kalcio nitratą ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Kalcio nitratas pasižymi labai geru tirpumu ($1210\text{g/l}_{\text{vandens}}$), todėl buvo parinktas kaip azoto priedas pokristalizaciniam tirpalui. Tačiau net mažas šios medžiagos kiekis pokristalizaciniame tirpale reaguoja su tirpale esančiais fosforo junginiais, sudrumsčia tirpalą ir sudaro netirpias nuosėdas. Dėl šios priežasties kalcio nitratas ir visos kitos kalcio turinčios medžiagos nėra suderinamas su PT.

Šioje tyrimo dalyje buvo naudoti įvairūs azoto priedai ir nustatytas jų poveikis pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai (30 pav.).



30 pav. Mineralinių azoto priedų įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai

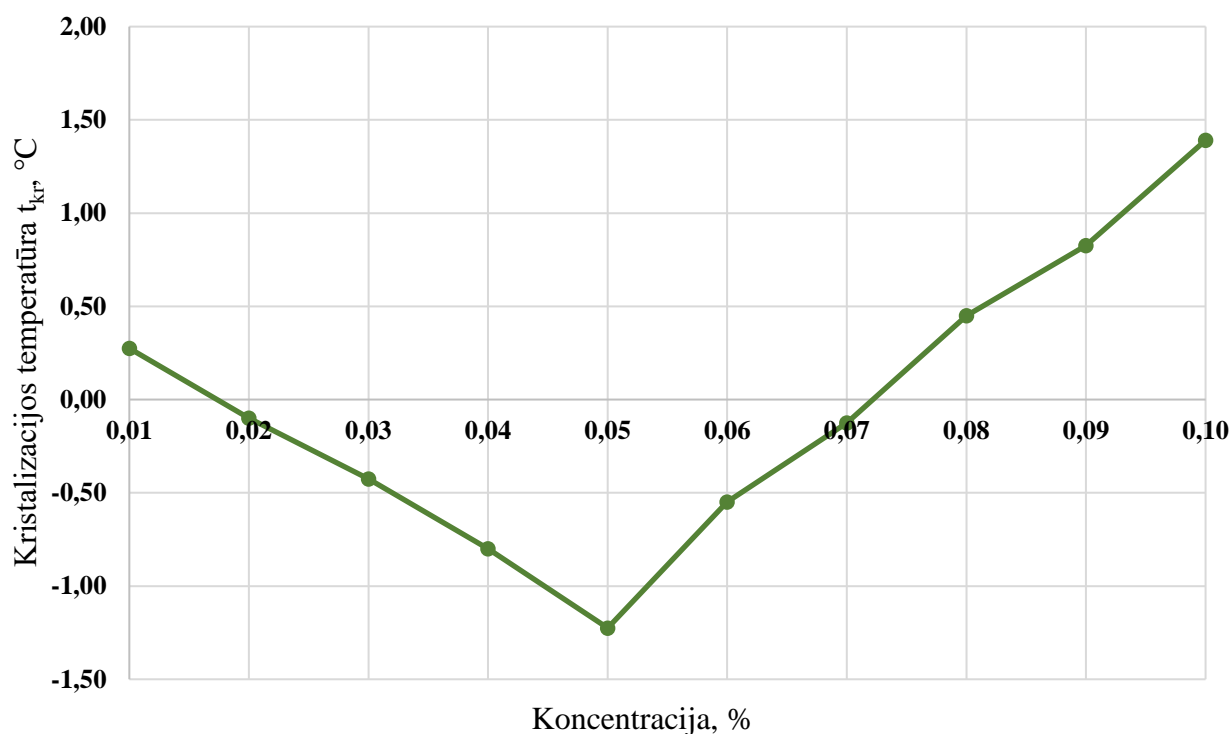
Iš 30-ame paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad iš visų azoto priedų blogiausi rezultatai gauti, kai buvo naudoti amonio sulfatas bei kalcio nitratas. Amonio sulfatas sunkiai tirpo pokristalizaciniame tirpale, o kalcio nitratas sudarė nuosėdas su fosforo junginiais esančiais PT. Tyrimų metu taip pat buvo nustatytas kalio nitrato poveikis PT. Kaip matyti iš 30-ame paveiksle pateiktų duomenų, kad KNO₃ praturtina PT azotu ir kaliu, tačiau didinant jo koncentraciją kristalizacijos temperatūra didėja, o tai apsunkina PT perdirbimą į skystas kompleksines trąšas. Vertinant karbamido ir amoniakinio vandens įtaką galima teigti, kad jie yra geri azoto priedai praturtinantys PT azotu ir sumažinantys PT kristalizacijos temperatūrą. Geriausi rezultatai buvo gauti naudojant amonio nitrata. Naudojant NH₄NO₃ kaip azoto priedą, gauta žemiausia kristalizacijos temperatūra (-1°C). Apibendrinus gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad gautas PT su 7% amonio nitrato tinkamiausias skystoms kompleksinėms trąšoms gaminti. Todėl tolimesniuose tyrimuose PT naudotas su nustatyta amonio nitrato koncentracija.

2.2.3. Mikroelementų poveikis kristalizacijos temperatūrai

Augalams reikalingos ne tik pagrindinės (azotas, fosforas ir kalis), bet ir kitos augalų maisto medžiagos. Mikroelementų augalams reikia mažiau lyginant su kitomis AMM, tačiau jie taip pat yra svarbūs augalo augimui ir vystymuisi. Norint praturtinti augalus maisto medžiagomis naudojamos SKT su mikroelementais kaip greito veikimo trąšos. Skystos kompleksinės trąšos yra gerai suderinamos su mikroelementais bei gali būti naudojamos tręšimui tiek per šaknis, tiek per lapus. Siekiant 3-2-14 markės skystas kompleksines trąšas, gautas iš pokristalizacinio tirpalo,

praturtinti mikroelementais buvo atlikti tyrimai atsižvelgiant į SKT kristalizacijos temperatūros pokytį priklausanti nuo skirtingų mikroelementų priedų.

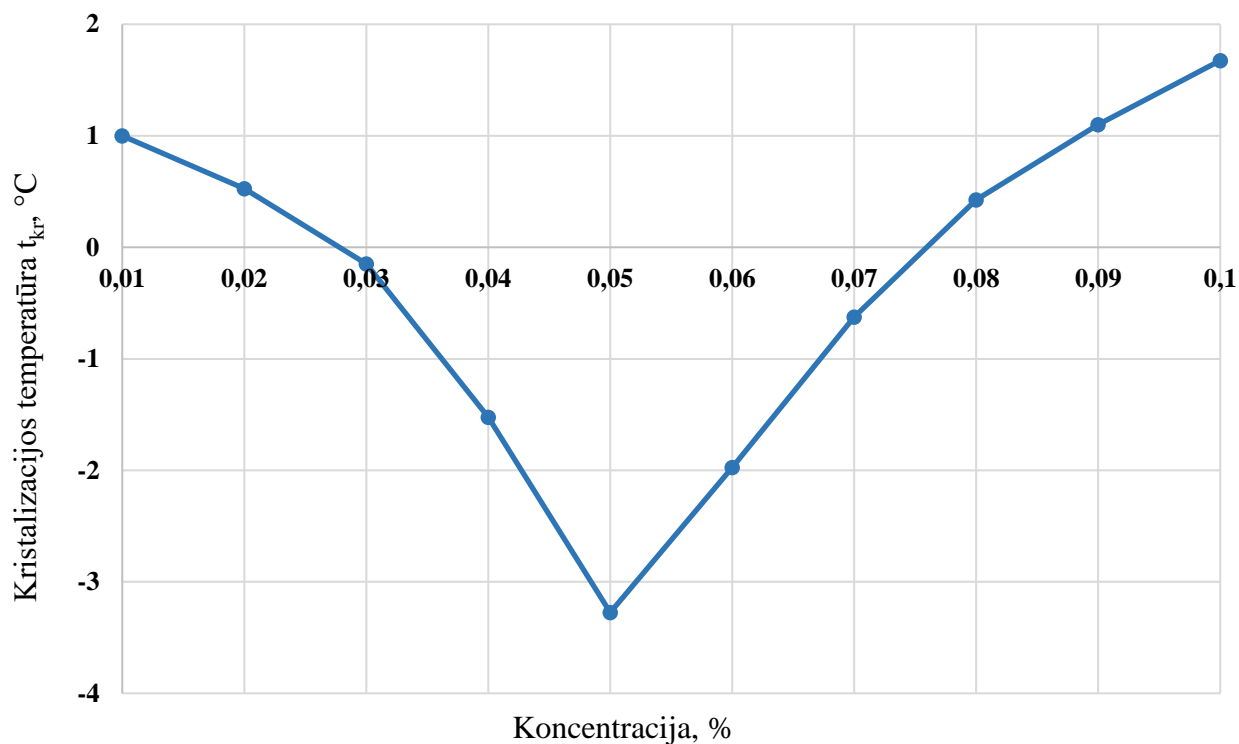
Vienas iš pagrindinių mikroelementų yra cinkas. Cinkas yra svarbus įvairių fermentų, kurie dalyvauja augalų medžiagų apykaitoje, komponentas. Kaip cinko priedas parinktas cinko chelatas (Zn 15% EDTA chelatas) dėl jo tirpumo ir suderinamumo su skystomis trąšomis (31 pav.).



31 pav. Cinko chelato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai

31-ame paveiksle pateikta cinko chelato įtakos SKT kristalizacijos temperatūrai politermė. Cinko chelato koncentracija didinta nuo 0,01% iki kol buvo pasiekta didžiausia rekomenduota šios medžiagos koncentracija (0,1%) skystose trąšose. Atsižvelgiant į gautus rezultatus priklausomai nuo cinko chelato koncentracijos SKT kristalizacijos temperatūros intervalas buvo nuo $-1,23^{\circ}\text{C}$ iki $1,5^{\circ}\text{C}$. Cinko chelatas nežymiai sumažina SKT kristalizacijos temperatūrą. Iš 31-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad žemiausia kristalizacijos temperatūra ($-1,23^{\circ}\text{C}$) gauta naudojant 0,05% cinko chelato, kuris SKT papildo 0,01% cinku (Zn^{2+}).

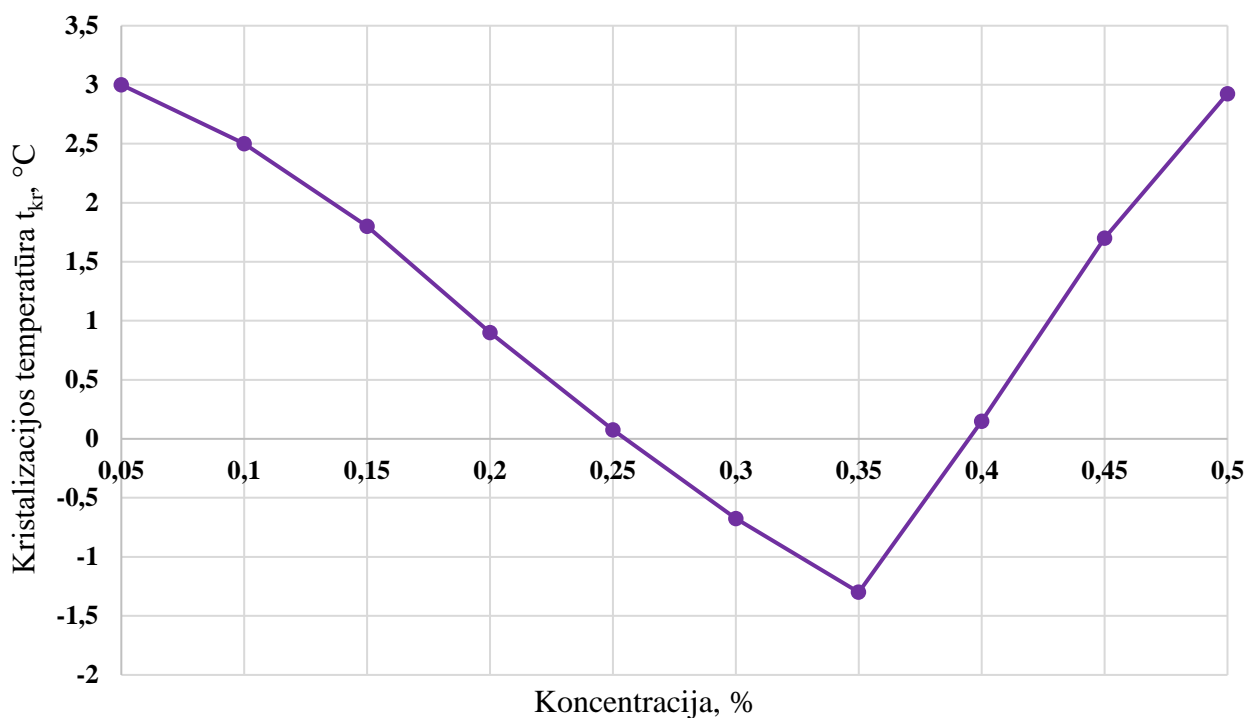
Tiek pat svarbus mikroelementas yra varis. Varis yra svarbus chlorofilo gamybai ir sėklų susidarymui bei dalyvauja fermentų veiklose augaluose. Dėl tokių pačių priežasčių, dėl kurių naudotas cinko chelatas, buvo tikslinga naudoti vario chelatą (Cu 15% EDTA chelatas) (32 pav.).



32 pav. Vario chelato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai

Iš 32-ame paveiksle pateiktų duomenų, galime teigti, kad žemiausia kristalizacijos temperatūra (-3,23 °C) buvo gauta naudojant 0,05% vario chelato, kuris SKT papildė 0,01% variu (Cu^{2+}), kurį augalai lengvai pasisavina.

