



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kalio dihidrofosfato sintezė ir bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimas

Baigiamasis magistro projektas

Diana Masiulytė

Projekto autorė

Asist. Dr. Kristina Jančaitienė

Vadovė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kalio dihidrofosfato sintezė ir bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Diana Masiulytė

Projekto autorė

Asist. Dr. Kristina Jančaitienė

Vadovė

Doc. Dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Diana Masiulytė

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

Diana Masiulytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
Doc. dr. Vaida Kitrytė-Syrpa

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

Dekano potvarkis Nr. V25-02-23, 2024-05-15

2024 m.03..... mėn. ...18. d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Kalio dihidrofosfato sintezė ir bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimas

Darbo tikslas ir
uždaviniai

Darbo tikslas – nustatyti kalio dihidrofosfato gavimo vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose sąlygas ir parinkti tinkamus komponentus bioaktyviosioms sudėtinėms trąšoms gauti.

Uždaviniai:

1. atlikti augalų maisto medžiagų, organinių priedų bei granuliuotų sudėtinių trąšų gamybos technologijų literatūros apžvalgą;
2. nustatyti kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveikos vandeniniuose tirpaluose produktus ir parinkti geriausias kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu sąlygas;
3. parinkti ir įvertinti skirtingų organinių priedų įtaką granuliuotų bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimui bei nustatyti geriausius proceso parametrus;
4. sukurti principinę technologinę schemą bioaktyviosioms sudėtinėms trąšoms gaminti;
5. apžvelgti su sudėtinių kompleksinių trąšų gamyba susijusius pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai.

Reikalavimai ir
sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanos 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Asist. Dr. Kristina Jančaitienė

2024-03-04

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Diana Masiulytė

2024-03-04

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Diana Masiulytė. Kalio dihidrofosfato sintezė ir bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė Asist dr. Kristina Jančaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: kalio dihidrofosfatas, NPK trąšos, lubinai, granuliavimas

Kaunas, 2024. 58 p.

Santrauka

Trąšos yra neatsiejama šiuolaikinio žemės ūkio dalis. Tikslingai naudojant trąšas augalai aprūpinami reikalingomis maisto medžiagomis, taip didinant pasėlių derlių bei atsparumą ligoms. Didėjantis rūpinimasis tvariu žemės ūkiu paskatino vis didėjantį susidomėjimą organinėmis bei mineralinėmis trąšomis su organiniais priedais. Taip pat nuolat tobulėjant chemijos pramonei vis dažniau siekiama sukurti gamybą be atliekų ar su minimaliu jų kiekiu. Taip skatinant tvarią gamybą, kurioje visi šalutiniai produktai panaudojami, taip kuo mažiau teršiant aplinką bei taupant energijos resursus.

Viena didžiausių kalio bei fosforo koncentraciją turinčių trąšų yra kalio dihidrofosfatas, tačiau ši medžiaga žemės ūkyje naudojama retai dėl didelės savo kainos. Viena iš naujų gamybos technologijų, leisiančių ženkliai sumažinti kalio dihidrofosfato kainą, yra kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversija vandeniniuose tirpaluose. Sintezės metu gautas kalio dihidrofosfatas gali būti naudojamas sudėtinių granuluotų trąšų, o likęs polikristalinis tirpalas – skystųjų kompleksinių trąšų gamybai.

Šio magistro baigiamojo projekto metu buvo nagrinėjama kalio dihidrofosfato sintezė vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją vandeniniuose tirpaluose. Cheminės bei instrumentinės analizės metodais siekta nustatyti optimalų pradinių medžiagų santykį bei ekonomiškiausias sintezės sąlygas. Geriausiomis savybėmis pasižymėjusiu santykiu gauta kietoji fazė naudota granuluotų NPK trąšų gamybai. NPK trąšų gamyboje kaip organiniai azoto priedai naudoti gausialapiai lubinai (*lupinus polyphyllus*), prieš tai ištyrus azoto kiekį jų vandeniniuose bei šarminiuose ekstraktuose.

NPK trąšų gamyboje kaip priedai granuliavimui pagerinti naudoti mikrokristalinė celiuliozė bei kalcio lignosulfonatas. Iširtos cheminės bei fizikinės gautų trąšų savybės. Įvertinta naudotų organinių priedų įtaka augalų maisto medžiagų koncentracijai galutiniame produkte, bei granuliavimo priedų įtaka gautų granulių fizikinėms savybėms.

Inžinerinėje darbo dalyje pateikta bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimo technologinė schema, kai į kalio chlorido bei amonio dihidrofosfato konversijos metu susidariusią kietąją fazę įterpiami organiniai priedai. Darbe taip pat apžvelgti naudotų cheminių medžiagų pavojai žmogaus sveikatai, bei pagrindiniai reikalavimai darbuotojų saugumui gamykloje užtikrinti.

Diana Masiulytė. Synthesis of Potassium Dihydrogen Phosphate and Production of Bioactive Compound Fertilizers. Master's Final Degree Project / supervisor Assist. Dr. Kristina Jančaitienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Engineering sciences, Chemical Engineering.

Keywords: potassium dihydrogen phosphate, NPK fertilizers, lupins, granulation.

Kaunas, 2024. 58.

Summary

Fertilizers are an integral part of modern agriculture. By using fertilizers purposefully, plants are provided with the necessary nutrients, thereby increasing crop yields and resistance to diseases. Growing concern for sustainable agriculture has led to increasing interest in organic and mineral fertilizers with organic additives. As the chemical industry continues to advance, there is a growing effort to create production processes with minimal or no waste. This promotes sustainable production, where all by-products are utilized, thus minimizing environmental pollution and conserving energy resources.

One of the fertilizers with the highest concentrations of potassium and phosphorus is potassium dihydrogen phosphate. However, this substance is rarely used in agriculture due to its high cost. One of the new production technologies that could significantly reduce the cost of potassium dihydrogen phosphate is the conversion of potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate in aqueous solutions. The potassium dihydrogen phosphate obtained during the synthesis can be used to produce compound granular fertilizers, while the remaining crystallization solution can be used for the production of liquid compound fertilizers.

This master's thesis project examined the synthesis of potassium dihydrogen phosphate through the conversion of potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate in aqueous solutions. Chemical and instrumental analysis methods were used to determine the optimal ratio of starting materials and the most economical synthesis conditions. The solid phase obtained with the best properties was used to produce granular NPK fertilizers. In the production of NPK fertilizers, lupins (*Lupinus polyphyllus*) were used as organic nitrogen additives, after examining the nitrogen content in their aqueous and alkaline extracts.

Microcrystalline cellulose and calcium lignosulfonate were used as additives to improve granulation in the production of NPK fertilizers. The chemical and physical properties of the obtained fertilizers were examined. The influence of the used organic additives on the concentration of plant nutrients in the final product and the influence of granulation additives on the physical properties of the obtained granules were evaluated.

The engineering part of the work presents the technological scheme for obtaining granular NPK fertilizers, where organic additives are incorporated into the solid phase formed during the conversion of potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate. The work also reviews the hazards of the chemicals used to human health and the main requirements for ensuring worker safety in the factory.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Augalų maisto medžiagos.....	13
1.2. Mineralinės trąšos.....	14
1.3. Kalio fosfatų savybės, panaudojimas	16
1.4. Kalio dihidrofosfato gamybos būdai	16
1.5. Lubinai ir juose esančios augalų maisto medžiagos.....	21
1.6. Trąšų granuliavimas	22
2. Tiriamoji dalis.....	25
2.1. Medžiagos ir metodai	25
2.1.1. Pradinės medžiagos	25
2.1.2. Cheminės analizės metodai	25
2.1.3. Fizikinių cheminių savybių nustatymo metodai.....	26
2.1.4. Instrumentinės analizės metodai.....	26
2.1.5. Kalio dihidrofosfato gavimas konversijos metodu.....	27
2.1.6. Lubinų paruošimo metodika.....	27
2.1.7. NPK trąšų granuliavimo metodika	27
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	29
2.2.1. Kalio dihidrofosfato gavimas ir analizė	29
2.2.2. Organiniai azoto priedai	34
2.2.3. Granuliuotų trąšų gamyba	37
3. Inžinerinė dalis.....	47
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	50
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53
Publikacijos darbo tema	58

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Augalų maisto medžiagų koncentracija kietojoje fazėje ir tirpalo pH, kai KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molinis santykis lygus 0,7:0,3, sintezės trukmė 2 h bei temperatūra 40 °C	32
2 lentelė. Augalų maisto medžiagų koncentracija skystojoje fazėje, tirpalo pH ir kristalizacijos temperatūra, kai KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molinis santykis lygus 0,7:0,3, sintezės trukmė 2 h bei temperatūra 40 °C	33
3 lentelė. Azoto koncentracija vandeninėse lubinų ištraukose	35
4 lentelė. Azoto koncentracija lubinų ekstraktuose, gautuose naudojant KOH tirpalus	36
5 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos lubinų lapų ištraukose, gautose naudojant KOH tirpalus	36
6 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 15 % džiovintų lubinų lapų, kai pradinių žaliavų drėgmė 25 % granulimetrinė sudėtis	37
7 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % celiuliozės, kai pradinių žaliavų drėgmė 22,5 %, granulimetrinė sudėtis	38
8 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė 22,5 %, granulimetrinė sudėtis	38
9 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 5 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė 21 %, granulimetrinė sudėtis	39
10 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 5 % džiovintų lubinų lapų, 5 % kalcio lignosulfonato bei 5 % celiuliozės, kai pradinių žaliavų drėgmė 21 %, granulimetrinė sudėtis	40
11 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 2 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė 21 %, granulimetrinė sudėtis	40
12 lentelė. Gautų produktų priedų ir drėgmės kiekiai žaliavose bei granulimetrinė sudėtis	41
13 lentelė. Produkto, gauto naudojant returą (gautą šešto bandymo metu) priedų, drėgmės bei returo kiekiai ir granulimetrinė sudėtis	42
14 lentelė. Augalų maisto medžiagų koncentracijos gautose granuliuotose trąšose	42
15 lentelė. Azoto koncentracija trąšose	43
16 lentelė. Gautų granulių fizikinės bei cheminės savybės	43
17 lentelė. Medžiagų masė reikalinga NPK trąšoms gauti	47

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Augalų vystymuisi reikalingi elementai [3]	13
1.2 pav. Pasaulinis paprastųjų mineralinių trąšų sunaudojimas žemės ūkyje pagal maistines medžiagas [18].....	15
1.3 pav. Kalio dihidrofosfato gamyba neutralizuojant fosforo rūgštį kalio šarmu [29].....	17
1.4 pav. KH_2PO_4 gavimo mechanizmas kaip tirpiklį naudojant MDEA [33].....	18
1.5 pav. KH_2PO_4 gamybos procesas taikant ekstrakcijos organiniu tirpikliu metodą [33].....	18
1.6 pav. Kalio dihidrofosfato gavimo, vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakciją, blokinė schema [36].....	19
1.7 pav. Kalcio lignosulfonatas [38]	20
1.8 pav. Kalio fosfatų gavimo, gryninat glicerolį, blokinė schema [40].....	20
1.9 pav. Lietuvoje augančios lubinų rūšys [43]	21
1.10 pav. Aglomeracijos procesas [48]	22
1.11 pav. Principinė technologinė birių trąšų granuliavimo schema: 1 – elevatorius, 2,5,7 – talpykla, 3 – sijoklis, 4 – smulkintuvas, 6 – transporteris, 8 – granulatorius, 9 – džiovykla, 10 – ciklonas, 11 – aušintuvas, 12 – kondicionavimo būgnas [49]	23
2.1 pav. Laukiniai gausialapiai lubinai violetiniais žiedais.....	25
2.2 pav. Kalio dihidrofosfato gavimo laboratorinė įranga: 1 – cirkuliacinis termostatas; 2 - kontaktinis termometras; 3 – gyvsidabrinis termometras; 4 – elektrinė maišyklė; 5 – stiklinis reaktorius; 6 – stovas [40]	27
2.3 pav. Laboratorinis modelinis būgninis granulatorius–džiovykla: 1 – būgnas; 2 – žaliavų tiekimas; 3 – produkto nubyrejimas; 4 – kreipiančios mentelės; 5 – elektros variklis; 6 – krumpliaratis; 7 – atraminis ritinys; 8 – karšto oro tiekimas; 9 – termoporos; 10 – valdymo pultas; 11 – būgno pasvirimo kampo fiksatorius [56].....	28
2.4 pav. Susintetinta kristalinė medžiaga.....	29
2.5 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 1 valandą 30 °C temperatūroje ir esant skirtingam KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui, RSDA kreivės: 1 – grynas KH_2PO_4 ; 2 – 0,7:0,3; 3 – 0,75:0,25, 4 – 0,8:0,2, 5 – 0,85:0,15, 6 – 0,9:0,1; A – KH_2PO_4 , B – KCl, C - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	30
2.6 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 1 valandą 40 °C temperatūroje ir esant skirtingam KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui, RSDA kreivės: 1 – grynas KH_2PO_4 , 2 – 0,7:0,3, 3 – 0,75:0,25, 4 – 0,8:0,2, 5 – 0,85:0,15, 6 – 0,9:0,1; A – KH_2PO_4 , B – KCl, C - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	31
2.7 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 1 ir 2 valandas 40 °C temperatūroje ir esant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui 0,7:0,3 RSDA kreivės: 1 – grynas KH_2PO_4 , 2 – sintezės trukmė 1 h, 3 – sintezės trukmė 2 h; A – KH_2PO_4	32
2.8 pav. VTA kreivės: a – grynas kalio dihidrofosfatas, b – kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 2h 40 °C temperatūroje, kai KCl $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molinis santykis yra 0,7:0,3	34
2.9 pav. Lubinų ištraukos, gautos naudojant kalio šarmo tirpalą: 1 - 0,5N KOH tirpalo lapų ekstraktas, 2 – 1N KOH tirpalo lapų ekstraktas, 3 – 0,5N KOH tirpalo stiebų ekstraktas, 4 – 1N KOH tirpalo stiebų ekstraktas, 5 – 0,5N KOH tirpalo šaknų ekstraktas, 6 – 1N KOH tirpalo šaknų ekstraktas...	35
2.10 pav. 1 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 15 % džiovintų lubinų lapų, kai pradinė žaliavų drėgmė 25 %	37
2.11 pav. 1 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % celiuliozės, kai pradinė žaliavų drėgmė 22,5 %	38
2.12 pav. 3 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 22,5 %	39

2.13 pav. 3 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 5 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 21 %.....	39
2.14 pav. 10 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 5 % džiovintų lubinų lapų, 5 % celiuliozės, bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 21 %	40
2.15 pav. 3 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 2 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 21 %.....	41
2.16 pav. Higroskopiškumo tyrimo rezultatai. a – laikant virš vandens; b – laikant virš sotaus NaNO ₂ tirpalo.....	44
2.17 pav. Gautų granulių VTA analizės kreivės, kai buvo naudoti 5 % kalcio lignosulfonato, 2 % lubinų bei 21 % drėgmės	45
2.18 pav. Granuliuoto produkto, gauto naudojant 5 % kalcio lignosulfonato, 2 % lubinų bei naudojant 21 % drėgmės SEM nuotraukos: a – elementų žemėlapiu nuotrauka; b – x17 didinimo granulės nuotrauka, c –x500 didinimo granulės nuotrauka, d – x50 didinimo granulės nuotrauka	45
3.1 pav. Kalio dihidrofosfato gavimo ir praturtinimo augalų maisto medžiagomis principinė technologinė schema: 1, 2 – žaliavų bunkeris; 3, 4, 13, 14 – dozatorius; 5 – reaktorius; 6 – filtras; 7, 9, 12, 18, 30 – transporteris; 8, 19, 31 – džiovykla; 10, 29 – malūnas; 11, 22, 24, 28 – sietas; 15 – maišytuvas; 16 – būgninis granuliatorius; 17 – returo transporteris; 20 – gamtinių dujų degimo kamera; 21 – elevatorius; 23 – smulkintuvas; 25 – aušintuvas; 26 – produkto transporteris, 27 – paruoštų džiovintų lubinų lapų bunkeris	48
4.1 pav. Pavojaus piktogramos „šauktukas“ ir „ėsdinanti“	51

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

AMM – augalų maisto medžiagos;

BGD – būgninis granulatorius - džiovykla;

DKF – dikalio fosfatas;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

KDF – kalio dihidrofosfatas;

KF – kietoji fazė;

MKP (monokalio fosfatas) – kalio dihidrofosfatas;

NPK – sudėtinės azoto fosforo kalio trąšos;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

SEM – skenuojamoji elektorinė mikroskopija;

SF – skystoji fazė;

SKT – skystos kompleksinės trąšos;

TGA – termogravimetrinė analizė;

TKF – trikalio fosfatas;

VTA – vienalaikė terminė analizė.

Įvadas

Kalio dihidrofosfatas – dėl savo unikalių cheminių bei fizikinių savybių plačiai naudojamas įvairiose mokslo bei pramonės srityse. Junginio optinės savybės daro jį nepakeičiamu lazerių bei optikos technologijų kūrimo procesuose. Dėl didelės augalų maisto medžiagų koncentracijos kalio dihidrofosfatas naudojamas kaip trąšų sudedamoji dalis. Nepaisant didelės produkto paklausos, kalio dihidrofosfato gamybos procesas tebėra nuolatinis tyrimo objektas, siekiant pagerinti jo kokybę bei sumažinti produkto kainą. Vienas naujausių būdų kalio dihidrofosfato gavimui yra vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakcijas, pradėtas tirti Kauno technologijos universitete. Šiuo būdu gaunamas pakankamai grynas kalio dihidrofosfatas, puikiai tinkantis trąšų gamybai. Gautą medžiagą praturtinus azoto priedais, galima pagaminti NPK trąšas. Kaip organinis azoto priedas granuliuotų trąšų gamyboje galėtų būti gausialapiai lubinai (*Lupinus polyphyllus*). Lubinai, kaip ir visi ankštiniai augalai, pasižymi savybe dirvožemyje ir visose augalo dalyse kaupti azotą. Be to, trąšų gamybai naudojant lubinus būtų sprendžiama ir invazinių augalų problema – lubinus Lietuvoje sėti bei dauginti uždrausta, kadangi taip išstumiamos vietinės augalų rūšys. Trąšų su organiniais priedais paklausa rinkoje vis didėja, kadangi vis labiau atsigręžiama į tikslingą ūkininkavimą, tvarumo vystymą.

Darbo tikslas – nustatyti kalio dihidrofosfato gavimo vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose sąlygas ir parinkti tinkamus komponentus bioaktyviosioms sudėtinėms trąšoms gauti.

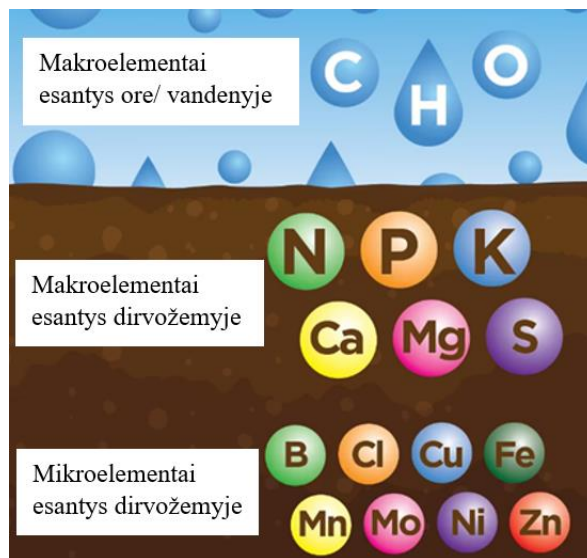
Uždaviniai:

1. atlikti augalų maisto medžiagų, organinių priedų bei granuliuotų sudėtinių trąšų gamybos technologijų literatūros apžvalgą;
2. nustatyti kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveikos vandeniniuose tirpaluose produktus ir parinkti geriausias kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu sąlygas;
3. parinkti ir įvertinti skirtingų organinių priedų įtaką granuliuotų bioaktyviųjų sudėtinių trąšų gavimui bei nustatyti geriausius proceso parametrus;
4. sukurti principinę technologinę schemą bioaktyviosioms sudėtinėms trąšoms gaminti;
5. apžvelgti su sudėtinių kompleksinių trąšų gamyba susijusius pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Augalų maisto medžiagos

Įvairios augalų maisto medžiagos (AMM), makro bei mikroelementai, yra gyvybiškai svarbūs įvairiems augaluose vykstantiems fiziologiniams procesams, nuo kurių priklauso augimas, vystymasis bei atsparumas ligoms ir kenkėjams [1]. Augalų kokybiškam vystymuisi būtini 17 elementų (1.1 pav.) [2].



1.1 pav. Augalų vystymuisi reikalingi elementai [3]

Makroelementų augaluose randama nuo 2 iki 50 g/kg sausos medžiagos ar net daugiau, o mikroelementų kiekis svyruoja nuo 0,1 iki 100 µg/kg. Pagrindiniai makroelementai yra azotas (N), fosforas (P) ir kalis (K), kurių augalams reikia dideliais kiekiais, be jų augimo bei vystymosi procesai nevyktų [4].

Augalai azotą geriausiai įsisavina amoniakinės (NH_4^+) bei nitratinės (NO_3^-) formos [4]. Azotas yra chlorofilo, nukleorūgščių, aminorūgščių bei įvairių augalo ląstelių dalių būtina sudedamoji dalis [5]. Šis elementas augalams svarbiausias vegetacijos pradžioje, kai pradeda formuotis nauji lapai bei stiebai. Nors azotas būtinas augalų augimui ir žaliosios masės vystymuisi, jo perteklius subrendusiuose augaluose sumažina derlių, per greitai augant augalų stiebai nespėja sumedėti, lapai žaliuoja ilgiau, o tai stabdo vaisių brendimą [6].

