

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

KRISTINA JANČAITIENĖ

**DARNIOJI KALIO DIHIDROFOSFATO
GAVIMO IR SKYSTŪJŲ ATLIEKŲ
PANAUDOJIMO TECHNOLOGIJA**

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2017 metais Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje. Dalis mokslinių tyrimų, kuriuos finansavo LMT, atlikta Kaizerslauterno technikos universitete (Vokietija).

Mokslinis vadovas:

2013–2017 m. doc. dr. Rasa ŠLINKŠIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

2010–2013 m. prof. habil. dr. Alfredas Martynas SVIKLAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Redagavo:

Violeta Meiliūnaitė (leidykla „Technologija“)

© K. Jančaitienė, 2017

ISBN 978-609-02-1318-6

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1. Augalų maisto medžiagos	9
1.1.1. Pagrindinės augalų maisto medžiagos dirvoje ir augaluose	9
1.1.2. Fosforo ir kalio trąšos bei jų žaliavos.....	12
1.2. Kalio fosfatai: gavimas ir savybės	16
1.3. Trąšų granuliavimas	24
1.3.1. Granulių susidarymo mechanizmas.....	24
1.3.2. Granuliavimo būdai ir parametrai	27
1.3.3. Granuliuotų trąšų savybės	32
1.4. Skystosios kompleksinės trąšos	34
1.4.1. Skystųjų kompleksinių trąšų žaliavos ir gamyba	34
1.4.2. Skystųjų kompleksinių trąšų savybės.....	39
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI.....	42
2.1. Naudotos medžiagos	42
2.2. Kalio dihidrofosfato gavimas konversijos būdu.....	42
2.3. Tyrimo metodai	43
2.3.1. Cheminės analizės metodai	43
2.3.2. Instrumentiniai analizės metodai.....	43
2.3.3. Fizikinių cheminių savybių nustatymo metodai.....	44
2.3.4. Korozinių savybių tyrimo metodas	45
2.3.5. Trąšų agrocheminio efektyvumo įvertinimo metodas.....	45
2.4. Kristalinio kalio dihidrofosfato granuliavimo metodai	46
2.5. Mokslinio eksperimento rezultatų statistinis apdorojimas	47
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	48
3.1. Optimalių kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu sąlygų nustatymas	48
3.1.1. ... KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykio bei temperatūros įtaka kalio dihidrofosfato gavimui.....	48
3.1.2. Iškristalizuoto kalio dihidrofosfato analizė ir vertinimas	52
3.2. Kalio dihidrofosfato granuliavimas.....	60
3.2.1. Kalio dihidrofosfato granuliavimas rotaciniu granulatoriumi	61

3.2.2.	Kalio dihidrofosfato granuliavimas pseudoverdančio sluoksnio granulatoriumi	62
3.2.3.	Kalio dihidrofosfato granuliavimas būgniniu granulatoriumi	63
3.3.	Skystosios kompleksinės trąšos	79
3.3.1.	Skystosios fazės savybės ir vertinimas	80
3.3.2.	Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas ir savybės	82
3.3.2.1.	Karbamido įtaka skystųjų kompleksinių trąšų savybėms	82
3.3.2.2.	Amonio nitrato įtaka skystųjų kompleksinių trąšų savybėms	84
3.3.2.3.	Plieno korozija skystosiose kompleksinėse trąšose	86
3.3.2.4.	Skystųjų kompleksinių trąšų agrocheminis įvertinimas	87
4.	Technologiniai inžineriniai sprendimai ir rekomendacijos	88
	IŠVADOS	92
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	93
	MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	102
	GYVENIMO IR MOKSLINĖS VEIKLOS APRAŠYMAS	104
	PRIEDAI	106

SANTRUMPOS

AMM – augalų maisto medžiagos
ATF – adenzintrifosfatas
BGD – būgninis granulatorius džiovykla
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
EDS – energijos dispersijos rentgeno spektrometrija
KDF – kalio dihidrofosfatas
KF – kietoji fazė
KPAP – kalio ir amonio fosfatų mišinys
LST – Lietuvos standartas
MC–1 – mikrokristalinė celiuliozė, skirta farmacijai
MC–2 – mikrokristalinė celiuliozė, skirta chromatografijai
ME – mikroelementai
MKP (mono kalio fosfatas) – kalio dihidrofosfatas
NPK – sudėtinės azoto fosforo kalio trąšos
PK – sudėtinės fosforo kalio trąšos
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
SF – skystoji fazė
SKT – skystosios kompleksinės trąšos
TGA – termogravimetrinė analizė
TVA (*Tennessee Valley Authority*) – JAV firmos pavadinimas
VTA – viena laikė terminė analizė

ĮVADAS

Temos aktualumas

Pasaulyje nuolat didėjant žmonių populiacijai pakankamas kokybiškų maisto produktų kiekis tampa aktualia problema. Nesant galimybių išplėsti dirbamos žemės plotų, ieškoma kitokių būdų, kurie užtikrintų aukštą žemdirbystės produktyvumą. Tuo tikslu nuolat tobulinamos jau esamos trąšos ir jų gamybos technologijos bei kuriamos naujos ir ieškoma naujų jų gavimo būdų. Daug dėmesio skiriama atsinaujinančių išteklių, t. y. įvairios biomasės, naudojimui žemės ūkyje, tačiau vien biomasė negali užtikrinti visaverčio augalų aprūpinimo maisto medžiagomis. Trąšoms gaminti naudojamose augalinės kilmės kitų pramonės šakų atliekose (nuotekų dumble, pelenuose ir kt.) dažnai nebūna vieno ar kito augalams būtino elemento. Be to, ir jų santykis būna nesubalansuotas, todėl turi būti koreguojamas atsižvelgiant į augalų rūšis, vegetacijos laikotarpį, klimatinės sąlygas ir kt.

Vienas iš būdų trąšų poveikiui padidinti yra gaminti didelės koncentracijos trąšas. Koncentruotos ir efektyvios, tačiau dėl naudojamų sudėtingų gamybos technologijų gana brangios trąšos yra kalio fosfatai (kalio hidrofosfatas ir kalio dihidrofosfatas). Dėl aukštos kainos kalio dihidrofosfatas (KDF) dažniausiai naudojamas tik tiems augalams, kurie labai jautrūs chloro poveikiui, t. y. šiltnamiuose auginamoms gėlėms ir daržovėms.

Įprastai kalio dihidrofosfatas gaminamas naudojant iš kitų žaliavų gaunamas, todėl brangias pradines medžiagas. Žinomas kalio dihidrofosfato gavimo būdas, kai terminė fosforo rūgštis neutralizuojama kalio šarmu arba kalio karbonatu, ir reakcijos metu išsiskiria didelis šilumos kiekis. Šias brangias žaliavas pakeitus pigesnėmis ir parinkus paprastesnį gamybos būdą, būtų galima atpiginti galutinį produktą ir išplėsti jo naudojimo galimybes. Trąšų pramonėje yra žinoma ir plačiai naudojama technologija, kai mainų reakcijos (pramonėje naudojamas terminas – konversija) tarp kalio chlorido ir amonio nitrato metu gaunamas kalio nitratas, kuris taip pat yra labai vertingos trąšos. Tokiu būdu gautas produktas tampa pigesnis ir patrauklesnis vartotojams. Tikėtina, kad tam tikromis sąlygomis kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpalų sąveikos būdu galima gauti kalio dihidrofosfatą, tinkamą naudoti kaip koncentruotas bechlorės fosforo kalio trąšos. Gaminant KDF tokiu būdu nereikėtų naudoti brangių žaliavų, tokių kaip kalio šarmas (KOH – nuo 752 € / 1t) ir terminė fosforo rūgštis (H_3PO_4 – nuo 612 € / 1t), jas pakeičiant pigesnėmis (KCl – nuo 282 € / 1t; $NH_4H_2PO_4$ – nuo 546 € / 1t). Be to, mainų reakcija tarp kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato technologiškai ir aplinkosauginiu požiūriu paprastesnė nei kalio šarmo neutralizavimas fosforo rūgštimi. Mainų reakcijos metu susidarę tirpalai galėtų būti atskiriami ir panaudojami skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti.

Kalio dihidrofosfato iš kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu duomenų nėra. Tokie tyrimai yra svarbūs, nes jų rezultatai leistų palyginti paprastai ir iš pigesnių (lyginant su kalio šarmu ir fosforo rūgštimi) žaliavų pagaminti birias koncentruotas bechlorės fosforo kalio trąšas. Parinktas gamybos būdas leistų sumažinti energetinius nuostolius ir susidarančių atliekų kiekį, nes

reakcijos metu neišsiskirtų šiluma, o susidarę tirpalai būtų naudojami skystosioms trąšoms gaminti. Manoma, kad pagamintas produktas būtų pigesnis, todėl galėtų būti naudojamas ne tik šiltnamių, bet ir kitiems augalams tręšti.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – nustatyti kalio dihidrofosfato gavimo vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose sąlygas ir sukurti beatliekę biriųjų fosforo kalio ir skystųjų azoto fosforo kalio trąšų gamybos principinę technologinę schemą.

Uždaviniai:

1. Nustatyti kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveikos vandeniniuose tirpaluose produktus ir parinkti geriausias kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu sąlygas.
2. Ištirti ir įvertinti skirtingų granuliavimo būdų įtaką sugranuliuoto kalio dihidrofosfato fizikinėms cheminėms savybėms ir parinkti tinkamiausią granuliavimo būdą bei geriausius proceso parametrus.
3. Ištirti konversijos metu susidariusios skystosios fazės sąveiką su karbamidu ir amonio nitratu, parinkti skystųjų NPK trąšų sudėtį ir įvertinti gauto produkto fizikines chemines savybes bei agrocheminį efektyvumą.
4. Sukurti principinę technologinę schemą granuliuotam kalio dihidrofosfatu ir skystosioms kompleksinėms azoto fosforo kalio trąšoms iš kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato gaminti.

Mokslinis naujumas

1. Nustatyti pusiausvyros kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato vandeniniuose tirpaluose parametrai ir parinktos geriausios sąlygos kalio dihidrofosfatu konversijos būdu gauti.
2. Sudarytos po kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveikos likusios skystosios fazės (pokristalizacinių tirpalų) fazių pusiausvyros diagramos, įvertinant karbamido bei amonio nitrato priedų įtaką.

Praktinė vertė

1. Įvertinus karbamido ir amonio nitrato sąveiką su pokristalizaciniu tirpalu sukurtos skystosios 4–5–15 markės NPK trąšos.
2. Pasiūlyta principinė technologinė schema granuliuotoms sudėtinėms PK trąšoms ir skystosioms NPK trąšoms gaminti.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 2 publikacijos su citavimo indeksu žurnaluose, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazę, ir viena publikacija kituose recenzuojamuose leidiniuose, 5 publikacijos konferencijų medžiagoje ir kartu su bendraautoriais pateikta paraiška LR patentui gauti.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų apibendrinimas, išvados, 123 literatūros šaltinių sąrašas, publikacijų disertacijos tema sąrašas ir priedai. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 92 puslapiuose, įskaitant 20 lentelių ir 52 paveikslų.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Parinkus tinkamas sąlygas (reaguojančių medžiagų santykį, reakcijos trukmę ir temperatūrą) KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mainų reakcijos būdu galima gauti KDF, tinkamą augalams tręšti.
2. Naudojant mikroceliuliozę būgniniu granulatoriumi galima sugranuliuoti konversijos būdu gautą KDF, taip pagerinant jo savybes (padidinant prekinės frakcijos kiekį ir stiprį, sumažinant higroskopiškumą).
3. Panaudojant konversijos metu susidariusius pokristalizacinius tirpalus galima pagaminti skystąsias NPK trąšas, taip sukuriant beatliekę kalio dihidrofosfato gamybos technologiją.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Augalų maisto medžiagos

1.1.1. Pagrindinės augalų maisto medžiagos dirvoje ir augaluose

Trąšos yra medžiagos, kurių svarbiausia paskirtis – aprūpinti augalus maisto medžiagomis (AMM), t. y. cheminiais elementais, kurie būtini visaverčiam jų augimui ir brendimui per visą vegetacijos laikotarpį. Augalijos gyvybinei veiklai palaikyti, kitaip negu gyvūnijai, reikia neorganinių junginių. Iš jų, veikiant saulės šviesai kaip energijos šaltiniui, augalai sintetina jiems būtinus organinius junginius. Augalų augimui ir vystymuisi labiausiai reikalingi elementai: makroelementai (N, P, K, Mg, Ca, S); mikroelementai (Cl, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Ni, Mo) ir struktūriniai augalų elementai (C, H, O) (Chen et al., 2008; Nath, Narendra, 2015; Azouzi et al., 2016). Pagal mokslinėje literatūroje publikuotus duomenis galima teigti, kad augalų šaknų sistema reaguoja ir signalizuoja apie maisto medžiagų koncentraciją dirvoje bei apie poreikį papildyti organizmą vienu ar kitu maisto medžiagų komponentu (Lynch, 1995; Ho et al., 2009; Smith, De Smet, 2012; Gruber et al., 2013).

Azotas yra pagrindinis elementas, lemiantis žemės ūkio augalų derliaus dydį. Didelės atmosferos azoto atsargos daugumai augalų (išskyrus ankštinius) neprieinamos, nes jie gali įsisavinti panaudodami mitybai tik dirvožemyje esantį neorganinio pavidalo azotą. Organinės medžiagos dirvožemyje suyra veikiant įvairiems mikroorganizmams. Pirmoje stadijoje organiniai junginiai, kurių sudėtyje yra azoto, skaidomi aerobinėmis ir anaerobinėmis bakterijomis. Antroje stadijoje vykstant nitrifikacijai, susidarę nitratai ir amonio jonai augalų lengvai įsisavinami (Mulvaney, Khan, 2001).

Azotas augaluose sudaro įvairius junginius (Almodares et al., 2008). Baltymai, chlorofilas, fermentai, hormonai, vitaminai, ribonukleininė ir dezoksiribonukleininė rūgštys – tai medžiagos, kuriose azotui tenka svarbus vaidmuo. Didžiausia dalis (apie 90 %) azoto tenka baltymams. Ląstelės protoplazma, branduoliai – tai baltymingos medžiagos, vadinasi, esant jų trūkumui, augalas nustoja augti ir vystytis (Miller et al., 2007; Mikkelsen et al., 2008; Frank et al., 2014). Mažos azoto normos padidina tik augalų derlių, bet nedidina baltymų procento, o tinkamai patarę pagerėja ir jų kokybė – padidėja baltymų kiekis grūduose, krakmolo – bulvėse, cukraus – cukriniuose runkeliuose ir vynuogėse, produktai tampa skanesni, augalai mažiau serga, tampa atsparesni šalčiui ir sausras (Farneselli et al., 2013).

Neorganiniai fosforo junginiai dirvoje yra fosforo mineralai arba nauji junginiai, susidarę vykstant įvairioms reakcijoms dirvožemio tirpaluose. Išskiriami tokie svarbiausi neorganiniai junginiai: kalcio fosfatai – hidroksilapatitas, fluorapatitas ir jų izomorfiniai mišiniai; geležies ir aliuminio fosfatai – variscitas, strengitas ir jų izomorfinis mišinys baranditas; plumbohumitai. Gamtoje mineralų pavidalu aptinkami tik ortofosfatai, apie 95 % kurių sudaro kalcio fosfatai (jų yra apie 60 rūšių). Be jų, dirvožemyje, dar yra mažai tirpių aliuminio ir geležies fosfatų. Nors daugiausia fosforo sukaupta uolienu mineraluose, tačiau apatitų ir fosforitų, tinkamų perdirbti į fosforo trąšas, yra palyginti nedaug ir atsargos sparčiai senka (Jasinski, 2015). Priklausomai nuo dirvožemio prigimties ir sudėties, fosforo kiekis įvairiuose

dirvožemiuose skiriasi. Vulkaninėse uolienose yra daugiau fosforo (0,1–0,15 %) negu rūgščiose ar nuosėdinės kilmės uolienose (0,03–0,1 %). Apie 70 % viso dirvožemyje esančio fosforo yra neorganinių junginių, o 30 % organinių junginių, esančių humuse, sudėtyje. Bendro fosforo kiekis įvairiuose Lietuvos dirvožemiuose (%) yra: smėliniuose – 0,03–0,04; priemėliuose – 0,04–0,06; lengvuose priemoliuose – 0,06–0,08; vidutinio sunkumo priemoliuose – 0,08–0,12. Ariamame dirvožemio sluoksnyje fosforo yra daugiau negu gilesniuose sluoksniuose (Mažvila, Adomaitis, 2005). Bendras fosforo kiekis nenulemia dirvožemio derlingumo, šiuo požiūriu daug svarbesnės yra mainų reakcijos, vykstančios tarp įvairių fosforo junginių dirvožemyje. Tokie junginiai yra dirvožemio tirpale ištirpę fosfatai, organiniai fosforo junginiai, neorganiniai fosforo mineralai bei kalcio, aliuminio, geležies, magnio ir kiti fosfatai. Dirvožemio tirpale fosfato jonų koncentracija yra – 0,05–1 mg/l, tuo tarpu nitrato jonų koncentracija yra 10–100 kartų didesnė. Fosfato jonų koncentracija dirvožemyje padidėja, kai daugiau lengvai skylančių organinių medžiagų pereina į dirvožemio tirpalą ir juos dirvožemio dalelės sorbuoja mainais į kitus anijonus. Lengviausiai vandenyje tirpsta ir todėl augalų lengviausiai įsisavinami visi amonio bei šarminių metalų fosfatai, kalcio ir magnio dihidrofosfatai. Mažiau vandenyje tirpūs kalcio ir magnio fosfatai, tačiau jie tirpsta silpnose organinėse bei neorganinėse rūgštyse, kurių būna dirvožemyje, todėl virsta hidro- ar dihidrofosfatais ir tampa augalų įsisavinami, tačiau procesas trunka ilgiau. Divalentinių ir trivalentinių metalų fosfatai yra labai mažai tirpūs. Gali vykti ir tokios sąveikos, kurių metu susidaro mažiau tirpūs fosfatai. Kalcio fosfatai tirpiausi vandenyje ir jie vyrauja neutraliuose arba šarminiuose dirvožemiuose. Rūgščiuose dirvožemiuose daugiau yra geležies ir aliuminio fosfatų. Šie fosfatai mažai tirpsta vandenyje. Siekiant gausaus augalų derliaus neužtenka dirvožemyje esančio fosforo, susidariusio skaidantis augalų likučiams, todėl reikia tręšti tiek mėšlu, tiek mineralinėmis trąšomis. Kadangi 99 % granulėje esančio fosforo pasiskirsto labai nedideliame plote ir ne giliau kaip 5 cm, ir iš šios zonos iki augalo šaknų juda difuzijos būdu (t. y. lėtai), todėl fosforo trąšas patartina įterpti kuo arčiau šaknų zonos ir kuo anksčiau (galima ir rudenį). Trąšų įsiskverbimo gylis priklauso nuo drėgmės kiekio dirvoje, todėl skystųjų kompleksinių trąšų (SKT) normas galima sumažinti maždaug 10–15 %. Tačiau SKT esančio fosforo įsisavinimas nėra greitesnis, tad trąšų veikimo trukmė lieka tokia pati kaip ir granuliuotų fosforo trąšų atveju. Fosforo trąšomis negalima patręšti keleriems metams į priekį, nes labai didelis (daugiau kaip du kartus už azoto normą) fosforo perteklius suaktyvina procesus, kurių metu fosforas pereina į augalams neprieinamas formas. Fosforas iš dirvos pašalinamas su augalais, nedidelio kiekio netenkama dėl lietaus ir savaiminio išsiplovimo (Busman et al., 2009; Sela, 2016).

Augalų gyvenime ir vystymesi fiziologinis fosforo vaidmuo yra labai didelis, nes jis vienas iš pagrindinių maisto elementų. Fosforas dalyvauja angliavandenių sintezės, cukraus kaupimosi, kvėpavimo, oksidacijos, medžiagų apykaitos procesuose. Neorganinių ir organinių junginių fosforo santykis augaluose priklauso ne tik nuo jų fiziologinio amžiaus, bet ir nuo aprūpinimo fosforu. Organinių junginių pavidalo fosforo visada daugiau jaunuose augaluose, daugiausia jo yra nukleino rūgštyse, kurios sudaro didelę augalų ląstelių branduolių baltymų dalį ir reguliuoja baltymų sintezę. Labai svarbūs organiniai fosforo junginiai yra fosfolipidai, kurie

sudaro didžiąją ląstelių membranų dalį ir dalyvauja baltymų sintezės ir riebalų apykaitos procesuose. Pagrindinis vaidmuo medžiagų apykaitoje priklauso adenzin trifosfatui (ATF), susidarantiems skylantiems organiniams fosforo junginiams. Tuo metu kaupiama energija, kuri sunaudojama angliavandenių, proteinų, riebalų, krakmolo, sacharozės, amino rūgščių sintezei. Be ATF nevyksta fotosintezė, kvėpavimas ir medžiagų apykaita (Marschner, 1995; Grennan, 2008). Fosforo trūkumui augalai labai jautrūs vegetacijos pradžioje. Fosforas skatina šaknų vystymąsi, žiedų bei vaisių formavimąsi. Esant fosforo trūkumui dirvožemyje, jauni lapai jį įsisavina iš senųjų, sulėtėja augimas, blogiau įsisavinamas azotas, augalams bręstant, fosforas kaupiasi sėklose, o vegetatyvinėse dalyse jo lieka mažai. Gausiai žydintiems augalams jo reikia daugiau nei lapiniams (YARA, 2014).

Kalis – labai paplitęs elementas gamtoje, randamas įvairiuose mineraluose. Labiausiai paplitę kalio mineralai: silvinas (KCl); silvinitas (KCl·NaCl) – mechaninis silvino ir halito mišinys, kuriame yra 22–25 % K₂O; karnalitas (KCl·MgCl₂·6H₂O). Kalio yra ir jūros vandenyje, kurį garinant gaunamos kalio druskos (Manning, 2010). Dirvožemyje kalis būna įvairaus pavidalo ir pagal tai jis skirstomas į 5 grupes: aliumosilikatuose fiksuotas; mainų arba sorbuotas dirvožemio koloiduose; tirpus vandenyje; esantis mikroorganizmų plazmoje; fiksuotas dirvožemyje. Dirvožemis gali fiksuoti tik ribotą kalio kiekį, todėl jei dirvožemyje šio elemento pakankamas kiekis susidarys iš mėšlo ar kalkinių medžiagų, tai mineralinėse trąšose esančio kalio fiksacija bus mažesnė. Humusui skaidantis ir dirvožemiui rūgštėjant iki pH 4,5–5,5, kalio fiksuojama mažiau, o sumažėjus puvenų ir dirvožemio rūkštingumui, fiksacija stiprėja (Kučinksas et al., 1999). Kalis, kaip maisto medžiaga, patekęs į augalus, po kurio laiko augalų liekanų pavidalu vėl grįžta į dirvožemį. Kalio jonų koncentracija dirvožemio tirpale yra pusiausvyroje su dirvožemio kietos fazės jonais, kurie yra sorbuoti ir fiksuoti. Kuo didesnė dirvožemio sorbcinė geba, tuo mažesni kalio koncentracijos kitimai dirvožemio tirpale, pažeidžiant pusiausvyrą. Naudingiausia augalams yra tada, kai pakankamai didelė ir pakankamai pastovi maisto medžiagų koncentracija išsilaiko visą augalų augimo laikotarpį, tačiau ne visuose dirvožemiuose tokį maisto medžiagų režimą pavyksta palaikyti. Pvz., smėlietuose dirvožemiuose, kuriuose mažai humuso, dėl mažos jo sorbcinės gebos kalio koncentracija dirvožemio tirpaluose iškart po tręšimo būna didelė, bet jo atsargos greitai išsenka (Moterle et al., 2016). Dirvožemiuose, kurių sorbcinė geba didelė, kalio jonų perėjimo į dirvožemio tirpalą greitis yra nedidelis, perėjimas vyksta ilgai, todėl nusistovi pusiausvyra tarp dirvožemio ir tirpalo (Simonson et al., 2007). Įvairiose dirvose jo yra nuo 3 iki 19 kg arui, tačiau vien pagal bendrąjį kalio kiekį dirvožemyje negalima spręsti apie augalo apsirūpinimą juo. Kai dirvožemyje yra mažai kalio, dažnai, pridėjus kalio trąšų, kalis dirvožemyje pradžioje fiksuojamas intensyviai, o po to lėtai pereina į dirvožemio tirpalą ir derlius padidėja tik kelerius metus tręšiant kalio trąšomis. Svarbu, kad kalio trąšos būtų efektyvios ir santykinai nebrangios, nes norint išauginti gerą derlių, kalio reikia iki 1,0 kg arui (Kurdiunov, 2016).

