



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Suspensinių trąšų gamyba ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Vyginta Statkevičiūtė

Projekto autorė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Suspensinių trąšų gamyba ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Vyginta Statkevičiūtė

Projekto autorė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

doc. dr. Rasa Paleckienė

Recenzentė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Vyginta Statkevičiūtė

Suspensinių trąšų gamyba ir savybės

Akademinių 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.

Vyginta Statkevičiūtė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
doc. dr. V. Kitrytė-Syrpa

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

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

2024 m. kovo mėn. 18 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Suspensinių trąšų gamyba ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – išanalizuoti suspensinių trąšų gamybos teorinius pagrindus ir gamybos technologiją, sukurti pasirinktos markės suspensines trąšas, ištirti jų savybes bei parinkti atitinkamą technologiją jų gamybai. Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Apžvelgti literatūrą apie suspensines trąšas (žaliavas, panaudojimą, gamybos technologiją, poreikį);
2. Įvertinus ir atsižvelgus į trąšų suderinamumą parinkti tinkamas žaliavas pasirinktos markės suspensinių trąšų gamybai;
3. Pagaminti suspensines trąšas ir ištirti/nustatyti jų savybes (pH, klampą, kristalizacijos temperatūrą, tankį);
4. Atsižvelgiant į gautus duomenis tyrimo metu, parinkti atitinkamą technologiją suspensinių trąšų gamybai.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 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

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

2024 03 04

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Vyginta Statkevičiūtė

2024 03 04

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Statkevičiūtė, Vyginta. Suspensinių trąšų gamyba ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: suspensinės trąšos, trąšų gamybos technologija, žaliavos, mikroelementai, analizės metodai, trąšų stabilizavimas.

Kaunas, 2024. 52 p.

Santrauka

Šiame baigiamajame magistro projekte išanalizuoti suspensinių trąšų teoriniai pagrindai ir gamybos technologija. Atsižvelgiant į maisto medžiagų balansą sukurtos 12-12-12 markės suspensinės trąšos bei pateiktos technologinės rekomendacijos pasirinktos markės suspensinių trąšų gamybai.

Literatūros apžvalgoje atlikta suspensinių trąšų žaliavų, gamybos technologijos, savybių ir vartojimo bei naudingumo augalams apžvalga. Tiriamojoje dalyje pateiktos naudotos žaliavos, 12-12-12 markės trąšų medžiagų balansas, cheminės analizės metodai, bei fizikinės ir cheminės savybės. Taip pat įvertinta priedų įtaka trąšų stabilumui. Inžinerinėje dalyje pateikta suspensinių trąšų gamybos technologija ir atlikti konstrukciniai maišyklės skaičiavimai. Aprašytas darbuotojų saugos ir sveikatos rizikos vertinimas.

Statkevičiūtė, Vyginta. Production and Properties of Suspended Fertilizers. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. dr. Rasa Šlinkšienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: suspension fertilizers, production technology of fertilizers, raw materials, trace elements, methods of analysis, stabilization of fertilizers.

Kaunas, 2024. 52 p.

Summary

This final master's project analyzes the theoretical foundations and production technology of suspended fertilizers. Due to the balance of nutrients, suspension fertilizers were proposed with the percentage of the main NPK nutrients: 12-12-12 and technological recommendations for the production of proposed suspension fertilizers were presented.

In the literature review, an overview of the raw materials, production technology, properties consumption and benefits of suspension fertilizers for plants was accomplished. The research part presents the used raw materials, material balance of proposed 12-12-12 suspension fertilizers, chemical analysis methods and physical - chemical properties. In addition, the influence of additives for stabilization of suspension fertilizers was evaluated. The engineering part presents the production technology of suspension fertilizers and the calculations of constructive parameters of the stirred tank reactor. Occupational safety and health risk assessment is described.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Trąšų suvartojimas, paklausa, gamyba	13
1.2. Suspensinių trąšų savybės	17
1.3. Suspensinių trąšų žaliavos	19
1.4. Suspensinių trąšų gamybos būdai.....	21
1.5. Suspensinių trąšų asortimentas	22
2. Tiriamoji dalis	23
2.1. Naudotos medžiagos.....	23
2.2. Cheminės analizės metodai	24
2.3. Instrumentinės analizės metodai.....	25
2.4. Fizikinių ir cheminių savybių nustatymo metodai	25
2.5. Suspensinių trąšų medžiagų balansas	26
2.6. Suspensinių trąšų tyrimas	28
2.7. Suspensinių trąšų stabilizavimas	30
2.7.1. Naudojamų stabilizavimo priedų analizė	30
2.7.2. Priedų įtaka suspensinių trąšų stabilizavimui.....	33
2.8. Agrocheminio efektyvumo įvertinimas	39
3. Inžinerinė dalis	41
3.1. Maišyklės skaičiavimai	42
4. Sauga ir sveikata.....	45
4.1. Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos	45
4.2. Apsaugos ir prevencinės priemonės	48
Išvados.....	49
Literatūros sąrašas	50

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Pasaulinė trąšų maisto medžiagų paklausa 2016-2022 m. (tūkst. tonų)	15
2 lentelė. Suvartojamų trąšų kiekio kitimas pasaulio regionuose 2016-2022 m.	16
3 lentelė. Suspensinių trąšų asortimentas	22
4 lentelė. Suspensinių trąšų 12-12-12 gamybai naudojamos žaliavos.....	26
5 lentelė. Suspensinių trąšų 12-12-12 + ME markės medžiagų balansas, kai naudojami chelatai....	27
6 lentelė. Suspensinių trąšų 12-12-12 + ME markės medžiagų balansas, kai naudojami sulfatai	28
7 lentelė. AMM ir ME koncentracija NPK 12-12-12 markės trąšose naudojant ICP-OES metodą..	29
8 lentelė. NPK 12-12-12 markės trąšų fizikinės ir cheminės savybės.....	30
9 lentelė. AMM ir ME koncentracija dumbliuose naudojant ICP-OES metodą	31
10 lentelė. AMM ir ME koncentracija dumbliuose naudojant AAS metodą	31
11 lentelė. AMM ir ME koncentracija dumbliuose naudojant RSDA metodą.....	31
12 lentelė. Cheminė molio sudėtis naudojant ICP-OES metodą	32
13 lentelė. Cheminė molio sudėtis naudojant RSDA metodą	32
14 lentelė. Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos ir jų saugos duomenys	46

Paveikslų sąrašas

1 pav. 2021 m. pagamintas trąšų kiekis pagal veikliąją medžiagą	13
2 pav. Trąšų suvartojimas pagal pasėlius ES 2021/2022 m.	14
3 pav. Pasaulinė trąšų paklausa pagal augalų maisto medžiagas 2011/2012 – 2023/2021 m. (mln. tonų).....	15
4 pav. Pasaulinis trąšų suvartojimas pagal augalų maisto medžiagas 1965 – 2021 m. (mln. tonų)..	16
5 pav. Suspensinių trąšų gamybos technologinė schema	21
6 pav. Karbamido – amonio nitrato suspensinių trąšų gamybos technologinė schema	22
7 pav. 12-12-12+ME markės trąšos.....	28
8 pav. ME nustatymas NPK 12-12-12 markės trąšose su chelatais ICP-OES metodu	29
9 pav. ME nustatymas NPK 12-12-12 markės trąšose su sulfatais ICP-OES metodu	30
10 pav. Dumblių absorbcinės spektroskopijos kreivė	32
11 pav. Molio absorbcinės spektroskopijos kreivė.....	33
12 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir molio priedu.....	34
13 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir molio priedu.....	35
14 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir molio priedu	35
15 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir molio priedu.....	36
16 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir dumblių priedu.....	37
17 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir dumblių priedu.....	37
18 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir dumblių priedu	38
19 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir dumblių priedu	38
20 pav. Agrocheminių bandymų su žirniais rezultatai	39
21 pav. Trąšų įtaka žirnių šaknų sistemai.....	40
22 pav. Suspensinių NPK 12-12-12+ME trąšų gamybos principinė schema.....	41
23 pav. Rizikos pašalinimo arba sumažinimo principai	45

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

AMM – augalų maisto medžiagos;

ME – mikroelementai;

NPK – pagrindinės maisto medžiagos: azotas, fosforas, kalis;

ST – suspensinės trąšos.

Terminai:

Trąšų sudėtis (markė) – maisto medžiagų, išreikštų elementų arba jų oksidų sudėtinėse trąšose masės procentais, užrašymo tvarka: azotas-fosforas-kalis-antrinės maisto medžiagos-mikroelementai.

Įvadas

Augalai Žemėje egzistuoja daugybę metų, tačiau vystantis žemdirbystei atsirado įvairių problemų užkertančių kelią jų normaliam vystymuisi ir augimui. Norint palaikyti augalų gyvybinę veiklą, jiems yra būtini šie veiksniai: šviesa, šiluma, vanduo, oras ir maisto medžiagos. Patenkinamam augalų augimui reikia bent 22 skirtingų elementų, visi jie vienodai svarbūs, tačiau esant vieno iš jų trūkumui, augalas nyksta ar netgi žūva. Todėl viena aktualiausių žemdirbystės problemų – augalų aprūpinimas maisto medžiagomis. Praktinis šios problemos sprendimas yra trąšos. Trąšos – tai medžiagos, kurios įterptos į dirvą gerina augalų augimą ir vystymąsi. Jos veikia dviem būdais – suteikia augalui reikiamas maisto medžiagas ir mikroelementus bei gerina dirvožemio struktūrą, tačiau pagrindinė jų paskirtis - aprūpinti augalus maisto medžiagomis (AMM). AMM yra skirstomos į pagrindines maisto medžiagas, antrines ir mikroelementines. Pagrindinėmis maisto medžiagomis laikomi trys svarbiausi elementai: azotas, fosforas, kalis (NPK). Antrinės maisto medžiagos yra šie makroelementai: kalcis, magnis, natriis, siera. Mikroelementinės (ME) maisto medžiagos – tai elementai, kurie būtini augalams palyginti nedideliais kiekiais. Dažniausiai trąšose vyrauja šie mikroelementai: boras, manganas, geležis, cinkas, varis, molibdenas [1, 2].

Trąšų klasifikacija galima pagal įvairius kriterijus: pagal prigimtį, pagrindinių maisto medžiagų kiekį, maisto medžiagų koncentraciją, maisto medžiagų įsisavinimą, fiziologinį poveikį, agregatinę būseną. Pagal pagrindinių maisto medžiagų kiekį trąšos skirstomos į paprastas ir sudėtingas. Paprastose trąšose gali būti tik vienas iš NPK elementų, o sudėtingose trąšose naudojami ne mažiau nei du pagrindiniai elementai, varijuojant įvairiais jų santykiais. Pagal AMM koncentraciją trąšos yra skirstomos į nekoncentruotas, kai koncentracija svyruoja nuo 20 iki 25 %, koncentruotas – 30-60 %, labai koncentruotas – virš 60 % ir ultrakongcentruotas, kai AMM koncentracija gali viršyti 100%. Pagal agregatinę būseną trąšos skirstomos į kietąsias ir skystąsias. Kietosios trąšos pagal pavidalą ir gamybos būdą gali būti: granuliuotos, priliutos, miltelinės, gumulinės. Skystosios trąšos gali būti tirpalo pavidalo (tikrieji tirpalai) ir suspensinės. Suspensinės trąšos (ST) – trąšos, kuriose yra dispersinių neištirpusių druskų, stabilizuojančių medžiagų ir kitų komponentų dalelių, tai dvifazės trąšos, kuriose kietosios dalelės yra suspenduotos vandeninėje fazėje [1, 2].

Biriųjų ir skystųjų trąšų gamyba Lietuvoje plačiai išvystyta, tačiau gaminti ST Lietuvoje vis dar niekas nesiryžta, nors tai būtų puiki alternatyva esamoms trąšoms. ST gali būti visos AMM, iš kurių augalai gali pasisavinti reikiamą maisto medžiagų kiekį. Suspensinių trąšų gamyboje gali būti naudojamos pigesnės žaliavos, taip pat įtraukti didesni mikroelementų kiekiai. Ypatingai galima padidinti azoto ir kalio koncentraciją. Atsižvelgiant į dirvožemio ir augalų savybes, ST gali būti pritaikomos visiems lauko augalams, nuo daržovių iki specialiųjų augalų. Jos tinkamos pagrindiniam ir papildomam tręšimui tiek per lapus, tiek sėklų apdorojimui prieš sėją [3].

Darbo tikslas – išanalizuoti suspensinių trąšų gamybos teorinius pagrindus ir gamybos technologiją, sukurti pasirinktos markės suspensines trąšas, ištirti jų savybes bei parinkti atitinkamą technologiją jų gamybai.

Darbo uždaviniai:

1. Apžvelgti literatūrą apie suspensines trąšas (žaliavas, panaudojimą, gamybos technologiją, poreikį);
2. Įvertinus ir atsižvelgus į trąšų suderinamumą parinkti tinkamas žaliavas pasirinktos markės suspensinių trąšų gamybai;

3. Pagaminti suspensines trąšas ir ištirti/nustatyti jų savybes (pH, klampą, kristalizacijos temperatūrą, tankį);
4. Atsižvelgiant į gautus duomenis tyrimo metu, parinkti atitinkamą technologiją suspensinių trąšų gamybai.

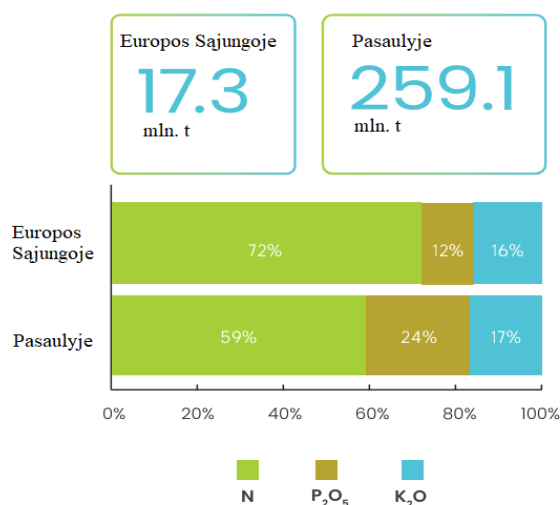
1. Literatūros apžvalga

Augalų gyvybės palaikymui ir augimui reikalingi įvairūs maisto elementai, daugiausiai yra sunaudojama makroelementų: azoto, fosforo, kalio, magnio, kalcio ir sieros. Mikroelementų tokių kaip boras, geležis, cinkas, molibdenas ar varis yra sunaudojama šimtais kartų mažiau. Kiekvienas iš šių išvardintų elementų yra vienodai svarbūs, nes jų trūkumas stabdo augalų augimą, sukelia fiziologinius sutrikimus ar net iššaukia ligas. Žinoma, kad nėra galimybės, kurio nors iš elementų pakeisti kitu, todėl augalų tręšimas turi būti subalansuotas, kadangi tiek NPK, tiek mikroelementų veikimas yra efektyvesnis ne atskirai, o naudojant kartu. Taigi, viena iš pagrindinių sąlygų žemės ūkio kultūrų derlingumui padidinti yra cheminių mineralinių trąšų naudojimas, kuris kasmet vis auga [2].

1.1. Trąšų suvartojimas, paklausa, gamyba

Europos sąjungoje (ES) mineralinių trąšų, azoto ir fosforo sunaudojimas žemės ūkyje 2021 m. sudarė 10,9 mln. t, lyginant su 2017 ir 2020 metais, sunaudojamų trąšų kiekis sumažėjo atitinkamai 6,4 % ir 2,2 %. Azoto turinčių trąšų ES buvo sunaudota 9,8 mln. t, tai yra 2,0 % mažiau, lyginant su 2017 metų laikotarpiu. Bendras azoto trąšų suvartojimas grįžo į panašų lygį kaip prieš dešimtmetį. Didžiausią kiekį azoto trąšų suvartojo ES šalys, kurios yra pagrindinės žemės ūkio produktų gamintojos: Prancūzija – 2,0 mln. t, Vokietija – 1,3 mln. t, Lenkija – 1,0 mln. t, Ispanija – 1,0 mln. t; tai kartu sudarė pusę viso ES trąšų sunaudojimo. 2021 metais fosforo trąšų buvo sunaudota 1,1 mln. t; tai reiškia 3,8 % nuosmukį lyginant su 2020 m. Daugiausia fosforo pagrindu pagamintų trąšų sunaudojo Prancūzija, Ispanija, Lenkija, Rumunija, Italija ir Vokietija, tai sudaro beveik tris ketvirtadalius viso ES suvartojimo. 2020 metais pasaulyje buvo panaudotas rekordinis trąšų kiekis – 200,2 mln. t [4].

2021 metais pagamintas trąšų kiekis pagal veikliąją medžiagą (azotą, fosforą, kalį) pateiktas 1 paveiksle. Iš pateiktų duomenų matome, kad 2021 m. ES buvo pagaminta 17,3 mln. t trąšų, o pasaulyje 259,1 mln. t. Vertinant pasauliniu mastu, pagal veikliąsias medžiagas, Europos Sąjunga pagamino: 8 % – azoto, 3 % – fosforo ir 6 % – kalio trąšų [5].



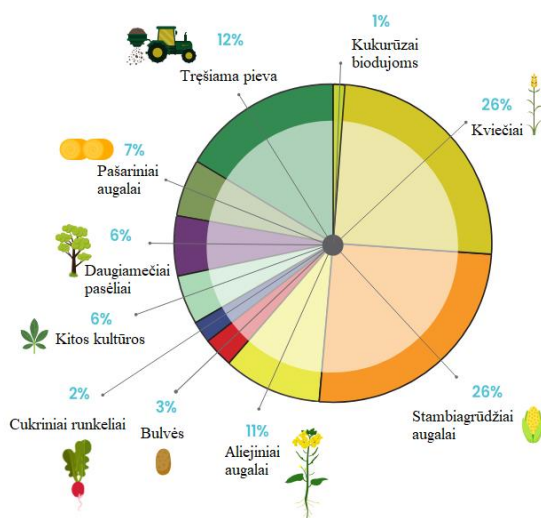
1 pav. 2021 m. pagamintas trąšų kiekis pagal veikliąją medžiagą [5]

2022 metai trąšų rinkai buvo sudėtingi. Dėl karinės agresijos Ukrainoje ir sankcijų Rusijai smarkiai išaugo trąšų kainos, tai turėjo įtakos trąšų naudojimui ES žemės ūkyje. Ypatingai buvo paveikta

azotinių trąšų rinka. Rusijai įvedus eksporto draudimus azotinėms trąšoms, iškart po to stipriai pakilo ir gamtinių dujų kainos Europoje, tai išaukė padidėjusias azoto trąšų gamybos sąnaudas, kadangi gamtinės dujos yra viena pagrindinių azoto trąšų sudedamųjų dalių. Dėl sumažėjusios trąšų pasiūlos ir maksimaliai išaugusių kainų, didžiosios Europos trąšų gamyklos laikinai sustabdė veiklą. Dėl aukštų gamtinių dujų kainų, trąšų gamyba sumažėjo 31 %, lyginant su 2021 metais. Remiantis tarptautinės trąšų asociacijos (IFA) duomenimis, pasaulinė kalio gamyba, lyginant su 2021 m. sumažėjo 15 % iki 62,1 mln. t. Tam įtakos turėjo sankcijos pasaulinei kalio gamintojų lyderei Baltarusijai: eksportas sumažėjo nuo 12,3 mln. t iki 4,9 mln. t, kalio suvartojimas sumažėjo 12 %, fosforo – 9 %, azoto – 5 %. Pasaulinis trąšų sunaudojimas sumažėjo 7 % [6, 7].

