



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Agnė Butkauskaitė

SUSPENSINIŲ TRAŠŲ GAVIMAS IR ANALIZĖ

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

SUSPENSINIŲ TRAŠŲ GAVIMAS IR ANALIZĖ

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentas

Doc. dr. Rasa Paleckienė

Projektą atliko

Agnė Butkauskaitė

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. E.Valatka

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

Dekano įsakymas Nr. *ST18-F-02-1*
2017 m. gegužės mėn. 02 d.

2017 m. gegužės mėn. 02 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) *Agnei Butkauskaitei*

1. Darbo tema: *Suspensinių trąšų gavimas ir analizė*
2. Darbo tikslas – *išnagrinėti suspensinių trąšų gamybos teoriją ir technologiją bei sukurti suspensines trąšas ir pateikti technologines rekomendacijas jų gamybai.*

Uždaviniai:

1. *Išanalizuoti literatūrą apie suspensinių trąšų poreikį, gamybos technologijas, žaliavas, naudojimą ir asortimentą;*
2. *Parinkti ir įvertinti žaliavas, tinkamas suspensinėms trąšoms gaminti;*
3. *Laboratorinėmis sąlygomis pagaminti suspensines trąšas ir nustatyti jų savybes;*
4. *Sukurti principinę technologinę schemą suspensinių trąšų gamybai ir pateikti technologines rekomendacijas.*

3. Darbo sudėtinės dalys:

- 3.1. *Santrauka*
- 3.2. *Turinys*
- 3.3. *Įvadas*
- 3.4. *Literatūros apžvalga*
- 3.5. *Metodinė dalis*
- 3.6. *Rezultatai ir jų analizė*
- 3.7. *Išvados*
- 3.8. *Bibliografinių nuorodų sąrašas*

Užduoties išdavimo data 2017 m. vasario mėn. 01 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2017 m. birželio 01 d.

Vadovas: doc. dr. Rasa Šlinkšienė
(vardas, pavardė)

(parašas, data)

Užduotį gavau: Agnė Butkauskaitė
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

(Fakultetas)

AGNĖ BUTKAUSKAITĖ

(Studento vardas, pavardė)

CHEMIJOS INŽINERIJA 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Suspensinių trąšų gavimas ir analizė“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 ____ m. _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Agnės Butkauskaitės**, baigiamasis projektas tema „Suspensinių trąšų gavimas ir analizė“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Butkauskaitė, Agnė. Suspensinių trąšų gavimas ir analizė. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologiniai mokslai T000, Chemijos inžinerija 05T

Reikšminiai žodžiai: *suspensinės trąšos, žaliavos, trąšų gamyba, analizės metodai, dumbliai.*

Kaunas, 2017. 60 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame darbe išnagrinėta suspensinių trąšų gamybos teorija ir technologija bei sukurtos suspensinės trąšos ir pateiktos technologinės rekomendacijos jų gamybai.

Literatūros apžvalgoje aptartos trąšų savybės, jų naudingumas, poveikis ir poreikis augalams. Pateikta pagrindinių trąšų gamybos žaliavų ir gamybos būdų apžvalga. Metodinėje ir eksperimentinėje dalyje nurodytos naudotos medžiagos, pateikti fizikiniai, cheminiai ir instrumentiniai analizės metodai. Taip pat išanalizuota naudotų medžiagų bei priedų įtaka suspensinėms trąšoms. Inžinerinėje dalyje išnagrinėta suspensinių trąšų gamybos technologija. Apskaičiuota suspensinių 12–4–18 markės trąšų reaktoriaus maišyklės konstrukciniai skaičiavimai. Taip pat pateikti darbuotojų saugos ir sveikatos sprendimai.

Darbo apimtis – 60 puslapiai. Jį sudaro įžanga, literatūros apžvalga, metodikos aprašymas, eksperimento rezultatai, inžinerinė dalis, maišyklės skaičiavimai, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados, naudotos literatūros sąrašas. Aiškinamajame rašte yra 13 lentelių, 29 paveikslai.

Butkauskaitė, Agnė. *Production and Analysis of Suspension Fertilizers: Master's thesis in Chemical Engineering* / supervisor assoc. prof. Rasa Šlinkšienė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology Sciences T000, Chemical Engineering 05T

Key words: *suspended fertilizers, raw materials, fertilizers production, methods of analysis, seaweed.*

Kaunas, 2017. 60 p.

SUMMARY

Master's thesis analyzes the theory of suspended fertilizer production and technology and created of suspended fertilizers and the technological recommendations for their production.

The literature review discussed fertilizers properties, their usefulness, impact and need for plants. Presented the main fertilizer production of raw materials and production methods review. Methodological and experimental part of the material used to provide physical, chemical and instrumental methods of analysis. Also, the analysis of the materials used and the additives on suspension fertilizers. In engineering part examined suspended fertilizers production technology. Also calculated compound 12–4–18 concentration suspension fertilizers reactor stirrer construction equipment and presented occupational safety and health solutions.

Working volume – 60 pages. It consists of an introduction, literature review, methodology description of the experimental results, the engineering part, project calculations, work safety, conclusions, bibliographical references list. The literature review consists of 13 tables and 29 paintings.

Turinys

Ižanga	8
1. Literatūros apžvalga.....	9
1.1 Trašų gamyba, vartojimas, tendencijos, tarša	9
1.2 Suspensinės trašos ir jų savybės	15
1.3 Suspensinių trašų žaliavos	17
1.4 Suspensinių trašų gamybos technologijos	20
1.5 Suspensinių trašų asortimentas ir paskirtis	23
2. Metodinė dalis.....	24
2.1 Naudotos medžiagos.....	24
2.2 Cheminės analizės metodai	24
2.3 Instrumentinės analizės metodai.....	26
2.4 Fizikinių ir cheminių savybių nustatymo metodai	28
3. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas	29
3.1 Suspensinių trašų gavimas.....	29
3.1.1 Suspensinių trašų gavimas naudojant amonio nitrata ir karbamidą	29
3.1.2 Suspensinių trašų gavimas naudojant karbamidą ir amonio nitrata	32
3.2 Suspensinių trašų stabilizavimas	34
3.2.1 Suspensijos stabilizavimui naudojamų priedų analizė ir įvertinimas.....	34
3.2.2 Įvairių priedų įtaka suspensinių trašų stabilumui	39
4. Inžinerinė dalis.....	49
4.1 Suspensinių trašų gamybos principinė technologinė schema.....	49
4.2 Maišyklės skaičiavimai.....	51
Išvados.....	57
Naudotos literatūros sąrašas	58

Ižanga

Trąšos tai – medžiagos, kurių pagrindinė paskirtis aprūpinti augalus maisto medžiagomis. Cheminiai elementai, būtini augalams augti, vadinami augalų maisto medžiagomis (AMM). AMM skirstomos į: pagrindines (azotas, fosforas ir kalis), antrinės kalcis (kalcis, magnis, natriis ir siera) ir mikroelementines, kurios būtinos augalams nedideliais kiekiais (boras, cinkas, geležis, kobaltas, manganas, molibdenas ir varis).

Trąšos yra klasifikuojamos pagal agregatinę būseną, pagal augalų maisto medžiagų koncentraciją, pagal fiziologinį poveikį. Pagal maisto medžiagų koncentraciją trąšos skirstomos į: nekoncentruotas, kai maisto medžiagų koncentracija yra 20–25 %; koncentruotas – 30–60 %; labai koncentruotas – daugiau, negu 60 %. Pagal fiziologinį poveikį trąšos skirstomos į: rūgščias, neutralias ir šarmines. Augalai dirvoje iš fiziologiškai rūgščių trąšų pasisavina katijoną, o anijonas parūgština dirvos tirpalą. Fiziologiškai šarminių trąšų anijoną asimiliuoja augalai, o katijonas palaipsniui pašarmina dirvos tirpalą. Pagal agregatinę būseną trąšos skirstomos į kietąsias ir skystąsias, skystosios į tikruosius tirpalus ir suspensines.

Lietuvoje gaminama daugybė įvairių biriųjų ir skystųjų trąšų, tačiau suspensinės trąšos (ST) negaminamos. Pagrindinė priežastis – neišvystytas aptarnavimas dėl specialios technikos stokos. Perspektyvoje, suspensinės trąšos galėtų būti gaminamos skystųjų trąšų gamybos centruose, o ūkininkai – aptarnaujami nedideliu atstumu. Iki tol reikėtų padidinti suspensinių trąšų populiarumą Lietuvoje. Suspensinėse trąšose gali būti visos pagrindinės, antrinės ir mikroelementinės augalų maisto medžiagos, o augalai galėtų pasisavinti optimalų, jiems reikalingą maisto medžiagų kiekį. Norint dirvožemyje išlaikyti teigiamą azoto, fosforo ir kalio balansą, visų markių trąšos, naudojamos augalams tręšti, turi būti tiksliai apskaičiuotos atsižvelgiant į augalų ir dirvožemio savybes bei tręšimo sezoniškumą, bei klimatinės sąlygas.

Šio darbo tikslas išnagrinėti suspensinių trąšų gamybos teoriją ir technologiją bei sukurti suspensines trąšas ir pateikti technologines rekomendacijas jų gamybai. Norint pasiekti darbo tikslą iškelti tokie uždaviniai:

1. Išanalizuoti literatūrą apie suspensinių trąšų poreikį, gamybos technologijas, žaliavas, naudojimą ir asortimentą;
2. Parinkti ir įvertinti žaliavas, tinkamas suspensinėms trąšoms gaminti;
3. Laboratorinėmis sąlygomis pagaminti suspensines trąšas ir nustatyti jų savybes;
4. Sukurti principinę technologinę schemą suspensinių trąšų gamybai ir pateikti technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

Norint pasiekti darbo tikslą bus išanalizuota: trąšų gamyba, vartojimas, tendencijos, tarša; suspensinės trąšos ir jų savybės; suspensinių trąšų žaliavos; suspensinių trąšų gamybos technologijos; suspensinių trąšų asortimentas ir paskirtis.

1.1 Trąšų gamyba, vartojimas, tendencijos, tarša

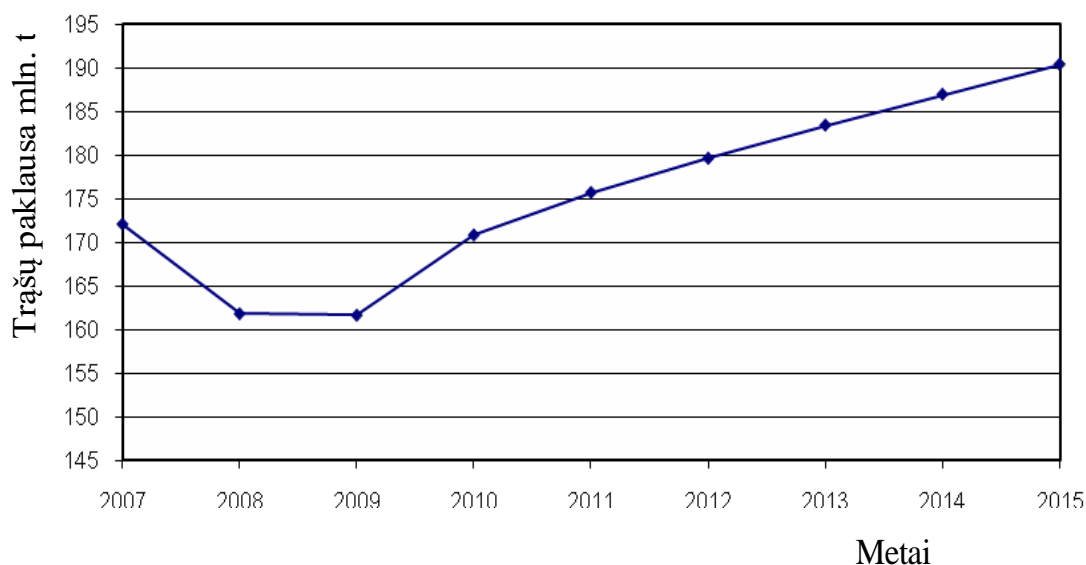
Europos sąjungoje (ES) kasmet pagaminama apie 18 mln. t, o sunaudojama iki 16,5 mln. t veikliųjų medžiagų (VM) ir pasauliniu mastu šie kiekiai sudaro 7 – 10 %. Metinė ES trąšų pramonės apyvarta siekia 13,2 mlrd. Eur, o metinės investicijos yra per 1,2 mlrd. Eur. Paprastai per metus pasaulyje pagaminama iki 235 mln. t, o sunaudojama iki 180 mln. t azoto, fosforo ir kalio VM. Prognozuojama, kad iki 2019 m. šių trąšų poreikiai VM sieks apie 200 mln. t. Daug jų sunaudos Lotynų Amerikos, Afrikos, Azijos šalys, kurios anksčiau neturėjo finansinių galimybių įsigyti reikalingo jų kiekio. Gyvenimo lygis daugelyje šių šalių gerėja, statomos naujos gamyklos, ieškoma žaliavų ir dujų tiekėjų, be to, Kinija, Indija, Alžyras, Egiptas, Iranas, Pakistanas, Šiaurės Afrikos šalys, Baltarusija trąšoms įsigyti skiria subsidijas. ES Žemės ūkio komiteto duomenimis, auginant kviečius, trąšoms vidutiniškai tenka apie 200, miežiams – 150 Eur/ha, tačiau šie duomenys kasmet priklauso nuo klimato ir vietos bei būna skirtingi. Prognozuojama, kad iki 2025 m. trąšų naudojimas ES didės (azoto – 1,3 %, fosforo – 8 %, kalio – 13,1 % VM), kartu griežtės ir ekologiniai trąšų naudojimo reikalavimai. Azoto trąšų poreikis mažės ne tik dėl ekologinių tikslų ar nitratų išplovimo, bet ir dėl būtinybės mažinti anglies dioksido emisiją, sukiamų klimato kaitos problemų. Todėl trąšų gamintojai daug dėmesio skiria saugiai aplinkai ir kokybiškų trąšų gamybai, o žemdirbius ragina jas naudoti tikslingai, laikantis mokslo parengtų rekomendacijų. ES pagal azoto trąšų rūšis sunaudojama: amonio nitrato – 60 %, karbamido – 21 %, NPK trąšų – 13 %, kitų trąšų – 6 %. Jungtinės Tautos ir ES dėl anglies dioksido emisijos į atmosferą mažinimo, karbamido naudotojams rekomenduoja amidinį karbamido azotą keisti nitratiniumi [1].

Dirvožemio derlingumas – tai gebėjimas aprūpinti augalus per visą jų augimo bei vystymosi laikotarpį reikalingais mitybos elementais: vandeniu ir oru. Dirvožemio derlingumas priklauso nuo tokių elementų kaip: vanduo ir augalų mitybos elementai. Jei dirvožemis aprūpina augalus pakankamais vandens ir mitybos elementų kiekiais, gaunami dideli derliai. Didelis dėmesys turi būti skirtas pagrindinėms dirvožemio derlingumo sąlygoms: dirvožemio tankiui, struktūrai ir poringumui, drėgmės ir šilumos režimui, dirvožemio mikroflorai ir faunai, organinių medžiagų ardymui, humuso sintezei, augalų mitybai, dirvožemio užteršimui piktžolėmis, augalų ligų bei

kenkėjų pradais ir t.t. Nuo dirvožemio fizikinių savybių priklauso ar dirva ilgai gali išlaikyti vandenį. Tik vienodas, nuolatinis ir kūrybingas rūpinimasis visais augalų ir dirvožemio mikroorganizmų gyvenimo veiksniais leidžia kasmet gauti vienodą ir gausų derlių [2, 3].

Trąšose esančių maisto medžiagų vartojimas po krizės vėl pradėjo didėti nuo 2010 metų ir prognozuojama, kad toliau augs. Buvo manoma, kad pasaulinė visų trąšų maisto medžiagų paklausa augs po 2,0 % per metus nuo 2011 iki 2015 metų. Pasaulyje bendrai sunaudojamo azoto balansas 2011–2013 metais padidėjo ~4 %; 2014 metais ~7 % ir 2015 m. padidės iki 10 % lyginant su 2010 metais. Fosforo sunaudojimas nuo 2010 m. iki 2011 m. padidėjo 3 %, o iki 2015 m. padidės iki 6 %. Kalio paklausa visame pasaulyje procentais išaugs nuo 24 % 2011 m. iki 44 % 2015 m. [4].

Atsižvelgiant į pateiktus duomenis ir į veiksnius, kurie daro įtaką trąšų maisto medžiagų poreikiui (meteorologinės sąlygos, ligos, optimalus dirvožemio pH, dirvožemio drėgmė, temperatūra), buvo prognozuojamas paklausos kitimas iki 2015 metų. Iš viso trąšų maisto medžiagų ($N + P_2O_5 + K_2O$) vartojimas turėtų pasiekti 190.400.000 tonų iki 2015 metų pabaigos. 1.1 paveiksle pateikta visų trąšų pasaulinės paklausos kitimo tendencijos (milijonais tonų) 2007–2015 metais.



1.1 pav. Visų pasaulyje suvartojamų trąšų kiekio kitimas 2007–2015 metais (milijonais tonų) [4]

Pasaulinė trąšų maisto medžiagų paklausa pagal atskirus komponentus ir bendrai pateikta 1.1 lentelėje, iš kurios matyti, kad per pastaruosius ketverius metus trąšų paklausa padidėjo 5,2 % N, 5,8 % P_2O_5 ir 9,2 % K_2O .

1.1 lentelė. Pasaulinė augalų maisto medžiagų paklausa 2011–2015 m. (tūkst. tonų) [4]

Maisto medžiagos tūkst. t.	Metai				
	2011	2012	2013	2014	2015
Azotas (N)	105 348	107 374	109 299	111 109	112 909
Fosforas (P ₂ O ₅)	41 679	42 562	43 435	44 245	45 015
Kalis (K ₂ O)	28 679	29 682	30 683	31 594	32 453
Bendras (N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)	175 706	179 618	183 417	186 948	190 377

Trąšų metinė augimo paklausa skirtingų pasaulio regionų 2011–2015 m. pateikta 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Trąšų sunaudijimas pasaulio regionuose nuo 2011 iki 2015 m. [4]

Regionas	Metinis augimo tempas			
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Bendras (N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)
Pasaulyje	1,7 %	1,9 %	3,1 %	2,0 %
Afrika	1,9 %	3,3 %	4,3 %	2,5 %
Amerika	1,6 %	2,3 %	2,3 %	1,9 %
Šiaurės Amerika	0,8 %	0,9 %	1,2 %	0,9 %
Lotynų Amerika	3,1 %	3,5 %	3,3 %	3,3 %
Azija	1,9 %	1,7 %	4,0 %	2,1 %
Vakarų Azija	2,9 %	2,9 %	6,7 %	3,2 %
Pietų Azija	2,6 %	2,9 %	2,7 %	2,7 %
Rytų Azija	1,4 %	0,9 %	4,4 %	1,8 %
Europa	1,3 %	1,7 %	2,1 %	1,5 %
Centrinė Europa	2,3 %	4,5 %	3,2 %	2,8 %
Vakarų Europa	-0,2 %*	-0,7 %*	1,0 %*	-0,1 %*
Rytų Europa ir Centrinė Azija	3,5 %	3,5 %	3,2 %	3,4 %
Okeanija	1,0 %	2,8 %	4,3 %	2,1 %

*,-“ reiškia ne augimą, o sumažėjimą

Azoto paklausa labiausiai padidėjo Rytų Europoje ir Azijoje (3,5 %) bei Lotynų Amerikoje (3,1 %), fosforo – Centrinėje Europoje (4,5 %), kalio poreikis labiausiai išaugo Vakarų Azijoje (6,7 %) [4].

Analizuojant trąšų rinką didžiausią dėmesį reikia skirti Amerikai, nes ji stambiausia trąšų vartotoja. Dalis Amerikos suvartoja 23 % visų pasaulio trąšų, Šiaurės Amerika –13 % ir Lotynų

Amerika –10 %. Jungtinėse Amerikos Valstijose per 2011 – 2015 metų laikotarpį buvo stebimas kalio perteklius ir azoto bei fosforo deficitas.

Pagal atskiras maisto medžiagas Šiaurės Amerika pasaulyje suvartoja 13,1 % azoto, 11,4 % fosforo, o 17,3 % kalio. Azoto, fosforo ir kalio paklausos augimas 2011 ir 2015 metais buvo 0,8, 0,9 ir 1,2 %. Pagrindiniai trąšų vartotojai Šiaurės Amerikoje yra JAV ir Kanada. Trąšų maisto medžiagų tiekimo/paklausos pusiausvyra rodo, kad regione labiausiai aktualus azoto trąšų importas. Fosforo importas gali tapti aktualus dėl vis didėjančios paklausos ir beveik statiško tiekimo. Teigiamą kalio balansą regione lemia mažesnė už pasiūlą paklausa.

Lotynų Amerika pasaulyje suvartoja azoto 6,4 %, fosforo 12,4 %, o kalio 18,4 %. Per metus azoto, fosforo ir kalio paklausos augimas 2011 ir 2015 metais buvo 3,1, 3,5 ir 3,3 %. Pagrindiniai trąšų vartotojai Lotynų Amerikoje yra Brazilija, Argentina ir Meksika. Trąšų maisto medžiagų tiekimo/paklausos pusiausvyra rodo, kad azoto eksportas padidėjo nuo 2012 metų, o fosforo ir kalio importas ir toliau mažėjo [4].

Kaip didžiausia azoto importuotoja pasaulyje, didžiąją dalį Jungtinės Amerikos Valstijos importuoja bevandenio amoniako ir karbamido pavidale. Svarbu pažymėti, kad bevandenio amoniako forma importuojamas azotas Jungtinėse Amerikos Valstijose yra naudojamas fosfatų, tokių kaip amonio hidro fosfato (DAP) ir amonio dihidrofosfato (MAP), kurie po to paprastai eksportuojami, gamybai. Jungtinės Amerikos Valstijos yra didžiausia pasaulyje fosforo eksportuotoja. Dažniausiai eksportuoja 40–45 % savo produkcijos. Be JAV fosforo trąšas taip pat importuoja Indija, Brazilija ir Kanada. Didžiąją dalį kalio Jungtinės Amerikos Valstijos importuoja savo vidaus poreikiams. Didžiausios pasaulio kalio atsargos yra į šiaurę nuo Kanados sienos [5].

Pagal 2013 m. Tarptautinės trąšų asociacijos (IFA) Žemės ūkio komiteto prognozę, pasaulinis trąšų suvartojimas per metus augs pagal metinę normą 1,8 %, t.y. iki 194 mln. t augalų maistinių medžiagų. 2017 m. yra prognozuojamas visų trijų pagrindinių augalų maisto medžiagų paklausos padidėjimas (1.3 lentelė), nurodant vidutinius metinius augimo tempus 1,5 % N, 1,8 % P ir 3,0 % K [6].

1.3 lentelė. Pasaulinė trąšose esančių AAM paklausa 2012–2017 m. (mln. tonų) [6]

Maisto medžiagos mln. t.	Metai		
	2012 (f*)	2013 (f*)	2017 (p*)
Azotas (N)	107,8	109,4	115,8
Fosforas (P ₂ O ₅)	41,3	40,7	45,0
Kalis (K ₂ O)	28,9	29,0	33,2
Bendras (N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)	178,0	179,1	194,0

• - f – faktas, p – prognozė

Iš viso augalų maisto medžiagų pardavimai trąšų ir pramonės sektoriuose 2017 m. yra prognozuojama 255 mln. t, o tai reiškia padidėjo 11 % per 2012 m. ir vyrauja vidutinis metinis augimo tempas 2,2 % [6]. Analizuojant pasaulio aprūpinimo – poreikio balanso rodiklius, pagal atskirus elementus (1.4 – 1.6 lentelės), matyti panašios tendencijos.