Augalų fiziologijoje kalis yra vienas reikšmingiausių elementų, įeinantis ne tik į augalų audinius, bet turintis įtakos fiziologinėms ir biocheminėms funkcijoms. Viena pagrindinių kalio savybių, kurią lemia ląstelių membranų savybė greitai praleisti kalio jonus, yra sugebėjimas įsigerti į augalų audinius. Todėl kalis pasižymi išskirtinėmis

savybėmis, kurios gali būti svarbios įvairiems fiziologiniams procesams: meristemos augimui, vandens režimui, fotosintezei, angliavandenilių susidarymui, krakmolo judėjimui, azoto apykaitai, baltymų susidarymui, ir dalyvauja fermentų susidarymo reakcijose. Jis reikalingas visą vegetacijos laikotarpį (Clarkson, Hanson, 1980). Kalio negali pakeisti kiti maisto elementai. Kuomet jo trūksta, augalai kaupia daugiau neorganinio azoto, kurio perteklius yra žalingas. Kalio įtaka augalams nėra pakankamai ištirta. Tiksliai ištirti jo įtaką trukdo tai, kad augalo ląstelės kalį praleidžia daug lengviau nei kitus elementus. Augalo audiniuose jis gana lengvai juda ir nesudaro pastovių junginių, iš kurių būtų galima spręsti apie šio elemento reikšmę. Pavyzdžiui, vasariniams javams kalio trūkumas pasireiškia trečiojo lapelio tarpsniu. Augalų stiebai būna žemi, silpni. Pašarinių runkelių lapai tokiu atveju tampa garbanoti, apatinių lapų kraštai pagelsta. Bulvėms kalio dažniausiai trūksta durpynuose ir lengvos granulimetrinės sudėties dirvožemiuose (Sela, 2016). Šis elementas į augalą per šaknis patenka K^+ jonų pavidalu ir sudaro apie 0,9 % sausos augalų masės. Apie 80 % bendrojo augaluose esančio kalio yra ląstelių sultyse (Hu, 2007). Kalis augalams būtinas gausiai tręšiant amoniakiniu azotu, nes tuomet amoniakinis azotas greitai sunaudojamas aminorūgščių sintezei ir nesudaro augalams kenksminga NH_4^+ jonų koncentracija. Todėl kalio trąšos žemės ūkio augalams tręšti parenkamos atsižvelgiant į dirvožemio rūšį, jo granulimetrinę sudėtį, reakciją, dirvožemio apsirūpinimą kaliu ir t. t. (Mažvila, Adomaitis, 2005). Kalio daugiausia randama jaunose augalo dalyse (lapeliuose, pumpuruose). Mažiausiai jo – sėklose. Dirvožemyje trūkstant kalio, iš senų augalo audinių ir organų jis pernešamas į jaunus augalo dalis ir naudojamas pakartotinai (Dibb, 1998).

1.1.2. Fosforo ir kalio trąšos bei jų žaliavos

Pagrindinės žaliavos fosforo trąšoms gaminti yra gamtiniai fosfatai. Pagal mineralinę sudėtį, struktūrą, priemaišas įvairių radimviečių gamtiniai fosfatai skiriasi savo fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Jie skirstomi į dvi grupes: apatitus (magminiai telkiniai) ir fosforitus (nuosėdiniai telkiniai). Yra žinoma ~ 187 gamtinių mineralų, kuriuose yra fosforo (Antonakos et al., 2007).

Fosforo trąšos – tai mineralinės ir organinės medžiagos, kuriose yra augalų mitybai būtino ir prieinamo fosforo. Jos skirstomos į fosfatinės organinės trąšas (mėšlas, įvairūs kompostai), be fosforo turinčias ir kitų augalų mitybos elementų, ir fosfatinės mineralinės trąšas, gaminamas pramoniniu būdu.

Pagal cheminę sudėtį jos skirstomos į paprastasias ir sudėtingas (kompleksines) trąšas. Paprastosiose fosforo trąšose yra tik vienas pagrindinis (makro-) elementas – fosforas (1.1.2.1 lentelė).

1.1.2.1 lentelė. Paprastosios fosforo trąšos (Chien et al., 1990)

Pavadinimas	Pagrindiniai komponentai	P ₂ O ₅ kiekis, %
Paprastas granuliuotas ir miltelinis superfosfatas	Ca(H ₂ PO ₄)·H ₂ O+H ₃ PO ₄ +CaSO ₄	16,0–21,0
Dvigubas superfosfatas	Ca(H ₂ PO ₄)·H ₂ O+H ₃ PO ₄	40,0–50,0
Precipitatas	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	27,0–46,0
Fosforitmilčiai	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaF ₂	16,0–35,0
Bazinis šlakas	4CaO·P ₂ O ₅ +5CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂	14,0–20,0
Termofosfatas	Na ₂ O·4CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂	20,0–35,0
Kaulamilčiai	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCO ₃ +org. junginiai	~30,0
Fosfatas be fluoro	3CaO·P ₂ O ₅ +4CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂	20,0–38,0
Kalcio metafosfatas	Ca(PO ₃) ₂	65,0–70,0

Kompleksinėse trąšose yra dvi ir (arba) trys pagrindinės augalų maisto medžiagos (1.1.2.2 lentelė). Fosforo trąšose gali būti ne tik pagrindinių ir antrinių augalų maisto medžiagų, bet ir mikroelementų (boro, vario, cinko ir kt.), augimą skatinančių medžiagų, pesticidų ir kitų priedų (Chien et al., 1990).

1.1.2.2 lentelė. Sudėtinės trąšos (Chien et al., 1990)

Pavadinimas	Pagrindiniai komponentai	Elementų kiekis, %
Amofosas	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄	11,0–14,0 N 46,0–55,0 P ₂ O ₅
Diamofosas	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄	16,0–18,0 N 46,0–48,0 P ₂ O ₅
Amofoska	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ SO ₄ +KNO ₃ +NH ₄ Cl+KCl	8,0–12,0 N 10,0-24,0 P ₂ O ₅ 15,0–24,0 K ₂ O
Karboamofoska	CO(NH ₂) ₂ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄ +KCl	18,0–20,0 N 18,0–20,0 P ₂ O ₅ 18,0–20,0 K ₂ O
Amonizuotas superfosfatas	CaHPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +CaSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄)· ·2H ₂ O+H ₃ PO ₄	1,5–3,0 N 19,0–20,0 P ₂ O ₅
Amonizuotas dvigubas superfosfatas	CaHPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄)·2H ₂ O+ +H ₃ PO ₄	1,0–3,0 N 44,0–48,0 P ₂ O ₅

Mineralinės fosforo trąšos skirstomos į tirpstančias vandenyje ir sunkiai tirpstančias, t. y. tirpstančias amonio citrate, citrinos rūgštyje (Wiley, 1991).

Kalio trąšų žaliavos – įvairūs kalio mineralai, kuriuose yra chloridų, sulfatų, silikatų, molio, karbonatinių uolienuų bei kitų mineralų priemaišų (1.1.2.3 lentelė).

1.1.2.3 lentelė. Kalio mineralai ir juose esančios priemaišos (Chien et al., 1990)

Pavadinimas	Sudėtis	K ₂ O kiekis, %	Tankis, kg/m ³
Kalio mineralai			
Silvinas	KCl	63,0	2000
Karnalitas	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	17,0	1600
Kainitas	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	19,0	2100
Šeinitas	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	23,0	–
Langbeinitas	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄	23,0	2800
Polihalitas	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	16,0	2700
Alūnitas	(K, Na) ₂ SO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₃ ·4Al(OH) ₃	23,0	–
Nefelinas	(K, Na) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	6–7	–
Mineralų priemaišos			
Halitas	NaCl	–	2200
Gipsas	CaSO ₄ ·2H ₂ O	–	2300
Anhidritas	CaSO ₄	–	2800–3000
Kizeritas	MgSO ₄ ·2H ₂ O	–	2600

Sulfatinės kalio trąšos gaunamos iš kainito, langbeinito arba langbeinito-kainito uolienu. Perdirbant kalio mineralus dažniausiai gaunamas kalio chloridas, kuris naudojamas kaip žaliava kompleksinėse trąšose arba kaip trąšos tiesiogiai. Tačiau chloro jonai kai kuriems augalams kenksmingi, todėl tręšiant kalio trąšomis labai svarbu į tai atsižvelgti. Tokiems augalams tręšti daug geriau tinka kalio sulfatas arba kalio nitratas, tačiau jie yra brangūs, todėl dažniausiai naudojami gėlininkystėje ir šiltnamiuose. Kalio augalai gauna tręšiant ir kompleksinėmis trąšomis – nitrofoska, nitroamofoska. Jo taip pat yra įvairių markių skystosiose kompleksinėse trąšose. Kalio koncentracija bei santykis su azotu ir fosforu, priklausomai nuo tręšiamų augalų rūšies, vegetacijos laikotarpio, trąšose gali būti labai įvairus (Timm et al., 1985).

Kartais kalio rūdose yra naudingųjų priemaišų: bromo, jodo, vario, cinko ir kitų. Didžiulės kalio trąšų žaliavų atsargos yra Rusijoje (Solikomske, prie Volgos), Baltarusijoje (Soligorske ir Starobine), Vakarų Ukrainoje (Priekarpātėje), Kazachijoje (Aktiubinsko sr.), Prancūzijoje (Elzase), Vokietijoje, Lenkijoje, Izraelyje ir kt. šalyse (ELEMENTAL MINERAL LIMITED, 2016).

Įvairiose šalyse gaminamų ir naudojamų kalio trąšų cheminės ir fizikinės savybės pateiktos 1.1.2.4 lentelėje (FERTILIZER MANUAL, 1998).

1.1.2.4 lentelė. Pagrindinių kalio trąšų cheminės ir fizikinės savybės

Trąšos	Cheminė formulė	K ₂ O, %	Savitasis svoris, N/m ³	Tankis, t/m ³
Kalio chloridas	KCl	52–60	0,92	1,09
Kalio druska	KCl+mKCl·nNaCl	40	1,0	1,05
Silvinitas	mKCl·nNaCl	14	1,2	0,83
Kainitas	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	8–12	1,3	0,67
Kalimagnezija	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄	26–28	1,0	0,99
Kalimagas	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄	16–19	0,67	–
Kalio sulfatas	K ₂ SO ₄	45–52	1,25	0,7
Karnalitas	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	12–13	1,5	0,67
Kalio elektrolitas	KCl+MgCl ₂	39–42	–	–

Kalio chloridas (KCl) – pagrindinės, t. y. dažniausiai Lietuvoje naudojamos labai koncentruotos (60 % K₂O), kristalinės, baltos arba rožinės spalvos kalio trąšos. Kalio chloridas tinka daugeliui augalų, tačiau dėl didelės chloro jonų koncentracijos negali būti naudojamas chlorui jautriems augalams tręšti (bulvėms ir daržovėms). Kalio chloridas gerai tirpsta vandenyje, tačiau tirpumas priklauso nuo temperatūros (1.1.2.5 lent.) (Лидин, 2003).

1.1.2.5 lentelė. KCl tirpumo priklausomybė nuo temperatūros (Лидин, 2003)

Temperatūra, °C	KCl koncentracija sočiajame tirpale, %	Temperatūra, °C	KCl koncentracija sočiajame tirpale, %
-5	20,9	60	31,4
0	21,9	70	32,6
10	23,8	80	33,8
20	25,6	90	34,9
25	26,5	100	35,9
30	27,2	150	40,5
40	28,7	200	44,9
50	30,1	250	49,5

Kalio nitratas (KNO₃) – bebalastinės trąšos, kuriose yra azoto ir kalio. Naudojamos augalams, jautriems kenksmingam chloro poveikiui, tręšti. Tai baltos spalvos, mažai higroskopiška druska. Iš vandeninių tirpalų kristalizuojasi dviejų modifikacijų: žemoje temperatūroje į ortorombinę, o aukštoje temperatūroje – į romboedrinę modifikacijas. Iš vienos modifikacijos į kitą pereina 128,8 °C temperatūroje (Лидин, 2003).

Kalio sulfatas (K₂SO₄) – balta arba baltai gelsva kristalinė medžiaga, kurios sudėtyje yra 45–52 % K₂O. Kalio sulfatas neblogai tirpsta vandenyje (g/100 g): 7,35

(0 °C), 11,1 (20°C), 14,8 (40 °C), 24,2 (100 °C). K₂SO₄ tinka tręšti daržoves ir kitus augalus, kuriems kenksmingas chloras, tačiau rūgština dirvožemį (Лидин, 2003).

Kalimagnezija (K₂SO₄·MgSO₄) gaminama iš sumalto mineralo šeinio, kurio randama Priekarpatės telkinyje. Šios trąšos vertingos rūgšties reakcijos ir lengvos granulometrinės sudėties dirvožemiuose (ELEMENTAL MINERAL LIMITED, 2016).

Kalio druska (KCl+mKCl·nNaCl) – tai pilkai balta su rausvais kristalais medžiaga, gaunama sumaišius kalio chloridą su susmulkintu silvinitu arba kainitu (ELEMENTAL MINERAL LIMITED, 2016).

Visose trąšose esantis kalis augalams vienodai efektyvus, tačiau esančios priemaišos veikia skirtingai. Gausiau tręšiant daug chloro turinčiomis trąšomis, skatinamas metalų judrumas ir išplovimas. Dėl šios priežasties gali suaktyvėti ir tapti kenksmingi kai kurie sunkieji metalai, dirvožemyje dažniausiai esantys netirpiuose junginiuose (Rutland, 2005).

1.2 Kalio fosfatai: gavimas ir savybės

Kalio fosfatai – tai ortofosforo rūgšties kalio druskos – kalio fosfatas K₃PO₄, kalio hidrofosfatas K₂HPO₄, kalio dihidrofosfatas KH₂PO₄.

Taip pat yra žinomi kondensuotieji kalio fosfatai – cikliniai ir polifosfatai. Cikliniai kalio fosfatai aprašomi formule (KPO₃)_x, čia x = 3, 4, 6. Linijiniai polifosfatai K_{n+2}P_nO_{3n+1} gaunami veikiant polifosforo rūgštį kalio junginiais, pvz., potašu, šarmu. Kalio fosfatų cheminė sudėtis ir savybės pateiktos 1.2.1 lentelėje (FERTILIZER MANUAL, 1980).

1.2.1 lentelė. Kalio fosfatų cheminė sudėtis ir savybės

Junginys	Sudėtis, %		Santykis K ₂ O: P ₂ O ₅	Tirpumas vandenyje, %		Skilimo temperatūra, °C
	P ₂ O ₅	K ₂ O		20 °C	25 °C	
KH ₂ PO ₄	52,15	34,60	0,66	18,45	20,04	252,6
K ₂ HPO ₄	40,74	54,08	1,33	61,60	62,79	282
K ₃ PO ₄	33,44	66,56	1,99	49,75	50,55	1340
K ₄ P ₂ O ₇	42,96	57,04	1,33	-	66,30	1050
K ₅ P ₃ O ₁₀	47,48	52,52	1,11	-	66,50	600
(KPO ₃) ₃	60,11	39,89	0,66	-	0,004	805

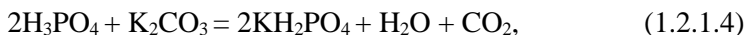
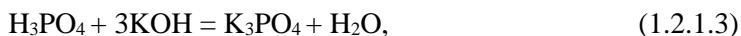
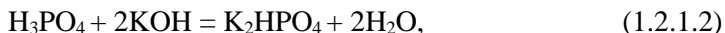
Kalio fosfatas (K₃PO₄), pirofosfatas (K₂P₂O₇) ir tripolifosfatas (K₅P₃O₁₀) – bespalviai higroskopiški kristalai, gerai tirpstantys vandenyje, sudaro kristalhidračius. Kondensuoti kalio fosfatai naudojami kaip plovimo priemonių komponentai, antioksidantai, baktericidai, korozijos inhibitoriai, tačiau jų taikymo žemės ūkyje duomenų labai mažai (FERTILIZER MANUAL, 1980).

Kalio hidrofosfatas (K₂HPO₄) – bespalviai higroskopiški milteliai. Aukštesnėje kaip 250 °C temperatūroje virsta polifosfatais. Molekulinė masė 174,18 g, gerai tirpsta

vandenyje. Dvikomponentės sistemos $K_2HPO_4-H_2O$ eutektinis taškas yra, esant – 13,5 °C temperatūrai ir 36,8 % K_2HPO_4 koncentracijai. Kalio hidrofosfatas yra tirpiausia ortofosforo rūgštis druska, o ir maisto medžiagų koncentracija joje yra didesnė negu kalio dihidrofosfate, tačiau tai yra labai higroskopiška medžiaga, kuri kaip trąšos nenaudojama (Ash, 2004).

Kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4) – kristalinė medžiaga, kurios molekulinė masė 136,09 g. KH_2PO_4 gerai tirpsta vandenyje: 25 °C temperatūroje ištirpsta 20,04 %. Kaitinant kalio dihidrofosfatą temperatūroje, aukštesneje kaip 240 °C, vyksta kitimai kietojoje fazėje ir iš ortofosfatų susidaro polifosfatai. Kalio dihidrofosfatas naudojamas ne tik kaip mineralinės trąšos arba sudėtinių trąšų komponentas, bet ir maisto pramonėje, plovimo priemonėms gaminti, naftos produktams valyti, vandeniui minkštinti. Tinkamos kokybės kalio dihidrofosfato kristalai taip pat yra naudojami lazeriams gaminti (Velikhov, 2000; Jegatheesan et al., 2012).

Kalio fosfatai gaunami, kai ortofosforo rūgštis neutralizuojama kalio hidroksidu arba kalio karbonatu:



KOH ir K_2CO_3 , reaguodami su polifosforo rūgštimi, sudaro polifosfatus. Polifosforo rūgštis yra labiau koncentruota negu 100 % ortofosforo rūgštis, nes joje yra 72,4 % P_2O_5 . Trąšoms gaminti dažniausiai naudojama 75–77 % P_2O_5 koncentracijos polifosforo rūgštis, kurią sudaro įvairių rūgščių mišiniai. Technikoje 76 % P_2O_5 koncentracijos polifosforo rūgštis dar vadinama superfosforo rūgštimi (Wiley, 1991).

Kondensuotus kalio fosfatus galima gauti skaidant kalio chloridą fosforo rūgštimi ~900 °C temperatūroje arba fosforo pentoksidu 1000–1050 °C temperatūroje. Kondensuoti kalio fosfatai yra efektyvios nehigroskopiškos ir nesusigulinčios trąšos, o amonizuojant jų vandeninius tirpalus gaunamas amonio ir kalio fosfatų mišinys (Thompson, 1970).

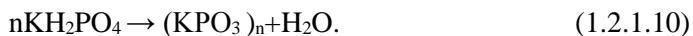
Kalio chlorido skaidymas fosforo rūgštimi vyksta pagal reakciją:



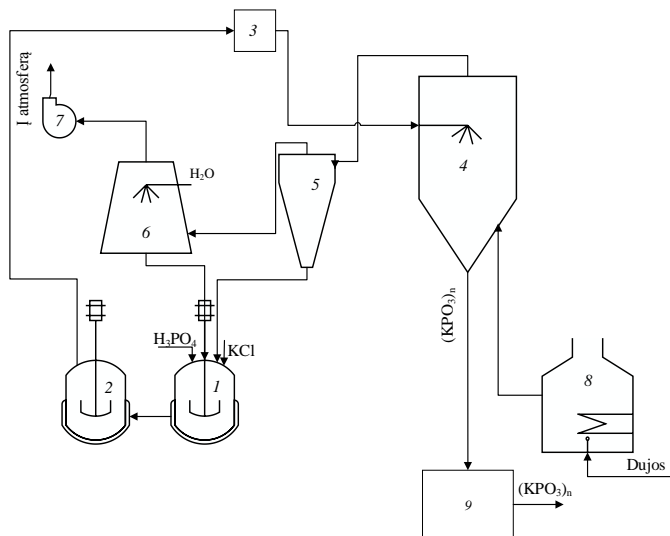
320–340 °C temperatūroje vyksta KH_2PO_4 dehidracija iki $(KPO_3)_n$:



Suminę kalio dihidrofosfato dehidracijos reakcijos lygtį galima užrašyti taip:



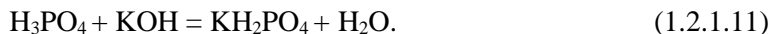
Žinomas kondensuoto kalio fosfato gavimo būdas, kai kalio chloridas skaidomas terminė arba ekstrakcine fosforo rūgštimi, kurioje yra 23 % P_2O_5 . Tokio proceso technologinė schema pateikta 1.2.1.1 paveiksle (Gowariker et al., 2009).



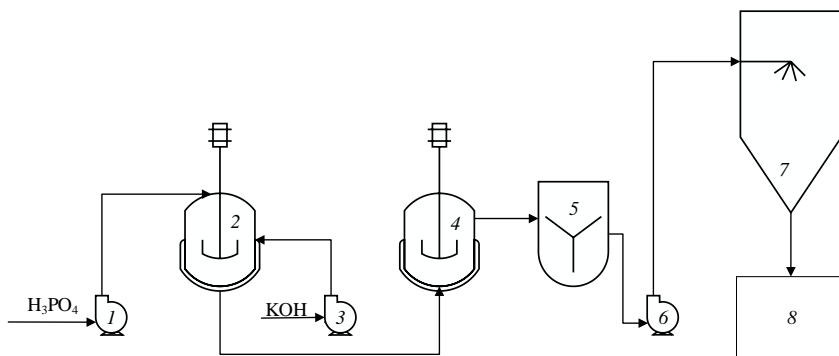
1.2.1.1 pav. Granuliuoto kalio polifosfato gamybos technologinė schema:
 1, 2 – reaktoriai; 3 – slėginis bakas; 4 – verdančio sluoksnio granuliatorius–džiovykla;
 5 – ciklonas; 6 – HCl absorbcijos skruberis; 7 – ventiliatorius; 8 – kūrykla; 9 – produkto
 tiekimas į sandėlį (pagal Gowariker et al., 2009)

Procesas vyksta 60–70 °C temperatūroje. Susidariusi suspensija, kurioje yra 56 % vandens, džiovinama, po to termiškai apdorojama 350–370 °C temperatūroje. Gautame produkte yra 54 % P_2O_5 (citrate tirpaus pavidalo), 34–35 % K_2O ir 0,3 % chloro. HCl, išsiskyręs cheminės reakcijos metu, absorbuojamas vandeniu, gaunama 16–18 % druskos rūgštis (Gowariker et al., 2009).