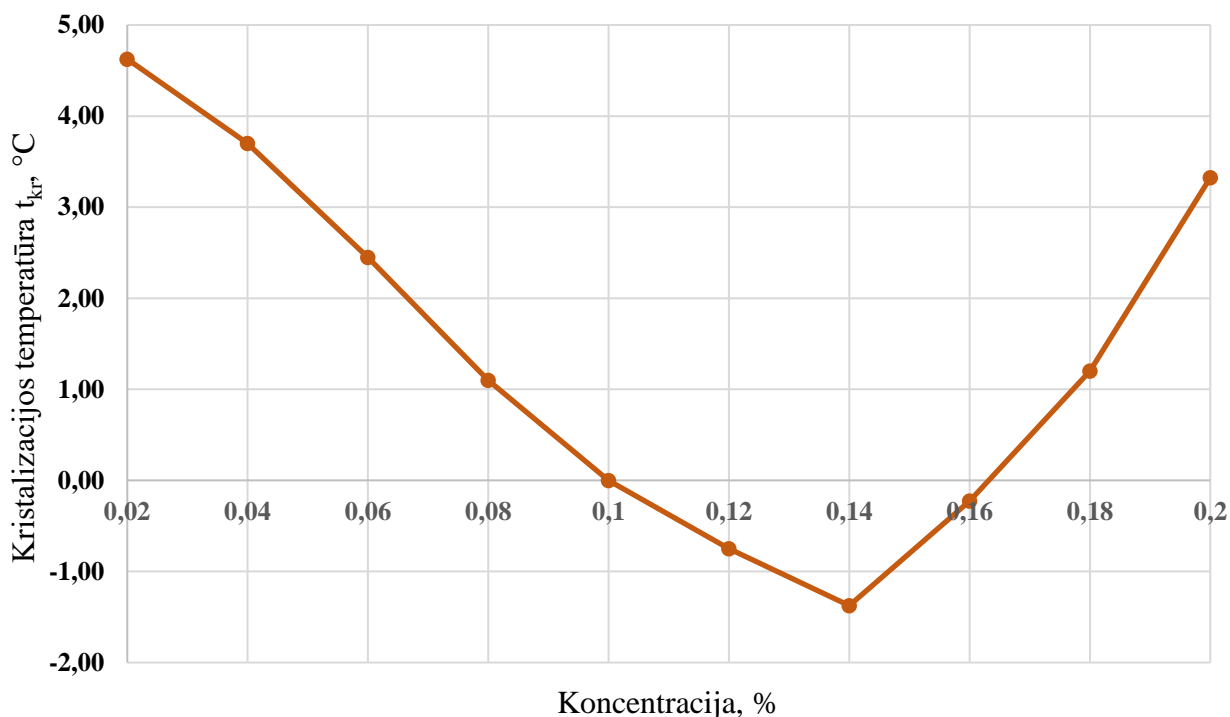
Taip pat labai svarbus augalų augimui mikroelementas - manganas. Manganas yra reikalingas fotosintezei, šaknų augimui, lignino sintezei bei azoto apytakai. Bandymui atlikti buvo naudotas mangano sulfatas (MnSO_4), nes ši medžiaga pasižymėjo geru tirpumu SKT (33 pav.).



33 pav. Mangano sulfato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai

SKT kristalizacijos temperatūros pokytis stebėtas didinant mangano sulfato koncentraciją skystose trąšose nuo 0,05% iki 0,5% MnSO_4 . Iš 33-ame paveiksle pateiktos politermės matyti, kad kai mangano sulfato koncentracija buvo padidinta iki 0,35% SKT kristalizacijos temperatūra nežymiai sumažėjo nuo -1°C iki $-1,3^\circ\text{C}$. Priklausomai nuo mangano sulfato koncentracijos SKT kristalizacijos temperatūra kinta $-1,3^\circ\text{C} - 3^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, galima teigti, kad 0,35% mangano sulfato SKT praturtina ne tik manganu (0,12% Mn), bet ir nedideliu kiekiu sieros (0,08% S).

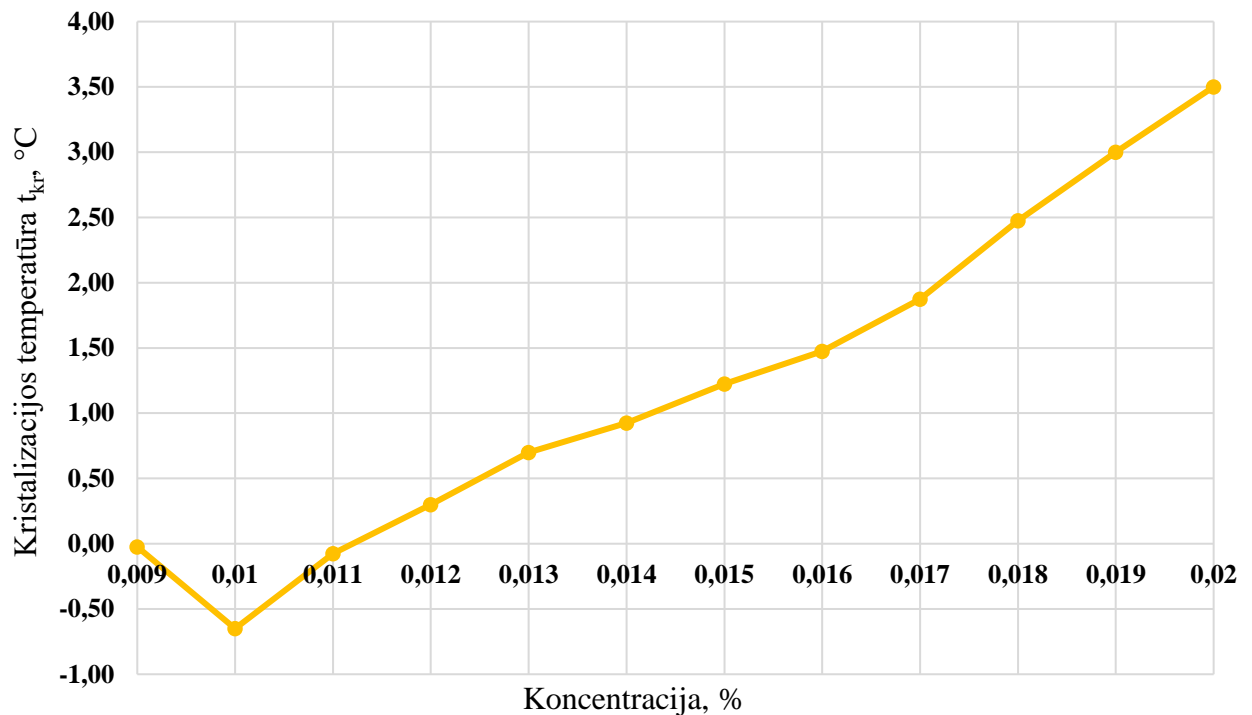
Labai svarbus augalų augimui mikroelementas yra boras. Boras atsakingas už augalų ląstelių sienelių formavimąsi. Tyrimams atlikti buvo naudota boro rūgštis (H_3BO_3) (34 pav.).



34 pav. Boro rūgšties įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai

Tyrimo metu stebėta SKT kristalizacijos temperatūros pokyčio priklausomybė nuo boro rūgšties koncentracijos. Į SKT buvo įdėta nuo 0,02% iki 0,2% H_3BO_3 . Iš 34-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad žemiausia kristalizacijos temperatūra ($-1,4^\circ\text{C}$) gauta naudojant 0,14% boro rūgšties, kuri SKT papildė 0,03% augalams prieinamu boru.

Molibdenas yra svarbus mikroelementas augalams, nes jis dalyvauja medžiagų apykaitoje susijęje su azotu. Papildyti SKT molibdenu naudotas amonio dimolibdatas ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) (35 pav.).



35 pav. Amonio dimolibdato įtaka SKT kristalizacijos temperatūrai

Iš 35-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad SKT žemiausia kristalizacijos temperatūra gauta (-0,65°C), kai buvo naudota 0,01% amonio molibdato. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, SKT papildytos 0,005% augalams prieinamu molibdatu (MoO_4^-).

Dar vienas svarbus mikroelementas augalams yra geležis. Geležis augaluose yra svarbus komponentas chlorofilo gamyboje. Tyrimui atlikti naudotas geležies sulfatas. Tačiau pastebėta, kad geležies sulfatas, kuris pasižymi ribotu tirpumu, blogai tirpo pokristalizaciniame tirpale. Dėl šios priežasties geležies sulfatas buvo atmestas kaip SKT priedas.

Ieškant tinkamų mikroelementų priedų, gautoms 3-2-14 markės skystoms kompleksinėms trąšoms, buvo atsižvelgta į medžiagų tirpumą ir jų poveikį SKT kristalizacijos temperatūrai. Remiantis šiais pagrindiniais reikalavimais tyrimo metu nustatyta, kad optimaliausia SKT papildyti 0,14% boro rūgšties, 0,35% mangano sulfato, 0,01% amonio molibdato, 0,05% vario chelato ir 0,05% cinko chelato koncentracijomis. Naudoti priedai SKT kristalizacijos temperatūrą sumažino iki -2°C. SKT pagaminti buvo naudota maišyklė. SKT maišytos 4 valandas kol pilnai buvo ištirpinti visi priedai. Buvo gautos 3-2-14 + 0,03 + 0,01 + 0,12 + 0,005 + 0,01 (N-P₂O₅-K₂O + B + Cu + Mn + Mo + Zn) markės skystos kompleksinės trąšos su mikroelementais.

2.2.4. Organiniai azoto priedai

Siekiant padidinti SKT esančią azoto koncentraciją, buvo atsižvelgta į organinės kilmės priedus. Kaip organinės kilmės azoto priedas parinktas gausialapis lubinas. Gausialapis lubinas Lietuvoje yra invazinis augalas, kurį skatinama naikinti. Lubinai, kaip ir visi ankštiniai augalai, pasižymi savybe kaupti azotą tiek šaknyse, tiek ir kitose augalo dalyse. Darbe naudoti dviejų rūšių gausialapiai lubinai: „The Chatelaine“ gausialapis lubinas (rožinės spalvos žiedai) ir laukiniai gausialapiai lubinai (violetinės spalvos žiedais). Tyrimo metu paruoštos lubinų ištraukos ir nustatyta azoto koncentracija tirpaluose (36 pav.). Gauti tirpalai naudoti 3-2-14 markės SKT.

Buvo atliktas tyrimas, kurio metu nustatyta azoto koncentracija gautose vandeninėse lubinų ištraukose. Šio tyrimo metu siekta išsiaiškinta ar įmanomą „ištraukti“ azotą iš lubinų naudojant vandenį (9 lentelė) bei nustatyti maksimalią jo koncentraciją.



36 pav. Lubinų vandeninės ištraukos

Azoto koncentracija nustatyta įvairių lubinų dalių vandeninėse ištraukose pateikta 9-oje lentelėje.

9 lentelė. Azoto koncentracija vandeninėse lubinų ištraukose

Lubinų ištraukos	Bendro azoto koncentracija, %	Amoniakinio azoto koncentracija, %	Nitratinio azoto koncentracija, %
„The Chatelaine“ gausialapiai lubinai (rožiniai žiedai)			
Šaknys	0,068	0,026	0,042
Sėklos ir ankštys	0,112	0	0,112
Žiedai	0,011	0	0,011
Lapai	0,124	0,012	0,103
Stiebai	0,303	0,044	0,259
Laukiniai gausialapiai lubinai (violetiniai žiedai)			
Šaknys	0,152	0,025	0,128
Sėklos ir ankštys	0,124	0	0,124
Žiedai	0,044	0	0,044
Lapai	0,193	0,077	0,116
Stiebai	0,371	0,063	0,308

Kaip matyti iš 9-oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad vandeninėse ištraukose yra nedidelė azoto koncentracija. Amoniakinio azoto nerasta žiedų bei sėklų ir ankščių vandeninėse ištraukose, tačiau jose buvo nustatyta nedidelės koncentracijos nitratinio azoto. Pastebėta, kad didžiausia azoto koncentracija gauta violetinio lubino stiebų ištraukose (0,371% N). Panaši koncentracija gauta ir rožinių lubinų stiebų ištraukose- 0,303% N. Taip gali būti dėl to, kad lubinai surinkti liepos pradžioje t. y. laikotarpiu kada didžioji dalis gausialapių lubinų pereina iš žydėjimo į sėklų brandinimo stadiją.

Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad lubinų vandeninėse ištraukose yra per maža azoto koncentracija, kad SKT būtų galima papildyti norimu kiekiu azoto. Dėl šios priežasties ištraukos mineralizuotos naudojant koncentruotą sieros rūgštį. Mineralizacijos metu ištraukose esantis (tiek organinės, tiek mineralinės kilmės) azotas paverčiamas į augalams lengvai prieinamą amoniakinį (10 lentelė).

10 lentelė. Azoto kiekis mineralizuotose vandeninėse lubinų ištraukose

Lubinų mineralizuotos ištraukos	Azoto koncentracija, %
„The Chatelaine“ gausialapiai lubinai (rožiniai žiedai)	
Šaknys	0,042
Sėklos ir ankštys	0,046
Žiedai	0,027
Lapai	0,015
Stiebai	0,016
Laukiniai gausialapiai lubinai (violetiniai žiedai)	
Šaknys	0,039
Sėklos ir ankštys	0,046
Žiedai	0,050
Lapai	0,016
Stiebai	0,013

Išanalizavus mineralizuotas vandenines lubinų ištraukas (10 lentelė) pastebėta, kad gaunama mažesnė azoto koncentracija lyginant su pirminiais tirpalais.