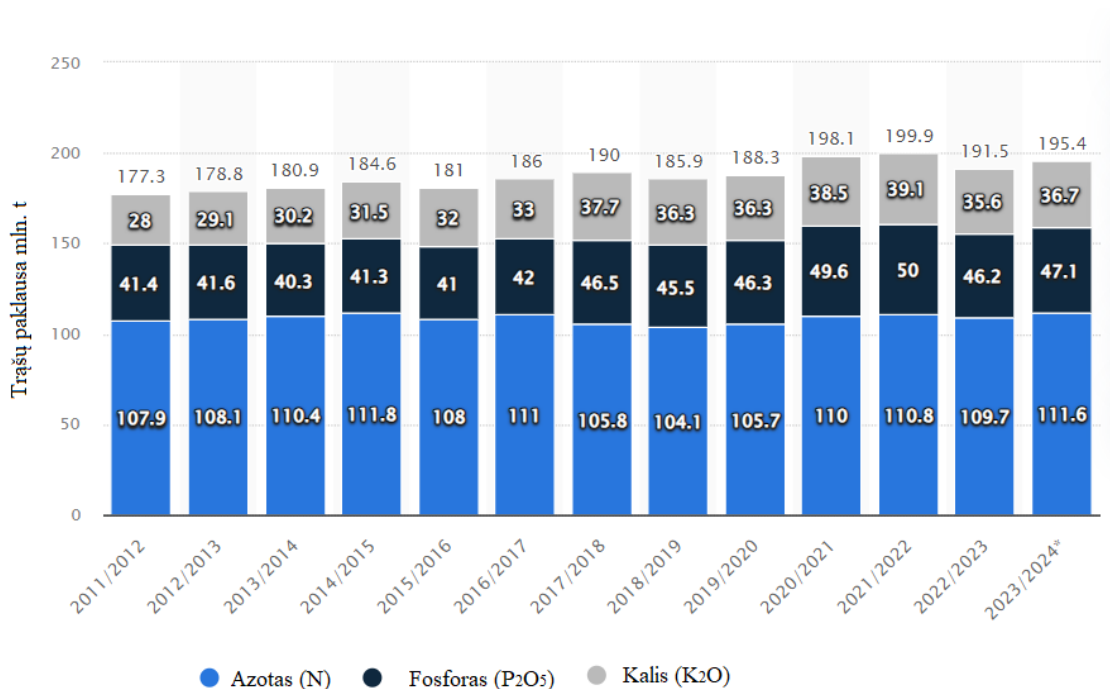
2023 metais buvo tikimasi, kad trąšų suvartojimas visame pasaulyje padidės 4 % iki 192,5 mln. t. Prognozės buvo gana tikslios, trąšų naudojimas išaugo 3 %. Prognozuojama, kad jeigu Rusija ir Ukraina nebetiektų azotinių trąšų, pasaulis netektų apie ketvirtadalio reikiamo trąšų kiekio. Tebevykstantis Izraelio ir „Hamas“ karas gali kelti pavojų pasaulinei trąšų rinkai, ypač kalio. Izraelis yra ketvirtas pagal dydį kalio trąšų gamintojas pasaulyje. Artimųjų Rytų šalys pagamina 51 % pasaulio trąšų rinkos karbamido eksportuojamų trąšų, neįskaitant Izraelio kalio produkcijos. Nors remiantis „Rabobank“ 2024 m. prognozėmis, tikimasi, kad kalio naudojimas gali padidėti maždaug iki 5 %. Manoma, kad pasaulinė kalio rinka gali priartėti prie perteklinės pasiūlos, nes atsidarinėja vis daugiau kalio kasyklų. 2024 metais pasaulyje kalio suvartojimas bus 44,3 mln. t, o kalio gamyba – 42,9 mln. t. Atsižvelgiant į ekonomines perspektyvas ir numatomą Europos pasėlių ploto raidą, tikimasi, kad iki 2023-2024 m. sezono metinis azoto, fosforo ir kalio trąšų suvartojimas pasieks atitinkamai 10,8; 2,7 ir 3 mln. t [7].

2021-2022 metų sezono trąšų suvartojimas pagal pasėlius ES pateiktas 2 paveiksle. Iš diagramos duomenų matome, kad daugiau nei pusė naudojamų trąšų tenka javams (26 % - kviečiams, 26 % - stambiagrūdžiams augalams), 12 % - pievoms, 11 % - aliejinių augalų pasėliams. Specializuotiems augalams (cukriniai runkeliai, bulvės, daugiamečiai kultūroms) suvartojamas trąšų kiekis yra palyginti nedidelis. Sunaudojama norma 1 ha skiriasi, priklausomai nuo kultūrų. Auginami stambiagrūdžiai sudaro 17 % ES žemės ūkio paskirties žemės, bet jiems suvartojama 26 % trąšų, aliejiniai augalai užima 7 % žemės ūkio naudmenų, o sunaudojama 11 % bendro trąšų kiekio. Iš 162,5 mln. ha ES turimos žemės 123,8 mln. ha (76 %) ūkio paskirties žemės yra tręšiama [5, 8].



2 pav. Trąšų suvartojimas pagal pasėlius ES 2021/2022 m. [5]

Pasaulinė trąšų paklausos kitimo tendencija pagal augalų maisto medžiagas pateikta 3 paveiksle. Iš pateiktų diagramos duomenų matome, kad bendras trąšų suvartojimas pasaulyje padidės nuo 177,3 mln. t iki 195,4 mln. t, tai sudaro 10,26 % augimą per 12 metų laikotarpį. Viso laikotarpio metu, azoto paklausa išlieka didžiausia, nes azotas svarbus augalų baltymų sintezei, padeda augalui įsisavinti mikroelementus iš dirvožemio ir paskirstyti po visą augalo struktūrą. Siekiant mažinti anglies dioksido emisiją į atmosferą, skatinamas azoto trąšų vartojimo mažinimas, todėl rekomenduojama amidinį karbamido azotą keisti nitratinu [9].



3 pav. Pasaulinė trąšų paklausa pagal augalų maisto medžiagas 2011/2012 – 2023/2021 m. (mln. tonų) [9]

Pasaulinis trąšų maisto medžiagų suvartojimas pagal atskirus komponentus (azotą, fosforą, kalį) pateiktas 1 lentelėje. Iš lentelėje pateiktų duomenų matome, kad trąšų paklausa per septynerius metus didėjo tolygiai. Azoto trąšų suvartojimas išaugo 5,8 %, P₂O₅ – 9,4 %, K₂O – 11,9 %. Bendras trąšų suvartojimas išaugo 7,9 %.

1 lentelė. Pasaulinė trąšų maisto medžiagų paklausa 2016-2022 m. (tūkst. tonų) [10]

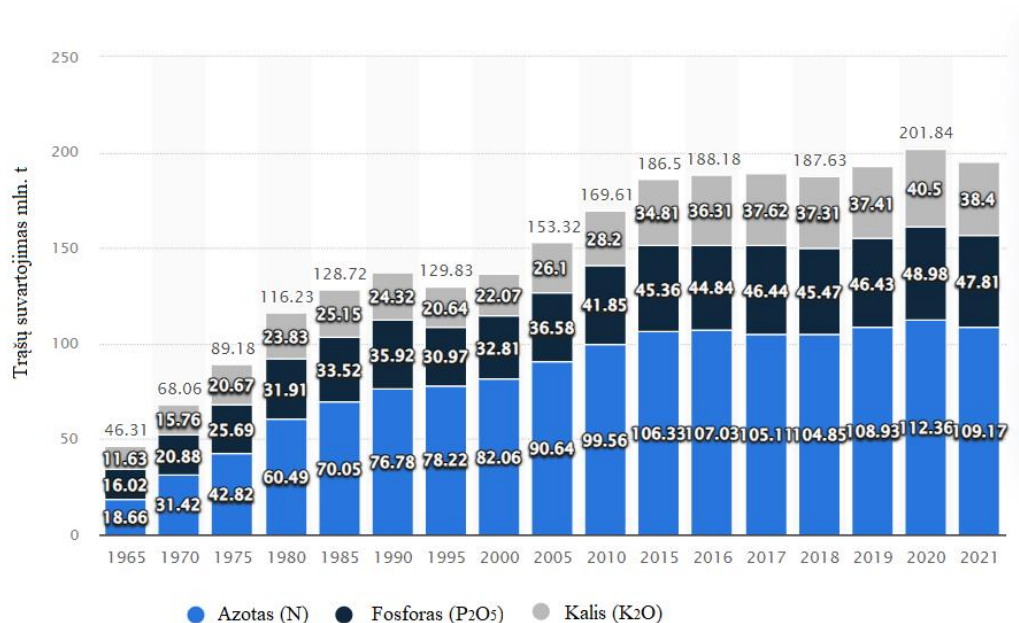
Maisto medžiagos, tūkst. t.	Metai						
	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Azotas, N	105148	105050	105893	107424	108744	110193	111591
Fosforas, (P ₂ O ₅)	44481	45152	45902	46587	47402	48264	49096
Kalis, K ₂ O	35434	36349	37171	37971	38711	39473	40232
Bendras (N+ P ₂ O ₅ + K ₂ O)	185063	186551	188966	191981	194857	197930	200919

Sunaudojamų pasaulyje ir skirtinguose regionuose trąšų maisto medžiagų augimo pokytis nuo 2016 m. iki 2022 m. pateiktas 2 lentelėje.

2 lentelė. Suvartojamų trąšų kiekio kitimas pasaulio regionuose 2016-2022 m. [10]

Regionas	Sudėtinis metinis augimo tempas, %		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Pasaulis	1,00	1,66	2,14
Afrika	3,76	5,22	5,68
Amerika	1,11	1,67	1,74
Šiaurės Amerika	0,55	0,93	0,83
Lotynų Amerika ir Karibai	1,95	2,17	2,34
Azija	0,75	1,40	2,48
Vakarų Azija	0,79	-1,4	0,94
Pietų Azija	2,03	3,34	5,89
Rytų Azija	-0,09	0,46	1,71
Europa	1,04	1,61	1,19
Centrinė Europa	1,45	2,87	1,54
Vakarų Europa	-0,72	-0,50	0,52
Rytų Europa ir Centrinė Azija	3,43	3,36	2,06
Okeanija	0,51	1,71	1,97

Iš 2 lentelės duomenų matome, kad azoto suvartojimas Rytų Azijoje ir Vakarų Europoje mažėja. Taip pat sumažėjusi ir fosforo paklausa Vakarų Azijoje ir Vakarų Europoje. Sunaudojamo azoto poreikis labiausiai išaugo Afrikoje (3,76 %) bei Rytų Europoje ir Centrinėje Azijoje (3,43 %). Fosforo ir kalio paklausa smarkiai padidėjo Afrikoje (P₂O₅ – 5,22 %, K₂O – 5,68 %). Kalio poreikis labiausiai išaugo Pietų Azijoje (5,89 %).



4 pav. Pasaulinis trąšų suvartojimas pagal augalų maisto medžiagas 1965 – 2021 m. (mln. tonų) [11]

Pasaulinis trąšų suvartojimas pagal augalų maisto medžiagas (NPK) pateiktas 4 paveiksle. Iš pateiktų „Statista“ tyrimų departamento duomenų matome, kad nuo 1965 m. iki 2021 m. trąšų sunaudojimas išaugo nuo 46,31 mln. t iki 195,38 mln. t. Pastaraisiais metais azoto trąšos sudarė apie 56 % viso pasaulio suvartojimo, o fosforo ir kalio trąšos atitinkamai sudarė 24 % ir 20 % [11].

2023 metais suspensinių trąšų rinka buvo įvertinta 2,41 mlrd. Eur, o 2031 metais turėtų siekti 3,56 mlrd. Eur. Rinkos dinamikos augimo trajektorija ir numatoma plėtra parodo, jog 2024-2031 metų laikotarpiu šios rinkos vertė turėtų augti 4 %. Suspensinių trąšų paklausa sparčiai auga dėl įvairių priežasčių: rinka plečiasi dėl didėjančio tiksliojo ūkininkavimo metodų naudojimo ir išaugusio didelio efektyvumo trąšų poreikio. Dėl pranašumų, įskaitant geresnį maistinių medžiagų pasisavinimą, nuoseklų paskirstymą ir naudojimo paprastumą, ST yra patrauklios ūkininkams, kurie nori padidinti derlių ir sumažinti jų poveikį aplinkai. Tolesnę rinkos plėtrą skatina formulavimo ir taikymo metodų techninė raida, didesnio pasėlių derliaus paklausa ir didėjantis tvaraus žemės ūkio metodų akcentavimas. Be to, rinka plečiasi dėl nuolatinių mokslinių tyrimų ir plėtros iniciatyvų, skirtų pagerinti ST veiksmingumą ir efektyvumą, tai palaiko rinkos didėjimo tendenciją ir rodo, kad ateinančiais metais bus fiksuojamas tolimesnis augimas. Didžiausia suspensinių trąšų rinka vyrauja Šiaurės Amerikoje, Europoje ir Ramiojo vandenyno regionuose. Pagrindinės įmonės šioje rinkoje yra: „SQM“, „OMEX“, „Nutrien“, „COMPO EXPERT“, „The Mosaic Company“, „Yara International“ [12].

1.2. Suspensinių trąšų savybės

Trąšos yra nepakeičiama pasėlių auginimo proceso dalis, kurias kaip produktą rinkoje apibūdina du svarbiausi rodikliai: trąšų sudėtis bei maisto medžiagų koncentracija [1]. Maisto medžiagos paprastai turi pasiekti šaknis per masės srautą ir difuziją, o trąšos turi būti ištirpintos vandenyje, kad šaknys jas absorbuotų. Siekiant pagerinti trąšų panaudojimą, atsirado integruotos vandens ir trąšų naudojimo priemonės. Atnaujinus laistymo technologiją, septintajame dešimtmetyje, Jungtinėse Amerikos Valstijose buvo sukurtos suspensinės trąšos [13]. Suspensinės trąšos – skystosios trąšos, kuriose yra neištirpusių dispersinių druskų, stabilizuojančių medžiagų, kitų komponentų dalelių. Jose yra bent vienas iš pagrindinių elementų, kurių santykis gali būti labai įvairus, atsižvelgiant į augalų mitybos biologines savybes ir fiziologinius poreikius. Trąšų sudėtis parenkama pagal auginamus augalus, maisto medžiagų kiekį dirvoje, buvusį priešėlį. ST koncentraciją ir sudėtį nulemia jų komponentų tarpusavio tirpumas ir sąveika vandenyje [2, 3].

Norint apibūdinti trąšas, būtina nustatyti pagrindinius rodiklius. ST gamybai, naudojimui ir laikymui svarbūs kokybiniai rodikliai yra šie: kristalizacijos temperatūra, tankis, klampa, tirpalo drumstumas, maisto medžiagų koncentracija, korozingumas, pH [3].

Suspensinėse trąšose yra derinami skystųjų bei kietųjų trąšų pranašumai, tačiau jos turi ir unikalių savybių, kurios yra patrauklios trąšų rinkai. Pagrindinis šių trąšų privalumas yra didelė maistinių medžiagų koncentracija išlaikant skystą formą. Trąšų druskų koncentracija suspensijoje yra panaši į biriųjų trąšų koncentraciją, todėl yra daug didesnė nei pasiekama skystosiose trąšose. Ypatingai galima padidinti kalio ir azoto bei mikroelementų koncentraciją, įterpti papildomų augalų būklę gerinančių medžiagų (herbicidų, insekticidų, fungicidų). Kadangi maistinių medžiagų kiekio neriboja jų tirpumas, atsiranda galimybė sukurti įvairių markių trąšų suspensijas, pritaikytas pagal specifinius auginamų augalų poreikius. Skirtingi atskirų trąšų komponentų santykiai leidžia jas naudoti pagal dirvožemio derlingumą [14].

Suspensinių trąšų gamyboje žaliavos gali būti mažesnio cheminio grynumo, nes nėra būtinas visiškas jų tirpumas. Galima naudoti dulkėtas ir sunkiai vandenyje tirprias medžiagas. Ypač svarbu tai, kad ST gamyboje naudojamos chemijos ir žemės ūkio maisto pramonės atliekos, kurios nėra tinkamos kitų rūšių trąšoms gaminti dėl taršos ir drėgmės. Iš atliekų srauto gali būti atgaunamos vertingos sudedamosios dalys, sumažėja sukauptų atliekų kiekis ir gamtos išteklių gavyba [14].

Šios trąšos gali būti naudojamos kaip augalų apsaugos produktas, vitaminų, nitrifikacijos inhibitorių nešiklis, nepriklausomai nuo jų fizinės formos. Pesticidai įterpti į suspensines trąšas, gali jose ištirpti arba pasiskirstyti smulkių, netirpių dalelių arba nesimaišančių skysčių pavidalu. Mažiau tirpūs herbicidų ir insekticidų milteliai gali būti suspenduoti ir tolygiai paskirstyti trąšose [3, 14].

Reikšmingas ST bruožas – didelis cheminės sudėties homogeniškumas, susijęs su tolygiu trąšų pasiskirstymu, sumažinant maistinių medžiagų disbalanso riziką ir skatinant nuoseklų augalų augimą [14]. Dėl tolygaus maisto medžiagų pasiskirstymo, suspensinės trąšos pasižymi dideliu efektyvumu augalų derliui ir jo kokybei. ST gali būti naudojamos visais augalų augimo etapais, tiek pagrindiniam, tiek papildomam tręsimui. Naudojant kartu su irigaciniu vandeniu jos tolygiai paskirstomos dideliuose plotuose. Kaip ir skystosios trąšos, jos gali būti naudojamos tręšiant dirvožemį ar augalo paviršių, dėl to maistinių medžiagų patekimas nėra sukoncentruotas tik į augalo šaknis. Lyginant su lygiavertėmis granuliotomis trąšomis, užtikrinamas geresnis maisto medžiagų prieinamumas ir panaudojimo galimybės, labiau skatinamas augalų vystymasis, šaknų sistemos augimas [3]. Suspensinių trąšų naudojimas lemia geresnius derliaus rezultatus, tais metais, kai iškrenta mažesnis kritulių kiekis. Ekologinio tręšimo atveju, ST demonstruoja platų veiklos spektrą: užtikrina geresnį maistinių medžiagų panaudojimą, galimybę tręšti po dirvos paviršiumi, sumažina azoto junginių dujinius nuostolius, riboja į gruntinį vandenį išplautų maisto medžiagų kiekį [14].

Suspensinių trąšų stabilizavimo priedų parinkimas – svarbiausia ST gamybos sąlyga. Stabilizuojantys priedai gali būti pagaminti iš: nejoninių medžiagų; katijonų (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}); anijonų (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^-); kondensuotų fosfatų; netirpių koloidinio dydžio dalelių komponentų; huminių rūgščių. Kaip stabilizatorius dažniausiai naudojami molio mineralai [16]. Suspensinių trąšų naudojimas, dėl stingdančių molio medžiagų, pagerina dirvožemio struktūrą. Prieš tręšiant, šios medžiagos skirtos išsklaidyti netirpius suspensijos sistemos elementus, o įterpus į dirvą, padidinti jos įgeriamumą [14].

Nepaisant daugybės privalumų, suspensinės trąšos turi ir trūkumų, ribojančių jų naudojimą. Pagrindinės ST gamybos ir naudojimo problemos yra didelė dinaminė klampa, kietųjų dalelių nusėdimas bei kristalų augimas. Nusistovėjusias kietas daleles sunku išsklaidyti, ypač tirpių druskų kristalus, kurie sudaro kietą nuosėdą talpyklos dugne. Ilgiau laikant padidėja kristalų išaugimo tikimybė, kurie gali užkimšti technologinius ir įterpimo į dirvą įrenginius. Šios problemos buvo sumažintos naudojant suspensijų stabilizavimo priedus. Nors stabilizatoriai ir padidina suspensijų klampą, tačiau trukdo augti kristalams, sumažina kristalų nusėdimo greitį ir išlaiko kristalus pakibusius tirpale. Tačiau, jei trąšos yra saugomos ilgesnį laiką, reikia numatyti pakartotinį kietųjų dalelių dispergavimą, kuris atliekamas mechaniniu maišymu, barbotuojamu oru arba recirkuliacija siurbliu [15].