Kalio dihidrofosfatas gali būti gaunamas įvairiais būdais: fosforo rūgštį neutralizuojant kalio šarmu, kalio karbonatu ar skaidant kalio chloridą fosforo rūgštimi, taip pat vykdant konversijos reakciją tarp kalio chlorido ir natrio dihidrofosfato. Norint gauti švarų ir aukštos kokybės kalio dihidrofosfatą jis gaminamas neutralizuojant terminę fosforo rūgštį kalio šarmu pagal reakciją (Iannicelli, Pechtin, 2009):



Šis gamybos būdas brangus, nes neutralizacijos metu išsiskiria didelis šilumos kiekis, be to, naudojamos švarios, kokybiškos žaliavos. Tačiau proceso metu nesusidaro pašalinių junginių ir gaunamas švarus KDF (1.2.1.2 pav.) (Iannicelli, Pechtin, 2009).



1.2.1.2 pav. Kalio dihidrofosfato gamybos technologinė schema:

1, 3, 6 – išcentriniai siurbliai; 2 – reaktorius, 4 – sumaišytuvas; 5 – kristalizatorius; 7 – granuliatorius; 8 – produkto tiekimas į sandėlį (pagal Iannicelli, Pechtin, 2009)

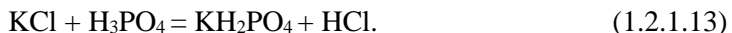
Procese naudojama 85 % polifosforo rūgštis ir 40–50 % kalio šarmas. Kalio šarmas supilamas į reaktorių, į kurį maišant tiekama fosforo rūgštis. Gautas tirpalas kaitinamas 103 °C temperatūroje, atvėsinamas. Kristalizacija prasideda 60 °C temperatūroje, o 15–20 °C temperatūroje susidarę kristalai atskiriami kristalizatoriuje (Iannicelli, Pechtin, 2009).

Norint gauti labai švarų kalio dihidrofosfatą, galima neutralizuoti terminę fosforo rūgštį kalio karbonatu pagal reakciją:



Šis būdas taip pat brangus, nes naudojamos ne gamtinės žaliavos, o kitų gamybu produktai. Ortofosforo rūgštis (72,4 % P_2O_5) ir kalio karbonatas tiekiami į sumaišytuvą, kuriame tirpalas pašildomas iki 60–70 °C temperatūros ir maišomas vieną valandą, o vėliau kristalizuojamas (Gowariker et al., 2009).

Kalio dihidrofosfatas taip pat gali būti gaunamas skaidant kalio chloridą ortofosforo rūgštimi pagal reakciją (Nguyen, Spink, 1991):



Tai vienas dažniausiai naudojamų pramoninių kalio dihidrofosfato gavimo būdų, kai kartu su kalio dihidrofosfatu susidaro druskos rūgštis, o produkte lieka tam tikras kiekis chlorido jonų. Yra keletas skirtingų skaidymo galimybių. Viena iš galimybių naudoti didelį ortofosforo rūgšties perteklių ~250 °C temperatūroje, o vėliau neutralizuoti gautą tirpalą kalio karbonatu arba kalio šarmu ir išsikristalizavusį produktą džiovinti džiovynkloje. Reakcijos temperatūra negali būti aukštesnė kaip 320 °C, nes kitu atveju iš kalio dihidrofosfato gali susidaryti kalio metafosfatas pagal reakciją (Nguyen, Spink, 1991):



Kitas skaidymo būdas, kai kalio chloridas veikiamas fosforo rūgštimi, imant jos perteklių 130–160 °C temperatūroje pagal reakciją :

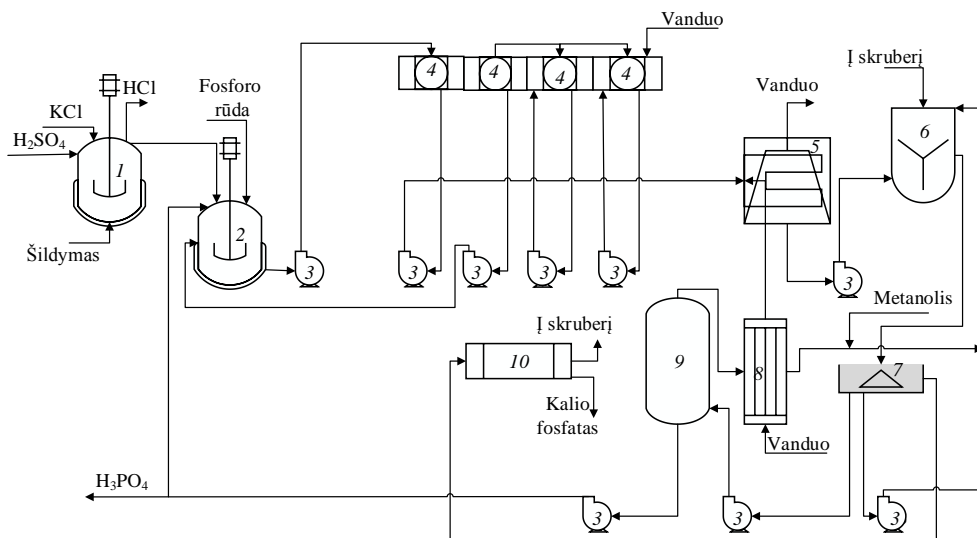


Susidaro dviguboji druska. Fosforo rūgštis kiekis kietoje fazėje nedidelis. Monokalio fosfatas (MKP) gali būti naudojamas kaip trąšos tiesiogiai arba sumaišius jį su amonio dihidrofosfatu (KPAP) (Качетков, 1982). 1.2.1.1 lentelėje pateikiamos pagrindinės tokių produktų fizikinės cheminės savybės.

1.2.1.1 lentelė. Pagrindinės monokalio fosfato ir kalio amonio fosfato savybės

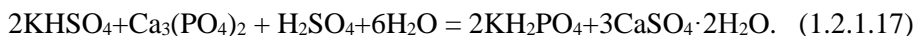
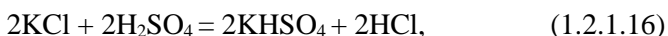
Rodikliai	MKP	KPAP
Formulė	KH_2PO_4	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Molekulinė masė	136	251
Spalva	balta	balta
Kristalų forma	tetragonalinė	tetragonalinė
N, %	-	5,6
P, %	22,8	24,7
P_2O_5 , %	52,0	56,8
K, %	29,0	15,5
K_2O , %	35,0	18,6
Tankis, t/m^3 (20 °C)	2,3	1,9
Tirpumas 100 g vandens (temperatūra)	12,9 (0 °C) 33,0 (25 °C) 45,5 (90 °C)	37 (30 °C)
pH	4,5	4,5

Kompanijos „Golding Fertilizers Ltd“ (Airija) ir „Pensoil United Inc“ (JAV) sukūrė kalio dihidrofosfato gavimo būdą, kuris analogiškas ekstrakcinės fosforo rūgštis gavimo būdai. Gaminant šiuo būdu, kaip fosforo žaliava gali būti naudojama fosforo rūda. Tokio gamybos būdo technologinė schema pateikta 1.2.1.3 paveiksle (Thompson, 1973).



1.2.1.3 pav. Kalio dihidrofosfato gamybos technologinė schema: 1, 2 – reaktoriai; 3 – išcentrinis siurblys; 4 – filtras; 5 – vakuuminis garintuvas; 6 – kristalizatorius; 7 – centrifuga; 8 – kondensatorius; 9 – distiliavimo kolona; 10 – džiovykla (pagal Thompson, 1973)

Kalio chloridas tiekiamas į guma išklotą pirmąjį reaktorių, kuriame, esant 200 °C temperatūrai, reaguoja su sieros rūgštimi. Išsiskiria vandenilio chloridas. Susidariusi kalio bisulfato ir sieros rūgšties suspensija tiekiamą į antrąjį reaktorių, į kurį taip pat tiekiamas kalcio fosfatas (fosfatinė rūda) ir fosforo rūgštis. 70 °C temperatūroje susidaro kalio fosfatas ir gipsas. Pirmajame ir antrajame reaktoriuose vyksta tokios pagrindinės reakcijos (Thompson, 1973):



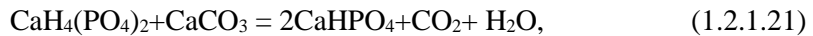
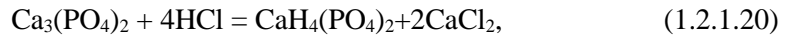
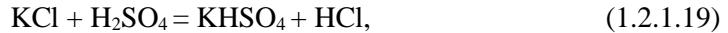
Suminė reakcija:



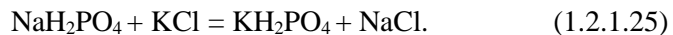
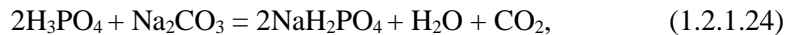
Nufiltravus gipsą, tirpalas kaitinamas, norint pašalinti vandens perteklių ir heksafluoro silicio rūgštį, susidarantią dėl fosfatinėje rūdoje esančių fluoro ir kitų priemaišų. Kalio dihidrofosfatas nusodinamas metanoliumi, kuris neleidžia kartu su KDF kristalizuotis aliuminio ir geležies oksidams. Kalio dihidrofosfatas centrifuguojamas, praplaunamas metanoliumi ir džiovinamas. Rūgštis, kurioje yra metanolio, distiliuojama ir naudojama pakartotinai. Iš gamtinės žaliavos išgaunama iki 92 % fosforo ir 90–95 % kalio. Laisvosios fosforo rūgšties koncentracija produkte ne didesnė kaip 5,0 %. Naudojant Maroko fosforitus šiuo būdu gaunamas produktas, kurio sudėtis: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{bendr.}}$ – 46 %, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{laisv.}}$ – 5 %, K_2O – 30,0 %, SO_4 – 3,1 %, F – 1,5 %,

Fe – 0,5 %, Al – 0,6 % ir drėgmė 0,5 %. Jeigu neatskiriamas kalio dihidrofosfatas, H_3PO_4 neutralizuojama amoniaku, gaunamos bechlorės NPK 8–48–16 markės trąšos (Thompson, 1973; Gowariker, 2009).

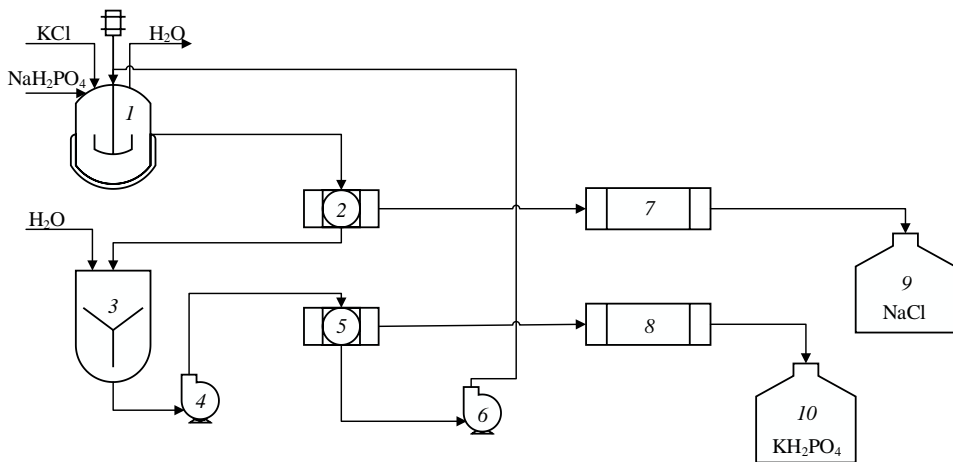
Vėliau šį gavimo būdą ta pati kompanija („Golding Fertilizers Ltd“) šiek tiek modifikavo ir procesas gali būti aprašomas šiomis pagrindinėmis reakcijomis (Thompson, 1973):



Kalio dihidrofosfatą taip pat galima gauti vykstant konversijos reakcijai tarp KCl ir NaH_2PO_4 , kuris gaunamas prieš tai fosforo rūgštį neutralizavus natrio karbonatu (Агилар, 2004):



Tokio gamybos būdo principinė technologinė schema pateikta 1.2.1.4 paveiksle (Агилар, 2004).



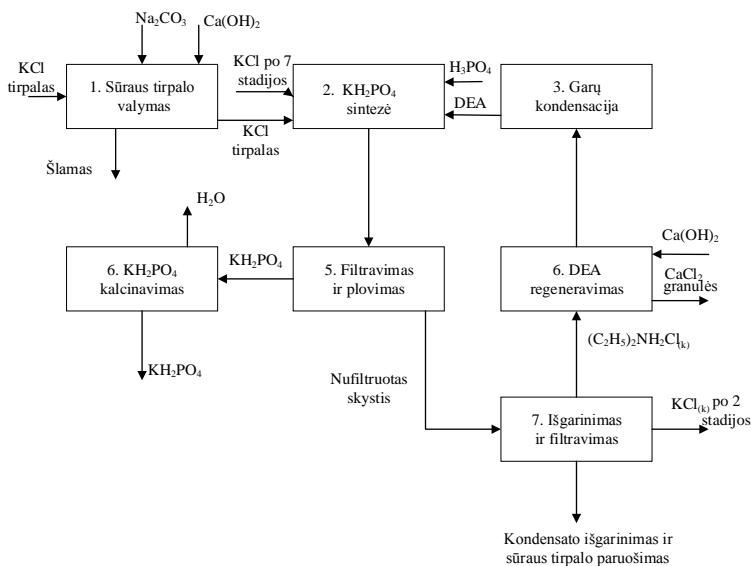
1.2.1.4 pav. Principinė kalio dihidrofosfato gamybos konversijos būdu technologinė schema: 1 – reaktorius-šilumokaitis; 2, 5 – filtrai; 3 – kristalizatorius; 4, 6 – siurbliai; 7, 8 – būgninės džioviklės; 9, 10 – NaCl ir KH_2PO_4 talpyklės (pagal Агилар, 2004)

Natrio dihidrofosfatas ir kalio chloridas tiekiami į reaktorių. Reaktorius šildomas garu, suspensija po daugkartinio maišymo tiekiami į filtrą. Gautos nuosėdos praplaunamos vandeniu ir tiekiamos į būgninę džiovyklą. Nuosėdos džiovinamos 110–115 °C temperatūroje, gautas produktas tiekiamas į sandėlį. Pokristalizacinis tirpalas po filtravimo tiekiamas į kristalizatorių, kuriame jis atvėsina iki 25 °C temperatūros. Gauta suspensija siurbliu tiekiami į filtrą. Nuosėdos, praplautos vandeniu, džiovinamos būgninėje džiovykloje, esant 110–115 °C temperatūrai, o sausas produktas tiekiamas į sandėlį. Iš kristalizatoriaus pokristalizacinis tirpalas siurbliu grąžinamas į reaktorių (Агилар, 2004).

Žinomas kalio dihidrofosfato gavimo būdas iš kalio chlorido, fosforo rūgšties ir dietilamino, kartu gaunant ir kalio metafosfatą (Mazunin et al., 2010):



Tokio proceso principinė technologinė schema pateikta 1.2.1.5 paveiksle (Mazunin et al., 2010).



1.2.1.5 pav. Kalio dihidrofosfato ir kalio metafosfato gavimo iš kalio chlorido, fosforo rūgšties ir dietilamino blokinė schema (pagal Mazunin et al., 2010)

1.2.1.5 paveiksle pateiktoje blokinėje schemoje matyti, kad pirmoje stadijoje gautas išgrynintas sūrus tirpalas patenka į antrą stadiją, kur sumaišomas su kalio chloridu, dietilaminu (DEA) ir fosforo rūgštimi. Dietilamino chlorido pokristalizaciniame tirpale gauta kalio dihidrofosfato suspensija tiekiami į penktą stadiją, kurioje nufiltruojamos ir vandeniu praplaunamos kalio dihidrofosfato nuosėdos. Praplovimo tirpalas tiekiamas į septintą stadiją, kur dviem etapais vyksta nudujinto skysčio išgarinimas. Taip pat vyksta nesureagavusio kalio chlorido ir

susidariusio dietilamino chlorido kristalizacija. Pirmame etape yra siekiama išgarinti skystį trigubo veikimo garintuve. Išgarinimo metu gauta suspensija padalijama į kietąją (KCl) ir skystąją (prisotintą dietilamino chlorido tirpalo) fazes. Drėgni kalio chlorido kristalai nukreipiami į antrą stadiją, kurioje jie yra sumaišomi su kalio chlorido tirpalu. Tada pokristalizacinis tirpalas yra išgarinamas viengubo veikimo garintuve. Šioje stadijoje gauti dietilamino chlorido kristalai yra nukreipiami į šeštą stadiją, kur vyksta dietilamino regeneravimas. Šeštoje stadijoje dietilamino chlorido kristalai yra sumaišomi (paimamas nedidelis kalcio hidroksido perteklius) su gesintomis kalkėmis. Reakcijos metu gautas mišinys nukreipiamas į būgninio tipo rotacinę krosnį su išoriniu šildytuvu, kuris pašildomas kietojo kuro degimo produktais. Granuliuotas kalcio chloridas yra tiekiamas iš būgninės krosnies iškrovimo galo į būgninio tipo aušintuvą, o tada – į pakavimą. Dėl įvykusios reakcijos susidariusi garų fazė, kurios sudėtyje yra dietilamino ir vandens, cikluose yra išvaloma. Po to nukreipiami į trečią stadiją, kurioje ataušinama ir kondensuojamas dietilamino ir vandens mišinys. Gautas dietilamino ir vandens tirpalas nukreipiamas į antrąją stadiją (Mazunin et al., 2010).

Zinomi ir kiti, tačiau nepakankamai ištirti ir praktikoje kol kas nenaudojami KDF gavimo būdai:

1. Naudojant kalio metafosfatą, esant aukštam slėgiui ir veikiant vandens garais arba azoto rūgštimi.
2. Naudojant superfosfatą, kai jis veikiamas fosforo rūgštimi ir kalio sulfatu.

Yra gaminama kalio ir amonio dihidrofosfatai, naudojant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato vandeninius tirpalus santykiu: 1,0 : 1,3 ir esant 35–85 °C temperatūrai. Po maišymo ir aušinimo iki -5 °C, atskiriama išsikristalizavę kalio ir amonio dihidrofosfatai bei pokristalizacinis tirpalas, į kurį, įvertinus cheminės analizės rezultatus, papildomai dedamas nustatytas kalio chlorido, amonio dihidrofosfato, bei vandens kiekis ir jis vėl gražinamas į technologiją (Поликарпов, 1986).

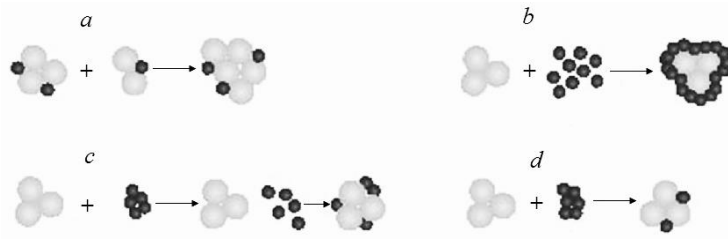
1.3. Trašų granuliavimas

1.3.1. Granulių susidarymo mechanizmas

Mokslininkai šiek tiek skirtingai aiškina granulių formavimosi mechanizmą. Pasak Patel (Patel, 2008), galima išskirti keturias pagrindines granuliavimo metu vykstančias stadijas, kurios pateiktos 1.3.1.1 paveiksle (Patel, 2008):

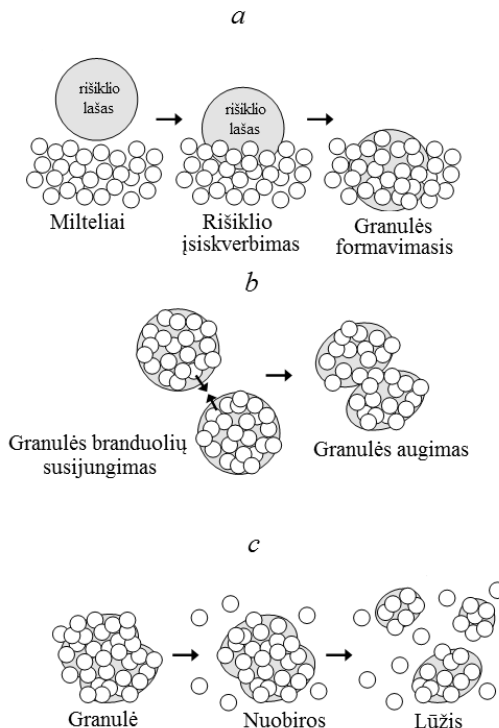
- a) Suaugimas. Dvi ar daugiau granulių susijungia, sudarydamos didesnę granulę.
- b) Sulūžimas. Dėl dalies granulių sulūžimo susidariusios mažos dalelės prisijungia prie išlikusių didesnių granulių įsiterpdamos į jose esančius nelygumus.
- c) Sluoksniavimasis. Pridėjus papildomą miltelių mišinio dozę, milteliai prilimpa ant jau esančių granulių centrų formuodami naują paviršiaus sluoksnį ir didindami granules.

d) Dilimas. Mažos dalelės, kurios atsiranda dėl trinties, esant dideliam granulių kiekiui, prilimpa prie kitų granulių.



1.3.1.1 pav. Įvairūs granuliavimo mechanizmai: *a* – suaugimas; *b* – sulūžimas; *c* – sluoksnivimasis; *d* – dilimas (pagal Patel, 2008)

Anot Bowden-Green (2016), granulių susidarymas miltelius drėkinant skysčiu susideda iš trijų pagrindinių stadijų, kurios pavaizduotos 1.3.1.2 paveiksle: dalelių branduolių susidarymas drėkinant; susidariusių branduolių augimas; per didelių granulių byrėjimas, lūžimas ir augimas į stambesnius aglomeratus (Bowden-Green, 2016).

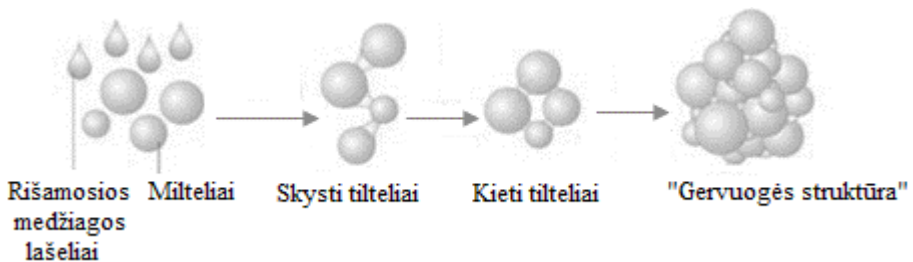


1.3.1.2 pav. Granulių augimo drėkinant granuliavimo mechanizmas: *a* – dalelių branduolių susidarymas drėkinant; *b* – susidariusių branduolių augimas; *c* – per didelių granulių byrėjimas, lūžimas ir augimas į stambesnius aglomeratus (pagal Bowden-Green, 2016)

Norint gauti kokybiškas, sferos pavidalo granules, granuliuojama medžiaga turi būti plastiška, t. y. turi keisti savo formą veikiant išorinėms jėgoms ir išlaikyti ją po to, kai jėgos nustoja veikusios. Tokia medžiaga gali aglomeruotis, formuotis į pakankamai tvirtus gumulėlius, kurie veikiant apkrovoms plastiškai deformuojasi ir nesubyra į atskirus fragmentus.