Atsižvelgiant į anksčiau gautus rezultatus pastebėta, kad tiek vandeninėse lubinų ištraukose, tiek mineralizavus gautas ištraukas buvo nustatytos mažos azoto koncentracijos, todėl toliau tyrimas atliktas mineralizavus sausas lubinų dalis (11 lentelė). Lubinams mineralizuoti naudota koncentruota sieros rūgštis, todėl mineralizuotų lubinų tirpalų (ML) pH yra 1. Naudojant ML, kaip organinį azoto priedą, rūgštinamos SKT.

11 lentelė. Azoto koncentracija mineralizuotoje sausoje lubinų sausojoje dalyje

Lubino dalis	Azoto koncentracija, %
„The Chatelaine“ gausialapių lubinų (rožinių žiedų) mineralizuota masė	
Džiovinotos šaknys	0,83
Sėklos	6,44
Žali žiedai	0,71
Džiovininti lapai	3,85
Džiovininti stiebai	0,52
Laukinių gausialapių lubinų (violetinių žiedų) mineralizuota masė	
Džiovinotos šaknys	1,33
Sėklos	5,48
Žali žiedai	0,60
Džiovininti lapai	3,30
Džiovininti stiebai	0,50

Atlikus mineralizuotų lubinų azoto analizę (11 lentelė) pastebėta, kad didžiausia azoto koncentracija gauta mineralizavus rožinių lubinų (6,44% N) ir violetinių lubinų sėklas (5,48% N). Taip pat ganėtinai didelė azoto koncentracija gauta mineralizavus rožinių lubinų džiovintus lapus (3,85% N) bei violetinių lubinų džiovintus lapus (3,30% N). Mažiausia azoto koncentracija nustatyta violetinių

lubinų (0,50% N) ir rožinių lubinų stiebuose (0,52% N), todėl galimybė naudoti juos kaip SKT priedą buvo atmesta. Taip pat remiantis gautais rezultatais buvo atmestas mineralizuotų žiedų ir šaknų tirpalų naudojimas. Nors didžiausia azoto koncentracija gauta mineralizuotų sėklų tirpale, tačiau sėkloms subrandinti reikia ilgo laiko tarpo. Kita vertus lubinas augina lapus nuo pat ankstyvo pavasario iki rudens vidurio, todėl remiantis šia priežastimi būtų tikslinga naudoti mineralizuotų rožinių lubinų lapų tirpalus (ML) SKT gamyboje.

Taip pat buvo atlikti bandymai siekiant gauti lubinų ekstraktą su 0,5N ir 1N kalio šarmo tirpalais kaip ekstrahentą. Remiantis anksčiau gautais rezultatais buvo naudoti abiejų veislių gausialapių lubinų džiovinti lapai. Išgauti ekstraktą buvo bandyta džiovintus lapus maišant 0,5N KOH tirpale bei džiovintus lapus parą mirkant 0,5N ir 1N KOH tirpaluose ir vėliau ekstrahuojant. Lubinų ekstraktai (LE) ruošti naudojant stiprų šarmą, dėl šios priežasties tirpalo pH yra 13,5. Naudojant LE kaip SKT priedą mažinamas SKT rūgštingumas.

12 lentelė. Azoto koncentracija nustatyta lubinų lapų ekstrakto

Lubinų lapai	Bendro azoto koncentracija, %	Amoniakinio azoto koncentracija, %	Nitratinio azoto koncentracija, %
0,5N KOH ekstrahuoti bandiniai			
Laukinių	8,56	2,30	6,25
„The Chatelaine“	5,76	1,49	4,28
1N KOH ekstrahuoti bandiniai			
Laukinių	5,22	0,16	5,06
„The Chatelaine“	5,72	0,77	4,95
0,5N KOH maišyti bandiniai			
Laukinių	4,27	1,24	3,03
„The Chatelaine“	4,05	1,73	2,32

Iš 12-oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad didžiausia azoto koncentracija gauta ekstrahuojant violetinių lubinų džiovintus lapus 0,5N kalio šarmo tirpalu (8,56% N). Mažiausia azoto koncentracija nustatyta lubinų ekstraktuose, kurie buvo gauti maišant tirpalus. Didžiausia azoto koncentracija nustatyta lubinų lapuose, kurie buvo džiovinti ir ekstrahuoti 0,5N kalio šarmu.

Atlikus lubinų tirpalų tyrimą buvo pastebėti skirtumai tarp skirtingai ruoštų bandinių, turinčių organinių azoto priedų. Blogiausios sudėties (iš ekstrahuota mažiausiai azoto) buvo lubinų vandeninės ištraukos tiek mineralizuotos, tiek nemineralizuotos. Visuose bandiniuose buvo nustatyta tik apie 1% azoto tirpale. Dėl šios priežasties ištraukas nėra tikslinga naudoti, kaip SKT azoto priedą, nes jos praskies skystas trąšas ir suteiks per mažą kiekį azoto. Geresni rezultatai buvo gauti išgaunant ML ir LE. Atsižvelgiant į gautus rezultatus galima teigti, kad optimaliausi SKT organinei azoto priedai: mineralizuotų „The Chatelaine“ (rožinių lubinų) lapų tirpalas (3,85% N) ir laukinių (violetinių) lubinų džiovintų lapų ekstraktas (8,56% N). Mineralizuojant lubinus nelieka atliekų, tačiau ruošiant lubinų ekstraktą lieka lubinų lapų išmirkusių kalio šarmo tirpale. Būtų tikslinga kalio šarme išmirkusius lubinų lapus panaudoti granuliuotų trąšų gamyboje.

2.2.5. Skystos kompleksinės trąšos

Viena iš svarbiausių SKT savybių yra augalų maisto medžiagų koncentracija. Atlikus skystų kompleksinių trąšų cheminę analizę (13 lentelė) buvo pastebėta, kad trąšose fosforo koncentracija yra 1,4%. Kalio koncentracija visuose trąšų bandiniuose yra apie 13,5% priklausomai nuo priedo, o chlorido koncentracija visose trąšose lygi 4%. Azoto koncentracija trąšų bandiniuose svyravo priklausomai nuo naudojamų tirpių azoto junginių. Kaip matyti iš 13-oje lentelėje pateiktų duomenų, kad į skystas kompleksines trąšas pridėjus amonio salietros, azoto koncentracija padidėja nuo 1,02% iki 3,01%. Taip pat tyrimų metu pastebėta, kad į SKT papildomai pridėjus lubinų lapų (tiek mineralizuotų, tiek naudojant kalio šarmą) azoto koncentracija trąšose padidėja iki 3,78 %.

13 lentelė. Pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracija trąšose

Trąšų markė (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O)	Trąšų sudėtis	Koncentracija, %			
		Azoto (N)	Fosforo (P ₂ O ₅)	Kalio (K ₂ O)	Chlorido (Cl)
1-2-14	PT	1,02	1,4	13,47	4,12
3-2-14	PT + NH ₄ NO ₃	3,01	1,4	13,51	4,07
4-2-14	PT + NH ₄ NO ₃ + ML	3,49	1,4	13,49	4,04
4-2-14	PT + NH ₄ NO ₃ + LE	3,78	1,4	13,62	4,05

Atsižvelgiant į anksčiau atliktus ir išsamiai aprašytus tyrimo duomenys (2.2.3 skyrelis) į SKT pridėta mikroelementų priedų (14 lentelė). Priedų koncentracija parinkta atsižvelgiant į poreikį papildyti SKT mikroelementais bei sumažinti kristalizacijos temperatūrą. Atsižvelgiant į šiuos kriterijus buvo gautos 4-2-14 + 0,03 + 0,01 + 0,12 + 0,005 + 0,01 markės SKT papildytos mikroelementais.

14 lentelė. Mikroelementų priedų koncentracija trąšose

Priedas	Vario chelatas	Cinko chelatas	Mangano sulfatas	Boro rūgštis	Amonio dimolibdatas
Priedų su mikroelementais koncentracija trąšose, %	0,05	0,05	0,35	0,14	0,01
Gryno mikroelemento koncentracija trąšose, %	0,01	0,01	0,12	0,03	0,005

Skystoms kompleksinėms trąšoms, priklausomai nuo jų naudojimo, svarbios yra šios savybės: pH, tankis, klampa, kristalizacijos temperatūra, korozijos rodikliai. Iš šių savybių viena svarbiausių yra kristalizacijos temperatūra. Esant aukštai kristalizacijos temperatūrai šaltesniame klimate SKT išsikristalizuoja, todėl jose sumažėja augalams reikiamų maisto medžiagų, apsunksta jų laikymas ir tokias skystas trąšas sunkiau naudoti. Atsižvelgiant į keliamus reikalavimus skystoms trąšoms, buvo atliktas SKT fizikinių – cheminių savybių tyrimas (15 lentelė).

15 lentelė. Trąšų fizikinės – cheminės savybės

Trąšų markė (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O)	Trąšos (sudėtis)	Kristalizacijos temperatūra, °C	Tankis, kg/m ³	Klampa, mm ² /s	pH
1-2-14	PT	10,4	1173	2,45	4,5
3-2-14	PT + NH ₄ NO ₃	-2,0	1192	1,43	3,7
4-2-14	PT + NH ₄ NO ₃ + ML	-2,65	1183	1,36	2,7
4-2-14	PT + NH ₄ NO ₃ + LE	-0,95	1185	1,38	4,0

Iš 15-oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūra yra aukšta: 10,4 °C, todėl buvo atsižvelgta į PT kristalizacijos temperatūros mažinimą. Tyrimo metu nustatyta, kad į PT pridėjus 7% amonio nitrato ir mikroelementų (15 lentelė) gautos skystos kompleksinės trąšos su mikroelementais, kurių kristalizacijos temperatūra yra -2°C. Kaip matyti iš 15-oje lentelėje pateiktų duomenų, kad pridėjus įvairių priedų sumažėja trąšų pH – 3,7 ir klampa – 1,43 mm²/s, bet padidėja tankis iki 1192 kg/m³. Į SKT + ME pridėjus 2% ML sumažėja ne tik kristalizacijos temperatūra (-2,65°C), bet ir kitos savybės: pH – 2,7, tankis – 1183 kg/m³ ir klampa – 1,36 mm²/s. Taip pat į SKT + ME buvo pridėta 2% LE. Naudojant LE pakilo net tik trąšų kristalizacijos temperatūra (-0,95°C), bet ir pH – 4,0. Pastebėta, kad SKT + ME su LE gautas tankis (1183 kg/m³) ir klampa (1,38 mm²/s) yra artimi trąšoms su ML. Pagamintos SKT pasižymi skaidria išvaizda, nesidrumsčia ir nesudaro nuosėdų net praėjus ilgam laikui (37 pav.).



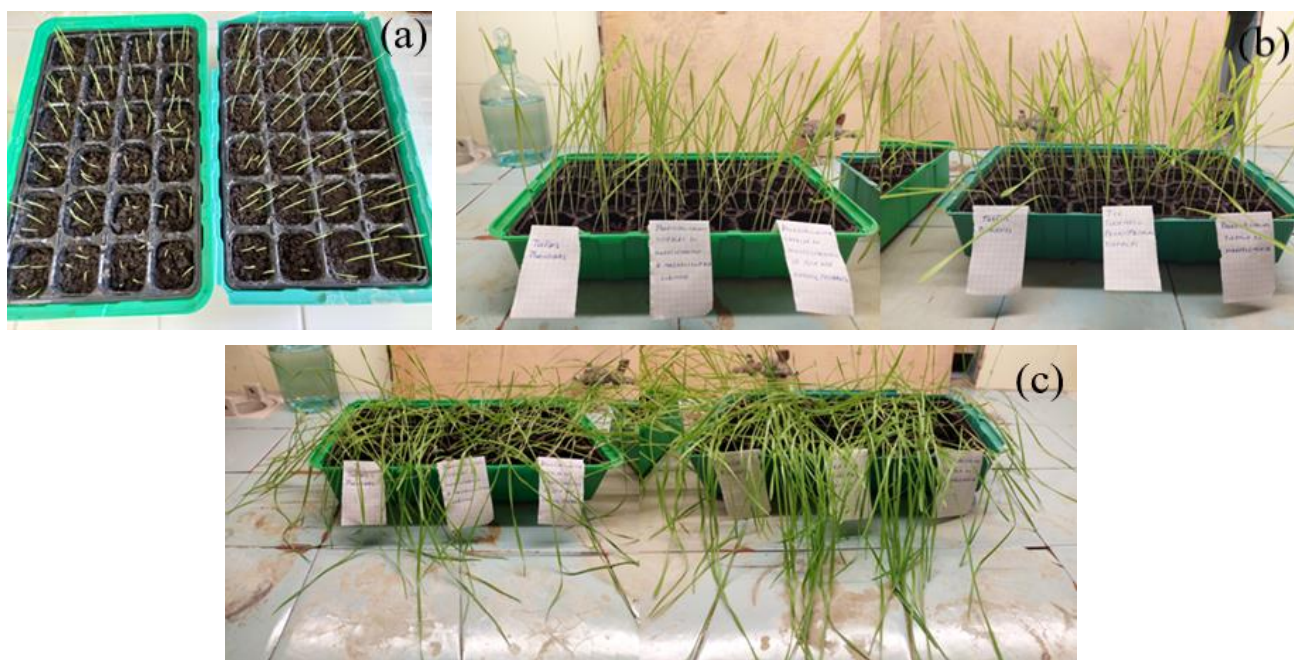
37 pav. SKT: a) PT; b) 3-2-14+ ME; c) 4-2-14 + ME (su ML); d) 4-2-14 + ME (su LE)

Atsižvelgiant į skystoms kompleksinėms trąšoms keliamus reikalavimus gautos SKT, naudojant PT kaip „bazinį“ tirpalą, kurios atitinka trąšoms keliamus reikalavimus. Įsitikinti paruoštu SKT agrocheminiu efektyvumu buvo atliktas mikrovegetacinis bandymas.