Augalams fosforas yra būtinas fermentų, dalyvaujančių maistinių medžiagų gavimo ir transportavimo procese, sintezei ir aktyvavimui, o jo trūkumas gali sukelti maistinių medžiagų disbalansą [7]. Šis elementas ypač svarbus didinat augalų atsparumą aukštoms ar žemoms temperatūroms, druskingumui, didiam CO_2 bei sunkiųjų metalų kiekiui, užtikrinant energijos apykaitos procesus [8]. Daugiausia fosforo augalai sunaudoja dygimo laikotarpiu, todėl didelę fosforo koncentraciją turinčios trąšos dažniausiai naudojamos ankstyvą pavasarį arba vėlyvą rudenį. Pačioje augalų formavimosi pradžioje fosforas padeda užtikrinti reikalingą energijos kiekį, padeda susiformuoti tvirtai šaknų sistemai. Fosforas taip pat svarbus žiedynų ir vaisių vystymuisi, suteikia ryškesnę spalvą gėlių žiedams, pagerina vaisių kokybę [9].

Kitaip nei fosforas ar azotas kalis neįeina į augalų struktūrinių ląstelių sudėtį, tačiau jis gyvybiškai svarbus daugeliui augaluose vykstančių procesų, pavyzdžiui, osmoreguliacijai, cukrų pernešimui, prisitaikymui prie streso [10]. Viena svarbiausių kalio funkcijų yra fermentų aktyvavimas. Daugiau nei 60 augaluose esančių fermentų esant kalio trūkumui yra neaktyvūs [11]. Kalio trūkumas stabdo monosacharidų vartimą į polisacharidus, todėl pakankamai kalio turintys augalai subrandina saldесnius vaisius. Aromatinių medžiagų susidarymas, žiedų bei vaisių spalvos ryškumas taip pat stipriai priklauso nuo kalio jonų kiekio augaluose [12].

Kiti elementai, nors ir reikalingi nedideliais kiekiais, yra labai svarbūs augalams [13]. Pavyzdžiui kalcis suteikia ląstelių sienelėms bei membranoms tvirtumą, taip užtikrina ilgesnį derliaus išsaugojimą sandėliuojant, o magnis reikalingas chlorofilui bei fermentams ląstelėse susidaryti [14]. Jei augaluose yra pakankamas kiekis vario, jie tampa atsparesni ligoms ir kenkėjams, slopinamas grybinių ligų vystymasis, todėl užaugina gausesnę vaisių ir sėklų derlių. Trūkstant geležies, augalų lapuose susidaro mažiau chlorofilo, lapai netenka sodriai žalios spalvos bei suseraga chloroze (lapų pageltimu). Siera turi didelę įtaką riebalų kaupimuisi sėklose, kas ypač svarbu auginant rapsus, didina augalų atsparumą žemoms temperatūroms, nepalankioms oro sąlygoms. Molibdenas augaluose skatina azoto veiksmingą ir efektyvų įsisavinimą, taip sumažindamas nitrato kiekį [15].

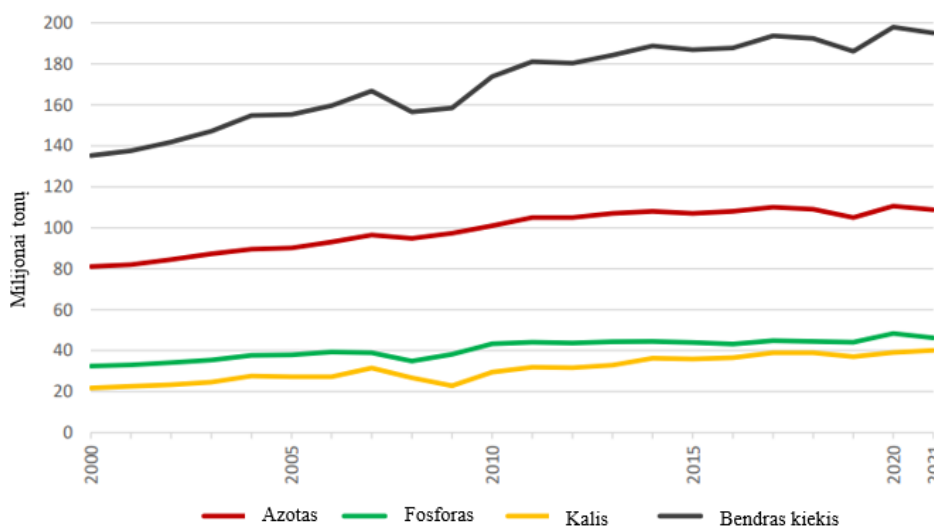
Chlorido anijonai (Cl⁻) dirvožemyje ilgą laiką buvo laikomi toksiškais, o ne viena iš augalui reikalingų maisto medžiagų. Augalams vengta naudoti trąšas turinčias chloro, nes manyta, jog chlorido jonai kaupiasi augaluose, neleidžia augalams tinkamai pasisavinti nitrato jonų. Dabar chloras pripažintas reikalingu sklandžiam augalų vystymuisi, laikomas vienu iš mikroelementų. Nustatyta, jog maži chloro kiekiai augalams ne tik nėra toksiški, tačiau padeda geriau juose vyksti fotosintezei, pagerina vandens bei azoto efektyvų panaudojimą, gerina lapų bei šaknų ląstelių vystymąsi, didina atsparumą ligoms bei kenkėjams [16].

1.2. Mineralinės trąšos

Norint užauginti didelį bei sveiką derlių svarbu ne tik parinkti tinkamą dirvą, sėjimo laiką, tačiau ir tinkamai tręšti augalus. Vienos populiariausių trąšų pasaulyje yra mineralinės trąšos. Mineralinės trąšos – tai neorganiniai junginiai, gaunami pramoniniu būdu chemiškai arba mechaniškai perdirbant neorganines žaliavas, turinčias augalų maisto medžiagų. Prie mineralinių trąšų taip pat priskiriamo trąšos, kurioms gauti naudojamas oro azotas ar chemijos gamyklų šalutiniai produktai, kuriuose yra augalams reikalingų maisto medžiagų. Pagal trąšose esančių pagrindinių elementų skaičių jos skirstomos į paprastąsias mineralines trąšas (turinčias vieną pagrindinį elementą, tai yra, azotą fosforą arba kalį) ir sudėtines trąšas (turinčias du ir daugiau pagrindinių elementų). Sudėtinės trąšos gali būti kompleksinės (gautos cheminės sąveikos būdu) ir trąšų mišiniai (gauti maišant kietąsias trąšas be cheminės sąveikos). Trąšų mišiniai dažnai pigesni, nei kompleksinės trąšos, tačiau mišinius sunkiau tolygiai išbarstyti laukuose, dėl galimos segregacijos (išsisluoksniavimo pagal dalelių dydį), todėl kompleksinės trąšos populiarsnės. Mineralinės trąšos gali būti ir skysto, ir kieto pavidalo [17].

Maždaug 75 % visų pasaulyje naudojamų trąšų yra mineralinės trąšos. Remiantis Jungtinių tautų maisto ir žemės ūkio organizacijos duomenis beveik 59 % suvartojamų paprastųjų mineralinių trąšų sudaro azoto trąšos. Pagrindinės azotinės trąšos naudojamos žemės ūkyje yra amonio nitratas, amonio sulfatas bei karbamidas. Azoto trąšas svarbu naudoti saikingai, tam kad azoto perteklius neužterštų gruntinių vandenų ir neskatintų eutrofikacijos procesų vandens telkiniuose. Fosforo ir kalio trąšų

suvartojimas tarpusavyje labai panašus. Populiariausios paprastosios mineralinės fosforo trąšos – trigubas superfosfatas (TSP), paprastasis superfosfatas. Daugumos fosforo trąšų tirpumas vandenyje 80–90 %, likusi dalis tirpi amonio citrato tirpale. Kaip kalio trąšos dažniausiai naudojamas kalio chloridas, kalio sulfatas. Kalio chlorido pritaikymas žemės ūkyje ribotas, kadangi vegetacijos laikotarpiu negalima tręšti chlorui jautrių augalų, vaisių, daržovių. Kalio chloridą geriausia naudoti anksti pavasarį arba vėlyvą rudenį, kad iki sėjos chloro perteklius spėtų pasišalinti. Pasaulyje sunaudotas paprastųjų mineralinių trąšų kiekis 2000–2021 m. pagal pagrindines maistines medžiagas pateiktas 1.2 paveiksle [18].



1.2 pav. Pasaulinis paprastųjų mineralinių trąšų sunaudojimas žemės ūkyje pagal maistines medžiagas [18]

Ir granuliuotose, ir skystose mineralinėse kompleksinėse trąšose be pagrindinių elementų gali būti pridėta ir mikroelementų. NPK markė atitinkamai nurodo azoto, fosforo (pagal trąšų reglamentą išreikšto P_2O_5) ir kalio (pagal trąšų reglamentą išreikšto K_2O) koncentracijas trąšose. Birias mineralinės trąšas sunkiau tolygiau paskirstyti dirvoje, tačiau jos tirpsta lėčiau, todėl maisto medžiagos iš dirvožemio taip greit neišplaunamos. Palyginti su skystomis trąšomis, kuriose maisto medžiagos jau ištirpusios, augalai jas absorbuoja greičiau, tačiau taip pat iš dirvos jos išplaunamos greitai, todėl tinkamesnės papildomai augalams tręšimui arba greitam maisto medžiagų trūkumui pašalinti. Nėra universalios ir visiems augalams vienodai tinkamos NPK trąšų markės. Priklausomai nuo priešsėlio, dirvožemio, augimo intensyvumo tai pačiai žemės ūkio kultūrai gali reikėti skirtingos sudėties NPK trąšų. Šių trąšų privalumas ir yra tai, jog augalų maistinių medžiagų koncentracija gali būti labai įvairi, praturtinta mikroelementais, taip prisitaikant prie specifinių augalų poreikių [19]. Pagal reglamentą visose rinkai tiekiamose NPK trąšose turi būti ne mažiau kaip 3 % azoto (N), 5% fosforo (P_2O_5) ir 5 % kalio (K_2O), o bendras augalų maisto medžiagų kiekis turi būti ne mažesnis kaip 20 % [20].

Populiarėjant tvariai augalininkystei nuolat ieškoma būdų sumažinti iškastinių žaliavų naudojimą mineralinių trąšų gamybai, spręsti perdėto tręšimo problemas. Vis dažniau atliekami mineralinių trąšų naudojimo kartu su bioaktyviais ar organiniais komponentais tyrimai. Biologinėse ir organinėse trąšose gali būti naudingų mikroorganizmų, dumblių, mėšlo ir kitų natūralių komponentų, kurie gali pagerinti maistinių medžiagų pasisavinimą, šaknų augimą, dirvožemio struktūrą. Naudojant

mineralines trąšas su organiniais priedais, sumažinamas reikalingas sintetinių trąšų kiekis, taip minimalizuojant gruntinių vandenų užteršimo bei žalos aplinkai riziką [21].

1.3. Kalio fosfatų savybės, panaudojimas

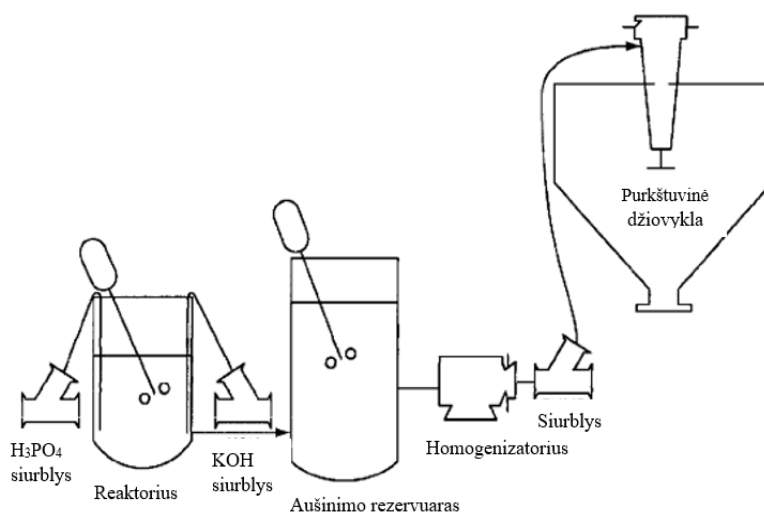
Kalio fosfatai – tai ortofosforo rūgšties kalio druskos – kalio fosfatas K_3PO_4 , kalio hidrofosfatas K_2HPO_4 , kalio dihidrofosfatas KH_2PO_4 . Kalio fosfatai gerai tirpsta vandenyje, tirpumas didėja didėjant hidratacijos laipsniui. Trikalio fosfatas (K_3PO_4) – baltos spalvos kristaliniai milteliai, 25 °C temperatūroje tankis 2,564 g/cm³, higroskopiški. Vandeniai tirpalai šarminiai – pH = 12 (kai ištirpinta 10g/l, 20 °C temperatūroje). Medžiagos lydymosi (1340 °C) bei virimo (1660 °C) temperatūros labai aukštos. Tokias temperatūras lemia stiprūs joniniai ryšiai, tai ypač svarbi savybė naudojant medžiagą maisto priedų, stiklo ir keramikos pramonėse, nes vanduo iš medžiagos gali būti išgarintas nepakeičiant medžiagos savybių [22]. Trikalio fosfatas (TKF) naudojamas vandens minkštinimo procesuose padeda sumažinti nuosėdų susidarymą. Maisto pramonėje TKF plačiai naudojamas kaip emulsiklis, kuris padeda sumaišyti paprastai sunkiai besimaišančius skysčius, dažnai naudojamas padažų, įvairių aliejų gamybai, žinomas kaip maisto priedas E340. Trąšų pramonėje iš visų fosfatų naudojamas rečiausiai [23].

Kalio hidrofosfatas (K_2HPO_4) – vandenyje tirpūs baltos spalvos kristaliniai milteliai, 20,5 °C temperatūroje tankis 2,44 g/cm³, lydymosi temperatūra 465 °C, vandeninių tirpalų pH = 9 [24]. Dikalio fosfatas (DKF) naudojamas kaip maisto priedas, taip pat kaip buferinis tirpalas norint sumažinti pH pokytį cheminių procesų metu. Kalio hidrofosfatas turi didesnę maisto medžiagų koncentraciją nei kalio dihidrofosfatas, tačiau yra labai higroskopiškas, todėl kaip trąšų sudedamoji dalis naudojamas retai [25].

Kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4) – vandenyje tirpūs baltos spalvos kristaliniai milteliai, 21,5 °C temperatūroje tankis 2,33 g/cm³, lydymosi temperatūra 252,6 °C, virimo temperatūra 450 °C, vandeninių tirpalų pH = 4,2 – 4,6 (kai ištirpinta 20 g/l, 20 °C temperatūroje), labai gerai tirpsta vandenyje [26]. Monokalio fosfatas (MKF) naudojamas plovimo priemonėms gaminti, naftos produktams valyti, maisto pramonėje, vandens minkštinimui, pesticidams gaminti ypač gryni kristalai naudojami lazeriams gaminti. Dėl didelio fosforo ir kalio kiekio (P_2O_5 – 52,16 %, K_2O – 34,61 %), bei stabilių cheminių savybių MKF naudojamas kaip trąšos, taip pat kaip sudedamoji dalis skystųjų ar sudėtinių trąšų gamybai. Labiausiai monokalio fosfato naudojimą trąšų pramonėje riboja didelė kaina [27].

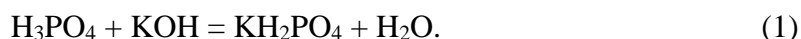
1.4. Kalio dihidrofosfato gamybos būdai

Kalio dihidrofosfato gamybos būdų yra įvairių, dažniausiai vykdomos fosforo rūgšties reakcijos su įvairiais kalio junginiais, pavyzdžiui, kalio hidroksidu, kalio chloridu ar karbonatu [28]. Vienas populiariausių MKF gamybos būdų yra neutralizuojant fosforo rūgštį kalio šarmu, gamybos schema pateikta 1.3 paveiksle.



1.3 pav. Kalio dihidrofosfato gamyba neutralizuojant fosforo rūgštį kalio šarmu [29]

Į reaktorių siurbliais tiekiamas 40–50% kalio šarmas (KOH) bei 70–85% fosforo rūgštis (H_3PO_4). Reaktoriuje reagentai maišomi 30–120 min, priklausomai nuo įvairių sąlygų, reaktoriaus dydžio, reagentų koncentracijos. Vyksta reakcija:

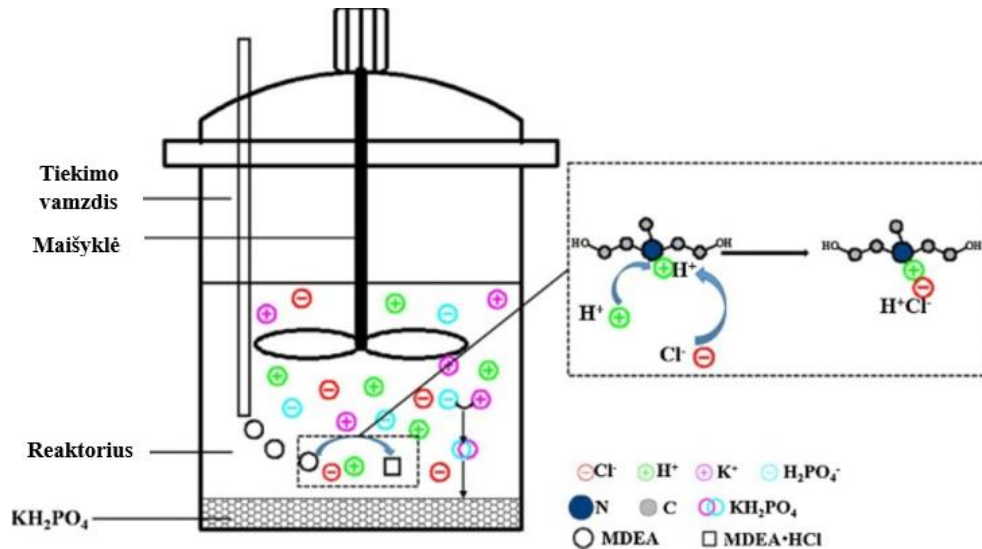


Reaktoriuje palaikoma 85–100 °C temperatūra. Gautas mišinys tiekiamas į aušinimo rezervuarą, kur ataušinimas iki žemesnės nei 60 °C laipsnių temperatūros. Ataušinta suspensija tiekama į homogenizatorių, kur suvienodinamas gautų dalelių dydis, tuomet siurbliu tiekama į purkštuvinę džiovyklą. Džiovykloje suspensija išpurškama iš viršaus, o iš apačios tiekiamas karštas oras. Gaunami 75–100 mikronų dydžio kalio dihidrofosfato milteliai [29]. Šio proceso metu nesusidaro pašaliniai junginiai, gaunamas grynas kalio dihidrofosfatas. Ši neutralizacijos reakcija egzoterminė, išsiskiria didelis kiekis šilumos, naudojamos brangios žaliavos, todėl galutinis produktas tampa brangus [30].

MKF sintezei kaip kalio žaliavą naudojant kalio chloridą (KCl) gamybos kaina sumažėja. Proceso metu kalio chloridas reaguoja su fosforo rūgštimi, vyksta reakcija:

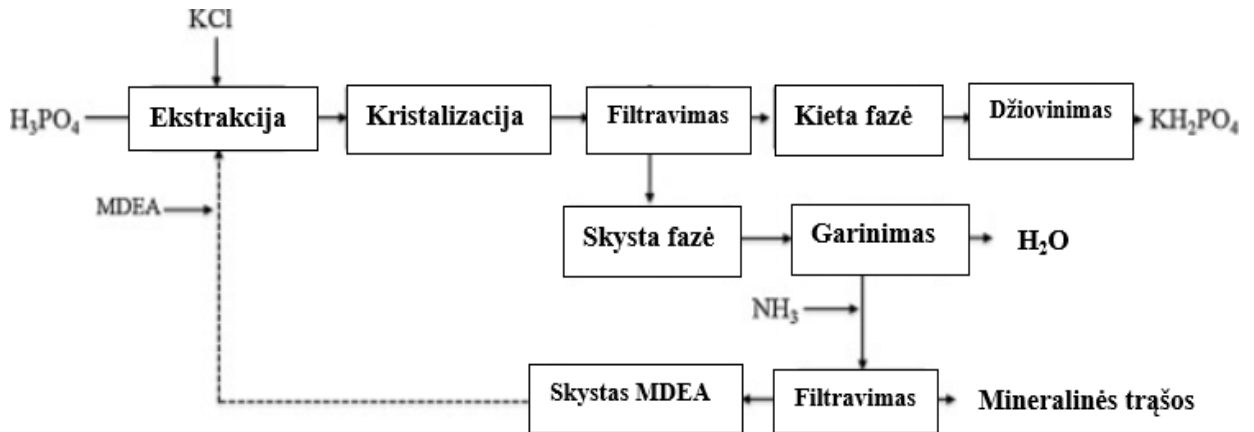


Susidariusi druskos rūgštis (HCl) gali būti pašalinama sudarant vakuumą, tačiau taikant šį metodą gerokai padidėja energijos sąnaudos ir suprastėja galutinio produkto kokybė [31]. Atlikta nemažai tyrimų, kai susidariusi druskos rūgštis pašalinama ekstrahuojant organiniais tirpikliais. Rezultatai rodo, jog šiuo būdu gali būti gaunamas aukštos kokybės produktas, o organiniai tirpikliai gali būti perdirbami arba regeneruojami. Gamybos būdas, kuriame naudojamas trietilaminas, taikomas kai kuriose gamybos įmonėse Kinijoje. Pagrindinis trūkumas šiame procese, jog gautame tirpale norint nusodinti gryną KH_2PO_4 reikalingas etanolis, kurį po to reikia išgryninti distiliuojant, taip išaugant energijos sąnaudoms [32]. Kitame tyrime kaip tirpiklis naudojamas N-metildietanolaminas (MDEA), pasirinktas dėl gero tirpumo vandenyje, nedidelės kainos bei toksiškumo, didelio ekstrahavimo pajėgumo. Ekstrahavimo mechanizmas pateiktas 1.4 paveiksle.