Tarp labai smulkių miltelių medžiagų pasireiškia Van der Valso sąveikos jėgos. Mažesnėms kaip 1 μm skersmens dalelėms judant, dėl elektrostatinio krūvio veikimo jos sukimba viena su kita į smulkius gumulėlius. Šis krūvis daro įtaką tik aglomeracijos procesui, o tvirtumo nepadidina, nes greitai išnyksta. Mineralinių trąšų granuliuojimo procese molekulinės traukos jėgos ir elektrostatinis krūvis veikia tik kaip papildomi veiksniai aglomeruojantis milteliams ir neturi lemiamos reikšmės, nes produkto dalelės yra didesnės nei 1 mm skersmens, o atstumai tarp jų palyginti dideli (vidutiniai atstumai tarp dalelių granulėje yra 10^{-1} – 10^{-3} μm eilės). Priverstinai formuojant granules (suspaudžiant ir presuojant medžiagą briketavimo ir tabletavimo įrenginiais), t. y. veikiant dideliu slėgiu, atstumai tarp dalelių labai sumažėja ir molekulinės jėgos turi įtakos granulės tvirtumui (Bowden-Green, 2016).

Pagrindinė dalelių aglomeravimosi į gumulėlius ir gautų granulių mechaninio tvirtumo priežastis yra skystų arba kietų tiltelių-jungčių susidarymas. Tilteliai gali susidaryti iš pačios granuliuojamos medžiagos ir iš pridėdamų į granuliuojamą medžiagą priedų, t. y. rišamosios medžiagos (rišiklio) (1.3.1.3 pav.) (SENSORY EFFECTS, 2016).



1.3.1.3 pav. Aglomeracijos mechanizmas (pagal SENSORY EFFECTS, 2016)

Skystoji fazė – higroskopinė drėgmė, tarpkristalinis tirpalas arba specialiai pridėti skysčiai (pvz., vanduo, druskų tirpalai, klampios rišančiosios medžiagos, vandens garai) – sudaro geresnes sąlygas medžiagai aglomeruotis ir palaiko jos plastiškumą. Esant drėgmės trūkumui, tarp dalelių granulėje susidaro atskiri tilteliai-jungtys – kietų dalelių tik jų sąlyčio vietose. Esant pertekliui, skystis gali pilnai užpildyti tarp kietų dalelių esančias ertmes, t. y. apgaubti ir „paskandinti“ daleles. Abiem šiais atvejais pradeda veikti kapiliarinės sankibos jėgos, lemiančios granulės tvirtumą. Šias jėgas lemia paviršiaus įtempis ir kapiliarinis slėgis, veikiantys skystuose tilteliuose. Jeigu skystis visiškai apgaubia granulę (per daug drėgmės), tuomet dėl paviršiaus įtempies granulė atrodo sudaryta iš skysčio lašo, pripildyto kietomis dalelėmis ir gaunama lipni, mechaniškai netvirta granuliuota medžiaga (Antonyuk, 2013; Rumpf, 1970).

Skystis granulėje gali būti labai judrus, tačiau adhezijos ir kohezijos jėgos neleidžia granulei suirti, nes deformuojant granules skysti tilteliai tik pakeičia savo padėtį, bet neplyšta. Šios jėgos ypač pasireiškia kai yra didelė rišančio skysčio klampa.

Kieti tilteliai – faziniai kontaktai – tarp granuliuojamos medžiagos dalelių susidaro kristalizuojantis medžiagai iš granulių skystosios fazės, džiovinant arba vykstant cheminėms reakcijoms tarp miltelių pavidalo medžiagos ir pridėto priedo. Kitos priežastys gali būti sukepimas, polimorfiniai medžiagos virsmai keičiantis temperatūrai, klijuojančių priedų džiūvimas. Visa tai suteikia granulėms reikiamą tvirtumą bei užtikrina kitas joms reikalingas savybes (Rumpf, 1970).

Pagamintos granulės tvirtumui įtakos turinčios jėgos aprašomos tokiomis lygtimis:

$$F_A = \frac{1}{2} \pi \cdot d \cdot W_{A,SS} \quad (1.3.1.1)$$

ir

$$w_K = 2\sigma_{K-K}; \quad (1.3.1.2)$$

čia F_A – adhezijos jėga, N; d – granulės skersmuo, m; $W_{A,SS}$ – darbinis adhezijos jėgos plotas, m^2 ; w_K – kohezijos darbas, J; σ_{K-K} – paviršiaus įtempis atitinkantis paviršiaus susidarymo tarp vienos rūšies dalelių darbą, N/m^2 (Rumpf, 1970).

1.3.2. Granuliavimo būdai ir parametrai

Granuliavimas yra vienas iš procesų, naudojamų daugelyje pramonės šakų (farmacijos, maisto, trąšų, kuro ir t. t.). Daugeliu atvejų granuliuoti produktai yra pranašesni už miltelius, nes ilgiau išlieka birūs, nedulka, lengviau siojami, ilgiau neišplaunami paviršinių vandenu, dėl mažesnio paviršiaus sąlyčio ploto su dirvos komponentais jie ilgesnį laiką nepakinta dirvoje, todėl jais tręšiama efektyviau (Flisyuk et al., 2016). Trąšų granulės turi būti mechaniškai tvirtos, gali būti sferinės arba kitokios, taisyklingos arba netaisyklingos formos ir gumulėlio pavidalo. Geriausia trąšų granulių forma yra sferinė, nes tada jos būna mechaniškai stipresnės, mažiau susitrina transportuojant, barstant tolygiau pasiskleidžia ant dirvos. Siekiama, kad šiuo metu kuriamų naujų markių mineralinių trąšų granulių skersmuo, laikantis nustatytų standartų būtų 2–4 mm (CTTECH, 2014; NEUHAUS-NEOTEC, 2014; Šlinkšienė ir kt., 2014). Granuliuotų medžiagų savybės iš esmės priklauso nuo naudojamo formavimo metodo ir jo ypatybių (Valiulis, 2010). Granuliuotoms nepriskiriamos medžiagos, kurios sudarytos iš taisyklingų kristalų, gautų kristalizacijos būdu iš tirpalų, ir natūralios kilmės produktai. Granuliuotomis vadinamos medžiagos, kurių dalelių skersmuo didesnis kaip 0,5 mm, o smulkesnės dalelės vadinamos milteliais. Miltelių pavidalo trąšos naudojamos labai retai, t. y. tais atvejais, kai jos yra netirpios vandenyje (pvz., dolomitmilčiai) ir todėl sunkiai augalų įsisavinamos (Iliina, Gibelevė, 2009).

Trąšų granuliavimo būdo parinkimas priklauso nuo trąšų komponentų fizikinių ir cheminių savybių bei agregatinio būvio, kuriam esant medžiagos granuliuojamos.

Pagrindiniai granuliavimo būdai pagal granuliuojamų medžiagų būvį yra tokie: sausų medžiagų granuliavimas drėkinant vandeniu arba garais; pulpos granuliavimas; lydalo granuliavimas; kompaktinis granuliavimas.

Sausų medžiagų granuliavimo parametrai priklauso nuo komponentų plastiškumo, kuris skirtingų medžiagų yra labai nevienodas. Granuliavimui skirtos masės plastiškumui padidinti į mišinį pridama molio, melasos (Šlinkšienė ir kt., 2012; Štreimikis, 2015), taip pat kaip rišamąją medžiagą galima naudoti celiuliozę. Celiuliozė turi daug -OH grupių, todėl ji labai hidrofilinė, tačiau dėl didelės molekulinės masės ir tarpusavio jungčių netirpsta, o tik brinksta. Celiuliozės skaidymo produktai dirvoje virsta pagrindinėmis humuso sudėtinėmis medžiagomis, kurios išlaiko savo hidrofiliskumą. Dėl hidrofilinių savybių daug humuso turintys gruntai gerai sulaiko vandenį ir vandenyje ištirpusių druskų jonus, todėl humusingi dirvožemiai būna derlingi (Brown, Saxena, 2007), o trąšos, kuriose yra celiuliozės, tinka dirvožemio struktūrai gerinti.

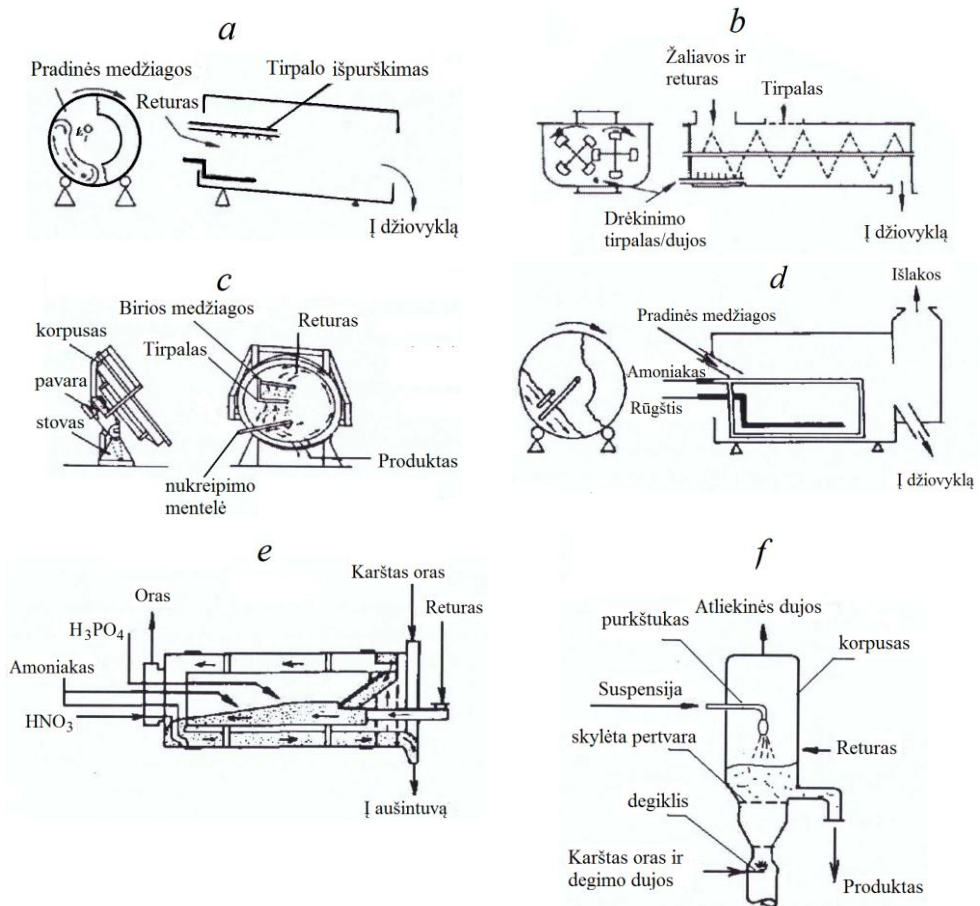
Mišinys granuliuojamas granuliatoriuje, kuriame žaliavų masė apipurškiama vandeniu arba vandens garais. Teoriškai granuliuojamą sausą trąšų mišinio masę turi atitikti tam tikra skystosios fazės, kuri susideda iš į granuliatorių tiekiamos drėgmės ir tirpstant druskoms susidarancio tirpalo, masės dalis granuliatoriuje. Kadangi druskų tirpumas didesnis, kai temperatūra yra aukštesnė, tai granuliuojant aukštesnėje temperatūroje reikia mažiau vandens (Bowden-Green, 2016). Kiekvienos sudėties mišiniui atsižvelgiant į granuliavimo temperatūrą reikalingos drėgmės kiekis yra skirtingas. Kai granuliuojant naudojami perkaitinti vandens garai, sumažėja trąšų mišinyje reikalingos drėgmės kiekis, nes procesas vyksta aukštesnėje temperatūroje (Cotabarren et al., 2009). Gautos granulės yra tankesnės ir jų statinis stipris – didesnis. Dažniausiai kuo drėgnesnė granuliuojama medžiaga, tuo granulės gaunamos poringesnės ir silpnesnės. Optimalus skystosios fazės kiekis yra 3–18 % ir priklauso nuo fizikinių ir cheminių medžiagos savybių, jos atskirų dalelių dydžių ir granuliavimo būdo. Priklausomai nuo granuliavimui naudojamos įrangos, produkto temperatūra išblyrant iš granulioriaus būna 70–95 °C, o drėgmės kiekis priklausomai nuo granuliuojamo mišinio cheminės sudėties – 2–7 %. Granuliavimo procesui labai svarbus būgninio granulioriaus sukimosi dažnis. Amerikiečių mokslininkai teigia, kad sukimosi greitis priklauso nuo granulioriaus skersmens. Pvz., jei granulioriaus skersmuo yra 1 m, tai optimalus greitis – 21,1 aps./min., o jei skersmuo yra 2 m, optimalus greitis – 15,0 aps./min. (Litster, 2004).

Kaip jau buvo minėta, aglomeracija pagerėja, esant didesnei granuliuojamo mišinio temperatūrai, todėl dažnai mišinys drėkinamas perkaitintais vandens garais. Tokiu atveju geriausiai tinka lėkštiniai, būgniniai arba minkytuvo tipo granulioriai.

Granuliavimo būdo parinkimui daugiausia įtakos turi komponentų suderinamumas, granuliuojamų žaliavų plastiškumas, nulemiantis dalelių aglomeraciją, ir reikalingos gaminamo produkto fizikinės ir cheminės savybės (granuliometrinė sudėtis, granulio stipris, higroskopiskumas). Be to, labai svarbūs proceso ekonominiai rodikliai (energijos sąnaudos, atliekų susidarymas) ir įrenginio našumas (Litster, 2004).

Sausųjų trąšų mišinių granuliavimo technologijoje svarbiausi įrenginiai yra: granuliorius, džiovykla, aušintuvas, sijojimo ir kėlimo bei dulkių valymo įrenginiai.

Dažniausiai granuliuojama miltelius voliojant besisukančiuose būgniniuose, sraigtiniuose arba lėkštiniuose granulatoriuose. Toms pačioms trąšoms granuluoti gali būti naudojami skirtingi granuliavimo būdai ir įrenginiai (1.3.2.1 pav.) (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 2002).



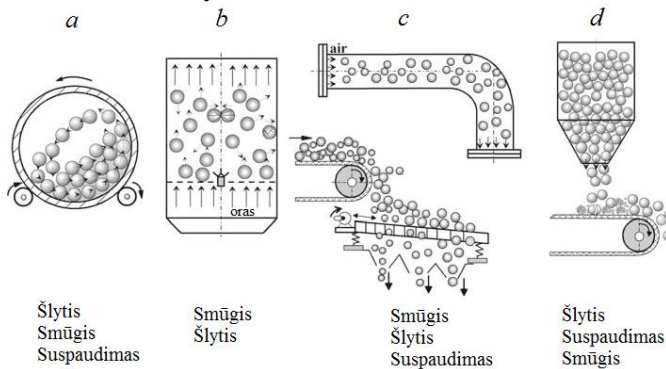
1.3.2.1 pav. Granuliavimo įrenginiai: *a* – būgninis granulatorius *b* – sraigtinis granulatorius; *c* – lėkštinis (diskinis) granulatorius; *d* – amonizatorius-granulatorius; *e* – būgninis granulatorius – džiovykla; *f* – verdančio sluoksnio granulatorius (pagal ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 2002; Sviklas ir kt., 2008)

Miltelių granuliavimo procesas, esant skystai fazei (drėkinant), susideda iš dviejų pagrindinių stadijų, kurios gali būti vykdomos viename aparate:

- 1) granulų formavimo iš sudrėkintos miltelių pavidalo medžiagos struktūrizavimo metodu, t. y. jos pavertimo gumulėliais;
- 2) gautų gumulėlių džiovinimo suteikiant jiems tvirtumą.

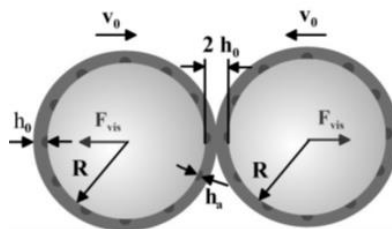
Maišant miltelius besisukančiame, besikratančiame ar kitokio veikimo aparate iš pradžių dėl chaotiško dalelių sukibimo ir sulipimo susidaro maži netaisyklingos

formos gumulėliai. Pamažu jie stambėja, trinantis vienas į kitą granulių paviršiaus nelygumai išnyksta – išgaubimai susilygina, o įdubimai užsipildo – gumulėliai įgauna sferinę, artimą rutuliukui formą. Susidarantių granulių dydis priklauso nuo maišymosi trukmės ir greičio, t. y. nuo granuliavimo aparato geometrinių parametrų (ilgio, skersmens, ašies polinkio kampo), nuo aparato veikimo principo (būgninis ar šnekinis), nuo aparato užpildymo granuliuojama medžiaga laipsnio, naudojamo returo kiekio ir nuo granuliuojamos medžiagos plastiškumo. Kuo drėgesnė granuliuojama medžiaga, tuo didesnės gaunamos granulės. Granules transportuojant ir sandėliuojant, jos yra veikiamos mechaninių trinties jėgų – granulės sąveika su granule ir granulės – su aparato sienele (1.3.2.2 pav.). Dėl trinties jėgų vyksta granulių dilimas, lūžinėjimas, smulkėjimas, todėl norint parinkti tinkamą granulių stiprį, nustatomi trinties intensyvumas ir trinties dažnis įvairiuose įrenginiuose: džiovintuvuose, transporteriuose, granuliatoriuose ar maišytuvuose (Kishino, 1988; Iwashita, Oda, 2000; Odagi et al., 2002; Gröger et al., 2003; Luding, 2004; Samimi et al., 2005; Tykhoniuk et al., 2007; Antonyuk et al., 2010).



1.3.2.2 pav. Tipiniai trinties procesai, vykstant dalelių aglomeracijai: *a* – būgniniame granuliatoriuje, *b* – pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriuje, *c* – transportuojant, *d* – iškraunant (pagal Luding, 2004; Samimi et al., 2005; Tykhoniuk et al., 2007; Antonyuk et al., 2010)

Bet kurios rūšies granuliatoriuje priklausomai nuo jame esančių granulių padėties, dydžio ir kiekio, vyksta daugybė susidūrimų, kuriems būdingas tam tikras dažnio ir greičio intervalas (Stokso kriterijus). Šio parametro vaizdavimo schema pateikta 1.3.2.3 paveiksle (Ennis, 1991):



1.3.2.3 pav. Stokso kriterijaus vaizdavimo schema (pagal Ennis, 1991)
čia R – granulatoriaus spindulys, m; h_0 – skysčio sluoksnio storis, m; h_a – paviršiaus grublėtumas, m; v_0 – granulės judėjimo greitis, m/s; F_{vis} – klampus jėga, N

Kritinis aglomerato dydis, nuo kurio prasideda granulių mažėjimas, yra tuo didesnis, kuo mažesnės kietos medžiagos dalelės ir kuo didesnė skysčio klampa. Ši priklausomybė galioja, kai Stokso kriterijus (St_v) yra mažesnis negu kritinis ($St_{v, \text{krit}}$). Stokso kriterijaus matematinė išraiška skiriasi priklausomai nuo granulatoriaus tipo: pseudoverdančio sluoksnio granulatoriui galioja tokia lygtis (Ennis, 1991):

$$St_v = \frac{E_{\text{kin}}^*}{F_{\text{vis}}} = \frac{\frac{1}{2} m^* v_0^{*2}}{\frac{3\pi \cdot \eta \cdot R^2}{2} \frac{dh}{dt} \cdot h} = \frac{\frac{1}{2} m^* (2 \cdot v_0)^2}{3 \pi \cdot \eta \cdot R^2 \cdot v_0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v_0}{\pi \cdot \eta \cdot R^2}, \quad (1.3.2.1)$$

o būgniniam granulatoriui tokia (Salman, et al., 2007):

$$St_v = \frac{8\rho r \omega R^2}{9\eta}; \quad (1.3.2.2)$$

čia m – granulės masė, g; ρ – granulių tankis, kg/m³; r – granulių dydis, m; ω – granulatoriaus sukimosi greitis, aps·s⁻¹; v_0 – granulės judėjimo greitis, m/s; η – klampa, mm²/s; R^2 – granulatoriaus spindulys, m.

Kritinis Stokso kriterijus ($St_{v, \text{krit}}$) apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$St_{v, \text{krit}} = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \cdot \ln\left(\frac{h_0}{h_a}\right); \quad (1.3.2.3)$$

čia R – granulatoriaus spindulys, m; e – pasipriešinimo koeficientas; h_0 – skysčio sluoksnio storis, m; h_a – paviršiaus gruoblėtumas, m.

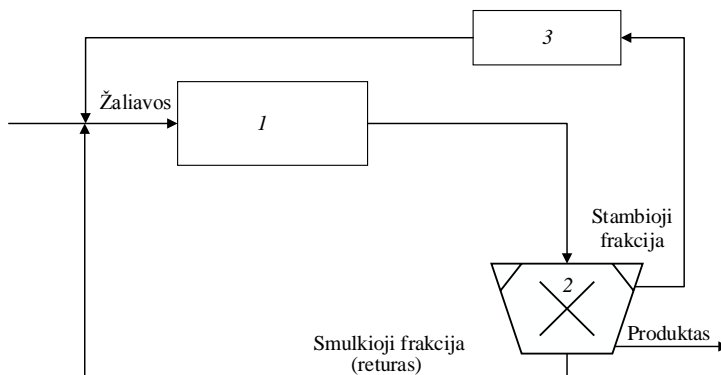
Naudojant skirtingus granulatorius skiriasi Stokso ir kritinio Stokso kriterijaus vertės. Remiantis S. Antonyuk (Antonyuk et al., 2010) pseudoverdančio sluoksnio granulatoriuje kritinė Stokso kriterijaus vertė gauta 6,12. Tuo tarpu G. Walker, C. R. Holland ir kt. mokslinėje literatūroje (Walker, 2000) pateikė duomenis, kad NPK trąšas granuliuojant būgniniu granulatoriumi kritinis Stokso kriterijus yra 700.

Apibendrintai galima identifikuoti tris augimo tipus, kurie išskiriami Stokso kriterijų lyginant su kritiniu Stokso kriterijumi.

1. Neineracinis augimas [$St_{v, \text{max}} < St_{v, \text{krit}}$]. Visų granulatoriuje vykstančių susidūrimų Stokso kriterijus yra mažesnis už kritinį, todėl jie visi skatina dalelių sukibimą ir vyksta granulių augimas (didėjimas). Esant šiam augimo tipui, proceso parametrų pakeitimas turi mažai įtakos dalelių augimui.
2. Inercinis augimas [$St_{v, \text{av}} \approx St_{v, \text{krit}}$]. Kai kurie susidūrimai sukelia dalelių suaugimą dėl atoveiksmio. Vyksta nuoseklus granulių augimas. Šiuo atveju augimo dydis ir lygtis priklauso nuo proceso parametrų, kurie lemia susidūrimų, skatinančių suaugimą, dažnį. Įvairūs proceso parametrai ir savybės gali perstumti procesą į neineracinį augimą arba į dengimosi režimą.
3. Dengimosi režimas [$St_{v, \text{min}} > St_{v, \text{krit}}$]. Dalelių kinetinė energija dažniausiai arba visuose susidūrimuose viršija klampos sklaidą skysčio sluoksnyje. Tai neskatina suaugimo. Granulė auga tik dėl nuoseklus naujų medžiagų

(miltelių, tirpalo ar suspensijos) sluoksnių dengimosi ant granulės (Litster, 2004).