2.2.6. Agrocheminio efektyvumo tyrimas

Skystų kompleksinių trąšų agrocheminio efektyvumo įvertinimui atlikti buvo naudotas modifikuotas mikrovegetacinių bandymų metodas. Jis leido daryti išvadas apie trąšose esančių maisto medžiagų pasisavinamumą ir poveikį augalams. Bandymo patikimumui užtikrinti buvo naudoti specialūs vienodos talpos plastikiniai indeliai pripildyti po 50g (pH 6,6) priemolio dirvožemio, kuris paimtas iš Kieliškių k., Kaišiadorių r. sav. Užtikrinti bandymo patikimumą buvo

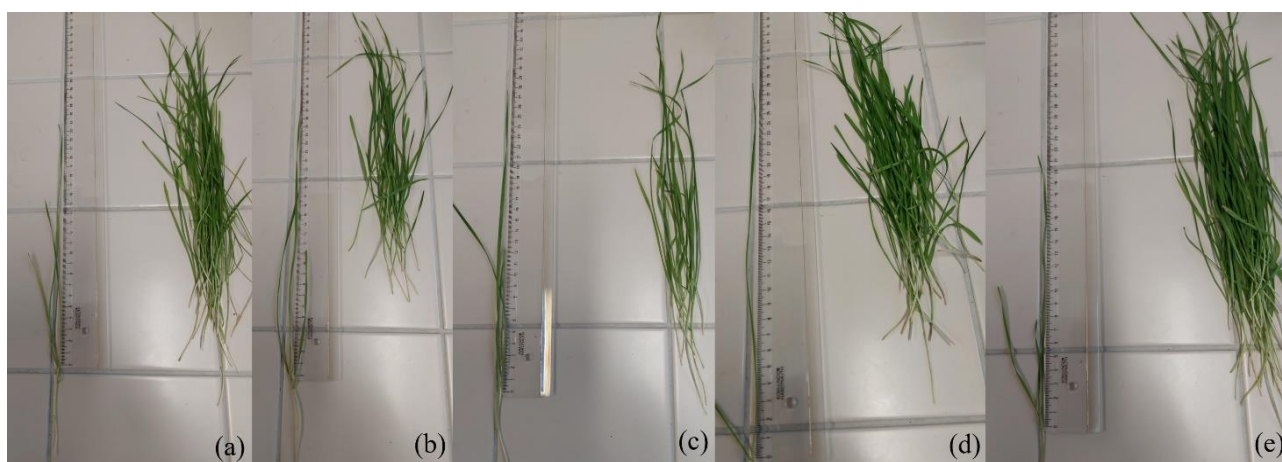
paruošti 5 analogiški bandiniai. Kadangi gautų SKT sudėtyje yra chlorido jas naudoti būtų tinkamiausia laukų tręšimui vasaros metu, todėl tyrimui buvo parinkti vasariniai kviečiai (38 pav.).



38 pav. Vasariniai kviečių daigai: a- po vienos savaitės; b- po dviejų savaitių; c- po keturių savaitių (prieš nupjovimą)

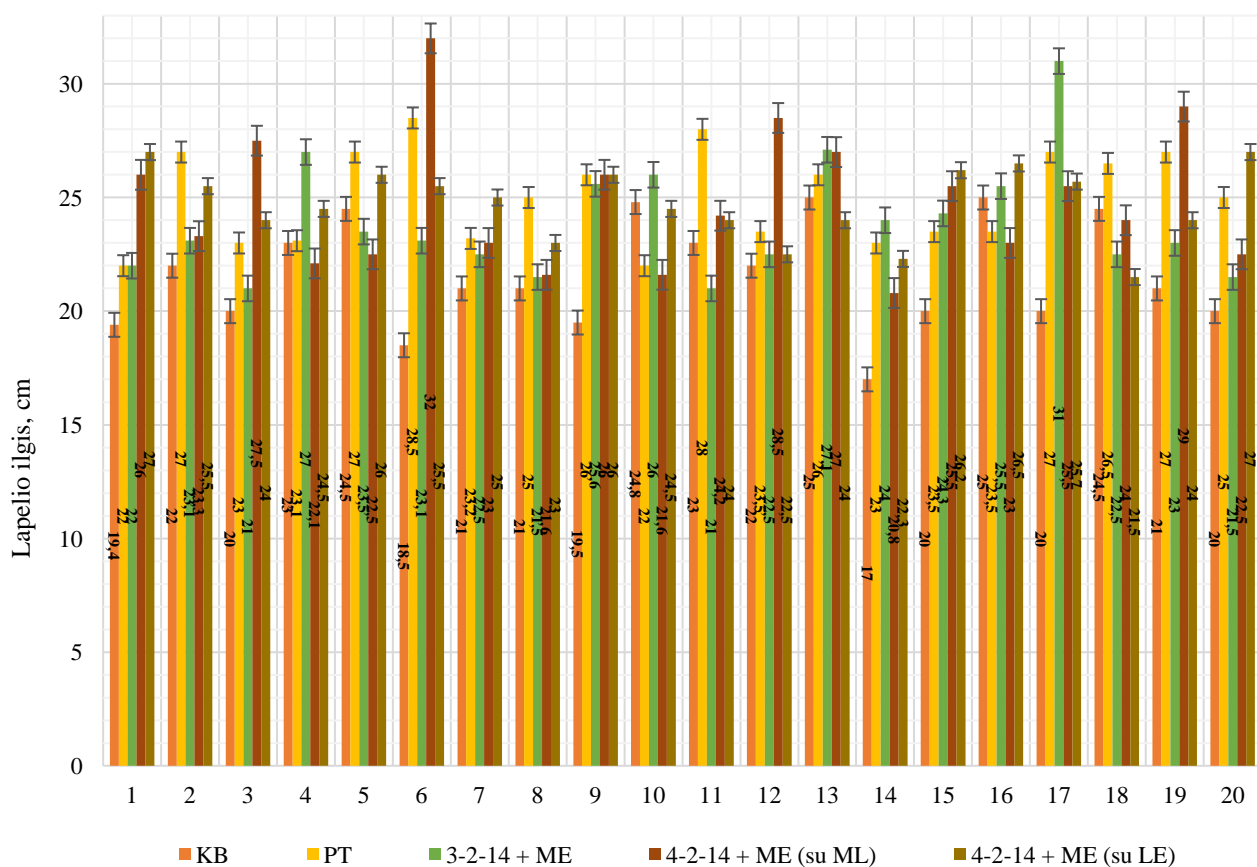
Kviečiai buvo iš anksto sudaiginti prieš sėjimą. Į kiekvieną indelį įsėta po 4 kviečių grūdus. Sudygę kviečiai buvo tręšti pagamintomis SKT. Tręšti buvo po 8 bandinius, tuo tarpu 16 bandinių netręšti t.y. laistomi distiliuotu vandeniu. Apšvietimui buvo naudota dirbtinė dienos lempos šviesa.

Kviečiai buvo auginti iki tol kol dėl beveik visiško maisto medžiagų suvartojimo, daigų lapeliai pradėjo gelsti. Pastebėjus šiuos požymius daigai buvo nupjauti. Po nupjovimo įvertintas augalų ir lapelių skaičius bei lapelių aukštis, augalų sausa masė ir pelenų (mineralinių medžiagų) kiekis. Bandymas buvo atliekamas 4 savaites. Laikotarpis buvo registruojamas nuo kviečių sudygimo iki jų nupjovimo. Parinkti 20 kviečių daigų ir išmatuoti jų lapelių ilgai (39 pav.).



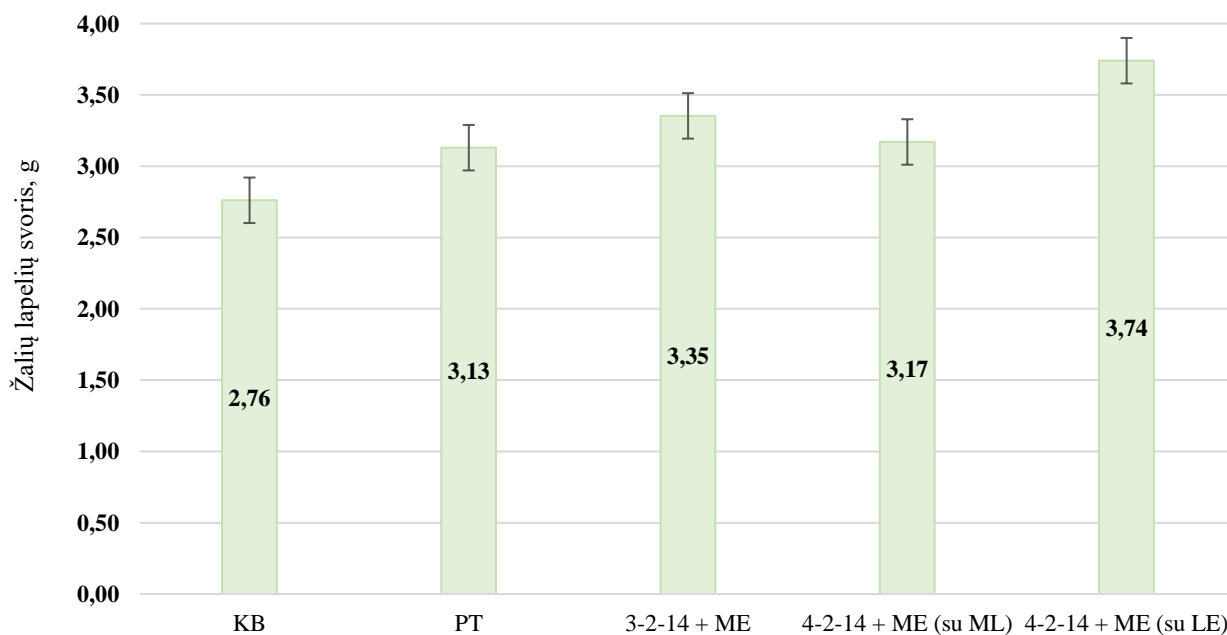
39 pav. Kviečių daigai tręšti: a) KB, b) PT, c) 3-2-14+ ME, d) 4-2-14 + ME (su ML), e) 4-2-14 + ME (su LE)

Kviečių lapelių ilgių rezultatai buvo analizuoti naudojant Microsoft Excel programą vienpusės dispersinės analizės metodu (ANOVA) [55]. Rezultatai išreikšti ne mažiau kaip dviejų matavimų vidurkių \pm standartinis nuokrypis. Rezultatai apskaičiuoti 95% tikslumu. Visais atvejais reikšmingumo lygmuo $p \leq 0,05$. Įvertintas vidurkių skirtumas tarp grupių. Gauti rezultatai pagal, kuriuos matyti, kad tręštų kviečių daigų lapelių ilgiai buvo pastebimai ilgesni negu kontrolinio bandinio (40 pav.). Pastebėta, kad didžiausias lapelių ilgių vidurkis buvo gautas naudojant pokristalizacinį tirpalą. Šiuo atveju lapelių ilgių vidurkis siekė 25,0 cm. Trumpiausi lapeliai gauti kontrolinio bandinio – 21,6 cm. Naudojant skystas kompleksines trąšas su mineralizuotais lubiniais ir SKT su lubinų ekstraktu gauti lapelių ilgių vidurkiai artimi vienas kitam: 24,8cm ir 24,9 cm. Iš tręštų bandinių mažiausias lapelių ilgių vidurkis gautas naudojant skystas kompleksines trąšas su mikroelementais (24,0 cm).