Svarbus yra ST sandėliavimas ir transportavimas. Suspensinėms trąšoms reikia specialios technikos, be to, trąšos gali turėti korozinį poveikį rezervuarams. Panašiai kaip ir skystąsias trąšas, suspensijas reikia tinkamai laikyti, kad būtų užtikrinta kokybė ir išvengta užteršimo. Dėl riboto stabilumo yra

būtiną periodišką maišymą, todėl šios trąšos dažniausiai yra gaminamos vietiniams poreikiams. Suspensinių trąšų stotys turi būti įrengtos arti tręšiamos dirbamos žemės, naudingiausia stambiems ūkiams, turintiems nedispersinę ariamą žemę [14].

Šiuo metu, beveik visi klasikinių kietųjų trąšų pakaitalai gaminami suspensijos pavidalu. Įprasto naudojimo suspensinių trąšų populiarinimas – tai atsakas į esamas ir galimas ateities problemas, susijusias su didėjančiu atliekų kiekiu ir gamtos išteklių eikvojimu. Suspensinės trąšos įsilieja į besikeičiančią ūkių struktūrą, pasireiškiančią padidėjusiu mechanizavimu ir veržlumu į stambią, nedalijamą ariamą žemę [14].

1.3. Suspensinių trąšų žaliavos

Suspensinėms trąšoms gaminti naudojamos žaliavos, kuriose gali būti daugiau netirpių ar pakibusių medžiagų, lyginant su skystosiomis kompleksinėmis trąšomis. Ekonomiškiau naudoti pigesnes žaliavas, tai gali būti įvairios druskos ar trąšos, kuriose nėra sunkiųjų metalų. Parenkant ST trąšų sudėtį, reikia atsižvelgti į žaliavų tirpumo priklausomybę nuo temperatūros, pH, koncentracijos ir atkreipti dėmesį į komponentų tarpusavio tirpumą. Priemaišos, susidaranti dėl nekokybiškų žaliavų, po kurio laiko sukelia ST išsisluoksniavimą [3].

Natūraliai atmosferoje esantis azotas, sujungiamas su gamtinėmis dujomis, kad susidarytų amoniakas – pagrindinė azoto trąšų žaliava. Perdirbant amoniaką gaunamas karbamidas arba azoto rūgštis. Sąveikaujant amoniakui su azoto rūgštimi gaunami nitratai: amonio salietra, kalcio amonio salietra, kalio salietra. Kaip azoto žaliavos dažniausiai naudojamos: amonio salietra, karbamidas, amonio sulfatas, amoniakas arba amoniakinis vanduo. Azotas ST trąšose gali būti amoniakinis, nitratinis arba amidinis. Amoniakinis azotas į trąšas pridedamas amonizuojant fosforo rūgštį. Taip pat amoniakinio azoto šaltinis gali būti amonio ortofosfato tirpalas, kuris leidžia trąšose išvengti nuosėdų susidarymo ir priemaišų. Kaip amoniakinio ir nitratinio azoto šaltinis gali būti naudojama amonio salietra, tačiau reikia atsižvelgti į joje esančius kondicionavimo priedus, kurie gali sudaryti nuosėdas ir sumažinti kitų trąšų komponentų tirpumą. Amidinis azotas trąšose pridedamas naudojant karbamidą. Labai dažnai kaip pagrindinė azoto žaliava yra naudojama azoto rūgšties pulpa, kuri gaunama skaidant fosforitą arba apatitą azoto rūgštimi. Yra siūlymų trąšų gamyboje naudoti diciandamidą, guanidiną ir kitus azoto turinčius organinius junginius kaip azoto komponentą. Jie veikia kaip stabilizatoriai ir leidžia gauti trąšas su padidintu azoto kiekiu bei lemia azoto nitrifikacijos dirvoje inhibiciją [3, 17].

Pagrindinės žaliavos fosforo trąšų gamyboje yra gamtiniai fosfatai. Atsižvelgiant į mineralinę sudėtį, struktūrą, priemaišas, fizikines ir chemines savybes, įvairių telkinių gamtiniai fosfatai skirstomi į apatitus ir fosforitus. Apatite yra daug elementų, kurie nereikalingi augalų mitybai. Kaip pagrindinė žaliava ST gamyboje yra naudojama fosforo rūgštis (ortofosforo arba polifosforo rūgštis). Pagal gaminamas trąšas parenkama ir atitinkama fosforo rūgštis. Masinėje kompleksinių trąšų gamyboje naudojama ekstrakcinė fosforo rūgštis, o specialiųjų trąšų gamybai naudojama terminė fosforo rūgštis. Ekstrakcinėje fosforo rūgštyje yra priemaišų – kalcio sulfatų, geležies, aliuminio, kurios sukelia išsisluoksniavimą. Be to, ši rūgštis tinkamiausia naudoti toms trąšoms, kurios skirtos lauko augalams tręsti. Labiausiai prieinama ir tinkama žaliava yra amonio fosfatai: amofosas ir diamofosas. Naudojant šias žaliavas, trąšose padidėja ir azoto kiekis. Dažnai kaip fosforo žaliava yra naudojamas dvigubasis superfosfatas, amonio polifosfato tirpalas (10-34-0 ar 11-37-0) ar amonio fosfato bazinė suspensija (10-30-0 arba 11-33-0) [3, 18].

Kalis yra ypač paplitęs elementas gamtoje. Randamas mineraluose, jūros vandenyje, kurį išgarinant gaunamos kalio druskos, o perdirbant mineralus, dažniausiai gaunamas kalio chloridas. Kaip kalio komponentai ST trąšose yra naudojami: kalio chloridas, nitratas ar sulfatas, kalio šarmas arba potašas. Naudojant kalio chloridą, reikia įvertinti tai, kad chloro jonai daugeliui augalų yra kenksmingi, tačiau ateityje planuojama jonų mainų reakcijomis pašalinti chloridus iš ST. Taip pat kalio chlorido naudojimą riboja jo tirpumas trąšose, K_2O koncentracija nebūna didesnė kaip 9%. Todėl kaip žaliava labiau vertinamas kalio nitratas arba kalio sulfatas, bet jis yra brangus ir tai padidina trąšų savikainą. Kalio junginių priedai mažina kitų druskų tirpumą bei bendrąją maisto medžiagų koncentraciją, todėl labiausiai patartina naudoti potašą, kuris leidžia pagaminti trąšas, kuriose maisto medžiagų koncentracija siektų 39%. Dažnai trąšų gamyboje naudojamas kalio šarmas, kuris neutralizuojamas fosforo arba citrinos rūgštimi. Kaip perspektyva galėtų būti naudojami kalio fosfatai, kurie gerai tirpsta vandenyje, turi daug kalio ir fosforo, bet jų naudojimą riboja nepaplitusi gamyba iš kalio chlorido ir fosforo rūgšties [3].

Be pagrindinių maistinių elementų į ST pridedama antrinių maisto medžiagų ir mikroelementų. Pigiausia ir populiariausia mikroelementų žaliava yra įvairios cinko, mangano, molibdeno, vario ir boro druskos. Taip pat naudojamos ir chelatinės medžiagos, kurios neturi priemaišų, dėl to sumažina nuosėdų susidarymą, jas geriau pasisavina augalai, tačiau yra gerokai brangesnės. Trąšų gamybos metu mikroelementai dažniausiai naudojami: neorganinių paprastųjų druskų, polifosfatinių ar sudėtingų kompleksinių junginių ir organinių chelatinių junginių pavidalu. Kaip kompleksadariai naudojamos daugiaprotonės karboninės rūgštys. ST gamyboje siūloma naudoti vario, mangano, cinko oksidus arba druskas, kurios yra ištirpintos amonio tiosulfato tirpaluose, nes žinoma, kad augalai pasisavina ne tik mikroelementus, bet yra aprūpinami azotu ir siera. Mikroelementai gali būti pridedami į trąšas naudojant mikroelementų koncentratų [3].

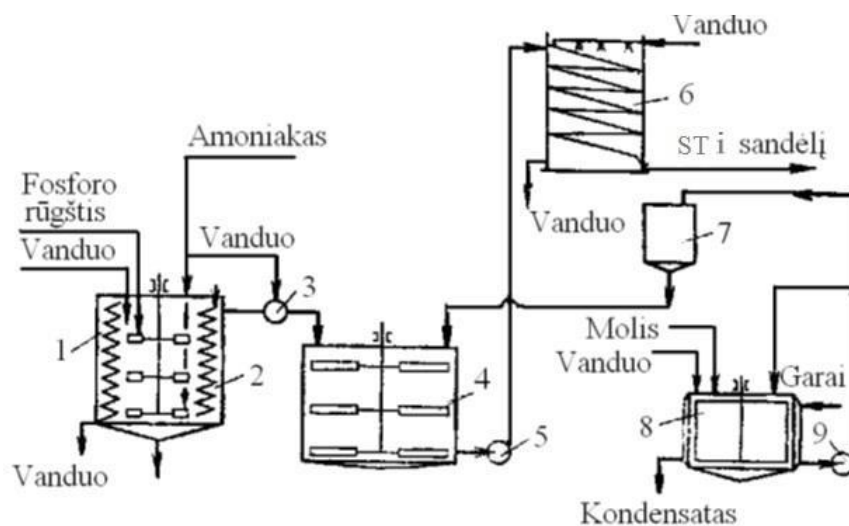
Neatsiejama trąšų gamybos žaliava yra vanduo, geriausia tinka chemiškai valytas vanduo apdorotas jonitais. Suspensinėms trąšoms gaminti galima naudoti vandentiekio ar irigacinį vandenį. Priklausomai nuo vandens kietumo, trąšose gali susidaryti kristalinės nuosėdos, netirpūs magnio ir kalcio fosfatai.

ST trąšų stabilumui padidinti naudojami stabilizatoriai – hidrofiliniai koloidai, kurie sumažina kristalų nusėdimo greitį ir išlaiko juos pakibusius tirpale. Todėl trąšų gamyboje labai svarbu tinkamai parinkti ir paruošti suspendavimo agentą. Kaip stabilizatoriai gali būti naudojami dumbliai, celiuliozė, chitinas, karbomeras, tragakantas. Dažniausiai naudojamas stabilizatorius yra atapulgitinis arba bentonitinis molis. Naudojant molį suspensinėms trąšoms stabilizuoti labai svarbios yra jo fizikinės ir cheminės savybės; viena iš svarbiausių – molio brinkimas. Atapulgitiniam ir bentonitiniam moliui būdingas kapiliarinis ir vidaus tarpplokštuminis vanduo, kuris sąlygoja didelį brinkimo laipsnį. Jie vandens sistemose sudaro gelį ir padidina suspensijos klampumą. Bentonitiniai moliai, kuriuose yra šarminių metalų, tokių kaip natrijs, išbrinksta labiau nei moliai, kuriuose yra kalcio. Molio kiekis priklauso nuo molio rūšies, neutralizavimo metodo, temperatūros, laikymo trukmės, trąšų cheminės sudėties. Kuo trumpiau yra laikomos trąšos, tuo molio kiekis yra mažesnis. ST stabilizavimui naudojamos įvairios mikrodumblių rūšys ir skirtingos jų frakcijos, kurios veikia kaip stabilizuojanti emulsija dėl paviršinio aktyvumo baltymų. Trąšose naudojami dumbliai padidina dirvožemio derlingumą ir augalų augimą, padeda pagerinti dirvožemio fizikinius ir cheminius parametrus, tokius kaip vandens sulaikymas ir dirvožemio dalelių aglomeracija [3, 19].

1.4. Suspensinių trąšų gamybos būdai

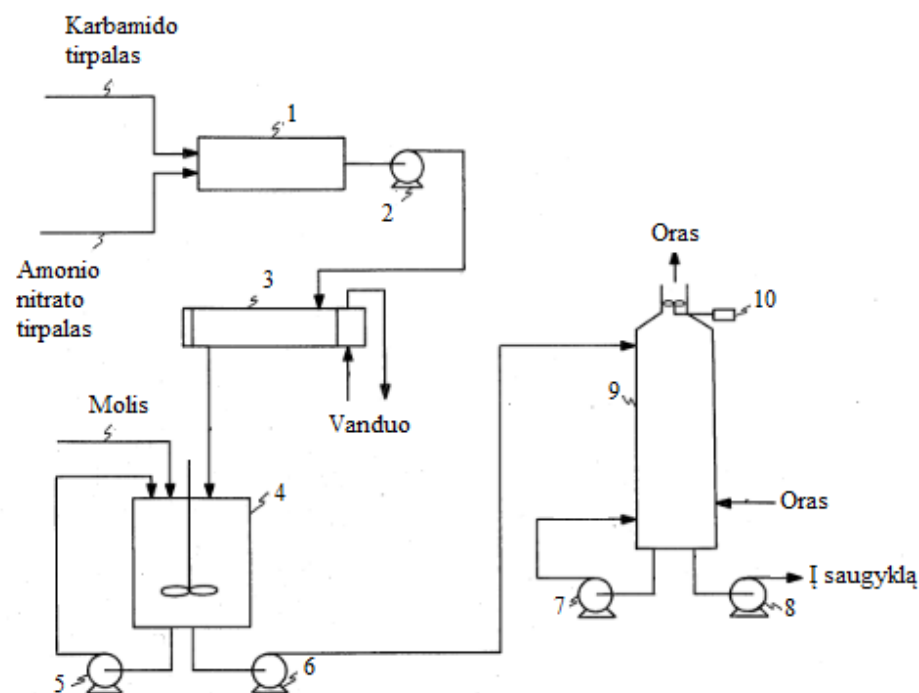
Gaminant suspensines trąšas naudojami du pagrindiniai gamybos būdai: karštasis ir šaltasis. Pirmuoju atveju – fosforo ar kita rūgštis yra neutralizuojama dujiniu amoniaku arba amoniakiniu vandeniu, neutralizacijos metu išsiskiria šiluma. Antruoju atveju – vandenyje ištirpinamos druskos, turinčios atitinkamais santykiais būtinus NPK, sieros, magnio, kalcio, mikroelementų ar kitų medžiagų kiekius. Šiluma neišsiskiria, nes sumaišomi komponentai nereaguoja tarpusavyje [1].

Suspensinių trąšų technologinė schema, naudojant karštąjį būdą, pateikta 5 paveiksle. Technologija susideda iš dviejų stadijų: stabilizuojančio agento – molio suspensijos; bei trąšų suspensijos paruošimo. Ekstrakcinė ortofosforo rūgštis tiekiamą į reaktorių (1), kur neutralizuojama dujiniu amoniaku. Neutralizacijos reakcijos metu iškrenta netirpūs kalcio fosfatai. Maišant amonizavimo procesas trunka apie 30 min, pasiekama 70 °C temperatūra, todėl reikalingas aušinimas. Reaktoriuje yra įrengti aušinimo atvamzdžiai (2), aušinama vandeniu. Pulpa maišytuve (4) sumaišoma su paruošta molio suspensija, karbamiidu ir kalio chloridu. Molio suspensija yra tiekiamą iš paruošimo indo (8). Visi komponentai yra dozuojami naudojantis rotametais arba dozatoriais. Maišyklės pagalba, trąšų komponentai maišomi apie 30 minučių esant 70 °C temperatūrai. Produktui baigus maišytis jis yra ataušinamas aušintuve (6) vandeniu iki 20-30 °C ir dozuojamas į pagamintos produkcijos talpyklas [3].



5 pav. Suspensinių trąšų gamybos technologinė schema [3]: 1 – reaktorius su maišykle; 2 – aušinimo atvamzdžiai; 3 – pH – metras; 4 – maišytuvas; 5, 9 – siurbliavietės; 6 – aušintuvas; 7 – molio suspensijos indas; 8 – molio suspensijos paruošimo indas

Suspensines trąšas gaminant šaltuoju būdu, baziniai tirpalai arba druskos yra sumaišomi mechaniškai. Gamybos metu svarbiausia palaikyti nustatytą temperatūrą ir laikytis komponentų sumaišymo eiliškumo. Mikroelementų druskos turi būti pridedamos lėtai, jas intensyviai maišant, temperatūra negali būti žemesnė nei 20-30 °C. ST gamybos technologinė schema pateikta 6 paveiksle. Amonio nitrato ir karbamido tirpalas tiekiamas į sumaišymo indą (1). Siurblio (2) pagalba trąšos tiekiamos į aušintuvą (3), kuriame trąšų tirpalas atvėsinamas aušinimo vandeniu. Atvėsintas tirpalas kartu su moliu tiekiamas į maišytuvą (4). Siekiant gauti homogenišką suspensiją, siurblio pagalba suspensija pakeliama iš sumaišytuvo apačios į viršų. Pagamintos trąšos tiekiamos į aušinimo bokštą (9) siurbliu (6). Ventilatorius (10) traukia orą į aušinimo bokštą (9), cirkuliuojant orui ST atvėsinama ir siurblio (8) pagalba yra tiekiamos į pagamintos produkcijos talpas [3, 20].



6 pav. Karbamido – amonio nitrato suspensinių trąšų gamybos technologinė schema [20]: 1 – sumaišymo indas; 2, 5-8 – siurbliai; 3 – aušintuvas; 4 – maišytuvas; 9 – aušinimo bokštas; 10 – ventiliatorius

1.5. Suspensinių trąšų asortimentas

Suspensinių trąšų asortimentas yra labai platus ir pritaikomas įvairiuose sektoriuose. Jos naudojamos pagrindiniam ir papildomam tręšimui, tręšimui per lapus, sėklų apdorojimui prieš sėją. ST yra plačiai naudojamos žemės ūkyje visiems lauko augalams tręšti, siekiant pagerinti pasėlių derlių ir kokybę, aprūpinant augalus būtinomis maistinėmis medžiagomis. Sodininkystėje naudojamos vaismedžiams, daržovėms ir dekoratyviniams augalams auginti, užtikrinant optimalų augimą ir vystymąsi, atsparumą ligoms ir kenkėjams. ST gali būti pritaikomos vejos ir dekoratyvinių augalų priežiūrai, palaikant vešlią ir sveiką veją, sodus ir dekoratyvinius kraštovaizdžius. Taip pat jos naudojamos plantacijų augalams (kavamedžiams, medvilnei, arbatmedžiams) ir specialiesiems augalams (tabakui, vynuogynams, apyniams) tręšti [21]. Suspensinių trąšų asortimentas pateiktas 3 lentelėje.