Paprasčiausias biriųjų trąšų granuliavimas būtų toks, kai: sausas trąšų mišinys drėkinamas purškiant vandeniu arba vandens garais ir mechaniškai maišomos dalelės aglomeruojasi į mažiau ar daugiau taisyklingas granules, kurios džiovinamos ir sijojamos. Prekinės frakcijos granulės (2–4 mm) atskiriamos ir fasavimo įrenginiuose supilamos į įvairaus dydžio maišus arba laikomos sandėliuose palaidos. Didesnės kaip 4 ar 5 mm dalelės smulkinamos, sijojamos ir kartu su smulkiąja frakcija (<2 mm), kaip returas, grąžinamos į gamybos liniją maišymuisi su pradinėmis medžiagomis. Returas šiuo atveju yra dalelės, ant kurių vyksta kietos masės auginimas. Returo skaičius, t. y. jo masės santykis su gaminamo granulioto produkto mase, priklauso nuo skystų ir kietų komponentų, tiekiamų į granuliatorių, santykio, nuo jų savybių ir granuliavimo būdo. Aukštareturėse schemose returo skaičius siekia 10–12, mažareturėse – 0,5–1,5. Technologinių gamybos procesų be returo naudojimo praktiškai nebūna, nes visuomet susidaro dalis nekondicinio produkto, kurio dalelių matmenys neatitinka reikalavimų ir jį reikia grąžinti į technologiją (1.3.2.4 pav.) (Bowden-Green, 2016).



1.3.2.4 pav. Blokinė trąšų granuliavimo schema: 1 – būgninis granuliatorius; 2 – sietai; 3 – smulkintuvas (pagal Bowden-Green, 2016)

Pagal 1.3.2.4 paveiksle pateiktą schemą matyti, kad pagrindinės trąšų granuliavimo stadijos yra šios: granuliavimas granuliatoriuje, frakcionavimas, stambiosios frakcijos grąžinimas smulkinimui, smulkiosios frakcijos (returo) tiekimas granuliavimui.

1.3.3. Granuliuotų trąšų savybės

Mineralinių trąšų sudėtis bei maisto medžiagų koncentracija labiausiai apibūdina produktą rinkoje. Tačiau trąšų gamybai, pervežimui, laikymui, naudojimui labai svarbios ir kitos trąšų fizikinės, cheminės bei mechaninės savybės tokios kaip: granuliuotų stipris, granulimetrinė sudėtis, higroskopiskumas, birumas, drėgnis, segregacija, piltinis tankis, susigulėjimas ir kt. Beveik visos šios savybės tarpusavyje

glaudžiai susijusios. Trąšų granuliavimas ir mažas drėgmės kiekis sumažina jų susigulėjimą bei dulkėtumą, vienodos granuliometrinės sudėties trąšos vienodžiau paskleidžiamos, todėl padidėja jų efektyvumas ir t. t.

Granulės stipris didėja mažėjant granuliuojamos medžiagos dalelėms. Esant įvairiems dalelių jungimosi tarpusavyje būdams pastebima bendra priklausomybė: granuliu tvirtumas atvirkščiai proporcingas dalelių skersmens kvadratui. Granulių stiprį nusako jėga, reikalinga sutrupinti (sugniuždyti) atskiras daleles. Jis gali būti apskaičiuojamas pagal formulę (Rumpf, 1958, 1970):

$$\sigma_t = \frac{1-\varepsilon}{\pi \cdot a^2} \cdot K \cdot F_A, \quad K \approx \frac{\pi}{\varepsilon}; \quad (1.3.3.1)$$

čia F_A – adhezijos jėga, N; K – koeficientas (sferinėms granulėms K yra lygus π/ε); ε – granuliu porėtumas; a – granulės skersmuo, m.

Higroskopiškumas nusako medžiagų gebėjimą iš oro sugerti drėgmę. Didelis higroskopiškumas padidina trąšų susigulėjimą, pablogina jų birumą, o granulės praranda stiprį. Higroskopiškumą įvertina higroskopinis taškas, išreiškiamas procentais. Vandenyje tirpių druskų higroskopinis taškas išreiškiamas vandens garų virš sotaus druskos tirpalo dalinio slėgio santykiu su oro prisotinto vandens garų slėgiu, esant tam tikrai temperatūrai:

$$h = p_a/p \cdot 100 \%; \quad (1.3.3.2)$$

čia h – druskų higroskopinis taškas, %; p_a – vandens garų virš sotaus druskos tirpalo dalinis slėgis; p – sočiųjų vandens garų slėgis.

Nuo higroskopiškumo ir susigulėjimo, kuris gali būti nustatomas įvairiai, įmonėse naudojant skirtingus metodus, priklauso ir trąšų birumas (Rutland, Polo, 2005).

Granulių drėgnis nustatomas pagal jose (po džiovavimo) likusį drėgmės kiekį ir dažniausiai reiškiamas procentais (Rutland, Polo, 2005).

Mineralinių trąšų granuliometrinė sudėtis, nusakanti trąšų skirtingo dydžio frakcijų kiekį ir santykį, yra viena iš svarbiausių fizikinių cheminių savybių. Dalelių dydis nustatomas sijojant į skirtingo dydžio frakcijas. Sijojimas – mišinio dalelių atskyrimo pagal jų dydį vienu ar keliais sietais procesas. Medžiagos dalis, išblyrėjusi pro tam tikro matmens akučių sietą, vadinama išbiros, o medžiagos dalis, neišblyrėjusi pro tam tikro matmens akučių sietą, vadinama nuosijos. Vykstant kokybiškam granuliavimui pagrindinę trąšų frakciją (70–90 %) sudaro 2–4 mm skersmens granulės. Likusią dalį (10–30 %) sudaro 1–2 mm ir 4–5 mm dydžio granulės (Litster, 2004).

Segregacija – skirtingas dalelių judėjimas mišinyje dėl skirtingo dydžio, formos ir tankio. Ilgesnį laiką birias trąšas laikant tiek palaidas, tiek maišuose, jos išsislukosniuoja (Summers, Aulton, 2013; Štreimikis, 2015).

Piltinis laisvai supiltų trąšų tankis – medžiagos, laisvai supiltos į konteinerį, tūrio vieneto masė (Rutland, Polo, 2005).

Trąšų susigulėjimas – tai sulipusios masės susiformavimas iš atskirų dalelių (granulių). Susigulėjimas sumažina trąšų birumą, apsunkina trąšų dozavimą ir išbarstymą ant dirvožemio paviršiaus (Rutland, Polo, 2005).

1.4. Skystosios kompleksinės trąšos

14.1. Skystųjų kompleksinių trąšų žaliavos ir gamyba

Skystosios kompleksinės trąšos (SKT) – tai įvairūs tirpalai, gauti mineralinių trąšų gamybos procesų metu arba specialiai sumaišyti vandeniniai tirpalai, neturintys neištirpusių medžiagų. Šiose sudėtingose kompozicijose maisto medžiagos parenkamos atsižvelgiant į augalų mitybos biologines ypatybes, jų vegetacinį periodą ir klimatinės sąlygas. Skystosios trąšos gali būti skirtos pagrindiniam ir papildomam tręšimui, tręšimui per lapus arba sėkloms apdoroti prieš sėją. Skystosios specialiosios trąšos pagal poreikį gali būti derinamos su mikroelementais, fungicidais, fiziologiškai aktyviomis ar kitomis augalams būtinomis medžiagomis (Oldham, 2016; Sviklas ir kt., 2008).

Skystosios trąšos, palyginti su biriomis trąšomis, turi tam tikrų privalumų: vienodžiau įterpiamos į dirvą; į jas galima įmaišyti įvairių skysto pavidalo priedų; galima naudoti su irigaciniu vandeniu; nesusiguli; mažesni gamybos kapitaliniai įdėjimai; paprastesnės ir universalesnės technologijos; gali būti ne tik tirpalo, bet ir kitokio (suspensijų arba gelio) pavidalo. Automatizuotos ir mechanizuotos laistymo sistemos leidžia pasiekti maksimalų skystųjų trąšų efektyvumą. Jos tinka laistyti per šaknis ir lapus. Ypač patogu naudoti skystąsias trąšas šiltnamių augalams, vaismedžiams ir vaiskrūmiams, vejoms tręšti (Palgrave, 1991).

SKT trūkumai: santykinai maža koncentracija ir dideli transportavimo bei saugojimo kaštai; sandėliavimo metu, esant aukštesnei temperatūrai, galima kondensuotų P_2O_5 formų hidrolizė; dėl P_2O_5 poliformų hidrolizės ir žemesnės saugojimo temperatūros galima ištirpusių druskų kristalizacija; dėl žaliavų kokybei keliamų reikalavimų padidėjusi jų kaina; azoto–fosforo–kalio komponentai turi būti tirpūs vandenyje; naudojant SKT vegetacijos laikotarpiu galimas augalų nudeginimas (fitotoksiškumas). Tačiau ekonominiu ir agrocheminiu požiūriu SKT naudojimas kai kuriais atvejais efektyvesnis negu biriųjų kompleksinių trąšų (Sviklas ir kt., 2008).

Žaliava skystosioms kompleksinėms trąšoms gali būti įvairios gerai tirpstančios druskos ar trąšos, kuriose nėra sunkiųjų metalų, fluoro. Kai kuriais atvejais trąšose yra ribojama chloro jonų koncentracija. Tačiau toms skystosioms kompleksinėms trąšoms, kurios skirtos lauko augalams tręšti, chloro jonai didelės įtakos nedaro. Šis elementas svarbus augalams, nes dalyvauja svarbiuose augalo vystymosi, taip pat ir fermentų aktyvumo, fotosintezės, kitų maisto medžiagų transportavimo, ligų prevencijos ir slopinimo procesuose. Pabrėžiama jo reikšmė įsisavinant kitas maisto medžiagas, ypač makro-, pavyzdžiui, azotą. Tačiau naujausių tyrimų apie chloro poveikį dirvožemiui ir augalams duomenys yra prieštaringi. Vienų mokslininkų teigimu, augalų mitybą svarbu papildyti šiuo elementu, kitų – ne. Pastarasis teiginys grindžiamas tuo, kad augalams chloro reikia labai mažai ir pakankamas jo kiekis gali būti gaunamas iš dirvožemio bei aplinkos (pvz., per metus su krituliais į dirvą patenka 13–40 kg ha⁻¹ chloro) (Adomaitis ir kt., 2010; Pekarskas, Petrauskas, 2004). JAV

mokslininkų teigimu, chloras apsaugo augalus nuo ligų, ypač nuo šaknų puvinio (Timm et al., 1986). Taip pat JAV mokslininkų atliktų tyrimų duomenimis, chloro jonai priemolio dirvožemyje gerokai padidino žemiųjų kviečių derlių, nes padėjo augalams geriau pasisavinti azotą (Freeman et al., 2006).

Azotas skystosiose kompleksinėse trąšose gali būti amoniakinio, nitratinio arba amidinio pavidalo. Kaip azoto žaliavos dažniausiai naudojama amonio salietra, karbamidas, amonio sulfatas, taip pat amoniakas, amoniakinis vanduo ir kt. Skystųjų kompleksinių trąšų kokybei pagerinti ir siekiant išvengti priemaišų nuosėdų susidarymo, amoniakinio azoto šaltiniu gali būti amonio ortofosfato tirpalas (Palgrave, 1991).

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 (Palgrave, 1991).

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 (Лидин и др., 2003).

Be šių, anksčiau minėtų, pagrindinių maisto elementų (azoto, fosforo, kalio), į skystąsias trąšas pridėjama antrinių (kalcio, magnio, sieros) maisto medžiagų ir mikroelementų. Pigiausia mikroelementų žaliava yra Zn, Cu, Mn, Co, Mo ir B gerai vandenyje tirpios druskos. Chelatinės medžiagos gerokai brangesnės, bet sumažina nuosėdų susidarymo galimybes skystosiose trąšose. Chelatinių mikroelementų junginių naudojimas pranašesnis, nes juos geriau pasisavina augalai (Palgrave, 1991).

Skystųjų kompleksinių trąšų stabilumui padidinti naudojami įvairūs stabilizuojantys priedai, kurie neleidžia tirpalams susidrumsti ir kristalizuotis. SKT gamybos būdas nedaro įtakos trąšų agrocheminiam efektyvumui, jo parinkimą lemia proceso techniniai ekonominiai rodikliai ir žaliavos, jų ištekliai ir kokybė, techninės materialinės galimybės ir kita (Sviklas ir kt., 2008). Vienas iš pagrindinių reikalavimų, keliamų SKT gamybai, yra technologijos universalumas, t. y. galimybė viename įrenginyje gaminti įvairių markių (skirtingo maisto medžiagų santykio) trąšas (Dyck, 2013).

Norint gauti skaidrias ir stabilias skystąsias kompleksines trąšas, taip pat siekiant išvengti druskų išsikristalizavimo iš SKT yra būtina tiksliai ir nuosekliai, tam tikra seka dozuoti komponentus ir vandenį, kurių optimalūs kiekiai ir santykiai priklauso nuo jų tirpumo ir klimato sąlygų (Lorca, 2016).

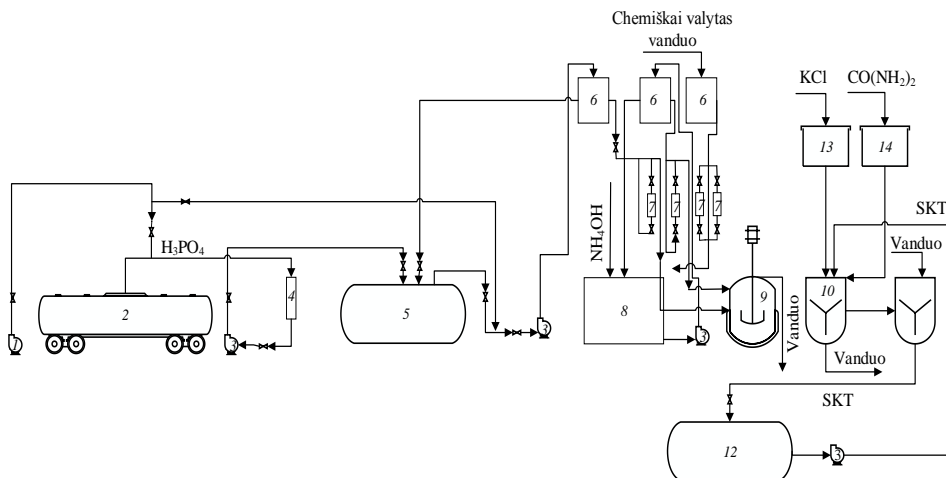
Skystosios trąšos gali kristalizuotis dėl temperatūros sumažėjimo, skystosios fazės išgaravimo esant aukštesnei temperatūrai, dėl dviejų nesuderinamų SKT tirpalų sumaišymo arba nesuderintų druskų naudojimo, kai pasireiškia išsūdymo efektas. Jeigu skystosios trąšos linkusios kristalizuotis, jų saugojimo metu būtina tirpalus periodiškai maišyti, skiesti vandeniu arba reguliuoti temperatūrą. Dažniausiai skystųjų trąšų markė nusakoma pagal sočiųjų tirpalų, besikristalizuojančių 0 °C temperatūroje, koncentraciją. Tačiau tam tikrais atvejais, atsižvelgiant į klimatinės sąlygas ir naudojimą, gali būti gaminamos trąšos, kurių kristalizacijos temperatūra yra ir aukštesnė (pvz., 5 °C arba 10 °C) (Palgrave, 1991).

Skystosios kompleksinės trąšos gaminamos dviem būdais: karštuoju ir šaltuoju. Pirmuoju būdu trąšos gaminamos iš fosforo (polifosforo) rūgšties ir amoniako. Neutralizacijos metu išsiskiria šiluma. Gaminant antruoju būdu naudojamos techninės druskos, jos tirpinamos vandenyje ir sumaišomos reikalingais santykiais, arba jau pagaminti pagrindiniai fosfatų (polifosfatų) tirpalai sumaišomi su kitais komponentais. Maišant šiluma neišsiskiria. Gaminant šiuo būdu technologinio proceso metu nesusidaro kenksmingos dujos, neišsiskiria rūgščių garai. Todėl tokia skystųjų trąšų gamyba yra ekologiškai švari, nereikia papildomų įrenginių dujinėms atliekoms valyti ar neutralizuoti. Skystosios kompleksinės trąšos karštuoju būdu gali būti gaminamos naudojant bazinius amonio polifosfatų tirpalus, į kuriuos pridedama azoto, kalio junginių. Tokiu būdu gaunamos įvairaus N : P : K santykio skystosios kompleksinės trąšos (Позин и др., 1989).

Dažniausiai baziųjų polifosfatų tirpalams gauti naudojama ekstrakcinė polifosforo rūgštis, kurioje yra 68–72 % P_2O_5 . Pašildyta iki 70–120 °C temperatūros ji neutralizuojama dujiniu amoniaku nedidelio tūrio vamzdiniame reaktoriuje, kuriame temperatūra padidėja iki 270–380 °C. Neutralizacija vykdoma $NH_3 : P_2O_5$ molinio santykio, artimo trimis. Po neutralizacijos dujiniu amoniaku, tirpalas, kurio temperatūra 25–35 °C, 6,2–6,7 pH, nukreipiamas į sandėlį. Tokiu būdu gaunamos SKT, kuriose maisto medžiagų santykis N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 3 : 0 (Позин и др., 1989; Sviklas ir kt., 2008).

Skystosios kompleksinės trąšos gali būti gaminamos, naudojant ekstrakcinę ir terminę fosforo rūgštį. SKT, gaminamų iš ekstrakcinės fosforo rūgšties, bendroji maisto medžiagų koncentracija 24 %, pH 6,3–6,8, o kristalizacijos temperatūra -5 °C (gali būti ir didesnė). Pramoninė skystųjų kompleksinių trąšų gamyba neutralizuojant ekstrakcinę arba terminę fosforo rūgštį vykdoma keliais gamybos būdais, kurie gali skirtis aparatūra, rūgšties neutralizavimo schema ir papildomomis nuosėdų atskyrimo stadijomis, taip pat papildomais komponentais (mikroelementų, azoto, kalio druskų ir kt.) (FERTILIZER MANUAL, 1998).

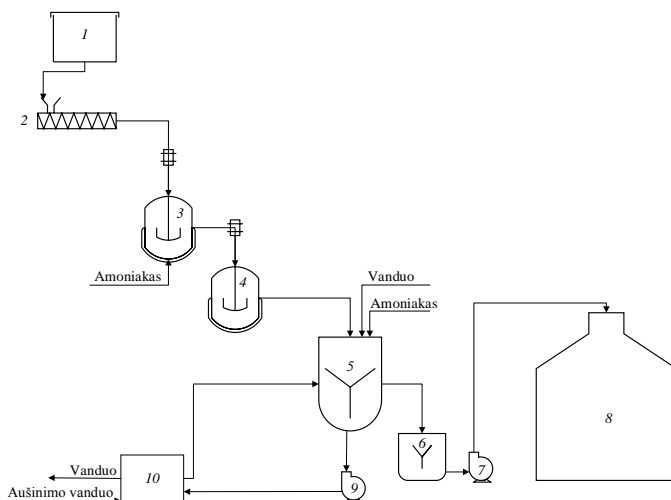
SKT gamybos technologinė schema, naudojant terminę fosforo rūgštį, pateikta 1.4.1.1 paveiksle (Позин и др., 1989). Terminė fosforo rūgštis per slėgiminius bakus ir rotametrus teka į neutralizatorių. Į neutralizatorių dozuojamas ir amoniakinis vanduo bei būtinas vandens kiekis, kur fosforo rūgštis neutralizuojama amoniaku iki molinio santykio 1,8–1,9. Terpės pH vertė kinta nuo 6,5 iki 7,5. Norint išvengti amoniako nuostolių dėl temperatūros padidėjimo, tirpalas aušinamas iki 50–60 °C temperatūros. Tirpalas iš reaktoriaus-neutralizatoriaus tiekiamas į druskų tirpinimo reaktorių, į kurį taip pat dozuojami kalio arba azoto komponentai. Iš tirpinimo indo SKT tiekiamos į maišytuvą, kuriame papildomai maišomos ir atvėsinaamos, o po to – į saugyklą (Позин и др., 1989).



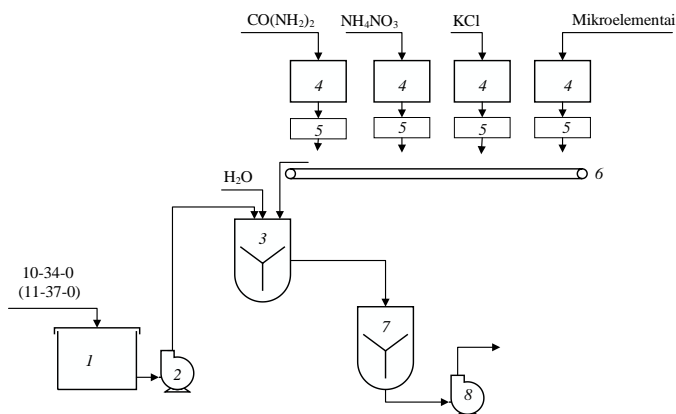
1.4.1.1 pav. SKT gamybos technologinė schema: 1 – vakuuminis siurblys; 2 – geležinkelio cisterna; 3 – išcentriniai siurbliai; 4 – tarpinis indas; 5 – fosforo rūgšties saugykla; 6 – slėgiminiai bakai; 7 – rotametrai; 8 – amoniako vandens talpykla; 9 – fosforo rūgšties neutralizatorius; 10 – reaktorius-druskų tirpinimo indas; 11 – sumaišytuvas; 12 – SKT saugykla; 13, 14 – dozatoriai (pagal Позин и др., 1989)

Taip pat yra žinomas 14–29–0 markės skystųjų kompleksinių trąšų gamybos būdas, kurio technologinė schema pateikta 1.4.1.2 paveiksle. Šiluma, reikalinga pirolizei vykdyti, gali būti gaunama šildant reaktorių garais arba naudojant kombinuotą būdą (garais arba vykstant cheminei reakcijai). Drėgnas (2–3 % drėgmės), kristalinis karbamido fosfatas sraigtiniu transporteriu per tiektuvą–bunkerį ir vibruojantį dozatorių, apsaugantį nuo kristalų sulipimo, tiekiamas į lydymo reaktorių. Lydymo ir pirolizės reaktoriai, į kuriuos tiekiami kristalai, pagaminti iš legiruotojo plieno ir yra vienodos konstrukcijos. Lydymo reaktoriuje palaikoma 99 °C, o pirolizės reaktoriuje – 143 °C temperatūra. Pirolizės metu gautas didelės klampos lydalas, kurį sudaro: karbamido fosfatas, amonio polifosfatas, amonio ortofosfatas ir karbamidas, tiekiamas į skystųjų trąšų gavimo reaktorių. Į reaktorių, palaikant 65 °C temperatūrą, taip pat tiekiamas vanduo ir amoniakas. Lydalą ištirpinus, gaunamos 14–29–0 markės skystosios kompleksinės trąšos (Hodge et al., 1994).

Principinė skystųjų kompleksinių trąšų technologinė schema pateikta 1.4.1.3 paveiksle (Качетков, 1978).



1.4.1.2 pav. SKT 14–29–0 gamybos technologinė schema: 1 – sraigtinis transporteris; 2 – žaliavų talpykla; 3 – lydymo reaktorių; 4 – pirolizės reaktorių; 5 – SKT gavimo reaktorių; 7, 10 – siurblys; 6 – SKT aušintuvas; 8 – SKT saugojimo talpykla; 9 – purkštukas; 11 – produkto atvėsavimo talpykla (pagal Hodge et al.,1994)



1.4.1.3 pav. Principinė SKT gamybos technologinė schema: 1 – talpykla; 2, 8 – siurblys; 3, 7 – sumaišytuvai; 4 – žaliavų talpyklos; 5 – dozatoriai; 6 – juostinis transporteris (pagal Качетков, 1978)

Bazinis tirpalas iš talpyklos siurbliu tiekiamas į sumaišytuvą, į kurį taip pat tiekiamas vanduo bei dozatoriais dozuojamas karbamidas, amonio nitratas, kalio chloridas ir mikroelementai. Sumaišytuvuose vykdomas intensyvus ir nepertraukiamas tirpalų maišymas, palaikant 35–45 °C temperatūrą. Pagamintos skystosios kompleksinės trąšos su mikroelementais tiekiamos į sandėliavimo talpyklas (Качетков, 1978).