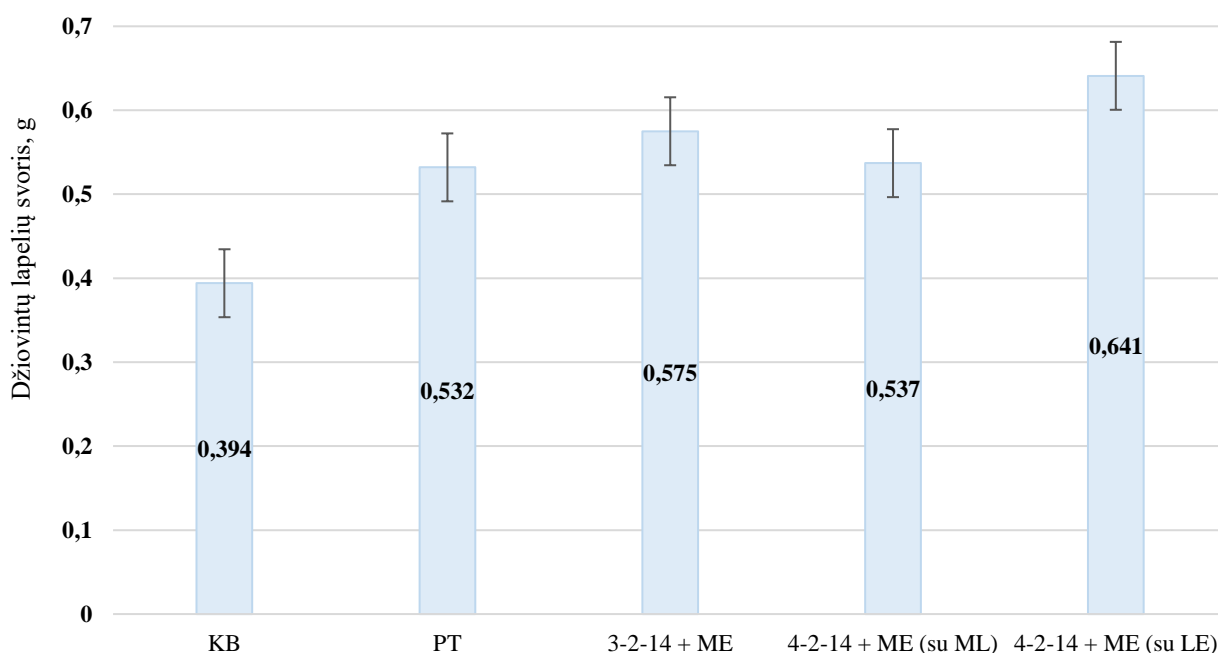
40 pav. Vasarinių kviečių daigų lapelių ilgio priklausomybė nuo tręšimui naudotų trąšų

Atlikus tyrimą pastebėta, kad žaliame augale priklausomai nuo rūšies, yra nuo 70 iki 95% vandens. Pasvėrus ką tik nupjautus žalius daigus nustatyta, kad vasariniai kviečiai (kurie buvo tręšiami augimo laikotarpiu) yra sunkesni negu trąšomis netręšti kviečiai (41 pav.). Nors didžiausią to svorio dalį sudaro vanduo (virš 80%) vis dėl to sunkiausi žali daigai gauti naudojant 4-2-14 + ME (su lubinų ekstraktu) (3,74g), o lengviausi- kontrolinio bandinio (2,76g). Atlikus bandymą nustatyta, kad naudojant PT, 3-2-14 + ME ir 4-2-14 + ME (su mineralizuotais lubiniais) markės trąšas žalių daigų svoris buvo gautas artimas vienas kitam: 3,13 g, 3,35 g ir 3,17 g.



41 pav. Vasarinių kviečių daigų žalių lapelių svorio priklausomybė nuo trąšų

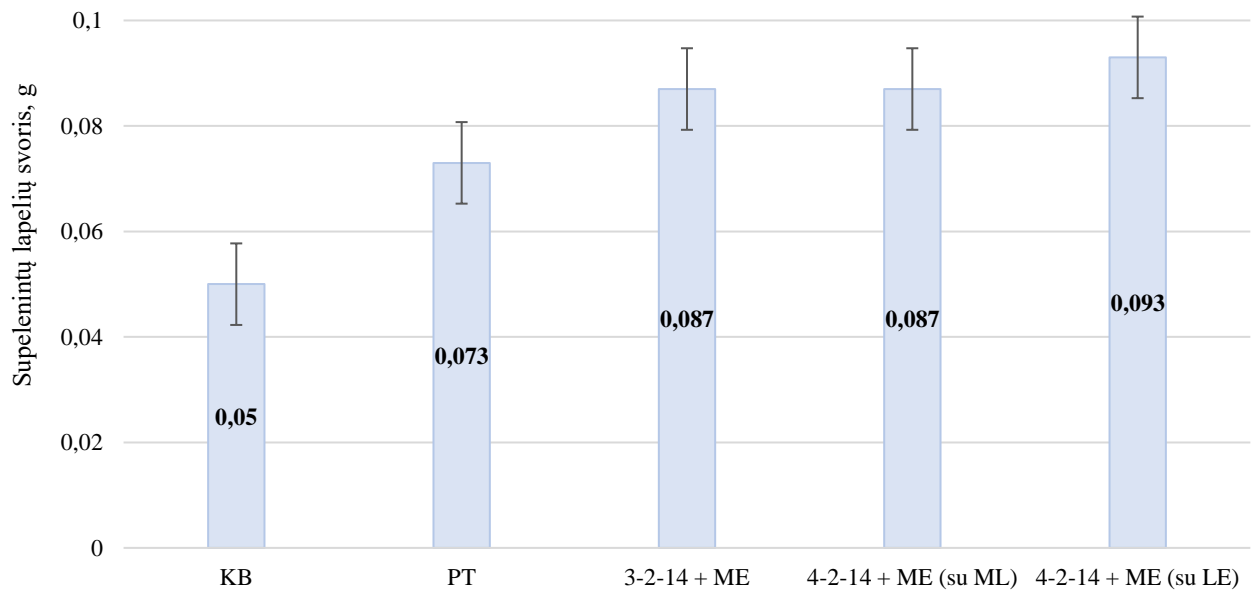
Išanalizavus sausą masę paprastai apstebimą, kad 92% jos sudaryta iš anglies, vandenilio ir deguonies. Tik apie 8% yra mineralinė dalis [4]. Vasarinių kviečių daigų džiovintų lapelių svorio priklausomybės nuo trąšų diagrama pateikta 42 – ame paveiksle.



42 pav. Vasarinių kviečių daigų džiovintų lapelių svorio priklausomybė nuo trąšų

Iš 42-ame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad sunkiausia sausa dalis gauta naudojant 4-2-14 + ME (su lubinų ekstraktu) markės trąšas- 0,641g. Mažiausia sausa masė gauta kontrolinio bandinio- tik 0,394g. Naudojant PT, 3-2-14 + ME bei 4-2-14 + ME (su ML) markės trąšas sausos augalo masės dalies svoriai buvo artimi vienas kitam: 0,532 g, 0,575 g ir 0,537 g.

Atliekant tyrimą išdžiovinti daigai buvo supeleninti 700°C temperatūroje (43 pav.).



43 pav. Vasarinių kviečių daigų supelenintų lapelių svorio priklausomybė nuo trąšų

Iš 43-iam paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad yra akivaizdus skirtumas tarp mineralinių medžiagų kiekio tręštuose ir netręštuose daiguose. Didžiausias kiekis mineralinių medžiagų gautas naudojant 4-2-14 + ME (su lubinų ekstraktu) (0,093g), o mažiausias kiekis kontrolinio bandinio – 0,05g. Pastebėta, kad naudojant 3-2-14 + ME ir 4-2-14 + ME (su ML) markės trąšas gautas toks pats kiekis mineralinių medžiagų: 0,087 g. Tręštų pokristalizaciniu tirpalu kviečių mineralinių medžiagų kiekis buvo lygus 0,073 g.

Taip pat buvo įvertintas trąšų poveikis dirvožemio pH (16 lentelė). Pradinis dirvožemio pH – 6,6 . Kaip matyti iš 16-oje lentelėje pateiktų duomenų, mažiausias poveikis dirvožemio pH buvo naudojant 3-2-14 + ME markės skystas trąšas. Didžiausias įtaką dirvožemio pH turėjo 4-2-14 + ME (su mineralizuotais lubiniais) markės trąšos. Taip pat galima teigti, kad pokristalizacinio tirpalo ir 4-2-14 + ME (su lubinų ekstraktu) markės trąšų poveikis dirvožemio pH buvo labai panašus.

16 lentelė. Trąšų poveikis dirvožemio pH

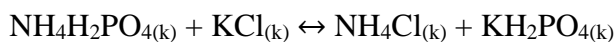
Trąšos	KB	PT	3-2-14 + ME	4-2-14 + ME (su ML)	4-2-14 + ME (su LE)
Dirvožemio pH	6,6	6,26	6,35	6,15	6,24

Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, kad pačios efektyviausios pagamintos SKT buvo 4-2-14 + ME (su lubinų ekstraktu) markės. Mažiausiai veiksmingas buvo pokristalizacinis tirpalas. Iš visų naudotų trąšų bandinių kviečių lapelių ilgių, sausos bei pelenų masės rezultatai nebuvo nei vieni artimi kontroliniam bandiniui kas parodo, kad augalai maisto medžiagas pasisavino. Visos trąšos buvo mažiau ar daugiau veiksmingos.

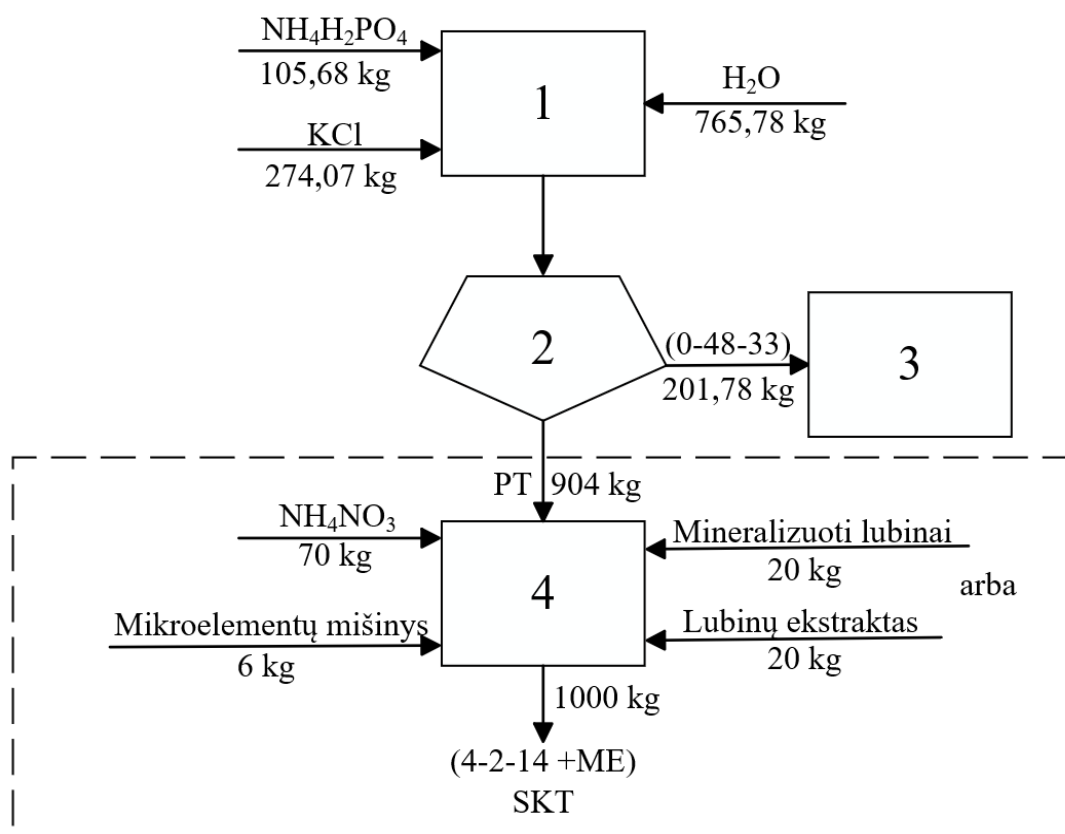
3. Inžinerinė dalis

Vykstant konversijai vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose kietoje fazėje (KF) išsikristalيزuoja kalio dihidrofosfatas bei gaunama skystoji fazė (SF), kurioje lieka pokristalizacinis tirpalas (PT) (44 pav.).

Amonio dihidrofosfato ir kalio chlorido mainų reakciją vyksta pagal šią lygtį:



Apskaičiuotas kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato, atsižvelgiant į medžiagų tirpumą, suminis molių skaičius norint gauti sotų tirpalą yra 5,5 mol. Atlikus tyrimus, buvo nustatyta, kad esant 60°C temperatūrai, optimaliausias $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ir KCl molinis santykis yra 0,2 : 0,8. Įvertinus kalio dihidrofosfato ir SKT gamybos sąlygas buvo apskaičiuotas reikalingų žaliavų kiekis norint pagaminti 1 toną SKT su mikroelementais (17 lentelė).