1.4 lentelė. Pasaulinis azoto aprūpinimo – poreikio balansas mln. t [6]

Maisto medžiagos mln. t. N	Metai				
	2013	2014	2015	2016	2017
Azoto aprūpinimas					
Poreikis	173,5	177,3	184,3	188,7	199,5
Galimas naudojimas	150,4	153,5	159,6	164,0	169,8
Azoto poreikis					
Trąšose	109,4	111,3	112,9	114,4	115,9
Ne trąšose	29,7	31,0	32,7	34,3	35,7
Paskirstymo nuostoliai	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6
Visas poreikis	141,5	144,7	148,1	151,3	154,2

Pasaulinis fosforo rūgšties poreikis visoms reikmėms yra prognozuojama, kad augs 2 % per metus t.y. iki 46,5 mln. t P₂O₅ 2017 m [6].

1.5 lentelė. Pasaulinis fosforo rūgšties aprūpinimo – poreikio balansas mln. t [6]

Maisto medžiagos mln. t. P ₂ O ₅	Metai				
	2013	2014	2015	2016	2017
Fosforo aprūpinimas					
Poreikis	54,6	57,2	58,7	60,3	63,7
Galimas naudojimas	45,6	46,9	48,5	50,2	52,0
Fosforo poreikis					
Trąšose	36,1	37,1	38,1	39,0	39,8
Ne trąšose	5,2	5,4	5,5	5,7	5,8
Paskirstymo nuostoliai	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9
Visas poreikis	42,1	43,3	44,5	45,5	46,5

Numatyta, kad pasaulinis kalio poreikis padidės nuo 49,7 mln. t K₂O 2013 metais iki 59,6 mln. t 2017 metais [6].

1.6 lentelė. Pasaulinis kalio aprūpinimo – poreikio balansas mln. t [6]

Maisto medžiagos mln. t. K ₂ O	Metai				
	2013	2014	2015	2016	2017
Kalio aprūpinimas					
Poreikis	49,7	50,4	54,5	56,6	59,6
Galimas naudojimas	41,7	42,6	45,8	47,2	49,7
Kalio poreikis					
Trąšose	29,0	29,9	31,2	32,3	33,2
Ne trąšose	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1
Paskirstymo nuostoliai	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1
Visas poreikis	32,7	33,7	35,1	36,3	37,4

Bendrai planuojama, kad pasaulinė trąšų paklausa per ateinančius penkerius metus augs 1,5-2 % per metus. Vidutinės trukmės laikotarpiu, pasaulinis trąšų suvartojimas turėtų augti vidutiniškai 1,7 % per metus ir turėtų pasiekti 199,4 mln. t augalų maisto medžiagų 2019 m. Prognozuojamas padidėjimas visų trijų pagrindinių augalų maisto medžiagų, kurių vidutinis metinis augimo tempas yra 1,3 % N, 2,1 % P ir 2,4 % K. Iš viso trąšų pardavimai pramonės sektoriuose 2019 metais yra prognozuojami 264 mln. t augalų maisto medžiagų. Tai yra 10 % daugiau nei 2014 m [6].

Taršos atžvilgiu, suspensinės trąšos sukelia panašius pavojus žmogui ir aplinkai kaip ir azoto tirpalai, išskyrus tai, kad naudojant ekstrakcinę ortofosforo rūgštį, papildomus pavojus sudaro joje esantys fluoridai, kurie sukelia pavojų žmogaus dantų emalei, o taip pat neigiamai veikia augalus ir gyvūnus. Skystųjų trąšų patekimas į gruntinius vandenis arba vandens telkinius gali sukelti eutrofikacijos procesus žymiai aktyviau negu azoto tirpalai, nes jose yra ir azotas ir fosforas. Didelį pavojų žmogui ir aplinkai gali sukelti skystųjų ir suspensinių trąšų gamybai naudojamos rūgštys – fosforo (54–76 % P₂O₅) arba azoto rūgštis. Kadangi šios rūgštys naudojamos koncentruotos, jų lašai ar pūslai gali sukelti stiprius odos arba akių nudegimus. Pažeistas vietas būtina apdoroti iš karto, t. y., nuplauti dideliu švaraus vandens kiekiu. Kaip ir visos rūgštys, šios rūgštys yra koroziškai aktyvios, todėl jų laikymui, transportavimui ir perdirbimui reikalingi įrengimai pagaminti iš specialaus plieno, nes jų išsiliejimas pavojingas ne tik žmogui, bet ir aplinkai. Visos rūgščių atliekos turi būti surenkamos į specialias talpyklas, po to neutralizuojamos arba perdirbamos [3]. Įvairių cheminių medžiagų emisija ES yra kontroliuojama. 1.7 lentelėje pateikiamas 2015 metų trąšų aplinkosaugos išmetimai Europoje [5].

1.7 lentelė. Emisijos kiekis t, 2015 metais

Emisijos tipas		Metinis emisijos kiekis tonomis	Svertinis emisijos kainos vidurkis (kg emisijos vienai t pagaminti)
Azotas vandenyje	Karbamido produkcija	1,868	0,27
	Amonio nitrato produkcija	1,774	0,27
	Kalcio amonio nitrato produkcija	252	0,03
	NPK produkcija	1,105	0,71 t N 0,12 t NPK
Amoniakas ore	Karbamido produkcija	3,416	0,60
	Amonio nitrato produkcija	1,107	0,16
	Kalcio amonio nitrato produkcija	1,161	0,11
	NPK produkcija	3,956	2,47 t N 0,41 t NPK

1.8 lentelėje pateikiama 2015 metų NPK trąšų emisija augalams ir naujiems augalams [5].

1.8 lentelė. NPK trąšų emisija

Emisija	Augalai		Nauji augalai	
	Nitrofosfatų mišinys (15–15–15)	Įvairių rūgščių mišinys (15–15–15)	Nitrofosfatų mišinys (15–15–15)	Įvairių rūgščių mišinys (15–15–15)
NH ₃ į orą emisija	68 %	68 %	68 %	68 %
mg NH ₃ /normali m ³ į orą emisija	71 %	71 %	71 %	71 %
N vandenyje emisija	88 %	88 %	88 %	88 %
P vandenyje emisija	96 %	-	96 %	-

1.2 Suspensinės trąšos ir jų savybės

Trąšoms, kaip rinkos produktui, svarbiausi rodikliai yra jų sudėtis, maisto medžiagų koncentracija ir agregatinė būseną. Pagal pastarąjį rodiklį jos gali būti biriosios ir skystosios [7].

Suspensinės trąšos (ST) – skystosios trąšos, kuriose yra dispersinių neištirpusių druskų, stabilizuojančių medžiagų ir kitų komponentų dalelių. Jose yra bent vienas iš N, P, ir K elementų, ir jų santykis yra iš anksto nustatytas pagal auginamų augalų rūšį. Suspensinės trąšos yra dvifazės trąšos, kuriose kietosios dalelės, pavyzdžiui, augalų maisto medžiagos, yra suspenduotos vandeninėje fazėje su suspenduojančio agento, pavyzdžiui, molio pagalba. Šio tipo trąšos linkę sudaryti nuosėdų fazę, todėl jų saugojimas ir naudojimas yra sudėtingesnis nei skystųjų trąšų. Siekiant palengvinti vienodą neištirpusių augalų maisto medžiagų pasiskirstymą kai kuriais atvejais suspensinėms trąšoms gali prireikti mechaninio maišymo, maišyklės. Neištirpusių dalelių nusėdimo greitis priklauso nuo dalelių dydžio, tankio ir suspenduotų kristalų formos, taip pat nuo

tirpalo fazės tankio, jo klampumo ir tirpalo standumo. Suspensinių trąšų mikroelementų šaltinis gali būti toks pat kaip ir biriųjų trąšų. Suspensinės trąšos lyginant su skystosiomis turi šiuos privalumus: augalų maisto medžiagos ir mikroelementai gali būti naudojami iš santykinai nebrangių šaltinių; į suspensiją gali būti įtraukti didesni kiekiai mikroelementų, negu gali būti ištirpinta tirpale [7]. Skystųjų, suspensinių ir biriųjų trąšų skirtumų palyginimas pateiktas 1.9 lentelėje.

1.9 lentelė. Skystųjų, suspensinių ir biriųjų trąšų savybės [3, 7]

Skystosios trąšos	Suspensinės trąšos	Biriosios trąšos
<ul style="list-style-type: none"> • maisto medžiagos lengvai ir greitai įsisavinamos augalų; • tinka pagrindiniam ir papildomam augalų tręsimui; • skatina šaknų sistemos augimą ir vystymąsi; • sumažina streso poveikį augalams; • naudotinos kartu su augalų apsaugos priemonėmis; • galima naudoti su irigaciniu vandeniu; • mažesnė tręšimo darbų savikaina. 	<ul style="list-style-type: none"> • pigesnės už skystąsias, nes gali būti naudojamos mažiau chemiškai grynos žaliavos joms gaminti; • didesnė maisto medžiagų koncentracija, negu skystose, ypač galima padidinti kalio ir azoto koncentraciją; • didesnė mikroelementų koncentracija negu skystosiose; • mažiau tirpūs herbicidų ir insekticidų milteliai, kurie neištirpsta skystosiose trąšose, gali suspenduoti ir vienodai pasiskirstyti suspensinėse trąšose. 	<ul style="list-style-type: none"> • ilgai išlieka birios, nedulka; • efektyviai tręšia, nes ilgiau išlieka neišplaunamos paviršiniaus vandenimis, negu skystosios; • ilgesnį laiką nepakinta dirvoje negu skystosios dėl mažesnio kontakto su dirvos komponentais paviršiaus ploto; • didesnė maisto medžiagų koncentracija negu skystose ar suspensinėse trąšose.

Suspensinės trąšos, lyginant su biriosiomis trąšomis, turi daug privalumų: vienodžiau įterpiamos į dirvą; lengvai mechanizuojamas jų pervežimas ir saugojimas; nesusiguli; paprastesnė ir universalesnė technologija. Jų nereikia fasuoti į maišus [3].

Tačiau, suspensinės trąšos turi ir trūkumų: jas nėra lengva „valdyti“; joms reikia maišytuvo, tinkamų siurblių ir purkštukų, nes suspensiniai skysčiai yra klampūs [8], transportavimui reikalinga speciali technika [7].

Laikant ilgesnį laiką ir žemesnėje temperatūroje suspensinėse trąšose prasideda kristalų augimas ir padidėja klampa. 15–15–15 markės ST negalima laikyti ilgiau negu 3 paras, 3–27–9 ir 5–15–15 ilgiau negu 3 savaites, o pagrindinę suspensiją 13–43–0, kuri naudojama esant 20–25 °C temperatūrai, iki 30 parų. Siekiant sulėtinti kristalų augimo procesą, kietos dalelės disperguojamos papildomai suspensiją maišant barbotuojamu oru, mechaniškai maišant arba cirkuliuojant

išcentriniais siurbliais. Kai į 15–15–15 ir 12–12–12 markės suspensines trąšas pridedama 3 % molio, jos kambario temperatūroje stabilios išlieka 5–7 paras. Vėliau talpyklos paviršiuje susidaro balkšvas sluoksnis. Kai suspensinėse trąšose būna 4–5 % molio, suspensija lieka stabili ir neišsisluoksniuoja 3 mėnesius. Maisto medžiagų koncentracija suspensinėse trąšose neturi įtakos kristalų augimo ir nusėdimo greičiui, tačiau padidina klampą. Į suspensines trąšas 12–12–12 pridedant 1; 2 ir 3 % suspendavimo agento trąšų stabilumas laikant padideja 1,5; 2 ir 3 kartus. Suspensines trąšas laikant talpyklose būtina jas periodiškai maišyti. Suspensinių trąšų stabilumui padidinti naudojami stabilizatoriai. Nors jie ir padidina suspensijų klampą, tačiau trukdo augti druskų kristalams, sumažina kristalų nusėdimo greitį ir išlaiko kristalus, pakibusius tirpale. Suspensinių trąšų stabilizatorių parinkimas, paruošimas ir panaudojimas yra viena iš svarbiausių suspensinių trąšų gamybos sąlygų [7]. Sistemų stabilumui užtikrinti reikia, kad gelį sudarantis agentas išliktų toje pačioje fazėje visą laiką. Stabilizatorius gali būti pagamintas iš nejoninių medžiagų, tokių kaip karbamidas, tiokarbamidas ir poliglikolių paviršiaus aktyvios medžiagos; katijonų (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ir Mg^{2+}); anijonų (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^-); koncentruotų fosfatų ir netirpių koloidinio dydžio dalelių komponentų. Praktikoje paprastai stengiamasi apsiriboti molio mineralais atapulgitu, sepiolitu ir betonitu, taip pat tam tikrais organiniais junginiais, kurie druskų tirpaluose sudaro gelius. Gelį sudarantis agentas paprastai yra molio mineralas, kurio dalelės turi būti disperguotos, o jo kristalų aglomeratų suskaidymas padidina sistemų gebėjimą sudaryti gelius. Kai šie agentai patenka į kitų medžiagų mišinį, tampa dribsnių arba kito pavidalo ir sudaro gelio struktūrą. Disperguotos molio flokuliacijos, gali būti pakeistos įvairiais polivalentinių katijonų elektrolitais ir/arba makromolekulėmis [8].

1.3 Suspensinių trąšų žaliavos

Žaliavos suspensinėms trąšoms gali būti įvairios druskos ar trąšos, kuriose nėra sunkiųjų metalų, fluoro. Naudojant kaip žaliavas amonio salietrą, karbamidą, reikėtų atsižvelgti į jose esančius kondicionavimo priedus: kalcio ir magnio druskas, paviršiaus aktyviausias medžiagas, kurios gali sumažinti trąšų komponentų tirpumą ir sudaryti nuosėdas. Parenkant ST trąšų sudėtį, reikia atsižvelgti į žaliavų tirpumo priklausomybę nuo temperatūros, pH, koncentracijos ir komponentų tarpusavio tirpumą. Priemaišos, susidarančios dėl nekokybiškų žaliavų, po kurio laiko sukelia suspensinių trąšų išsisluoksniavimą. Specialiosioms trąšoms su mikroelementais gauti dažniausiai naudojamos aukštos kokybės techninės druskos, kuriose yra viena ar kelios augalų maisto medžiagos [7]. Šiuo metu su mineralinėmis trąšomis į žemės ūkio paskirties laukus įnešami sunkiųjų metalų kiekiai nėra dideli, o mineralinių trąšų dalis dirvožemio, augalų ir

vandenį taršoje santykinai nedidelė. Nežiūrint to, reikalinga mineralinių trąšų kokybės ir sunkiųjų metalų kiekio juose stebėseną, kad būtų įmanoma laiku pastebėti reikšmingas neigiamas tendencijas. Daugiau dėmesio reikia skirti kadmio kiekiui fosforo turinčiose mineralinėse trąšose, ypač pagamintose iš daug kadmio turinčių žaliavų [1]. Suspensinėms trąšoms gaminti naudojamos žaliavos, kuriose gali būti daugiau netirpių ar pakibusių medžiagų, negu gaminant skystąsias kompleksines trąšas. Pagrindinės žaliavos yra: ekstrakcinė ortofosforo ir polifosforo rūgštis, azoto rūgšties pulpa, gauta skaidant fosforitą arba apatitą azoto rūgštimi, dvigubasis superfosfatas, dažnai naudojama fosforo žaliava yra amonio polifosfato tirpalas (10–34–0 arba 11–37–0). Ekonomiškiau naudoti pigesnes žaliavas – amonio dihidrofosfatą (MAP 11–52–0) ir amonio hidrofosfatą (DAP 18–46–0). Dažnai suspensinėms trąšoms gaminti naudojami birūs amonio fosfatai pridedant fosforo rūgštis. Kaip fosforo žaliava gali būti naudojamos ir amonio fosfato bazinės suspensijos 10–30–0 arba 11–33–0. Kai į šias bazines suspensijas dedama azoto tirpalų arba biriųjų azoto komponentų bei kalio chlorido, sulfato arba karbonato, gaunamos įvairaus NPK santykio suspensinės trąšos. Papildomai gali būti pridedama mikroelementinių druskų. Dažniausiai naudojamas stabilizatorius yra atapulgitinis arba bentonitinis molis [7].

Azoto žaliavos. Azotas skystosiose kompleksinėse trąšose gali būti amoniakinis, nitratinis arba amidinis. Kaip azoto žaliavos dažniausiai naudojama amonio salietra, karbamidas, amonio sulfatas, taip pat amoniakas arba amoniakinis vanduo. Amoniakinis azotas į trąšas pridedamas amonizuojant fosforo rūgštį arba naudojant amonio salietrą, kuri kartu yra ir nitratinio azoto šaltinis. Skystųjų kompleksinių trąšų kokybei pagerinti ir siekiant išvengti priemaišų nuosėdų susidarymo, amoniakinio azoto šaltiniu gali būti amonio ortofosfato tirpalas. Amidinis azotas trąšose pridedamas naudojant karbamidą [7].

Fosforo žaliavos. Fosforo žaliava SKT gamyboje yra fosforo rūgštis. Kaip fosforo žaliava masinėje kompleksinių trąšų gamyboje naudojama ekstrakcinė fosforo rūgštis, o specialiųjų trąšų gamybai naudojama terminė fosforo rūgštis. Geriausiai tiktų ir labiausiai prieinama žaliava būtų amonio fosfatai: amofosas ir diamofosas. Naudojant šiuos komponentus skystosiose trąšose padidėtų azoto kiekis. Atskirais atvejais galima naudoti terminę fosforo rūgštį, kuri brangesnė už ekstrakcinę fosforo rūgštį, bet gryna - joje nėra kalcio sulfatų, aliuminio, geležies ar kitų priemaišų, esančių ekstrakcinėje rūgštyje. Šios priemaišos sukelia dar vieną problemą: po kurio laiko skystosios trąšos išsisluoksniuoja, nes netirpūs fosfatai ir gipsas nusėda saugyklų dugne. Ekstrakcinę fosforo rūgštį tiktų naudoti tik toms skystosioms trąšoms gaminti, kurios bus naudojamos lauko augalams, o ne šiltnamių augalams ar gėlėms tręšti arba suspensinėms trąšoms, kuriose gali būti neištirpusių dalelių [7].

Kalio žaliavos. Kaip kalio komponentai skystosiose trąšose yra naudojami kalio chloridas, nitratas ar sulfatas, kalio šarmas arba potašas. Kalio junginių priedai mažina kitų druskų tirpumą ir bendrąją maisto medžiagų koncentraciją. Pigesni kalio komponentai yra kalio chloridas ir kalio sulfatas, tačiau trąšose nepageidaujami chlorido jonai riboja kalio chlorido vartojimą [7].

Mikroelementai. Pigiausia mikroelementų žaliava yra Zn, Cu, Mn, Co, Mo ir B druskos. Mikroelementai naudojami ne tik pridedant jų į kompleksines trąšas, bet ir atskirai vartojant mikroelementų koncentratų, kuriuose gali būti vienas arba keli mikroelementai. Gaminant trąšas mikroelementai naudojami neorganinių paprastųjų druskų, polifosfatinių ar sudėtingų kompleksinių junginių ir organinių chelatinių junginių pavidalu. Chelatinės medžiagos gerokai brangesnės, bet sumažina nuosėdų susidarymo galimybes skystosiose trąšose [7]. Chelatai – organinių junginių kompleksai, kuriuose mikroelementų (metalų) atomai yra tarpiai sujungti su organiniais junginiais. Kaip kompleksadariai dažniausiai naudojamos daugiaprotonės karboninės rūgštys. Chelatų teigiamos savybės: saugo nuo metalų reakcijos su kitomis cheminėmis medžiagomis ir išlaiko stabilumą paruoštuose naudojimui tirpaluose; gerai tirpsta vandenyje, patvarūs plačiame pH intervale; nėra pavojaus augalus apdeginti; mažiau sorbuojami, todėl ilgiau išlieka dirvožemio tirpale ir juos geriau pasisavina augalai [7, 9].

Vanduo. Skystosioms trąšoms gaminti geriausiai tinka chemiškai valytas vanduo. Naudojant geriamą vandenį ir priklausomai nuo jo kietumo gali susidaryti netirpūs kalcio ir magnio fosfatai, kurie kristalizuojasi ir pablogina skystųjų trąšų kokybę, tačiau praktiškai nekenkia suspensinėms trąšoms [7].

Stabilizatoriai. Dumbliai yra mikroskopiniai autotrofiniai ir heterotrofiniai organizmai, sparčiai besidauginantys ir augantys įvairiose mitybinėse terpėse (sintetinėse – cheminių druskų tirpaluose, vandenvalos ir gyvulininkystės bei paukščių fermų ir kt. nuotekose). Dumbliai auginami uždaroje patalpoje įvairaus tipo bioreaktoriuose. Kadangi, dumbliai augdami naudoja CO₂, azotą ir fosforą, yra galimybė sukurti CO₂ emisiją į aplinką mažinančią technologiją, azoto bei fosforo pašalinimo iš vandenvalos įmonių vandenų ir kitų taršos šaltinių technologiją (dumbliai sunaudoja iki 90% azoto ir fosforo), vandens valyklų aktyvaus dumblo (sprendžiama aktuali atliekinio dumblo tvarkymo problema). Dumbliai yra ir kitų vertingų medžiagų šaltinis (De-Bashan et al, 2002): 18 organizmui būtinų (nepakeičiamų, gaunamų su maistu) amino ir nukleino rūgščių; mikro- bei makroelementų (Fe, Ca, Cu, Mg, Zn, F, Se, K, Mn, J); vitaminų (A, B1, B2, B6, B12, D, C, E, K); fermentų; chlorofilo, karotenoidų (beta karoteno; alfa karoteno (iki 14%), zeaksantino, liuteino) [10].