1.4.2. Skystųjų kompleksinių trąšų savybės

Pagrindinės skystųjų trąšų savybės, kurios svarbios gaminant, laikant ir naudojant SKT yra: maisto medžiagų koncentracija, kristalizacijos temperatūra, klampa, tankis, pH, korozijos rodikliai. Viena svarbiausių skystųjų kompleksinių trąšų savybių – kristalizacijos temperatūra, kuri gali būti nustatoma pagal pusiausvyrą tarp skystosios–kietosios fazės (Lorca, 2016).

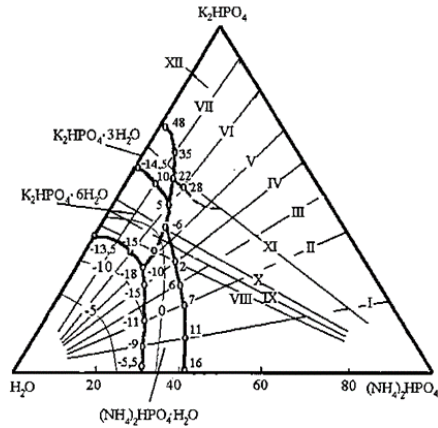
Skystųjų kompleksinių trąšų sudėtį ir kristalizacijos temperatūrą lemia trąšas sudarančių komponentų tirpumas vandenyje. Todėl maksimaliai koncentracijai nustatyti reikia iširti druskų, kurios yra skystosiose trąšose, tirpumą. Literatūroje yra palyginti daug duomenų apie druskų tirpumą binarinėse bei daugiakomponentėse vandeninėse sistemose (Palgrave, 1991).

Druskų vandeninių tirpalų pusiausvyra turi didelę reikšmę skystųjų kompleksinių trąšų technologijoje. Remiantis druskų–vandens sistemų pusiausvyros duomenimis, kuriami medžiagų kristalizacijos procesai, nustatoma skystųjų kompleksinių trąšų sudėtis, jų gamybos ir laikymo sąlygos. SKT sudarančių komponentų tarpusavio tirpumas turi didelę praktinę reikšmę nustatant didžiausią koncentraciją ir maisto medžiagų santykį. Druskų–vandens sistemos tyrimas leidžia nustatyti kristalohidratų, dvigubųjų druskų, kompleksinių junginių susidarymo sąlygas vandens tirpaluose (Sviklas ir kt., 2008).

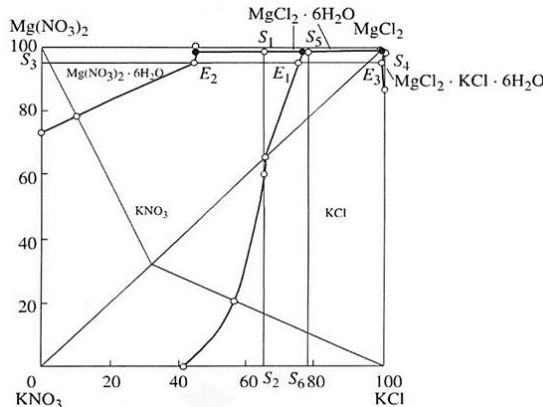
Druskų vandens tirpalų pusiausvyrai tirti dažniausiai taikomi fizikinės cheminės analizės metodai. Vienas iš svarbiausių metodų vandens–druskų sistemų pusiausvyrai tirti remiasi druskų tirpumo priklausomybės nuo temperatūros nustatymu, skirtingais būdais. Labiausiai paplitę būdai yra izoterminis ir vizualinis politerminis. Norint nustatyti naujai kuriamų skystųjų kompleksinių trąšų cheminę sudėtį, būtina žinoti daugiakomponentinių sistemų, kuriose yra minimos druskos, fazių (skysta–kieta) pusiausvyros duomenis (Mullin, 2010).

Trikomponentė K_2HPO_4 – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O sistema iširta vizualiuoju politerminiu metodu. Politermės, suprojektuotos į sudėties trikampį, vaizdas pateiktas 1.4.2.1 paveiksle. Šioje sistemoje nustatyti šeši kristalizacijos laukai: ledo, $K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, KH_2PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$. Šie laukai susikerta keturiuose nonvariantiniuose taškuose (Бергман и др., 1967).

Keturių komponentė KNO_3 – $MgCl_2$ – KCl – $Mg(NO_3)_2$ – H_2O sistema iširta vizualiuoju politerminiu būdu temperatūrų intervale nuo 25 iki 50 °C. Politermės, suprojektuotos į sudėties keturkampį, vaizdas pateiktas 1.4.2.2 paveiksle. Šioje sistemoje nustatyti tokie kristalizacijos laukai: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, KCl , KNO_3 , $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Matveeva et al., 2008).



1.4.2.1 pav. K_2HPO_4 – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O sistemos tirpumo politermė (pagal Бергман и др., 1967)



1.4.2.2 pav. KNO_3 – $MgCl_2$ – KCl – $Mg(NO_3)_2$ – H_2O sistemos tirpumo politermė (pagal Matveeva et al., 2008)

Daugeliui šilumos ir masės pernešimo procesų turi įtakos klampa ir tankis. Tikslūs klampos ir tankio matavimų duomenys yra reikalingi projektuojant įvairius įrenginius, susijusius su skystais srautais (El-Sayed, 2010).

Metalų korozija – tai savaiminis metalų irimas, vykstantis dėl metalų ir aplinkos cheminės bei elektrocheminės sąveikos. Šis procesas savaiminis, nes korozijos produktai termodinamiškai stabilesni už metalus, iš kurių jie susidarė (Šulčius, 2008). Projektuojant gamybą, būtini duomenys apie trąšų korozines savybes, kurie leistų parinkti metalą technologiniams įrenginiams, talpykloms ir kt. įrangai (Klungevičiūtė, 1989).

Skystosioms kompleksinėms trąšoms būdingas tam tikras korozingumo laipsnis, kuriam esant metalai koroduoja. SKT gali būti klasifikuojamos priklausomai nuo jų korozinio poveikio metalams: labai korozingi tirpalai (pH < 3,5): koroduoja visi metalai, įskaitant ir legiruotąjį plieną; silpnai korozingi tirpalai (pH nuo 3,5 iki 6,0):

koroduoja geležis ir anglinis plienas, legiruotasis plienas nekoroduoja; nekorozingi tirpalai (pH>6): geležis, anglinis plienas, aliuminis, bronzos, legiruotasis plienas ir kt. nekoroduoja (Lorca, 2016).

Fosfato jonų įtaka plieno korozijai yra gana plačiai studijuota ir tuo klausimu tyrėjų nuomonės nėra prieštaringos: manoma, kad PO_4^{3-} pasyvina paviršių ir įvairūs fosfatai naudojami kaip plieno aktyvumą mažinantys priedai. Tokiu būdu fosfatus galima laikyti korozijos inhibitoriais. Pasyvumą plienas įgyja dėl paviršiuje susidariusio apsauginės plėvelės. Nedideli fosfato jonų kiekiai tirpaluose, kaip nurodoma literatūroje, beveik nekeičia plieno poliarizacijos, tačiau užblokuoja pitingų susidarymą. Padidinus PO_4^{3-} koncentraciją, pasyvinto plieno paviršius net labai teigiamų potencialų srityse lieka neaktyvus. Nustatyta, kad aminofosfatiniai inhibitoriai sudaro su tirpstančia geležimi kompleksus, kurie yra netirpūs ir turi tiesioginę sąveiką su metalo paviršiumi. Nustatyta, kad kompleksinėse trąšose, pagamintose iš amonio nitrato, kalio fosfato ir nitrato, amonio fosfatas sumažina korozijos greitį apie 20 kartų. Tačiau yra duomenų, kad skystose trąšose sumažėja plieno mechaninis atsparumas. Be to, nustatyta, kad fosfatinė terpė, kurios pH = 6,5 yra korozingesnė už vandenį, sukelia eroziją ir metalo irimas turi interkristalinį pobūdį, ypač angliniuose plienuose (Palgrave, 1991).

Jonų korozinio poveikio charakteristika negali būti priimta be išlygų, nes labai didelę įtaką turi jonai – partneriai. Pavyzdžiui, amonio fosfatas, amonio nitratas ir natrio arba kalio fosfatai, kalio nitratas skirtingai veikia plieną, nes amonio ir fosfato bei nitrato jonai turi diametraliai priešingas korozines savybes (korozijos stimulatoriai ir inhibitoriai). Nuo jų kiekybinio santykio tirpaluose priklauso bendras tirpalo korozingumas (Derek, 1991).

Apibendrinus literatūroje publikuotus duomenis apie kalio dihidrofosfato poreikį, jo gavimui naudojamas žaliavas ir technologijas matyti, kad dažniausiai naudojamu būdu (kalio šarmą arba potašą neutralizuojant fosforo rūgštimi) gaminamas kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4) yra brangios trąšos (792 €/1t). Kitų literatūroje aprašytų gamybos būdų, tokių kaip reakcija tarp NaH_2PO_4 ir KCl, kaitinant vandens garais, naudojimas reikalauja daug papildomų stadijų (tirpalų cirkuliacijos, susidariusios suspensijos filtravimo, gautų kristalų perplovimo, džiovavimo ir kt.). Tai lemia didelės šilumos, energijos sąnaudas bei sukelia ekologines problemas, nes susidaro didelis praplovimo vandens kiekis, kurį reikia valyti. Tikėtina, kad pigesnių žaliavų parinkimas (KCl – nuo 282 €/1t ir $NH_4H_2PO_4$ – nuo 546 €/1t vietoje KOH – nuo 752 €/1t ir H_3PO_4 – nuo 612 €/1t) ir paprastesnio beatliekinio gamybos būdo kalio dihidrofosfatui gauti naudojimas leistų pagaminti pigesnę produktą. Tai padidintų šių koncentruotų kalio fosforo trąšų gamybos ir naudojimo galimybes, išplėstų specialiųjų bechlorių trąšų asortimentą bei sumažintų skystųjų atliekų susidarymą ir energetinių išteklių vartojimą.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrimams naudotos toliau išvardytos chemiškai grynos medžiagos.

Kalio chloridas (KCl); grynumas – 99–100,0 %; gamintojas – *Sigma-Aldrich*; K₂O – 63,14 %, bespalviai skaidrūs kristalai; lydymosi temperatūra – 768 °C; gerai tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje – 25,39 %).

Amonio dihidrofosfatas (NH₄H₂PO₄); grynumas – 99,0 %; gamintojas – *Fluka Analytical*; P₂O₅ – 61,80 %, N – 12,20 %; bespalviai, mažai higroskopiški, skaidrūs kristalai, termiškai stabilūs iki 100–110 °C; lydymosi temperatūra – 190,5 °C; gerai tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje – 26,1 %).

Amonio nitratas (NH₄NO₃); grynumas – 98,0 %; gamintojas – *Sigma-Aldrich*; N – 35,00 %; lydymosi temperatūra – 169,6 °C; labai gerai tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje – 50,1 %).

Karbamidas (CO(NH₂)₂); grynumas – 99,05 %; gamintojas – *Sigma-Aldrich*; N – 46,66 %; bespalviai, bekvapiai tetragoninės singonijos kristalai; lydymosi temperatūra – 132,7 °C; tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje – 8,0 %).

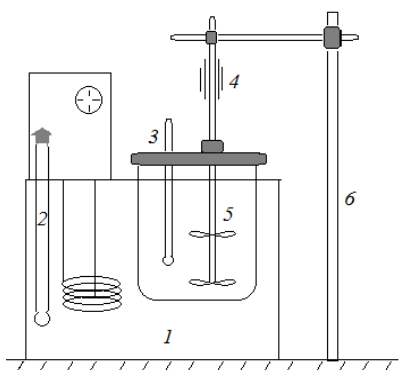
Mikrokristalinė celiuliozė (MC-1), gamintojas – *JRS Pharma GmbH&Co, Emcocel 90M*; išgryninta, iš dalies depolimerizuota celiuliozė, naudojama kaip rišiklis ir geriausiai tinka granuliuojant sausuojų arba drėgnuojų būdu; dalelių dydis – 90–160 μm; tankis – 0,25–0,37 g/cm³; pH – 6,65 (PHARMATRANS, 2015).

Mikrokristalinė celiuliozė (MC-2), gamintojas – *Sigma-Aldrich, 9004-32-2*; dalelių dydis – 20–160 μm; tankis – 70–400 kg/m³; pH – 7,0 (Клесов, 2015).

Korozijos tyrimams buvo naudota: anglinis plienas (St3) ir legiruotasis plienas (35S22099). Legiruotojo plieno sudėtyje yra: 0,018 % C; 0,43 % Si; 0,032 % P; 1,47 % Mn; 0,003 % S; 8,00 % Ni; 18,1 % Cr; 0,04 % N; 0,19 % Mo; 0,28 % Cu (LYTAGRA, 2016).

2.2. Kalio dihidrofosfato gavimas konversijos būdu

Kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveika analizuota tiriant pusiausvyrą tarp skystosios (SF) ir kietosios (KF) fazių, susidarančių įvairaus molinio santykio tirpaluose. Pradinės medžiagos buvo sveriamos ±0,001 g paklaidos tikslumu, beriamos į stiklinį reaktorių, į kurį pilama 200 cm³ vandens. Reaktorius uždengiamas dangčiu ir patalpinamas į termostatą (2.2.1 pav.), kuriame palaikant tam tikrą (±1 °C) temperatūrą (20, 40, 60, 80 °C) ir maišant, vyksta mainų reakcija. Reakcijos eiga tiriama kas 30 minučių matuojant lūžio rodiklį. Pasibaigus reakcijai, t. y. kai nustoja kisti lūžio rodiklis, filtruojant atskiriamos kietoji ir skystoji fazės. Kietoji fazė ne aukštesnėje kaip 60 (±1) °C temperatūroje džiovinykloje džiovinama iki pastovios masės.



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

2.3. Tyrimo metodai

2.3.1. Cheminės analizės metodai

Amoniakinio azoto (NH_4^+) koncentracija kietojoje ir skystojoje fazėje nustatyta Kjeldalio metodu, naudojant Vapodest 45s Gerhardt. Rezultatas, kuris užrašomas 0,1 % dalies tikslumu, yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp jų $<0,3\%$, esant bandymo tikimybei 0,95 (LST EN, 2009).

Fosforo (P_2O_5) koncentracija kietojoje ir skystojoje fazėse nustatyta fotokolorimetriniu metodu, naudojant fotokolorimetrą T70/T80 UV–VIS su 10,0 mm kiuvete, esant bangos ilgiui $\lambda=440$ nm. Standartinė paklaida $\pm 0,004$ Abs. (Crosby, 1991).

Kalio (K_2O) koncentracija kietojoje ir skystojoje fazėse nustatyta ribinių tirpalų metodu naudojant liepsnos fotometrą *Jenway PFP – 7*. Variacijos koeficientas $\leq 1\%$ (LST EN, 2009).

Chloro (Cl^-) koncentracija skystojoje ir kietojoje fazėse buvo nustatyta, potenciometrinio metodu naudojant automatinį titratorių *Titro Line Easy Schott Instruments*. Nustatyta riba $0,05 \pm 1$. (Crosby, 1991).

2.3.2. Instrumentinės analizės metodai

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA). Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru DRON – 6 su CuK_α spinduliuote. Naudotas nikelio filtras. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, įtampa – 30 kV, srovės stiprumas – 20 mA, sukimo kampas 2θ – nuo 3 iki 70. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė taip pat buvo atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE. Naudota CuK_α spinduliuotė, 40 kV įtampa, 40 mA srovės stipris. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s. Medžiagos identifikuotos naudojant kompiuterinės PDF – 2 DATA duomenų bazės duomenis (Šiaučiūnas ir kt., 2007).

Vienalaikės terminės analizės metodas (VTA). Susintetintos kietosios fazės terminiam stabilumui įvertinti atlikta vienalaikė terminė analizė naudojant terminį analizatorių NETZCH STA 409 PC *Luxx*, kurio parametrai: temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min., keraminiai bandinio laikikliai, inertinė medžiaga – aliuminio oksidas (Al₂O₃), tiriamojo bandinio masė – iki 500 mg, aplinkos atmosfera – oras. Bandiniai buvo kaitinami iki 300 °C temperatūros (Šiaučiūnas ir kt., 2007).

IR spektrometrinės analizės metodas (IR). Spektrometrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Gautas IR spektras analizuotas diapazone nuo 4000 iki 400 cm⁻¹ (Nakamoto, 1997).

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos analizės metodas (DSK). Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija atlikta *Netsch DSC214 Polyma* terminiu analizatoriumi, kurio parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min., temperatūros intervalas – 25–300 °C, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras, bandinių svoris ~13 mg.

Šiluminė talpa (C_p) apskaičiuota pagal formulę:

$$C_p = \frac{m_{st}}{m_b} \cdot \frac{DSK_b - DSK_{bas}}{DSK_{st} - DSK_{bas}} \cdot C_{p,st}, \text{ J/g} \cdot \text{K} \quad (2.3.2.1)$$

čia $C_{p,st}$ – standarto šiluminė talpa, J/g·K; m_{st} – standarto masė, mg; m_b – bandinio masė, mg; DSK_b – bandinio DSK kreivė, μV; DSK_{st} – standarto DSK kreivė, μV; DSK_{bas} – bazinė DSK kreivė, μV.

Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos analizės metodas (SEM). Kietosios fazės ir granulų analizei naudotas mikroskopas JEOL-JSM-6301F, kurio parametrai: didinimas – nuo 500 iki 50 000 kartų, greitinamoji įtampa (ETH) – 7 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 15 mm. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras, kuriuo buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija (EDS) (Schweitzer, 2014).

Optinės mikroskopinės analizės metodas (OM). Išsikristalizavusios iš SF kristalų forma nustatyta naudojantis biologiniu optiniu sudėtinu mikroskopu *Leica DM500*, padidinant 200 kartų (*Leica Microsystems*). Granuliuoto kalio dihidrofosfato nuotraukos padarytos *Zeiss Axio Imager. Z2m* mikroskopu.

2.3.3. Fizikinių cheminių savybių nustatymo metodai

pH matavimas buvo atliktas pH – metru HANNA pH 211 su stikliniu elektrodu HI1131B; tankio matavimas – svorio metodu, naudojant 5 cm³ piknometrą; klampos matavimas – stikliniu Ostvaldo viskozimetru VPZ–2 (kapiliaro skersmuo 1,31 mm), lūžio rodiklis – refraktometru ИРФ–2 (refraktometro tikslumas 0,01 padalos vertės) (Kimura, 2016).

Kristalizacijos temperatūra – krioskopiniu politerminiu metodu, šaldomuoju agentu naudojant ledo, natrio chlorido ir amonio chlorido mišinį. Kristalizacijos

temperatūra buvo matuota gyvsidabrinio termometru, kurio tikslumas 0,1 °C (Аносов, 1969).

Granuliuotos KH_2PO_4 trąšos frakcionuotos RETSCH firmos pintais sietais (DIN-ISO 3310/1), kurių akučių dydis: 1,0; 2,0; 3,15; 4,0; 5,0 mm, o frakcijos kiekis nustatytas sveriant elektroninėmis svarstyklėmis WPS 210/C KERN ABJ (svarstyklių tikslumas $\pm 0,001$ g) (REGULATION EC, 2003).

Granulių statiniam stipriui nustatyti buvo atlikti bandymai naudojant prietaisą (IPG–2), kurio didžiausia spaudžiamoji galia 200 N/gran., paklaida $\pm 1,6$ %. Stipris nustatytas traiškant 20 granulių ir pagal intervalinį įvertį skaičiuojant aritmetinį vidurkį, santykinę, standartinę bei absoliučiąją paklaidas (CEN REPORT, 2003).

Taip pat granulių stipriui ir plastiškumui nustatyti buvo naudotas *TA.XT plus Texture Analyzer*. Prieš analizę kiekviena granulė buvo sveriamą, po to veikiamą pastoviu greičiu (0,01 mm/s) judančiu nerūdijančio plieno cilindru (skersmuo 5 mm), kol bus pasiekta didesnė kaip 0,3 mm deformacija. Gauti duomenys apdoroti naudojant programinę įrangą – *Exponent stable micro system* (Fries et al., 2014).

Drėgmės kiekio nustatymas atliktas elektroniniu drėgmės analizatoriumi – HG53, kurio veikimas pagrįstas termogravimetriniu principu, t. y. svorio mažėjimu kaitinant bandinį iki pastovios masės (CEN REPORT, 2003).

2.3.4. Korozinių savybių tyrimo metodas

Korozijos tyrimai atlikti gravimetriniu metodu. Plieno plokštelės, prieš pamerkiant jas į tiriamąjį tirpalą, buvo chemiškai aktyvintos 2 min. 30 % HCl tirpale. Po aktyvinimo bandiniai – nuplauti distiliuotu vandeniu, nusausinti ir pasverti analitinėmis svarstyklėmis WPS 210/C KERN ABJ (svarstyklių tikslumas $\pm 0,0001$ g). Tiriamuosiuose tirpaluose plokštelės laikytos 700 val.

Korozijos gylio indeksas (K_p) apskaičiuotas tariant, kad bandinys koroduoja tolygiai visame paviršiaus plote:

$$K_p = \frac{K^- \cdot 8,7}{\rho_{me}}, \text{ mm/metus,} \quad (2.3.4.1)$$

čia K^- – korozijos greitis, $\text{g/m}^2\text{h}$; ρ_{me} – plieno tankis, ($\rho_{me} = 7,8 \text{ g/cm}^3$) (Белевский и др., 1989).

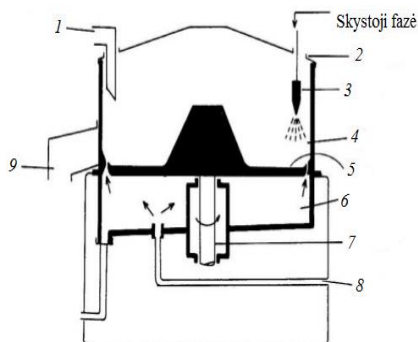
2.3.5. Trąšų agrocheminio efektyvumo įvertinimo metodas

Skystųjų kompleksinių trąšų (4–5–15) agrocheminio efektyvumo įvertinimas buvo atliekamas modifikuotu mikrovegetacinių bandymų metodu (Белоусова и др., 1989). Bandymas buvo atliekamas plastikiniuose indeliuose, pripildytuose vienodu kiekiu (32,0 g) silpnai šarminės reakcijos priesmėlio dirvožemio. Eksperimento patikimumui užtikrinti buvo ruošiami 3 analogiški bandiniai. Į kiekvieną indelį įsėta po 16 iš anksto sudaigintų vasarinių kviečių ir miežių sėklų. Apšvietimui buvo naudojama dirbtinė 1000 lx dienos lempų šviesa. Kviečiai ir miežiai auginami tol, kol dėl beveik visiško maisto medžiagų suvartojimo, daigai pradėjo gelsti (2 savaitės).

Tyrimo rezultatas pateiktas kaip aritmetinis 3 lygiagrečių bandymų vidurkis.