44 pav. Skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais ir kalio dihidrofosfato gavimo blokinė schema: 1- KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sąveika; 2- PT ir $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ atskyrimas; 3- $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ tolesnis perdirbimas į granuluotą trąšą; 4- SKT gamyba

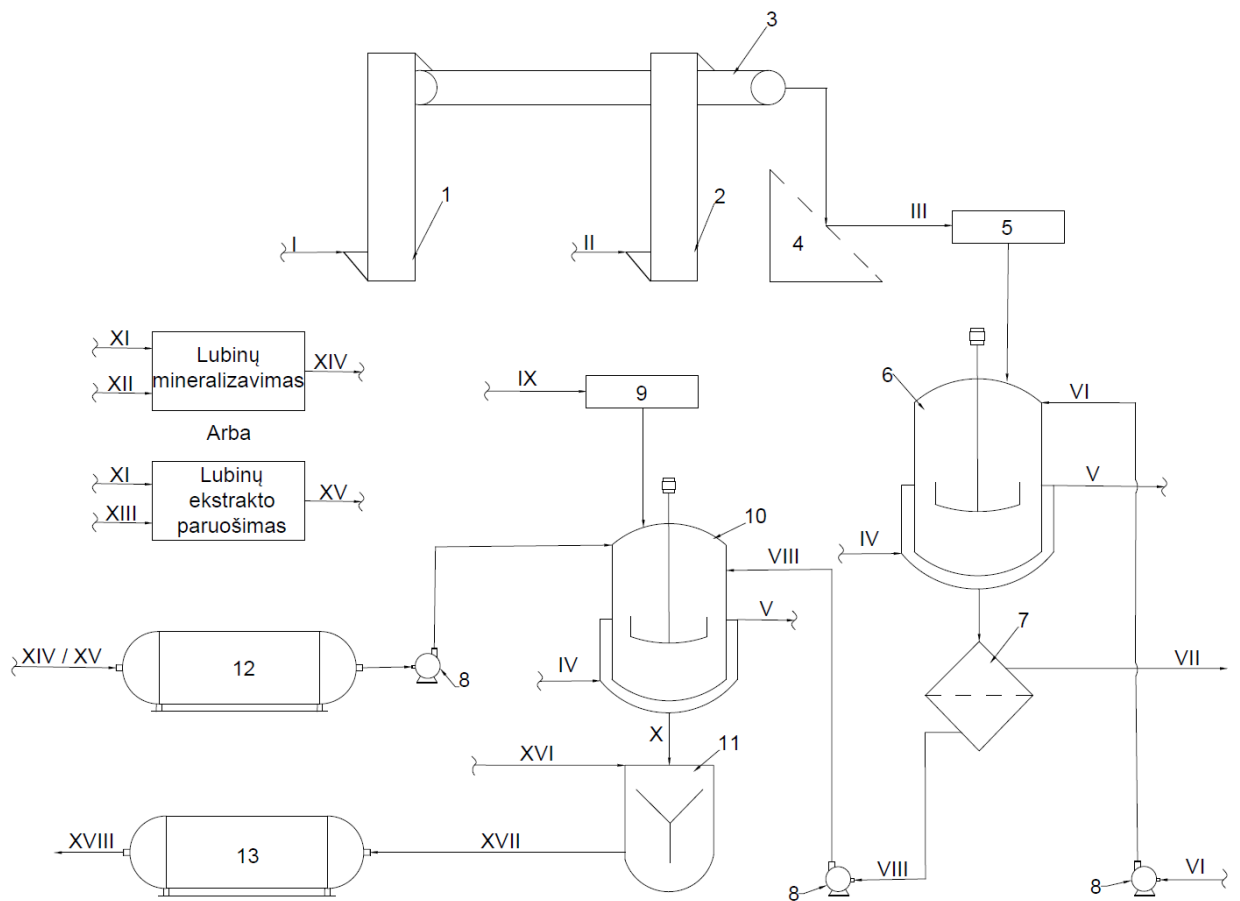
17 lentelė. Medžiagų srautai reikalingi gauti SKT su mikroelementais

Žaliavos	Kiekis, kg	Produktai	Kiekis, kg
KDF ir PT gavimas			
KCl	274,07	KDF (drėgmės kiekis 17%)	241,53
NH ₄ H ₂ PO ₄	105,68		
H ₂ O	765,78		
Viso:	1145,53	Viso:	1145,53
Mineralizuotų lubinų tirpalo paruošimas*¹			
H ₂ SO ₄ (56% konc.)	13,82	ML	20
Džiovinti lubinų lapai (drėgmės kiekis 4,1%)	6,18		
Viso:	20	Viso:	20
Lubinų ekstrakto paruošimas*²			
KOH	0,58	LE Lubinų lapai (drėgmės kiekis 18,3%)	20
H ₂ O	19,92		
Džiovinti lubinų lapai (drėgmės kiekis 4,1%)	3,53		
Viso:	24,03	Viso:	24,03
SKT su mikroelementais gavimas			
Pokristalizacinis tirpalas	904	Skystos kompleksinės trąšos su mikroelementais (ir NH ₄ NO ₃ + lubinų tirpalu)	1000
NH ₄ NO ₃	70		
ML* ¹ arba LE* ²	20		
Mikroelementų mišinys* ³	6		
Viso:	1000	Viso:	1000

Mikroelementų mišinys*³ sudarytas iš druskų bei chelatų ir šiam mišiniui papildyti mikroelementais 1 toną SKT reikia: 0,5 kg cinko chelato, 0,5 kg vario chelato, 3,5 kg mangano sulfato, 1,4 kg boro rūgšties, 0,1 kg amonio molibdato.

Iš 17-oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad mineralizuotų lubinų tirpalui paruošti sunaudota 6,18 kg koncentruotos sieros rūgšties (227,73 €/t), kai lubinų ekstraktui paruošti naudota 0,58kg kalio šarmo (807,74 €/t). Remiantis gautais rezultatais, galime teigti, kad kalio šarmas yra brangesnis už sieros rūgštį, bet KOH labiau apsimoka naudoti SKT gamyboje ruošiant LE. Kalio šarmas mažina trąšų rūgštingumą, todėl SKT gali būti pritaikytos platesniam vartojimui. Tačiau naudojant H₂SO₄, ruošti ML, gautos SKT tinkamesnės rūgščių dirvą mėgstantiems augalams. Pasirinkimas priklauso nuo SKT paskirties.

Pokristalizacinio tirpalo perdirbimo į skystas kompleksines trąšas su mikroelementais gamybos schema pateikta 45 pav.



45 pav. Skystų kompleksinių trąšų su mikroelementais gamybos technologinė schema: 1- amonio dihidrofosfato elevatorius; 2- kalio chlorido elevatorius; 3- juostinis transporteris; 4- sijoklis; 5- amonio dihidrofosfato ir kalio chlorido dozatorius; 6- reaktorius; 7- filtras; 8- siurblys; 9- amonio nitrato dozatorius; 10- reaktorius-maišytuvas; 11- standartizatorius; 12- lubinų tirpalo talpykla; 13- SKT talpykla; I- amonio dihidrofosfatas; II- kalio chloridas; III- kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mišinys; IV- garas; V- kondensatas; VI- vanduo; VII- kristalinis kalio dihidrofosfatas; VIII- pokristalizacinis tirpalas; IX- amonio nitratas; X- skystos kompleksinės trąšos; XI- išdžiovinti lubinai; XII- koncentruota sieros rūgštis; XIII- kalio šarmo tirpalas; XIV- mineralizuotų lubinų tirpalas; XV- lubinų kalio šarmo ekstraktas; XVI- mikroelementų mišinys; XVII- skystos kompleksinės trąšos su mikroelementais; XVIII- SKT + ME į saugyklą

Amonio dihidrofosfatas ir kalio chloridas tiekiami elevatoriais (1, 2) ant juostinio transporterio (3). Juostiniu transporteriu amonio dihidrofosfato ir kalio chlorido mišinys tiekiamas į sijoklį (4), kuriame atskiriamos reikalingos frakcijos bei druskų mišinys pasveriamas. Per dozatorių (5) druskų mišinio reikiamas kiekis dozuojamas į reaktorių (6). Papildomai į reaktorių (6) tiekiamas reikalingas kiekis vandens, kuriame ištirpinamas druskų mišinys ir pradeda vykti konversijos reakcija. Reaktorius šildomas naudojant vandens garus, palaikant 60 °C temperatūrą jame. Pasibaigus reakcijai filtre (7) atskiriamas išsikristalizavęs kalio dihidrofosfatas, kuris tiekiamas tolimesniam perdirbimui į kietas KP trąšas. Filtre (7) atskirtas pokristalizacinis tirpalas siurbliu (8) tiekiamas į reaktorių-maišyklę (10). Dozatoriumi (9) į reaktorių (10) dozuojamas reikiamas kiekis amonio nitrato bei iš talpyklos (12) tiekiamas mineralizuotų lubinų tirpalas arba lubinų ekstraktas. Gaunamos skystos kompleksinės trąšos, kurios tiekiamos į standartizatorių (11), kuriame pridedama nustatytas kiekis mikroelementų priedų. Gautos skystos kompleksinės trąšos su mikroelementais tiekiamos į talpyklą (13), o po to į saugyklą, kur vėliau bus supakuotos ir sandėliuojamos.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata apibūdinama kaip visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba kad ji būtų kiek įmanoma sumažinta. Siekiant užtikrinti, kad darbuotojų sveikatai gresiančios rizikos būtų pilnai kontroliuojamos reikia identifikuoti cheminių, fizinių, ergonominių ar kitų rizikos veiksnių sukeltus pavojus esant galimybei pilnai pašalinti arba nustatyti prevencines priemones. Be to, reikia išnagrinėti ir gamybos technologinio proceso bei jo įrenginių saugumą, numatyti galimas avarijas ir priemones joms išvengti. Pirmiausiai atsižvelgiama į kolektyvines apsaugos priemones. Jas naudojant siekiama pašalinti kylančią riziką darbo vietoje jos atsiradimo vietoje, pavyzdžiui naudojant oro vėdinimo sistemas pašalinti technologinių procesų metu užterštą orą taip palaikant gerą oro kokybę darbovietėje. Jeigu kolektyvinės apsaugos priemonių nepakanka apsaugoti nuo rizikos yra naudojamos asmeninės apsaugos priemonės, kurios parenkamos pagal darbo vietos rizikas: apsauginiai šalmai, ausų apsaugos priemonės, apsauginiai akiniai, respiratoriai, pirštines, apsauginiai batai, specialus apsauginiai drabužiai [57].

Chemijos pramonėje, kaip ir kitose pramonės šakose, susiduriama su įvairiomis rizikomis. Šiuo atveju labiausiai atsižvelgiama į cheminių medžiagų, jų produktų ir atliekų keliamą riziką. Reikia pažymėti, kad cheminės medžiagos pavojingomis laikomos ne tik dėl toksikologinių arba fizikinių - cheminių savybių. Iš tikrųjų reikia atsižvelgti ir į cheminių medžiagų temperatūra bei slėgį, jų gebėjimą išstumti deguonį ir fizinius būdus, kuriais juos yra naudojamos arba valdomos dėl kurių susidaro cheminių medžiagų pavojingos charakteristikos. Norint kiek įmanomą sumažinti arba visiškai panaikinti riziką reikia žinoti naudojamų cheminių medžiagų chemines ir fizikines savybes, kaip su jomis elgtis, naudoti bei jų keliamus pavojus sveikatai, žmogaus saugai ir aplinkai. Tam aprašyti yra naudojami duomenų saugos lapai (SDL). Aprašomų skystų kompleksinių trąšų su mikroelementais gamyboje naudojamos įvairios cheminės medžiagos sukeliančios skirtingas rizikas ir reikalaujančios tam tikrų apsaugos priemonių (18 lentelė) [58, 59].

18 lentelė. Cheminių medžiagų keliamo pavojaus charakteristikos [60 – 69]

EB numeris	CAS numeris	Cheminė medžiaga	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė- prevencinis	Atsargumo frazė- atoveikis
233-140-8	10043-52-4	Kalio chloridas	H302 Kenksminga prarijus. H315 Dirgina odą. H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.	P264 Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.	P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P337+P313 Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją. P332 + P313 Jeigu sudirginama oda: kreiptis į gydytoją. P301 + P312 PRARIJUS: pasijutęs blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR

					INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją / ...
231-764-5	7722-76-1	Amonio dihidrofosfatas	<p>H315 Dirgina odą.</p> <p>H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>H335 Gali dirginti kvėpavimo takus.</p> <p>H413 Gali sukelti ilgalaikį kenksmingą poveikį vandens organizmams.</p>	<p>P261 Stengtis neįkvėpti dulkių/garų.</p> <p>P271 Naudoti tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje.</p> <p>P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p> <p>P280 Mūvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių apsaugos/ naudoti veido apsaugos priemones.</p>	<p>P302+P352 PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu vandens kiekiu.</p> <p>P304 + P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.</p> <p>P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P333 + P313 Jeigu sudirginama oda arba ją išberia: kreiptis į gydytoją.</p>
229-347-8	6484-52-2	Amonio nitratas	<p>H272 Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.</p> <p>H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.</p>	<p>P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>P220 Laikyti/sandėliuoti i atokiau nuo degių medžiagų.</p> <p>P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.</p>	<p>P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P371+P380+P375 Didelio gaisro ir didelių kiekių atveju: evakuoti zoną. Gaisrą gesinti iš toli dėl sprogimo pavojaus.</p>
215-185-5	1310-73-2	Natrio šarmas	<p>H290 Gali ėsdinti metalus.</p> <p>H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p>	<p>P233 Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.</p> <p>P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.</p>	<p>P303+P361+P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p> <p>P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P310 Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p>

231-639-5	7664-93-9	Sieros rūgštis	<p>H290 Gali ėsdinti metalus.</p> <p>H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p>	<p>P280 Mūvēti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemonės.</p>	<p>P301+P330+P331 PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo</p> <p>P303+P361+P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p> <p>P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P310 Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p>
233-139-2	10043-35-3	Boro rūgštis	<p>H360FD Gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.</p>	<p>P201 Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.</p> <p>P280 Mūvēti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemonės/naudoti klausos apsaugos priemonės/...</p>	<p>P308+P313 Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.</p>
232-089-9	10034-96-5	Mangano (II) sulfatas	<p>H318 Smarkiai pažeidžia akis.</p> <p>H373 Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.</p> <p>H411 Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>P260 Neįkvėpti dulkių.</p> <p>P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p>	<p>P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P314 Pasijutus blogai, kreiptis į gydytoją.</p> <p>P391 Surinkti ištekėjusią medžiagą.</p>
248-517-2	27546-07-2	Amonio dimolibdatas	<p>H332 Kenksminga įkvėpus.</p>	<p>P261 Stengtis neįkvėpti dulkių.</p> <p>P271 Naudoti tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje.</p>	<p>P304 + P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.</p> <p>P301 + P312 PRARIJUS: pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją / ...</p>

237-864-5	14025-15-1	Vario chelatas	<p>H302 Kenksminga prarijus.</p> <p>H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.</p>	<p>P264 Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą.</p> <p>P270 Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti.</p> <p>P280 Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemonės.</p>	<p>P301 + P312 PRARIJUS: pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją / ...</p> <p>P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P330 Išskalauti burną.</p> <p>P337 + P313 Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.</p>
237-865-0	14025-21-9	Cinko chelatas	<p>H303 Gali būti kenksminga prarijus.</p> <p>H320 Sukelia akių dirginimą.</p>	<p>P264 Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą.</p> <p>P270 Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti.</p>	<p>P301 + P312 PRARIJUS: pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją / ...</p> <p>P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P337 + P313 Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.</p>