Celiuliozė, dažniausiai žemėje gausiai pasitaikantis biopolimeras, kuriame įvyksta augalų ląstelių sienelių makroskopinių pluoštų ir mikrofibrilinių užpildų. Ilgi, lankstūs, susipynę

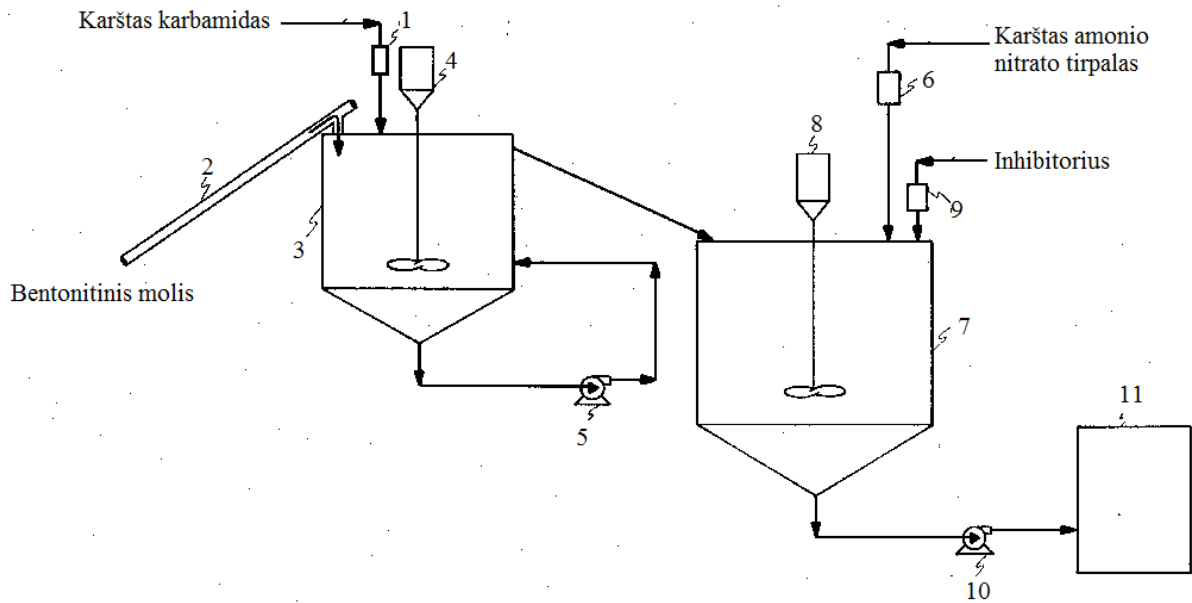
celiuliozės pluoštai turi amorfinių ir kristalinių savybių. Amorfinės savybės, kaip mikrofibriliškumas gali būti pašalintas sieros rūgšties hidrolize, taip gaunant imami strypo pavidalo dalelių mikrokristalinės celiuliozės ir po ilgos hidrolizės susidaro nanokristalinės celiuliozės dalelės. Iš esmės, abiejų mikrofibrilinės celiuliozės ir nano/mikrokristalinės celiuliozės dalelės gali veikti kaip stabilizuojanti emulsija [11].

Chitinas, antras gausiai gamtoje paplitęs polisacharidas, kuriame yra veiksmingų kietųjų dalelių medžiagų, tokių kaip stabilizavimo emulsijų ir putų savybių. Rūgštinę hidrolizę, pusiau-kristalinių žaliavų derlingumą, stabilaus strypo pavidalo chitino nanokristalai (240 nm, × 18 nm) turi galimybę apsaugoti lašelius ir burbuliukus prieš koalescenciją per stabilizavimo ir gelio pavidalo dalelių struktūros derinį. Taip pat naudinga emulsijos stabilizavimui yra kietosios dalelės, deacetilintas chitinas, priešingai netirpus chitinas, katijoninis chitozanas priklauso nuo pH, tirpumo vandenyje. Kitas chitozano funkcionalumo aspektas yra jo gebėjimas suformuoti elektrostatinį kompleksą, kai sumaišomas su polianijonu arba neigiamą krūvį turinčiu hidrokoloidu. Ši koncepcija buvo išnaudota stabilizacijos tyrimuose. Tai rodo, kad chitinas gali taip pat veikti kaip stabilizavimo emulsija [11].

1.4 Suspensinių trąšų gamybos technologijos

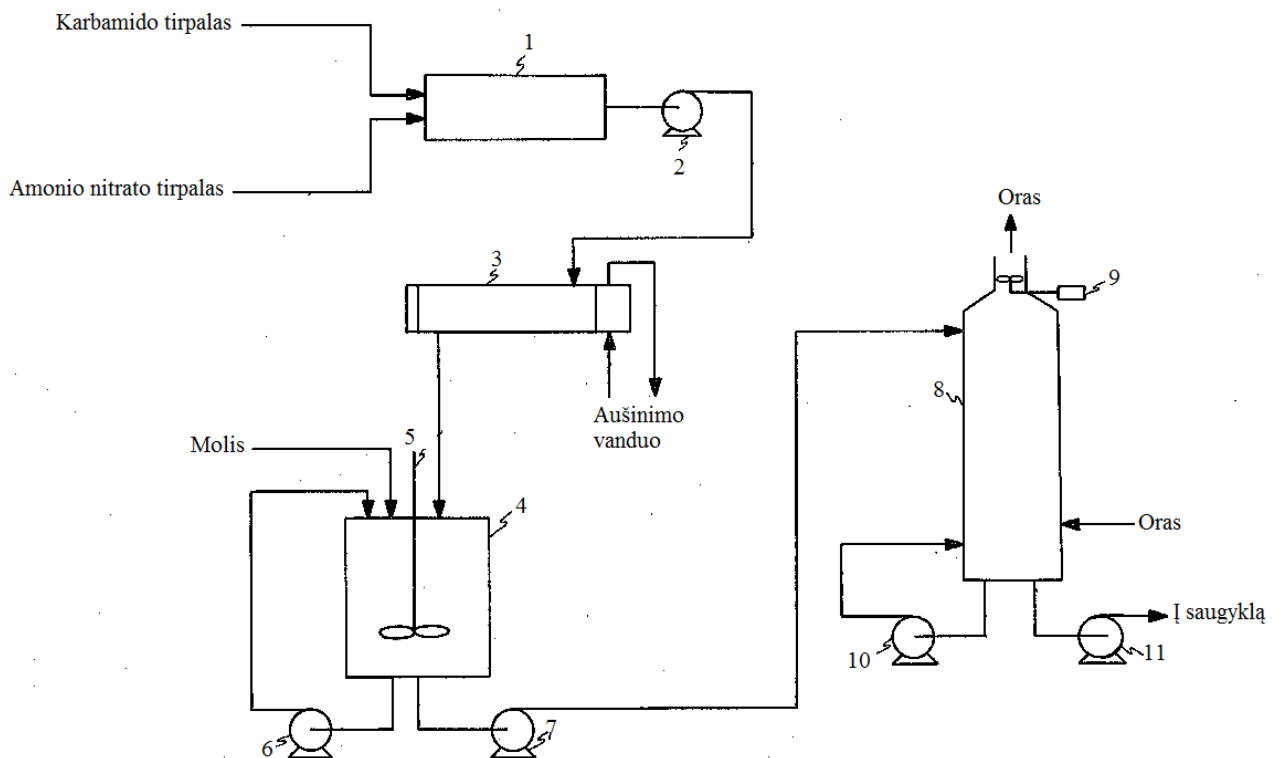
Yra du pagrindiniai suspensinių trąšų gamybos būdai: karštasis ir šaltasis. Pirmuoju atveju – fosforo arba kita rūgštis neutralizuojama dujiniu amoniaku arba amoniakiniu vandeniu, ir išsiskiria šiluma. Šaltuoju būdu šiluma neišsiskiria, nes sumaišomi komponentai nereaguoja tarpusavyje. Gaminant suspensines trąšas šiuo būdu vandenyje ištirpinamos druskos, turinčios atitinkamais santykiais būtinus azoto, kalio, fosforo bei sieros, magnio, kalcio, mikroelementų ar kitų medžiagų kiekius. Taip sumaišius komponentus trąšos dažniausiai vežamos tiesiai į laukus [7]. ST gamyba naudojant karbamidą, amonio nitratai vyksta pagal technologiją, kurios schema pateikta 1.2 paveiksle.

Karbamido tirpalas pašildytas iki 90 °C per srauto matuoklį (1) yra tiekiamas į reaktorių (3), kuriame maišykle (4) yra sumaišomas su bentonitiniu moliu. 2 % bentonitinis molis tiekiamas į reaktorių, kuriame recirkuliaciniu siurbliu (5) maišomas su karštu karbamidu. Gautas gerai sumaišytas karštas karbamidas su bentonitiniu moliu tiekiamas į sumaišymo indą (7), kur suspensija yra toliau maišoma maišykle (8). Karštas amonio nitrato tirpalas, kurio temperatūra yra 71 °C per srauto matuoklį (6) yra dozuojamas į sumaišymo indą/reaktorių, į kurį taip pat per srauto matuoklį (9) dozuojamas inhibitorius. Gauta karbamido amonio nitrato ir 2 % molio suspensija naudojant išcentrinį siurbli (10) yra tiekiamas į produkto saugyklą (11) [12].



1.2 pav. ST gamybos technologinė schema [12]: 1,6,9 – srauto matuokliai; 2 – transporteris; 3 – reaktorius; 4,8 – maišyklės; 5,10 – išcentriniai siurbliai; 7 – sumaišymo indas; 11 – produkto saugykla

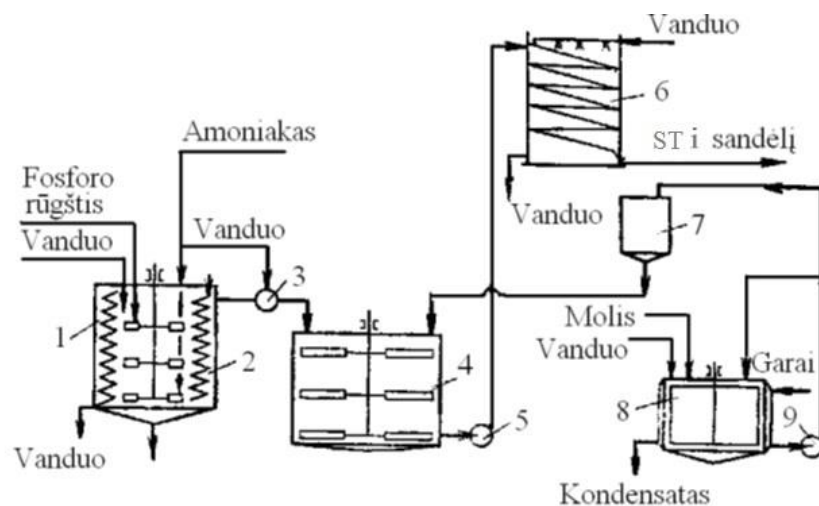
Suspensinių trąšų gaminų iš karamido, amonio nitrato ir molio, naudojant orą kaip ventiliatorių technologinė schema pateikta 1.3 paveiksle.



1.3 pav. ST gamybos technologinė schema [13]: 1 – sumaišymo indas; 2,6,7,10,11 – siurbliai; 3 – aušintuvas; 4 – sumaišytuvas; 5 – maišyklė; 8 – aušinimo bokštas; 9 – ventiliatorius

Karbamido ir amonio nitrato tirpalas yra tiekiami į trąšų sumaišymo indą (1). Iš sumaišymo indo siurbliu (2) sumaišytos trąšos vamzdiniu yra tiekiamos į aušintuvą (3), kuriame trąšų tirpalas yra atšaldomas aušinimo vandeniu. Atvėsintas trąšų tirpalas vamzdiniu yra tiekiamas į molio sumaišytuvą (4) į kurį taip pat tiekiamas molis. Karbamido ir amonio nitrato tirpalas maišykle (5) yra maišomi su moliu. Norint pasiekti geresnį išmaišymą suspensija per siurbli (6) iš sumaišytuvo apačios yra pakeliama į sumaišytuvo viršutinę dalį, taip siekiant gauti homogenišką suspensiją. Gauta suspensija siurbliu (7) yra tiekama į aušinimo bokštą (8). Ventilatorius (9) iš oro linijos traukia orą į aušinimo bokštą. Taip oras cirkuliuoja per visą aušinimo bokštą ir atvėsina suspensines trąšas. Trąšoms homogenizuoti naudojamas siurblys (10). Gautos suspensinės trąšos siurbliu (11) vamzdiniu yra tiekiamos į produkto saugyklą [13].

Suspensinių trąšų gamybos „karštuoju“ būdu technologinė schema pateikta 1.4 paveiksle. Technologiją sudaro dvi stadijos: stabilios molio suspensijos paruošimas ir trąšų suspensijos paruošimas [7].



1.4 pav. Suspensinių trąšų technologinė schema [7]: 1 – reaktorius-maišytuvas; 2 – aušinimo gyvatukai; 3 – pH-metras; 4 – maišytuvas; 5, 9 – siurbliai; 6 – aušintuvas; 7 – molio suspensijos indas; 8 – molio suspensijos paruošimo indas

Pagal šią technologinę schemą ekstrakcinė ortofosforo rūgštis tiekiami į reaktorių (1) su maišykle (4) ir aušinimo gyvatuku (2) bei neutralizuojama dujiniu amoniaku. Neutralizavimo metu iškrenta netirpūs kalcio fosfatai. Amonizavimo procesas trunka ~30 min, esant 70 °C temperatūrai, o suspensijos pH~6. Amonizuotos pulpos tankis ~1470 kg/m³. Pulpa antrame reaktoriuje (8) sumaišoma su molio suspensija, tuo pat metu tiekiant ir kitus trąšų komponentus: karbamidą ir kalio chloridą. Molio suspensija tiekiami iš indo (7), kuriame paruošiami molio suspensija, reikalinga dviems paroms. Komponentų dozavimas atliekamas rotametrais arba dozatoriais. Komponentai maišomi ~30 min esant 70 °C temperatūrai. Po to produktas aušintuve ataušinamas vandeniu iki 20–30 °C per 30 min ir tiekiamas į talpyklas, kuriose turėtų tilpti per savaitę

pagaminta produkcija. Tikslus technologinių parametų laikymasis leidžia pagaminti suspensines trąšas, kurios sluoksniuojasi labai lėtai. Pakartotinai pamaišius, jos lengvai disperguojamos [7].

Suspensinės trąšos su mikroelementais gaminamos keliais būdais, neutralizuojant amoniaku arba amoniako vandenių fosforo ir azoto rūgštis. Rūgštys gali būti neutralizuojamos amoniaku atskirai arba sumaišius jas kartu. Gauti amonio fosfatai ir nitratai sumaišomi su magnio ir kalio sulfatais, mikroelementų junginiais. Tirpinant birias medžiagas tikslinga vandenį pašildyti. Gaminant biriąsias trąšas šildymui naudojami garai, kuriuos arba jų kondensatą (šiltą vandenį) galima naudoti tirpalams pašildyti. Galima numatyti ir elektrinį šildymą [7].

1.5 Suspensinių trąšų asortimentas ir paskirtis

Suspensinės trąšos naudojamos ir gaminamos pagrindiniam ir papildomam tręšimui, tręšimui per lapus, sėklų apdorojimui prieš sėją. Jos gali būti naudojamos visiems lauko augalams tręšti, daržovėms laukuose ir šiltnamiuose, vaismedžiams, plantacijų augalams (kavamedžiams, arbatkrūmiams, medvilnei), specialioms augalams (tabakui, vynuogynams, apyniams). Ypač efektyvu naudoti skystąsias specialiąsias trąšas. Specialiosios trąšos skiriamos tam tikrų rūšių augalams tręšti bei derinamos su mikroelementais, fungicidais, fiziologiškai aktyviomis ar kitomis būtinomis medžiagomis [3]. Suspensinių trąšų asortimentas: 0-52-0, 0-54-0, 3-10-30, 4-12-24, 7-14-21, 10-30-0, 10-34-0, 11-33-0, 11-52-0, 14-14-14, 15-15-15 + (Ca), 18-46-0, 20-10-10, 21-7-7, 24-8-0, 24-24-18 + (Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, B, Co, Mo) [9].

Lietuvoje iki šiol suspensinės trąšos negaminamos. Pagrindinė priežastis – neišvystytas aptarnavimas dėl specialios technikos stokos. Perspektyvoje suspensinės trąšos galėtų būti gaminamos biriųjų mišinių gamybos centruose, o ūkininkai – aptarnaujami nedideliu atstumu. Iki tol reikėtų padidinti skystųjų trąšų populiarumą Lietuvoje [3].

2. Metodinė dalis

2.1 Naudotos medžiagos

Bazinis tirpalas – gautas, kaip skystoji fazė atskyrus kristalus, susidariusius kalio chlorido (KCl) ir amonio dihidrofosfato ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) sąveikos metu; pH – 3,25; tankis – 1182 kg/m^3 ; klampa – $1,322 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Molis – Palemono molis. Molio frakcijos 0,2 ir 0,08 mm. Molių dalelių kiekis ne mažiau kaip 25 %; plastiškumo skaičius ne mažiau kaip 7; molyje nėra medžio šaknų, metalo priemaišų ar kitų priemaišų; molio užterštumas radioaktyviomis medžiagomis neviršija 370 Bq/kg; cheminė molio sudėtis %: SiO_2 46,25 – 69,82, Al_2O_3 7,05 – 17,47, Fe_2O_3 2,46 – 8,38, CaO 5,02 – 10,78, MgO 2,27 – 4,32 [14].

Celiuliozė – mikrokristalinė celiuliozė. Gamintojas – JRS Pharma GmbH&Co, Emcocel 90M; išgryninta, iš dalies depolimerizuota celiuliozė. Dalelių dydis – 90 – 160 μm ; tankis – 0,25 – 0,37 g/cm^3 ; pH – 6,65 [15].

Dumbliai – chlorela pr (protothecoides) užauginti ASU aplinkos ir ekologijos instituto cheminių ir biocheminių tyrimų laboratorijoje. Dumblių drėgmė prieš džiovinimą – 88,64 %; drėgmė po džiovinimo – 8,108 %. Po džiovinimo, naudojant vibracinį malūnėlį dumbliai susmulkinti iki $>0,08 \text{ mm}$ dalelių dydžio.

Amonio nitratas – grynas analizei amonio nitratas (NH_4NO_3) granulių pavidalo, grynumas – 99,5 % gamintojas – CHEMPUR (Lenkija), importuotojas – Eurochemicals. Techninis amonio nitratas granulių pavidalo, grynumas 98,4 %, gamintojas – Achema [16].

Karbamidas – grynas analizei karbamidas ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), granulių pavidalo, grynumas – 99,5 %, gamintojas – REACHEM (Slovakija), importuotojas – Eurochemicals.

Distiliuotas vanduo.

2.2 Cheminės analizės metodai

Bendrojo (amoniakinio ir nitratinio) azoto masės dalies nustatymas Kjeldal'o metodu. Metodo esmė yra nitratinio azoto redukavimas iki amoniakinio šarminėje aplinkoje, naudojant Devardo lydinį, ir viso azoto distiliavimas į boro rūgšties tirpalą bei jo kiekio nustatymas tirtuojant druskos rūgšties tirpalu. Analizė atlikta Gerhardt Vapodest 45s prietaisu, kuris atitinka DIN EN ISO 9001 standartą.

Bendrojo azoto masės dalis, išreikšta procentais, skaičiuojama pagal formulę [18]:

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%; \quad (2.1)$$

čia: V – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudotos analizuojame pavydžio titravimui, tūris, cm³; V_0 – 0,2 mol/dm³ koncentruotos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo pavydžio titravimui, tūris, cm³; K – pataisos koeficientas perskaičiavimui į tikslią druskos rūgšties $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ koncentraciją; 0,0028 – azoto masė, atitinkanti $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo 1 cm³, g; m – trąšų ėminio masė, g.

Bandymo rezultatas yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp šių bandymų rezultatų yra ne didesnis kaip 0,3 % (pakankama bandymo tikimybė $P=0,95$).

Amoniakinio azoto nustatymas. Metodo esmė yra, kad amoniakinis azotas nustatomas distiliuojant į boro rūgšties tirpalą po to nutitruojant druskos rūgšties tirpalu.

Amoniakinio azoto masės dalis procentais skaičiuojama pagal formulę [18]:

$$X_2 = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%; \quad (2.2)$$

čia: V – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudotos analizuojame pavydžio titravimui, tūris, cm³; V_0 – 0,2 mol/dm³ koncentruotos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo pavydžio titravimui, tūris, cm³; K – pataisos koeficientas perskaičiavimui į tikslią druskos rūgšties $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ koncentraciją; 0,0028 – azoto masė, atitinkanti $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo 1 cm³, g; m – trąšų ėminio masė, g.

Bandymo rezultatas yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp šių bandymų rezultatų yra ne didesnis kaip 0,3 % (pakankama bandymo tikimybė $P=0,95$).

Nitratinio azoto nustatymas. Nitratinio azoto masės dalis procentais apskaičiuojama pagal formulę [18]:

$$X_3 = X_1 - X_2, \%; \quad (2.3)$$

čia: X_1 – bendrojo azoto masės dalis, %; X_2 – amoniakinio azoto masės dalis, %.

Fosforo fotokolorimetrinis nustatymas remiasi fosfato sąveika su amonio molibdatu ir vanadatu, susidarant geltonos spalvos fosforo – molibdeno – vanadžio kompleksui $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Šio komplekso spalvos intensyvumas priklauso nuo P_2O_5 koncentracijos. Analizės tikslumui padidinti, nustatant didesnę fosforo koncentraciją

($P_2O_5 > 25\%$) naudojamas diferencinis būdas. Jis paremtas geltono fosforo – molibdeno – vanadžio komplekso šviesos laidumo matavimu, lyginant jį su tirpalu, kuriame yra žinomas P_2O_5 kiekis. Komplekso optinis tankis matuojamas fotokolorimetru, esant bangos ilgiui $\lambda = 450$ nm. Metodus leidžia analizuoti trąšų gamybos produktus, kuriuose yra iki 70 % P_2O_5 . Santykinė paklaida ± 1 %. Analizė atlikta naudojant T70/T80 UV – VIS Spektrofotometrą, kurio bangos ilgio diapazonas 190 – 1100 nm, bangos ilgio tikslumas $\pm 0,3$ nm, bangos ilgio atsikartojamumas $\pm 0,2$ nm [18].

Naudojant etaloninius tirpalus sudaromas kalibravimo grafikas, iš kurio randama P_2O_5 koncentracija ($mg/100\text{ cm}^3$). P_2O_5 masės dalis apskaičiuojama pagal formulę:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot V \cdot 1000}, \%; \quad (2.4)$$

čia: a – P_2O_5 koncentracija, nustatyta pagal kalibravimo grafiką, $mg/100\text{ cm}^3$; G – tiriamo mėginio masė, g; V – tirpalo, paimto analizei, tūris, cm^3 .

Kalio nustatymas liepsnos fotometriniu metodu esmė yra analizuojamo tirpalo suspausto oro išpurškimas į liepsną, kuri yra atomų sužadavimo šaltinis. Kalis analizuojamas pagal 766,5 nm ir 769,9 nm spektro linijų dubletą. Spektro linijų intensyvumas yra proporcingas elemento koncentracijai. Elemento koncentracija nustatoma 0,5–3,0 % tikslumu. Koncentracijos nustatymui naudojamas gradavimo grafiko metodas. Analizė atlikta naudojant Flame Photometer Models PFP7 and PFP7/C prietaisą [18].

Kalio masės dalis (perskaičiuota į K_2O) apskaičiuojama pagal formulę:

$$C_{K_2O} = \frac{b_1 \cdot 1,205 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 2} \cdot 100, \%; \quad (2.5)$$

čia: b_1 – kalio koncentracija analizuojamame bandinyje, nustatyta gradavimo grafiko arba ribojančių tirpalų, mg/cm^3 ; m – analizei paimta bandinio masė, g.

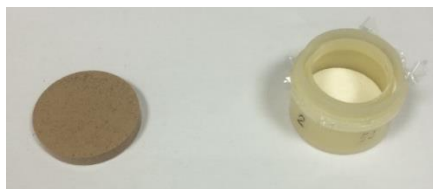
Chloro (Cl) koncentracija skystojoje ir kietojoje fazėse buvo nustatyta, potenciometrinio metodu naudojant automatinį titratorių Titro Line Easy Schott Instruments. Nustatymo riba $0,05 \pm 1$.