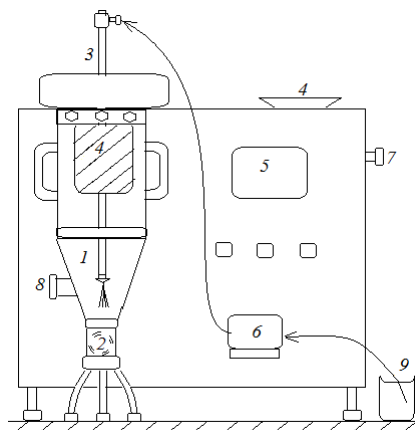
2.4. Kristalinio kalio dihidrofosfato granuliavimo metodika

Kalio dihidrofosfatas buvo granuliuojamas trimis skirtingais granulatoriais: laboratoriniu modeliniu rotaciniu granulatoriumi; laboratoriniu pseudoverdančio sluoksniu granulatoriumi; laboratoriniu modeliniu būgniniu granulatoriumi–džiovykla (BGD). Laboratorinis modelinis rotacinis granulatorius *Rotor 300 Glatt GmbH*, kurio vaizdas ir schema pateikti 2.4.1 paveiksle, naudotas atliekant stažuootę Vokietijoje (Neuwirth, 2012). Granuliuotas 120 g žaliavų mišinys, sudarytas iš 92–94 % KH_2PO_4 , 1–3 % mikrokristalinės celiuliozės (MC–1) ir 5 % drėgmės.



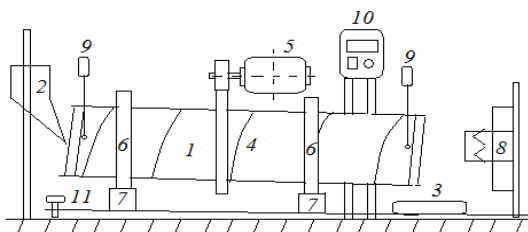
2.4.1. pav. Laboratorinis rotacinis granulatorius: 1 – žaliavų tiekimas; 2 – būgno dangtis; 3 – skystosios fazės purkštukas; 4 – granuliavimo būgnas; 5 – rotorius; 6 – oro kamera; 7 – variklis; 8 – oro tiekimo vamzdis; 9 – produkto išbyrėjimo anga

KDF buvo granuliuojamas laboratoriniu pseudoverdančio sluoksniu granulatoriumi *O'Hara FDBG 1 Bench Top* (2.4.2 pav.), kurio darbiniai parametrai buvo tokie: oro tiekimo greitis 30–40 m^3/h , vandens purškimo greitis 5–10 $\text{cm}^3/\text{min.}$, žaliavos masė 250 g, granuliuota 50–80 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, granuliavimo trukmė – 15 min.



2.4.2 pav. Pseudoverdančio sluoksniu granulatorius: 1 – granuliavimo kamera; 2 – oro tiekimo vamzdis; 3 – skystosios fazės purkštukas; 4 – filtrai; 5 – valdymo ir parametrų reguliavimo blokas; 6 – peristaltinis siurblys; 7 – įjungimo ir išjungimo mygtukas; 8 – bandinio paėmimo anga; 9 – skysčio talpa

Kalio dihidrofosfatas taip pat buvo granuliuojamas laboratoriniu modeliniu būgniniu granulatoriumi–džiovykla (BGD) (2.4.3 pav.).



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

BGD konstrukcija ir veikimo principas atitinka pramoninių granuliatorių duomenis (Paleckienė ir kt., 2012). Granuliuotam produktui gauti buvo gaminama 100–160 g žaliavų mišinio, kuris prieš granuliavimą buvo drėkinamas vandentiekio vandeniu. Granulatoriaus pasvirimo kampas – 5° , granuliavimo trukmė – 9–11 min., granuliuojant palaikoma pastovi $55\text{--}65^\circ\text{C}$ temperatūra ir pastovus 27 aps./min. sukimosi greitis.

Miltelių (skersmuo $<1\text{ mm}$) pavidalo kalio dihidrofosfatas pašildytas iki $\sim 55^\circ\text{C}$ temperatūros ir sudrėkintas skirtingu kiekiu vandens tiekiamas į būgninį granuliatorių, į kurį tinkamai temperatūrai palaikyti orapūte pučiamas pašildytas oras. Atskirais atvejais granuliuotas grynas kalio dihidrofosfatas arba į jį pridėjus (nuo 1 iki 5 %) skirtingų rūšių celiuliozės.

3. Mokslinio eksperimento rezultatų statistinis apdorojimas

Kietosios ir skystosios fazių analizė, KDF granuliavimas, biriųjų ir skystųjų trąšų savybių tyrimai buvo kartojama 2–3 kartus, o eksperimento aptarime pateikiamos jų aritmetinio vidurkio reikšmės. Kai kurios granuliuoto KDF savybės (statinis granuliuotų stipris, granuliuotų pasiskirstymas pagal masę, skersmenį ir kt.) buvo tiriamos 20–50 kartų. Gautiems rezultatams apdoroti buvo naudojama *Exponent* programinė įranga bei standartiniai statinės analizės metodai. Statinio stiprio rezultatams įvertinti buvo apskaičiuota: santykinė (Δ), standartinė (S_x) bei absoliučioji (δ_x) paklaidos naudojant Stjudento kriterijų (t), esant 95 % tikimybei (SVAKO, 2016).

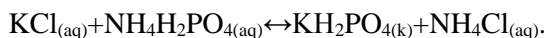
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Optimalių kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu sąlygų nustatymas

3.1.1. KCl ir NH₄H₂PO₄ santykio bei temperatūros įtaka kalio dihidrofosfato gavimui

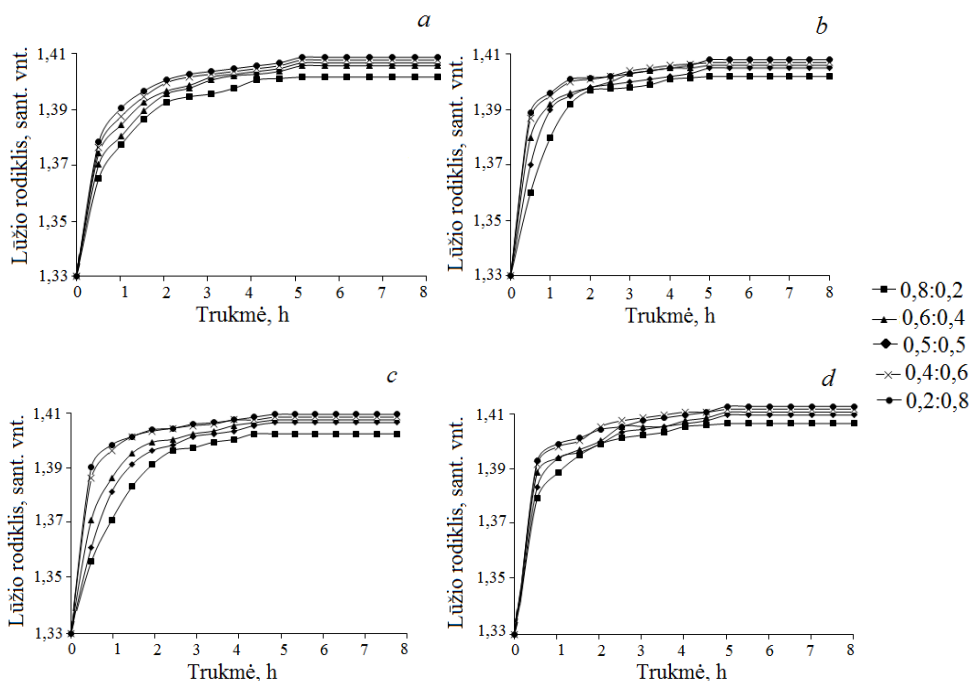
Kalio dihidrofosfato susidarymo, vykstant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakcijai vandeniniuose tirpaluose, tyrimų mokslinėje literatūroje nėra. Fizikinės ir neorganinės chemijos (buvusioje Fizikinės chemijos) katedroje vykdant mokslinius tiriamuosius darbus anksčiau buvo atlikti preliminarūs kalio hidro- ir dihidrofosfato gavimo iš kalio chlorido ir amonio fosfatų tyrimai, esant 25 °C ir 35 °C temperatūrai. Tačiau gauti duomenys buvo epizodiniai ir nepakankami, kokybiškam K₂HPO₄ ir KH₂PO₄ gauti. Todėl tęsiant katedroje vykdomą tematiką, šiame darbe buvo tirta kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveika vandeniniuose tirpaluose, reakciją vykdant 20, 40, 60 ir 80 °C temperatūroje, kai kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato molinis santykis 0,8:0,2, 0,6:0,4, 0,5:0,5, 0,4:0,6, 0,2:0,8.

Kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato mainų reakcija vyksta pagal lygtį:



Kaip žinoma iš literatūroje pateiktų duomenų, kalio dihidrofosfatas pasižymi mažesniu tirpumu ir higroskopiškumu palyginti su kalio hidrofosfatu arba kalio fosfatu, todėl tikėtina, kad šios reakcijos eigoje kristalizuotųsi į kietąją fazę būtent tokio junginio pavidalu. Įvertinus kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpumą, apskaičiuotas šių medžiagų kiekis, reikalingas sočiajam tirpalui pagaminti. Suminis abiejų pradinių medžiagų molių skaičius – 5,5 mol. Pagal atitinkamą molinį santykį paruošti KCl ir NH₄H₂PO₄ vandeniniai tirpalai termostatuojamame reaktoriuje skirtingose temperatūrose buvo laikomi 8 val., kad nusistovėtų pusiausviroji sistemos būseną. Visos reakcijos eigoje nebuvo fiksuotas temperatūros kitimas ar dujų skyrimasis. Pusiausvyra tarp KF ir SF buvo stebima matuojant lūžio rodiklį (3.1.1.1 pav.), kuris tapo pastovus po 5 valandų, t. y. kai nustojo kisti susidariusios kietosios ir likusios skystosios fazės cheminė sudėtis.

Esant 60 °C ir 80 °C reakcijos temperatūrai kristalizacija prasideda tik atvėsinus tirpalą iki kambario temperatūros (20–22 °C), o, esant 20, 40 °C temperatūrai reakcijos mišinyje, kietoji fazė pradeda kristalizuotis besibaigiant reakcijai, t. y. toje pačioje temperatūroje. Pasibaigus reakcijai, susidariusi KF filtruojama naudojant vakuuminį Büchnerio piltuvą. Nustatyta, kad po filtravimo išsikristalizavusioje medžiagoje lieka 17–20 % skystosios fazės. Siekiant išvengti susintetintos medžiagos skilimo, iki pastovios masės džiovinama palaikant 60 °C temperatūrą. Atskyrus kietąją ir skystąją fazes, norint nustatyti jų sudėtį, atlikta cheminė ir instrumentinė analizė. Cheminės analizės metodais nustatyta maisto medžiagų ir chloro koncentracija kietojoje fazėje pateikta 3.1.1.1 lentelėje.



3.1.1.1 pav. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo reakcijos trukmės, esant skirtingiems pradinių medžiagų moliniams santykiams bei temperatūrai: *a* – 20 °C, *b* – 40 °C, *c* – 60 °C ir *d* – 80 °C

Iš 3.1.1.1 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad maisto medžiagų koncentracija kietojoje fazėje skiriasi priklausomai nuo pradinių medžiagų molinio santykio. Keičiant pradinių medžiagų molinį santykį taip, kad amonio dihidrofosfato kiekis didėja ir kalio chlorido – mažėja, nepriklausomai nuo reakcijos temperatūros, stebima tokia pati kietojoje fazėje esančių atskirų elementų kitimo tendencija: didėja azoto ir fosforo bei mažėja kalio ir chloro koncentracija. Švaraus kalio dihidrofosfato cheminę sudėtį pagal kalį ir fosforą (28,68 % K, ir 22,79 % P) geriausiai atitinka KF, gautos esant skirtingam KCl ir NH₄H₂PO₄ santykiui skirtingose temperatūrose. Pavyzdžiui, esant 20 °C ir 40 °C temperatūrai, kalio dihidrofosfatui artimiausia kalio ir fosforo koncentracija yra, esant KCl ir NH₄H₂PO₄ santykiui 0,8 : 0,2, o 60 °C ir 80 °C temperatūroje, esant atitinkamai KCl : NH₄H₂PO₄ = 0,8 : 0,2 ir 0,6 : 0,4. Kadangi kalio dihidrofosfatas skirtas chlorui jautriems augalams tręšti, tai labai svarbu, kad konversijos būdu gautoje kietojoje fazėje būtų kiek galima mažesnė chloro koncentracija. Iš 3.1.1.1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad mažiausia chloro koncentracija gaunama, esant mažiausiam KCl kiekiui pradiniam tirpale, tačiau tokiu atveju sumažėja ir kalio, kuris yra pagrindinis elementas, koncentracija ir susintetinama ne kalio dihidrofosfatas (KDF). Analizuojant temperatūros įtaką chloro koncentracijai kietojoje fazėje, matyti, kad mažiausiai (iki 1,87 %) jo randama vykdant konversiją 60 °C temperatūroje.

3.1.1.1 lentelė. Augalų maisto medžiagų (AMM) ir chloro koncentracija kietojoje fazėje, kuri buvo gauta vykdant konversiją

Temperatūra, °C	Molinis santykis, mol. d.		AMM koncentracija kietojoje fazėje*, %					Cl konc., %
			N	P	P ₂ O ₅ **	K	K ₂ O***	
	KCl	NH ₄ H ₂ PO ₄						
20	0,8	0,2	1,69	21,06	48,31	29,14	35,08	5,01
	0,6	0,4	2,60	23,08	52,94	28,19	33,96	3,53
	0,5	0,5	4,05	29,59	67,87	24,37	29,36	3,26
	0,4	0,6	6,38	33,19	76,13	13,63	16,42	2,71
	0,2	0,8	11,10	34,52	79,18	4,31	5,19	0,77
40	0,8	0,2	1,82	21,50	49,32	31,96	38,91	3,87
	0,6	0,4	1,96	21,48	49,28	31,84	38,34	3,25
	0,5	0,5	3,86	22,59	51,83	31,76	38,27	2,05
	0,4	0,6	6,39	24,05	55,16	22,34	26,92	1,69
	0,2	0,8	10,29	25,99	59,62	7,83	9,44	0,85
60	0,8	0,2	1,89	21,66	49,67	32,27	38,08	1,87
	0,6	0,4	2,09	21,99	50,45	31,07	37,43	1,47
	0,5	0,5	3,90	22,03	50,52	28,75	34,64	1,43
	0,4	0,6	6,61	24,18	55,45	15,07	18,16	1,38
	0,2	0,8	10,21	28,61	65,62	12,24	14,75	1,31
80	0,8	0,2	0,58	20,19	46,32	33,40	40,25	3,77
	0,6	0,4	1,89	19,65	45,06	24,49	29,51	3,02
	0,5	0,5	4,41	19,08	43,76	22,25	26,81	2,06
	0,4	0,6	6,97	16,85	38,65	14,36	17,29	1,49
	0,2	0,8	10,18	28,94	66,38	6,03	7,27	1,28

* – likusią dalį sudaro kiti elementai, kurie nėra AMM;

** – P, pagal trąšų reglamentą, perskaičiuotas į P₂O₅;

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

Vertinant konversijos būdu gauto kalio dihidrofosfato grynumą reikia atsižvelgti ir į azoto koncentraciją kietojoje fazėje. Nepaisant to, kad azotas yra labai reikalinga augalų maisto medžiaga, jo švariame KH₂PO₄ turėtų nebūti. Iš 3.1.1.1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad visose temperatūrose mažiausia azoto koncentracija (0,58–1,89 %) nustatyta, kai pradinių medžiagų (KCl ir NH₄H₂PO₄) molinis santykis 0,8 : 0,2. Azoto koncentracija padidėja iki 1,89–2,60 % kai KCl : NH₄H₂PO₄ = 0,6 : 0,4, o esant santykiui 0,5 : 0,5 (ir dar mažesniai) azoto koncentracija visose temperatūrose didėja ženkliai. Tai reiškia, kad pradiniam tirpale didinant amonio dihidrofosfato molinę dalį didėja amonio ir kalio druskų mišinių, o ne gryno KH₂PO₄ susidarymo tikimybė. Taip pat matyti, kad esant 20 ° ir 80 °C temperatūrai, kietojoje fazėje lieka daugiau chloro.

Analizuojant cheminės analizės rezultatus (3.1.1.1 lent.), matyti, kad kai pradiniam mišinyje kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato molinis santykis lygus 0,4 : 0,6 ir 0,2 : 0,8 visose (ypač 20 °C) temperatūrose, maisto medžiagų koncentracija kietojoje fazėje smarkiai skiriasi nuo gryno kalio dihidrofosfato (kuriame yra 28,15 % K ir 22,96 % P) cheminės sudėties. KF sumažėja kalio (iki 4,31 %) ir padidėja 50

azoto (iki 11,10 %) bei fosforo (iki 34,52 %) koncentracijos. Pradinių medžiagų mišinyje mažėjant kalio chlorido ir didėjant amonio dihidrofosfato kiekiui, kietojoje fazėje visose temperatūrose azoto ir fosforo koncentracija palaipsniui didėja, o kalio mažėja.

Apibendrinant gautus cheminės analizės rezultatus galima teigti, kad vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją 40 °C ir 60 °C temperatūrose, esant pradinių medžiagų moliniam santykiui 0,8 : 0,2 ir 0,6 : 0,4 kietojoje fazėje nustatyta kalio ir fosforo koncentracija labiausiai atitinka gryno kalio dihidrofosfato cheminę sudėtį. Minėtomis sąlygomis iškristalizuotoje KF santykis tarp P : K kinta nuo 0,67 iki 0,71 ir yra labai artimas literatūroje pateikiamam šių elementų santykiui KH_2PO_4 , kuris yra 0,66.

Atskyrus konversijos būdu gautą kalio dihidrofosfatą buvo atlikta likusios SF cheminės sudėties analizė (3.1.1.2 lent.).

3.1.1.2 lentelė. Augalų maisto medžiagų (AMM) ir chloro koncentracija skystojoje fazėje, kuri buvo gauta vykdant konversiją

Temperatūra, °C	Molinis santykis, mol. d.		AMM koncentracija skystojoje fazėje*, %					Cl konc., %
	KCl	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	N	P	$\text{P}_2\text{O}_5^{**}$	K	K_2O^{***}	
20	0,8	0,2	1,19	1,11	2,55	13,29	16,02	13,52
	0,6	0,4	2,50	2,09	4,78	7,61	9,17	11,07
	0,5	0,5	2,82	3,09	7,09	4,89	5,89	8,60
	0,4	0,6	3,01	4,19	9,61	4,29	5,16	7,05
	0,2	0,8	3,15	5,92	13,57	2,71	3,26	3,96
40	0,8	0,2	1,25	0,46	1,06	22,04	26,55	13,39
	0,6	0,4	2,57	0,85	1,96	12,18	14,67	10,37
	0,5	0,5	2,96	1,48	3,38	12,23	14,73	8,31
	0,4	0,6	2,97	1,89	4,35	7,39	8,91	6,05
	0,2	0,8	2,98	2,83	6,49	4,76	5,74	3,62
60	0,8	0,2	1,39	1,98	4,55	12,41	14,96	13,71
	0,6	0,4	2,43	2,14	4,91	3,06	3,68	8,71
	0,5	0,5	2,69	2,86	6,56	2,73	3,29	7,75
	0,4	0,6	2,80	3,95	9,05	2,39	2,89	2,38
	0,2	0,8	3,19	5,31	12,17	1,36	1,64	1,85
80	0,8	0,2	1,45	0,83	1,91	12,75	15,36	13,63
	0,6	0,4	2,65	1,42	3,26	7,64	9,21	9,13
	0,5	0,5	2,93	3,33	7,64	7,39	8,91	8,98
	0,4	0,6	3,05	3,48	7,98	4,78	5,76	6,89
	0,2	0,8	3,09	5,28	12,12	2,64	3,18	1,61

* – likusių dalių sudaro kiti elementai, kurie nėra AMM;

** – P, pagal trąšų reglamentą, perskaičiuotas į P_2O_5 ;

*** – K, pagal trąšų reglamentą, perskaičiuotas į K_2O .

Esant 0,8 : 0,2; 0,6 : 0,4; 0,5 : 0,5; 0,4 : 0,6; 0,2 : 0,8 kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato moliniams santykiams vykdant konversiją 20, 40, 60 ir 80 °C

temperatūroje, susidariusioje skystojoje fazėje nustatytos įvairios azoto, fosforo, kalio ir chloro koncentracijos.

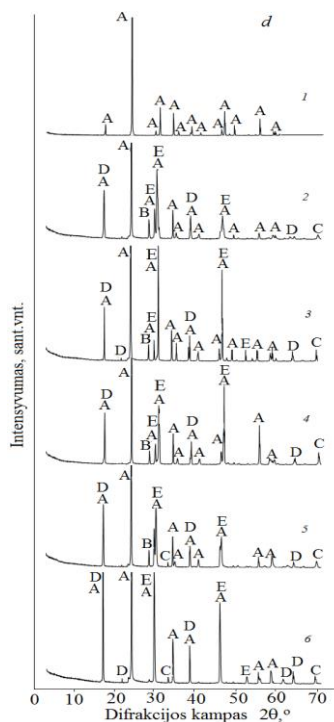
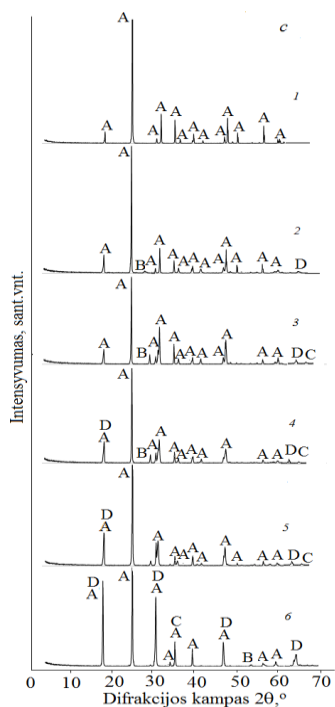
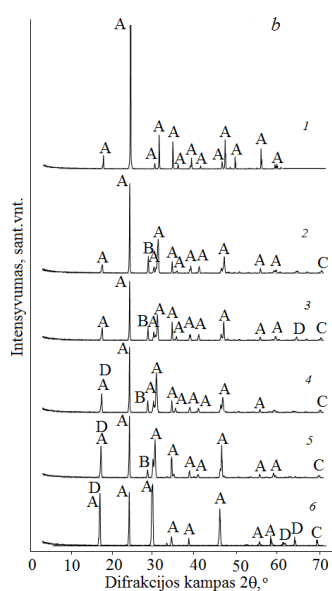
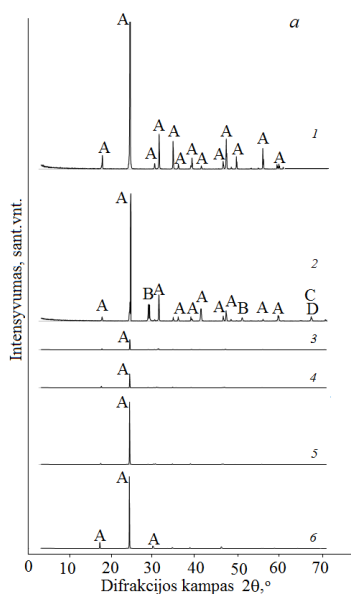
Iš 3.1.1.2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad skystosios fazės cheminė sudėtis skiriasi priklausomai nuo pradinių medžiagų molinio santykio ir konversijos temperatūros. Pradiniame reakcijos mišinyje KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykiui kintant nuo 0,8 : 0,2 iki 0,2 : 0,8 bet kurioje konversijos temperatūroje susidariusioje skystojoje fazėje, didėja azoto ir fosforo bei mažėja kalio ir chloro koncentracija. Skystosios fazės tyrimų duomenys koreliuoja su kietosios fazės cheminės sudėties rezultatais (3.1.1.1 lent.). Šiuose pokristalizaciniuose tirpaluose (PT) azoto koncentracija kinta nuo 1,19 % iki 3,19 %, fosforo – nuo 0,46 % iki 5,92 %, kalio – nuo 1,36 % iki 22,04 %, chloro – nuo 1,61 % iki 13,71 %.