1.4 pav. KH_2PO_4 gavimo mechanizmas kaip tirpiklį naudojant MDEA [33]

Medžiagoms maišantis reaktoriuje susidaro vandenyje tirpus N-metildietanolaminas·vandenilio chloridas ($\text{MDEA}\cdot\text{HCl}$), kuris iš tirpalo reaktoriuje išsūdo MKF. Tuo pačiu metu vyksta ir kristalizacija ir ekstrahavimas, reaktoriuje gauta suspensija nufiltruojama. Gauti kalio dihidrofosfato kristalai išdžiovinami, o filtratas toliau tiekiamas į garintuvą. Išgarinus vandenį, gautas $\text{MDEA}\cdot\text{HCl}$ neutralizuojamas amoniaku, susidariusi kietoji fazė, kurioje yra apie 77 % NH_4Cl , 19 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 3 % KH_2PO_4 gali būti naudojama kaip trąšos, o gautas skystas MDEA grąžinamas į gamybą. Supaprastinta gamybos schema pateikta 1.5 paveiksle [33].



1.5 pav. KH_2PO_4 gamybos procesas taikant ekstrakcijos organiniu tirpikliu metodą [33]

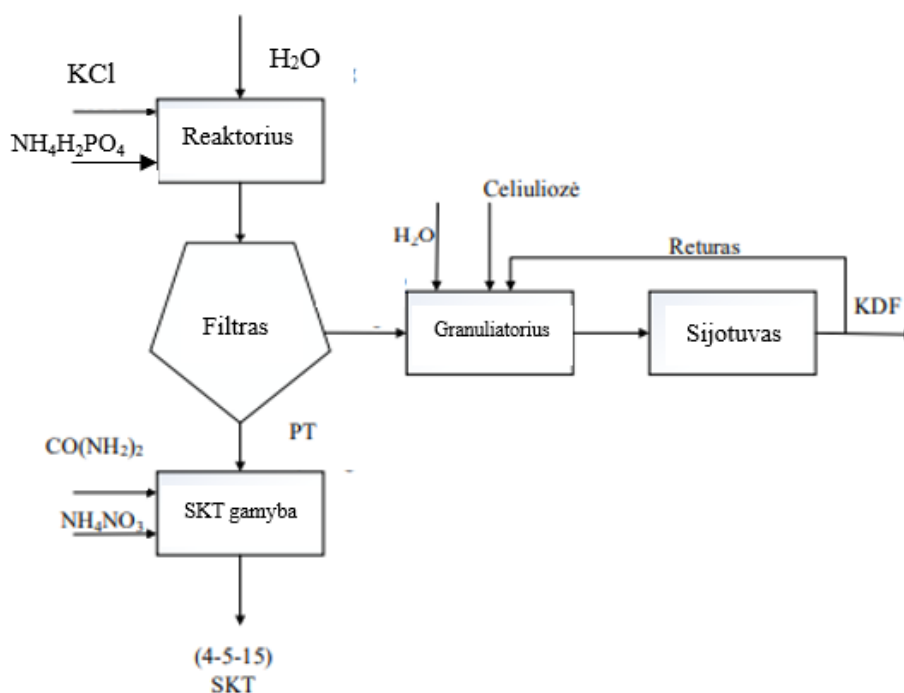
Siekiant pagaminti aukštos kokybės kalio dihidrofosfatą naudojant pigesnes žaliavas ir lengvai pritaikomą gamybos metodą Kauno technologijos universiteto fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje buvo atlikti tyrimai vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakcijas [34]:



Pagal santykius 0,8:0,2, 0,6:0,2, 0,5:0,5, 0,4:0,6, 0,2:0,8 (atitinkamai $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) paruošti vandeniniai tirpalai buvo laikomi reaktoriuje 20, 40, 60 bei 80 °C temperatūrose 8 valandas. Viso proceso metu, kitaip nei KDF gaminant iš kalio šarmo ir fosforo rūgšties, nebuvo užfiksuotas

temperatūros pokytis. Tyrimo metu nustatyta, jog didžiausias kiekis MKF susidaro esant santykiui 0,8:0,2 ir temperatūrai 80 °C. Tokiu būdu gautoje kietojoje fazėje yra 28,67 % K, 22,79 % P, 0,58 % N ir 0,77% Cl. Kitose temperatūrose gautoje kietojoje fazėje azoto ir chlorido jonų taip pat randami tik pėdsakai, todėl galima teigti, jog sintezės metu gaunamas grynas kalio dihidrofosfatas [34]. Taip pat atlikti 0,8:0,2 santykiu gautos skystosios fazės (SF) tyrimai. Remiantis proceso metu vykstančia reakcija skystoje fazėje gali būti skirtingos Cl^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ ir K^+ jonų koncentracijos. Atlikus analizę nustatyta, jog SF yra 14,96-26,55 % K_2O , 1,19-1,45 % N, 1,06-2,55 % P_2O_5 ir 13,42-13,17% chloro priklausomai nuo konversijos temperatūros. Gautų tirpalų pH vertė 3,5-4, tačiau kristalizacijos temperatūra ganėtinai aukšta (16–19 °C). Pridedant priedų kristalizacijos temperatūrai pažeminti bei azoto kiekiui padidinti, skystoji fazė gali būti naudojama skystųjų trąšų gamybai, taip nepaliekant gamybos atliekų [35].

MKF gamybos vykdant kalio chlorido bei amonio dihidrofosfato mainų reakciją technologinė schema pateikta 1.6 paveiksle. Į reaktorių atitinkamu santykiu tiekiamas KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bei vanduo. Reaktoriuje gauta suspensija tiekama filtravimui. Nufiltravus gauta kietoji fazė tiekama į granuliatorių, čia granuliavimui pagerinti pridedama mikrokristalinės celiuliozės. Gautos granulės tiekiamos į sijotuvą, kuriame atskiriamas prekinės frakcijos KDF. Smulkesnės nei 2 mm granulės kaip returas grąžinamos į granuliatorių. Po filtravimo likusi skystoji fazė tiekama skystųjų kompleksinių trąšų gamybai. Čia pridedant karbamido ir amonio nitrato kristalizacijos temperatūrai pažeminti bei azoto kiekiui padidinti gaunamos skystos 4-5-15 markės trąšos [36].



1.6 pav. Kalio dihidrofosfato gavimo, vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakciją, blokinė schema [36]

Kalio dihidrofosfatas naudojant tik vandenį granuliuojasi sunkiai, todėl 1.6 paveiksle pateiktoje schemoje granuliavimui gerinti naudojama celiuliozė. Ši medžiaga yra geras rišiklis, be to joje nėra papildomų augalų maisto medžiagų, todėl nepakeičiamas galutinio produkto grynumas. Taip pat celiuliozė yra visų augalų ląstelių sienelių sudedamoji dalis, kontroliuoja ląstelių išsiplėtimą, todėl

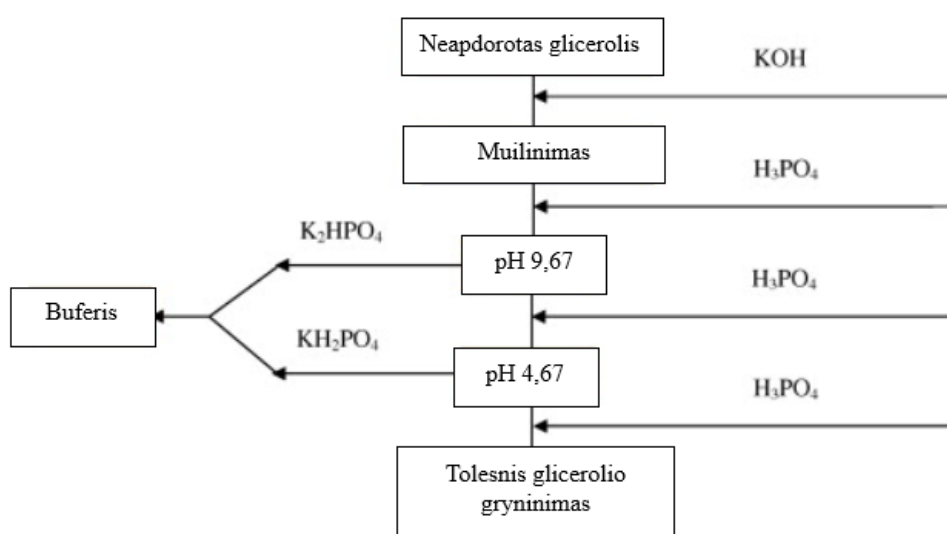
atlieką svarbų vaidmenį augime. Celiulozės naudojimas padidina prekinės frakcijos dydį, pH, tačiau nesuteikia granulėms papildomo stiprumo [37].

KDF granuliavimui gali būti naudojamas ir kalcio lignosulfonatas ($C_{20}H_{24}CaO_{10}S_2$), dar vadinamas kalcio mediena, gerai tirpstantys vandenyje milteliai, gali būti nuo geltonos iki tamsiai rudos spalvos (1.7 pav.). Tiksliai medžiagos cheminė sudėtis gali skirtis priklausomai nuo gamybos proceso bei lignino šaltinio. Didžiąją junginio masės dalį sudaro anglis (40–60 %), kitų elementų aptinkami mažesni kiekiai, pavyzdžiui 1–5 % kalcio, 3–10% sieros [38]. Medžiaga gaunama kaip šalutinis produktas popieriaus ir medienos pramonėje gaminant lignoceliuliozės biomasę. Kalcio lignosulfonatas jau gana plačiai naudojamas cemento pramonėje kaip rišiklis, taip pat dėl savo netoksiškumo naudojamas pašarams granuluoti. Ši medžiaga gali būti naudojama ir žemės ūkyje, tačiau dar nėra paplitusi. Kalcio lignosulfonate yra papildomų mikroelementų reikalingų augalams, jis sulėtina maistinių medžiagų išsiskyrimą. Taip pat ši medžiaga gerina sukibimą granuluojant, išdžiovinus granulėms suteikia stiprumo [39].



1.7 pav. Kalcio lignosulfonatas [38]

Mokslinėje literatūroje yra ir specifinių kalio dihidrofosfato gavimo būdų. Vienas tokių – valant glicerolį, susidarantį biodyzelino gamybos metu. Po gamybos likęs glicerolis tiekiamas į reaktorių, kuriame iš pradžių vyksta muilinimo reakcija. Tuomet tirpalas rūgštinamas fosforo rūgštimi. Pasiekus 9,67 pH gauta suspensija nufiltruojama ir atskiriama kietoji fazė, kurioje susidaro K_2HPO_4 . Filtrato pH pridodant fosforo rūgšties sumažinamas iki 4,67 ir tokiu būdu nusodinamas KH_2PO_4 . Gauti MKF ir DKF praplaunami izopropilo alkoholiu, perkristalizuojami ir panaudojami 6-8 pH fosfatinio tirpalo gamybai. Proceso blokinė schema pateikta 1.8 paveiksle.



1.8 pav. Kalio fosfatų gavimo, gryninat glicerolį, blokinė schema [40]

Kaip šalutiniai produktai glicerolio gryninimo metu gauti kalio fosfatai pasižymi dideliu grynumu (K_2HPO_4 grynumas 98,05 %, KH_2PO_4 - 98 %). Gautus kalio fosfatus galima naudoti ne tik buferinio tirpalo gamybai, bet ir trąšų, maisto priedų gamybai, taip sumažinant ir biodyzelino kainą [40].

1.5. Lubinai ir juose esančios augalų maisto medžiagos

Lubinai (*Lupinus*) – tai pupinių (*Fabaceae*) šeimos augalai, kilę iš Šiaurės Amerikos. Augalai savidulkiai, stiebai statūs, lapai pirštiški, žiedai sukrauti daugiažiedėse kekėse, priklausomai nuo rūšies gali būti vienmečiai ir daugiamečiai, turi liemenines šaknis, todėl giliai įsiskverbia į gruntą. Iš viso pasaulyje lubinų aptinkama apie 150 rūšių, Lietuvoje auga 4 rūšys (1.9 pav.) [41]:

- Gausialapis lubinas (*Lupinus polyphyllus*) – daugiametis, iki 150 cm užaugantis augalas, iš visų rūšių sutinkamas dažniausiai. Dėl ypač giliai įsiskverbiančios šaknų sistemos sėtas siekiant užkirsti kelią pažeminiams miškų gaisrams, tai pat kaip pašarinis augalas, tačiau šių augalų sėklų neėda nei žvėrys, nelesa ir paukščiai.
- Geltonasis lubinas (*Lupinus luteus*) – neaukštas, iki 70 cm užaugantis augalas, dėl lapų ir stiebų gausos primena krūmą. Auginami gyvulių ir paukščių pašarams.
- Siauralapis lubinas (*Lupinus angustifolius*) – panašus į gausialapį lubiną, tačiau stiebas šakotas, kitaip nei gausialapio lubino. Augalas turi daug alkaloidinių medžiagų, kurios nuodingos gyvuliams, todėl dažniausiai sėjamas kaip trąšos dirvožemiui.
- Baltažiedis lubinas (*Lupinus albus*) – aukštas, iki 2 metrų užaugantis augalas, dideliu žiedynu. Viduržemio jūros regione naudojamas maistui, kadangi subrandina dideles ankštis su pupomis, Lietuvos klimato nepajėgia subręsti, dėl to nei pašarams, nei maistui nenaudojamas [42].



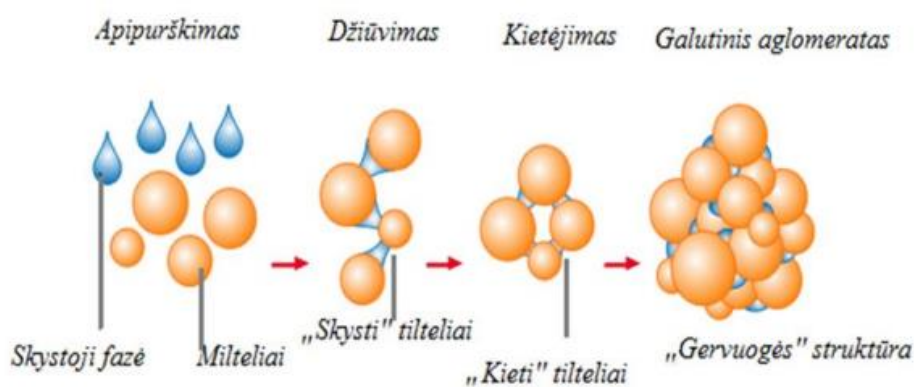
1.9 pav. Lietuvoje augančios lubinų rūšys [43]

Gausialapiai lubinai į Lietuvą atkeliavo daugiau kaip prieš pusę amžiaus. Iš pradžių sėti pamiškėse ar pievose nevaldomai išplito ir birželio – liepos mėnesiais žydinčius lubinus dažnai galima pamatyti pakelėse, pievose. Gausialapiai lubinai su gumbelinėmis azotą fiksuojančiomis *Bradyrhizobium* genties bakterijomis sudaro simbiozę, tai reiškia jog bakterijos maitinasi augalo susintetintomis organinėmis maisto medžiagomis, o lubinas bakterijų sukauptu azotu. Dėl šios priežasties, kai kur lubinai sėti kaip žaliosios trąšos, tačiau dėl didelio azoto kiekio dirvožemyje šalia lubinų žūsta didžioji dalis aplink augančių augalų [44]. Tai invazinis augalas, kuris nustumia ir naikina vietines rūšis, todėl jį draudžiama sėti, dauginti ar parduoti, bet skatinama naikinti, kas nėra lengva. Lubinų šaknys siekia iki 1,5 metrų gylio, net per sausras neišdžiūsta, o jei žemėje lieka bent dalis šaknies augalas atauga iš naujo. Į dirvožemį patekusios lubinų sėklos ilgai išlieka gyvybingos, tačiau po keletą kartų šienaujami lubinai nebegali subrandinti sėklų ir taip ilgai išnyksta [45].

Nušienautose gausialapių lubinų pievose kitų augalų rūšių dažniausiai mažai, o gautą biomasę naudoti kaip pašarą gyvuliams trukdo toksiški alkaloidai. Mokslininkai ieško įvairių būdų efektyviam lubinų biomasės utilizavimui. Atlikti tyrimai, kai lubinų biomasė perdirbama į kietąjį biokurą ir biodujas, taip panaudojant elektros bei šilumos gamybai [46]. Dėl didelio azoto kiekio augale, lubinus siekiama pritaikyti trąšų pramonėje. Ne vienas Europos trąšų gamintojas savo asortimente turi lubinų ar jų sėklų miltų, kurie skirti naudoti kaip organinė trąša, ypač tinkanti citrusiniams vaismedžiams ar kitiems augalams, kuriems reikalinga rūgštesnė žemė. Lubinų sėklų miltuose yra apie 6,4% azoto ir 45,5% organinės anglies, pH = 6 [47].

1.6. Trąšų granuliavimas

Granuliavimas – tai dirbtinis, smulkių miltelių sąveikoje su skysta faze virsmas granuluotomis, daugiau ar mažiau vienodomis, stambesnėmis granulėmis, procesas. Granuliavimo metu vyksta aglomeracija, tai procesas, kurio metu pavienės smulkios dalėlės susijungia į vientisą granulę (1.10 pav.). Skystoji fazė sudaro geresnes sąlygas medžiagai aglomeruotis ir palaiko jos plastiškumą [48].



1.10 pav. Aglomeracijos procesas [48]

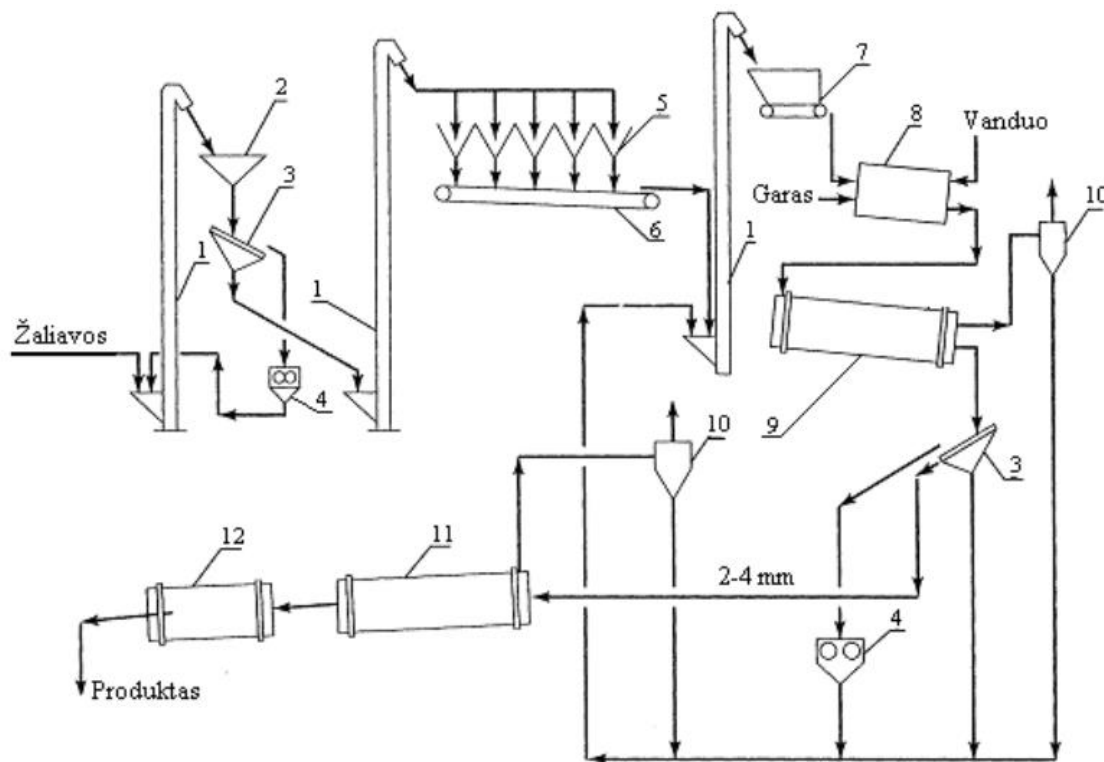
Granuliavimas yra vienas svarbiausių procesų, naudojamų įvairiose srityse, tokiose kaip farmacijos, trąšų, maisto, kuro gamyba. Granulės gali būti gumulėlio pavidalo, sferinės, taisyklingos arba netaisyklingos formos. Geriausia ir trąšų pramonėje dažniausiai naudojama granulių forma yra sferinė. Šios formos granulės tolygiau pasiskleidžia ant dirvos, yra mechaniškai stipresnės, mažiau susitrina transportuojant. Trąšų pramonėje prekinės frakcijos granulės dažniausiai laikomos 2–5 mm. Granuluotos trąšos daugeliu aspektu pranašesnės už miltelius, nes nedulka, ilgiau išlieka birios,

lengviau sijojasi, ilgiau neišplauna paviršiniai vandenys bei dėl mažesnio paviršiaus sąlyčio ploto su dirvos komponentais ilgesnį laiką išlieka nepakitusios [48].