3 lentelė. Suspensinių trąšų asortimentas [22]

Daug azoto turinčios NPK trąšos	Daug fosforo turinčios NPK trąšos	Daug kalio turinčios NPK trąšos	Subalansuotos NPK trąšos
30-10-10	12-61-0	10-6-60	20-20-20
40-10-10	18-46-0	20-10-60	25-25-20
20-10-10	20-50-10	15-5-45	30-30-30
21-7-7	0-54-0	7-14-21	12-12-12
29-9-0	12-52-8	3-10-30	15-15-15 + (Ca)
26-13-0	13-40-13	4-12-24	14-14-14

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

Fosforo rūgštis (H_3PO_4) – ekstrakcinė fosforo rūgštis, 85 % (~61,6 % perskaičiavus į P_2O_5) koncentracijos, Fe masės dalis – 2,63 ppm, importuotojas – UAB „Margūnas“;

Kalio hidroksidas (KOH) – chemiškai grynas, 45-50 % koncentracijos tirpalas, importuotojas – UAB „Margūnas“;

Karbamidas ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) – chemiškai grynas, granulių pavidalo, vyrauja 2-5 mm dydžio granulės, kurios sudaro ne mažiau kaip 93%, grynumas – 98,8 %, suminio karbamidinio azoto masės dalis – $46,5 \pm 0,3$ %, gamintojas – AB „Achema“;

Cinko sulfatas ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – grynumas – 96 %, importuotojas – UAB „Margūnas“;

Mangano sulfatas monohidratas ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – grynumas – 95 %, Mn masės dalis – 32,14 %, drėgmė – 0,3 %, turi Fe ir vandenyje netirpių medžiagų priemaišų, importuotojas – UAB „Margūnas“;

Vario sulfatas pentahidratas ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – grynumas – 85 %, Cu masės dalis – 24,91 %, importuotojas – UAB „Margūnas“;

Geležies sulfatas heptahidratas ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – grynumas – 94 %, turi magnio ir mangano priemaišų, importuotojas – UAB „Mavis“;

Boro rūgštis (H_3BO_3) – chemiškai gryna, importuotojas – „Etimaden“;

Amonio heptamolibdatas ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – grynumas – 99 %, Mo masės dalis – 53,8 %, importuotojas – UAB „Margūnas“;

Distiliuotas vanduo (H_2O) – distiliuojamas laboratorijoje, naudojamas distiliatorius;

Mangano EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{MnN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}$) – chemiškai grynas, Mn koncentracija – 13,3 %, importuotojas „Centro-chem“;

Vario EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}$) – chemiškai grynas, Cu koncentracija – 13,3 %, importuotojas „Centro-chem“;

Geležies EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}$) – chemiškai grynas, Fe koncentracija – 13,3 %, importuotojas „NCCM“;

Cinko EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ZnN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}$) – chemiškai grynas, Zn koncentracija – 13,3 %, importuotojas „Valagro“;

Molis – molių dalelių kiekis ne mažiau kaip 25 %; plastiškumo skaičius – 7; cheminė sudėtis: SiO_2 (46-70 %), Al_2O_3 (7-18 %), Fe_2O_3 (2,5-8 %), CaO (5-11 %), MgO (2-4 %), yra titano, natrio ir kalio oksidų priemaišų; molio frakcija 0,08-0,2 mm; gamintojas – UAB „Palemono keramikos gamykla“;

Dumbliai – Chlorella mikrodumbliuose yra daug vitaminų ir skaidulų, gausu mineralų, tokių kaip kalcis, magnis, geležis ir cinkas, dalelių dydis $>0,08$ mm, gamintojas – „buXtrade“.

2.2. Cheminės analizės metodai

Visuminio (amoniakinio ir nitratinio) azoto koncentracijos nustatymas Kjeldal'o metodu. Azoto koncentracijos nustatymui, amidinis azotas skaidomas mineralizatoriuje koncentruota sieros rūgštimi iki amoniakinio. Naudojant Devardos lydinį nitratinis azotas redukuojamas iki amoniakinio azoto šarminėje aplinkoje. Visas azotas distiliuojamas į boro rūgšties tirpalą, jo kiekis nustatomas titruojant druskos rūgšties tirpalu. Amoniakinio azoto koncentracija nustatoma azotą distiliuojant į boro rūgšties tirpalą, jo kiekis titruojamas druskos rūgšties tirpalu. Analizė atlikta naudojant „Velp Scientifica UDK 149“ aparatą. Bendrojo, amoniakinio ir nitratinio azoto kiekis masės dalimis apskaičiuojamas pagal formules (1), (2) ir (3) [23]:

$$N_v = \frac{(V-V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \% \quad (1)$$

$$N_{NH_4^+} = \frac{(V-V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \% \quad (2)$$

$$N_{NO_3^-} = N_v - N_{NH_4^+}, \% \quad (3)$$

čia: V – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo tūris, sunaudotas analizuojamo pavyzdžio titravimui, cm³; V_0 – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo tūris, sunaudotas tuščiojo tirpalo titravimui, cm³; K – pataisos koeficientas; m – trąšų bandinio masė, g.

Bandymo rezultatas – bent dviejų atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis. Skirtumas neturi būti didesnis nei 0,3 %.

Kalio koncentracijos nustatymas liepsnos fotometriniu metodu. Analizuojamas tirpalas įpurškiamas į liepsną, kuri yra atomų sužadinimo šaltinis. Kalis tiriamas pagal 766,5 nm ir 769,9 nm spektro linijų dubletą. Spektro linijų intensyvumas yra proporcingas elemento koncentracijai. Kalis nustatomas 0,5-3,0 % koncentracijos tikslumu. Koncentracijos nustatymui buvo sudaromas gradavimo grafikas. Analizė atlikta naudojantis „Flame Photometer Models PFP7“ aparatą [24]. Kalio masės dalis (perskaičiuota kaip K₂O) apskaičiuojama pagal (4) formulę:

$$C_{K_2O} = \frac{b_1 \cdot 1,205 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 2} \cdot 100, \% \quad (4)$$

čia: b_1 – kalio koncentracija analizuojamame bandinyje, nustatyta gradavimo grafiko, mg/ml; m – analizei paimta bandinio masė, g.

Fosforo koncentracijos nustatymas fotokolorimetriniu metodu. Spektrofotometrinis nustatymas remiasi fosfato sąveika su amonio molibdatu ir vanadatu, sudarant geltonos spalvos fosforo – molibdeno – vanadžio kompleksą, kurio spalvos intensyvumas priklauso nuo P₂O₅ koncentracijos. Komplexo optinis tankis matuojamas fotokolorimetru, esant bangos ilgiui $\lambda = 450$ nm. Santykinė paklaida ± 1 %. Nustatant didesnę fosforo koncentraciją (P₂O₅ > 25 %), naudojamas diferencinis būdas, kuris paremtas geltonos spalvos fosforo – molibdeno – vanadžio kompleksu šviesos laidumo matavimu, lyginant jį su tirpalu, kuriame yra žinomas P₂O₅ kiekis. Analizė atlikta naudojant „T70/T80 UV – VIS“ spektrofotometrą, kurio bangos ilgio tikslumas $\pm 0,3$ nm, diapazonas 190 – 1100 nm, atsikartojamumas $\pm 0,2$ nm [24].

Naudojant etaloninius tirpalus sudaromas kalibravimo grafikas, iš kurio randama P₂O₅ koncentracija (mg/100 ml). P₂O₅ koncentracija apskaičiuojamas pagal (5) formulę:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m \cdot 1000}, \%$$
 (5)

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

2.3. Instrumentinės analizės metodai

Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracijos nustatymui buvo naudojama atominė absorbcinė spektrinė (AAS) analizė, kuri pagrįsta elektromagnetinės spinduliuotės srauto absorbcija analizuojamos medžiagos atomais. Analizė atlikta naudojant „Perkin Elmer AAnalyst 400“ prietaisą. AAS metodu nustatytos švino, kadmio, mangano, geležies, vario, cinko, kobalto koncentracijos. Spinduliuotės šaltinis – tuščiavidurio katodo lempa, atomizacijai naudotas acetileno ir oro dujų mišinys [25]. Mikroelementų koncentracija į mg/g perskaičiuojama pagal (6) formulę:

$$C_{ME} = \frac{a \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 10}, \text{mg/g}$$
 (6)

čia: a – mikroelementų koncentracija, mg/l; m – mėginio masė, g.

Mikroelementų, P_2O_5 ir K_2O koncentracijos nustatytos naudojant „ICPE-9820 Shimadzu“ optinės emisijos spektrometrą su induktyviai sujungta plazma (ICP-OES). Kiekybinis nustatymas yra pagrįstas sužadintų atomų ir jonų matavimu, konkrečių matuojamų elementų bangos ilgio charakteristikomis. Analizės metu mėginys sužadinamas argono plazma, kuri elektromagnetinės indukcijos būdu pakeliama iki 10 tūkst. K temperatūros, leidžiama analizuoti nuo žemo iki aukšto ppm lygio, elementai aptinkami mėginyje pagal jų specifinius bangos ilgius [26].

Kiekybinės rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) metodu buvo analizuoti molio ir dumblių bandiniai. RSDA metodas naudojamas: mineralams, cheminiams junginiams bei jų atmainoms identifikuoti; kokybinei junginių analizei, kristalitų dydžiui bei kristalų gardelės struktūrai ir defektams nustatyti. Analizė atlikta naudojant „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ spektrometrą, bandiniai matuoti helio atmosferoje [27].

Kadangi, dauguma organinių ir neorganinių junginių, absorbuoja infraraudonosios spektro srities elektromagnetinę spinduliuotę, buvo atlikta infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (IR), naudojant „Perkin Elmer Spectrum GX“ prietaisą, kuris registruoja junginių spektrus 4000 – 400 cm^{-1} srityje. Atliktų skenavimų intervalas 2 %, registravimo intervalas – 1 cm^{-1} .

2.4. Fizikinių ir cheminių savybių nustatymo metodai

Galutiniams produktams buvo nustatytos šios fizikinės ir cheminės savybės: klampa, pH, tankis, kristalizacijos temperatūra.

Klampa buvo matuojama stikliniu kapiliariniu viskozimetru ir apskaičiuojama pagal (7) formulę:

$$V = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K, \text{mm}^2/\text{s}$$
 (7)

čia: g – laisvojo kritimo pagreitis matavimo vietoje, m/s; T – skysčio išteklėjimo laikas, s; K – viskozimetro konstanta, kuri lygi 0,03386 mm^2/s^2 .

Vandenilio jonų koncentracija (pH) buvo matuojama pH-metru „HANNA pH211“, naudojant stiklo membraninį elektrodą užpildytą palyginamuoju tirpalu. Atliekami trys lygiagretūs bandymai, kurių nukrypimai negali viršyti 0,1 pH.

Tankis buvo matuojamas aerometrais „GOST 18481-81“, kurių padalos vertės: 1240-1300, 1300-1360. Matavimo metu naudojami 100 cm³ specialūs cilindrai.

Kristalizacijos temperatūra buvo matuojama specialiu termometru, kurio padalos vertė 0,1-0,05 °C. Naudojant druskos (NaCl) ir ledo šaldomąjį mišinį, pasiekama -21,2 °C temperatūra. Matavimai kartojami 3 kartus ir skaičiuojamas pirmojo kristalo atsiradimo bei paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūrų aritmetinis vidurkis [1]. Kristalizacijos temperatūra apskaičiuojama pagal (8) formulę:

$$t_{kr} = \frac{t_1 + t_n}{n}, ^\circ\text{C} \quad (8)$$

čia: t_1 – pirmojo kristalo atsiradimo temperatūra, °C; t_n – paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra, °C; n – matavimų skaičius.

2.5. Suspensinių trąšų medžiagų balansas

Medžiagų balansas sudaromas pagaminti 1000 kg NPK 12-12-12 markės suspensinių trąšų. ST gamybai naudojamos žaliavos: fosforo rūgštis (H₃PO₄), kalio hidroksidas (KOH), karbamidas (CO(NH₂)₂) ir mikroelementų (ME) mišinys, kurio sudėtis: 0,045 % Zn; 0,042 % Mn; 0,014 % Cu; 0,052 % B; 0,054 % Mo; 0,038 % Fe. Kaip ME žaliavos naudojamos: boro rūgštis (B(OH)₃), amonio heptamolibdatas tetrahidratas ((NH₄)₆Mo₇O₂₄), chelatai (Cu, Mn, Zn, Fe). Suspensinių trąšų gamybai naudojamos žaliavos ir jų cheminė sudėtis pateikta 4 lentelėje.

4 lentelė. Suspensinių trąšų 12-12-12 gamybai naudojamos žaliavos

Žaliava	Koncentracija, %								
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	B	Mo	Zn	Mn	Cu	Fe
Fosforo rūgštis (85 %)	0	61,5	0	0	0	0	0	0	0
Kalio hidroksidas (50 %)	0	0	41,5	0	0	0	0	0	0
Karbamidas	46	0	0	0	0	0	0	0	0
Boro rūgštis	0	0	0	17,4	0	0	0	0	0
Amonio heptamolibdatas tetrahidratas	0	0	0	0	54	0	0	0	0
Vario chelatas	0	0	0	0	0	0	0	14	0
Geležies chelatas	0	0	0	0	0	0	0	0	12,5
Mangano chelatas	0	0	0	0	0	0	14	0	0
Cinko chelatas	0	0	0	0	0	15	0	0	0

Priimame, kad 1000 kg NPK 12-12-12 + ME markės trąšų yra atitinkami maisto medžiagų kiekiai: azoto (N) – 120 kg, fosforo pentoksido (P₂O₅) – 120 kg, kalio oksido (K₂O) – 120 kg, cinko (Zn) – 0,45 kg, mangano (Mn) – 0,42 kg, vario (Cu) – 0,14 kg, boro (B) – 0,52 kg, molibdeno (Mo) – 0,54 kg, geležies (Fe) – 0,38 kg.

Apskaičiuojamas fosforo rūgšties kiekis:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{120 \cdot 100}{61,5} = 195,12 \text{ kg} \quad (9)$$

Kalio hidroksido kiekis:

$$m_{\text{KOH}} = \frac{120 \cdot 100}{41,5} = 289,16 \text{ kg} \quad (10)$$

Karbamido kiekis:

$$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = \frac{120 \cdot 100}{46} = 260,87 \text{ kg} \quad (11)$$

Analogiškai apskaičiuojami ir mikroelementų kiekiai. Norint, kad 1000 kg 12-12-12 markės trąšų būtų po 120 kg N, P₂O₅ ir K₂O, reikia sunaudoti 260,87 kg – karbamido (UREA); 195,12 kg – fosforo rūgšties; 289,16 kg – kalio hidroksido.

Apskaičiuojamas bendras žaliavų kiekis:

$$m = 195,12 + 289,16 + 260,87 + 3 + 3 + 1 + 2,99 + 1 + 3,04 = 759,18 \text{ kg} \quad (12)$$

Trūkstamas žaliavų kiekis papildomas vandeniu ir 3,5 % molio suspensija. Apskaičiuotas NPK 12-12-12+ME markės suspensinių trąšų medžiagų balansas pateiktas 5 lentelėje.

5 lentelė. Suspensinių trąšų 12-12-12 + ME markės medžiagų balansas, kai naudojami chelatai

Žaliava	Sudėtis	Kiekis, kg/t	Maisto medžiagų kiekis, kg/t								
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	B	Mo	Zn	Mn	Cu	Fe
Fosforo rūgštis (85 %)	0-61,5-0	195,12	-	120	-	-	-	-	-	-	-
Kalio hidroksidas (50 %)	0-0-41,5	289,16	-	-	120	-	-	-	-	-	-
Karbamidas	46-0-0	260,87	120	-	-	-	-	-	-	-	-
Boro rūgštis	0-0-0	2,99	-	-	-	0,052	-	-	-	-	-
Amonio heptamolibdatos tetrahidratas	0-0-0	1	-	-	-	-	0,054	-	-	-	-
Vario chelatas	0-0-0	1	-	-	-	-	-	-	-	0,014	-
Geležies chelatas	0-0-0	3,04	-	-	-	-	-	-	-	-	0,038
Mangano chelatas	0-0-0	3	-	-	-	-	-	-	0,042	-	-
Cinko chelatas	0-0-0	3	-	-	-	-	-	0,045	-	-	-
Molio suspensija	3,5%	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vanduo		205,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viso:		1000	120	120	120	0,052	0,054	0,045	0,042	0,014	0,038

Atlikus analogiškus skaičiavimus sudaromas medžiagų balansas NPK 12-12-12 markės trąšoms, kaip mikroelementų žaliavas, vietoj chelatų, naudojant vario, mangano, cinko ir geležies sulfatus.

Apskaičiuojamas geležies (II) sulfato heptahidrato kiekis:

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,38 \cdot 100}{17,5} = 2,17 \text{ kg} \quad (13)$$

Geležies (II) sulfato heptahidrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) be geležies yra 11,16 % sieros. Apskaičiuojamas sieros kiekis esantis 2,17 kg geležies sulfato.

$$m_S = \frac{11,16 \cdot 2,17}{100} = 0,242 \text{ kg} \quad (14)$$

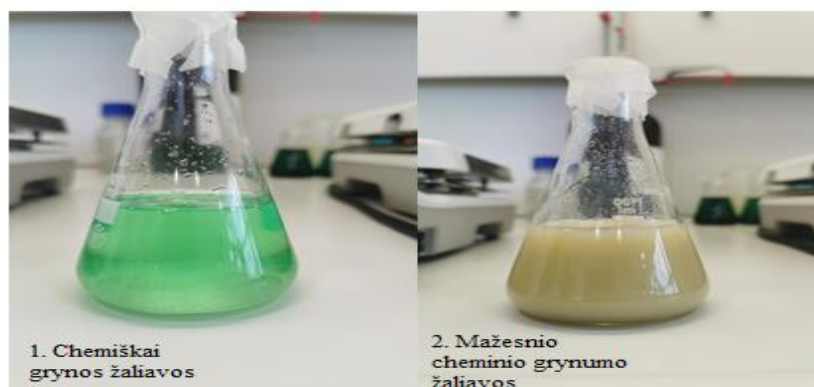
Apskaičiuotas NPK 12-12-12+ME markės suspensinių trąšų medžiagų balansas pateiktas 6 lentelėje.

6 lentelė. Suspensinių trąšų 12-12-12 + ME markės medžiagų balansas, kai naudojami sulfatai

Žaliava	Sudėtis	Kiekis, kg/t	Maisto medžiagų kiekis, kg/t									
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	B	Mo	Zn	Mn	Cu	Fe
Fosforo rūgštis (85 %)	0-62-0	195,12	-	120	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalio hidroksidas (50 %)	0-0-42	289,16	-	-	120	-	-	-	-	-	-	-
Karbamidas	46-0-0	260,87	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Boro rūgštis	0-0-0	2,99	-	-	-	-	0,052	-	-	-	-	-
Amonio heptamolibdatos tetrahidratas	0-0-0	1	-	-	-	-	-	0,054	-	-	-	-
Vario sulfatas	0-0-0	0,56	-	-	-	0,028	-	-	-	-	0,014	-
Geležies sulfatas heptahidratas	0-0-0	2,17	-	-	-	0,242	-	-	-	-	-	0,038
Mangano sulfatas	0-0-0	1,31	-	-	-	0,099	-	-	-	0,042	-	-
Cinko sulfatas	0-0-0	2,01	-	-	-	0,092	-	-	0,045	-	-	-
Molio suspensija	3,5%	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vanduo		209,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viso:		1000	120	120	120	0,461	0,052	0,054	0,045	0,042	0,014	0,038

2.6. Suspensinių trąšų tyrimas

Sudarius medžiagų balansą buvo pagamintos NPK 12-12-12+ME markės suspensinės trąšos (7 pav.), kurių sudėčiai nustatyti buvo pritaikyti cheminės analizės metodai bei ištirtos fizikinės ir cheminės savybės.



7 pav. 12-12-12+ME markės trąšos

Pritaikius cheminės analizės metodus, buvo nustatyta, kad trąšose su chelatais yra: N – 12,19 %, P₂O₅ – 12,05 %, K₂O – 12,2 %; su sulfatais: N – 12,07 %, P₂O₅ – 12,3 %, K₂O – 12,04 %. Gautos pagrindinių maisto medžiagų koncentracijos, atitinka trąšų reglamente [31] deklaruotinus AMM kiekius, todėl suspensinės trąšos yra tinkamos gamybai.