2.3 Instrumentinės analizės metodai

Kokybinės rentgenodifrakcinės analizės (RDA) metodas remiasi tuo, kad kiekvienam kristaliniam junginiui būdingi tam tikro intensyvumo difrakciniai maksimumai (smailės). Beveik visų žinomų kristalinių junginių etalonines rentgenogramas galima rasti įvairiuose žinyuose.

Eksperimentiškai gautos tarplokštuminių atstumų vertės ir linijų intensyvumas lyginama su etaloninėmis rentgenogramomis. Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE. Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 40 \text{ mA}$. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2q = 0,01^\circ$ [19].

Kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA), naudojama mineralams, cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kokybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalų dydžiui nustatyti. Rentgeno spinduliuotės fluorescensinė analizė atlikta spektrometru Bruker X-ray S8 Tiger WD. Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris (I) iki 130 mA. Bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą [19].



2.1 pav. Kokybinės rentgenodifrakcinės ir kiekybinės rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodams paruošti bandiniai (molis ir celiuliozė)

Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopijos (IR) metodo esmė ta, kad beveik visi organiniai ir neorganiniai junginiai, pasižymintys kovalentiniais ryšiais, absorbuoja įvairaus dažnio infraraudonosios spektro srities elektromagnetinę spinduliuotę. Perkin Elmer Spectrum GX prietaisas registruoja junginių spektrus $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ srityje. Skenavimo intervalas 2 %, registravimo intervalas 1 cm^{-1} . Rašant pralaidumo spektrus buvo daromos KBr tabletės (1mg tiriamos medžiagos +200 mg KBr), atlikta 10 skenavimų [20].

Atomine absorbcinė spektrinė (AAS) analizė yra pagrįsta elektromagnetinės spinduliuotės srauto atrankine adsorbicija analizuojamos medžiagos nesužadintais atomais. Analizė buvo atlikta Perkin Elmer AAnalyst 400 prietaisu. Atomizacijai naudotas acetileno ($7,5 \text{ l/min}$) ir oro (10 l/min) dujų mišinys. Vario, kobalto, geležies, mangano, cinko, kadmio ir švino kiekiai buvo nustatyti AAS metodu. Spinduliuotės šaltinis buvo tuščiaavidurio katodo lempa. Prietaiso kalibravimui buvo paruošiami analizuojamų elementų tirpalai [21].

Gauta mikroelementų koncentracija mg/l perskaičiuojama į mg/g :

$$C_{ME} = \frac{a \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 10}, \frac{\text{mg}}{\text{g}}; \quad (2.6)$$

čia: a – mikroelemento gauta koncentracija, mg/l ; m – dumblių masė, g.

2.4 Fizikinių ir cheminių savybių nustatymo metodai

Klampa arba vidinė trintis – procesas dujose ar skysčiuose, kada dėl gretimų skirtingais greičiais judančių sluoksnių, atsiranda impulso perdavimas iš greitesnių sluoksnių lėtesniems. Tai yra pernašos reiškiny, pernešamas judesio kiekis greičio gradiento mažėjimo kryptimi. Klampai nustatyti buvo naudojamas stiklinis kapiliarinis viskozimetras, kapiliaro skersmuo 3 mm. Kinematinė klampa apskaičiuojama pagal formulę:

$$V = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K, \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} ; \quad (2.7)$$

čia: K – viskozimetro konstanta, kuri lygi $0,2665 \text{ mm}^2/\text{s}^2$; T – skysčio ištekėjimo laikas, s; V – kinematinė viskozimetro klampa, mm^2/s ; g – laisvo kritimo pagreitis matavimo vietoje, m/s.

Tankis – fizikinis dydis, rodantis medžiagos masę tūrio vienetu, nustatyta aerometru, kurio padalos vertė 1120 – 1180, GOST 18481 – 81 numeris.

pH vertė nurodo vandenilio jonų aktyvumą tirpale, o pastarasis apsprendžia tirpalo rūgštingumą. pH išmatuota HANNA instruments pH 211 microprocessor pHmetru naudojant stiklo membranineį elektrodą, užpildytą palyginamuoju tirpalu.

Drėgmei nustatyti buvo naudojamas KERN MLS_N elektroninis drėgmės analizatorius, kurio tikslumas 0,001 g arba 0,01 %.

Kristalizacijos temperatūra remiasi pirmųjų kristalų pasirodymo šaldant ir paskutiniųjų kristalų išnykimo šildant temperatūros nustatymu žinomos koncentracijos tirpale. Tiriamos medžiagos ištirpinamos stikliniame mėgintuvėlyje. Termometro padalos vertė $0,1 - 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$, t.y. artima leistinai bandymo paklaidai, kuri yra $0,1 - 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Eksperimentui reikalinga temperatūra palaikoma naudojant šaldomuosius mišinius. Kaip šaldomąjį mišinį naudojame druską – ledą (NaCl ir ledo vandens mišinys). Pirmojo kristalo pasirodymo ir paskutiniojo išnykimo temperatūrų aritmetinis vidurkis yra konkrečios sudėties tirpalo kristalizacijos temperatūra [18]:

$$t_{kr.} = \frac{t_1 + t_n}{n}, \text{ }^\circ\text{C} ; \quad (2.8)$$

čia: $t_{kr.}$ – tirpalo kristalizacijos temperatūra, $^\circ\text{C}$; t_1 – pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra, $^\circ\text{C}$; t_n – paskutiniojo kristalo išnykimo temperatūra $^\circ\text{C}$, n – matavimų skaičius (ne mažiau 5).

3. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Suspensinių trąšų gavimas

Įprastais būdais suspensinės trąšos yra gaminamos panašiai kaip ir skystosios, t.y. iš amonio polifosfato tirpalų pridodant į juos įvairių druskų arba tiesiog vandenyje tirpinant granuliuotas medžiagas. Tačiau, lyginant su skystosiomis, suspensinėms trąšoms gaminti galima naudoti pigesnes, t. y. ne tokias švarias, žaliavas, nes jose gali būti neištirpusių dalelių. Todėl tikslinga suspensinių trąšų gamybai panaudoti tinkamus trąšų ar kitų chemijos pramonės šakų gamybos tarpinius produktus bei atliekas.

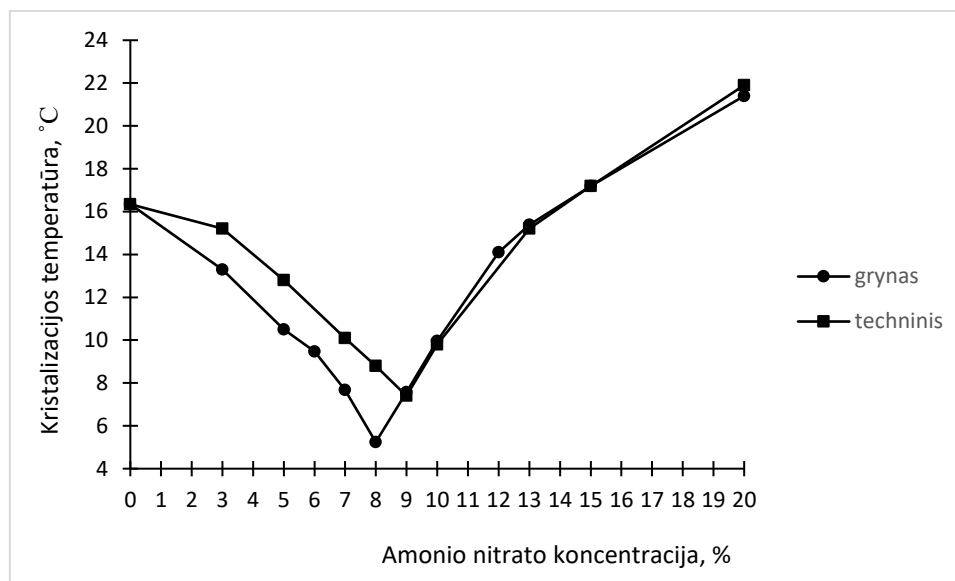
3.1.1 Suspensinių trąšų gavimas naudojant amonio nitrata ir karbamidą

Suspensinėms trąšoms gaminti, kaip bazinis tirpalas (BT) buvo naudojamas kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveikos skystosios atliekos – skystoji fazė, kuri lieka nufiltravus kietąją fazę. Šio tirpalo cheminės sudėties tyrimo rezultatai leidžia teigti, kad jame yra 1,6 % azoto, 3,75 % fosforo pentoksido ir 17,5 % kalio oksido. Pagal trąšų reglamentą [17] suspensinėse trąšose mažiausias deklaruotinas augalų maistinių medžiagų suminis ($N+P_2O_5+K_2O$) kiekis yra 20 % (masės procentinėmis dalimis), o kiekvienos maistinės medžiagos atskirai – 3 % N, 4 % P_2O_5 , 4 % K_2O [17]. Atsižvelgiant į šiuos reikalavimus, nors suminis kiekis yra pakankamas, reikia didinti azoto koncentraciją. Šiuose pokristalizaciniuose tirpaluose taip pat yra nemaža (13,7 %) chloro jonų koncentracija. Todėl tokio tirpalo pagrindu galima sukurti trąšas, kurios būtų naudojamos nejautriems chlorui lauko augalams, pvz. javams tręšti.

Yra žinoma, kad gaminant suspensines trąšas reikia vertinti ne tik jų cheminę sudėtį, bet ir kitas suspensinių trąšų savybes (pH, klampą, tankį, kristalizacijos temperatūrą). Todėl buvo nustatytos šios BT savybės ir gauti tokie rezultatai: kristalizacijos temperatūra – 16,35 °C; pH=3,22; klampa – 1,322 mm²/s. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad tokios savybės, kaip klampa, tankis ir pH atitinka suspensinėms trąšoms keliamus reikalavimus [22]. Tuo tarpu kristalizacijos temperatūrą tikslinga, pagal galimybes koreguoti, t.y. žeminti.

Siekiant sukurti suspensines trąšas, kurios atitiktų trąšų reglamento reikalavimus ir turėtų žemesnę nei 10 °C kristalizacijos temperatūrą, į bazinį tirpalą buvo dedama azoto komponento – gryno analizei ir techninio amonio nitrato. NH_4NO_3 koncentracija baziniame tirpale buvo didinama iki 20 % ir kiekvieną kartą nustatoma kristalizacijos temperatūra. Pagal gautus

eksperimento rezultatus, buvo nubraižyta sistemos bazinis tirpalas – NH_4NO_3 fazių pusiausvyros diagrama (3.1 pav.).

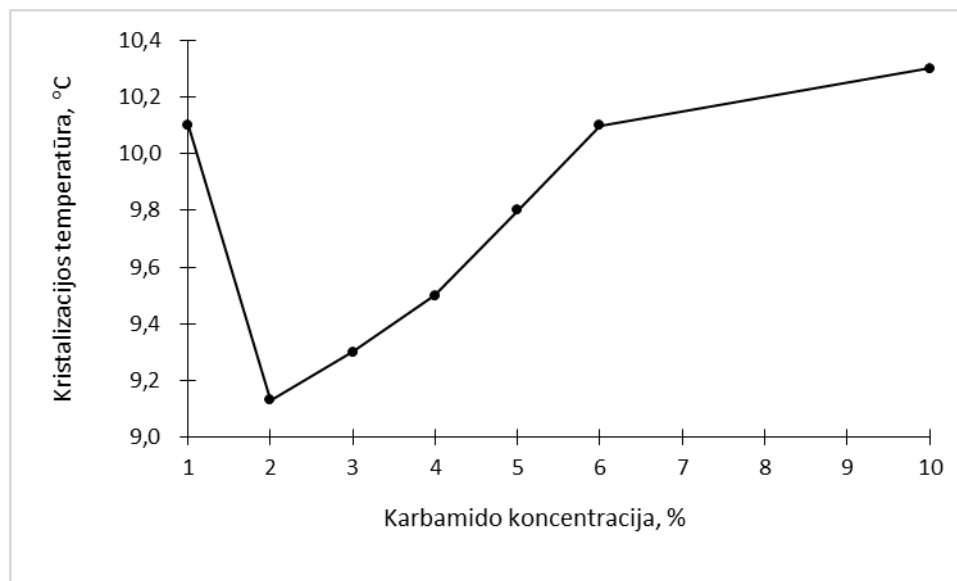


3.1 pav. Sistemos BT – NH_4NO_3 fazių pusiausvyros diagrama

Iš 3.1 paveiksle esančių tirpumo kreivių matyti, kad į BT pridėdam gryo analizei amonio nitrato žemiausia, eutektinį tašką atitinkanti kristalizacijos temperatūra yra 5,24 °C, kai NH_4NO_3 koncentracija – 8 %. Naudojant techninį amonio nitrata žemiausia, eutektinį tašką atitinkanti, kristalizacijos temperatūra yra aukštesnė ir siekia 7,4 °C, tačiau ir NH_4NO_3 koncentracija šiek tiek didesnė – 9 %. Abiem atvejais kietoji fazė kristalizuojasi adatėlių formos kristalai. Kadangi, labai ženklaus skirtumo tarp šių pagrindinių suspensinių trąšų savybių nenustatyta, todėl galima daryti išvadą, kad priklausomai nuo poreikio ir galimybių galima naudoti ir techninį, ir gryną analizei amonio nitrata. Tolimesniems moksliniams tyrimams buvo pasirinktas bazinis tirpalas su grynu analizei amonio nitrata ir nustatyta jo pH – 3,04; klampa – 1,352 mm²/s bei tankis – 1204 kg/m³.

Apibendrinant galima teigti, kad į bazinį tirpalą, kuriame yra 1,6 % N, 3,75 % P₂O₅ ir 17,5 % K₂O įdėjus 8 % amonio nitrata, galima bendro azoto koncentraciją padidinti iki 4,4 %. Tokio tirpalo kristalizacijos temperatūra yra 5,24 °C, todėl galima būtų pagaminti vasarines kompleksines skystąsias 4–4–18 markės trąšas. Kadangi šio darbo tikslas sukurti ir pagaminti suspensines NPK trąšas, kuriose gali būti neištirpusių kietųjų dalelių, buvo siekiama dar labiau padidinti augalų maisto medžiagų koncentraciją. Tuo tikslu į bazinį tirpalą su 10 % amonio nitrata, kurio kristalizacijos temperatūra 10 °C, o AMM koncentracija – 5,1 % N, 3,75 % P₂O₅, 17,5 % K₂O, buvo dedama iki 10 % (kas 1 %) karbamido bei tiriama fazių pusiausvyra. 3.2 paveiksle pateikta 5–4–18 markės trąšų su karbamido priedu diagrama. Iš pateiktos kreivės matyti, kad į

bazinį tirpalą, kuriame yra 10 % NH_4NO_3 dar galima įdėti 2 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Tokiu būdu eutektiniame taške kristalizacijos temperatūra sumažėja nuo 10 °C iki 9,13 °C, o azoto koncentracija padidėja nuo 5,1 % iki 6,0 %.

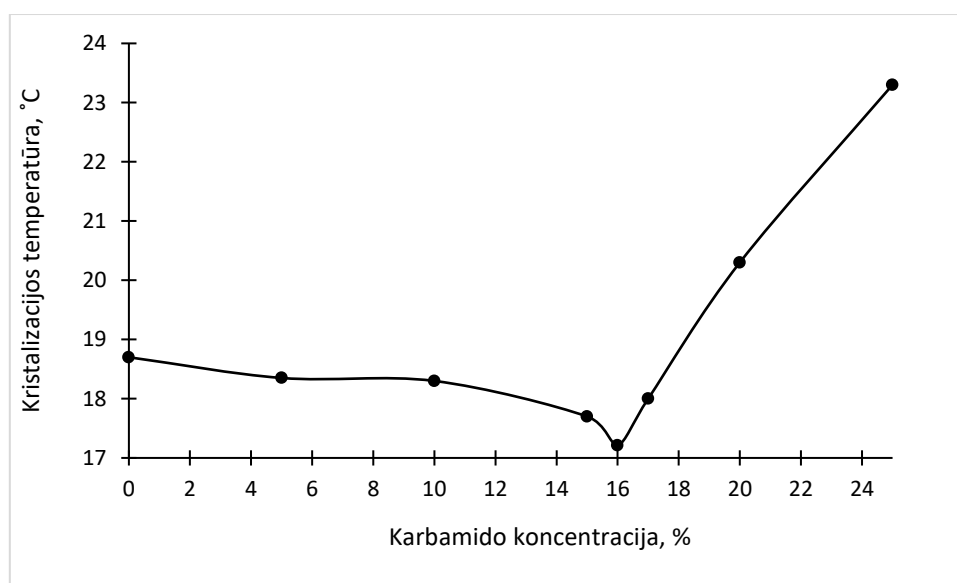


3.2 pav. Skystųjų 5–4–18 markės trąšų kristalizacijos temperatūros priklausomybė nuo karbamido koncentracijos

3.2 paveikslo kristalizacijos kreivėje matyti du lūžio taškai. Eutektinis taškas, atitinkantis žemiausią sistemos kristalizacijos temperatūrą 9,13 °C yra esant 2 % karbamido. Ir dar vienas lūžio taškas, esant 10,2 °C temperatūrai, kai karbamido koncentracija padidinama iki 6 %. Nustatant kristalizacijos temperatūrą, buvo pastebėta kad kietojoje fazėje susidaro stabilūs „sniegučio“ pavidalo kristalai. Analizuojant politermoje esančius duomenis galima daryti prielaidą, kad galima būtų pagaminti vasarines suspensines trąšas, kai į bazinį tirpalą, kuriame įdėta 8 % NH_4NO_3 dar įdėta 6 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Tačiau įvertinant, kad tyrimams buvo naudotos grynos analizei medžiagos (amonio nitratas ir karbamidas) tolimesniems tyrimams parinkta eutektinį tašką atitinkanti cheminė sudėtis. Parinkus tirpalą, pasižymintį žemiausia kristalizacijos temperatūra (9,13 °C) ir įvertinus 2 % karbamido esančio azoto kiekį, galima pagaminti 5–4–18 markės suspensines trąšas. Laboratorijoje pagamintos šios markės trąšos buvo laikomos 25(±1) °C temperatūroje ir stebimas jų stabilumas. Vizualiai nustatyta, kad po 2 val. suspensija išsisiuksniuoja, tačiau susidariusios nuosėdos neištirpsta. Buvo nustatytos 5–4–18 markės suspensinių trąšų savybės: pH – 3,65, tankis – 1205 kg/m³ ir klampa – 1,393 mm²/s.

3.1.2 Suspensinių trąšų gavimas naudojant karbamidą ir amonio nitrata

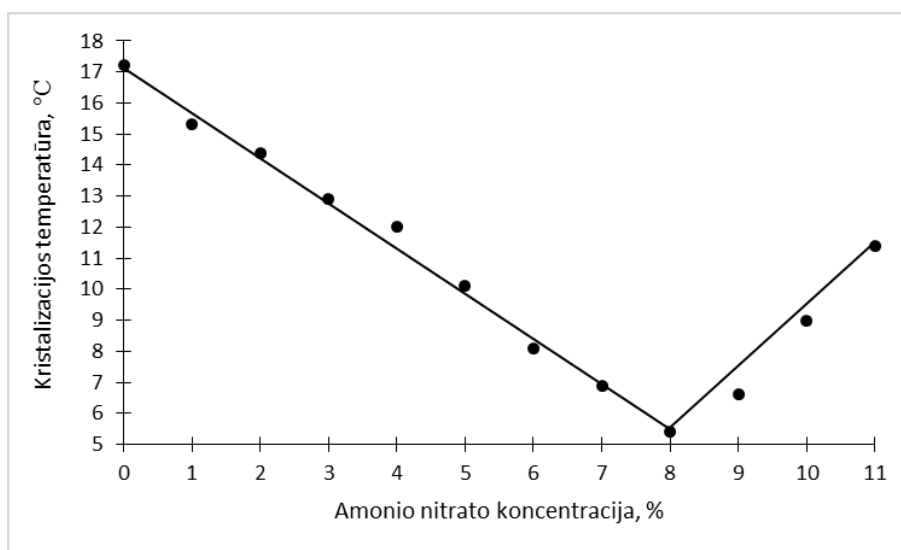
Nustačius, kad į 5–4–18 skystąsias trąšas, kuriose jau yra ištirpinta 8 % amonio nitrato, 2 % karbamido pridėjimas leidžia pažeminti trąšų kristalizacijos temperatūrą ir padidinti AMM koncentraciją, buvo tiriamas atvirkštinis procesas. Į bazinį tirpalą, kuriame yra 1,6 % N, 3,75 P₂O₅ ir 17,5 % K₂O buvo dedama azoto komponento karbamido. Karbamido koncentracija baziniame tirpale buvo didinama iki 25 % ir kiekvieną kartą nustatoma kristalizacijos temperatūra. Iš gautų duomenų buvo sudaryta sistemos bazinis tirpalas – karbamidas fazių pusiausvyros diagrama, kuri pateikta 3.3 paveiksle.



3.3 pav. Sistemos BT – CO(NH₂)₂ fazių pusiausvyros diagrama

Atliekant kristalizacijos temperatūros nustatymą, pastebėta, kad kietojoje fazėje išsiskiria plokštelių formos kristalai. Kaip matyti iš 3.3 paveikslo tirpumo kreivės, į bazinį tirpalą dedant karbamidą žemiausia, eutektinį tašką atitinkanti, kristalizacijos temperatūra yra 17,21 °C, kai CO(NH₂)₂ koncentracija yra 16 %. Tokiomis sąlygomis trąšose azoto koncentracija padidėtų iki 9,1 % ir būtų galima pagaminti 9–4–18 markės SKT. Buvo nustatytos 9–4–18 markės suspensinių trąšų savybės: pH – 4,1, tankis – 1198 kg/m³, klampa – 1,191 mm²/s. Tačiau tokia kristalizacijos temperatūra (17,21 °C) yra per aukšta, nes trąšos kristalizuotųsi laikant jas sandėlyje ar naudojimo metu, todėl galėtų būti gaminamos bei naudojamos tik arba labai karštomis vasaromis arba kitoje klimatinėje zonoje.

Įvertinus anksčiau gautus rezultatus apie amonio nitrato ir karbamido įtaką kristalizacijos temperatūros kitimui ir norint ją pažeminti bei labiau sukonzentruoti, į tirpalą, kuriame yra 16 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, buvo dedama iki 11 % (kas 1 %) gryno analizei amonio nitrato (3.4 pav.).



3.4 pav. Skystųjų 9–4–18 markės trąšų kristalizacijos temperatūros priklausomybė nuo NH_4NO_3 koncentracijos

Iš 3.4 paveikslo matyti, kad eutektinis taškas yra, esant 5,4 °C kristalizacijos temperatūrai ir 8 % amonio nitrato koncentracijai. Įvertinus su 16 % karbamido ir su 8 % amonio nitrato į bazinį tirpalą (1,6 % N, 3,75 % P_2O_5 ir 17,5 % K_2O) įvedamo azoto kiekį, galima gauti 12–4–18 markės suspensines NPK trąšas. Buvo nustatytos 12–4–18 markės suspensinių trąšų savybės: pH – 4,1, tankis – 1216 kg/m^3 , klampa – $1,552 \text{ mm}^2/\text{s}$.