Trąšų granuliavimo būdas parenkamas priklausomai nuo komponentų fizikinių cheminių savybių, agregatinės būsenos. Pagrindiniai granuliavimo būdai yra tokie:

- pulpos ar lydalo granuliavimas;
- sausų medžiagų kompaktinis granuliavimas (kompaktavimas);
- sausų mišinių granuliavimas drėkinant vandeniu arba garais.

Svarbu tinkamai parinkti ne tik granuliavimo būdą, bet ir patį granuliatorių. Dažniausiai naudojami verdančio sluoksnio granulatoriai, būgniniai granulatoriai – džiovyklos, sraigtiniai granulatoriai. Lydalo ir pulpos granuliavimas labai panašus. Karštas lydalas tiekiamas tiesiai į granuliatorių, čia galima pridėti kitų komponentų. Lydalams granuluoti dažniausiai naudojami bokštiniai arba horizontalūs būgniniai granulatoriai. Kompaktavimas taikomas pusiau plastiškoms medžiagoms, kurios gali deformuotis esant dideliame slėgiui. Medžiagos dideliu slėgiu suspaudžiamos tarp besisukančių velenų, tuomet gauta plokštelė susmulkinama ir frakcionuojama. Paprasčiausiai ir dažniausiai trąšos granuluojamos sausą mišinį sudrėkinant vandeniu ir mechaniškai maišant, taip dalelės aglomeruojasi į maždaug taisyklingas granules, kurios džiovinamos ir sijojamos. Didesnės negu 5 mm granulės susmulkinamos ir kartu su smulkiąja frakcija (< 2 mm) grąžinamos į gamybos liniją kaip returas. Trąšų granuliavimo schema pateikiama 1.11 pav [49].



1.11 pav. Principinė technologinė birių trąšų granuliavimo schema: 1 – elevatorius, 2,5,7 – talpykla, 3 – sijoklis, 4 – smulkintuvas, 6 – transporteris, 8 – granuliatorius, 9 – džiovykla, 10 – ciklonas, 11 – aušintuvas, 12 – kondicionavimo būgnas [49]

Šiame gamybos procese žaliavos nusijojamos ir jei reikia susmulkinamos iki tinkamo dydžio, tuomet dozuojančios tiekiamos į granuliatorių. Į granuliatorių taip pat tiekiamas vanduo ir vandens garai, granuliavimui pagerinti. Gautos granulės nusijojamos, per smulkios tiekiamos atgal į granuliatorių, o per didelės iš pradžių susmulkinamos. Gautos prekinės frakcijos granulės tiekiamos į džiovyklą.

Išdžiovintos granulės kondicionavimo būgne gali būti padengtos kondicionavimą gerinančiais priedais, taip gaunant mažiau susigulintį produktą [49].

Pagrindiniai gautų granuluotų trąšų kokybės rodikliai yra šie:

- higroskopiškumas – nusako medžiagų gebėjimą iš oro sugerti drėgmę;
- granuliometrinė sudėtis – nusako skirtingo dydžio frakcijų kiekį (procentais) trąšose;
- granulių stipris – nusako jėgą, kuri reikalinga sutrupinti atskiras granules;
- laisvai supiltų trąšų piltinis tankis – medžiagos, laisvai supiltos į konteinerį, tūrio vieneto masė;
- trąšų susigulėjimas – tai sulipusios masės susiformavimas iš atskirų granulių, mažina trąšų birumą, apsunkina dozavimą, išbarstymą ant dirvožemio paviršiaus [49].

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Pradinės medžiagos

1. Amonio dihidrofosfatas ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$); grynumas – 99,0 %; gamintojas – *Eurochemicals*; P_2O_5 – 61,8,0 %, N – 12,2,0 %; bespalviai, mažai higroskopiški, skaidrūs kristalai, termiškai stabilūs iki 100–110 °C; lydymosi temperatūra – 155 °C; gerai tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje – 26,1 %) [50].
2. Kalio chloridas (KCl); grynumas 99-100%; gamintojas – *Sigma - Aldrich*; K_2O – 63,14 %, baltos spalvos kristalai; lydymosi temperatūra – 768 °C; gerai tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje – 25,39 %) [51].
3. Tyrime naudoti laukiniai gausialapiai lubinai (*lupinus polyphyllus*) violetiniais žiedais, kurie buvo surinkti Tauragės r. Trepų km. (55.420446, 22.566594).



2.1 pav. Laukiniai gausialapiai lubinai violetiniais žiedais

4. Lubinų ekstraktams ruošti naudotas kristalinis kalio šarmas; gamintojas – *Eurochemicals* [52].
5. Kaip priedas granuliuojant naudota mikrokristalinė celiuliozė, gamintojas – *Sigma-Aldrich*; dalelių dydis 20 – 160 μm ; tankis 70-400 kg/m^3 ; pH – 7 [53].
6. Granuliavimui pagerinti taip pat naudotas kalcio lignosulfonatas, grynumas – 93 %; gamintojas – *Glentham Life Sciences*; tai daugiakomponentė polimerinė anijoninė paviršiaus aktyvioji medžiaga; išvaizda - geltonai rudi tirpūs milteliai; pH – 5-7, drėgmės kiekis – 5 % [54].

2.1.2. Cheminės analizės metodai

1. Amoniakinio (NH_4^+) bei nitratinio (NO_3^-) azoto koncentracija nustatyta taikant 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 [55].

2. Fosforo (P_2O_5) 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 [56].
3. Kalio (K_2O) koncentracija nustatyta ribinių tirpalų metodu naudojant liepsnos fotometrą *Jenway PFP – 7*. Variacijos koeficientas $\leq 1\%$ [56].
4. Chlorido (Cl^-) koncentracija nustatyta, potenciometrinio metodu naudojant automatinį titratorių *Titro Line Easy Schott Instruments*. Nustatymo riba $0,05 \pm 1$ [55].

2.1.3. Fizikinių cheminių savybių nustatymo metodai

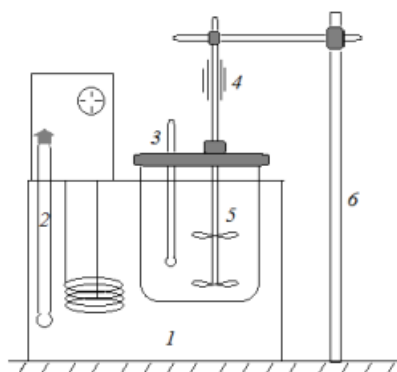
1. pH matavimai atlikti pH – metru *HANNA pH 211* su stikliniu elektrodu HI1131B [57].
2. Granuliuotos trąšos frakcionuotos *RETSCH* firmos pintais sietais (DIN-ISO 3310/1), kurių akučių dydis: 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 mm, o frakcijos kiekis nustatytas sveriant elektroninėmis svarstyklėmis *WPS 210/C KERN ABJ* (svarstyklių tikslumas $\pm 0,001$ g) [57].
3. Granulių statiniam stipriui nustatyti buvo naudotas *IPG–2* prietaisas, kurio didžiausią spaudžiamąją galią 200 N/gran., paklaida $\pm 1,6\%$. Stipris nustatytas traiskant 20 granulių ir pagal intervalinę įvertį skaičiuojant aritmetinį vidurkį, santykinę, standartinę bei absoliučiąją paklaidas [58].
4. Drėgmės kiekis nustatytas elektroniniu drėgmės analizatoriumi – *HG53*, kurio veikimas pagrįstas termogravimetriniu principu, t. y. svorio mažėjimu kaitinant bandinį iki pastovios masės [57].

2.1.4. Instrumentinės analizės metodai

1. Gautos kietosios fazės sudėčiai nustatyti atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA). Analizė atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Naudota $CuK\alpha$ spinduliuotė, 40 kV įtampa, 40 mA srovės stipris. Detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s. Medžiagos identifikuotos naudojant kompiuterinės *PDF – 2 DATA* duomenų bazės duomenis [59].
2. Gautos kietosios fazės bei granuliuotų trąšų terminiam stabilumui įvertinti atlikta vienalaikė terminė analizė (VTA). Analizė atlikta naudojant terminį analizatorių *NETZCH STA 409 PC Luxx*, kurio parametrai: temperatūros kėlimo greitis $10^\circ C/min.$, keraminiai bandinio laikikliai, inertinė medžiaga – aliuminio oksidas (Al_2O_3), tiriamojo bandinio masė – iki 500 mg, aplinkos atmosfera – oras. Bandiniai buvo kaitinami iki $300^\circ C$ temperatūros [59].
3. Taip pat buvo naudotas skenuojamosios elektroninės mikroskopijos analizės metodas (SEM). Analizei naudotas mikroskopas *JEOL-JSM-6301F*, kurio parametrai: didinimas – iki 50 000 kartų, greitinamoji įtampa (ETH) – 7 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 15 mm. Šiame skenuojamajame elektriniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras, kuriuo buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija (EDS) [60].

2.1.5. Kalio dihidrofosfato gavimas konversijos metodu

Kalio dihidrofosfatas sintetintas stikliniame reaktoriuje stebint pusiausvyrą tarp kietosios ir skystosios fazių. Kalio chloridas ir amoniodihidro fosfatas buvo pasverti $\pm 0,001$ g tikslumu, suberti į reaktorių, į kurį taip pat įpilta 200 ml vandens (2.2 pav.). Reaktorius buvo uždengtas dangčiu ir patalpintas į termostatą, kuriame palaikant tam tikrą temperatūrą ir maišant tam tikrą laiką buvo vykdyta mainų reakcija. Reakcijos eiga buvo tirta kas 30 min matuojant lūžio rodiklį. Pasibaigus reakcijai kietoji fazė buvo nufiltruota ir išdžiovinta džiovykloje ne aukštesnėje kaip 60 °C temperatūroje iki pastovios masės [40].



2.2 pav. Kalio dihidrofosfato gavimo laboratorinė įranga: 1 – cirkuliacinis termostatas; 2 - kontaktinis termometras; 3 – gyvsidabrinis termometras; 4 – elektrinė maišyklė; 5 – stiklinis reaktorius; 6 – stovas [40]

2.1.6. Lubinų paruošimo metodika

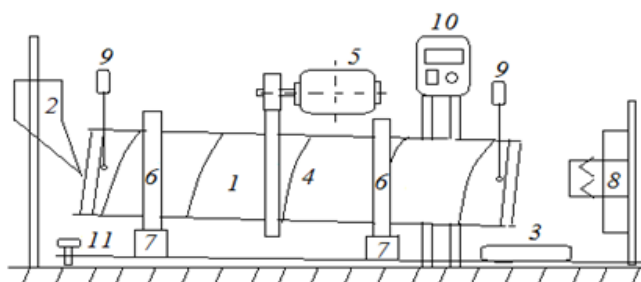
Analizei bei granuliuotų trąšų gamybai naudoti džiovinti lubinai. Lubinai džiovinti 30 dienų sausoje vietoje, apsaugant nuo tiesioginių saulės spindulių. Tirpalų gamybai naudotos atskiros džiovintos lubinų dalys, kurių drėgmė 7,8 %, sutrintos grūstuvėje ir nusijotos pro 1 mm sietą.

Vandeninių tirpalų gamybai džiovintos, smulkintos lubinų dalys pasvertos po 10 g ir užpiltos 200 ml distiliuoto vandens. Paruošta po 2 bandinius su lapais, stiebais ir šaknimis, iš viso gauti 6 bandiniai. Bandiniai laikyti 7 paras tamsioje, sausoje vietoje 20 °C temperatūroje. Po 7 dienų ištraukos nufiltruotos per popierinį filtrą.

Lubinų dalių kalio šarmo ekstrakto gavimui paruošti 0,5N ir 1N kalio šarmo tirpalai. Smulkintos lubinų dalys pasvertos po 10 g ir užpiltos 200 ml kalio šarmo. Paruošta po 2 bandinius su lapais, stiebais ir šaknimis kiekvienai šarmo koncentracijai, iš viso gauta 12 bandinių. Bandiniai laikyti 3 paras tamsioje, sausoje vietoje 20 °C temperatūroje. Po 3 parų bandiniai nufiltruoti per popierinį filtrą.

2.1.7. NPK trąšų granuliavimo metodika

Gautas kalio dihidrofosfatas, siekiant pagaminti NPK trąšas, buvo granuliuotas laboratoriniu modeliniu būgniniu granuliatoriumi–džiovykla (BGD) (2.3 pav.) pridedant lubinų bei granuliavimą gerinančių priedų.



2.3 pav. Laboratorinis modelinis būgninis granulatorius–džiovykla: 1 – būgnas; 2 – žaliavų tiekimas; 3 – produkto nubyrejimas; 4 – kreipiančios mentelės; 5 – elektros variklis; 6 – krumpliaratis; 7 – atraminis ritinys; 8 – karšto oro tiekimas; 9 – termoporos; 10 – valdymo pultas; 11 – būgno pasvirimo kampo fiksatorius [56]

BGD konstrukcija ir veikimo principas atitinka pramoninių granuliatorių duomenis [56]. Granuliuotam produktui gauti buvo naudota 150 g žaliavų mišinio, kuris prieš granuliavimą buvo drėkinamas vandentiekio vandeniu, tam, kad būtų gaunama pasirinkta pradinių medžiagų drėgmė. Granulatoriaus pasvirimo kampas – 5 °, granuliavimo trukmė – 10 min., granuliuojant palaikoma pastovi ~60 °C temperatūra ir pastovus 27 aps./min. sukimosi greitis. Miltelių (skersmuo <1 mm) pavidalo žaliavų mišinys pašildytas iki ~55 °C temperatūros ir sudrėkintas skirtingu kiekiu vandens tiekiamas į būgninį granuliatorių, į kurį tinkamai temperatūrai palaikyti orapūte pučiamas pašildytas oras.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

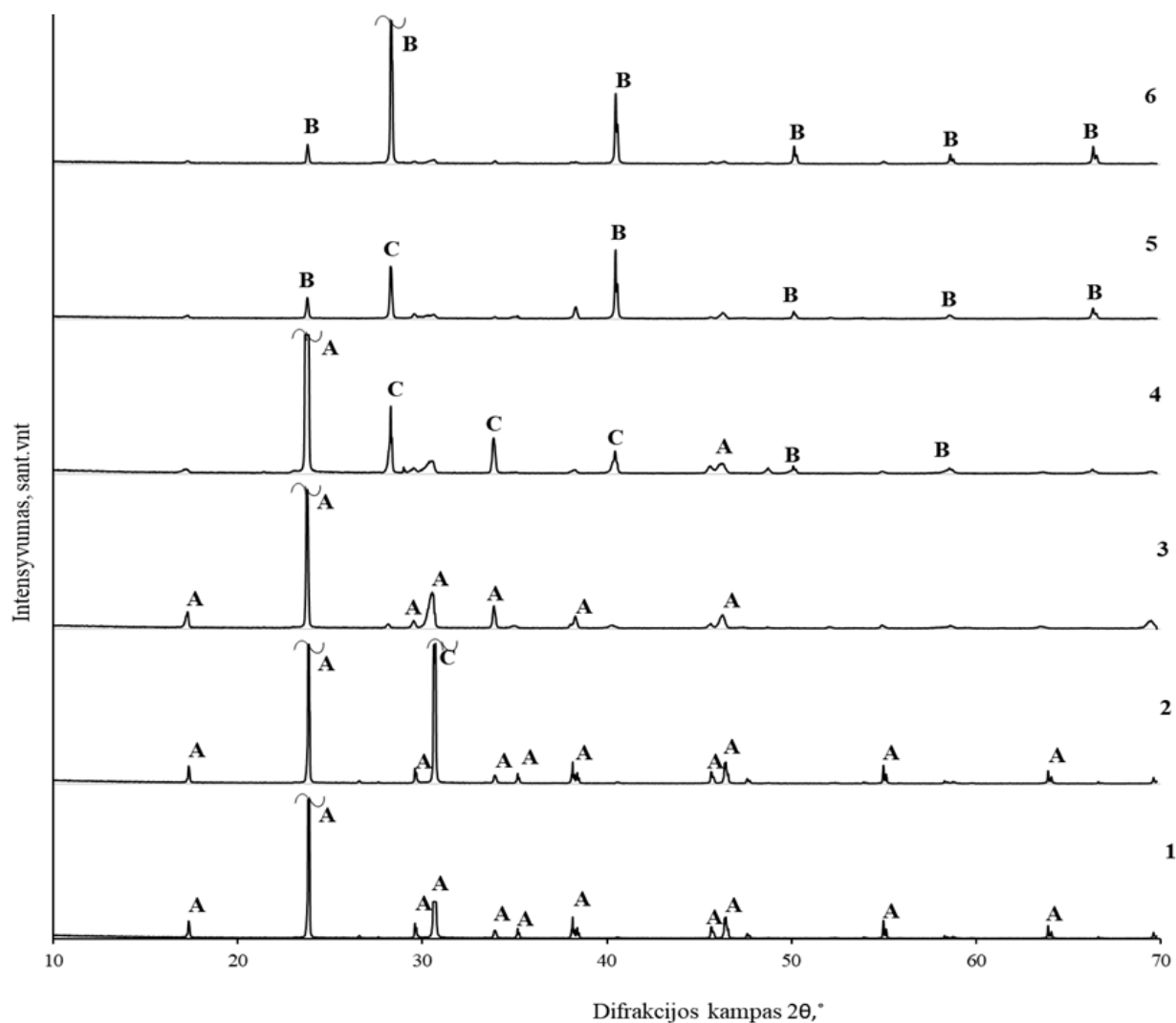
2.2.1. Kalio dihidrofosfato gavimas ir analizė

Norint gauti chemiškai gryną kalio dihidrofosfatą (KDF), buvo vykdyta kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakcija vandeniniuose tirpaluose, pradinių medžiagų santykiai pasirinkti iš anksčiau atliktų tyrimų aprašytų literatūroje [40]. Remiantis tyrimų duomenimis kai pradinių medžiagų molinis santykis lygus 0,8:0,2 (atitinkamai $KCl:NH_4H_2PO_4$) sintezės metu buvo gauta medžiaga, kuri savo sudėtimi artimiausia gynam kalio dihidrofosfatui. Todėl sintezei vykdyti pasirinkti pradinių medžiagų ($KCl:NH_4H_2PO_4$) moliniai santykiai artimi 0,8:0,2, atitinkamai: 0,75:0,25; 0,8:0,2; 0,85:0,15; 0,8:0,1; 0,9:0,1. Siekiant produktą gauti kuo ekonomiškiau būdu, buvo naudotos kuo žemesnės temperatūros bei kuo trumpesnė reakcijos trukmė. Pradžioje minėtais pasirinktais santykiais paruošti pradinių medžiagų vandeniniai tirpalai, kurie reaktoriuje maišant laikyti 1 valandą 30 °C temperatūroje. Sintezės metu temperatūros pokytis neužfiksuotas. Susidariusi kietoji fazė buvo atvėsinta bei nufiltruota per popierinį filtrą. Gauta kietoji fazė džiovinta 50 °C temperatūroje, susidariusi baltos spalvos kristalinė medžiaga pateikta 2.4 paveiksle.



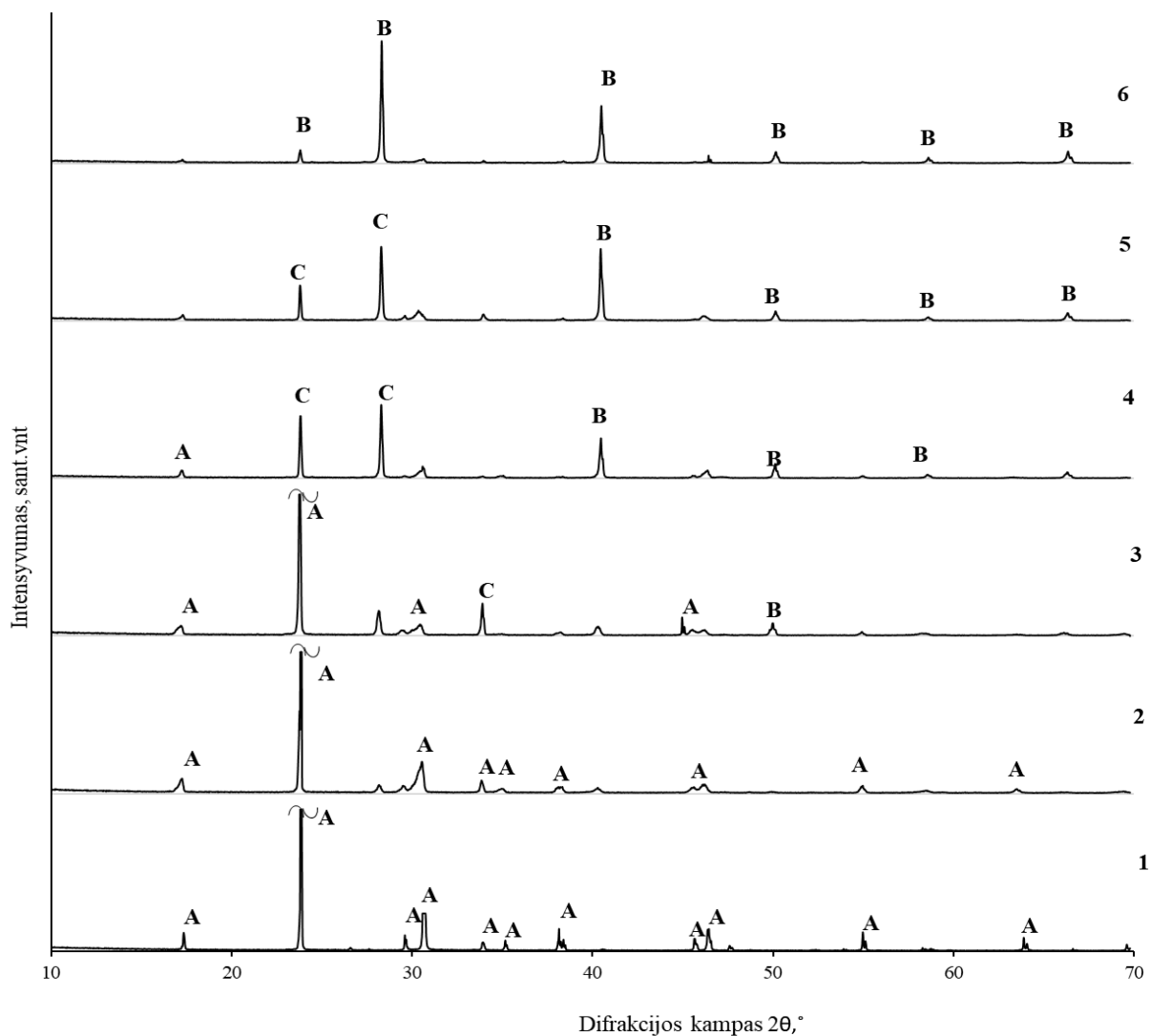
2.4 pav. Susintetinta kristalinė medžiaga

Siekiant nustatyti, ar pasirinktais santykiais gautoje kietojoje fazėje susidaro KDF atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) (2.5 pav.).