5. Išvados

1. Atlikus tyrimą nustatyta, kad į pokristalizacinį tirpalą pridėjus 7% amonio nitrato galima pagaminti 3-2-14 markės skystas kompleksines trąšas, kurių kristalizacijos temperatūra lygi -1°C . Taip pat skystoms kompleksinėms trąšoms nustatytos optimalios mikroelementų priedų koncentracijos: 0,14% boro rūgšties, 0,05% vario chelato, 0,35% mangano (II) sulfato, 0,01% amonio dimolibdato, 0,05% cinko chelato. Naudojant mikroelementus galima gauti 3-2-14 + 0,03 + 0,01 + 0,12 + 0,005 + 0,01 (N-P₂O₅-K₂O + B + Cu + Mn + Mo + Zn) markės SKT, kurių kristalizacijos temperatūra lygi -2°C .
2. Ištyrus lubinų tirpalus pastebėta, kad lubinų vandeninėse ištraukose nustatyta labai maža koncentracija azoto (0,01-0,4% N), o ištraukas mineralizavus azoto koncentracija dar labiau sumažėja (0,01-0,05% N). Tačiau mineralizavus sausą lubinų dalį gauti tirpalai, kuriuose buvo nustatyta nuo 0,5% iki 6,44% azoto. Taip pat ekstrahuojant lubinų lapus kalio šarmo tirpalu gauti lubinų ekstraktai, kuriuose buvo nustatyta azoto koncentracija nuo 4,05% iki 8,47%.
3. Atlikus paruoštų skystųjų kompleksinių trąšų cheminę analizę nustatyta, kad jose yra: 1,4% P₂O₅, 4% Cl ir apie 13,5% K₂O. Pradinėse SKT azoto koncentracija buvo lygi 1,02%. Pridėjus į SKT 7% amonio salietros azoto koncentracija padidėja iki 3,01% ir papildžius organiniais lubinų lapais (tiek mineralizuotais, tiek naudojant kalio šarmą) SKT azoto koncentracija padidėjo net iki 3,78%.
4. Atlikus agrocheminio efektyvumo tyrimą buvo nustatyta, kad ilgiausi kviečių daigų lapeliai gauti naudojant pokristalizacinį tirpalą (25,0 cm), bet gauta mažiausia vasarinių kviečių daigų sausa masė (0,513g) bei pelenų masė (0,073g) lyginant su bandiniais tręštais kitomis trąšomis. Geriausi rezultatai gauti naudojant 4-2-14 + ME markės (su lubinų ekstraktu) SKT, nes vasarinių kviečių daigų sausa masė buvo didžiausia (0,641g) bei gautas didžiausias kiekis pelenų (0,093g).
5. Buvo parengta SKT su mikroelementais technologinė gamybos schema ir atlikti skaičiavimai, kuriuose apskaičiuoti reikalingi medžiagų srautai norint pagaminti 1 toną SKT: 904kg pokristalizacinio tirpalo, 70kg amonio nitrato, 20kg mineralizuotų lubinų arba lubinų ekstrakto, 6kg mikroelementų mišinio.
6. Skystų kompleksinių trąšų gamyboje dirbama su įvairiomis cheminėmis medžiagomis, todėl norint išvengti arba kiek įmanoma labiau sumažinti riziką svarbu žinoti su kokiomis medžiagomis dirbama, kaip nuo jų keliamų pavojų apsisaugoti ir naudoti kolektyvines bei asmenines apsaugos priemones.

Literatūros šaltiniai

1. Barker V. A.; Pilbeam D. J. *Handbook of plant nutrition*. JAV, 2007. 3-10 p. ISBN 0-8247-5904-4
2. Sviklas M. A.; Paleckienė R. *Trąšų agrochemija: metodinė priemonė*. Kaunas, 2012. 32-92 p. ISBN 978-609-433-131-2
3. *Plant nutrition and soil fertility* [interaktyvus]. Fertilizers Europe, 2022 [žiūrėta 2023.02.06]. Prieiga per internetą: <https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2022/02/Plant-nutrition-trifold-web-version-FINAL-4.pdf>
4. Mello Prado D. P. *Mineral nutrition of tropical plants*. 2021. 8-10p. e-ISBN 978-3-030-71262-4
5. Silva J. A.; Uchida R.. *Plant Nutrient Management in Hawaii's Soils, Approaches for Tropical and Subtropical Agriculture*. JAV, 2000. 31-51 p. ISBN 1-929235-08-8
6. *A Visual Guide to Nutrient Deficiencies in Vegetables and Fruit Trees* [interaktyvus]. Grow abundant gardens [žiūrėta 2022.02.05]. Prieiga per internetą: <https://growabundant.com/nutrient-deficiencies/>
7. White J. P.; Broadley M. R. *Calcium in plants* [interaktyvus]. *Annals of Botany*, 2003, T. 92, Nr. 4 p. 487–511 [žiūrėta 2022.02.08]. Prieiga per internetą : <https://doi.org/10.1093/aob/mcg164>
8. *Physiological Essence of Magnesium in Plants and Its Widespread Deficiency in the Farming System of China* [interaktyvus]. *Frontiers in Plant Science*, 2022, T. 13 [žiūrėta 2022.03.08]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.802274>
9. *Sulfur nutrition and its role in plant growth and development* [interaktyvus]. *Plant Signaling & Behavior*, 2022 [žiūrėta 2023.02.08]. Prieiga per internetą : <https://doi.org/10.1080/15592324.2022.2030082>
10. *Mid-Season Soybean Sulfur (S) Deficiency* [interaktyvus]. NC State Extension Publications, 2020 [žiūrėta 2022.02.24]. Prieiga per internetą: <https://content.ces.ncsu.edu/mid-season-soybean-sulfur-deficiency>
11. Sherefu A.; Zewide I. *Review paper on effects of micronutrients for crop production* [interaktyvus]. *Journal of Nutrition and Food Processing*, 2021 [žiūrėta 2023.02.10]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.31579/2637-8914/063>
12. Kaiser D.; Rosen C. *Copper for crop production* [interaktyvus]. UMN, 2018 [žiūrėta 2023.02.10] Prieiga per internetą: <https://extension.umn.edu/micro-and-secondary-macronutrients/copper-crop-production>
13. Yruela I. *Copper in plants: acquisition, transport and interactions* [interaktyvus]. *Functional Plant Biology*, 2009, T. 36, 409–430 p. [žiūrėta 2023.02.21]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/228472136_Copper_in_plants_Acquisition_transport_and_interactions
14. *Role of Molybdenum in Plant Culture* [interaktyvus]. Promix, 2022 [žiūrėta 2023.02.09]. Prieiga per internetą: <https://www.pthorticulture.com/en/training-center/role-of-molybdenum-in-plant-culture/>
15. Kaiser N. B.; Gridley L. K.; Brady N. J.; Phillips T.; Tyerman D. S. *The Role of Molybdenum in Agricultural Plant Production* [interaktyvus]. *Annals of Botany*, 2005, T. 96, Nr. 5, 745–754 p. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1093/aob/mci226>

16. Kaiser E. D.; Rosen J.C.; Sutradhar K. A. *Zinc for crop production* [interaktyvus]. UMN, 2016 [žiūrėta 2023.02.09]. Prieiga per internetą: <https://extension.umn.edu/micro-and-secondary-macronutrients/zinc-crop-production>
17. Noulas C.; Tziouvalekas M.; Karyotis T. Zinc in soils, water and food crops [interaktyvus]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2018, T.49, 252-260 p. [žiūrėta 2023.02.09]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
18. Datta S. *A brief Note on Iron Deficiency in Plants and its Correction* [interaktyvus]. ResearchGate, 2019 [žiūrėta 2023.02.09]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/330133913_A_brief_Note_on_Iron_Deficiency_in_Plants_and_its_Correction
19. Jensen E. P.; Husted S.; Schmidt B. S. *Manganese Deficiency in Plants: The Impact on Photosystem II* [interaktyvus]. *Trends in plant science*, 2016, T. 21, Nr. 7, p. 622-633 [žiūrėta 2023.02.15]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.03.001>
20. Colmenero-Flores M. J.; Franco-Navarro D. J.; Cubero-Font P.; Peinado-Torrubia P.; Rosales A. M. *Chloride as a Beneficial Macronutrient in Higher Plants: New Roles and Regulation* [interaktyvus]. *Uptake and Compartmentalisation of Mineral Nutrients in Plants*, 2019, T. 20, Nr. 19 [žiūrėta 2023.05.28]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/ijms20194686>
21. *Chloride Deficiency* [žiūrėta 2023.02.15]. Prieiga per internetą: <https://landresources.montana.edu/soilfertility/nutrientdeficient/chloridedeficiency.html>
22. *Controlled Release Fertilizers For Sustainable Agriculture*. 2020. ISBN 978-0-12-819555-0.
23. *Types of fertilizers*. Fertilizers Europe. Prieiga per internetą: <https://www.fertilizerseurope.com/fertilizers-in-europe/types-of-fertilizer/>
24. Sviklas M. A.; Paleckienė R.; Šlinkšienė R. *Sudėtinės trąšos: vadovėlis*. Kaunas, 2008. 139-140 p. ISBN 978-609-02-0337-8
25. Paleckienė R.; Šlinkšienė R. *Trąšos. Gavimas ir analizė*. Kaunas, 2018. 113 p. e-ISBN 978-609-02-1471-8
26. *IFA: Databases* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2023.02.15]. Prieiga per internetą: <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>
27. *Feed and Feeding Practices in Aquaculture*. 2015. 33-35 p. ISBN 978-0-08-100507-1 [21]
28. Sviklas M. A.; Paleckienė R.; Šlinkšienė R. *Fosforo trąšos: vadovėlis*. Kaunas, 2006. 47-50 p. e-ISBN 978-609-02-0015-5
29. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 2005. ISBN 978-0-12-348530-4
30. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology: Thirteenth Edition*. JAV, 2017. 784-797 p. ISBN 978-3-319-52287-6
31. *Booklet no. 8 of 8: PRODUCTION OF NPK FERTILIZERS by the MIXED ACID ROUTE*. [interaktyvus] Fertilizers Europe, 2013 [žiūrėta 2023.02.17]. Internetinė prieiga: https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Booklet_8_final.pdf
32. Bisht R.; Bhandari P.; Danu S.; Gurang S.; Nautiya P.; Supyal V. *Liquid fertilizer Much needed boost and plant drink to nourish today's agriculture compressed* [interaktyvus]. *Food and Scientific Reports*, 2022, T. 3, Nr. 3, 47-49 p. [žiūrėta 2023.02.21]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/359381749_Revised-10_Liquid_fertilizer_Much_needed_boost_and_plant_drink_to_nourish_today's_agriculture_compressed

33. Brakalov L.; Kamburova K.; Kirilova P. *Liquid Fertilizers from Potassium Phosphates - Composition and Properties* [interaktyvus]. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2009, T. 44, Nr. 3 249-252 p. [žiūrėta 2023.02.21]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/313704709_Liquid_Fertilizers_from_Potassium_Phosphates_-_Composition_and_Properties
34. *Development in plant and soil sciences volume 15: Fertilizer Manual*. 1985. 263-265 p. e-ISBN 978-94-017-1538-6
35. Auteri, N.; Saiano, F.; Scalenghe, R. *Recycling Phosphorus from Agricultural Streams: Grey and Green Solutions* [interaktyvus]. *Agronomy* 2022, T. 12, 29-38 p. [žiūrėta 2023.04.07]. <https://doi.org/10.3390/agronomy12122938>
36. *Circular economy: definition, importance and benefits* [interaktyvus]. European Parliament (EP), 2023 [žiūrėta 2023.04.07]. Prieiga per internetą: <https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j9vvik7m1c3gyxp/vknegugz7hwu?ctx=vjxzjv7ta8z1>
37. *Žiedinės ekonomikos iššūkiai ir galimybės Lietuvoje*. Kaunas, 2021. e-ISBN 978-609-02-1738-2
38. Mazur-Wierzbicka E. *Circular economy: advancement of European Union countries* [interaktyvus]. *Environmental Sciences Europe*, 2021 [žiūrėta 2023.04.07]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00549-0>
39. *Circular Economy & the European fertilizer sector* [interaktyvus]. Fertilizers Europe, 2019, p. 9-10 [žiūrėta 2023.04.07]. Prieiga per internetą: https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Circular_Economy_01.pdf
40. *Lupin growth & development*. Naujasis Pietų Velsas, 2011. ISBN 978-1-74256-059-5 [36]
41. *Pollination Aware Case Study: Lupins* [interaktyvus]. AgriFutures, 2010. [žiūrėta 2023.02.19]. Prieiga per internetą: <https://agrifutures.com.au/product/pollination-aware-case-study-lupins/>
42. Carvajal-Larenas E. F.; Linnemann R. A.; Nout J. R. M.; Koziol M.; Boekel A. J. S. M. *Lupinus mutabilis: Composition, Uses, Toxicology, and Debittering* [interaktyvus]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2016, T. 56, Nr. 9, p. 1454-1487 [žiūrėta 2023.02.19]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.772089>
43. Herridge D. *Managing Legume and Fertiliser N for Northern Grains Cropping*. 2013. 26 p. ISBN 978-1-921779-33-6
44. *Wild Crop Relatives: Genomic and Breeding Resources*. 2011. e-ISBN 978-3-642-14228-4 [40]
45. Panasiewicz K. *Chemical Composition of Lupin (Lupinus spp.) as Influenced by Variety and Tillage System* [interaktyvus]. *Agriculture*, 2022, 12 (2), 263 [žiūrėta 2023.02.19]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/agriculture12020263>
46. *Žalioji trąša* [interaktyvus]. Agrožinios, 2022 [žiūrėta 2023.02.23]. Prieiga per internetą: <http://www.agrozinios.lt/portal/categories/133/1/0/1/article/10769/zalioji-trasa>
47. *Sideralinių augalų mišiniai* [interaktyvus]. Linasagro [žiūrėta 2023.02.28]. Prieiga per internetą: <https://www.linasagro.lt/seklos/sideraliniu-poseliniu-augalu-seklos/sideraliniu-augalu-misiniai>
48. *Invazinių Lietuvoje rūšių sąrašas* [interaktyvus]. Lietuvos Respublikos aplinkos ministerija, 2022 [žiūrėta 2023.03.03]. Prieiga per internetą: <https://am.lrv.lt/lt/veiklos-sritys-1/gamtos-apsauga/invazines-rusys/invaziniu-lietuvoje-rusiu-sarasas>
49. *SVETIMŽEMĖS RŪŠYS* [interaktyvus]. Lietuvos gamtos fondas [žiūrėta 2023.03.03]. Prieiga per internetą: <http://www.glis.lt/?pid=59>