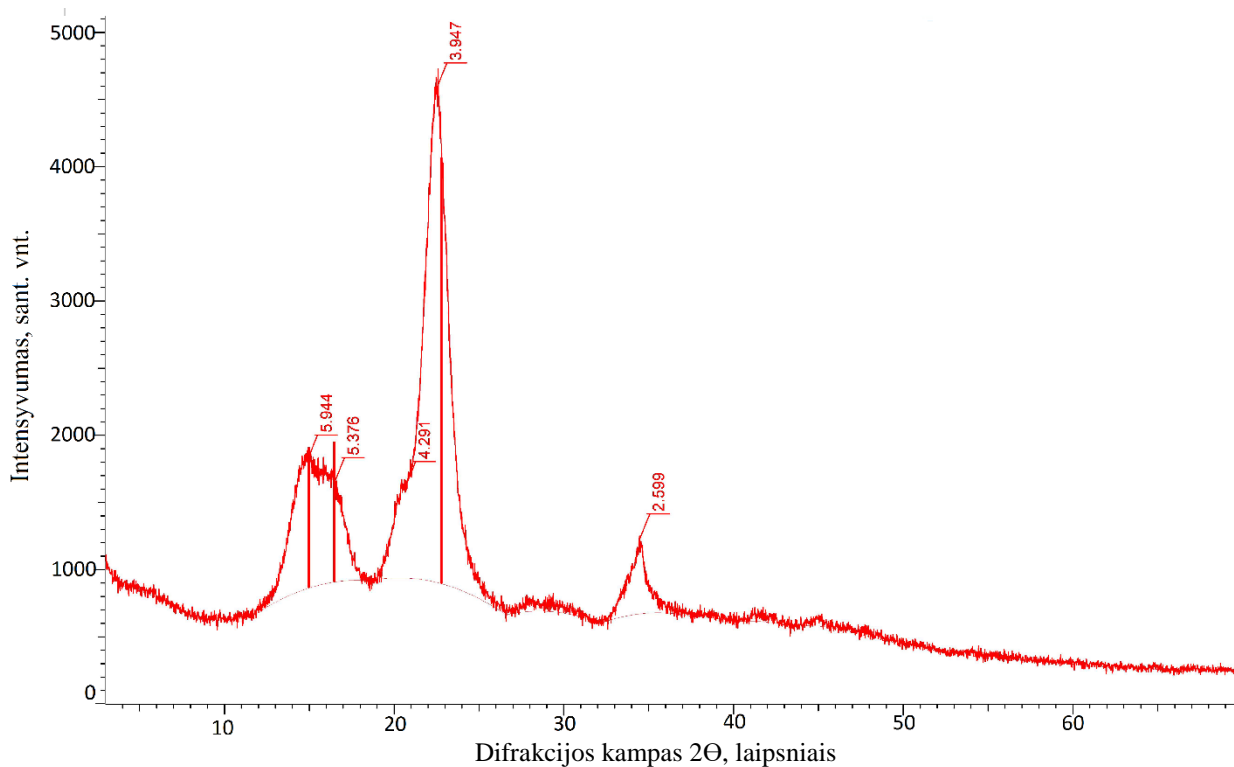
Lyginant abiem būdais: pirmuoju – bazinis tirpalas, amonio nitratas, karbamidas ir antruoju – bazinis tirpalas, karbamidas, amonio nitratas, gautų suspensinių NPK trąšų tyrimų rezultatus matyti, ir skirtumų, ir sutapimų. Galima teigti, kad abiem atvejais žemiausia pasiekama kristalizacijos temperatūra yra labai panaši 5,24 °C ir 5,4 °C. Taip pat sutampa amonio nitrato kiekis (8 %), kurį galima įdėti į suspensines trąšas. Tačiau galimas naudoti karbamido kiekis kinta nuo 2 % pirmuoju atveju iki 16 % antruoju atveju. Tokiu būdu į bazinį tirpalą pirmiausia dedant amonio nitrata, o po to karbamidą bendrojo azoto koncentracija padidėjo iki 9 %, o antruoju atveju, pirmiausia dedant karbamidą, o po to amonio nitrata, bendrojo azoto koncentracija padidėjo iki 12 %. Todėl tolimesniems tyrimams buvo pasirinktos suspensinės trąšos, kurios gaunamos į bazinį tirpalą pirmiausia dedant 16 % karbamido, o po to 8 % amonio nitrato.

3.2 Suspensinių trąšų stabilizavimas

Išanalizavus 3.1 skyriuje pateiktus rezultatus nustatyta, kad naudojant po KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ konversijos likusią skystąją fazę, kaip bazinį tirpalą ir į jį pridėjus azoto komponentų – pirmiausia 16 % karbamido, o po to 8 % amonio nitrato, galima pagaminti suspensines 12–4–18 markės trąšas. Tačiau, nors šiose trąšose esančios kietosios dalelės yra stabilios ir neištirpsta, laikui bėgant stebimas fazių išsisluoksniavimas. Šis procesas būdingas visoms suspensinėms trąšoms, tačiau siekiama, kad jis vyktų kuo lėčiau. Tuo tikslu, kaip buvo pateikta literatūros apžvalgoje, yra naudojami įvairūs suspensijas stabilizuojantys priedai.

3.2.1 Suspensijos stabilizavimui naudojamų priedų analizė ir įvertinimas

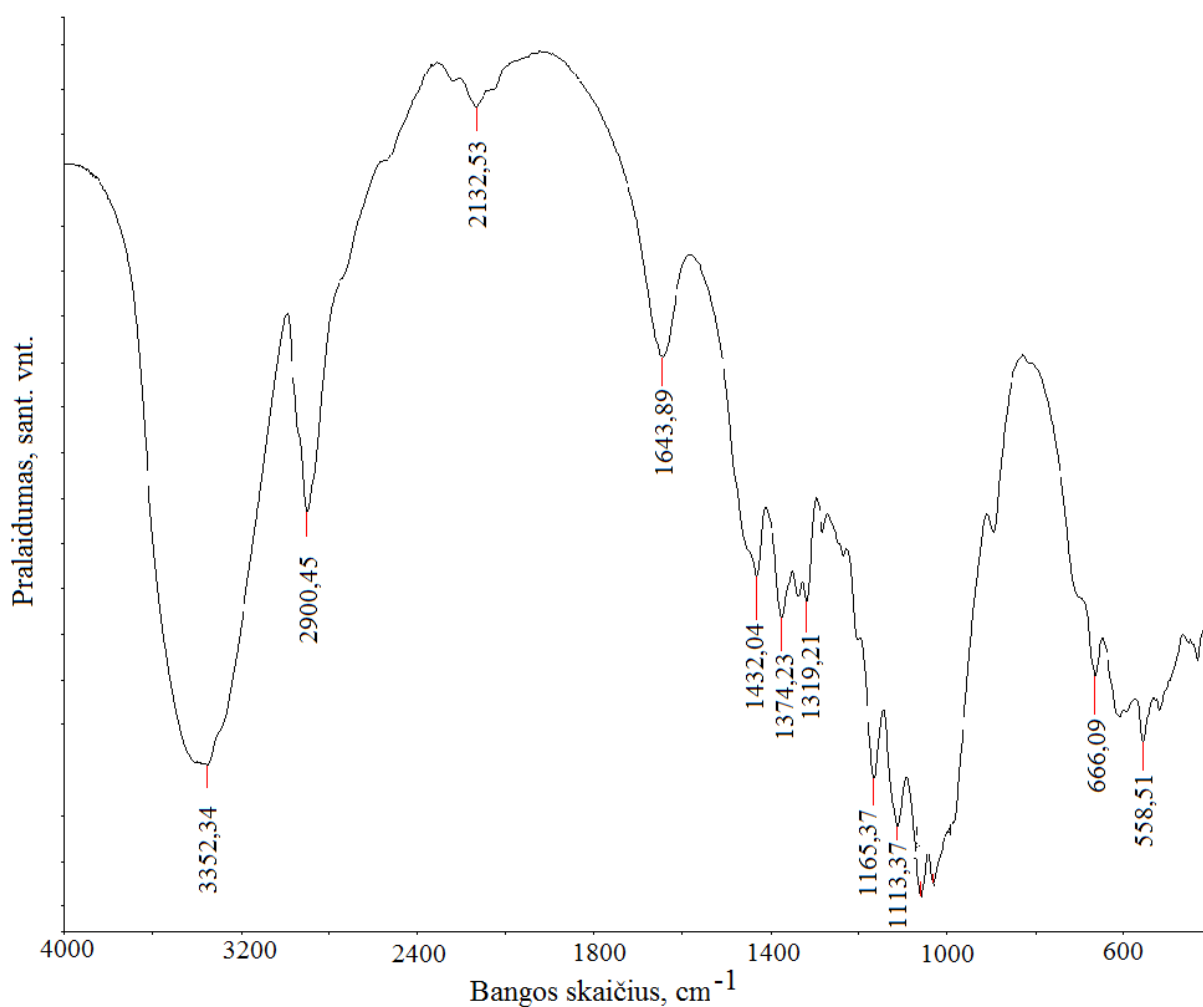
Sukurtoms 12–4–18 markės suspensinėms trąšoms stabilizuoti buvo parinkti trys skirtingi priedai: mikrokristalinė celiuliozė, Palemono molis ir dumbliai. Prieš pradėdant eksperimentą buvo atlikta šių priedų cheminės sudėties analizė, naudojant skirtingus instrumentinės analizės metodus: RDA, RSDA, IR, AAS. 3.5 pav. pateikti kokybinės RDA metodu tiriant celiuliozę gauti rezultatai.



3.5 pav. Celiuliozės kokybinės RDA rezultatai

Kaip matyti iš 3.5 paveikslo celiuliozė yra išgryninta, kadangi lyginant difrakcinius maksimumus (smailės) su etaloninėmis rentgenogramomis, žinyuose rastas tik vienas atitikmuo, t. y. celiuliozei būdingos smailės, esant 5,944; 5,376; 4,291; 3,947; 2,599 nm tarplokštuminiams atstumams.

3.6 paveiksle pateiktoje IR spektroskopijos kreivėje, galima matyti kaip celiuliozė absorbuoja įvairaus dažnio infraraudonosios spektro srities elektromagnetinę spinduliuotę.



3.6 pav. Celiuliozės IR absorbcinės spektroskopijos kreivė

Kaip matyti iš 3.6 paveiksle pateikto mikrokristalinės celiuliozės IR spektro, jame esantys 3352,34 cm⁻¹ srityje virpesiai yra būdingi –OH grupei, o 2900,45 cm⁻¹ būdingi –CH ir –CH₂ funkcinių grupių valentiniams virpesiams. IR spektro absorbcijos smailės 1432,04–1319,21 cm⁻¹ srityje gali būti priskiriamos –CH ir –OH funkcinės grupių plokštuminiams virpesiams. Absorbcijos smailės 1163,37–1113,37 cm⁻¹ priskiriamos C–O–C virpesiams, o tai sutampa su J. Camargo mokslinėje publikacijoje pateiktais duomenimis [23].

Prieš atliekant dumblių cheminės sudėties analizę, jie buvo tirpinami koncentruotoje druskos rūgštyje, netirpi dalis nufiltruota ir gautas filtratas išanalizuotas. Buvo atlikta pagrindinių augalų maisto medžiagų analizė ir nustatyta, kad dumbliuose yra: N – 6,79 %, P₂O₅ – 14,6 %, K₂O – nėra. Naudojant AAS analizę dumbliuose nustatyti mikroelementų kiekiai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Pagrindinių AMM ir ME koncentracija dumbliuose (AAS metodu)

AMM	Koncentracija, %	ME	Koncentracija, mg/g
N	6,8	Fe	2,813
P ₂ O ₅	14,6	Cu	2,643
K ₂ O	0,0	Zn	2,295
		Mn	288,0
		Pb	0,131
		Co	0,057
		Cd	0,021

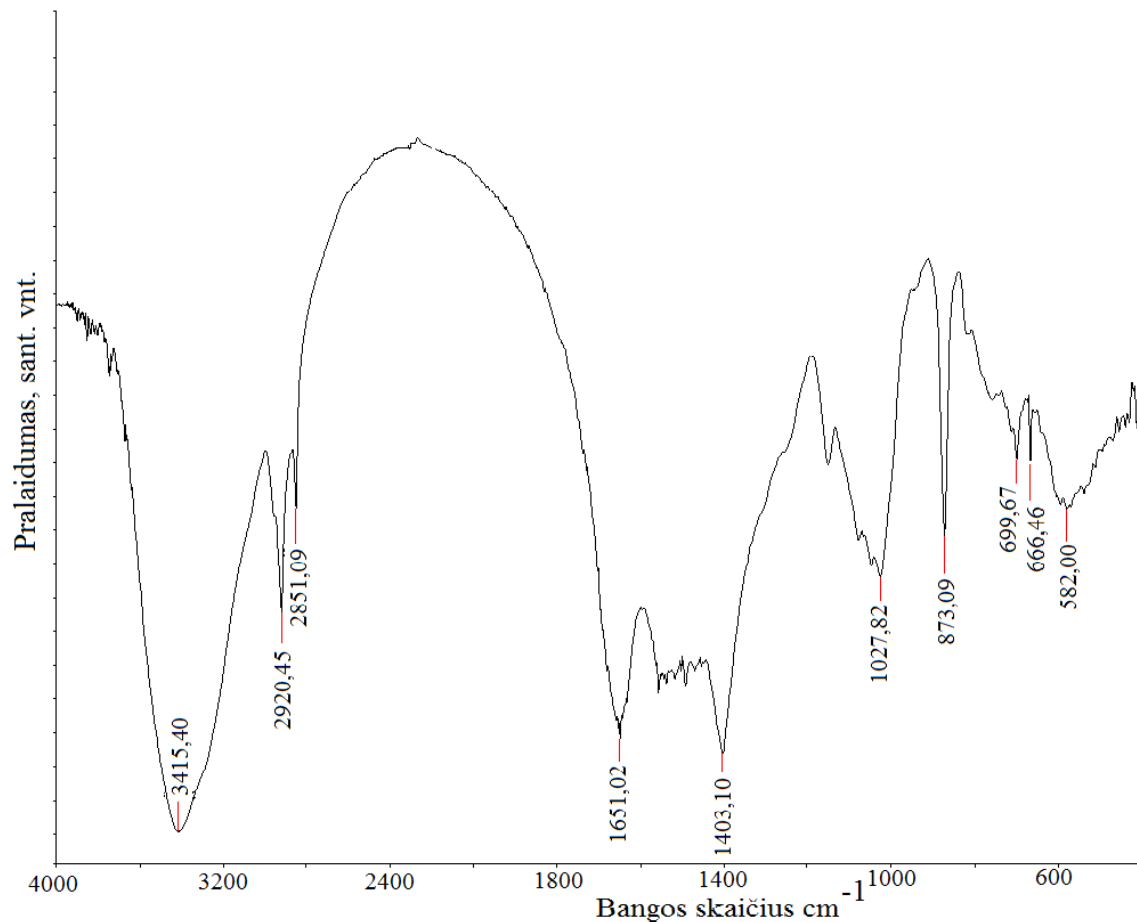
Iš 3.1 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad dumbliuose iš juose sančių mikroelementų daugiausia rasta Mn (288 mg/g), nemažai – geležies (2,813 mg/g), vario (2,643 mg/g) ir cinko (2,295 mg/g). Taip pat dumbliuose buvo rasta sunkiųjų metalų tokių kaip švinas ir kadmis. Norint detaliau išanalizuoti dumbliuose esančius mikroelementus, be atominės absorbcinės spektroskopijos naudota ir kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, kurios rezultatai pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Pagrindinių AMM ir ME koncentracija dumbliuose (RSDA metodu)

Elementas	Koncentracija, %	Elementas	Koncentracija, %
Ca	22,0	Cl	0,151
Na	2,31	Sr	0,106
P	1,10	Si	0,0715
S	0,782	Al	0,0371
Mg	0,323	Ti	0,0249
K	0,175		

Kaip matyti iš 3.2 lentelėje pateiktų rezultatų dumbliuose iš tirtų elementų daugiausiai yra kalcio (22 %), nuo 2,31 % iki 1,1 % atitinkamai yra natrio ir fosforo, bei mažiau už 1 % – visų kitų 3.2 lentelėje išvardintų elementų.

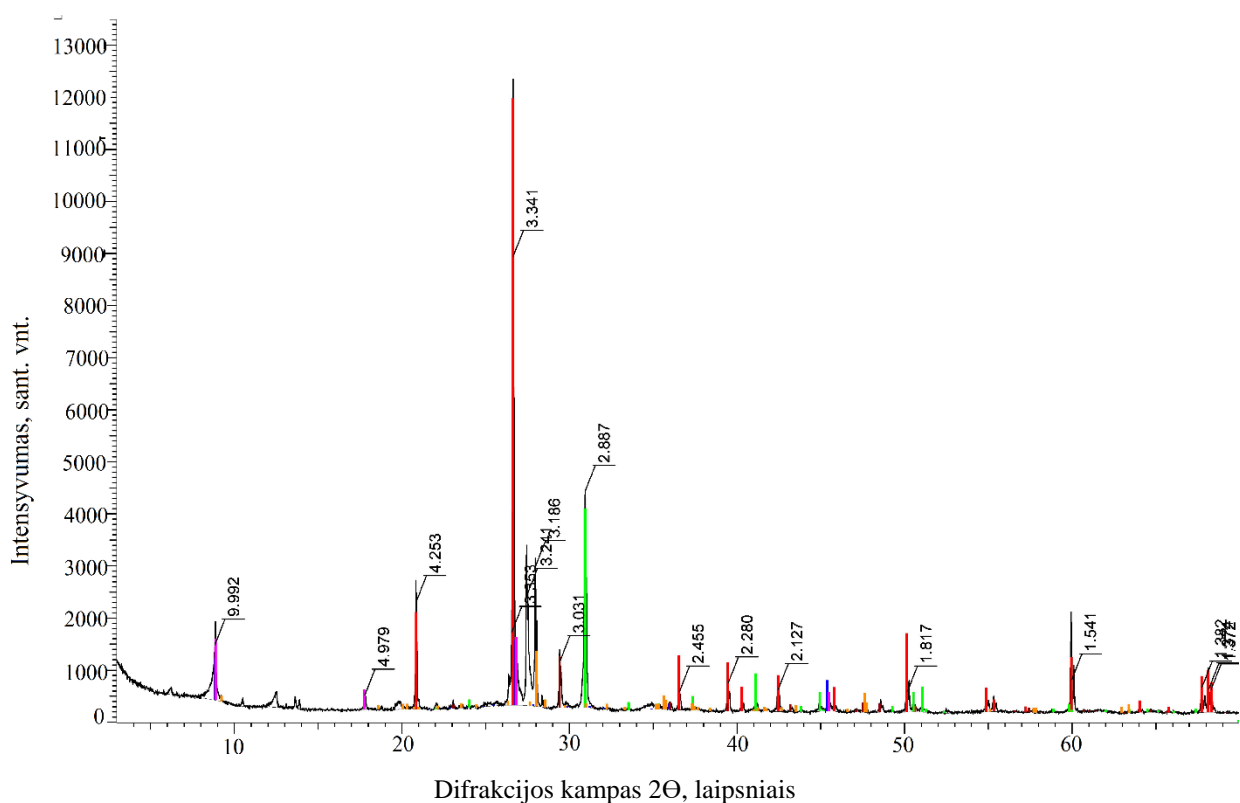
Lyginant AAS ir RSDA rezultatus, matomi tam tikri nesutapimai, kuriuos galima paaiškinti skirtingu bandinių paruošimu: AAS analizei ruošiami dumbliai skaidant druskos rūgštimi ir analizuojant tik tirpale esančių elementų koncentracijas, o kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė buvo atlikta naudojant sausus dumblius. Taip pat buvo atlikta dumblių IR spektrinė analizė ir gauti rezultatai pateikti 3.7 paveiksle.



3.7 pav. Dumblių IR absorbcinės spektroskopijos kreivė

Kaip matyti iš 3.7 paveiksle pateikto dumblių IR spektro, $3415,40\text{ cm}^{-1}$ srityje esantys virpesiai būdingi OH grupei. Absorbcijos juostų smailės $2920,45\text{--}2851,09\text{ cm}^{-1}$ srityje būdingos CH funkcinės grupės valentiniams virpesiams. Šie IR analizės rezultatai atitinka Y. Shi, J. Sheng, F. Yang, Q. Hu mokslinėje publikacijoje pateiktus duomenis [24]. Absorbcijos juostų smailės $1651,02\text{--}1403,10\text{ cm}^{-1}$ spektrų srityse gali būti priskiriamos CO ir NO plokštuminiams virpesiams, o smailės $1027,82\text{--}873,09\text{ cm}^{-1}$ spektrų srityse O-C-O , Si-O , Cl-O plokštuminiams virpesiams. Absorbcijos juostų smailės, kurios matomos $699,67\text{--}582,00\text{ cm}^{-1}$ spektro srityje taip pat gali būti priskirtos O-Si-O , O-N-O , O-Cl-O funkcinų grupių plokštuminiams virpesiams.

Analizuojant Palemono molį cheminė analizė nebuvo atlikta, nes ji buvo pateikta šios medžiagos sertifikate [14]. Tačiau buvo atlikta instrumentinė analizė. 3.8 paveiksle pateikti kokybinės RDA analizės rezultatai, gauti analizuojant molį.



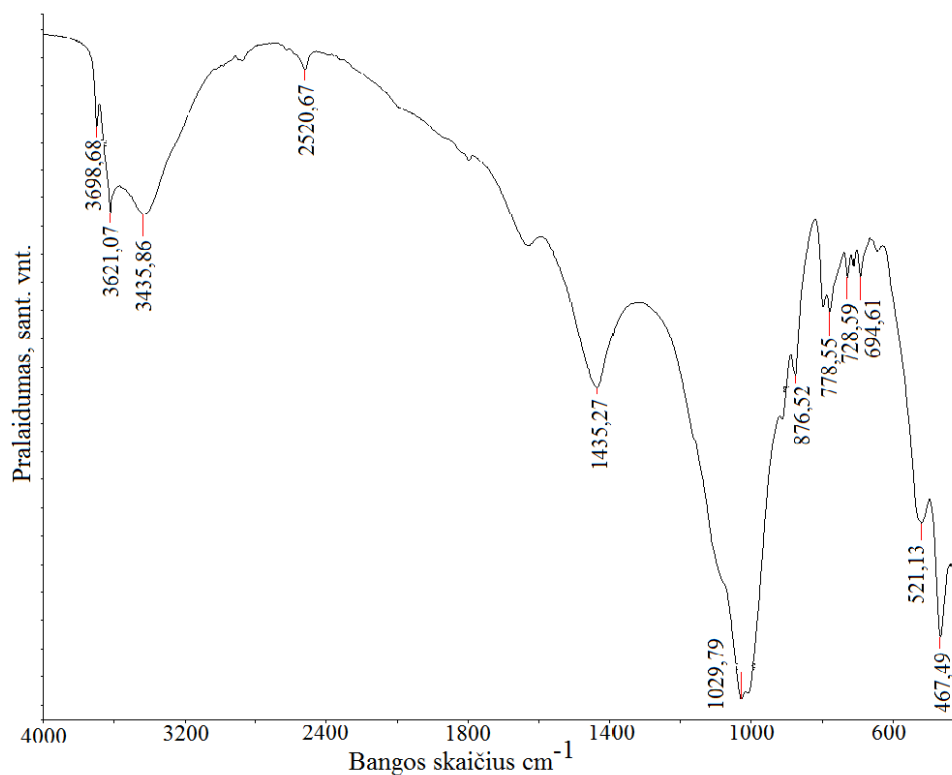
3.8 pav. Palemono molio RDA kreivė

Naudojamo molio cheminei sudėčiai patikslinti ir įvertinti atliktos RDA analizės kreivėje matyti, kad molio cheminė sudėtis pateikta sertifikate atitinka analizės metu gautus rezultatus. Esamos smailės lyginant su etaloninėmis smailėmis, jas galima priskirti: kvarcui (SiO_2) 3,341; 4,253; 2,455; 2,280; 2,127 nm; dolomitui ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 2,887 nm; ilitui ($(\text{K},\text{H}_{30})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) 9,992; 4,979; 2,479 nm. Norint gauti tikslesnius rezultatus buvo atlikta molio RSDA ir gauti rezultatai pateikti 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Palemono molio cheminė sudėtis, nustatyta RSDA metodu

Elementas	Koncentracija, %	Elementas	Koncentracija, %
Si	21,1	Cl	0,143
Ca	9,37	S	0,132
Al	5,59	Mn	0,0812
Fe	5,27	Ba	0,0795
K	3,73	Zr	0,0692
Mg	1,66	Sr	0,0433
Ti	0,552	Rb	0,0177
P	0,316	Zn	0,0127
Na	0,171	Cr	0,0118

Iš lentelėje esančių duomenų matyti, kad molyje yra daug elementų, kurie gali būti klasifikuojami kaip pagrindinės ar antrinės AMM: K (3,73 %); P (0,316 %); Mg (1,66 %); Ca (9,37 %); Na (0,171 %); S (0,132 %) bei ME: Fe (5,27 %); Mn (0,0812 %); Zn (0,0127 %). Tačiau yra ir trąšose nereikalingų elementų, tokių kaip: Si, Al, Ti, Ba, Sr, Rb. Taip pat kaip ir kitais atvejais buvo užrašyta Palemono molio IR absorbcinės spektroskopijos kreivė, kuri pateikta 3.9 paveiksle.