2.5 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 1 valandą 30 °C temperatūroje ir esant skirtingam KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui, RSDA kreivės: 1 – grynas KH_2PO_4 ; 2 – 0,7:0,3; 3 – 0,75:0,25, 4 – 0,8:0,2, 5 – 0,85:0,15, 6 – 0,9:0,1; A – KH_2PO_4 , B – KCl, C - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

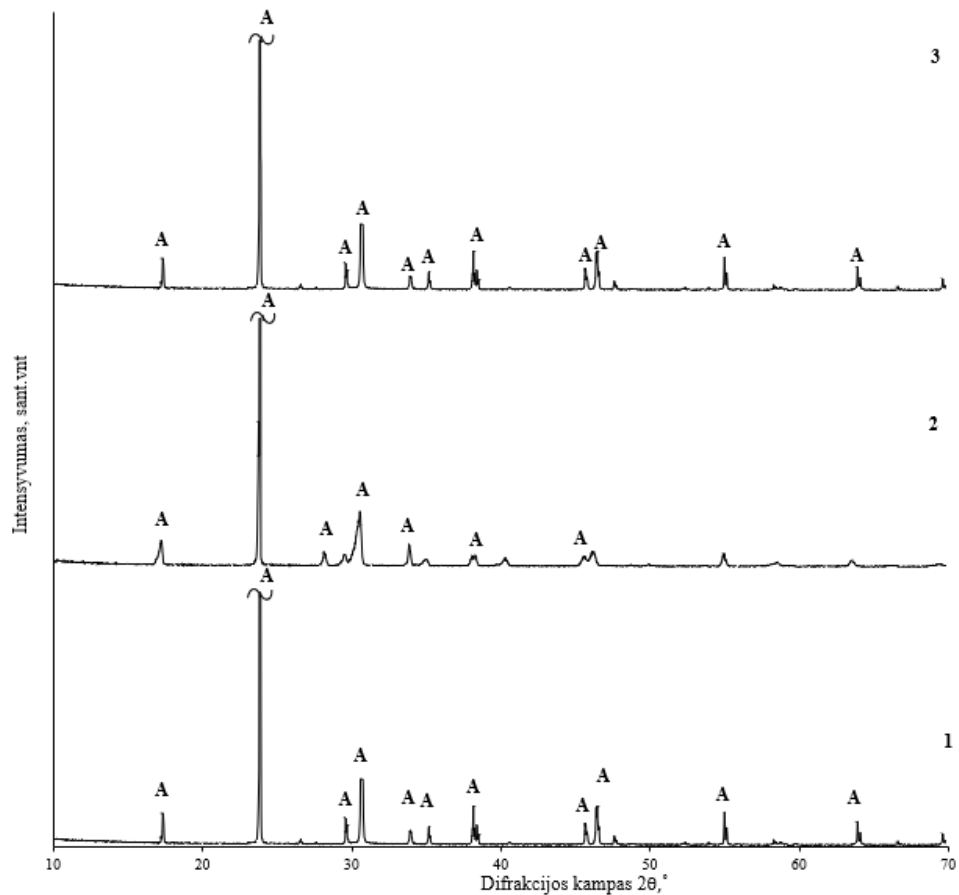
Kietojoje fazėje, gautoje 30 °C temperatūroje, esant moliniams santykiams 0,7:0,3 bei 0,75:0,25 identifikuota daugiausia smailių, būdingų KDF ($d=0,509$; 0,372; 0,301; 0,291; 0,263; 0,254; 0,235; 0,198; 0,195; 0,174; 0,166; 0,156 nm). Esant pradinių medžiagų moliniam santykiui 0,7:0,3 viena, tačiau intensyvi smailė buvo priskirta $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($d = 0,169$ nm). Tuo tarpu esant moliniam santykiui 0,8:0,2 KDF būdingų smailių nustatyta mažai, o esant santykiams 0,85:0,15 ir 0,9:0,1 išvis neaptikta. Esant pradinių medžiagų moliniam santykiui 0,9:0,1 kietojoje fazėje identifikuotas tik KCl, o pradinių medžiagų moliniam santykiui esant 0,85:0,15 tik viena smailė buvo priskirta amonio dihidrofosfatui. Norint įvertinti, ar rezultatai priklausys nuo temperatūros, sintezė atlikta 40 °C temperatūroje. Gautai kietajai fazei taip pat atlikta RSDA analizė (2.6 pav.).



2.6 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 1 valandą 40 °C temperatūroje ir esant skirtingam KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui, RSDA kreivės: 1 – grynas KH_2PO_4 , 2 – 0,7:0,3, 3 – 0,75:0,25, 4 – 0,8:0,2, 5 – 0,85:0,15, 6 – 0,9:0,1; A – KH_2PO_4 , B – KCl, C - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Kaip matyti iš 2.6 paveiksle pateiktų duomenų, kad kietojoje fazėje (vykdant sintezę vieną valandą 40 °C temperatūroje) daugiausia KDF būdingų smailių taip pat identifikuota esant pradinių medžiagų santykiams 0,7:0,3 bei 0,75:0,25. Kai KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykiai yra lygūs 0,9:0,1 bei 0,85:0,15 būdingų KDF smailių (taip pat kaip ir 30 °C temperatūroje) neidentifikuota. Abiejose temperatūrose geriausi rezultatai buvo gauti pradinių medžiagų moliniam santykiui esant 0,7:0,3. Taip pat 40 °C temperatūroje neidentifikuota ryški amonio dihidrofosfato smailė, todėl buvo nuspręsta prailginti šio molinio santykio išlaikymo reaktoriuje trukmę iki 2 valandų, siekiant įvertinti sintezės trukmės įtaką galutiniam produktui.

Gautos kietosios fazės (prailginus išlaikymo trukmę iki 2 valandų) RSDA kreivės palyginimas su kietosios fazės, gautos sintezę vykdant vieną valandą pateiktas 2.7 paveiksle. Iš 2.7 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad prailginus sintezės vykdymo trukmę iki 2 valandų gauta RSDA kreivė praktiškai identiška su gryno KDF kreive. Kadangi buvo siekta rasti ekonomiškiausią KDF gamybos būdą, sintezės trukmė, gavus norimą rezultatą, daugiau nebuvo ilginta ir tolimesniems tyrimams pasirinkta naudoti kietąją fazę, gautą esant pradinių medžiagų moliniam santykiui 0,7:0,3, kai išlaikymo reaktoriuje trukmė 2 valandos ir palaikoma 40 °C temperatūra.



2.7 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 1 ir 2 valandas 40 °C temperatūroje ir esant KCl ir NH₄H₂PO₄ moliniam santykiui 0,7:0,3 RSDA kreivės: 1 – grynas KH₂PO₄, 2 – sintezės trukmė 1 h, 3 – sintezės trukmė 2 h; A – KH₂PO₄

Remiantis vien tik RSDA analize negalima vertinti gautos medžiagos grynumo, todėl gautai kietajai fazei buvo atlikta cheminė analizė. Cheminės analizės metu nustatytos augalų maisto medžiagų bei chlorido koncentracijos pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Augalų maisto medžiagų koncentracija kietojoje fazėje ir tirpalo pH, kai KCl ir NH₄H₂PO₄ molinis santykis lygus 0,7:0,3, sintezės trukmė 2 h bei temperatūra 40 °C

KCl ir NH ₄ H ₂ PO ₄ molinis santykis	Koncentracija kietojoje fazėje, %						10% tirpalo pH
	N	P	P ₂ O ₅ *	K	K ₂ O**	Cl ⁻	
0,7:0,3	1,33	22,24	51,00	29,5	35,6	1,5	4

* - P, pagal trąšų reglamentą perskaičiuotas į P₂O₅

** - K, pagal trąšų reglamentą perskaičiuotas į K₂O

Remiantis literatūros duomenimis [34] visiškai gryname kalio dihidrofosfate fosforo koncentracija yra 22,79 %, o kalio 28,68 %. Atlikus cheminę analizę buvo nustatyta, jog kietojoje fazėje, gautoje esant pradinių medžiagų moliniam santykiui 0,7:0,3, išlaikymo reaktoriuje trukmei 2 h bei sintezės temperatūrai 40 °C, fosforo koncentracija yra 22,24 %, o kalio 29,5 %. Gautos kietosios fazės sudėtis nuo gryno kalio dihidrofosfato skiriasi nežymiai. Kadangi kaip žaliavos naudoti amonio dihidrofosfatas bei kalio chloridas buvo svarbu nustatyti kiek produkte lieka azoto bei chlorido. Susintetintame produkte azoto buvo nustatyta 1,33 % azoto ir 1,5 % chlorido. Kadangi nustatytos

nedidelės azoto bei chlorido koncentracijos, o susintetintas produktas bus naudojamas NPK trąšų gamybai, todėl galutiniam produktui tai neigiamos įtakos neturės. Norint naudoti susintetintą kalio didrofosfatą chlorui jautriems augalams, jiems žydint ar brandinant vaisius, svarbu, kad chlorido koncentracija būtų nedidelė. Remiantis trąšų reglamentu [20] chlorido jonų kiekis trąšose laikomas labai mažu, kai jo yra iki 3 %, nedidelė chlorido koncentracija augalams žalos nedaro jokioje augimo stadijoje.

Taip pat buvo atlikta ir sintezės metu susidariusios skystosios fazės analizė. Augalų maisto medžiagų koncentracijos ir kiti parametrai pateikti 2 lentelėje. Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad skystoje fazėje lieka 1,25 % azoto, 2,4 % fosforo (perskaičiuoto į P_2O_5), 17,05 % kalio (perskaičiuoto į K_2O) bei 13,42 % chlorido. Norint gautą SF naudoti skystųjų trąšų gamybai, reikėtų azoto kiekį padidinti bent iki 3 %, tam, jog atitiktų tręšiamiesiems produktams keliamus reikalavimus. Taip pat skystosioms trąšom ypač svarbi kristalizacijos temperatūra, kuri šiuo atveju ganėtinai aukšta, siekia 18 °C. Padidinus azoto kiekį bei sumažinus kristalizacijos temperatūrą, pavyzdžiui pridėdant karbamido, iš sintezės metu susidariusios SF būtų galima pagaminti skystąsias trąšas.

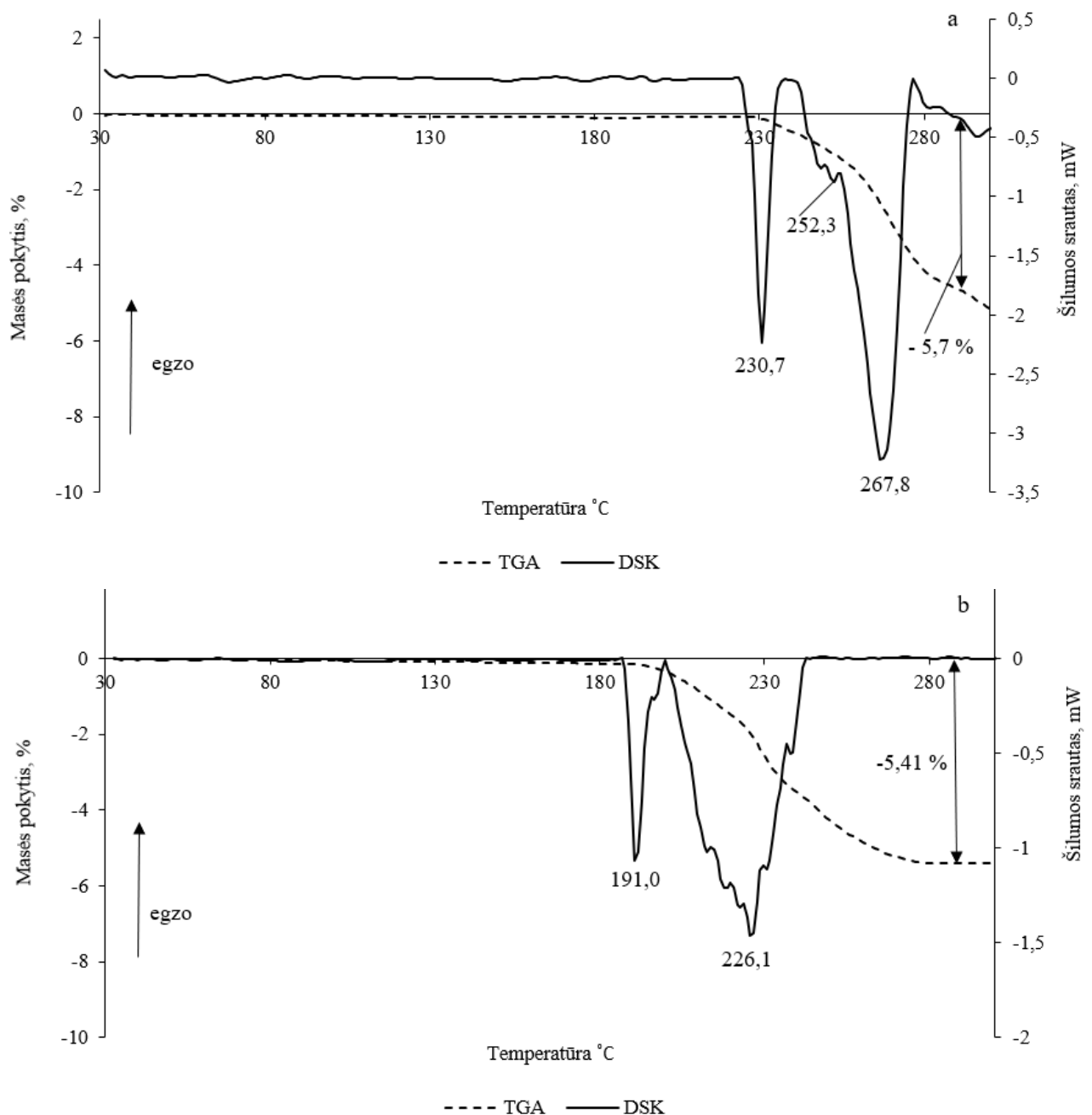
2 lentelė. Augalų maisto medžiagų koncentracija skystoje fazėje, tirpalo pH ir kristalizacijos temperatūra, kai KCl ir $NH_4H_2PO_4$ molinis santykis lygus 0,7:0,3, sintezės trukmė 2 h bei temperatūra 40 °C

KCl ir $NH_4H_2PO_4$ molinis santykis	Koncentracija skystoje fazėje, %							Kristalizacijos temperatūra, °C
	N	P	$P_2O_5^*$	K	K_2O^{**}	Cl ⁻	10% tirpalo pH	
0,7:0,3	1,25	1,05	2,4	14,15	17,05	13,42	3,9	18

* - P, pagal trąšų reglamentą perskaičiuotas į P_2O_5

** - K, pagal trąšų reglamentą perskaičiuotas į K_2O

Susintetintai kietajai fazei (gautai vykdant konversiją 2 h ir esant KCl bei $NH_4H_2PO_4$ moliniam santykiui 0,7:0,3, 40 °C temperatūrai) buvo atlikta vienalaikė terminė analizė (VTA) (2.8 pav.). Siekiant įvertinti gautos kietosios fazės terminį stabilumą, pastebėta, kad DSK kreivėje terminiai virsmai prasideda 191 °C temperatūroje, kai gryno kalio dihidrofosfato skilimas prasidėdavo 230,7 °C temperatūroje. Tam galėjo turėti įtakos kietojoje fazėje (KF) likusios amonio dihidrofosfato bei kalio chlorido priemaišos. TGA kreivė rodo, jog kaitinant gautą KF iki 300 °C temperatūros bandinio masė sumažėja 5,41 %, kai gryno KDF sumažėja 5,7 %, bandinių masės sumažėjimas skiriasi nežymiai. Vertinant gautos medžiagos terminį stabilumą, galima teigti, kad ji tinkama naudoti trąšų gamyboje, kadangi siekia 191 °C, o pramoniniu būdu granuliuojant bei džiovinant trąšas dažniausiai naudojamos vidutinės temperatūros, tai yra medžiagos įrenginiuose pasiekia maždaug 150-180 °C temperatūrą. Gauta KF nebūtų tinkama naudoti aukštesnėse nei 191 °C temperatūrose, kadangi pasikeistų medžiagos savybės.



2.8 pav. VTA kreivės: a – grynas kalio dihidrofosfatas, b – kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 2h 40 °C temperatūroje, kai KCl NH₄H₂PO₄ molinis santykis yra 0,7:0,3

Apibendrinant kalio dihidrofosfato sintezę, galima teigti, kad geriausias rezultatas gautas sintezę vykdant 40 °C temperatūroje 2h, kai pradinių medžiagų molinis santykis lygus 0,7:0,3 (atitinkamai KCl: NH₄H₂PO₄). Atlikus instrumentines bei chemines analizes nustatytos nedidelės likusio azoto (1,33 %) bei chlorido (0,5 %) koncentracijos, kurios naudojant gautą kalio dihidrofosfatą trąšų gamybai, neigiamos įtakos neturi. Tai pat iširta sintezės metu susidariusi skystoji fazė, kuri galėtų būti naudojama skystųjų trąšų gamybai.

2.2.2. Organiniai azoto priedai

Vienas iš projekto tikslų yra gauti NPK trąšas į gautą kalio dihidrofosfatą pridendant azoto priedų. NPK trąšos vienu metu suteikia augalams visas tris pagrindines maisto medžiagas, todėl leidžia greitai ir efektyviai patenkinti augalų poreikius. NPK trąšas galima pagaminti su įvairiomis augalų

maisto medžiagų koncentracijomis, todėl galima pritaikyti įvairiose augimo stadijose, taip užtikrinant optimalų rezultatą. Pasaulyje vis labiau populiarėjant tvariam žemės ūkiui, daržininkystėje bei sodininkystėje stengiamasi naudoti kuo daugiau organinių produktų. Siekiant atliepti poreikį, kaip organinis azoto priedas granuliuotoms trąšoms gaminti pasirinktas gausialapis lubinas. Lubinai kaip ir visi ankštiniai augalai pasižymi savybe kaupti azotą tiek šaknyse, tiek kitose augalo dalyse. Siekiant iširti azoto kiekį lubinuose paruošti skirtingi ekstraktai.

Pirmiausia paruošti vandeniniai atskirų lubinų dalių tirpalai. Vandeninėse ištraukose nustatyta azoto koncentracija pateikta 3 lentelėje.

3 lentelė. Azoto koncentracija vandeninėse lubinų ištraukose

Lubinų dalys naudotos ištraukomos gauti	Amoniakinio azoto koncentracija, %	Nitratinio azoto koncentracija, %	Bendro azoto koncentracija, %
Šaknys	0,014	0,113	0,127
Stiebai	0,014	0,113	0,127
Lapai	0,042	0,112	0,154

Kaip matyti iš 3 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad didžiausia bendro azoto masės dalis (0,154 %) nustatyta vandeninėse lapų ištraukose. Šaknų ir stiebų vandeninėse ištraukose gauti vienodi rezultatai, juose bendras nustatytas azoto kiekis tik 0,127 %. Remiantis analizės rezultatais matyti, jog gausialapiuose lubinuose vyrauja nitratinis azotas, tačiau nustatyta bendro azoto koncentracija labai maža. Norint iširti, ar lubinuose gali būti didesnė azoto koncentracija, buvo naudotas stipresnis tirpiklis - kalio šarmas (2.9 pav.).



2.9 pav. Lubinų ištraukos, gautos naudojant kalio šarmo tirpalą: 1 - 0,5N KOH tirpalo lapų ekstraktas, 2 – 1N KOH tirpalo lapų ekstraktas, 3 – 0,5N KOH tirpalo stiebų ekstraktas, 4 – 1N KOH tirpalo stiebų ekstraktas, 5 – 0,5N KOH tirpalo šaknų ekstraktas, 6 – 1N KOH tirpalo šaknų ekstraktas

Azoto koncentracija nustatyta įvairiose lubinų dalių šarminėse ištraukose pateikta 4 lentelėje.

4 lentelė. Azoto koncentracija lubinų ekstraktuose, gautuose naudojant KOH tirpalus

Lubinų dalys naudotos ekstraktams gauti	0,5N KOH		
	Amoniakinio azoto koncentracija, %	Nitratinio azoto koncentracija, %	Bendro azoto koncentracija, %
Šaknys	0,028	0,336	0,385
Stiebai	0,021	0,623	0,644
Lapai	0,049	5,27	5,319
	1N KOH		
Šaknys	0,028	0,28	0,308
Stiebai	0,021	0,294	0,315
Lapai	0,042	4,62	4,662

Kaip matyti iš 4 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad didžiausia bendrojo azoto koncentracija (5,27 %) yra lubinų lapų 0,5N KOH ekstrakto. Naudojant 1N kalio šarmo tirpalą lapuose nustatyta 4,66 % azoto koncentracija. Naudojant kalio šarmo tirpalus šaknų (0,5N KOH tirpale 0,385 %, 1N KOH tirpale – 0,308 %) ir stiebų (0,5N KOH tirpale – 0,644 %, 1N KOH tirpale – 0,315 %) ekstraktuose buvo nustatyta ženkliai mažesnė azoto koncentracija nei lapų. Ištyrus, jog didžiausia azoto koncentracija yra lubinų lapuose, granuliuotų trąšų gamybai pasirinkta naudoti džiovintus lubinų lapus.