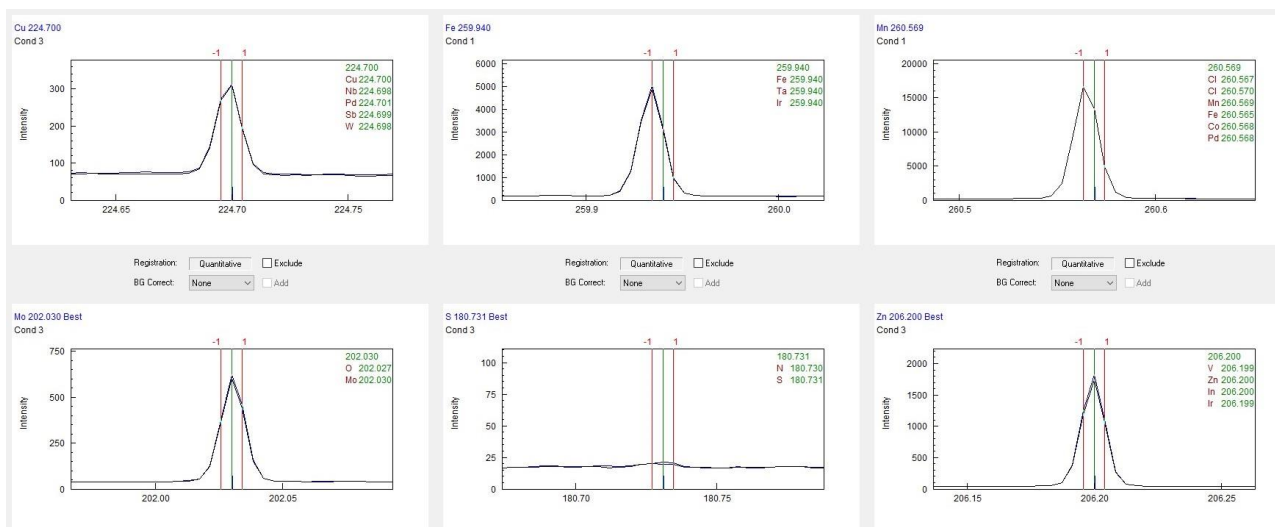
Siekiant nustatyti pagrindinių AMM ir ME koncentracijas suspensinėse trąšose pagamintose iš chemiškai grynų ir mažesnio cheminio grynumo žaliavų, buvo taikomas instrumentinės analizės metodas ICP-OES. Gauti analizės rezultatai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. AMM ir ME koncentracija NPK 12-12-12 markės trąšose naudojant ICP-OES metodą

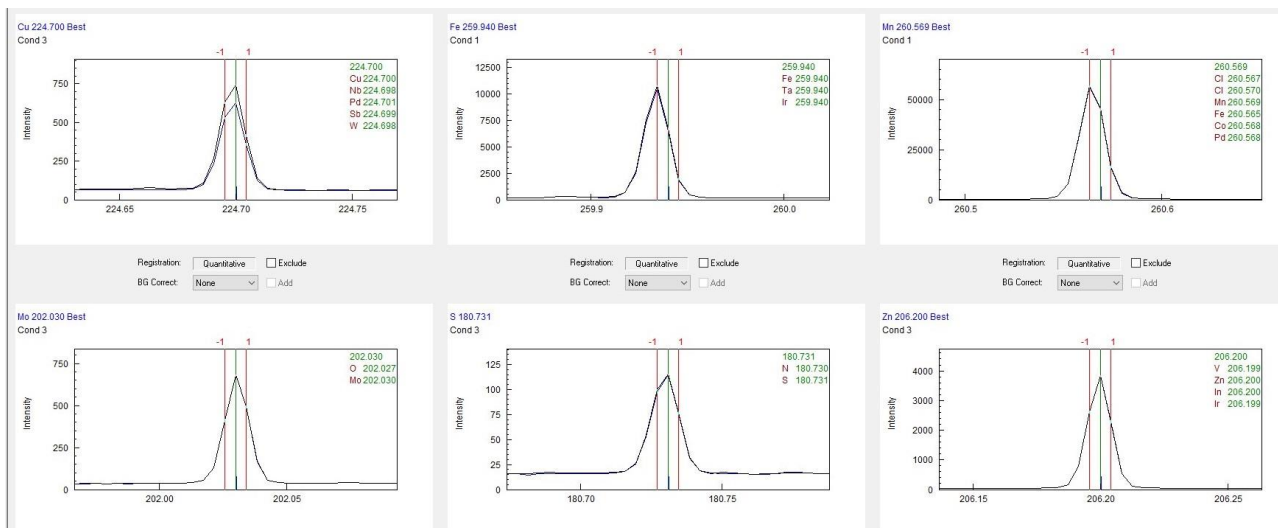
NPK 12-12-12 su chelatais		NPK 12-12-12 su sulfatais	
Cheminis elementas	Koncentracija, %	Cheminis elementas	Koncentracija, %
N	12,21	N	12,1
P ₂ O ₅	12,07	P ₂ O ₅	12,25
K ₂ O	12,29	K ₂ O	12,09
Zn	0,0458	Zn	0,061
Mn	0,0391	Mn	0,04
Cu	0,0112	Cu	0,0095
B	0,0538	B	0,0548
Mo	0,0296	Mo	0,0263
Fe	0,0382	Fe	0,0605
		SO ₃	0,1995

Lyginant rezultatus su apskaičiuotų medžiagų balansu pastebimi nežymūs nukrypimai, kurie galimi dėl matavimo ar skaičiavimo paklaidų. Iš gautų rezultatų matyti, kad NPK 12-12-12 markės trąšose su sulfatais yra didesnės Zn – 0,061 % ir Fe – 0,0605 % koncentracijos, tam įtakos galėjo turėti žaliavos, kurios yra mažesnio cheminio grynumo. Lyginant AMM koncentracijas su gautomis cheminės analizės būdu – vertės lygiagrečios.

Suspensinėse trąšose aptikti ME pagal jų specifinius bangos ilgius, taikant ICP-OES metodą pateikti 8 ir 9 paveiksle.



8 pav. ME nustatymas NPK 12-12-12 markės trąšose su chelatais ICP-OES metodu



9 pav. ME nustatymas NPK 12-12-12 markės trąšose su sulfatais ICP-OES metodu

Iš paveiksluose pateiktų duomenų matome, kad aptinkami visi, įterpti į trąšas mikroelementai, o į NPK 12-12-12 markės trąšas su sulfatais papildomai įnešama siera.

Norint apibūdinti suspensines trąšas, būtina nustatyti pagrindinius rodiklius: kristalizacijos temperatūrą, tankį, klampą ir pH. ST trąšų fizikinės ir cheminės savybės pateiktos 8 lentelėje.

8 lentelė. NPK 12-12-12 markės trąšų fizikinės ir cheminės savybės

NPK 12-12-12 su chelatais		NPK 12-12-12 su sulfatais	
Savybės	Rezultatai	Savybės	Rezultatai
Kristalizacijos temperatūra	5,08 °C	Kristalizacijos temperatūra	5,15 °C
Tankis	1285 kg/m ³	Tankis	1290 kg/m ³
Klampa	2,51 mm ² /s	Klampa	3,11 mm ² /s
pH	6,75	pH	6,67

Iš 8 lentelės duomenų, matyti, kad suspensinių trąšų savybės yra labai panašios. Svarbu paminėti, kad didesne klampa pasižymi NPK 12-12-12 markės trąšos su sulfatais, tai galima paaiškinti, nes trąšose pagamintose iš sulfatų yra didesnis kiekis pakibusių dalelių visame tirpalo tūryje.

2.7. Suspensinių trąšų stabilizavimas

2.7.1. Naudojamų stabilizavimo priedų analizė

Apskaičiavus ST medžiagų balansą, buvo sukurtos 12-12-12 + ME markės trąšos, kurių stabilumui padidinti buvo naudojami dumbliai ir molis. Šiems stabilizavimo priedams buvo atlikta cheminės sudėties analizė, taikant įvairius instrumentinės analizės metodus: ICP-OES, AAS, RSDA, IR.

Siekiant nustatyti pagrindinių AMM ir ME koncentracijas dumbliuose, jie buvo suardomi mineralizatoriuje naudojant azoto rūgštį ir peroksidą. Nustatyta, kad dumbliuose yra: fosforo – 1,60 %, kalio – 0,182 %, kalcio – 21,4 %. Naudojant ICP-OES analizę dumbliuose nustatyti AMM ir ME kiekiai pateikti 9 lentelėje.

Naudojamų dumblių cheminiai sudėčiai įvertinti, taip pat buvo atliktos AAS bei RSDA analizės, kurių rezultatai pateikti 10 ir 11 lentelėje.

9 lentelė. AMM ir ME koncentracija dumbliuose naudojant ICP-OES metodą

Cheminis elementas	Koncentracija, %	Cheminis elementas	Koncentracija, %
P	1,60	B	0,144
K	0,182	Cl	0,146
Ca	21,4	Si	0,0695
Mg	0,438	Mo	0,0916
S	0,825	Ti	0,0238
		Al	0,0361

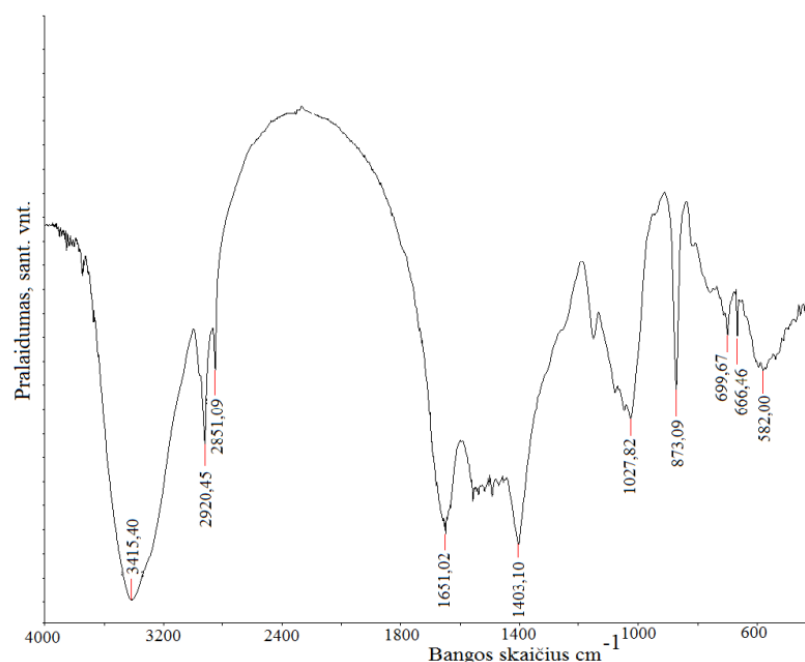
10 lentelė. AMM ir ME koncentracija dumbliuose naudojant AAS metodą

Cheminis elementas	Koncentracija, %	Cheminis elementas	Koncentracija, mg/g
N	6,4	Zn	2,319
P ₂ O ₅	14,2	Co	0,032
Pb	0,024		
Cd	0,019		
Mn	291,0		
Fe	2,721		
Cu	2,353		

11 lentelė. AMM ir ME koncentracija dumbliuose naudojant RSDA metodą

Cheminis elementas	Koncentracija, %	Cheminis elementas	Koncentracija, %
P	1,54	Al	0,0351
K	0,179	Ti	0,0228
Ca	21,9	Sr	0,110
Mg	0,398	Cl	0,150
S	0,795	Si	0,0679

Atlikus AAS analizę, nustatyta, kad dumbliuose yra: N – 6,4 %, P₂O₅ – 14,2 %, taip pat randama Mn – 291 mg/g, Fe – 2,721 mg/g, Cu – 2,353 mg/g, Zn – 2,319 mg/g. Iš pateiktų RSDA analizės rezultatų matome, kad dumbliuose daugiausiai yra Ca – 21,9 %. Lyginant rezultatus pastebimi neatitikimai, kurie galimi dėl matavimo paklaidų ir skirtingo analizuojamos medžiagos paruošimo. ICP-OES analizei naudojami dumbliai ardomi azoto rūgštimi ir peroksidu, AAS analizei – tirpinami koncentruotoje druskos rūgštyje, o RSDA analizė atlikta naudojant sausus dumblius. Kiekybinės rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės ir induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopijos gauti rezultatai yra giminingi. Taip pat buvo atlikta infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektrinė analizė, kuri sutampa su mokslinėje publikacijoje pateiktais duomenimis [28], gauti rezultatai pateikti 10 paveiksle.



10 pav. Dumblių absorbcinės spektroskopijos kreivė

Iš 10 paveikslė pateiktų duomenų, matome, kad absorbcijos smailės esančios spektro srityse: 699,67-582,00 cm^{-1} ; 1027,82-873,09 cm^{-1} ; 1651,02-1403,10 cm^{-1} ; 2920,45-2851,09 cm^{-1} yra būdingos atitinkamai: O-N-O, O-Si-O, O-Cl-O; Si-O, Cl-O, O-C-O; -C=O; -CH ir -CH₂ funkcinių grupių plokštuminiams virpesiams. -OH grupei būdingi virpesiai yra absorbcijos juostos smailės 3415,40 cm^{-1} srityje.

Siekiant nustatyti cheminę molio sudėtį buvo atliktos RSDA ir ICP-OES analizės, gauti rezultatai pateikti 12 ir 13 lentelėje.

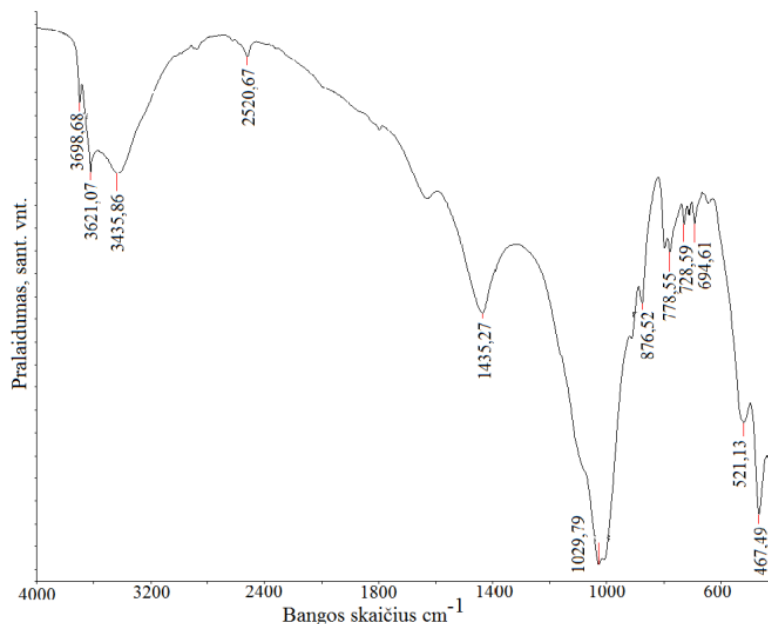
12 lentelė. Cheminė molio sudėtis naudojant ICP-OES metodą

Cheminis elementas	Koncentracija, %	Cheminis elementas	Koncentracija, %
Ca	9,21	Al	5,98
K	3,816	Si	23,1
Mg	1,70	Mn	0,0729
P	0,295	Ti	0,492
S	0,133	Zn	0,0119
Fe	5,65	Cl	0,132

13 lentelė. Cheminė molio sudėtis naudojant RSDA metodą

Cheminis elementas	Koncentracija, %	Cheminis elementas	Koncentracija, %
Ca	9,02	Al	5,90
K	3,85	Si	23,9
Mg	1,72	Mn	0,0698
P	0,30	Ti	0,465
S	0,129	Zn	0,0122
Fe	5,62	Cl	0,129

Atlikus RSDA ir ICP-OES analizes, nustatyta, kad molyje yra: Ca – 9,21 %, Fe – 5,65 %, K – 3,816 %, Mg – 1,7 %, P – 0,295 %, S – 0,133 %, Mn – 0,0729 %, Zn – 0,0119 %. Taip pat molyje buvo rasta cheminių elementų (Al, Si, Ti, Cl), kurie trąšose yra nepageidaujami. Iš gautų rezultatų, matome, kad pateikti duomenys yra lygiagretūs. Taip pat buvo atlikta infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektrinė analizė, kuri sutampa su mokslinėje publikacijoje pateiktais duomenimis [29], gauti rezultatai pateikti 11 paveiksle.



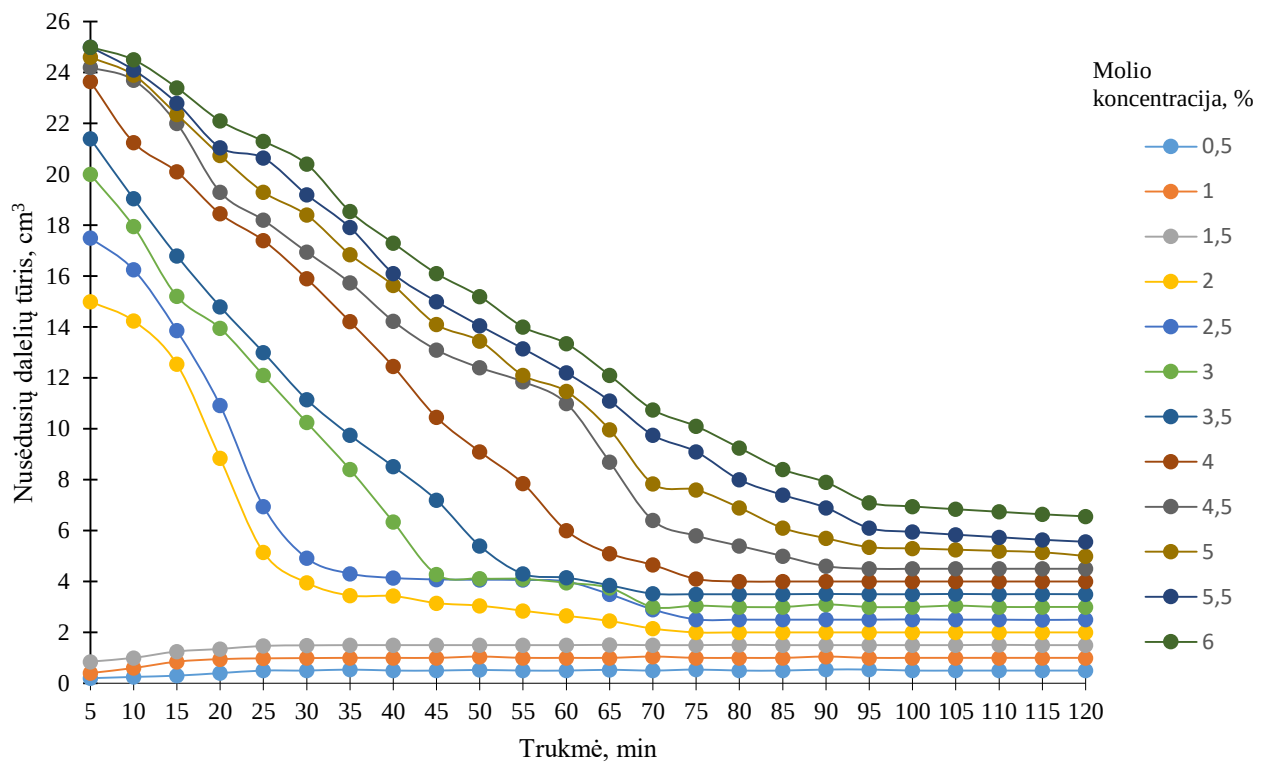
11 pav. Molio absorbcinės spektroskopijos kreivė

Iš 11 paveiksle pateiktų duomenų, matome, kad absorbcijos smailės esančios spektro srityse: 521,13-467,49 cm^{-1} ; 778,55-694,61 cm^{-1} ir 1029,79 cm^{-1} yra būdingos Si-O-Si funkcinių grupių plokštuminiams virpesiams. –OH grupei būdingi virpesiai yra absorbcijos juostos smailės 3698,68-3435,86 cm^{-1} srityje. 876,52 cm^{-1} srityje esantys virpesiai yra būdingi Si-OH funkcinei grupei.