3.9 pav. Palemono molio IR absorbcinės spektroskopijos kreivė

Sutinkamai su B. Tyagi mokslinėje publikacijoje pateiktais duomenimis [25] 3.9 paveiksle esančioje kreivėje, 3698,68–3435,86 cm⁻¹ dažnių srityje matomi virpesiai būdingi –OH grupei. Galima teigti, kad absorbcijos juostų smailė 1029,79 cm⁻¹ būdinga Si–O–Si grupės valentiniams virpesiams, o 876,52 cm⁻¹ būdinga Si–OH valentiniams virpesiams. Absorbcijos juostų smailė 778,55–694,61 cm⁻¹ ir smailė 521,13–467,49 cm⁻¹ dažnių srityje būdingos Si–O–Si funkcinės grupės plokštuminiams virpesiams.

3.2.2 Įvairių priedų įtaka suspensinių trąšų stabilumui

Norint parinkti tinkamą priedą suspensinėms trąšoms, t. y. molį, celiuliozę ar dumblius reikia nustatyti priedo įtaką trąšų suspensijos dalelių nusėdimo greičiui per tam tikrą laiką. Tai buvo

vykdoma naudojant specialių mėgintuvėlių kompleksus. Į kiekvieną graduotą atskiro komplekto mėgintuvėlį buvo pilama po 30 cm³ trąšų ir pridedama nuo 0,5 % iki 5 % priedo: molio (3.10 pav.), celiuliozės ar dumblių. Norint įvertinti priedo įtaką skirtingų rūšių trąšoms buvo naudota: 4–4–18 (bazinis tirpalas su 8 % amonio nitrato) skystosios ir 12–4–18 (bazinis tirpalas su 16 % karbamido ir 8 % amonio nitrato) suspensinės trąšos.

1

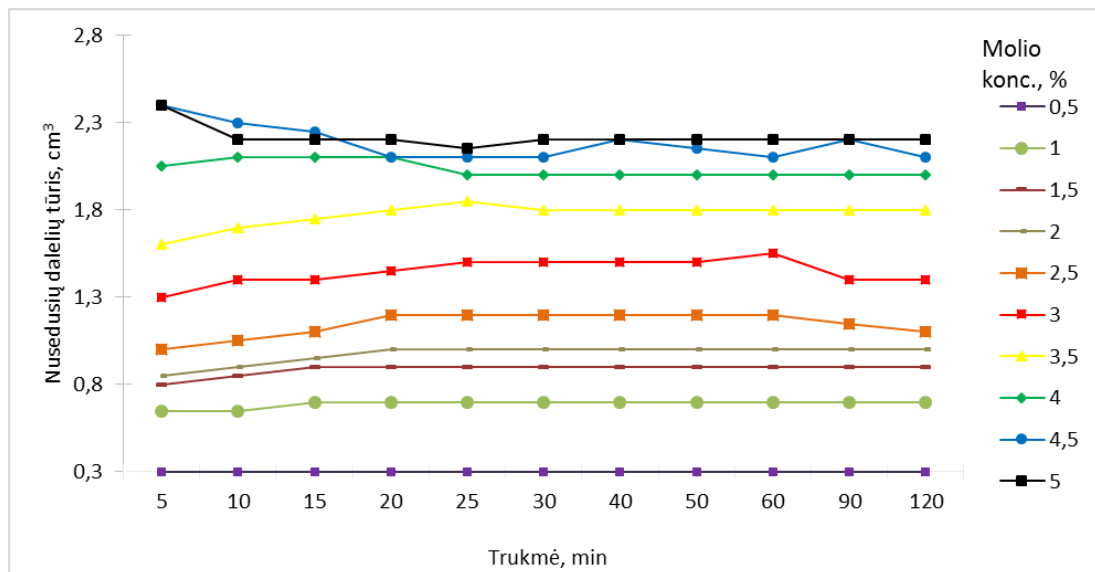


2



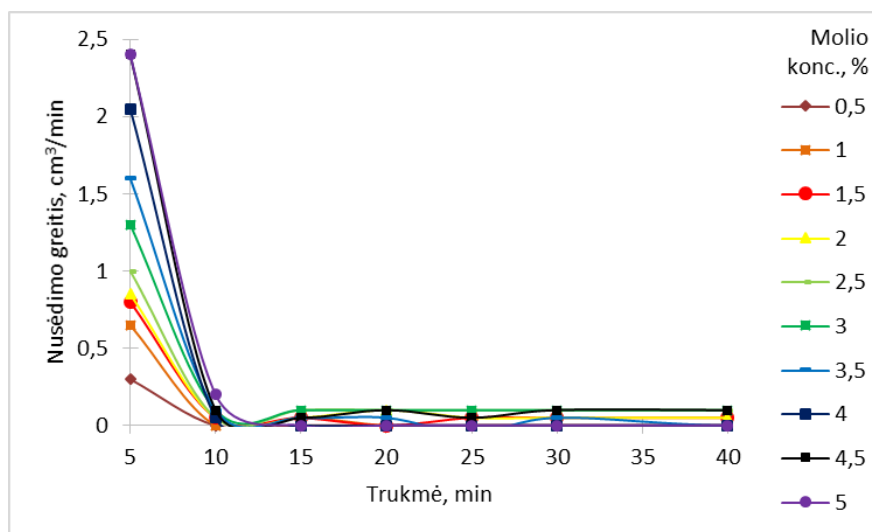
3.10 pav. 4–4–18 markės skystosios trąšos su molio priedu: 1 – pradžioje, 2 – po 100 min

Molio kiekio įtaka 4–4–18 markės trąšose susidarancio nuosėdų sluoknio tūriui pateikta 3.11 paveiksle. Iš jame esančių kreivių matyti, kad molis nusėda iš karto ir nesilaiko pakibęs kaip turėtų būti stabilioje suspensijoje. Kuo didesnė molio koncentracija tuo daugiau nuosėdų susidaro.



3.11 pav. Nuosėdų tūrio priklausomybė nuo eksperimento trukmės 4–4–18 markės trąšose su molio priedu

Nusėdusio molio kiekį perskaičiavus į nusėdimo greitį (3.12 pav.) gaunamos kreivės iš kurių pobūdžio galima daryti išvadą, kad didžiausias nusėdimo greitis yra per pirmąsias 10 minučių.



3.12 pav. Molio dalelių nusėdimo greitis 4–4–18 markės skystosiose trąšose

3.11 ir 3.12 paveikslų duomenys, leidžia teigti kad skystosiose 4–4–18 markės trąšose, kurios gautos į BT pridėdant 8 % amonio nitrato ir nuo 0,5 % iki 5 % Palemono molio, nesudaro stabili suspensija, ir molis greitai nusėda.

Kadangi 4–4–18 markės skystosiose trąšose nebuvo neištirpusių druskų ir vyko labai greitas skystosios (trąšų) ir kietosios (molio) fazių išsisluoksniavimas, todėl tęsiant eksperimentą ir tiriant molio įtaką suspensijos stabilumui, Palemono molis buvo dedamas į 12–4–18 markės suspensines trąšas (3.13 pav.).

1

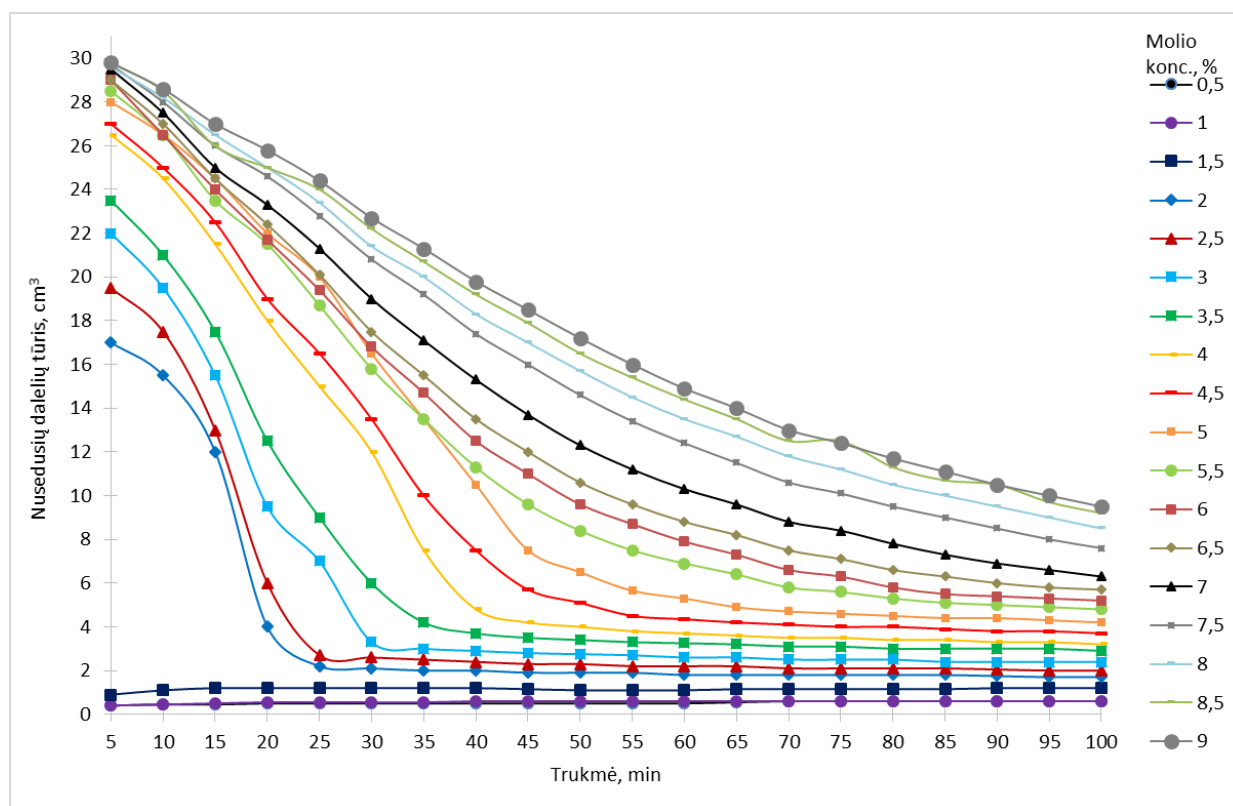


2



3.13 pav. 12–4–18 markės suspensinės trąšos su molio priedu: 1 – po 10 min., 2 – po 100 min

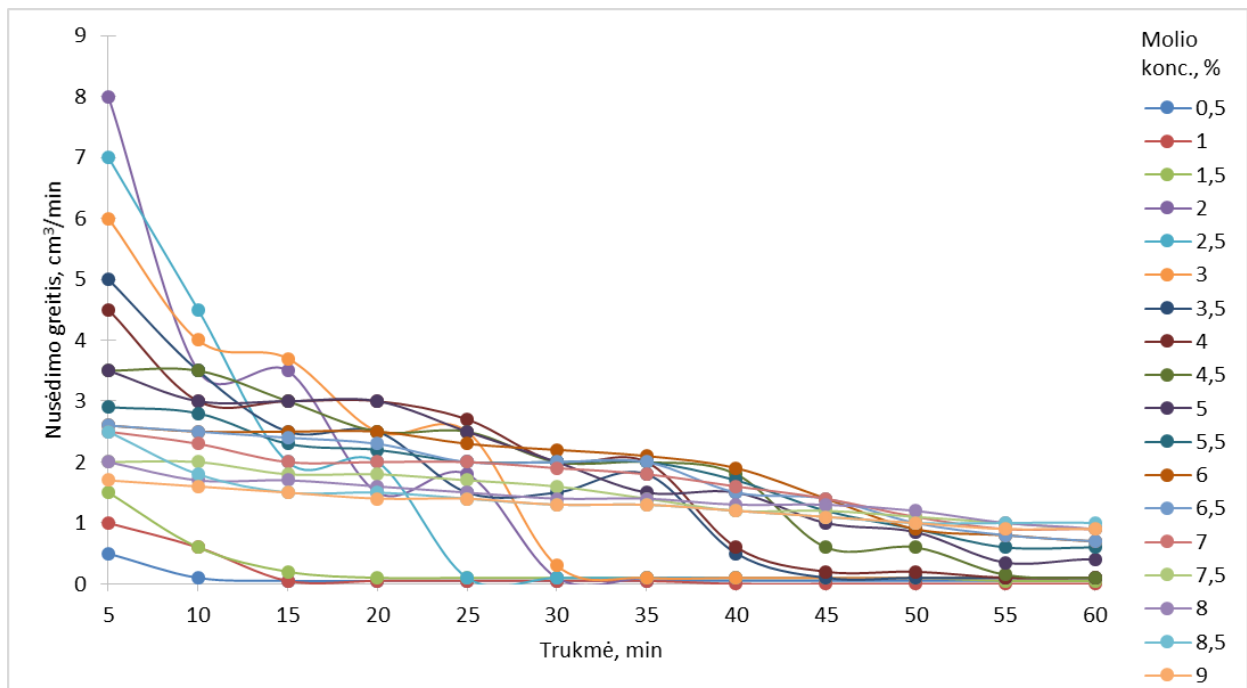
3.14 paveiksle pateiktos kreivės, kuriose matoma nusėdų kiekio priklausomybė nuo laikymo trukmės. Iš kreivių pobūdžio galima daryti išvadą, kad esant labai mažam molio kiekiui (iki 1 %) maksimalus nusėdusio molio kiekis yra jau po pirmųjų 10 minučių.



3.14 pav. Nusėdų tūrio priklausomybė nuo eksperimento trukmės 12–4–18 markės suspensinėse trąšose su molio priedu

Tuo tarpu kai molio koncentracija padidėjo iki 4,0 %, suspensija sluoksniuojasi lėčiau, ir visas molis nusėda per 25–40 min. Dar labiau padidinus molio koncentraciją (iki 9 %) stabilus tūrio nusėdų sluoksnio susidarymas trunka dar ilgiau (90–100 min.).

Pagal susidarancio molio nusėdų sluoknio rezultatus, apskaičiavus nusėdimo greitį (3.15 pav.) matyti, kad nusėdimo greitis labai priklauso nuo įdėto molio kiekio. Kaip Palemono molio koncentracija 0,5–1,5 % didžiausias nusėdimo greitis yra per pirmąsias 10–15 minučių, kurių metu nusėda praktiškai visas trąšose esantis molis. Labai didelis nusėdimo greičio pokytis pirmąsias 25–30 minučių stebimas, esant 2,0–3,0 % molio koncentracijai. Dar labiau padidinus molio koncentraciją nusėdimo greitis kinta ne taip šuoliškai ir, daugeliu atvejų, tampa stabilus po 45 minučių.

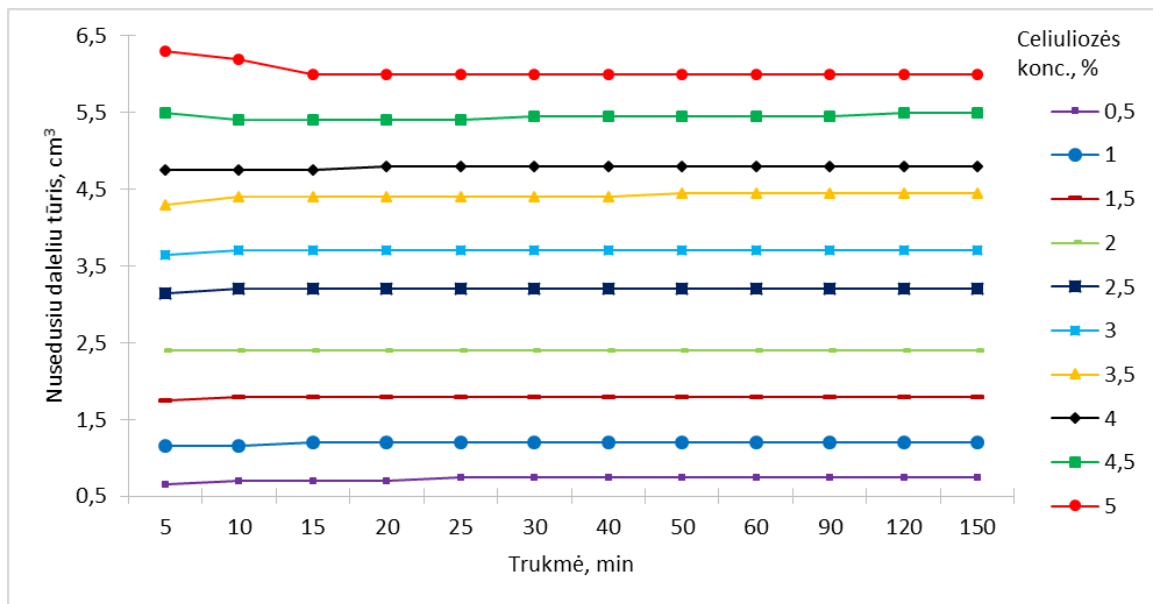


3.15 pav. Molio dalelių nusėdimo greitis 12–4–18 markės suspensinėse trąšose

Gauti suspensijos išsiskyrimo arba nusėdų sluoksnio susidarymo rezultatai (3.14 ir 3.15 pav.) leidžia teigti, kad molis suspensijoje išlieka pakibęs žymiai ilgiau nei skystosiose trąšose, t. y. 12–4–18 markės suspensinėse trąšose kaip priedą naudojant molį, susidaro stabilesnė suspensija, ir dalelės ilgiau išlieka pakibusios visame tirpalo tūryje.

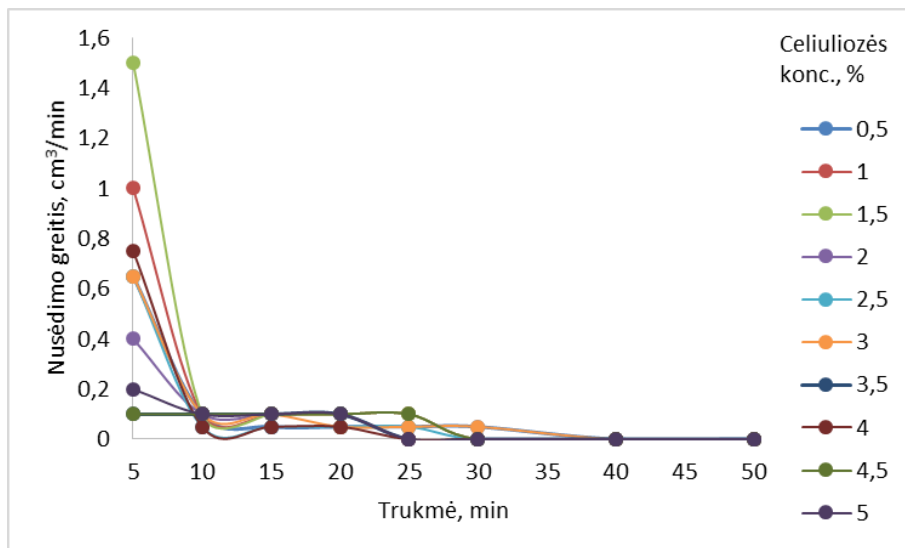
Analogiški tyrimai naudojant skystąsias 4–4–18 markės trąšas ir suspensines 12–4–18 markės trąšas buvo atlikti tiriant mikrokristalinės celiuliozės įtaką nusėdų susidarymo tūriui ir greičiui. Į skystąsias trąšas dedant 0,5–5,0 % celiuliozės buvo 150 min. matuojamas susidariusių nusėdų sluoksnio tūris. Gauti šio tyrimo rezultatai pateikti 3.16 paveiksle. Paveiksle esančios kreivės yra analogiško pobūdžio kaip ir molio atveju. Pakanka 10 min., kad nusėstų visas į skystąsias trąšas įdėtas celiuliozės kiekis. Be to, susidariusių nusėdų tūris tiesiogiai priklauso nuo įdėto celiuliozės kiekio.

Pagal turimus celiuliozės nusėdų tūrio rezultatus buvo apskaičiuotas nusėdimo greitis ir rezultatai pateikti 3.17 paveiksle.



3.16 pav. Nusėdų tūrio priklausomybė nuo eksperimento trukmės 4–4–18 markės skystosiose trąšose su celiuliozės priedu

3.17 paveiksle esančiose kreivės matyti, kad nusėdusios celiuliozės kiekį perskaičiavus į nusėdimo greitį gaunamos kreivės iš kurių pobūdžio galima daryti išvadą, kad didžiausias nusėdimo greitis yra per pirmąsias 10 minučių.