Prieš pradėdant naudoti naujas medžiagas trąšų gamybai ypač svarbu nustatyti sunkiųjų metalų koncentracijas jose, tam jog nebūtų užterštas dirvožemis bei pasėliai. Kadangi trąšų gamybai buvo pasirinkta naudoti lubinų lapus, sunkiųjų metalų koncentracijos nustatytos 0,5N ir 1N kalio šarmo ekstraktuose naudojant masių spektrometrą. Gauti rezultatai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos lubinų lapų ištraukose, gautose naudojant KOH tirpalus

Sunkieji metalai	Sunkieji metalai neturi viršyti šių konc., mg/kg*	0,5N KOH tirpalo lubinų lapų ištraukose konc., mg/kg	1N KOH tirpalo lubinų lapų ištraukose konc., mg/kg
Kadmis (Cd)	40	0,009	0,007
Chromas (Cr)	2	0	0,011
Nikelis (Ni)	100	0,085	0,076
Švinas (Pb)	100	0,073	0,459

*Pagal Lietuvos respublikos rinkai pateikiamų ir teikiamų produktų identifikavimo sąrašą

Iš 5 – oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog sunkiųjų metalų koncentracijos lubinų lapų ištraukose labai mažos ir neviršija nustatytų normų. Tai parodo, jog minėtas medžiagas galima naudoti kaip tręšiamuosius produktus. Taip pat gautus lubinų lapų kalio šarmo ekstraktus būtų galima naudoti ir skystųjų trąšų gamybai.

2.2.3. Granuliuotų trąšų gamyba

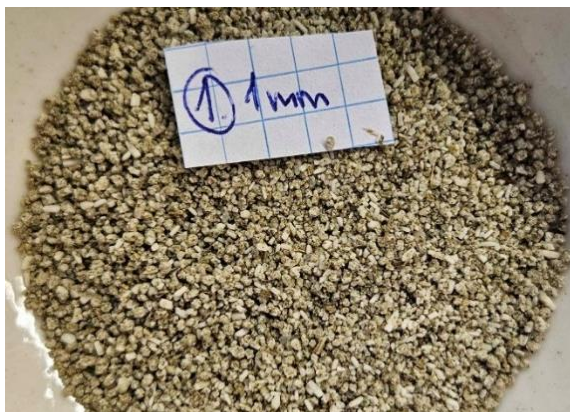
Kaip žinoma iš literatūros šaltinių [48] granuliuojamą trąšą pasižymi geresnėmis savybėmis nei miltelių pavidalo. Granuliuotos trąšos mažiau dulka, jas lengviau tolygiai paskirstyti dirvoje. Taip pat granuliuotos trąšos tirpsta lėčiau, todėl užtikrina geresnį augalų maisto medžiagų įsisavinimą ir mažesnę išplovimo iš dirvos riziką. Todėl buvo siekta susintetintą medžiagą sugranuliuoti. Granuliuotų trąšų gamybai naudotas susintetintas KDF, gautas konversiją vykdant 40 °C temperatūroje bei išlaikant reaktoriuje 2 valandas, kai pradinių medžiagų (KCl ir NH₄H₂PO₄) molinis santykis atitinkamai – 0,7:0,3. Kaip organinis priedas (kuriuo buvo siekta padidinti azoto kiekį granuliuotame produkte) naudoti grūstuve susmulkinti džiovinti lubinų lapai. Iš viso trąšų gamybai buvo naudoti 6 skirtingi pradinių žaliavų mišiniai.

Pirmajame bandinyje į KDF buvo pridėta 15 % lubinų lapų, pradinių žaliavų drėgmė 25 %. Po granuliavimo gauti skirtingo dydžio frakcijų kiekiai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 15 % džiovintų lubinų lapų, kai pradinių žaliavų drėgmė 25 % granulimetrinė sudėtis

Dalelių dydis	<0,25 mm	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	2 mm	3 mm
Dalelių kiekis, %	14,46	18,25	18,3	46,48	2,29	0,22

Tik kiek daugiau nei 2 % gavosi prekinės frakcijos (2 – 5 mm), kai tuo tarpu didžiąją dalį (97,49 %) sudarė dalelės, kurių skersmuo ≤1 mm (2.10 pav.). Iš gautų rezultatų galima teigti, jog KDF ir lubinų mišinys naudojant tik vandenį nesigranuliuoja, kadangi gautos frakcijos dydis beveik toks pat kaip ir pradinių žaliavų.



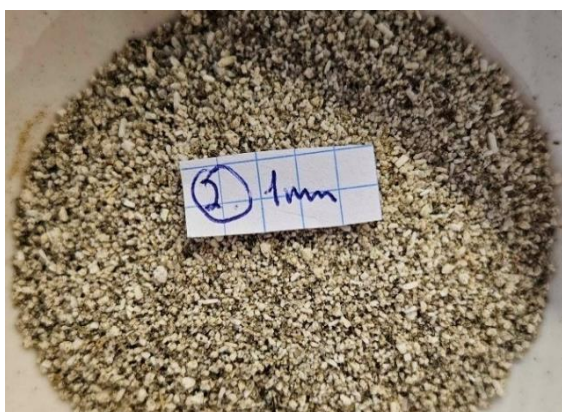
2.10 pav. 1 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 15 % džiovintų lubinų lapų, kai pradinė žaliavų drėgmė 25 %

Iš anksčiau gautų rezultatų matyti, kad naudojant tik vandenį KDF ir lubinų lapai nesigranuliuoja, todėl nuspręsta naudoti papildomą rišiklį, kuris padėtų formuoti granulėms. Granuliavimui buvo naudota 15 % lubinų lapų bei 5 % celiuliozės, esant 22,5 % pradinių žaliavų drėgmei. Naudota mikrokristalinė celiuliozė, kuri gali pagerinti dalelių aglomeraciją, suteikti granulėms stiprumo, taip pat yra natūralios sudėties bei nekenksminga augalams. Išdžiovinto ir išfrakcionuoto gauto produkto granulimetrinė sudėtis pateikta 7 lentelėje.

7 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % celiuliozės, kai pradinių žaliavų drėgmė 22,5 %, granulimetrinė sudėtis

Dalelių dydis	<0,25 mm	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	2 mm	3 mm	5 mm
Dalelių kiekis, %	10,36	15,46	16,74	54,68	1,96	0,57	0,16

Iš 7 – oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad 97, 24 % gauto produkto yra ≤ 1 mm dalelės, todėl nėra tinkamos kokybės, nes taip pat, kaip ir pirmuoju atveju, produktas gautas tokio pat dydžio kaip pradinių žaliavų mišinys (2.11 pav).



2.11 pav. 1 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridant 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % celiuliozės, kai pradinė žaliavų drėgmė 22,5 %

Siekiant gauti produktą, kurio didžioji dalis būtų prekinė frakcija, vietoj celiuliozės kaip rišiklis buvo pasirinktas naudoti kalcio lignosulfonatas. Tai gerai vandenyje tirpstanti medžiaga, kuri trąšų pramonėje dar nėra plačiai naudojama. Ši medžiaga gaunama iš medienos, kaip atlieka sulfitinio plaušinio metu. Pasižymi stipriomis rišimo savybėmis, taip pat suteikia stiprumo. Tinkamas naudoti ir maisto pramonėje, neturi kenksmingų medžiagų sudėtyje, todėl nekenkia augalams bei daržovėms. Toliau buvo granuliuojama į KDF pridant 15 % lubinų ir 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė - 22,5 %. Gauto produkto granulimetrinė sudėtis pateikta 8 lentelėje.

8 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė 22,5 %, granulimetrinė sudėtis

Dalelių dydis	<0,25 mm	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	2 mm	3 mm	5 mm	7 mm
Dalelių kiekis, %	4,95	10,59	10,59	30,54	28,9	11,00	2,39	1,02

Kaip matoma iš 8 – oje lentelėje pateiktų duomenų, granuliuojant šiuo būdu prekinės frakcijos granuliu gauta daugiau nei prieš tai atliktuose bandymuose – 42,29 %, todėl galima teigti, kad kalcio lignosulfonatas yra tinkamas rišiklis naudoti granuliavimui. Granuliavimui naudojant kalcio lignosulfonatą granulės įgauna rusvą spalvą (2.12 pav.).



2.12 pav. 3 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 15 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 22,5 %

Atliekant tolimesnius tyrimus lubinų kiekis buvo sumažintas iki 5 %, taip pat pridėta 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė - 21 %. Lubinų kiekis sumažintas siekiant įvertinti, ar lubinų lapai nemažina aglomeracijos, bei taip pat nustatyti įtaką granulių stipriui. Gauto produkto granulimetrinė sudėtis pateikta 9 lentelėje.

9 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 5 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė 21 %, granulimetrinė sudėtis

Dalelių dydis	<0,25 mm	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	2 mm	3 mm	5 mm	7 mm	10 mm
Dalelių kiekis, %	1,76	3,75	4,05	8,49	26,08	36,93	11,84	5,55	1,53

Kaip matoma iš 9 – oje lentelėje pateiktų duomenų, granuliuojat šiuo būdu buvo gauta 74,85 % granulių kurios yra 2-5 mm dydžio (2.13 pav.).



2.13 pav. 3 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridedant 5 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 21 %

Siekiant gauti kuo tinkamesnį produktą į KDF buvo pridėta 5 % lubinų, bei 5 % celiuliozės ir 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė - 21 %. Gauto produkto granulimetrinė sudėtis pateikta 10 lentelėje.

10 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 5 % džiovintų lubinų lapų, 5 % kalcio lignosulfonato bei 5 % celiuliozės, kai pradinių žaliavų drėgmė 21 %, granulimetrinė sudėtis

Dalelių dydis	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	7 mm	10 mm
Dalelių kiekis, %	5,66	2,24	6,57	11,57	73,96

Kaip matoma iš 10 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad granuliavimui naudojant ir celiuliozę, ir kalcio lignosulfonatą buvo gauta 85,53 % granuliu, kurios yra didesnės nei 5 mm, todėl nėra tinkamos kokybės (2.14 pav.). Pradinės žaliavos iškart sulimpa į gumulėlius, kurie granuliavimo proceso metu didėja, todėl sudėtinga gauti norimos frakcijos produktą. Dėl šios savybės celiuliozės bei kalcio lignosulfonato mišinys nebuvo naudotas tolimesniuose tyrimuose.



2.14 pav. 10 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridendant 5 % džiovintų lubinų lapų, 5 % celiuliozės, bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 21 %

Toliau vykdant granuliavimą lubinų lapų dalis buvo sumažinta iki 2 %, o drėgmės bei kalcio lignosulfonato kiekiai išliko tokie patys kaip ir anksčiau minėtame bandinyje - 5 % kalcio lignosulfonato bei 21 % drėgmės. Keičiant tik lubinų lapų kiekį granuliavime buvo vertinta jų įtaka cheminėms bei fizikinėms gautų trąšų savybėms. Gautas produkto granulimetrinė sudėtis pateikta 11 lentelėje.

11 lentelė. Produkto gauto KDF granuliuojant su 2 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinių žaliavų drėgmė 21 %, granulimetrinė sudėtis

Dalelių dydis	<0,25 mm	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	2 mm	3 mm	5 mm	7 mm	10 mm
Dalelių kiekis, %	1,44	2,43	3,92	13,05	23,04	34,09	15,56	4,167	2,31

Kaip matyti iš 11 – oje lentelėje pateiktų duomenų, gautame produkte 2-5 mm granulės sudaro 72,69 % (2.15 pav.). Gautos prekinės frakcijos kiekis panašus kaip ir ankstesniame bandinyje, kuriame buvo naudoti 5 % lubinų, skyrėsi vos keliais procentais.



2.15 pav. 3 mm dalelių dydžio produktas gautas į KDF pridant 2 % džiovintų lubinų lapų bei 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė žaliavų drėgmė 21 %

Priedų bei drėgmės kiekis granuliuotose bandiniuose bei granulimetrinė sudėtis pateikti 12 lentelėje.

12 lentelė. Gautų produktų priedų ir drėgmės kiekiai žaliavose bei granulimetrinė sudėtis

Bandinio Nr.	Priedų ir drėgmės kiekis žaliavose				Granulimetrinė sudėtis, %			Drėgmės kiekis išdžiovinus, %
	Džiov. lubinų lapai, %	Celiuliozė, %	Kalcio lignosulfonatas, %	Drėgmė žaliavose, %	≤ 1 mm	2-5 mm	> 5 mm	
1	15	-	-	25	97,49	2,51	-	1,2
2	15	5	-	22,5	97,24	2,76	-	1,5
3	15	-	5	22,5	56,69	42,29	1,02	1,8
4	5	-	5	21	18,07	74,85	7,08	1,3
5	5	5	5	21	14,49	-	85,53	0,9
6	2	-	5	21	20,84	72,69	6,47	1,1

Taikant skirtingas granuliavimo sąlygas gautų bandinių granulimetrinės sudėties labai skiriasi. Pastebėta, jog tinkamos granulės formuojasi tik naudojant kalcio lignosulfonatą. Kaip matyti iš 12 - oje lentelėje pateiktų duomenų, kad pirmajame ir antrajame bandinyje prekinės frakcijos granulės gauta labai mažai, o penktajame išvis negauta. Šių bandinių cheminė analizė nebuvo atlikta, kadangi pritaikymas trąšų pramonėje būtų ribotas. Granulių dydis trąšoms ypač svarbus, kadangi per mažas ar per didelės granulės sudėtinga tolygiai paskirstyti laukuose. Taip pat maistinių medžiagų kiekis gali būti pasiskirstęs nevienodai, kadangi produkto granulimetrinė sudėtis beveik tokia pati kaip žaliavų, tai reiškia, jog gaunamas tiesiog pradinių žaliavų mišinys, ne norimas produktas.

Granuliavimas buvo atliktas būgniniame granuliatoriuje – džiovykloje. Pramonėje naudojant šį granuliavimo būdą visuomet yra panaudojamas returas - tai yra per smulkios likusios dalėles ar per stambios – gautos susmulkintos granulės grąžinamos atgal į granuliatorių. Naudojant 6 bandyme gautas daleles buvo atliktas returo įtakos granuliavimo procesui tyrimas, kai į žaliavų mišinį buvo įmaišyta 10 % returo. Gauti rezultatai pateikti 13 lentelėje.

13 lentelė. Produkto, gauto naudojant returą (gautą šešto bandymo metu) priedų, drėgmės bei returo kiekiai ir granulimetrinė sudėtis

Bandinio Nr.	Priedų, drėgmės bei returo kiekiai					Granulimetrinė sudėtis, %			Drėgmės kiekis išdžiovinus, %
	Džiovin. lubinų lapai, %	Celiuliozė, %	Kalcio lignosulfonatas, %	Drėgmė, %	Returas, %	≤ 1 mm	2-5 mm	> 5 mm	
6	2	-	5	21	10	5,84	91,01	3,15	0,9

Kaip matyti iš 13 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad į granuliavimo procesą grąžinant 10 % returo, 2-5 mm frakcijos kiekis išauga 17,32 %, taip buvo gauta net 91,01 % prekinės frakcijos granuliu. Likusias per mažas ar susmulkintas per dideles granules būtų galima vėl grąžinti į granuliavimo procesą.

Tolesnė analizė buvo atlikta su bandiniais, kuriuose gauta didžiausia prekinės frakcijos dalis, tai yra 3, 4 bei 6 bandiniai. Iš pradžių atlikta cheminė analizė, siekiant nustatyti pagrindinių makroelementų bei chlorido kiekį juose bei įvertinti, ar džiovinți lubinų lapai padidina azoto kiekį galutiniame produkte. Gauti rezultatai pateikti 14 lentelėje.

14 lentelė. Augalų maisto medžiagų koncentracijos gautose granuluotose trąšose

Bandinio Nr.	Augalų maisto medžiagų koncentracijos					
	N, %	P, %	P ₂ O ₅ *, %	K, %	K ₂ O*, %	Cl, %
3	4,2	22,14	50,80	29,63	35,70	1,5
4	4,12	22,14	50,78	29,50	35,60	1,5
6	4,0	22,02	50,50	29,50	35,60	1,5

* - P, pagal trąšų reglamentą perskaičiuotas į P₂O₅;

** - K, pagal trąšų reglamentą perskaičiuotas į K₂O.

Kaip matyti iš 14 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad fosforo (išreikšto P₂O₅) koncentracija visuose bandiniuose panaši apie 50,8 – 50,5 %, kuri nežymiai skiriasi nuo KF naudotos granuliu gamybai (51 %). Kalio (išreikšto K₂O) koncentracija nuo naudoto KDF nežymiai skiriasi tik trečiajame bandinyje (35,7 %), kituose dviejuose bandiniuose koncentracijos išlieka tokios pačios (35,6 %). Nežymius koncentracijų svyravimus galėjo lemti matavimų bei skaičiavimų paklaidos. Chlorido koncentracija išlieka identiška ir pradinėje žaliavoje ir gautame produkte – 1,5 %. Azoto koncentracija sintezės metu gautoje KF yra 1,33 %, o bandiniuose gautuose pridėjus lubinų lapų svyruoja tarp 4,0 – 4,2 %. Pastebėta, kad nepaisant ženkliai skirtingo lubinų lapų kiekio bandiniuose, kuris svyruoja nuo 2 % iki 15 %, ištirta azoto koncentracija visur labai panaši ir vos keliais procentais skiriasi nuo gautos KF analizės metu. Taip pat buvo atlikta analizė nustatyti ar azotas lengviau atpalaiduojamas šarminėje terpėje nei vandenyje. Tam buvo užpilti 5 gramai gautų granuliu 100 ml 0,5N kalio šarmo tirpalu. Po 3 parų nustatytas azotas gautuose tirpaluose, rezultatai pateikti 9 lentelėje.

15 lentelė. Azoto koncentracija trąšose

Bandinio Nr.	N koncentracija, %
3	4,41
4	4,22
6	4,12

Kaip matyti iš 15 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad azoto koncentracija bandiniuose padidėja nežymiai - 0,2 %. Nors gautose trąšose azoto koncentracija siekia 4 % ir jos yra tinkamos tiekti į rinką, remiantis cheminės analizės rezultatais, galima daryti išvadą, jog džiovintų lubinų lapų pridėjimas į granuliuotas trąšas azoto koncentraciją padidina nežymiai. Azoto koncentracija panaudojus lubinų lapus padidėja tik apie 2,7 %, todėl lubinus vertingiau naudoti ekstraktų gamybai, kurie būtų naudojami skystosioms trąšoms gaminti.

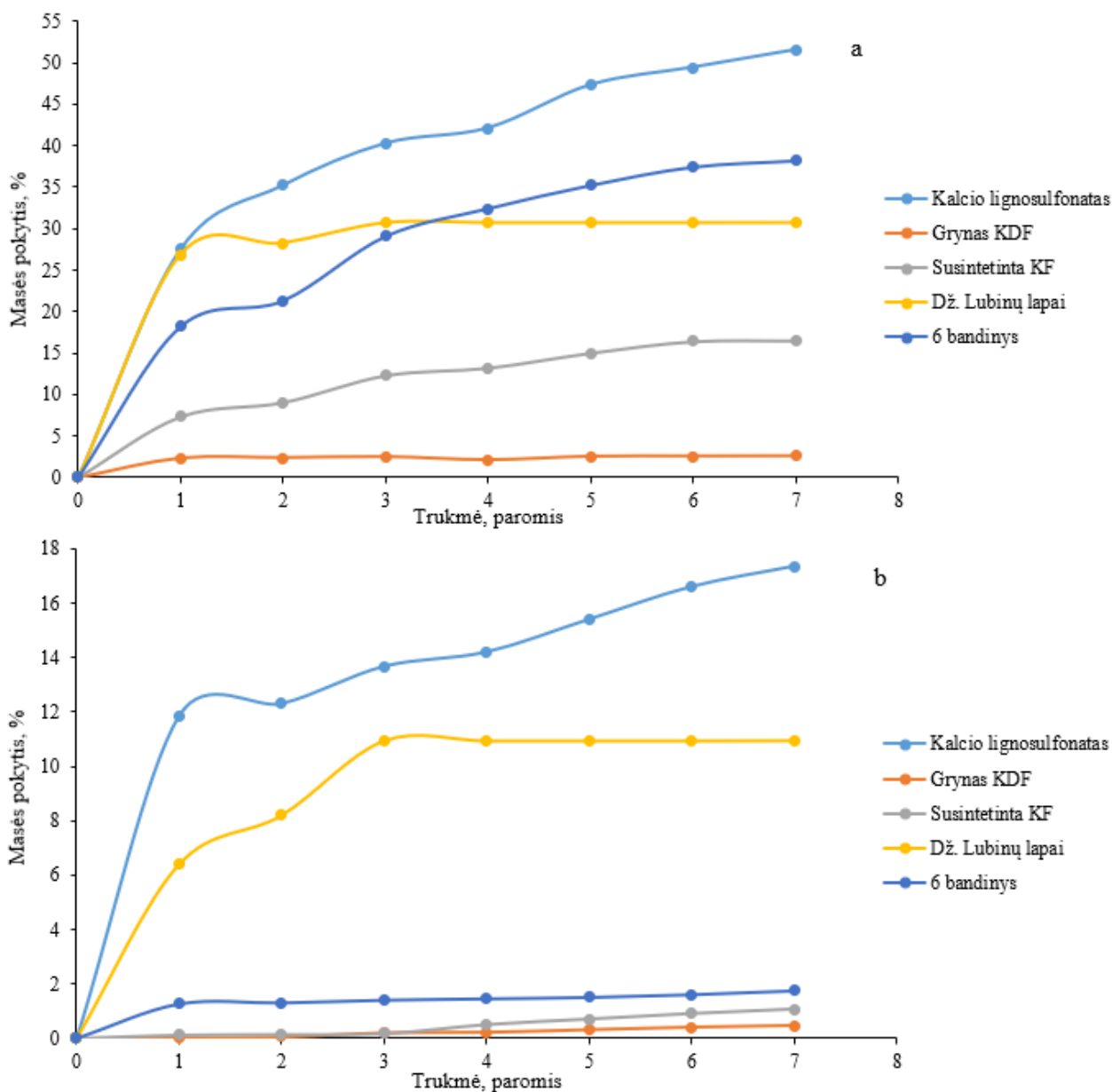
Tai pat buvo nustatytos pagrindinės granuliuotų fizikinės bei cheminės savybės, kurios pateiktos 16 – oje lentelėje.