2.7.2. Priedų įtaka suspensinių trąšų stabilizavimui

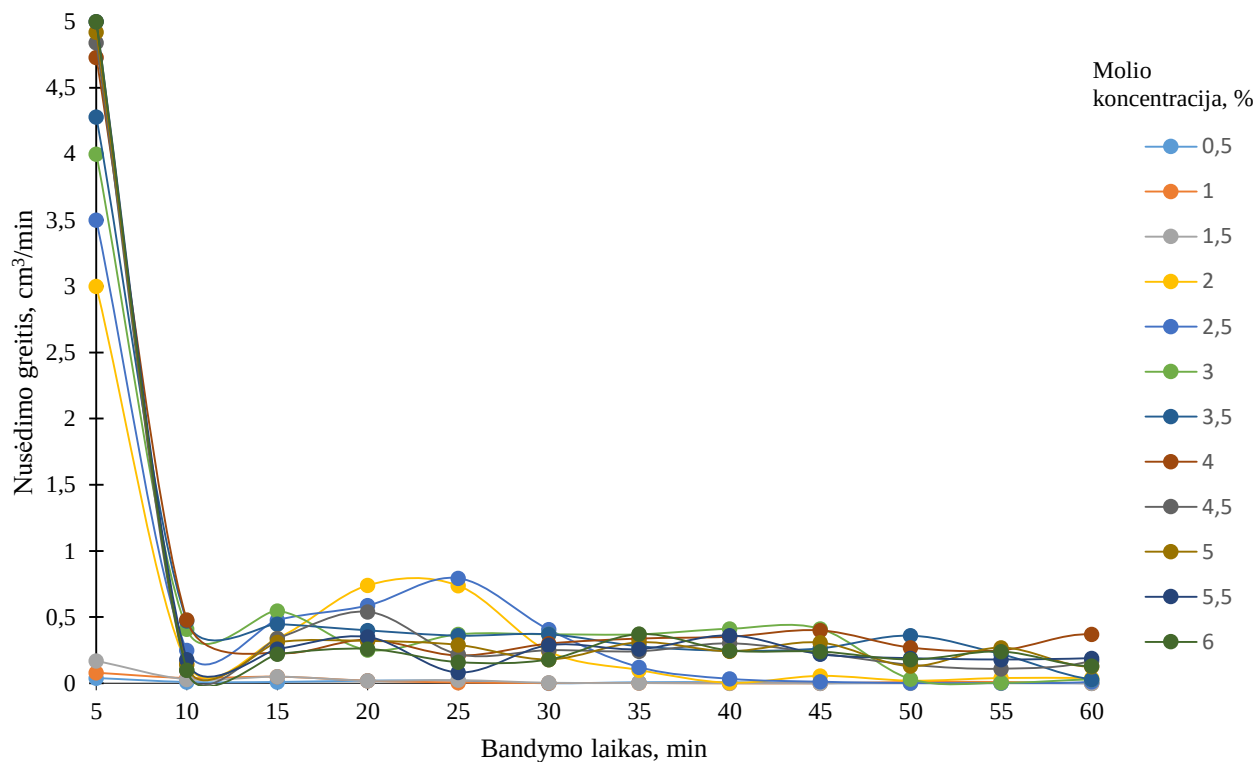
Suspensinių trąšų stabilizatorių parinkimas yra viena iš svarbiausių gamybos sąlygų. Trąšų stabilumui padidinti buvo naudojami atitinkami priedai: molis ir dumbliai. Norint įvertinti, kuris iš priedų yra tinkamiausias ST, reikia nustatyti priedo įtaką dalelių nusėdimo greičiui per tam tikrą laiką. Tam buvo naudojami specialūs graduoti mėgintuvėliai į kuriuos buvo pilama po 25 cm^3 pagamintų trąšų ir pridedama dumblių bei molio. Stabilizavimo priedų koncentracija buvo didinama nuo 0,5 % iki 6 %. Suspensinių trąšų stabilumas buvo vertinamas NPK 12-12-12+ME markės trąšoms, pagamintoms iš chemiškai grynų (chelatinių) ir mažesnio grynumo (sulfatinių) žaliavų.

Stabilizavimo priedo – molio įtaka 12-12-12 + ME markės suspensinėms trąšoms pateikta 12 paveiksle.



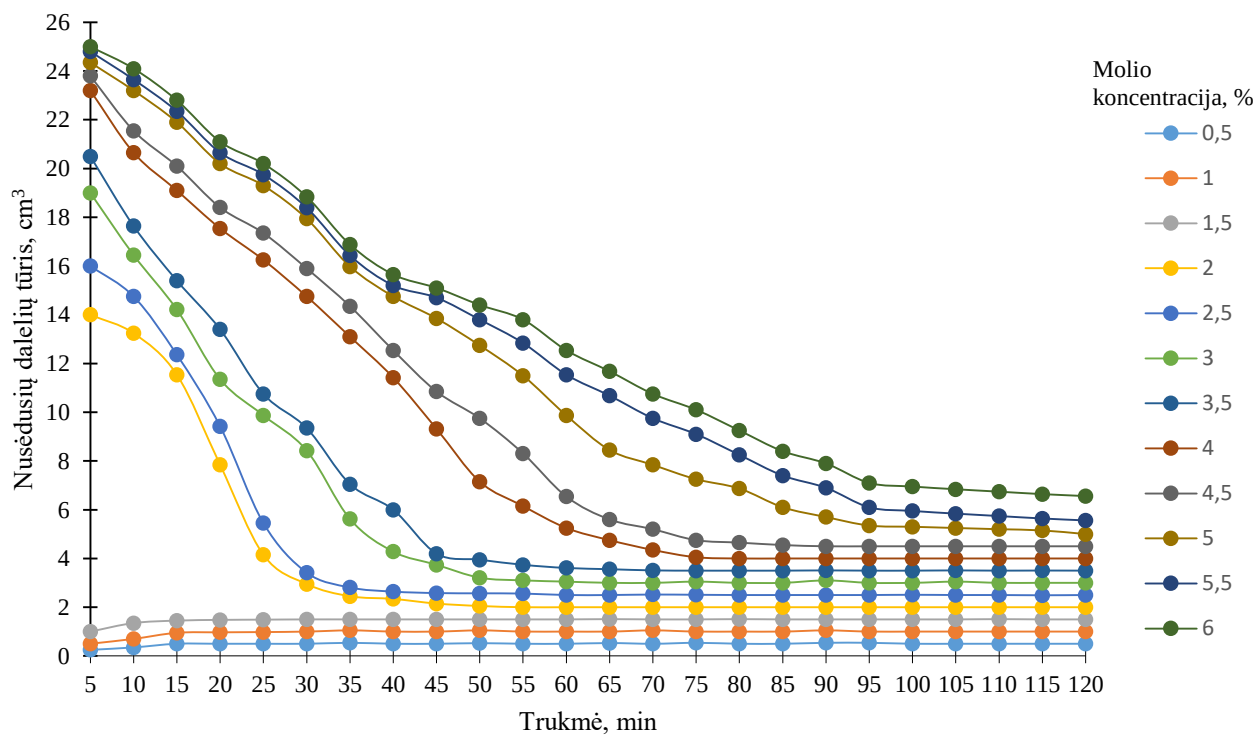
12 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir molio priedu

Iš 12 paveiksle pateiktų duomenų, matoma, kad esant molio koncentracijai nuo 0,5 % iki 1,5 % suspensinėse trąšose esantis molio kiekis nusėda per 20 minučių ir nesudaro stabilios suspensijos. Padidinus molio koncentraciją nuo 2 % iki 4 % trąšose esantis molis nusėda per 75 minutes. Esant 4,5-6 % molio kiekiui suspensija išsisluoksniuoja daug lėčiau, visas molio kiekis nusėda per 95-120 minučių, tačiau kuo didesnė molio koncentracija trąšose – tuo daugiau susidaro stabilaus tūrio nuosėdų. Nusėdusių molio dalelių tūris perskaičiuotas į nusėdimo greitį pateiktas 13 paveiksle. Iš pateiktų kreivių, matoma, kad nusėdimo greitis yra didžiausias per pirmąsias 15 minučių, esant 0,5-1,5 % molio koncentracijai trąšose nusėda maksimalus molio kiekis. Padidinus molio koncentraciją nuo 2 % iki 2,5 % didžioji dalis molio nusėda per 15 minučių, vėliau nusėdimo greitis stabilizuojasi ir ST išsisluoksniavimo trukmė pailgėja iki 45 minučių. Lygiai toks pats efektas stebimas esant 3-6 % molio koncentracijai. Nusėdusių dalelių greitis yra didžiausias 15 minučių intervale, vėliau procesas sulėtėja ir fazių išsisluoksniavimas įvyksta per 95-120 min.



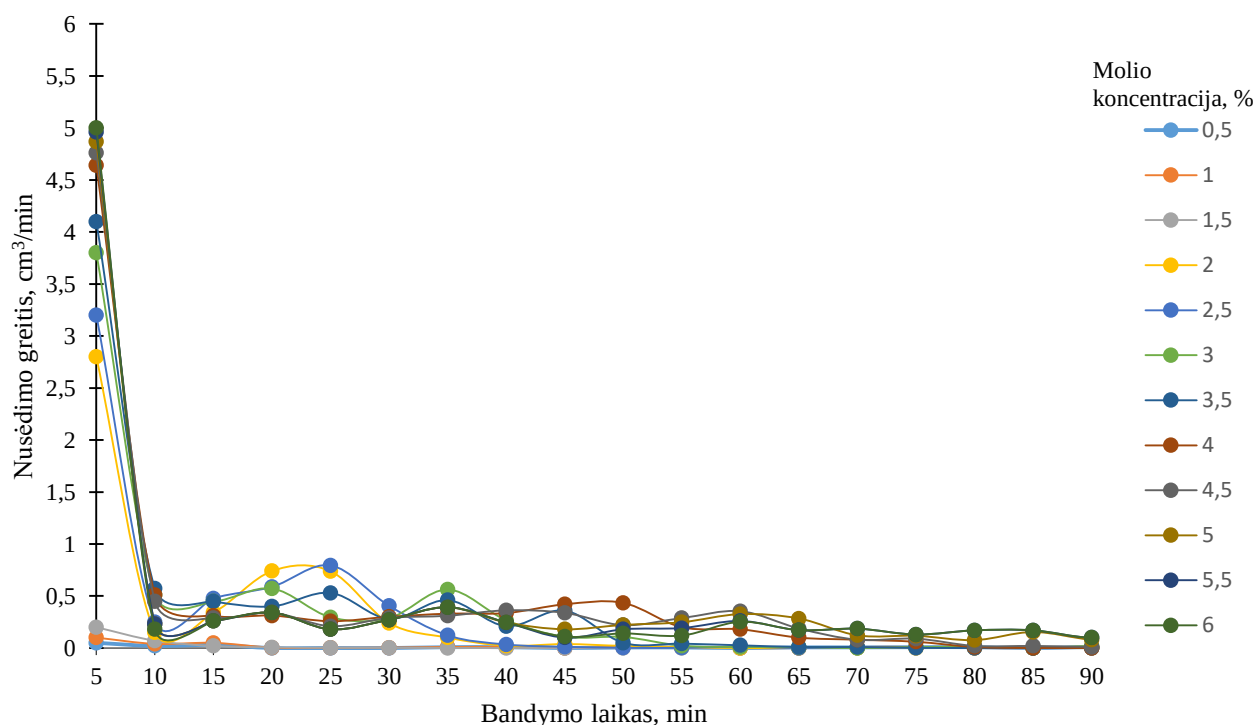
13 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir molio priedu

Tiriant suspendavimo priedo – molio įtaką ST stabilumui, buvo atlikti analogiški tyrimai naudojant NPK 12-12-12+ME markės trąšas pagamintas iš mažiau chemiškai grynų žaliavų. Molio kiekio įtaka nusėdusių dalelių tūrio susidarymui pateikta 14 paveiksle.



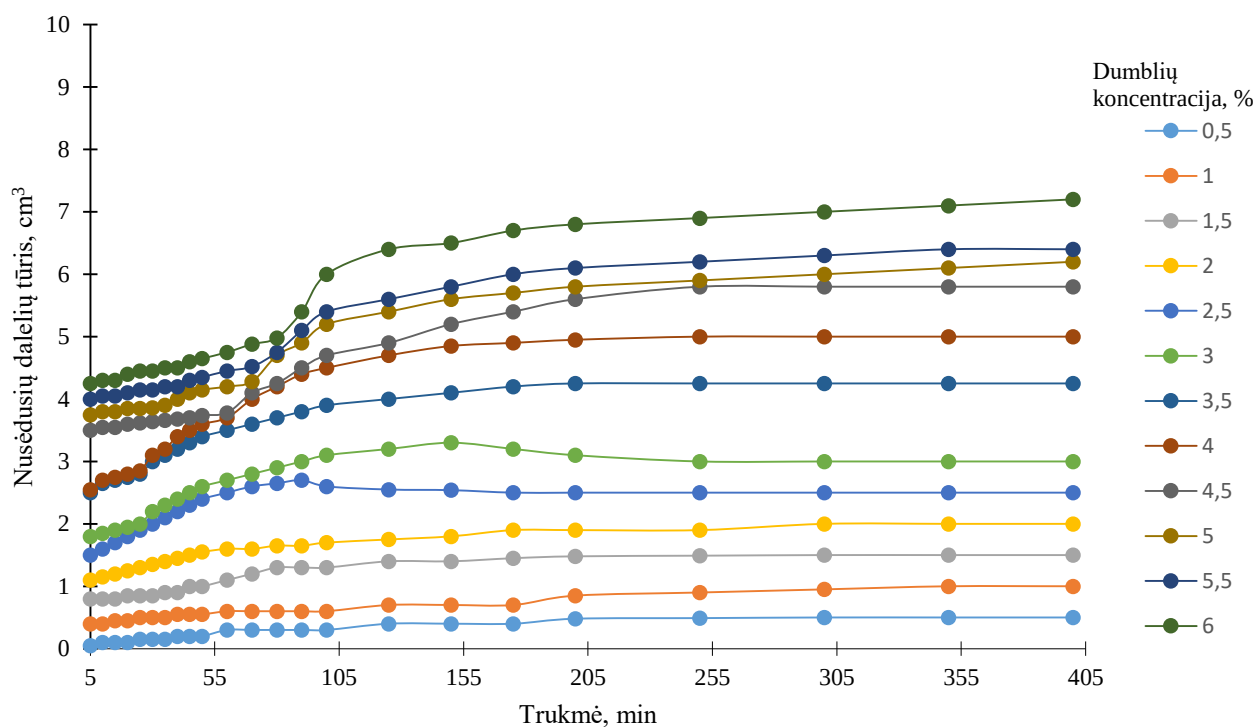
14 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir molio priedu

Iš 14 paveiksle pateiktų duomenų, matoma, kad esant molio koncentracijai nuo 0,5 % iki 1,5 % suspensinėse trąšose esantis molio kiekis nusėda per 10 min. Padidinus molio koncentraciją iki 4 % trąšose esantis molis nusėda lėčiau ir visiškai išsisluoksniavimas trunka iki 55 minučių. Esant didesniam molio kiekiui, suspensijos sluoksniavimasis vyksta tolygiai ir visas molio kiekis nusėda per 85-105 minutes. Apskaičiavus nusėdimo greitį (15 pav.) iš kreivių matyti analogiška situacija: nusėdimo greitis yra didžiausias per pirmąsias 10 minučių, o esant didesnei molio koncentracijai – maksimalus molio kiekis nusėda per 105 min. Galima daryti prielaidą, kad nusėdusių dalelių greitis tiesiogiai priklauso nuo įdėto molio koncentracijos.



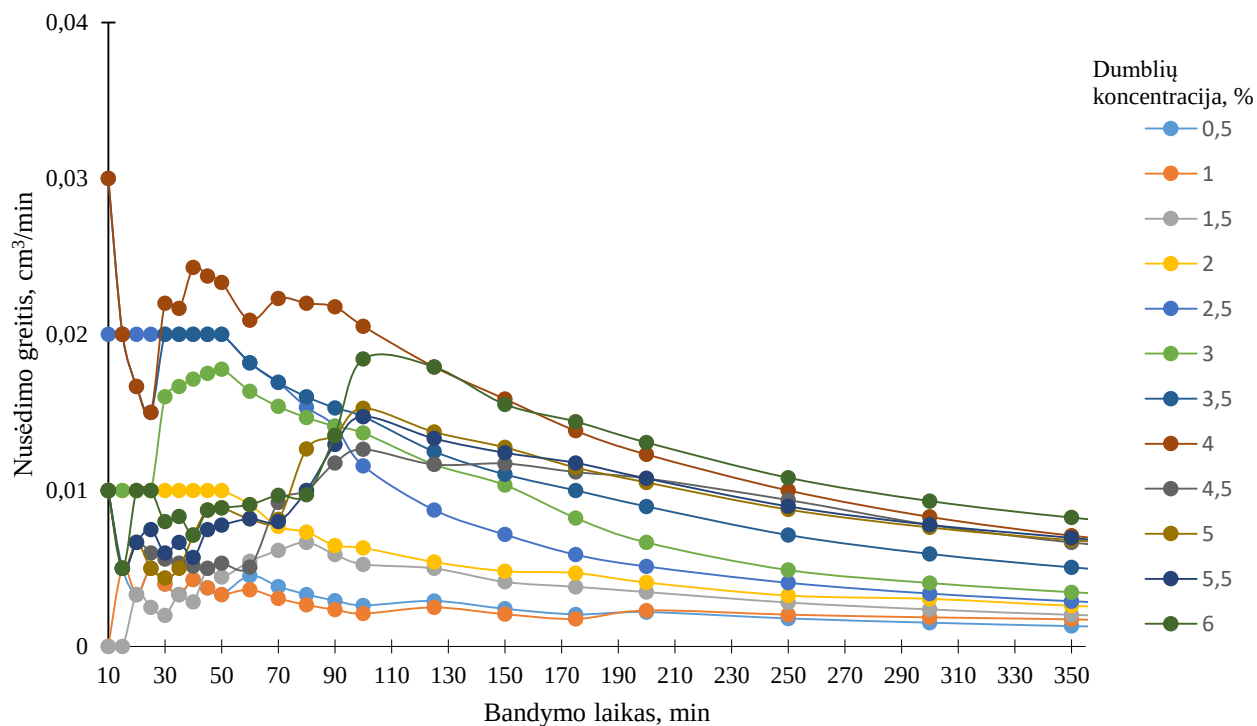
15 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir molio priedu

Apibendrinant suspendavimo priedo – molio įtaką suspensinėms NPK 12-12-12+ME markės trąšoms, pagamintoms iš skirtingo cheminio grynumo žaliavų – didelių skirtumų nematyti. Molis greitai nusėda ir nesudaro pakankamai stabilios suspensijos, todėl kaip stabilizatorius yra neefektyvus. Tačiau, įvertinus gautus rezultatus, patvirtiname literatūroje rastą informaciją, kad ST gamyboje galima naudoti pigesnes, mažiau chemiškai grynas žaliavas. Kadangi molio įtaka suspensijos stabilumui nebuvo efektyvi, tęsiant eksperimentą į ST buvo dedami dumbliai, kurių koncentracija buvo didinama nuo 0,5 % iki 6 %. 16 paveiksle pateikta dumblių nuosėdų tūrio priklausomybė nuo eksperimento trukmės.