50. Gustaitytė V. *Laukų ramunės iš pievų baigia išvyti invaziniai lubinai* [interaktyvus]. Valstietis.lt, 2021 [žiūrėta 2022.02.22]. Prieiga per internetą: <https://www.valstietis.lt/sodyba/lauku-ramunes-is-pievu-baigia-isvyti-invaziniai-lubinai/120194>
51. *Lithuanian standard: Fertilizers - Determination of the water-soluble potassium content*. Standards Association of Lithuania, 2009. EN15477-2009
52. Crosby N. T.; Patel N. *The fertilizers (sampling and analysis) regulations // Agriculture. Statutory Instruments, Laboratory of the Government Chemist*. London, 1991, p. 7.
53. Anosov V.; Ozierova A. P.; Burnistrova N. P.; Šiedrina A. P. *Posobie k praktičieskim zaniatiem po fizikochimičieskomų analizų*. Kazan, 1969.
54. Kimura M. *Testing methods for fertilizers. Basic concepts and industrial applications* [interaktyvus]. [žiūrėta 2023.02.23]. Prieiga per internetą: www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/TestingMethodsForFertilizers2013
55. Kybartas D., Kybartienė N., Valančienė V., Valančius Z. *Procesų modeliavimo laboratoriniai darbai: metodinė priemonė*. Kaunas, 2020. 38-41p. ISBN 978-609-02-1695-8
56. Jančaitienė K. *Darnioji kalio dihidrofosfato gavimo ir skystųjų kompleksinių trąšų atliekų panaudojimo technologija: daktaro disertacija*. Kaunas, 2017. ISBN 978-609-02-1318-6
57. Lietuvos respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas. *Valstybės žinios*. 2003, Nr. IX-1672.
58. Praktiniai nurodymai dėl darbuotojų, kurie gali būti veikiami cheminių veiksnių darbo vietose, saugos ir sveikatos [interaktyvus]. VMI [žiūrėta 2023.03.13]. Prieiga per internetą: <https://www.vdi.lt/AtmUploads/CheminiaiVeiksniaiDarboVietose.pdf>
59. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro ir sveikatos apsaugos ministro 2001 m. liepos 24 d. įsakymas Nr. 65-2396 „Dėl darbuotojų apsaugos nuo cheminių veiksnių darbe nuostatų bei darbuotojų apsaugos nuo kancerogenų ir mutagenų poveikio darbe nuostatų patvirtinimo“. *Valstybės žinios*. 2001, Nr. 97/406.
60. *Saugos duomenų lapas: kalio chloridas Nr. S25484A*. Fisher scientific, 2015. Prieiga per internetą: https://www.fishersci.ca/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-p/S25484A.pdf
61. *Saugos duomenų lapas: amonio dihidrofosfatas Nr. 10050*. Alpha chemicals, 2020. Prieiga per internetą: <https://alphachem.com.au/wp-content/uploads/2020/03/SDS-Ammonium-Dihydrogen-Phosphate.pdf>
62. *Saugos duomenų lapas: lietuviška amonio salietra*. AB „Achema“, 2023 (versija: 5.0).
63. *Saugos duomenų lapas: natrio hidroksidas Nr. 9356*. CARL ROTH GMBH & CO. KG, 2022.
64. *Saugos duomenų lapas: sieros rūgštis Nr. 4623*. CARL ROTH GMBH & CO. KG, 2021.
65. *Saugos duomenų lapas: boro rūgštis Nr. 5935*. CARL ROTH GMBH & CO. KG, 2021.
66. *Saugos duomenų lapas: mangano (II) sulfato Nr. 7347*. CARL ROTH GMBH & CO. KG, 2022.
67. *Saugos duomenų lapas: amonio dimolibdatos*. NORTH Metal and Chemical Company, 2018. Prieiga per internetą: <https://northmetal.net/wp-content/uploads/Ammonium-Dimolybdate-Molybdic-Acid-Ammonium-Polymolybdate-ADM-27546-07-2-NH42Mo2O7-SDS.pdf>
68. *Saugos duomenų lapas: vario 15% EDTA chelatas*. Introlab, 2021. Prieiga per internetą: <https://www.introlab.co.za/wp-content/uploads/sds-cu-edta.pdf>
69. *Saugos duomenų lapas: cinko 15 % EDTA chelatas*. Introlab, 2021. Prieiga per internetą: <https://www.introlab.co.za/wp-content/uploads/sds-zn-edta.pdf>

Mokslinių publikacijų magistrinio darbo tema sąrašas

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

Sidaraitė, Ramunė; Jančaitienė, Kristina. Skystosios kompleksinės trąšos su mikroelementais // Chemija ir cheminė technologija 2022: studentų mokslinė konferencija, skirta Vilniaus universiteto Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti: respublikinės studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga. Vilnius : Vilniaus universiteto leidykla. e-ISSN 2538-7332. 2022, p. 101-103. (Vilnius university proceedings). [M.kr.: T 005]

Sidaraitė, Ramunė; Jančaitienė, Kristina. Liquid fertilizer with micronutrients // Chemistry and chemical technology: proceedings of international scientific conference, Kaunas, 2022. Kaunas : Kaunas university of technology. ISSN 2538-7359. 2022, p. 103-104. [M.kr.: T 005]

Sidaraitė, Ramunė; Jančaitienė, Kristina. Skystosios kompleksinės trąšos su mikroelementais // Jaunasis mokslininkas 2023: 20-oji kasmetinė Vytauto Didžiojo universiteto Žemės ūkio akademijos jaunųjų mokslininkų konferencija: konferencijos straipsnių rinkinys "Jaunasis mokslininkas 2023". Kaunas. [M.kr.: A 001]

Priedai

1 priedas. Amoniakinio vandens įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.

25% konc. amoniakinio vandens $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ koncentracija, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t_1 , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t_2 , °C	Kristalizacijos temperatūra t_{kr} , °C
0	7,8	13	10,4
1	3,95	14,25	9,1
2	6,1	9,85	7,98
3	1,4	12,2	6,8
4	5,3	6,65	5,98
5	-2	12,65	5,33
6	1,9	7,1	4,5
7	-1,25	8	3,38
8	1,1	4,25	2,68
9	-0,9	3,9	1,5
10	3	6,2	4,6

2 priedas. Karbamido įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.

Karbamido $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ koncentracija, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t_1 , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t_2 , °C	Kristalizacijos temperatūra t_{kr} , °C
0	7,8	13	10,4
1	6,2	14,1	10,15
2	4,4	15,2	9,8
3	4,6	14,3	9,45
4	2,1	16,3	9,2
5	4,6	16,3	10,45
6	4,6	18,9	11,75
7	8,1	17	12,55
8	9,3	17,7	13,5
9	8,9	19,5	14,2
10	11,45	18,3	14,88

3 priedas. Amonio nitrato įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.

Amonio nitrato NH ₄ NO ₃ koncentracija, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t ₁ , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t ₂ , °C	Kristalizacijos temperatūra t _{kr} , °C
0	7,8	13	10,4
1	7,35	11,65	9,50
2	5,10	11,90	8,50
3	3,10	10,85	6,98
4	-0,50	11,40	5,45
5	-1,95	9,35	3,70
6	-4,40	7,20	1,40
7	-7,00	5,00	-1,00
8	-1,80	7,60	2,90
9	1,95	10,45	6,20
10	5,85	11,90	8,88

4 priedas. Kalio nitrato įtaką pokristalizacinio tirpalo kristalizacijos temperatūrai.

Kalio nitrato KNO ₃ koncentracija, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t ₁ , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t ₂ , °C	Kristalizacijos temperatūra t _{kr} , °C
0	7,8	13	10,4
1	6,75	16	11,38
3	9,5	17	13,25
5	12,2	17,5	14,85
7	14,9	19	16,95
9	19	20	19,5

5 priedas. Cinko chelato įtaką kristalizacijos temperatūrai.

Cinko chelato kiekis tirpale, g	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t ₁ , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t ₂ , °C	Kristalizacijos temperatūra t _{kr} , °C
0,01	-5,20	5,75	0,28
0,02	-5,00	4,80	-0,10
0,03	-7,10	6,25	-0,43
0,04	-7,65	6,05	-0,80
0,05	-7,25	4,80	-1,23
0,06	-6,50	5,40	-0,55
0,07	-7,10	6,85	-0,13
0,08	-6,05	6,95	0,45
0,09	-6,25	7,90	0,83
0,1	-4,75	7,53	1,39

6 priedas. Vario chelato įtaką kristalizacijos temperatūrai.

Vario chelato kiekis tirpale, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t_1 , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t_2 , °C	Kristalizacijos temperatūra t_{kr} , °C
0,01	-3,50	5,50	1,00
0,02	-4,00	5,05	0,53
0,03	-4,25	3,95	-0,15
0,04	-8,05	5,00	-1,53
0,05	-9,35	2,80	-3,28
0,06	-9,95	6,00	-1,98
0,07	-6,35	5,10	-0,63
0,08	-5,55	6,40	0,43
0,09	-5,50	7,70	1,10
0,1	-4,10	7,45	1,68

7 priedas. Mangano sulfato įtaką kristalizacijos temperatūrai.

Mangano sulfato koncentracija, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t_1 , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t_2 , °C	Kristalizacijos temperatūra t_{kr} , °C
0,05	-0,55	6,55	3,00
0,1	-1,25	6,25	2,50
0,15	-3,25	6,85	1,80
0,2	-5,10	6,90	0,90
0,25	-7,00	7,15	0,08
0,3	-6,75	5,40	-0,68
0,35	-6,50	3,90	-1,30
0,4	-6,35	6,65	0,15
0,45	-4,85	8,25	1,70
0,5	-3,55	9,40	2,93

8 priedas. Amonio molibdato įtaką kristalizacijos temperatūrai.

Amonio molibdato kiekis tirpale, %	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t_1 , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t_2 , °C	Kristalizacijos temperatūra t_{kr} , °C
0,009	-7,80	7,75	-0,02
0,01	-4,65	3,35	-0,65
0,011	-4,95	4,80	-0,07
0,012	-6,00	6,60	0,30
0,013	-5,40	6,80	0,70
0,014	-6,25	8,10	0,93
0,015	-4,50	6,95	1,23
0,016	-3,80	6,75	1,48
0,017	-3,80	7,55	1,88
0,018	-5,45	10,40	2,48
0,019	-4,95	10,95	3,00
0,02	-4,00	11,00	3,50

9 priedas. Boro rūgšties įtaką kristalizacijos temperatūrai.

Boro rūgšties kiekis tirpale, g	Pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra t_1 , °C	Paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra t_2 , °C	Kristalizacijos temperatūra t_{kr} , °C
0,02	-2,00	11,25	4,63
0,04	-1,10	8,50	3,70
0,06	-1,55	6,45	2,45
0,08	-6,70	8,90	1,10
0,1	-4,30	4,30	0
0,12	-3,40	1,90	-0,75
0,14	-6,55	3,80	-1,38
0,16	-6,75	6,30	-0,23
0,18	-6,50	8,90	1,20
0,2	-1,50	8,15	3,33

10 priedas. Lubinų ištraukoms sunaudotų medžiagų kiekiai.

Augalo dalis	„The Chatelaine“ gausialapis lubinas		Laukinis gausialapis lubinas	
	Augalo masė, g	Vanduo, ml	Augalo masė, g	Vanduo, ml
Žiedai	7	200	7	200
Lapai	23	200	23	200
Stiebai	35	200	35	200
Sėklos ir ankštys	35	200	35	200
Šaknys	65	200	65	200

11 priedas. Lubinų mineralizavimui sunaudotas medžiagų kiekis.

Laukinių gausialapių lubinų (violetinių) masė, g		„The Chatelaine“ gausialapių lubinų (rožinių) masė, g	
Stiebas (džiovinti)	2,00	Stiebas (džiovinti)	2,00
Lapai (džiovinti)	2,00	Lapai (džiovinti)	2,00
Žiedai (žali)	2,00	Žiedai (žali)	2,00
Sėklos	2,00	Sėklos	2,00
Šaknys (džiovintos)	2,00	Šaknys (džiovintos)	2,00