16 lentelė. Gautų granuliuotų fizikinės bei cheminės savybės

Bandinio Nr.	10 % tirpalo pH	Granulių piltinis tankis (2-5 mm), kg/m ³	Granulių stipris, N/granulei
3	4	681	9
4	4	654	15
6	4	657	22

Kaip matyti iš 16 – oje lentelėje pateiktų duomenų, kad visų bandinių tirpalų pH vienodas, tai reiškia, jog skirtingas lubinų kiekis pH įtakos neturi. Prekinės frakcijos granuliuotų piltinis tankis taip pat visų bandinių panašus, svyruoja tarp 657 – 681 kg/m³. Tuo tarpu granuliuotų stipris smarkiai skiriasi, kai žaliavose naudota 15 % lubinų, stipris - 9 N/ granulei. Dažniausiai rinkai tiekiamų granuliuotų stipris būna bent 25 - 30 N/granulei. Iš gautų rezultatų matyti, jog mažinant lubinų kiekį granuliuotų stipris didėja. Geriausi rezultatai gauti 6 bandinyje, kuriame yra 2 % lubinų, 5 % kalcio lignosulfonato bei 21 % drėgmės, o granuliuotų stipris siekia 22 N/granulei.

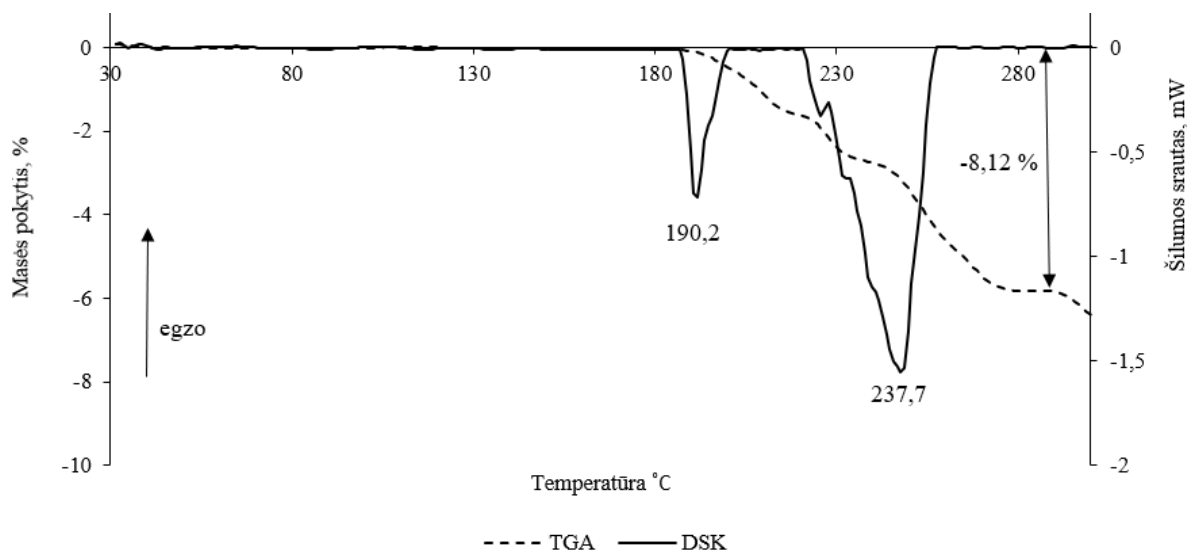
Dar vienas ypač svarbus granuliuotų trąšų parametras yra higroskopiškumas, kuris nusako savybę iš oro sugerti drėgmę. Higroskopiškumą svarbu įvertinti tam, jog būtų sukurtos tinkamos sandėliavimo sąlygos, pakuotės, kad trąšos būtų apsaugotos nuo per didelio drėgmės kiekio, nesugulėtų, išliktų birios. Geriausiomis fizikinėmis savybėmis pasižyminčiam šeštajam bandiniui buvo atliktas higroskopiškumo testas. Bandymas buvo atliktas žaliavas bei gautą produktą (2-5 mm granules) laikant virš distiliuoto vandens bei natrio nitrito. Natrio nitrito sotūs garai palaiko pastovią drėgmę, todėl taip imituojamos normalios sąlygos. Gauti rezultatai pateikti 2.16 paveiksle.



2.16 pav. Higroskopiškumo tyrimo rezultatai. a – laikant virš vandens; b – laikant virš sotaus NaNO₂ tirpalo

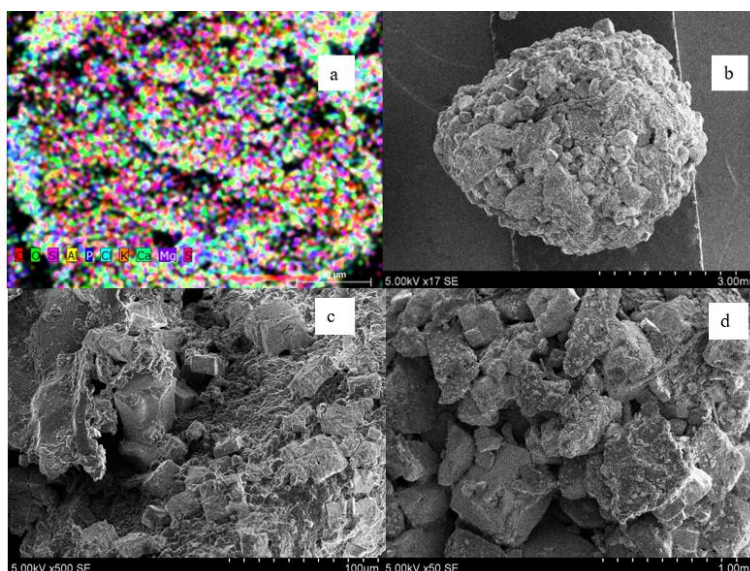
Iš 2.16 paveiksle pateiktų kreivių matyti, kad tiek virš vandens, tiek virš natrio nitrito labiausiai drėgmę absorbuoja kalcio lignosulfonatas. Lubinų lapų masė tai pat po 7 parų virš vandens padidėjo 30,65 %. Sintezės metu gautas KDF sugeria daugiau drėgmės nei grynas, tai galim paaiškinti likusiu priemaišų kiekiu. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad granuliavimui naudojant kalcio lignosulfonatą bei lubinų lapus, jie didina gautų granulių higroskopiškumą lyginant su sintezės metu gauta medžiaga. Galima būtų daryti prielaidą, kad gamybos metu granules reikėtų padengti kondicionuojančiu priedu, kaip apsaugą nuo susigulėjimo bei drėgmės.

Norint nustatyti priedų įtaką terminiam stabilumui, buvo atlikta VTA analizė 6 – ojo bandymo metu gautoms granulėms (2.17 pav.). Iš TGA kreivės matyti, jog masė sumažėja 8,12 %, tai yra 2,72 % daugiau nei gautos KF. Tam įtakos galėjo turėti didesnis likęs drėgmės kiekis. Iš DSK kreivės matyti, kad terminiai virsmai prasideda 190,2 °C temperatūroje, kai sintezės metu gautoje KF prasideda 191 °C. Iš gautų rezultatų galima teigti, jog granuliavimui naudoti priedai neturi neigiamos įtakos gauto produkto terminiam stabilumui.



2.17 pav. Gautų granulių VTA analizės kreivės, kai buvo naudoti 5 % kalcio lignosulfonato, 2 % lubinų bei 21 % drėgmės

Siekiant įvertinti, ar granulėse naudojamos žaliavos pasiskirsto tolygiai, bei kaip atrodo granulės paviršius, buvo atliktos granulių nuotraukos skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos metodu (SEM) (2.18 pav.). Iš 2.18 paveiksle pateiktų granulių nuotraukų matyti, jog gautos granulės sferinės, tačiau paviršiuje matoma daug nelygumų, kas gali turėti įtakos ir didesniajam sugeriamam drėgmės kiekiui, todėl reikėtų granules apipurkšti papildomais priedais. Analizuojant elementų žemėlapių nuotrauką (2.17 pav. a) matoma, jog 6 bandinio granulėje elementai pasiskirsto gana tolygiai. Be ištirtų elementų matomi ir pėdsakai Ca, K, Mg, Si, Al bei S, kurie yra naudoto kalcio lignosulfonato sudėtinė dalis. Šie elementai tai pat yra mikroelementai naudojami trąšose, todėl nedideli kiekiai praturtinta trąšas maisto medžiagomis.



2.18 pav. Granuliuoto produkto, gauto naudojant 5 % kalcio lignosulfonato, 2 % lubinų bei naudojant 21 % drėgmės SEM nuotraukos: a – elementų žemėlapių nuotrauka; b – x17 didinimo granulės nuotrauka, c – x500 didinimo granulės nuotrauka, d – x50 didinimo granulės nuotrauka

Apibendrinant granuliavimo procesą bei gautų produktų analizę, galima teigti, jog KDF kartu su džiovintais lubinų lapais nesigranuliuoja naudojant vandenį ir celiuliozę. Granulės susiformuoja tik

kaip rišiklį naudojant kalcio lignosulfonata. Atliekant cheminę analizę nustatyta, jog džiovintų lubinų lapai granuluotose trąšose azotą padidina vos keliais procentais, todėl labiau vertėtų naudoti lubinų ekstraktus skystųjų trąšų gamybai. Ištyrus fizikines granulių savybes pastebėta, jos lubinų kiekis granulėse stipriai mažina granulės stiprį. Geriausiomis fizikinėmis savybėmis pasižymi granulės, kurių žaliavų mišinyje buvo 5 % kalcio lignosulfonato, 2 % lubinų bei 21 % drėgmės. Šiuo žaliavų santykiu gautos granuluotos NPK 4-51-36 trąšos. Taip pat nustatyta, kad nors kalcio lignosulfonatas gerai suriša žaliavas bei suteikia gautoms granulėms stiprumo, jis padidina gauto produkto higroskopiškumą. Todėl rekomenduojama tolesnės gamybos metu gautas granules padengti apsauginiu sluoksniu.

3. Inžinerinė dalis

Naudoti pradinių medžiagų kiekiai, kai į sintezės metu gautą kalio dihidrofosfatą buvo pridėta 2 % džiovintų lubinų bei 5 % kalcio lignosulfonato, bei žaliavų drėgmė – 21 %, perskaičiuoti į reikalingus 1 tonai produkto (NPK 4-51-363) pagaminti. Taip pat buvo apskaičiuoti vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją laboratorinėmis sąlygomis (kai pradinių medžiagų molinis santykis yra 0,7:0,3, atitinkamai $KCl: NH_4H_2PO_4$) sunaudoti pradinių medžiagų bei išsikristalizavusio kalio dihidrofosfato kiekiai. Gauti duomenys pateikti 17 lentelėje.

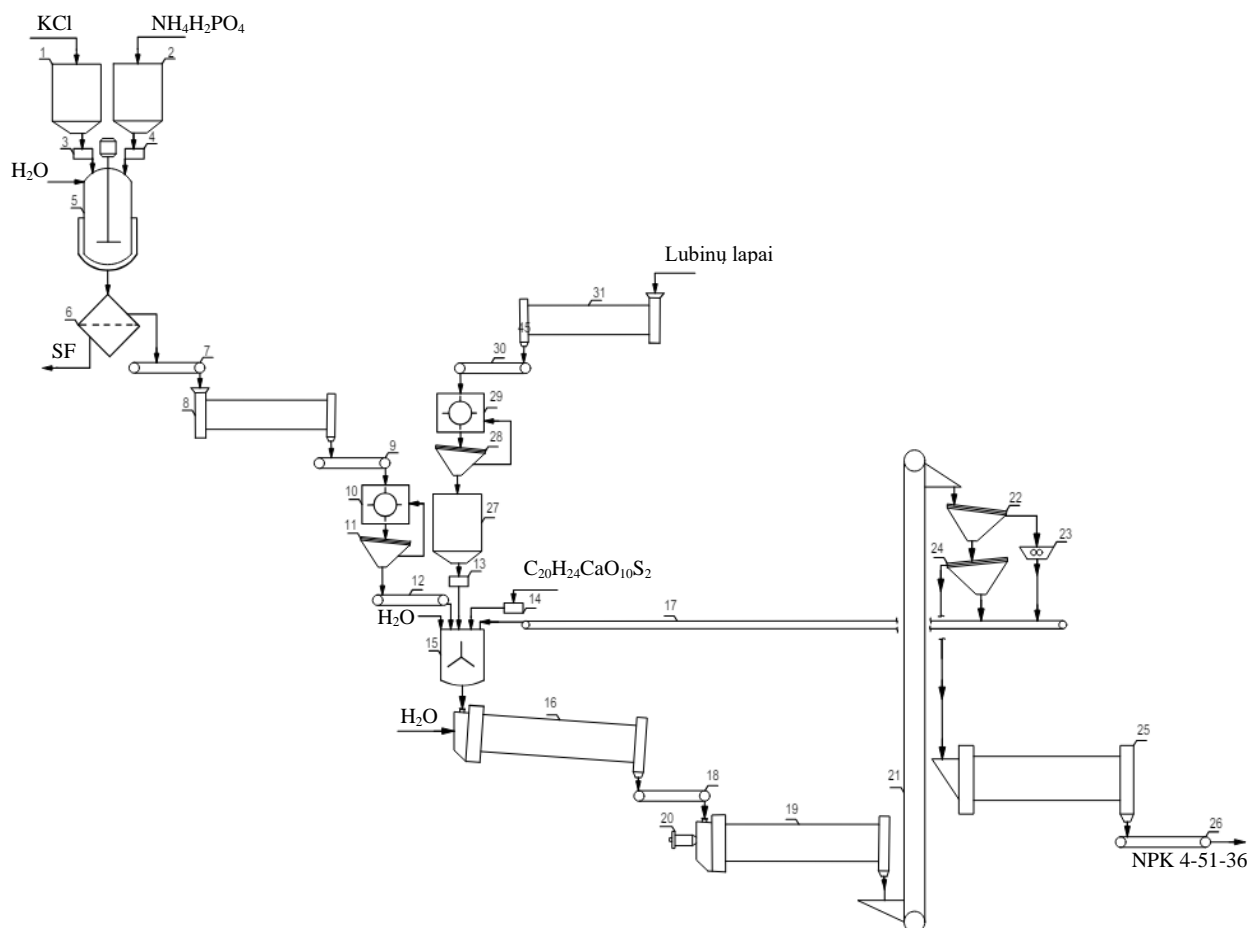
17 lentelė. Medžiagų masė reikalinga NPK trąšoms gauti

Žaliavos	Kiekis, kg	Produktai	Kiekis, kg
Kalio dihidrofosfato gavimas			
KCl	1129,04	KDF (drėgmės kiekis 17 %)	1111
$NH_4H_2PO_4$	746,33		
H ₂ O	3415,1	SF	4179,47
Viso:	5290,47	Viso:	5290,47
NPK trąšų gavimas			
KDF	930	NPK 4-51-36 (drėgmės kiekis 1,1 %)	1011
Kalcio lignosulfonatas	50		
Džiovinti lubinų lapai	20	Nugaruojanti drėgmė	199
H ₂ O (21 %)	210		
Viso:	1210	Viso:	1210

Granuliuotų trąšų gavimas kalio dihidrofosfatą praturtinat augalų maisto medžiagomis susideda iš tokių stadijų:

- kalio dihidrofosfato gavimas konversijos metodu;
- lubinų lapų paruošimas;
- granuliuotų trąšų gavimas.

Principinė gamybos technologinė schema pateikta 3.1 pav.



3.1 pav. Kalio dihidrofosfato gavimo ir praturtinimo augalų maisto medžiagomis principinė technologinė schema: 1, 2 – žaliavų bunkeris; 3, 4, 13, 14 – dozatorius; 5 – reaktorius; 6 – filtras; 7, 9, 12, 18, 30 – transporteris; 8, 19, 31 – džiovykla; 10, 29 – malūnas; 11, 22, 24, 28 – sietas; 15 – maišytuvas; 16 – būgninis granuliatorius; 17 – returo transporteris; 20 – gamtinių dujų degimo kamera; 21 – elevatorius; 23 – smulkintuvas; 25 – aušintuvas; 26 – produkto transporteris, 27 – paruoštų džiovintų lubinų lapų bunkeris

Iki reikiamos frakcijos susmulkintas kalio chloridas ir amonio dihidrofosfatas iš žaliavų bunkerių (1,2) per dozatorius (3,4) tiekiami į reaktorių (5). Į reaktorių taip pat tiekiamas reikalingas vandens kiekis, suduotos medžiagos maišant ištirpinamos, palaikant pastovią 40 °C temperatūrą vyksta konversijos reakcija. Reakcijai pasibaigus gauta masė tiekiami į filtrą (6), kur atskiriama skystoji ir kietoji fazės. Gauta kietoji fazė, kuri yra kalio dihidrofosfatas, transporteriu (7) tiekiami į džiovyklą (8), kur palaikant ne didesnę nei 60 °C temperatūrą išdžiovinama iki reikiamos drėgmės. Išdžiovintas kalio dihidrofosfatas juostiniu transporteriu (9) tiekiamas į malūną (10) kur sumalamas iki <math>< 1\text{mm}</math> dydžio dalelių, tuomet tiekiamas į sietą (11). Siete atskirta stambesnė nei 1 mm frakcija grąžinamas į malūną pakartotiniam smulkinimui, o mažesnė nei 1 mm frakcija, skirta granuliavimui, transporteriu (12) tiekiami į maišytuvą (15). Į maišytuvą per dozatorių (14) taip pat tiekiamas reikiamas kalcio lignosulfonato kiekis, vanduo bei lubinų lapai. Lubinų lapai prieš tai išdžiovinami džiovykloje (31), tuomet transporteriu (30) tiekiami į malūną (29) kuriame taip pat kaip ir kalio dihidrofosfatas susmulkinami iki mažesnio nei 1 mm dydžio ir tiekiami į sietą (28). Siete atskirtos didesnės nei 1 mm dalelės grąžinamos pakartotiniam smulkinimui, o mažesnės nei 1 mm tiekiamos į maišytuvą. Iš maišytuvo gautas žaliavų mišinys tiekiamas į būgninį granuliatorių (16), kuriame palaikant 55-65 °C granuliuojamas. Gautos granulės transporteriu (18) tiekiamos į džiovyklą, kurioje palaikant ne didesnę nei 60 °C temperatūrą išdžiovinamos. Išdžiovintos granulės elevatoriumi (21) tiekiamos į

sietus. Iš pradžių stambios frakcijos sietė (22) atskiriamos stambesnės nei 5 mm granulės. Gauta per stambi frakcija tiekama į smulkintuvą (23) kur susmulkinta frakcija patenka ant returo transporterio (17) ir grąžinama į maišytuvą. Smulkesnė nei 2 mm frakcija byra ant smulkios frakcijos sieto (24) kur atskiriamos mažesnės nei 2 mm dalelės, kurios taip pat kaip returas grąžinamos į maišytuvą. Gautos prekinės frakcijos 2-5 mm granulės tiekiamos į aušintuvą (25), kuriame atvėsinaimos iki 20-25 °C. Atvėsintas produktas transporteriu (26) tiekiamas į sandėlį.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Chemijos bei gamybos pramonėje nuolat susiduriama su įvairiais pavojais. Gamybos metu dirbama su cheminėmis medžiagomis, aukštomis temperatūromis bei slėgiu, įvairiais mechaniniais įrenginiais. Darbo metu susiduriama su triukšmu bei vibracija. Siekiant užtikrinti darbuotojų saugą bei sveikatą būtina įdiegti griežtas saugos taisykles, tinkamai apmokyti darbuotojus bei aprūpinti juos asmeninėmis bei kolektyvinėmis apsaugos priemonėmis, atlikti rizikos vertinimą. Darbuotojams turi būti suteikiama nuolatinė informacija apie galimus pavojus jų sveikatai bei kaip elgtis kritinėse situacijose.