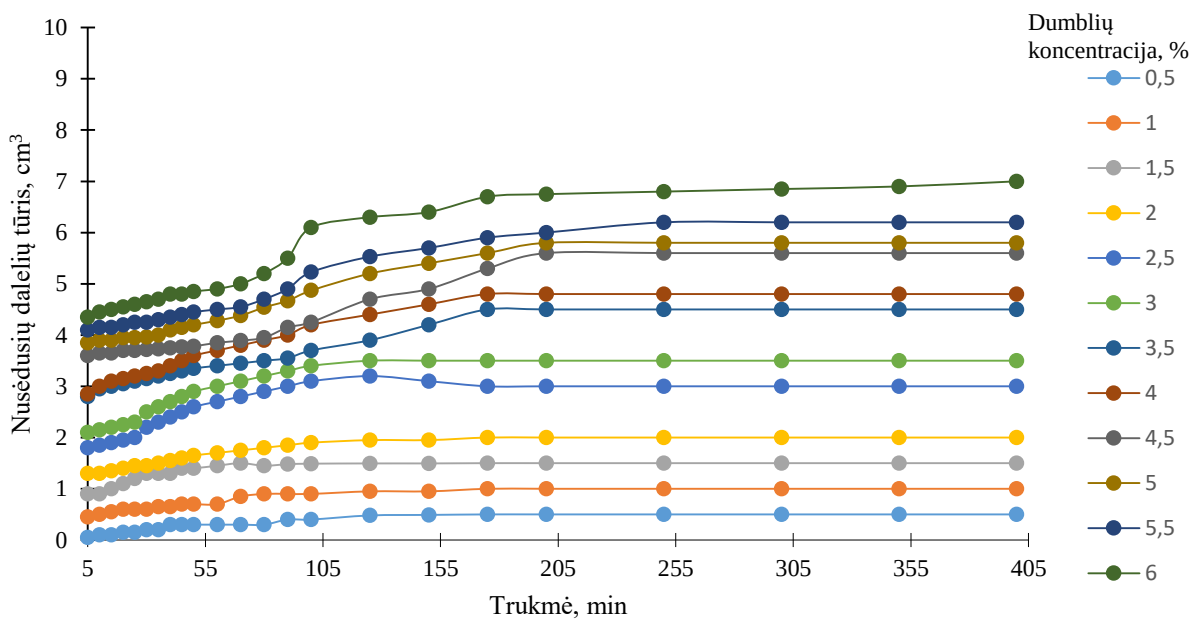
16 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir dumbliu priedu

Iš kreivių matyti, kad suspensija yra stabili, sluoksniavimasis vyksta lėtai ir maksimalus nusėdusių dalelių tūris susidaro per 175-305 minutes. Gauti rezultatai perskaiciuoti į nusėdimo greitį ir pateikti 17 paveiksle.



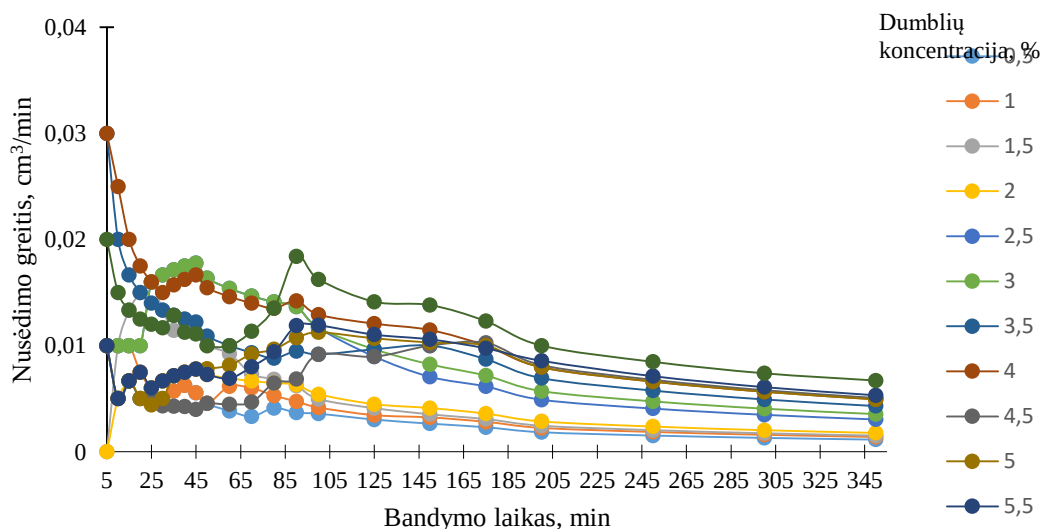
17 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su chelatais ir dumblių priedu

Iš 17 paveikslė pateiktų duomenų, matoma, kad nusėdimo greitis priklauso nuo dumblių koncentracijos. Esant dumblių koncentracijai nuo 0,5 % iki 4 % dalelių nusėdimo greitis yra ekvivalentiškas, suspensija tolygiai sluoksniuojasi ir maksimalus nuosėdų kiekis pasiekiamas per 175-250 minučių. Kai dumblių koncentracija didinama iki 6 %, stebimas staigus nusėdimo greičio pokytis: pradžioje (iki 70 min.) procesas vyksta lėčiau, vėliau kinta šuoliškai, kol pasiekiamas maksimalus nusėdusių dalelių tūris (procesas trunka apie 350 min.). Analogiški tyrimai buvo atlikti NPK 12-12-12+ME markės trąšoms su sulfatais. Dumblių įtaka nusėdusių dalelių tūriui ir susidarymo greičiui pateikta 18 ir 19 paveikslė.



18 pav. Nusėdusių dalelių tūrio priklausomybė nuo bandymo trukmės 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir dumbliu priedu

Iš grafike pateiktų duomenų, matyti, kad didėjant dumblių koncentracijai tolygiai ilgėja ST sluoksniavimosi laikas. Didžioji dalis dumblių nusėda per 125 min., o procesas visiškai pasibaigia pasiekus 305 min.

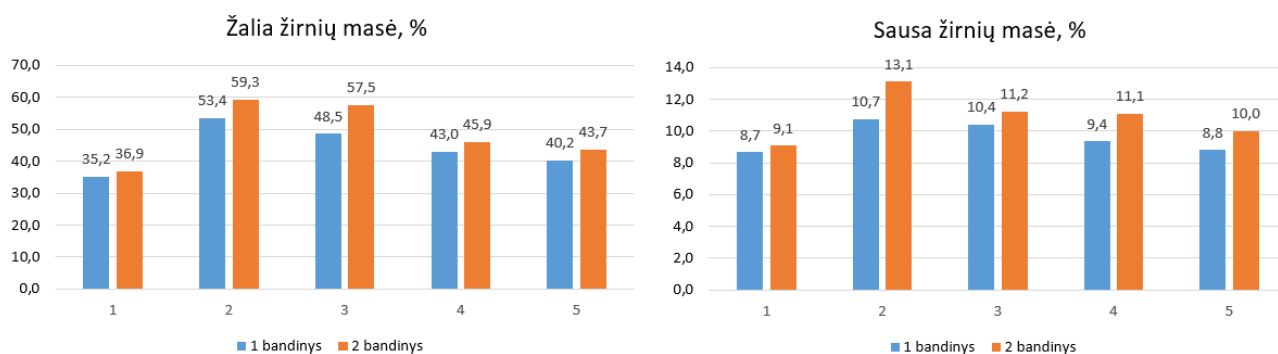


19 pav. Nusėdimo greitis 12-12-12+ME markės trąšose su sulfatais ir dumbliu priedu

Iš gautų eksperimento rezultatų matyti, kad trąšų stabilumui padidinti tinkamiausias priedas yra dumbliai, kurių koncentracija siekia nuo 4 % iki 6 %. Dumbliai sudaro stabilesnę suspensiją ir išlaiko pakibusias daleles tirpalo tūryje iki 350 min. Taip pat pastebėta, kad reikšmingos įtakos suspensinių trąšų stabilumui neturi cheminis žaliavų grynumas, todėl ekonominiu ir ekologiniu požiūriu patartina naudoti pigesnes žaliavas. Todėl buvo patikrintos būtent šių NPK 12-12-12+TE su sulfatais suspensinių trąšų fizikinės ir cheminės savybės. Tankis – 1,307 kg/m³; pH – 6,79; kristalizacijos temperatūra – 6,35 °C; klampa – 5,008 mm²/s.

2.8. Agrocheminio efektyvumo įvertinimas

Agrocheminio efektyvumo įvertinimas buvo atliekamas darant bandimus ant žirnių su NPK 12-12-12+ME markės trąšomis. Žirniai buvo auginami kontroliuojamoje aplinkoje: fotoperiodas – 16 val. dieną, 8 val. naktį, palaikant 400 μmol m⁻²s⁻¹ apšvietimą (70 % raudonos, 15 % mėlynos, 15% baltos spalvos spektro). Temperatūra: dieną – 18-23 °C, naktį – 10-15 °C. Bandymas buvo atliekamas 0,5 l talpos indeliuose pripildytuose „Terraerden“ durpių substrato, kurio sudėtis: azotas – 140-210 mg/l, fosforas – 160-240 mg/l, kalis – 180-270 mg/l, pH – 5,5-6,5, elektros laidumas mS/c <10. Į kiekvieną indelį įsėtą po vieną augalą, augalų tankis – 65 augalai/m². Atliekant agrocheminius tyrimus buvo įvertinta žalia ir sausa augalų masė, tyrimų duomenys pateikti 20 paveiksle. Atlikti bandymai leido padaryti išvadas apie trąšose esančių maisto medžiagų įsisavinimą ir poveikį augalams [30].



20 pav. Agrocheminių bandymų su žirniais rezultatai: 1- kontrolinis bandinys (be trąšų); 2- tręšiant NPK 12-12-12 (su chelatais ir dumbliais); 3-tręšiant NPK 12-12-12 (su sulfatais ir dumbliais); 4 – tręšiant NPK 12-12-12 (su chelatais ir moliu); 5 – tręšiant NPK 12-12-12 (su sulfatais ir moliu)

Iš 20 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad efektyviausios trąšos – NPK 12-12-12+ME, gamintos iš chelatų, kaip suspendavimo priedą naudojant dumblius. Taip yra dėl to, nes chelatizuoti mikroelementai dirvožemyje išlieka ilgesnį laiką augalų įsisavinama forma, palyginti su sulfatais. Tręšiant NPK 12-12-12+ME markės trąšomis, žalia žirnių masė padidėja 20,3 %, o sausa žirnių masė – 3 %. Trąšų įtaka žirnių šaknų sistemai pavaizduota 21 paveiksle.



21 pav. Trąšų įtaka žirnių šaknų sistemai

Kadangi trąšose yra gausu mikroelementų, jie suaktyvina fiziologinius procesus ir skatina kitų mitybos elementų įsisavinimą. Trąšose esantis boras, manganas ir geležis skatina šaknų sistemos ir augalo antžeminės dalies vystymąsi. Apibendrinant, galima teigti, kad pagamintos trąšos yra veiksmingos.

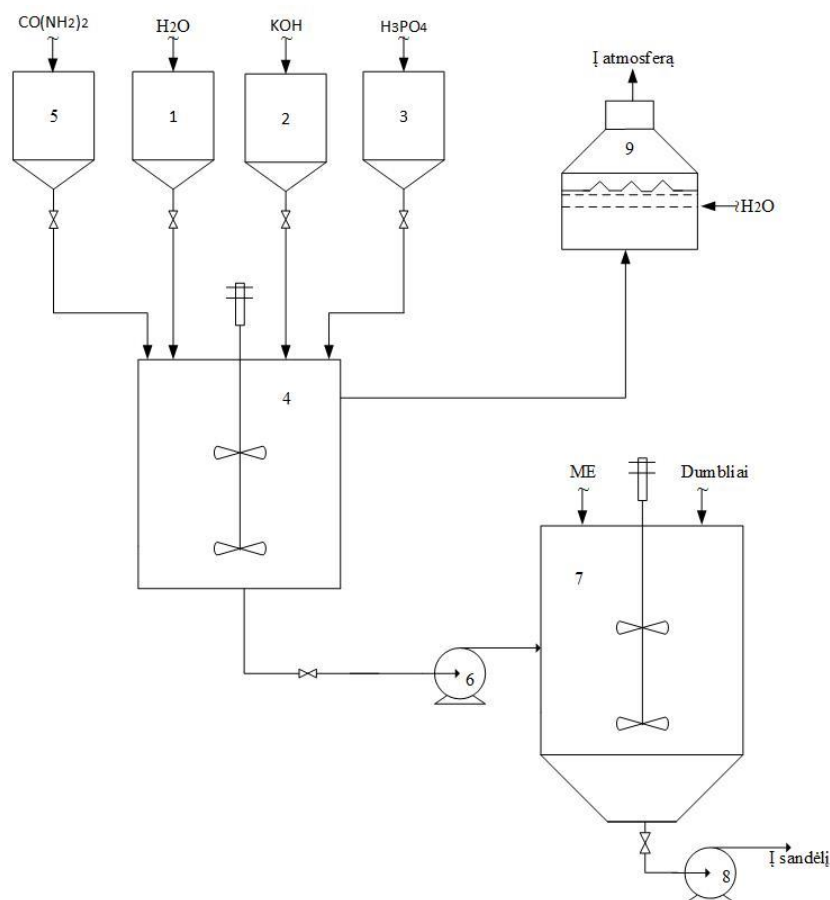
3. Inžinerinė dalis

Gaminant suspensines NPK 12-12-12+ME trąšas galima išskirti tokias gamybos stadijas:

- žaliavų dozavimas;
- stabilizavimo priedo – dumblių paruošimas;
- suspensinių trąšų standartizavimas;
- suspensinių NPK trąšų sandėliavimas ir transportavimas.

Suspensinių trąšų gamybos principinė technologinė schema pateikta 22 paveiksle.

Suspensinės trąšos gaminamos periodinio veikimo technologinėje linijoje. Vandentiekio vanduo (1) ir 85 % koncentracijos ekstrakcinė fosforo rūgštis (H_3PO_4) iš talpyklos (3) tiekiami į reaktorių (4) su maišykle ir aušinimo atvazdžiu bei neutralizuojama 50 % koncentracijos kalio hidroksido tirpalu (KOH) apie 25 min. Reakcijos metu išsiskyrusios dujos nukreipiamos į skruberį (9), iš kurio išvalytos išleidžiamos į atmosferą. Esant 70 °C temperatūrai į reaktorių dozuojamas karbamidas (5), kuris ištirpsta per 15-20 min. Produktas maišomas maišyklės pagalba ir pasiekus mišinio vienalytiškumą siurbliu dozuojamas į sumaišytuvą – standartizatorių (7), į kurį tiekiamos mikroelementų žaliavos ir susmulkinti dumbliai. Standartizatoriuje trąšų tirpalas ir dumbliai maišomi iki homogeniškos masės apie 30 min. Gautos NPK 12-12-12+ME markės trąšos, esant 25 °C temperatūrai iš standartizatoriaus (7) siurbliu (8) tiekiamos į sandėlį. Jei trąšos yra saugomos ilgesnį laiką, numatomas pakartotinis kietųjų dalelių dispergavimas, kuris atliekamas mechaniniu maišymu arba recirkuliacija siurbliu.



22 pav. Suspensinių NPK 12-12-12+ME trąšų gamybos principinė schema: 1 – vandens talpykla; 2 – kalio hidroksido talpykla; 3 – fosforo rūgšties talpykla; 4 – reaktorius; 5 – karbamido talpykla; 6, 8 – siurblys; 7 – standartizatorius; 9 – skruberis

3.1. Maišyklės skaičiavimai

Maišymas yra dažniausiai taikomas technologinis procesas. Norint kokybiškai paruošti suspensines trąšas, reaktoriuje būtina įrengti maišyklę, kurios pagalba gaunamas maksimalus mišinį sudarančių komponentų fazių sąlyčio paviršius. Tai padidina tarpusavio reakcijų intensyvumą ir mišinį padaro vienalytį. Visą tai turi būti pasiekta mažiausiomis energijos sąnaudomis, todėl reikia parinkti tinkamą maišymo būdą, maišyklę, maišymosi trukmę ir intensyvumą. Tuo tikslu apskaičiuojame maišyklės parametrus NPK 12-12-12 markės ST pagal standartinę metodiką [32-33].

Pradiniai duomenys:

- suspensinių trąšų mišinio tankis $\rho = 1300 \text{ kg/m}^3$;
- suspensinių trąšų dinaminė klampa $\mu = 500,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;
- maišyklės apsisukimų skaičius $n = 2 \text{ s}^{-1}$;
- maišyklės menčių skersmenys: $d_1 = 550 \text{ mm}$, $d_2 = 500 \text{ mm}$;
- naudingumo koeficientas $\eta = 0,94$;
- menčių plieno įtempimai $\sigma = 200 \text{ N/mm}^2$.

1. Reaktoriaus skermens (d_M) nustatymas:

$$d_M = 0,7 \cdot D, \text{ m}; \quad (15)$$

$$d_M = 0,7 \cdot 1,9 = 1,33 \text{ m}.$$

čia: D – reaktoriaus skersmuo, m

Suapvalindami iki standartinės vertės priimame, kad reaktoriaus skersmuo 1 metras.

2. Reinoldso kriterijaus (R_e) apskaičiavimas:

$$R_e = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu}; \quad (16)$$

$$R_e = \frac{1300 \cdot 2 \cdot 1^2}{500,8} = 5,19.$$

čia: ρ – suspensinių trąšų mišinio tankis, kg/m^3 ; n – maišyklės apsisukimų skaičius, s^{-1} ; d_M – reaktoriaus skersmuo, m; μ – suspensinių trąšų dinaminė klampa, $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

3. Maišyklės galingumo (N) apskaičiavimas:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \text{ kW}; \quad (17)$$

$$N = 0,5 \cdot 1300 \cdot 2^3 \cdot 1^5 = 5,2 \text{ kW}$$

čia: K_N – galingumo kriterijus

Suapvalindami iki standartinės vertės priimame, kad maišyklės galingumas yra 5,0 kW.

4. Variklio galingumo (N_{var}) apskaičiavimas:

$$N_{var} = \frac{N+N_t}{\eta}, kW; \quad (18)$$

$$N_T = 0,18 \cdot N = 0,18 \cdot 5,0 = 0,9 kW \quad (19)$$

$$N_{var} = \frac{5,0 + 0,9}{0,94} = 6,28 kW$$

čia: η – naudingumo koeficientas; N_T – trinčiai sunaudota galia, kW.

5. Mentelių jėgų pasipriešinimo (r_{01} ir r_{02}) apskaičiavimas:

$$r_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{R^4 - r^4}{R^3 - r^3}, mm; \quad (20)$$

Pirmųjų mentelių:

$$r_{01} = \frac{3}{4} \cdot \frac{275^4 - 27,5^4}{275^3 - 27,5^3} = 206,44 mm$$

Antrųjų mentelių:

$$r_{02} = \frac{3}{4} \cdot \frac{250^4 - 25^4}{250^3 - 25^3} = 187,67 mm$$

čia: R – menčių spindulys, mm; r – stebulės spindulys, mm.

6. Apskaičiuojamos jėgos (P_1 ir P_2) veikiančios mentys:

$$P = \frac{M}{r_0 \cdot z}, N; \quad (21)$$

$$M = 9760000 \cdot \frac{N}{n} = 9760000 \cdot \frac{5}{2} = 24400000 N \cdot mm \quad (22)$$

Jėga, veikianči pirmąsias mentys:

$$P_1 = \frac{24400000}{206,44 \cdot 3} = 39398,05 N;$$

Jėga, veikianči antrąsias mentys:

$$P_2 = \frac{24400000}{187,67 \cdot 3} = 43338,48 N$$

čia: M – sukimosi momentas ant ašies, N·mm; z – menčių skaičius ant ašies.