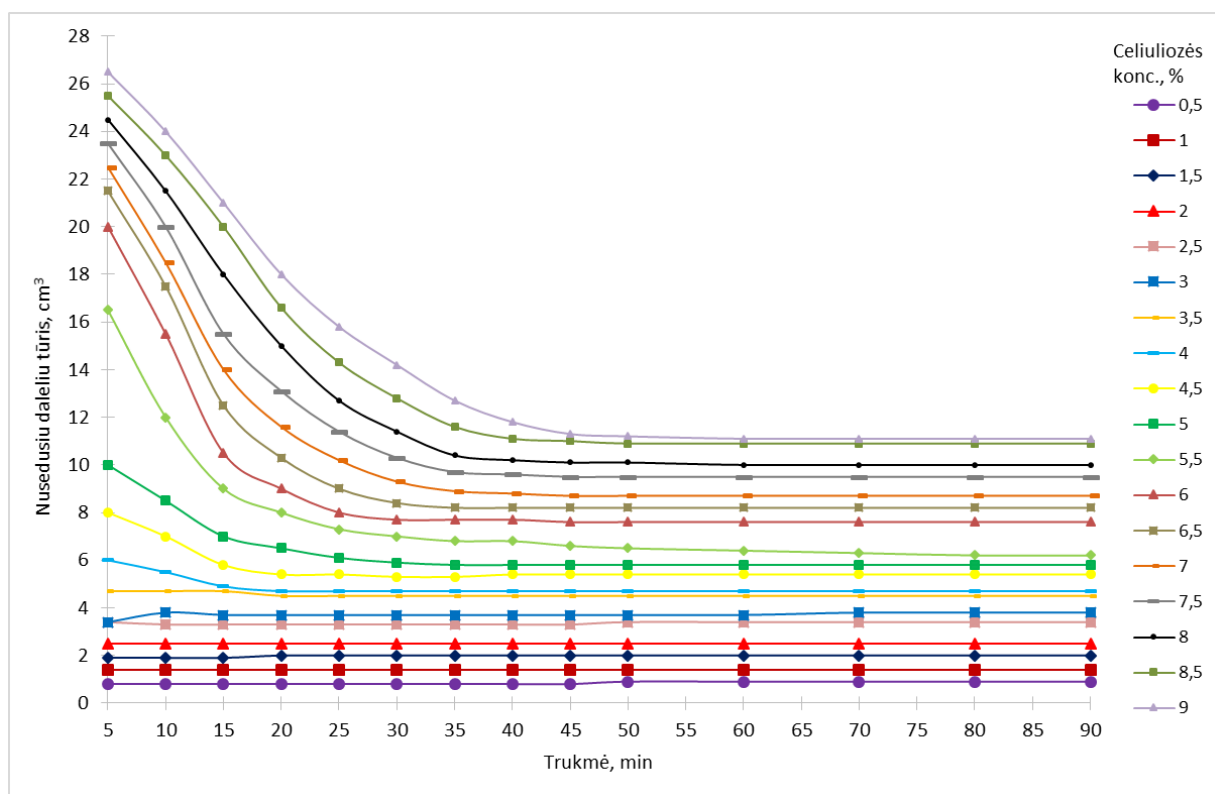


3.17 pav. Celiuliozės nusėdimo greitis 4–4–18 markės skystosiose trąšose

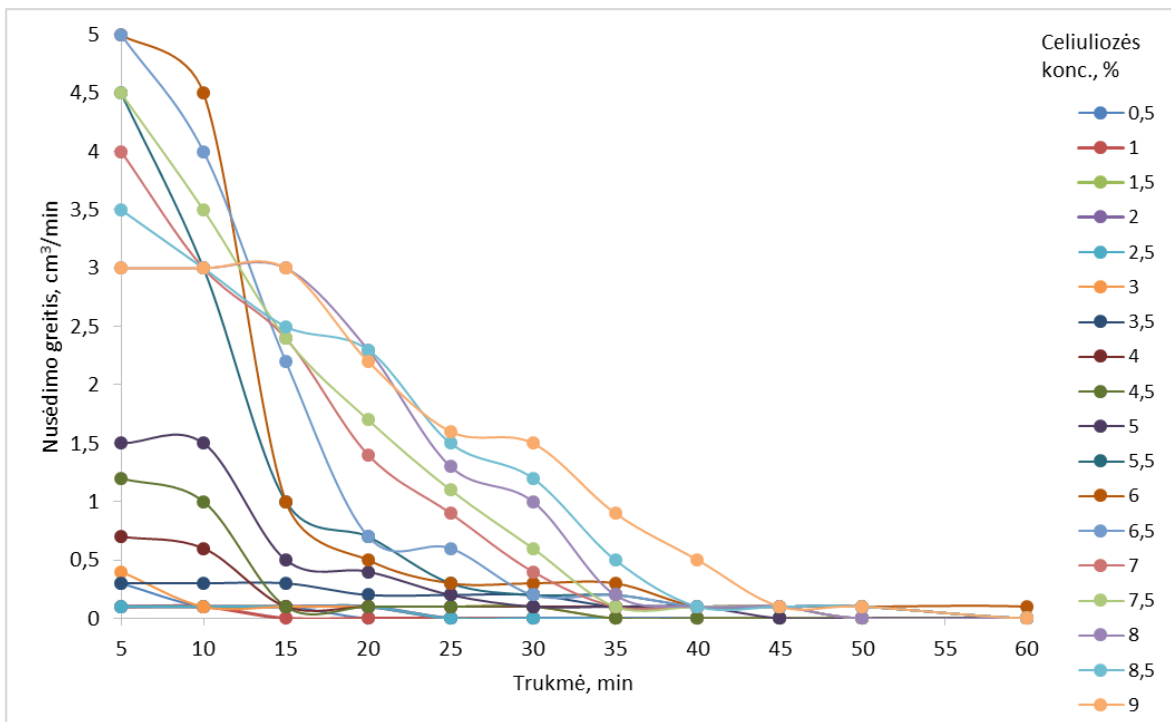
Į suspensines 12–4–18 markės trąšas dedant nuo 0,5 % iki 9 % celiuliozės, gautos nusėdusių dalelių priklausomybės nuo trukmės kreivės (3.18 pav.) leidžia teigti, kad didėjant celiuliozės kiekiui, ilgėja laikas, kuris reikalingas suspensijos išsisluoksniavimui. Pavyzdžiui, palaikius trąšų suspensiją 10 minučių, esant 0,5 – 4,0 %, celiuliozės koncentracijai, nusėda praktiškai visas įdėtas

celiuliozės kiekis. Tais atvejais, kai celiuliozės koncentracija 4,5–6,0 % visiškai išsislukniavimas įvyksta per 20 min. O esant didesnei nei 6,0 % celiuliozės koncentracijai išsislukniavimo trukmė pailgėja iki 40–45 min.

Analizuojant celiuliozės nusėdimo greičio priklausomybę (3.19 pav.) matyti, kad nusėdimo greitis priklauso nuo naudojamos celiuliozės kiekio. Tuo atveju kai į suspensines trąšas yra įdėta 0,5–5,5 % celiuliozės nusėdimo greitis yra mažas, tačiau didžioji celiuliozės dalis nusėda per pirmąsias 15 min. Kai suspensinėse trąšose celiuliozės koncentracija yra 6,0–8,5 % suspensijos sluokniavimosi greitis pirmąsias 15 min. yra kelis kartus didesnis ir per tą laiką nusėda didesnioji kietųjų dalelių dalis. Vėliau nusėdimo greitis sulėtėja ir procesas visiškai pasibaigia per 35–40 min. Tuo atveju kai suspensijoje yra didžiausia (9,0 %) celiuliozės koncentracija, apskaičiuotas nusėdimo greitis kinta tam tikrais etapais: pirmąsiais 15 min. procesas vyksta labai lėtai, sekantįs 30 min. – gana greitai ir po 45 min. visiškai pasibaigia.



3.18 pav. Nuosėdų tūrio priklausomybė nuo eksperimento trukmės 12–4–18 markės suspensinėse trąšose su celiuliozės priedu



3.19 pav. Celiuliozės nusėdimo greitis 12–4–18 markės suspensinėse trąšose

Kaip matyti iš 3.18 ir 3.19 paveikslų 12–4–18 markės suspensinės trąšos kai suspensijos stabilizavimo priedas yra celiuliozė, sluoksniuojasi lėčiau nei skystosios 4–4–18 markės trąšos, tačiau nepakankamai lėtai, kad išsilaikytų stabili suspensija, kurią galima būtų naudoti kaip trąšas.

Įvertinus nusėdimo greičio rezultatus gautus, kai suspensijų stabilizavimui buvo naudojamas Palemono molis ir celiuliozė, galima daryti apibendrinimą, kad 4–4–18 markės skystosios trąšos nėra tinkamos suspensinėms trąšoms gaminti. Naudojant šias trąšas tiek molio, tiek celiuliozės dalelių nusėdimo greitis yra didelis, dalelės neišsilaiko pakibusios tirpale, kaip turėtų būti suspensinėse trąšose. Tai reiškia, kad nesant pradinės suspensijos, molis ir celiuliozė kaip suspensijos stabilizatoriai yra neefektyvūs.

Įvertinus gautus rezultatus, pagal kuriuos matyti, kad molis arba celiuliozė su skystosiomis 4–4–18 trąšomis nesudaro stabilios suspensijos, tolimesniems tyrimams buvo naudojamos tik suspensinės 12–4–18 trąšos. Į jas buvo dedama 0,5–5,0 % dumblių. Vizualiai vertinant 3.20 paveiksle pateiktus duomenis matyti, kad susidariusių dumblių sluoksnis nėra ištisinis.

3.21 paveiksle pateikta nusėdusių dumblių dalelių tūrio priklausomybė nuo išlaikymo trukmės. Iš kreivių pobūdžio matyti, kad maksimalus nusėdusių dalelių tūris, esant didesnei nei 3 % dumblių koncentracijai susidaro per 100 – 150 min. Tuo tarpu kai dumblių koncentracija yra iki 1 %, susidariusio nuosėdų sluoksnio tūris nekinta jau nuo 20 minutės.

1

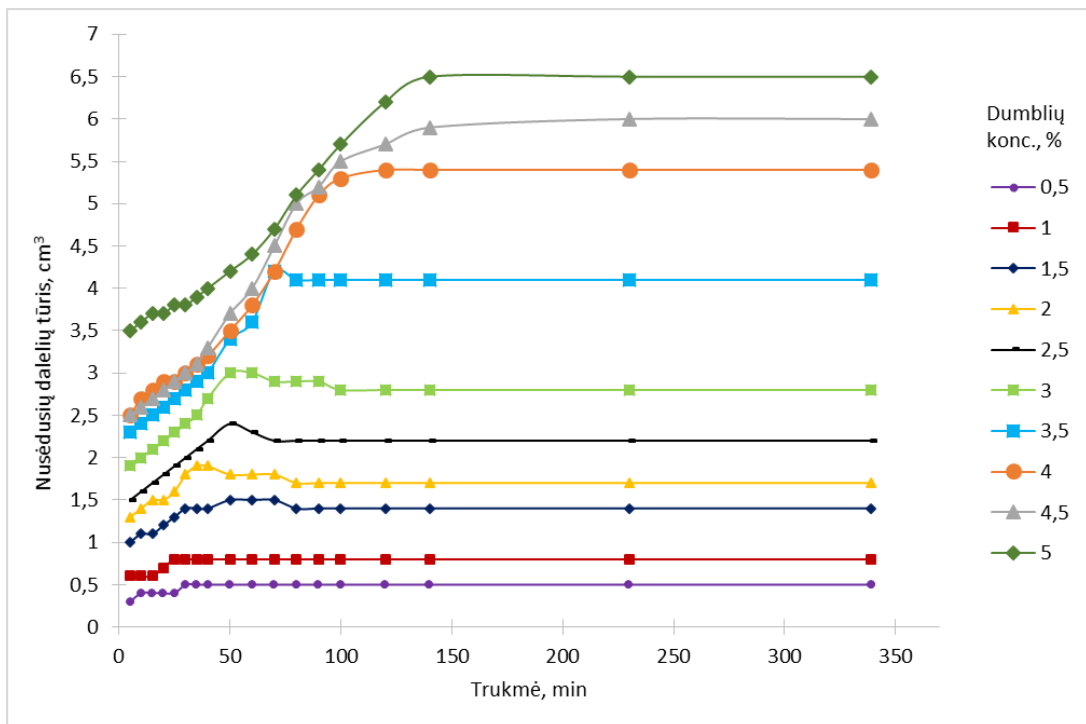


2



3.20 pav. Suspensinės 12–4–18 markės trąšos su dumblių priedu: 1 – pradžioje eksperimento; 2 – pabaigoje eksperimento

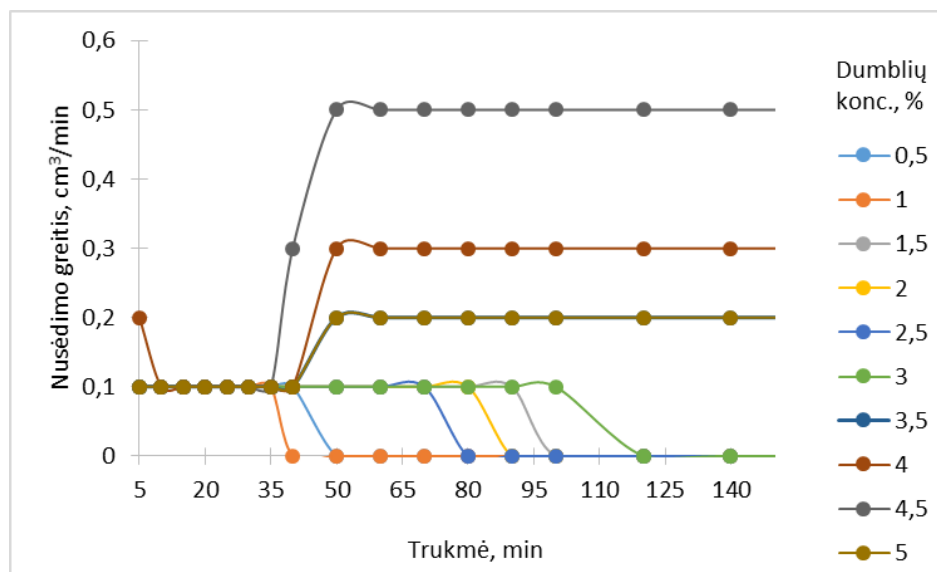
Gauti nuosėdų sluoksnio susidarymo per laiką duomenys perskaičiuoti į nusėdimo greitį ir gauti rezultatai pateikti 3.22 paveiksle. Iš duomenų matyti, kad nusėdimo greitis kinta skirtingai priklausomai nuo dumblių koncentracijos.



3.21 pav. Nuosėdų tūrio priklausomybė nuo eksperimento trukmės 12–4–18 markės suspensinėse trąšose su dumblių priedu

Esant 0,5–3,5 % dumblių koncentracijai pradžioje dalelės nusėda greičiau, o vėliau šis procesas sulėtėja. Tuo tarpu, esant 4,0–5,0 % dumblių koncentracijai, stebimas priešingas

efektas – pradžioje (40–50 min) nusėdimo greitis yra nedidelis (toks pat, kaip ir esant mažesnėms koncentracijoms), o vėliau nusėdimo greitis padidėja.



3.22 pav. Dumblių nusėdimo greitis 12–4–18 markės suspensinėse trąšose

Iš nuosėdų sluoksnio susidarymo ir nusėdimo greičio rezultatų galima daryti išvadą, kad dumbliai su 12–4–18 markės trąšomis sudaro stabiliausią suspensiją, esant 3,5–5,0 % dumblių koncentracijai, nes sluoksniavimasis vyksta lėtai ir trunka iki 150 min. Taip pat pastebėta, kad praėjus ilgesniam laikui (~1 parai) dumblių sluoksnis pasidaro neištisinis, įvyksta sluoknių judėjimas ir maišymasis tarpusavyje. To priežastis gali būti dumblių tankis, kuris yra daug mažesnis už trąšų tankį.

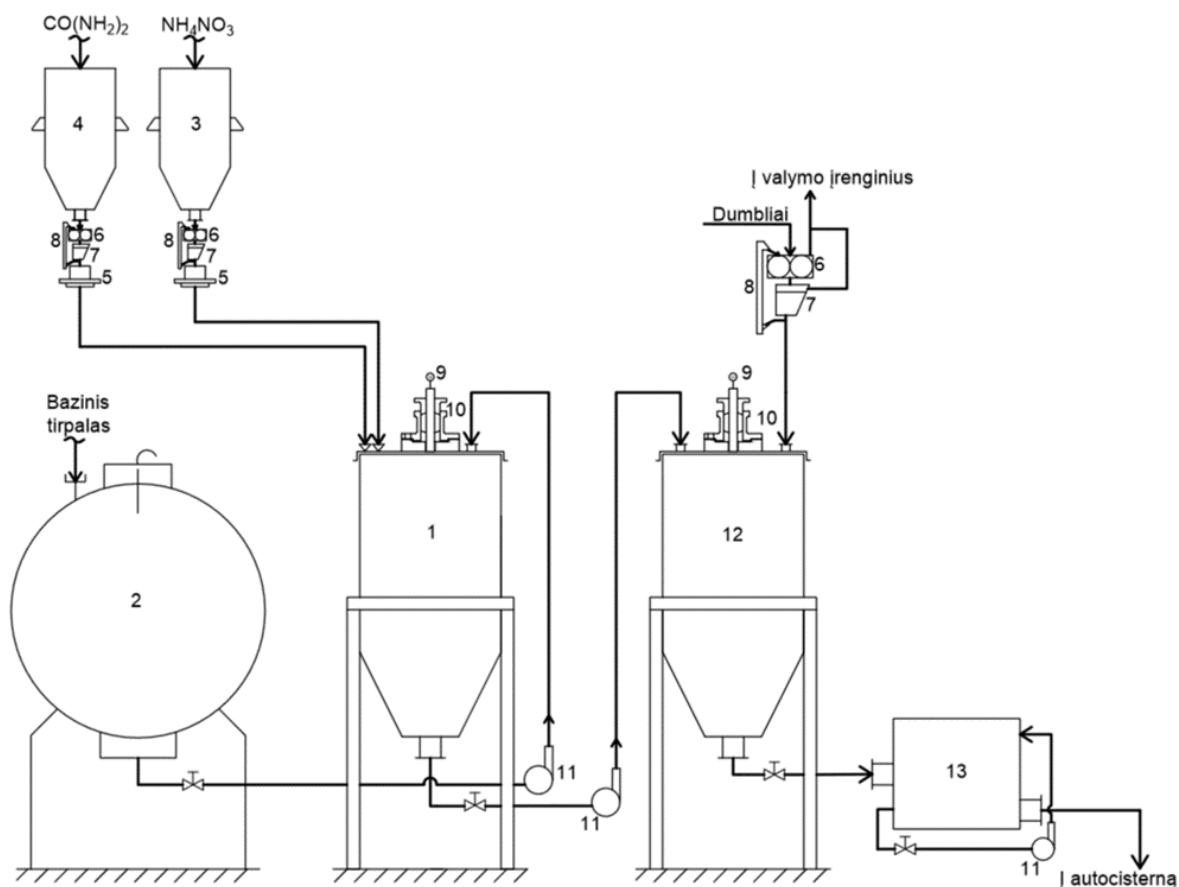
Apibendrinant visus gautus eksperimento rezultatus (su visais trim priedais ir dviem skirtingų markių trąšomis), galima daryti išvadą, kad stabiliausios suspensinės trąšos yra gaunamos kai į bazinį tirpalą (2–4–18) dedama 16 % karbamido, 8 % amonio nitrato ir 3,5 % dumblių. Tokių (12–4–18) markės suspensinių trąšų tankis yra 1226 kg/m³, klampa 7,32 mm²/s, pH 6,3 ir t_{kr} 8,21 °C.

4. Inžinerinė dalis

4.1 Suspensinių trąšų gamybos principinė technologinė schema

Suspensinės NPK trąšas planuojama gaminti periodinio veikimo technologinėje linijoje. Technologinis procesas vykdomas komponentų sumaišymo būdu, t.y. nevykstant cheminei reakcijai. Siūloma suspensinių trąšų gamybos principinė technologinė schema pateikta 4.1 paveiksle.

Suspensinės trąšos bus gaminamos sausų žaliavų mišinį tirpinant baziniu tirpalu, o po to sumaišant su dumbliais. Pagrindinės šios trąšų gamybos stadijos: žaliavų paruošimas ir dozavimas; tirpinimas; dumblių paruošimas; suspensinių trąšų gamyba ir standartizavimas; sandėliavimas ir transportavimas.



4.1 pav. Suspensinių trąšų gamybos principinė technologinė schema: 1 – trąšų gamybos reaktorius; 2 – bazinio tirpalo talpykla; 3 – amonio nitrato talpykla; 4 – karbamido talpykla; 5 – dozatorius-svarstyklės; 6 – rutulinis išcentrinis malūnas; 7 – sietas; 8 – kaušinis elevatorius; 9 – elektros variklis su rotoriumi; 10 – maišyklės tvirtinimas ir sandarinimas; 11 – siurblys; 12 – suspensinių trąšų sumaišytuvas-standartizatorius; 13 – produkto saugykla

Žaliavų dozavimas. Kaip žaliavas planuojama naudoti technines druskas: amonio nitrata (35–0–0), karbamidą (46–0–0), bazinį tirpalą (2–4–18) ir dumblius. Gaminant suspensines trąšas svarbi komponentų sumaišymo seka. Todėl šioje stadijoje į reaktorių (1) pirmiausiai siurblių pagalba supilamas iš talpyklos (2) bazinis tirpalas, o toliau eilės tvarka iš atitinkamų talpų per tinklelį, sulaikantį atsitiktines priemaišas dozuojamos sausos medžiagos: karbamidas (4) ir amonio nitratas (3).

Tirpinimo procesas. Tirpinimo procesas pradeda vykti birioms žaliavoms patekus į reaktorių (1) ir tęsiasi tam tikrą laiką. Kadangi vienalytiškumą produktas pasiekia po 2–3 val., tai laikoma, kad tirpimo procesas yra pasibaigęs, nors mikroreakcijos dar tęsiasi. Visos žaliavos tirpinimo metu maišomos menteline maišykle, kurios velenas įtvirtintas viršuje, o jį suka elektros variklis. Mentelinė maišyklė sudaryta iš 6 menčių. Mentės išdėstytos skirtingame aukštyje po 3 mentes tam, kad būtų geresnis tirpinimas ir žaliavų išmaišymas. Viršutinės mentelės yra trumpesnės ir tvirtinamos maišyklės veleno viduryje, o apatinės ilgesnės – veleno apačioje.

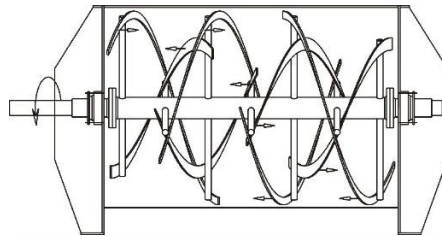
Dumblių paruošimas. Pradžioje dumbliai tiekiami į rutulinį išcentrinį malūną (6), kuriame yra sumalami iki koloidinio dydžio dalelių (0,2 – 0,08 mm). Susmulkinti dumbliai patenka ant sieto (7), kuriame atskiriamos (~0,08 mm) dydžio dumblių dalelės ir tiekiamos į suspensinių trąšų sumaišytuvą–standartizatorių (11). Likusi per didelę molio frakcija kaušiniu elevatoriumi (8) grąžinama atgal į malūną (6).

Suspensinių trąšų gamyba ir standartizavimas. Į sumaišytuvą–standartizatorių (12) yra tiekiamos suspensinės trąšos iš reaktoriaus (1). Jame trąšos ir dumbliai maišomi iki vientisos masės. Maišymui naudojama mentelinė maišyklė, sudaryta iš trijų menčių. Galutinis produktas per sumaišytuvo–standartizatoriaus apačioje įmontuotą atvamzdį patenka į produkto saugyklą (13). Iš sumaišytuvo–standartizatoriaus (12) imamas mėginys ir gamybinėje laboratorijoje kiekvienos partijos metu vykdoma produkto cheminė analizė. Gavus analizės duomenis apie N, P₂O₅, K₂O koncentraciją trąšose jie įvertinami. Gaminamo produkto cheminiai bei fizikiniai rodikliai turi atitikti reikalavimus, nurodytus įmonės standarte. Jeigu atlikus analizes produktas netenkina reikalavimų, cirkuliaciniu siurbliu (11) grąžinamas į reaktorių, kuriame pridedama reikalingų komponentų. Jeigu produktas kokybiškas, tiekiamas į saugyklą (13).