Kiekvienoje gamykloje privalo būti užtikrintos tinkamos sąlygos darbuotojams, tokios kaip, tinkamas apšvietimas, gera vėdinimo sistema apsaugai nuo dulkių. Visi gamybos įmonėje dirbantys darbuotojai privalo būti aprūpinti darbo apranga, pirštinėmis, apsauginiais akiniais, šalmais, respiratoriais ar kita reikalinga įranga priklausomai nuo darbo pobūdžio. Taip pat siekiant užtikrinti žmonių saugumą ir sumažinti riziką trąšų gamybos įmonėje privaloma laikytis tam tikrų nurodymų:

- trąšų sandėliai turi būti pastatyti iš nedegių medžiagų, gerai vėdinami ir sausi. Sandėlio patalpa privalo būti vieno aukšto;
- palaidos trąšos privalo būti laikomos tik uždaramame sandėlyje. Skirtingos trąšos laikomos tik atskirtos pertvaromis arba atskirose talpyklose;
- sufasuotos trąšos gali būti laikomos sandėliuose arba lauke ant padėklų, tačiau apsaugotos nuo tiesioginių saulės spindulių ir atmosferos kritulių;
- privaloma pasirūpinti gesinimo priemonėmis: gesintuvais, vandens purškimu;
- chemines medžiagas privaloma laikyti atokiau nuo kaitinimo šaltinių, liepsnos;
- gamybos metu eksploatuojant įrenginius privaloma laikytis gamintojų nustatytų reikalavimų, neviršyti technologinio proceso nustatytų parametrų. Dulkių susidarymo vietose, tokiose kaip granulatorius ar aušintuvas privalo būti sumontuotos dulkių nutraukimo sistemos.
- kietųjų mineralinių trąšų sandėliuose taikoma technologija ir naudojama krovos technika turi užtikrinti mažiausią perkrovimų skaičių, nubyrėjimą, gerą fizikinių savybių išsaugojimą, trumpiausią darbuotojų buvimą kenksmingoje aplinkoje [53].

Siekiant užkirsti kelią nelaimėms būtina žinoti naudojamų medžiagų chemines bei fizikines savybes, keliamus pavojus. Ši informacija visada pateikiama medžiagų saugos duomenų lapuose (SDL). Pagrindinės tyrimo metu naudotos žaliavos, jų keliami pavojai bei atsargumo priemonės:

- Kalio chloridas (KCl) – klasifikuojamas kaip oda bei akis dirginantis mišinys. Gali sukelti smarkų akių dirginimą, patekus į akis kelias minutes atsargiai plauti vandeniui. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti, toliau plauti akis. Po bet kokio kontakto su oda svarbu kruopščiai nuplauti paliestą vietą. Prarijus išskalauti burną, pasijutus blogai kreiptis į gydytoją. Kilus gaisrui gesinimo priemonės naudoti tinkančias supančiai aplinkai. Dirbant su KCl rekomenduojama mūvėti pirštines bei dėvėti apsauginius akinius [51].

- Amonio dihidrofosfatas ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) – taip pat kaip ir kalio chloridas patekęs į akis gali sukelti smarkų akių dirginimą, patekus ant odos kuo greičiau nuplauti vandeniu. Gaisro metu gali susidaryti azoto bei fosforo oksidai, kurie žalingi žmogaus sveikatai, gaisrą gesinti tik dėvint dujokaukę [50].
- Kalio hidroksidas (KOH) – dirgina odą, smarkiai pažeidžia akis, gali dirginti kvėpavimo takus. Dirbant su šia medžiaga svarbu neįkvėpti dulkių, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones. Prarijus svarbu gausiai gerti vandenį, negalima skatinti vėmimo, būtina nedelsiant kreiptis į gydytoją [52].
- Kalcio lignosulfonatas – klasifikuojamas kaip nekenksminga medžiaga. Nedirgina odos, tačiau patekus į akis būtina kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Gaisro metu gesinimo metu galima naudoti anglies dioksido ar putų gesintuvus, vandenį. Gesinimui nenaudoti aukšto slėgio vandens srovės [54].

Ant kalio chlorido bei amonio dihidrofosfato etikečių privalo būti pavaizduotas įspėjamasis simbolis „šauktukas“, o ant kalio hidroksido taip pat privalo būti ženklas „ėsdinanti“. Pavojaus piktogramos pateikiamos 4.1 pav.



4.1 pav. Pavojaus piktogramos „šauktukas“ ir „ėsdinanti“

Išvados

1. Literatūros apžvalgoje aptartos pagrindinės kalio fosfatų savybės, augalams reikalingos maisto medžiagos. Išgryninti granuliuotų bei mineralinių prašų privalumui, aptarta, kodėl kaip organinius priedus pasirinkta naudoti lubinus.
2. Atlikus tyrimus optimalioms ir ekonomiškiausioms sąlygoms gauti kalio dihidrofosfatą vykdant kalio chlorido bei amonio dihidrofosfato konversiją nustatyta, jog geriausiomis savybėmis pasižymintis kalio dihidrofosfatas gautas kai pradinių medžiagų santykis yra 0,7:0,3 (atitinkamai KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) kai sintezės metu palaikoma 40 °C temperatūra ir reakcija vykdoma 2 valandas. Gautos medžiagos cheminė sudėtis (N – 1,33%, P – 22,24 %, K – 29,5 %, Cl^- – 1,5 %) nežymiai skiriasi nuo gryno KDF (P – 22,79 %; K – 28,68 %).
3. Naudojant susintetintą kalio dihidrofosfatą ir smulkintus džiovintus lubinų lapus pagamintos 6 skirtingų kompozicijų granuliuotos NPK trąšos. Nustatyta, kad žaliavos granuliuojasi tik naudojant kalcio lignosulfonata, kuris taip pat suteikia granulėms stiprumo bei žymiai pagerina žaliavų rišimąsi. Geriausiomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis pasižyminčios granulės gautos kai į gautą kalio dihidrofosfatą buvo pridėta 2 % džiovintų lubinų lapų, 5 % kalcio lignosulfonato, kai pradinė drėgmė – 21 %. Gautos 4-51-36 markės NPK trąšos, kuriose augalų maisto medžiagų koncentracijos: N – 4 %, P – 22 %, K – 29,5 %, Cl^- – 1,5%. Gautų granulių stipris – 22N/granulei, 10 % tirpalo pH – 4. Nustatyta, kad džiovintų lubinų lapų pridėjimas granuliuotų trąšų gamybai azoto koncentraciją padidina tik 2,67 %, todėl lubinų ekstraktus naudingiau naudoti skystųjų trąšų gamybai.
4. Inžinerinėje dalyje pateikta technologinė schema, kurios pagrindinės stadijos yra kalio dihidrofosfato gavimas konversijos metodu, lubinų lapų paruošimas, granuliuotų trąšų gavimas. Taip pat atlikti žaliavų kiekio skaičiavimai, reikalingi pagaminti 1 toną granuliuotų NPK 4-51-36 trąšų. Apskaičiuota, jog reikia 930 kg susintetintos KF, 50 kg kalcio lignosulfonato, 20 kg džiovintų lubinų lapų bei 210 kg vandens.
5. Darbuotojų saugos ir sveikatos dalyje aptarti pagrindiniai naudotų žaliavų keliami pavojai žmogaus sveikatai bei reikalingos apsaugos priemonės. Aptarti pagrindiniai saugumo reikalavimai trąšų gamybos įmonėse.

Literatūros sąrašas

1. AMTMANN A. ir P. ARMENGAUD. Effects of N, P, K and S on metabolism: new knowledge gained from multi-level analysis. *Current Opinion in Plant Biology* [interaktyvus]. 2009, vol. 12 pp. 275-283 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369526609000387>
2. KUMAR, S., S.KUMAR, T. MOHAPATRA. *Interaction Between Macro- and Micro-Nutrients in Plants* [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2021.665583/full>
3. The 17 Essential Elements for Plant Life. *Simple lawn solution* [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://simplelawnsolutions.com/blogs/lawn-care/the-17-essential-elements-for-plant-life>
4. INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION. *Micronutrients* [interaktyvus]. [Žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.fertilizer.org/key-priorities/human-nutrition/micronutrients/>
5. KISHOREKUMAR, R., BULLE, M., WANY, A., GRUPTA, K.J. An Overview of Important Enzymes Involved in Nitrogen Assimilation of Plants. *Nitrogen Metabolism in Plants. Methods in Molecular Biology* [interaktyvus]. 2020, vol. 2057. Humana, New York, NY [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: https://link.springer.com/protocol/10.1007/978-1-4939-9790-9_1
6. VISUOTINĖ LIETUVIŲ ENCIKLOPEDIJA. *Azoto trąšos* [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.vle.lt/straipsnis/azoto-trasos/>
7. KHAN F., A.B. SIDDIQUE, S.SHABALA ir kt. Phosphorus Plays Key Roles in Regulating Plants' Physiological Responses to Abiotic Stresses. *Plants* [interaktyvus]. 2023, 12, 2861 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2223-7747/12/15/2861>
8. HAWKESFORD, M.J., I.CAKMAN, D. COSKUN ir kt. Functions of Macronutrients. *Marschner's Mineral Nutrition of Plants* [interaktyvus]. Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2023; pp. 201–281 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://research.rug.nl/en/publications/functions-of-macronutrients>
9. WEN, Z., H.LI, J. SHEN, Z. RENGEL Maize Responds to Low Shoot P Concentration by Altering Root Morphology Rather than Increasing Root Exudation. *Plant Soil* [interaktyvus]. 2017, 416, 377–389 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11104-017-3214-0>
10. SARDANS, J. ir J. PENUELAS. Potassium Control of Plant Functions: Ecological and Agricultural Implications. *Plants* [interaktyvus]. 2021, 10 (2), 419 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2223-7747/10/2/419>
11. JOHNSON, R., K. Vishwakarma, Md.S. HOSEN ir kt. Potassium in plants: Growth regulation, signaling, and environmental stress tolerance. *Plant Physiology and Biochemistry* [interaktyvus]. 2022, vol. 172, 56-69 pp. [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0981942822000018>
12. SRIVASTAVA, A.K., A.SHANKAR, A. KUMAR ir kt. Emerging concepts of potassium homeostasis in plants. *Journal of Experimental Botany* [interaktyvus]. 2020, 71 (2), 608–619 pp. [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://academic.oup.com/jxb/article/71/2/608/5591360>

13. KAUR, H. ir kt. The beneficial roles of trace and ultratrace elements in plants. *Plant Growth Regul* [interaktyvus]. 2023, 100, 219–236 [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10725-022-00837-6>
14. TANG, R.J. ir S.LUAN. Regulation of calcium and magnesium homeostasis in plants: from transporters to signaling network. *Current Opinion in Plant Biology* [interaktyvus]. 2017, vol. 39, 97-105 pp. [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369526617300353>
15. GOVERNMENT OF SASKATCHEWAN. *Micronutrients in Crop Production* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-03]. Prieiga per: <https://www.saskatchewan.ca/business/agriculture-natural-resources-and-industry/agribusiness-farmers-and-ranchers/crops-and-irrigation/soils-fertility-and-nutrients/micronutrients-in-crop-production>
16. GEILFUS, C.M. Chloride: from Nutrient to Toxicant. *Plant and Cell Physiology* [interaktyvus]. 2018, 59 (5), 877–886 p. [žiūrėta 2024-03-03]. Prieiga per: <https://academic.oup.com/pcp/article/59/5/877/4961961>
17. PALECKIENĖ, R. ir ŠLINKŠIENĖ R. *Trąšos. Gavimas ir analizė: mokojoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2018. ISBN 9786090214718.
18. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. *Foostat analytical brief 68. Inorganic fertilizers 2000-2021* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-03]. Prieiga per: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/1e805298-3176-4081-a071-4e900a4b016b/content>
19. VISUOTINĖ LIETUVIŲ ENCIKLOPEDIJA. *Sudėtinės trąšos* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-01]. Prieiga per: <https://www.vle.lt/straipsnis/sudetines-trasos/>
20. LIETUVOS RESPUBLIKOS ŽEMĖS ŪKIO MINISTERIJA. Dėl žemės ūkio ministro 2019 m. gegužės 10 d. įsakymo Nr. 3D-292 „Dėl Lietuvos Respublikos rinkai pateikiamų ir tiekiamų tręšiamųjų produktų įtraukimo į identifikavimo sąrašą ir išbraukimo iš šio sąrašo tvarkos aprašo ir Lietuvos Respublikos rinkai pateikiamų ir tiekiamų tręšiamųjų produktų identifikavimo sąrašo patvirtinimo“ pakeitimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-04]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/80b82bb50a8e11ecb4af84e751d2e0c9?jfwid=x4249klxt>
21. PARTAP, S.M., K. PARDEEP, K. AMIT ir kt. Effect of NPK with Biofertilizers on Growth, Yield and Nutrient Uptake of Wheat (*Triticum Aestivum* L.) in Western Uttar Pradesh Condition. *Progressive Agriculture* [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2024-03-04]. Prieiga per: <https://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:pa&volume=16&issue=1&article=015>
22. KEMICALINFO. CHEMICAL INDUSTRY INFORMATION. *Potassium Phosphate – K₃PO₄, 7778-53-2* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-04]. Prieiga per: <https://kemicalinfo.com/chemicals/potassium-phosphate-k3po4/>
23. ANNEXE CHEM PVT. LTD. *The Ultimate Guide To Tri-Potassium Phosphate: Properties, Uses, And Benefits* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-05]. Prieiga per: <https://annexechem.com/unlocking-the-potential-an-ultimate-guide-about-tri-potassium-phosphate/>
24. SIGMA-ALDRICH. Safety data sheet. Potassium phosphate dibasic.
25. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. *Dipotassium phosphate* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-06]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dipotassium-phosphate> national library of medicine
26. SIGMA-ALDRICH. Safety data sheet. Potassium phosphate monobasic.

27. FANG, Z. M. WANG, H. WEIFENG ir kt. Potassium di-hydrogen phosphate identification based on wide energy X-ray absorption spectrum and an artificial neural network. *Computers and Electronics in Agriculture* [interaktyvus]. 2021, vol.183 [žiūrėta 2024-03-06]. Prieiga per: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168169921000806?fbclid=IwAR3frDMfSp8H_pUwqYAGH8v-I4O59NkRx687nnEie-n-J3ZhjPSyb_XBRqw
28. CHEMICAL DATA BASE. *Mono Potassium Phosphate* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-06]. Prieiga per: <https://www.chembk.com/en/chem/Mono%20Potassium%20Phosphate>
29. BANNER AND WITCOFE, LTD. Process for the manufacture of monobasic potassium phosphate. Inventors: Joseph Iannicelli, Joseph Pechin. IPC: C01B 25/30. US Patent US 2009/0081103 A1. 2009-03-26. [Žiūrėta 2024-03-07]. Prieiga per: <https://patentimages.storage.googleapis.com/73/db/57/a520c63b5611ce/US20090081103A1.pdf>
30. YANG, J., L. JUN, Y. BO ir kt. Solid–Liquid Equilibria in the Quaternary System $K^+//H_2PO_4, SO_4^{2-}, Cl^-H_2O$ at 298.2 K and 323.2. *Journal of Chemical & Engineering Data* [interaktyvus]. 2016, 61 (91), 330-335- pp. [žiūrėta 2024-03-07]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.5b00579>
31. CHEVRON USA Inc. Manufacture of low chloride potassium phosphate fertilizer. Inventor: William T Curless. US Pat. 3554729, 1971. [žiūrėta 2024-03-07]. Prieiga per: <https://patents.google.com/patent/US3554729A/en>
32. FANG, Z., L. YANGCHENG, W. KAI ir kt. Kinetic study on selective extraction of HCl and H_3PO_4 in a microfluidic device. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2015, [žiūrėta 2024-03-07] Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/282566328_Kinetic_study_on_selective_extraction_of_HCl_and_H3PO4_in_a_microfluidic_device
33. ZHANG, T., Y. YANG, L. LV ir kt. Preparation of potassium dihydrogen phosphate with N-methyldiethanolamine as extractant. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* [interaktyvus]. 2018, vol.129, 10-16 pp. [žiūrėta 2024-03-09]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270118301636#bib0060>
34. JANČAITIENĖ, K. ir R. ŠLINKŠIENĖ. KH_2PO_4 crystallisation from potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate. *Polish Journal of Chemical Technology* [interaktyvus]. 2016, [žiūrėta 2024-03-09]. Prieiga per: <https://sciendo.com/article/10.1515%2Fpjct-2016-0001>
35. JANČAITIENĖ, K. ir R. ŠLINKŠIENĖ. *Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas naudojant kalio dihidrofosfato gamybos atliekas*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017. ISSN 139211231.
36. JANČAITIENĖ, K. *Darnioji kalio dihidrofosfato gavimo ir skystųjų atliekų panaudojimo technologija: daktaro disertacija*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017.
37. JANČAITIENĖ, K. ir R. ŠLINKŠIENĖ. Influence of cellulose additive on the granulation process of potassium dihydrogen phosphate. *Chemical Industry and Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2020, 26 (4) 356-167 pp. [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://doiserbia.nb.rs/Article.aspx?id=1451-93722000013J>
38. *Kalcio lignosulfonatas* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://www.jufuchemtech.com/lt/calcium-lignosulfonate-cf-2.html>

39. WURZER, K.G, H. HETTEGGER, R.H. BISCHOF ir kt. Agricultural utilization of lignosulfonates. *Holzforschung* [interaktyvus]. 2021, [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2021-0114/html>
40. JAVANI, A., M. HASHEMINEJAD, K. TAHVILDARI ir kt. High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: A strategy to economize biodiesel production. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2012, vol. 104, 788-790 pp. [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411014222?fr=RR2&ref=pdf_download&rr=85d089b1bd6fc03c
41. MAKNIKIENE, Z., R. ASAKAVICIUTE. Alkaloid content variations in lupin (*Lupinus L.*) genotypes and vegetation periods. *Biologija* [interaktyvus]. 2008, [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://lmaleidykla.lt/ojs/index.php/biologija/article/view/793>
42. VISUOTINĖ LIETUVIŲ ENCIKLOPEDIJA. *Lubinai* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://www.vle.lt/straipsnis/lubinai/>
43. *Lubinai. Kuo jie mums naudingi ir žalingi?* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-13]. Prieiga per: <https://derlingas.lt/geles/lubinai-kuo-jie-mums-naudingi-ir-zalingi>
44. APLINKOS APSAUGOS DEPARTAMENTAS PRIE APLINKOS MINISTERIJOS. *Lubinas – gražus, bet invazinis augalas* [interaktyvus]. 2023, [žiūrėta 2024-03-13]. Prieiga per: <https://aad.lrv.lt/lt/naujienos/lubinas-grazus-bet-invazinis-augalas/>
45. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS MINISTERIJA. *Gausialapis lubinas (Lupinus polyphyllus Lindl.)* [interaktyvus]. 2023, [žiūrėta 2024-03-13]. Prieiga per: <https://am.lrv.lt/lt/veiklos-sritys-1/gamtos-apsauga/invazines-rusys/porubrikes-informacija-apie-invazines-rusis/gausialapis-lubinas-lupinus-polyphyllus-lindl/>
46. HENSGEN, F., M. WACHENDORF. The Effect of the Invasive Plant Species *Lupinus polyphyllus Lindl.* on Energy Recovery Parameters of Semi-Natural Grassland Biomass. *Sustainability* [interaktyvus]. 2016, 8(10), 998 [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2071-1050/8/10/998#>
47. *Ground Lupins, Fertilizer For Citrus Fruits* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-12]. Prieiga per: <https://www.geosism.com/en/fertilizers/solid-fertilizers/227-lupine--1-3-mm--25-kg--ground-lupins--fertilizer-for-citrus-fruits-detail>
48. ŠLINKŠNIENĖ, R., T. ZAGORSKIS. Sudėtinių trąšų granuliavimas naudojant skirtingas žaliavas ir skirtingus būdus. *Cheminė technologija*. 2014.
49. SVIKLAS, A.M., R. PALECKIENĖ, R. ŠLINKŠNIENĖ. *Sudėtinės trąšos*. Vilnius, 2008.
50. *Saugos duomenų lapas: amonio dihidrofosfatas*. Laboratory reagents and fine chemicals, 2023.
51. *Saugos duomenų lapas: kalio chloridas*. Sigma – Aldrich, 2012.
52. *Saugos duomenų lapas: kalio hidroksidas*. Sigma – Aldrich, 2019.
53. *Saugos duomenų lapas: celiuliozė*. Machery-Nagel, 2019.
54. *Saugos duomenų lapas: kalcio lignosulfonatas*. Sigma – Aldrich, 2013.
55. Lithuanian standard: Fertilizers - Determination of the water-soluble potassium content. Standards Association of Lithuania, 2009. EN15477-2009.
56. CROSBY N. T.; PATEL N. The fertilizers (sampling and analysis) regulations. *Agriculture*. Statutory Instruments, Laboratory of the Government Chemist. London, 1991, p. 7.

57. REGULATION EC, No. 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 Relating to Fertilizers. Official Journal. 2003, 1-304.
58. CEN REPORT. Fertilizers – Crushing strength determination on fertilizer grains. LST CR 1233:2006.
59. ŠIAUČIŪNAS, R., K. BALTAKYŠ, A. BALTUŠNIKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: vadovėlis*. Kaunas: Vitae Litera, 2007
60. SCHWEITZER, J. *Scanning Electron Microscope* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-03-17]. Prieiga per internetą: <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
61. PALECKIENĖ, R. ir A. M. SVIKLAS. *Trąšų agrochemija: vadovėlis*. Kaunas, 2012.
62. LRŽŪM. Dėl mineralinių trąšų ir augalų apsaugos produktų sandėlių ūkio technologinio projektavimo taisyklės [interaktyvus]. 2013, [žiūrėta 2024-03-15]. Prieiga internete: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.462211?jfwid=5sjolfxvm>

Publikacijos darbo tema

1. Masiulytė, Diana; Jančaitienė, Kristina. Optimaliausias kalio fosfato gavimo sąlygos // Chemija ir cheminė technologija 2023: respublikinės studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, 2023 m. gegužės 12 d. Klaipėda: Klaipėdos universiteto Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas. e-ISSN 2538-7332. 2023, p. 56.