7. Menčių išlinkimo momento ($M_{išl1}$ ir $M_{išl2}$) apskaičiavimas:

$$M_{išl} = P(r_0 - r), N \cdot mm; \quad (23)$$

Pirmųjų menčių:

$$M_{išl1} = 39398,05(206,44 - 27,5) = 7049887,07 N \cdot mm$$

Antrųjų menčių:

$$M_{išl2} = 43338,48(187,67 - 25) = 7049870,54 \text{ N} \cdot \text{mm}$$

8. Menčių pasipriešinimo momento (W_1 ir W_2) apskaičiavimas:

$$W = \frac{M_{išl}}{[\sigma]}, \text{mm}^3; \quad (24)$$

Pirmųjų menčių:

$$W_1 = \frac{7049887,07}{200} = 35249,44 \text{ mm}^3$$

Antrųjų menčių:

$$W_2 = \frac{7049870,54}{200} = 35249,35 \text{ mm}^3$$

9. Menčių storių (s_1 ir s_2) apskaičiavimas:

$$s = \sqrt{\frac{6 \cdot W}{b}}, \text{mm}; \quad (25)$$

Pirmųjų menčių storis:

$$s_1 = \sqrt{\frac{6 \cdot 35249,44}{275}} = 27,73 \text{ mm}$$

Antrųjų menčių storis:

$$s_2 = \sqrt{\frac{6 \cdot 35249,35}{250}} = 29,09 \text{ mm}$$

čia: b – mentės plotis, mm.

4. Sauga ir sveikata

Cheminiai veiksniai, esantys darbo vietose, gali kelti riziką darbuotojų saugai ir sveikatai dėl šių priežasčių: kenksmingų fizikinių-cheminių, toksikologinių medžiagų savybių, temperatūros arba slėgio, savybės išstumti atmosferos deguonį bei būvio, kuriame cheminės medžiagos yra darbo vietoje. Siekiant nustatyti, kokius pavojus darbo vietoje gali kelti cheminės medžiagos, reikia žinoti jų kenksmingąsias savybes [34].

Saugi ir stabili chemijos pramonės gamyklų veikla priklauso nuo daugybės veiksnių: žaliavų, tarpinių gaminių, galutinių produktų fizikinių ir cheminių savybių, proceso pobūdžio, įrenginių konstrukcijos, apsauginių priemonių efektyvumo. Technologiniuose įrenginiuose, saugyklose, sandėliuose susikaupia daug sproglių ir toksiškų medžiagų, todėl reikalinga imtis specialių priemonių, kad pavojingos medžiagos nepasklistų į aplinką, nekiltų gaisrų, sprogimų bei darbuotojai neapsinuodytų nuodingomis medžiagomis [34].

Sudėtinių trąšų terminis stabilumas, sprogoimo bei degumo savybės keičiasi priklausomai nuo sudedamųjų komponentų savybių ir kiekių, todėl būtina įvertinti komponentų ir jų mišinių pavojingumą sprogoimo ir gaisringumo atžvilgiu. Tam reikia numatyti priemones, kurios leistų išvengti produktų terminio skilimo [34].

Trąšų naudojimo efektyvumas ir ekologinių reikalavimų vykdymas galimas tik laikantis agrocheminių reikalavimų įterpiančias trąšas. Trąšų kiekiai ir maisto medžiagų santykiai turi būti optimaliausi. Taip pat svarbios yra trąšų sandėliavimo sąlygos. Dėl netolygaus tręšimo sumažėja derlingumas, suprastėja žemės ūkio produkcijos kokybė, padidėja aplinkos tarša, o tai iššaukia žalą sveikatai.

Darbo saugai ir sveikatai gresianti rizika turi būti pašalinta arba sumažinta iki minimumo, todėl įmonė privalo remtis rizikos pašalinimo arba sumažinimo principais, kurie pateikti 23 paveiksle.

RIZIKOS PAŠALINIMO ARBA SUMAŽINIMO PRINCIPAI	
• Darbo vietų projektavimas ir darbo organizavimo sistemos; • Darbuotojų aprūpinimas tinkama darbo su cheminiais veiksniais įranga ir šios įrangos techninio aptarnavimo ir remonto tvarkos, garantuojančios darbuotojų saugą ir sveikatą, nustatymas; • Iki minimumo sumažinant skaičių darbuotojų, kurie yra arba gali būti veikiami; • Iki minimumo sumažinant poveikio trukmę ir intensyvumą; • Tinkamos higienos priemonės; • Sumažinant cheminių veiksnių, esančių darbovietėje, kiekius iki minimalių, reikalingų konkrečiam darbui atlikti; • Tinkamų darbo procesų taikymas, tarp jų saugus pavojingų cheminių veiksnių bei atliekų, kuriose jie yra, tvarkymas, saugojimas ir gabenimas darbovietėje; • Darbuotojų informavimas ir mokymas.	

23 pav. Rizikos pašalinimo arba sumažinimo principai [34]

4.1. Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos

Bandymo metu buvo naudojamos šios pavojingos cheminės medžiagos: fosforo rūgštis 85 % (H_3PO_4), kalio hidroksidas 50 % (KOH), mangano sulfatas, vario sulfatas pentahidratas, cinko

sulfatas, vario EDTA, boro rūgštis. Bandymų metu naudotų pavojingų cheminių medžiagų klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) pateikiamas 14 lentelėje.

14 lentelė. Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos ir jų saugos duomenys [35-42]

Cheminė medžiaga	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Ispėjamieji ženklai
85 % fosforo rūgštis	H290: Gali ėsdinti metalus. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. H302: Kenksminga prarijus.	P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301+P330+P331: PRARIJUS: išsiskalauti burną. NESKATINTI vėmimo. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODO (arba plaukų): Nedelsiant nuvilti/pašalinti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. P310: Nedelsiant skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis pas gydytoją. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P406: Laikyti korozijai atsparioje talpykloje, turinčioje atsparią vidinę dangą.	 
45-50 % kalio hidroksido tirpalas	H290: Gali ėsdinti metalus. H302: Kenksminga prarijus. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	P260: Neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301+P330+P331: PRARIJUS: išsiskalauti burną. NESKATINTI vėmimo. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODO (arba plaukų): Nedelsiant nuvilti/pašalinti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. P310: Nedelsiant skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis pas gydytoją.	 
Mangano (II) sulfatas monohidratas	H373: Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. H411: Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	P273: Saugoti, kad nepatektų į aplinką. P302+P352: PATEKUS ANT ODO: nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301+P312: PRARIJUS: Pasijutus blogai, skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją.	 

14 lentelės tęsinys.

Vario sulfatas pentahidratas	H350: Gali sukelti vėžį. H360D: Gali pakenkti negimusiam kūdikiui. H302: Kenksminga prarijus. H318: Smarkiai pažeidžia akis. H317: Gali sukelti alerginę odos reakciją. H373: Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. H410: Labai toksiška vandens organizmas, sukelia ilgalaikius pakitimus.	P201: Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas. P273: Saugoti, kad nepatektų į aplinką. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301+P312: PRARIJUS: Pasijutus blogai, skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P302+P352: PATEKUS ANT ODOS: nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. P308+P313: Esant sąlyčiui arba jeigu numatomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.	   
Cinko sulfatas monohidratas	H302: Kenksminga prarijus. H318: Smarkiai pažeidžia akis. H410: Labai toksiška vandens organizmas, sukelia ilgalaikius pakitimus.	P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P310: Nedelsiant skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis pas gydytoją. P273: Saugoti, kad nepatektų į aplinką. P301+P312: PRARIJUS: Pasijutus blogai, skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją.	  
Vario EDTA	H302: Kenksminga prarijus. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą.	P264: Po naudojimo kruopščiai nuplauti. P270: Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti. P301+P312: PRARIJUS: Pasijutus blogai, skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. P330: Išskalauti burną. P501: Turinį/talpyklą išmesti į patvirtina atliekų šalinimo įrenginį. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P337+P313: Jeigu akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.	

14 lentelės tęsinys.

Boro rūgštis	H360FD: Gali pakenkti vaisingumui arba negimusiam vaikui.	P201: Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas. P202: Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P308+P313: Esant sąlyčiui arba jeigu numatomas sąlytis: kreiptis į gydytoją. P405: Laikykite užrakintą.	
Geležies (II) sulfatas heptahidratas	H302: Kenksminga prarijus. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą. H315: Dirgina odą.	P270: Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti. P301+P312: PRARIJUS: Pasijutus blogai, skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P302+P352: PATEKUS ANT ODO: nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. P501: Turinį/talpą išpilti (išmesti) į įteisintą atliekų šalinimo įmonę.	

4.2. Apsaugos ir prevencinės priemonės

Siekiant užtikrinti saugią darbo aplinką, būtina laikytis saugos ir sveikatos teisės aktų reikalavimų. Darbuotojai turi būti susipažinę su saugos duomenų lapais ir bendrąją darbo sauga, laikantis nurodytos tvarkos, naudotis tik tvarkingais įrenginiais, kurie turi būti nuolat tikrinami.

Dirbant su cheminėmis medžiagomis, patalpose turi būti įrengta ištraukiamoji ventiliacija, užtikrintas pakankamas vėdinimas bei optimali sandėliavimo temperatūra. Cheminės medžiagos turi būti laikomos originaliuose pakuotėse atokiau nuo degių šaltinių. Darbuotojai privalo naudoti asmenines apsaugos priemones: hermetiškus apsauginius akinius ir veido skydelius; rūgštims atsparius drabužius, batus bei prijuostes; filtruojančias dujokaukes ir neopronines pirštines. Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemones, vengti dulkių susidarymo.

Išvados

1. Išanalizavus suspensinių trąšų teoriją, galima teigti, kad suspensinių trąšų asortimentas nėra didelis, tačiau jų poreikis yra, todėl sunaudojami kiekiai ateityje tik didės dėl besikeičiančių ūkių struktūros, ekonominių ir ekologinių principų.
2. Atlikus analizę ir įsivertinus trąšų suderinamumą, buvo pasirinktos tinkamiausios žaliavos suspensinių trąšų gamybai: mažesnio cheminio grynumo mikroelementai, ekstrakcinė fosforo rūgštis, kalio hidroksidas, karbamidas ir suspendavimo priedai: dumbliai bei molis.
3. Buvo pagamintos dvejų suspensinės NPK 12-12-12+ME trąšos ir ištirtos jų cheminės-fizikinės savybės. NPK su chelatais pagamintų trąšų tankis – 1285 kg/m^3 , klampa – $2,51 \text{ mm}^2/\text{s}$, pH – 6,75, kristalizacijos temperatūra – $5,08 \text{ }^\circ\text{C}$; su sulfatais pagamintų trąšų: ρ – 1290 kg/m^3 , pH – 6,67, t_{kr} – $5,15 \text{ }^\circ\text{C}$, V – $3,11 \text{ mm}^2/\text{s}$. Trąšų savybės atitinka joms keliamus reikalavimus.
4. Atlikus priedų įtakos stabilumui tyrimą, galima teigti, kad stabiliausia suspensija gaunama į trąšas įdėjus nuo 4 % iki 6 % dumblių. Suspenduotų trąšų ρ – 1307 kg/m^3 , pH – 6,79, t_{kr} – $6,35 \text{ }^\circ\text{C}$, V – $5,008 \text{ mm}^2/\text{s}$.
5. Inžinerinėje dalyje pateikta principinė technologinė schema suspensinėms NPK 12-12-12+ME trąšoms su dumbliu priedu gaminti.

Literatūros sąrašas

1. Paleckienė, R., Šlinkšienė, R. *Trąšos. Gavimas ir analizė: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2018. ISBN 9786090214718.
2. Paleckienė, R., Sviklas, A.M. *Trąšų agrochemija: metodinė priemonė*. Kaunas: TEV, 2012. ISBN 9786094331312.
3. Sviklas, Alfredas Martynas ir kt. *Sudėtinės trąšos: vadovėlis*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 9789955203155.
4. Eurostat. *Consumption of fertilisers in the EU down 2% in 2021* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-06]. Prieiga per internetą: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/w/ddn-20230630-1>
5. Fertilizers Europe. *Fertilizer Industry Facts and figures 2023* [interaktyvus]. Fertilizers Europe, 2023 [žiūrėta 2023-03-06]. Prieiga per internetą: <https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2023/07/Industry-Facts-and-figures-2023.pdf>
6. Agrochema. *Trąšų rinka: ar po sunkių 2022-ųjų galime tikėtis geresnių 2023 metų?* Straipsnis [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-06]. Prieiga per internetą: <https://www.agrochema.lt/naujienos/trasu-rinka/>
7. DTN Progressive Farmer. *Global Fertilizer Outlook – 3. Positive Potash Outlook Seen With Lower Prices, More Global Demand, Higher Supply* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-06]. Prieiga per internetą: <https://www.dtnpf.com/agriculture/web/ag/crops/article/2023/12/14/positive-potash-outlook-seen-lower>
8. Fertilizers Europe. *Forecast of food, farming and fertilizer use in the European Union 2023-2033* [interaktyvus]. 2024 [žiūrėta 2023-03-06]. Prieiga per internetą: <https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2024/01/Forecast-2023-33-Studio-web.pdf>
9. Statista. *Global demand for agricultural fertilizer by nutrient from 2011/2012 to 2022/2024* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-07]. Prieiga per internetą: <https://www.statista.com/statistics/438930/fertilizer-demand-globally-by-nutrient/>
10. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *World fertilizer trends and outlook to 2022* [interaktyvus]. Rome, 2019 [žiūrėta 2023-03-07]. Prieiga per internetą: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/42d5a668-f44c-4976-8540-8efdb0f4d17b/content>
11. Statista. *Global consumption of agricultural fertilizer from 1965 to 2021, by nutrient* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-07]. Prieiga per internetą: <https://www.statista.com/statistics/438967/fertilizer-consumption-globally-by-nutrient/>
12. MARKET RESEARCH INTELLECT. *Liquid Suspension Fertilizers Market Size By Product, By Application, By Geography, Competitive Landscape And Forecast* [interaktyvus]. 2024 [žiūrėta 2023-03-08]. Prieiga per internetą: <https://www.marketresearchintellect.com/product/global-liquid-suspension-fertilizers-market/>
13. Lemandou Chemicals. *What is „Suspended fertilizer“? The advantage and disadvantage?* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-09]. Prieiga per internetą: <https://www.lemandou.com/news/what-is-suspended-fertilizer-the-advantage-and-disadvantage/>

14. Bogusz, P., Rusek, P. *Suspension Fertilizers: How to Reconcile Sustainable Fertilization and Environmental Protection*. ResearchGate [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2023-03-09]. Prieiga per internetą:
https://www.researchgate.net/publication/355345620_Suspension_Fertilizers_How_to_Reconcile_Sustainable_Fertilization_and_Environmental_Protection
15. Hoover, Lonnie Daniel. *Suspension fertilizers and method of producing same*. Patentas [interaktyvus]. 1978 [žiūrėta 2023-03-09]. Prieiga per internetą:
<https://patents.google.com/patent/US4069034A/en>
16. Palgrave, A.D. *Fluid Fertilizer Science and Technology*. New York, 1991. ISBN 0824777034.
17. Greenhouse Products News. *The Facts about Fertilizer Raw Materials, Availability and Pricing* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2023-03-10]. Prieiga per internetą: <https://gpnmag.com/article/facts-about-fertilizer-raw-materials-availability-and-pricing-0/>
18. ScienceDirect. *Phosphorus Fertilizers* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2023-03-10]. Prieiga per internetą:
<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/phosphorus-fertilizers>
19. Jacob-Lopes, E. Ir kt. *Handbook of Microalgae-Based Processes and Products. Fundamentals and Advances in Energy, Food, Feed, Fertilizer, and Bioactive Compounds*. United States: Academic Press, 2020. ISBN 9780128185360.
20. Boles, J.L., Jones, T.M. *Production of urea – ammonium nitrate suspension fertilizer*. Patentas [interaktyvus]. 1983 [žiūrėta 2023-03-12]. Prieiga per internetą:
<https://patents.google.com/patent/US4439223A/en?q=US4439223>
21. Medium. *Suspension Fertilizer Market Size, Growth, Forecast 2023-2030* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-03-13]. Prieiga per internetą: <https://medium.com/@sachintenrp23/suspension-fertilizer-market-size-growth-forecast-2023-2030-88ef28319d7a>
22. Koujan. Fertilizers and chemicals. *Suspension NPK (w/v)* [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-03-13]. Prieiga per internetą: <https://www.koujan.net/new/Suspension-NPK.php>
23. LST EN 15476:2009. Trašos. *Nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymas pagal Devardą*.
24. Sviklas, A.M. ir kt. *Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2022.
25. Dukštienė, N. ir kt. *Fizikocheminės analizės laboratoriniai darbai: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2011. e-ISBN 9786090206133.
26. Agilent. An Introduction to the Fundamentals of Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-04-05]. Prieiga per internetą:
<https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-faq>
27. Šiaučiūnas, R. ir kt. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: vadovėlis*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. ISBN 9786090204429.
28. Ying, S. ir kt. *Purification and identification of polysaccharide derived from Chlorella pyrenoidosa*. ResearchGate. Publikacija [interaktyvus]. 2007 [žiūrėta 2023-04-10]. Prieiga per internetą: Purification and identification of polysaccharide derived from Chlorella pyrenoidosa | Request PDF (researchgate.net)
29. Tyagi, B. ir kt. *Determination of Structural Modification in Acid Activated Montmorillonite Clay by FT-IR spectroscopy*. ResearchGate. Publikacija [interaktyvus]. 2006 [žiūrėta 2023-04-12].

- Prieiga per internetą: Determination of Structural Modification in Acid Activated Montmorillonite Clay by FT-IR Spectroscopy | Request PDF (researchgate.net)
30. Laužikė, K. ir kt. *Exogenous Phytohormones: Effects on Lettuce Photosynthesis, Antioxidant Response and Growth*. MDPI. Publikacija [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2023-05-01]. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/2311-7524/9/7/792>
 31. Europos parlamento ir tarybos reglamentas (EB) Nr. 2003/2003.
 32. Balandis, Alfredas ir kt. *Chemijos inžinerija: I knyga, vadovėlis*. Kaunas: Technologija, 2006. e-ISBN 9789955259862.
 33. Технологическое оборудование отрасли. *Методика расчета лопастных мешалок* [interaktyvus]. Čiuvašų Respublika [žiūrėta 2024-04-08]. Prieiga per internetą: <http://www.xn--11amhh.xn--p1ai/uchebnik/TOO/700.php>
 34. Valstybinė darbo inspekcija. *Praktiniai nurodymai dėl darbuotojų, kurie gali būti veikiami cheminių veiksnių darbo vietose, saugos ir sveikatos: neprivalomas geros praktikos vadovas*. Vilnius: UAB „Pozicija“.
 35. UAB „Margūnas“. Saugos duomenų lapas MSDL-057 (pagal ES reglamentų 1907/2006, 1272/2008 ir 2015/830 reikalavimus). *Vario sulfatas pentahidratas*.
 36. UAB „Margūnas“. Saugos duomenų lapas MSDL-265 (pagal ES reglamentų 1907/2006, 1272/2008 ir 2015/830 reikalavimus). *Mangano (II) sulfato monohidratas*.
 37. UAB „Margūnas“. Saugos duomenų lapas MSDL-127 (pagal ES reglamentų 1907/2006, 1272/2008 ir 2015/830 reikalavimus). *45-50% kalio hidroksido tirpalas*.
 38. UAB „Margūnas“. Saugos duomenų lapas MSDL-078 (pagal ES reglamentų 1907/2006, 1272/2008 ir 2015/830 reikalavimus). *85% fosforo rūgštis*.
 39. ETiMADEN. Saugos duomenų lapas pagal (EB) Reglamentą Nr. 1907/2006 (REACH). *Boro rūgštis*.
 40. Aplinkos vadyba. *CLP reglamente patvirtintos pavojaus piktogramos* [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-05-01]. Prieiga per internetą: CLP reglamente patvirtintos pavojaus piktogramos (aplinkosvadyba.lt)
 41. ACROS ORGANICS. Saugos duomenų lapas pagal (EB) Reglamentą Nr. 1907/2006 (REACH). *Cinko sulfatas monohidratas*.
 42. UAB „Mavis“. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH). *Geležies (II) sulfatas heptahidratas*.