Sandėliavimas ir transportavimas. Biriosios žaliavos sandėliuojamos pagal reikalavimus:

- Karbamidas sandėliuojamas sufasuotas maišais po 40 ar 50 kg arba didmaišiais po 500 kg. Laikomas sausoje, vėsioje vietoje, sandariai uždaryta, saugoti nuo tiesioginių saulės spindulių.
- Kalio chloridas sandėliuojamas sufasuotas didmaišiuose po 1 t, saugomas nuo drėgmės. Bazinio tirpalo talpa laikoma sandariai uždaryta, esant sandėlio temperatūra 20–25 °C.

Produkto talpykloje išcentrinu siurbliu (11) pastoviai vykdoma cirkuliacija siekiant, kad suspensinės trąšos neišsisluoksniuotų. Suspensinės trąšos transportuojamos auto cisternomis su viduje įrengta per visą skersmenį maišykle (4.2 pav.) tam, kad trąšos būtų pastoviai maišomos [26].



4.2 pav. Auto-cisternose įrengta maišyklė [26]

4.2 Maišyklės skaičiavimai

Pagrindiniame reaktoriuje, kuriame bus gaminamos suspensinės trąšos turi būti maišyklė, kurios parametrai apskaičiuojami. Pagrindinis maišymo tikslas – gauti maksimalų skirtingų komponentų fazių sąlyčio paviršių ir vienalytį mišinį. Šis tikslas turi būti pasiektas mažiausiomis energijos sąnaudomis, tinkamai parenkant maišymo būdą, naudojamą aparatą, maišymo intensyvumą ir trukmę [27]. Skaičiavimai atliekami pagal standartinę metodiką [28] parenkant konkrečiai NPK 12–4–18 markei būdingus parametrus.

Pradiniai duomenys:

Suspensinių trąšų ir dumblių mišinio tankis $\rho=1206 \text{ kg/m}^3$

Suspensinių trąšų ir molio mišinio klampa $\mu=731,72 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

Maišyklės apsisukimų skaičius $n=2 \text{ s}^{-1}$ [27]

Maišyklės pirmų menčių skersmuo $d_1=550 \text{ mm}$, antrų menčių skersmuo $d_2=480 \text{ mm}$ [29]

Naudingumo koeficientas $\eta=0,95$

Menčių plieno įtempimai $\sigma=200 \text{ N/mm}^2$

1. Nustatomas reaktoriaus skersmuo (d_M):

$$d_M = 0,7 \cdot D, \text{ m}; \quad (4.1)$$

čia: D –reaktoriaus skersmuo, m

$$d_M = 0,7 \cdot 1,5 = 1,05 \text{ m}$$

Parenkant pagal standartą priimame, kad reaktoriaus skersmuo 1 m.

2. Apskaičiuojame Reinoldso kriterijų:

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu}; \quad (4.2)$$

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

$$Re = \frac{1206 \cdot 2 \cdot 1}{731,72} = 3,28$$

3. Apskaičiuojame naudojamos maišyklės galingumą (N):

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \text{kW}; \quad (4.3)$$

čia: K_N –galingumo kriterijus iš monogramos [30]

$$N = 0,5 \cdot 1206 \cdot 2^3 \cdot 1^5 = 4,8 \text{ kW}$$

Parenkame pagal standartą, kad $N=5,0 \text{ kW}$.

4. Apskaičiuojame variklio galingumą:

$$N_{var} = \frac{N + N_t}{\eta}, \text{kW}; \quad (4.4)$$

čia: η –naudingumo koeficientas, lygus 0,95

$$N_T = 0,18 \cdot N = 0,18 \cdot 5,0 = 0,9 \text{ kW}$$

$$N_{var} = \frac{5,0 + 0,9}{0,95} = 6,21 \text{ kW}$$

5. Mentelių jėgų pasipriešinimai:

$$r_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{R^4 - r^4}{R^3 - r^3}, \text{mm}; \quad (4.5)$$

čia: R –mentelių spindulys, mm; r –ašies dalis ant kurios tvirtinasi mentelė, mm.

Pirmosioms mentelėms:

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

Antrosioms mentelėms:

$$r_{02} = \frac{3}{4} \cdot \frac{240^4 - 24^4}{240^3 - 24^3} = 180,16 \text{ mm}$$

6. Jėgos veikiančios menteles:

$$P = \frac{M}{r_0 \cdot z}, \text{N}; \quad (4.6)$$

čia: M –sukimosi momentas ant ašies, $\text{N}\cdot\text{mm}$; z –menčių skaičius ant ašies.

$$M = 9760000 \cdot \frac{N}{n} = 9760000 \cdot \frac{5,0}{2} = 24400000 \text{ N}\cdot\text{mm}$$

Pirmųjų mentelių:

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

Antrųjų mentelių:

$$P_2 = \frac{24400000}{180,16 \cdot 3} = 45145,06 \text{ N}$$

7. Menčių išlinkimo momentai:

$$M_{išl} = P(r_0 - r), \text{ N} \cdot \text{mm}; \quad (4.7)$$

Pirmųjų mentelių:

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

Antrųjų mentelių:

$$M_{išl2} = 45145,06 \cdot (180,16 - 24) = 7049852,57 \text{ N} \cdot \text{mm}$$

8. Menčių pasipriešinimo momentai:

$$W = \frac{M_{išl}}{[\sigma]}, \text{ mm}^3; \quad (4.8)$$

Pirmųjų mentelių:

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

Antrųjų mentelių:

$$W_2 = \frac{7049852,57}{200} = 35249,26 \text{ mm}^3$$

9. Mentelių storiai:

$$s = \sqrt{\frac{6 \cdot W}{b}}, \text{ mm}; \quad (4.9)$$

čia: b —mentelės plotis, mm.

Pirmosioms mentelėms:

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

Antrosioms mentelėms:

$$s_2 = \sqrt{\frac{6 \cdot 35249,26}{240}} = 29,68 \text{ mm}$$

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiuolaikinės trąšų pramonės technologiniuose įrenginiuose, saugyklose, sandėliuose susikaupia daug sprogių ir toksiškų medžiagų, todėl būtina taikyti įvairias specialias priemones, kad pavojingos medžiagos nepasklistų į aplinką, nekiltų gaisrų, sprogimų ir darbuotojai neapsinuodytų nuodingomis medžiagomis. Dauguma chemijos pramonės technologinių procesų yra susiję su dulkių susidarymu ar perdirbimu gamybinio proceso metu. Ne išimtis ir trąšų gamyba. Dulkės ar jų mišiniai (su oru ar kt. medžiagomis) gali būti pavojingos, t. y. sukelia degimo ar sprogimo pavojų. Dulkių pavojingumui įvertinti ir apibūdinti taikomos šios charakteristikos: pavojingumo (degumo) grupė (nedegios, sunkiai degios, degios); užsidegimo temperatūra; savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra; žemutinė ir viršutinė koncentracijos riba; savaiminio įkaitimo temperatūra; rusenimo temperatūra; savaiminio šiluminio užsidegimo sąlygos; minimali uždegimo energija; galimybė sprogti ar degti dėl sąveikos su vandeniu, oro deguonimi ar kitomis medžiagomis; minimalus sprogimui pavojingas deguonies kiekis; maksimalus sprogimo slėgis; slėgio didėjimo (augimo) greitis sprogimo atveju.

Dulkių mišinių su oru užsiliepsnojimas yra viena iš svarbiausių degių dulkių savybių; ji lemia liepsnos plitimo galimybę visame dulkių – oro mišinyje esant minimaliai ribinei dulkių koncentracijai. Pavojingumą įvertinti praktiškai palengvina degumo ribos, nes jos nurodo, kokiais santykiais dulkių mišiniai su oru pavojingi.

Gaminant trąšas susidaro dulkės, kurios gali būti pavojingos ir sukelti avarijas, kai atliekamos šios gamybos stadijos: žaliavų iškrovimas; žaliavų smulkinimas (malimas, trupinimas); transportavimas; džiovinimas; granuliavimas; fasavimas; krovos darbai; valymo sistemos (ciklonai ir kt.).

Sudėtinių trąšų terminis stabilumas, sprogimo ir degumo savybės keičiasi priklausomai nuo sudedamųjų komponentų savybių ir kiekių. Todėl prieš pradėdant įvairių kompozicijų gamybą būtina įvairiapusiškai įvertinti komponentų ir jų mišinių pavojingumą sprogimo ir gaisringumo atžvilgiu. Šios savybės turi būti įvertintos projektuojant technologiją ir parenkant įrangą. Taip pat turi būti numatytos priemonės, kurios leistų išvengti produktų terminio skilimo. Amonio salietra yra vienas iš svarbiausių komponentų gaminant sudėtines trąšas.

Amonio salietra (amonio nitratas) yra svarbi sudedamoji dalis įvairių produktų, kurių vieni naudojami kaip trąšos, kiti – kaip sprogstamosios medžiagos. Atsižvelgiant į ypatingą amonio nitrato trąšų, turinčių didelį azoto kiekį, prigimtį ir į iš to išplaukiančius visuomenės saugos, sveikatos ir darbuotojų apsaugos reikalavimus nustatyti papildomi reikalavimai šio tipo trąšoms.

Didelį azoto kiekį turinčios amonio nitrato trąšos turėtų atitikti tam tikras charakteristikas, kurios užtikrintų trąšų nepavojingumą. Gamintojai turėtų užtikrinti, kad prieš patenkant į rinką visoms didelį azoto kiekį turinčioms amonio nitrato trąšoms būtų daromas atsparumo detonacijai bandymas [7].

Gaminant suspensines trąšas reikia vertinti atskirų jas gaminant naudojamų komponentų pavojingumą. Pavojingos sudedamosios dalys pateikiamos 5.1 lentelėje.

5.1 lentelė. Pavojingos sudedamosios dalys [16, 31]

CAS Nr.	EINECS Nr. ELINCS Nr.	Cheminis pavadinimas	Koncentracija (%) produkto masės (tūrio)	Pavojingumo simboliai	Rizikos frazės
57-13-6	200-315-5	Karbamidas	35-45	-	-
6484-52-2	229-347-8	Amonio nitratas	99,3	O, Xi R8, R36	H272 (gali padidinti gaisrą, oksidatorius) H319 (sukelia smarkų akių dirginimą)

Pirmosios pagalbos priemonės. Visais atvejais, kai pasireiškia pakenkimo sveikatai požymiai, reikia kreiptis į gydytoją. Įtarus ar nustčius apsinuodijimą chemine medžiaga, būtina nedelsiant kreiptis į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą.

Priklausomai nuo cheminės medžiagos, preparato patekimo į organizmą būdo, reikia imtis skirtingų priemonių. Medžiaga į organizmą gali patekti įkvėpus, patekus ant odos, patekus į akis, prarijus. Įkvėpus garų, nukentėjusį išvesti į gryną orą, kol neigiamas poveikis (pvz., galvos svaigimas, mieguistumas) praeis. Patekus ant odos plauti paveiktą odos plotą su dideliu kiekiu vandens bei muilu bent 15 minučių. Nusiimti užterštus drabužius bei batus. Patekus į akis nedelsiant nuplauti akis dideliu kiekiu tekančio vandens ne trumpiau 15 minučių. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Prarijus kreiptis į gydytoją, jei nukentėjusysis jaučiasi blogai. Išplauti burną dideliu kiekiu vandens ir duoti gerti daug vandens. Negalima sukelti vėmimo. Niekada nieko neduoti į burną netekusiam sąmonės asmeniui [16, 31].

Priešgaisrinės priemonės. Trąšos yra nedegios, todėl gaisro gesinimo priemonės turi būti parenkamos įvertinant aplink trąšas esančių degių medžiagų savybes. Gesinant gaisrą turi būti naudojama speciali (skirta gaisrininkams) apsaugos įranga (autonominiai kvėpavimo aparatai, nedegūs gaisrininko rūbai) [16, 31].

Avarijų likvidavimo priemonės. Įvykus avarijai ir išsipylus produktui, reikia nutraukti bet kokius darbus. Vengti trąšų patekimo ant rūbų, odos, į akis ar į aplinką. Naudoti asmenines apsaugines priemones tokias kaip guminės prištinės, purškiant naudoti akinius ar kitas akių (veido) apsaugos priemones, darbo drabužius ir darbo avalynę. Po darbo būtina plauti rankas su muilu.

Dėl ekologinių priežasčių neleisti produktui pasklisti į aplinką ar į vandens telkinius. Produktui išsiliejus kiek galima daugiau išsiliejusių trąšų surinkti į sandarią tarą. Negalima išpilti į kanalizaciją. Jeigu atliekų panaudoti negalima kaip trąšų, jos turi būti utilizuojamos [16, 31].

Naudojimas ir sandėliavimas. Trąšas reikia naudoti pagal aprašyme ar etiketėje nurodytą paskirtį. Tręšiant, laikytis gamintojo rekomenduojamų kiekių. Trąšas reikia laikyti sausuose, uždaruose sandėliuose. Tara turi būti sandariai uždaroma su dangčiu. Produkto pakuotė turi būti sandari, pagaminta iš plastiko ar kitokia atspari korozijai [16, 31].

Atliekų tvarkymas. Atliekų tvarkymo reikalavimai: atliekų neišmesti į aplinką, neišpilti į kanalizaciją. Atliekas tinka naudoti kaip trąšas.

Cheminės medžiagos, preparato atliekų, užterštų pakuočių šalinimo būdai: išsipylęs produktas surenkamas į tarą, pakuotės plaunamos vandeniui, kurį sunaudoti kaip skiestas trąšas. Išplautas švarias bei sandarias pakuotes galima naudoti tos pačios trąšų markės ar kitų suspensinių trąšų laikymui ar gabenimui [16, 31].

Išvados

1. Nustatyta, kad į bazinį tirpalą (2–4–18) pridedant 8 % amonio nitrato ir 2 % karbamido galima pagaminti 5–4–18 markės suspensines trąšas, kurių tankis – 1205 kg/m^3 ; klampa – $1,393 \text{ mm}^2/\text{s}$; pH – 3,65; $t_{kr.} - 5,24 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Nustatyta, kad į bazinį tirpalą (2–4–18) pridedant 16 % karbamido, o po to 8 % amonio nitrato galima pagaminti 12–4–18 markės suspensines trąšas, kurių kurių tankis – 1216 kg/m^3 ; klampa – $1,552 \text{ mm}^2/\text{s}$; pH – 4,1; $t_{kr.} - 5,4 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. Išanalizuota ir įvertinta suspensinių trąšų priedų (Palemono molio, celiuliozės, dumblių) cheminė sudėtis ir jų įtaka 12–4–18 markės suspensinių trąšų stabilumui.
4. Nustatyta, kad stabiliausia suspensija gaunama į 12–4–18 markės suspensines trąšas įdedant 3,5 % dumblių. Tokių trąšų savybės yra: tankis 1226 kg/m^3 ; klampa $7,32 \text{ mm}^2/\text{s}$, pH – 6,3 ir $t_{kr.} - 8,21 \text{ }^\circ\text{C}$.
5. Įvertinus suspensinių trąšų cheminę sudėtį ir fizikines savybes pateikta suspensinių trąšų gavimo principinė technologinė schema.

Naudotos literatūros sąrašas

1. UAB „Ūkininko patarėjas“. Trašos maitina pasaulį. Straipsnis [interaktyvus]. 2017, 1 p [žiūrėta 2017 03 22]. Prieiga per internetą: <http://ukininkopatarejas.lt/trasos-maitina-pasauli/>
2. Paleckienė R.; Sviklas A.M.; Trašų agrochemija. Metodinė priemonė. Vilnius: TEV, 2012, 139 p.
3. Bogužas V.; Arvasas J.; Šniauka P. Žemdirbystė. Vadovėlis. Kaunas: Aleksandro Stulginskio Universiteto leidykla, 2013, 175 p.
4. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Current world fertilizer trends and outlook to 2015 [interaktyvus]. Rome, 2011, 41 p. [žiūrėta 2015 02 19]. Prieiga per internetą: <ftp://ftp.fao.org/ag/agp/docs/cwfto15.pdf>
5. Global intreprenurial growth. Annual report [interaktyvus]. Amsterdamas, 2015, 162 p. [žiūrėta 2017 05 24]. Prieiga per internetą: http://www.oci.nl/media/cms_page_media/2/OCI%20NV%20Annual%20Report%202015.pdf
6. P. Heffer and M. Prud'homme. Fertilizer Outlook 2013 – 2017 [interaktyvus]. Čikaga, 2013, 6 p. [žiūrėta 2017 03 25]. Prieiga per internetą: http://www.fertilizer.org/imis20/images/Library_Downloads/2013_chicago_ifa_summary.pdf?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc8152ed74f306&=404%3bhttp%3a%2f%2fwww.fertilizer.org%3a80%2fen%2fimages%2fLibrary_Downloads%2f2013_chicago_ifa_summary.pdf
7. Sviklas A.M.; Paleckienė R.; Šlinkšienė R. Sudėtinės trašos. Vadovėlis. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008, 195 p.
8. Mažeika R.; Lazauskas S.; Staugaitis G. Taikomojo mokslinio tyrimo „Lietuvos ūkyje naudojamų trašų analizė ir pasiūlymai dėl nacionalinio reglamento pakeitimų, atsižvelgiant į agrochemijos, saugumo ir sveikatos reikalavimus“. Ataskaita [interaktyvus]. 2010, 103 p [žiūrėta 2015 02 19]. Prieiga per internetą: http://ukmin.lrv.lt/uploads/ukmin/documents/files/imported/lt/verslo_aplinka/Pramone/Trasu%20studijos%20ataskaita.pdf
9. Aleksandro Stulginskio Universitetas [interaktyvus]. Akademija, 1999 [žiūrėta 2015 02 15]. Prieiga per internetą: <http://www.asu.lt/nm/l-projektas/augalu-mityba/64.htm>
10. Visuomenės ekologijos institutas. Dumblių biotechnologija [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2017 04 03]. Prieiga per internetą: <http://www.ecoinstitute.eu/lt/mtep-veikla/dumbliu-biotechnologija>
11. Eric Dickinson. School of Food Science and Nutrition, University of Leeds, Leeds. Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams [interaktyvus]. Jungtinė Karalystė, 2016 [žiūrėta 2017 04 07]. Prieiga per internetą:

- https://www.researchgate.net/publication/304537017_Biopolymerbased_particles_as_stabilizing_agents_for_emulsions_and_foams
12. David G. Salladay, Donald L. Kachelman. Sodium bentonite-UAN suspension without chemical dispersants. Patentas [interaktyvus]. 2013 [žiūrėta 2017 04 15]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US4617048>
 13. Jeffrey L. Boles, Thomas M. Jones. Production of urea-ammonium nitrate suspension fertilizer. Patentas [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2017 04 15]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US4439223>
 14. Palemono keramika. Džiovintas smulkintas molis [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 04 23]. Prieiga per internetą: <http://www.palemonokeramika.lt/dziovintas-smulkintas-molis-2/>
 15. JRS PHARMA [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2017 04 23]. Prieiga per internetą: http://www.jrspharma.com/pharma_en/
 16. AB „Achema“ Saugos duomenų lapas [interaktyvus]. Jonalaukio kaimas, 20 p. [žiūrėta 2017 05 18]. Prieiga per internetą: http://www.achema.lt/uploads/files/03_20/Aonio%20salietra%20SDL%20LT%202017.pdf
 17. Europos parlamento ir tarybos reglamentas (EB) Nr. 2003/2003
 18. Sviklas A.M., Paleckienė R., Šlinkšienė R.; Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2002, 119 p.
 19. Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A.; Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Vadovėlis. Kaunas: Technologija, 2007, 241 p.
 20. NAKOMATO, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Mokomoji knyga. Jungtinės Amerikos Valstijos: Niujorkas, 1991.
 21. Dukštienė N., Dabrilaitė-Kudžmienė G., Paleckienė R.; Fizikocheminės analizės laboratoriniai darbai. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2011, 99 p.
 22. P. Triratanaprapunta, Y. Osotsapar, R. Sethpakdee, S. Amkha; The Physical Property Changes during Storage of 25-7-7 Analysis Grade of Suspension Fertilizer Processed by Luxen's Method [interaktyvus]. 2014, 9 p. [žiūrėta 2017 05 24]. Prieiga per internetą: <http://www.google.lt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEWjihcSHnIXUAhXlQJoKHfw0AFkQFggqMAE&url=http%3A%2F%2Fccse.net.org%2Fjournal%2Findex.php%2Fmas%2Farticle%2Fdownload%2F38240%2F22231&usq=AFQjCNFTDEXIX-8Y3d9n1bPZkaHIhMaD6A>
 23. Camargo J.; Assessment of co-processing of cellulose II and silicon dioxide as a platform to enhance excipient functionality. University of Iowa, disertacija [interaktyvus]. 2011, 362 p. [žiūrėta 2017 04 23]. Prieiga per internetą: <http://ir.uiowa.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2>

743&context=etd

24. Ying S., Jianchun S., Fangmei Y., Qiuhui H.; Purification and identification of polysaccharide derived from *Chlorella pyrenoidosa* [interaktyvus]. 2006, 6 p. [žiūrėta 2017 04 23]. Prieiga per internetą: <http://download.xuebalib.com/xuebalib.com.6905.pdf>
25. Beena T., Chintan D. C., Raksh V. J.; Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy [interaktyvus]. 2005 [žiūrėta 2017 04 23]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/7144487_Determination_of_Structural_Modification_in_Acid_Activated_Montmorillonite_Clay_by_FTIR_Spectroscopy
26. Google Vaizdai [interaktyvus]. [žiūrėta 2015 05 01]. Prieiga per internetą: https://www.google.lt/search?q=suspension+fertilizer+blender&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=7OI_Vdv5K8bvaJ2PgcAM&ved=0CAYQ_AUoAQ#imgdii=UdspeCh74vzUM%3A%3BUdspeCh74vzUM%3A%3Bh11TnptcW54VAM%3A&imgsrc=UdspeCh74vzUM%253A%3B8aZqw3L5emSRM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.fao.org%252Fdocrep%252F5738e%252F5738e3l.gif%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.fao.org%252Fdocrep%252F5738e%252F5738e0j.htm%3B239%3B212
27. Balandis A., Kantautas A., Leskauskas B., Vaickelionis G., Valančius Z. Chemijos inžinerija I knyga. Kaunas : Technologija, 2006, 468 p.
28. Технологическое оборудование отрасли. Методика расчета лопастных мешалок [interaktyvus]. Čiuvašų Respublika [žiūrėta 2015 03 25]. Prieiga per internetą: <http://chhmt.org.ru/uchebnik/TOO/700.php>
29. Tacmina Corporation [interaktyvus]. Japonija, 11 p. [žiūrėta 2015 03 25]. Prieiga per internetą: http://www.tacmina.com/download/pdf/EC025_AGITATORS.pdf
30. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологий. Механическое перемешивание. Основные группы, факторы работ и расчет мешалок [interaktyvus]. Samara [žiūrėta 2015 03 25]. Prieiga per internetą: http://talnah.su/mehanicheskoe_peremeshivanie-osnovnye_ponyatiya
31. AB „Achema“ Saugos duomenų lapas [interaktyvus]. Jonalaukio kaimas, 10 p. [žiūrėta 2017 05 18]. Prieiga per internetą: http://www.achema.lt/uploads/files/Azoto%20trastos/Karbamid%20N46,5/Karbamid%20SDL_LT.pdf