Atsižvelgiant į nustatytas geriausias KDF gavimo sąlygas (40 °C ir 60 °C konversijos temperatūra bei KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molinis santykis 0,8 : 0,2 ir 0,6 : 0,4) po kristalizacijos ir filtravimo likusiuose tirpaluose yra: 1,25–2,57 % N; 0,46–2,14 % P; 3,06–22,04 % K; 8,71–13,71 % Cl. SF esantys cheminiai elementai (N, P, K) yra augalams reikalingos maisto medžiagos. Agronomijos specialistų teigimu (Adomaitis ir kt., 2010) tam tikras chloro kiekis augalams taip pat yra naudingas, nes turi dezinfekuojantį poveikį. Todėl būtų tikslinga šiuos PT panaudoti skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti.

3.1.2. Iškristalizuoto kalio dihidrofosfato analizė ir vertinimas

Kadangi iš 3.1.1 skyriuje pateiktų cheminės analizės rezultatų matyti, kad KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sąveikos metu gautoje kietojoje kristalinėje fazėje, be kalio ir fosforo, dar yra azoto ir chloro, tikslesniam susintetintų junginių identifikavimui buvo atlikti instrumentinės analizės (rentgenodifrakcinės, infraraudonųjų spindulių spektrinės, bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos) tyrimai. Kietosios fazės, gautos 20, 40, 60 ir 80 °C temperatūroje, esant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato moliniams santykiams 0,8 : 0,2; 0,6 : 0,4; 0,5 : 0,5; 0,4 : 0,6; 0,2 : 0,8 rentgenogramos (3.1.2.1 pav.) buvo lyginamos su švarių medžiagų rentgenogramomis, kurios yra kompiuterinėje PDF – 2 DATA duomenų bazėje.

Visose rentgenogramose identifikuojamos smailės, būdingos KH_2PO_4 ($d = 0,509; 0,372; 0,301; 0,291; 0,263; 0,254; 0,235; 0,198; 0,195; 0,174; 0,166; 0,156$ nm). 20 °C konversijos temperatūroje išsikristalizavusioje KF tik, esant reaguojančių medžiagų santykiui 0,8 : 0,2 (3.1.2.1. pav., a, 2 kr.) RSDA kreivėse identifikuojamos mažesnio intensyvumo smailės, būdingos KDF. Be KDF, šioje kreivėje dar yra smailės, kurias galima priskirti KCl ($d = 0,315$ nm) ir NH_4Cl ($d = 0,157$ nm). Šioje temperatūroje vykdant konversiją, kai KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykis: 0,6 : 0,4; 0,5 : 0,5; 0,4 : 0,6; 0,2 : 0,8, kietosios fazės rentgenogramose ryškiai matoma tik viena intensyviausia KH_2PO_4 būdinga smailė ($d = 0,372$ nm).



- 1 - Gryno
 KH_2PO_4
 2 - 0,8:0,2
 3 - 0,6:0,4
 4 - 0,5:0,5
 5 - 0,4:0,6
 6 - 0,2:0,8

3.1.2.1 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją temperatūrose, °C: *a* – 20, *b* – 40, *c* – 60, *d* – 80 ir esant skirtingam KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui, RSDA kreivės.

A – KH_2PO_4 , B – KCl, C – NH_4Cl , D – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, E – K_2HPO_4

Kietojoje fazėje, gautoje 40 °C konversijos temperatūroje, esant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato moliniams santykiams, lygiems 0,8 : 0,2 ir 0,6 : 0,4 (3.1.2.1 pav., *b*, 2 ir 3 kr.), praktiškai visi identifikuoti tarpplokštuminiai atstumai yra būdingi KH_2PO_4 (3.1.2.1 pav., *b*, 1 kr.) ir tik po vieną mažą smailę galima priskirti KCl ($d = 0,315$ nm), NH_4Cl ($d = 0,157$ nm), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($d = 0,169$ nm).

Toje pačioje temperatūroje, esant pradinių medžiagų moliniams santykiams 0,5 : 0,5; 0,4 : 0,6 ir 0,2 : 0,8 (3.1.2.1 pav., *b*, 4–6 kr.) gautose RSDA kreivėse, matomos intensyvios smailės gali būti priskirtos ne tik kalio dihidrofosfatui ($d = 0,509$ nm), bet ir amonio dihidrofosfatui ($d = 0,500$ nm). Šiuose bandiniuose taip pat kartojasi tos pačios smailės, kurios identifikuotos anksčiau ir yra būdingos kalio chloridui bei amonio chloridui.

RSDA kreivėse (3.1.2.1. pav., *c*, 2 ir 3 kr.), gautose analizuojant KF, susidariusią 60 °C konversijos temperatūroje (molinis santykis – 0,8 : 0,2 ir 0,6 : 0,4), matyti labai panašaus intensyvumo KH_2PO_4 (3.1.2.1. pav., *c*, 1 kr.) būdingos smailės. Tačiau taip pat identifikuojama po vieną mažo intensyvumo smailę, kurią galima priskirti kalio chloridui ($d = 0,315$ nm), amonio chloridui ($d = 0,157$ nm) ir amonio dihidrofosfatui ($d = 0,149$ nm). Esant 60 °C temperatūrai ir moliniams santykiams 0,5 : 0,5 ir 0,4 : 0,6 (3.1.2.1 pav., *c*, 4 ir 5 kr.) rentgenogramose matyti smailės, būdingos KH_2PO_4 , KCl , NH_4Cl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Toje pačioje temperatūroje, esant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,2 : 0,8$ (3.1.2.1 pav., *c*, 6 kr.) sumažėja smailių, būdingų KH_2PO_4 , tačiau padaugėja intensyvių smailių, būdingų $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($d = 0,533$; 0,376; 0,201; 0,169 nm) ir NH_4Cl ($d = 0,272$ nm).

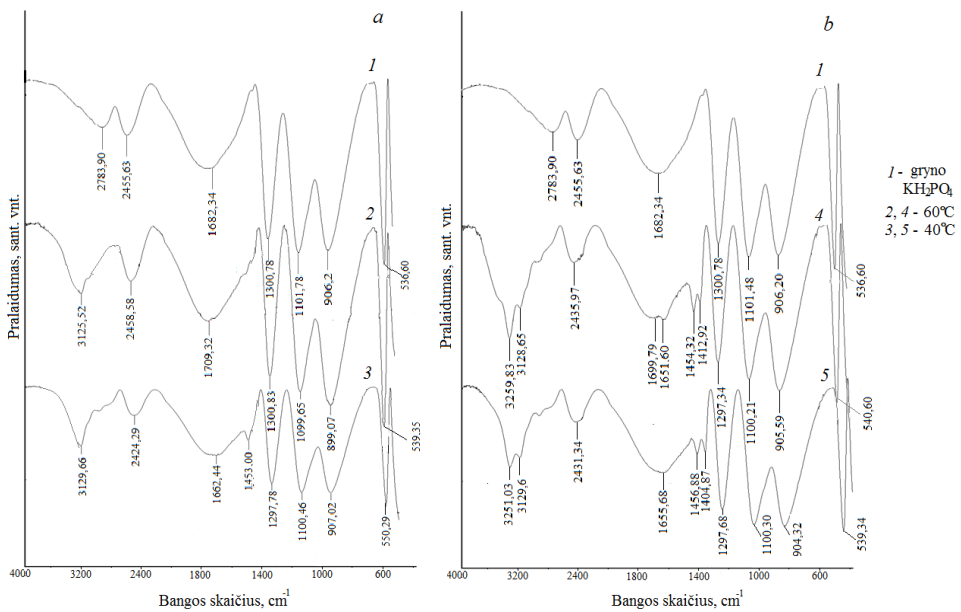
Analizuojant 3.1.2.1 pav. *d* dalyje 2 ir 6 kreives be kalio dihidrofosfatui (3.1.2.1. pav., *d*, 1 kr.) būdingų smailių yra keletas mažo intensyvumo smailių, būdingų NH_4Cl , ir didelio intensyvumo smailių, priskirtinų $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bei K_2HPO_4 . Toks išsikristalizavusios kietosios fazės sudėties pasikeitimas leidžia daryti prielaidą, kad aukštesnėje temperatūroje, nepriklausomai nuo reaguojančių medžiagų santykio, kristalizuojasi ne tik kalio dihidrofosfatas, bet ir kalio hidrofosfatas.

Apibendrinant galima teigti, kad RSDA kreivės patvirtina cheminės analizės rezultatus – kad esant 40 °C ir 60 °C temperatūrai bei kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato moliniam santykiui 0,8 : 0,2 ir 0,6 : 0,4, kietojoje fazėje susidaro beveik grynas kalio dihidrofosfatas. KCl , NH_4Cl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ smailių identifikavimas 3.1.2.1 paveiksle pateiktose ir išanalizuotose KF kreivėse taip pat patvirtina cheminės analizės rezultatus, pagal kuriuos kietojoje fazėje randamas nedidelis azoto ir chloro kiekis.

Siekiant detaliau išanalizuoti gautas kietąsias fazes buvo užrašyti IR spektrai, kurie pateikti 3.1.2.2 paveiksle ir 1 priede. Iš jų matyti, kad tiriamosios medžiagos, susidariusios, kai konversijos temperatūra 60 °C, o kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato molinis santykis – 0,8 : 0,2, spektras (3.1.2.2 pav. *a*, 2), labai nežymiai skiriasi nuo gryno kalio dihidrofosfato IR spektro (3.1.2.2 pav. *a*, 1). Remiantis literatūroje esančia informacija, šiuose spektruose $\sim 2500\text{--}3500$ cm^{-1} dažnių srityje esantys virpesiai paprastai priskiriami $-\text{OH}$.

Tačiau, įvertinant jau aptartus cheminės ir RSDA analizių rezultatus, šiuos $3129,66\text{ cm}^{-1}$ ir $3125,52\text{ cm}^{-1}$ srityse esančius virpesius galima priskirti N–H arba NH_4^+ funkcinėms grupėms (Nakamoto, 1997). Sutinkamai su A. Jegatheesan, J. Muruman ir kt. (2012), mokslinėje literatūros publikacijoje pateiktais duomenimis, $1662,44\text{--}1709,32\text{ cm}^{-1}$ srityje esantys virpesiai taip pat būdingi –OH grupei. Absorbcijos juostų smailės $899,07\text{--}1300,78\text{ cm}^{-1}$ spektrų srityse gali būti priskirtos PO_4^{3-} funkcinės grupės valentiniams virpesiams ir tai sutampa su J. Trinkūnaitė-Felsen, A. Žalga ir kt. moksliniame darbe publikuotais duomenimis (Trinkūnaitė-Felsen, 2012). Absorbcijos juostų smailės $536,60\text{--}550,29\text{ cm}^{-1}$ spektro dalyje taip pat priskiriamos PO_4^{3-} tetraedro formos funkcinės grupės valentiniams virpesiams (Nakamoto, 1997). 3.1.2.2 a paveikslo 3 KF ($40\text{ }^\circ\text{C}$ konversijos temperatūra ir $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4=0,8:0,2$) kreivėje, be jau minėtų absorbcinių juostų matoma smailė, atitinkanti $1453,00\text{ cm}^{-1}$ bangos skaičių, priskirtina NH_4^+ funkcinėi grupei arba konkrečiai NH_4Cl (Nakamoto, 1997).

Pagamintos medžiagos, esant pradinių medžiagų moliniam santykiui, lygiam $0,6 : 0,4$, IR spektrai labiau skiriasi nuo gryno kalio dihidrofosfato spektro (3.1.2.2 pav. b, 1 kr). Šio paveikslo 2 ir 3 IR spektruose matomi absorbcijos juostų dubletai $3251,05\text{--}3125,52\text{ cm}^{-1}$ spektro dalyje, kurie priskiriami NH_4^+ funkcinės grupės valentiniams virpesiams.



3.1.2.2 pav. Kietosios fazės, gautos vykdant konversiją, esant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui: a – $0,8 : 0,2$ ir b – $0,6 : 0,4$ ir skirtingai temperatūrai IR spektrai

Pagal A. Jegatheesan, J. Muruman ir kt. (2012) moksliniame darbe pateiktus tyrimų rezultatus, galima teigti, kad nedidelės absorbcijos juostų smailės 1404,28–1453,00 cm^{-1} srityje (3.1.2.2 pav., *b*, 2 ir 3 kr.) būdingos NH_4^+ funkcinės grupės valentiniams virpesiams. Visi kiti šiame paveiksle esantys virpesiai yra tokie patys, kaip 3.1.2.2 paveikslo *b* dalyje.

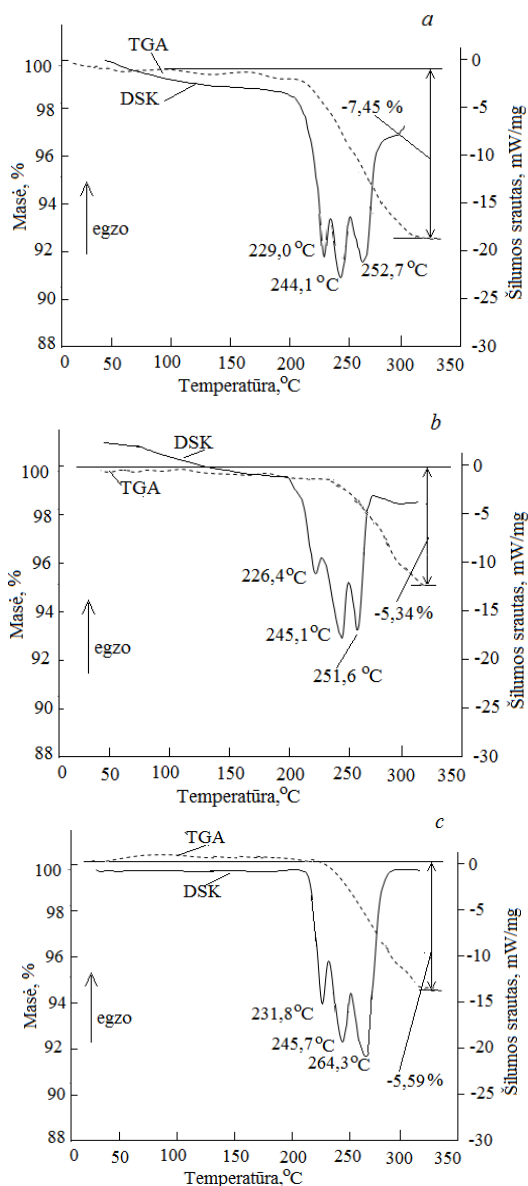
IR spektrinės analizės duomenys patvirtina cheminės ir RSDA analizės rezultatus, pagal kuriuos kietojoje fazėje konversijos metu (temperatūra 60 °C, $\text{KCl} : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,8 : 0,2$) kristalizuojasi beveik grynas kalio dihidrofosfatas su nedideliu priemaišų, t. y. amonio druskų (NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), kiekiu.

Remiantis RSDA kreivėse bei IR spektruose esančiomis smailėmis ir cheminės analizės rezultatais, galima teigti, kad analizuojamoje kietoje fazėje priklausomai nuo konversijos temperatūros ir reaguojančių medžiagų santykio kristalizuojasi skirtingo grynumo KDF su nežymiu KCl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4Cl , K_2HPO_4 priemaišų kiekiu.

Dažnai sudėtinės trąšos arba atskiri jas sudarantys komponentai tam tikru technologinio proceso metu yra veikiamos aukšta (200–300 °C) temperatūra, todėl naudojant VTA metodą buvo tirtas iškristalizuoto kalio dihidrofosfato terminis stabilumas (3.1.2.3 pav.).

Norint palyginti susintetinto KDF ir gryno KH_2PO_4 termogramas pradžioje iki 300 °C temperatūros buvo kaitintas švarus kalio dihidrofosfatas ir gauta termograma analizuota, išskiriant būdingas temperatūras, kuriose gaunami endoterminiai efektai (3.1.2.3 pav., *a*). Po to atlikta kietosios fazės, gautos vykdant konversiją 40 °C ir 60 °C temperatūroje, kai kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato molinis santykis lygus 0,8 : 0,2, vienlaikė terminė analizė. Gryno kalio dihidrofosfato VTA kreivė palyginta su KDF kreivėmis ir jose identifikuoti būdingieji efektai (3.1.2.3 pav., *b* ir *c*). 3.1.2.3 paveiksle *b* ir *c* esančiose DSK kreivėse stebimi trys endoterminiai efektai 226,4; 245,1; 251,6 °C ir atitinkamai 231,8; 245,7 bei 264,3 °C temperatūrose. Jie pagal savo pobūdį bei temperatūrą (ypač 60 °C temperatūroje) artimi kalio dihidrofosfato DSK kreivėje matomiems endoterminiams efektams ir gali atsirasti KDF dehidratacijos, skilimo metu. Analizuojant bandinio masės sumažėjimą, susidarantį dėl medžiagos skilimo (3.1.2.3 pav. *a–c*, TGA kreivės), matyti, kad gryno KH_2PO_4 skilimo metu masė sumažėja daugiau (7,45 %) nei skylant KDF (5,34 %, kai temperatūra 40 °C, bei 5,59 %, kai – 60 °C). Masės nuostolių skirtumą tarp skirtingų bandinių galima būtų paaiškinti konversijos metu susidarantį ne visiškai grynu kalio dihidrofosfatu.

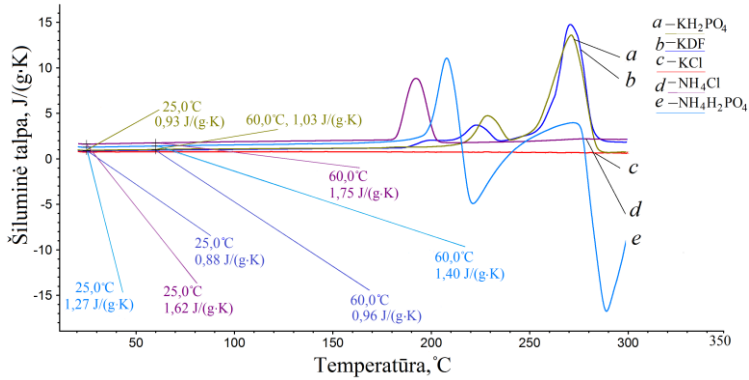
Apibendrinant galima teigti, kad susintetintas KDF yra termiškai toks pat stabilus kaip grynas. Maži temperatūros bei endoterminių efektų pobūdžio neatitikimai nedaro esminės įtakos gauto produkto naudojimui, nes susintetintas KDF visiškai stabilus išlieka iki 200 °C.



3.1.2.3 pav. VTA kreivės: *a* – gryo KH_2PO_4 bei KF, gautos vykdant konversiją *b* – 40 °C ir *c* – 60 °C temperatūroje, esant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui 0,8:0,2

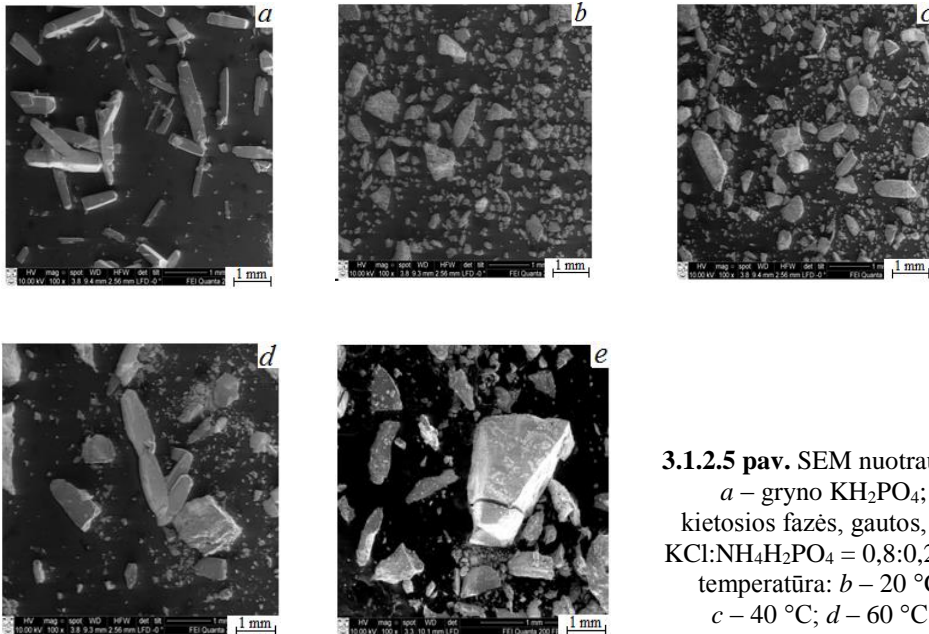
Susintetinto KDF grynumui įvertinti buvo atlikti ir šiluminės talpos priklausomybės nuo temperatūros matavimai (3.1.2.4 pav.). Iš pateiktų duomenų matyti, kad kreivė (3.1.2.4 pav., *b*), vaizduojanti konversijos metu gautos medžiagos šiluminės talpos kitimą, atitinka reagentinio gryo kalio dihidrofosfato šiluminės talpos priklausomybę nuo temperatūros (3.1.2.4 pav., *c*): 220–240 °C ir 260–290 °C temperatūroje matomos identiškos smailės. Lyginant šių dviejų medžiagų šiluminę talpą 25 °C ir 60 °C temperatūroje, išmatuotos šiluminės talpos skaitinės vertės beveik

sutampa. Kitos reagentinėms medžiagoms (KCl, NH₄Cl, NH₄H₂PO₄) išmatuotos šiluminės talpos priklausomybės nuo temperatūros (3.1.2.4 pav., *a*, *d*, *e*) iš esmės skiriasi. Todėl galima daryti išvadą, kad susintetinta medžiaga yra kalio dihidrofosfatas.



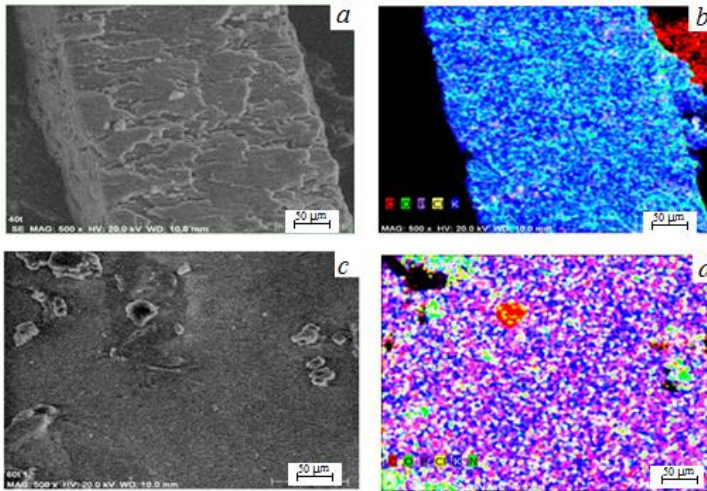
3.1.2.4 pav. Šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros: *a* – KCl; *b* – KDF; *c* – KH₂PO₄; *d* – NH₄Cl; *e* – NH₄H₂PO₄

KCl ir NH₄H₂PO₄ sąveikos metu gautos kietosios fazės analizei skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo padarytos iškristalizuoto KH₂PO₄ kristalų nuotraukos, kurios pateiktos 3.1.2.5 paveiksle. Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad esant 40 °C ir 60 °C temperatūrai, susintetintos medžiagos kristalai (3.1.2.5 pav., *c* ir *d*) paviršiumi ir forma yra labai panašūs į gryną kalio dihidrofosfatą (3.1.2.5 pav., *a*).



3.1.2.5 pav. SEM nuotraukos:
a – gryno KH₂PO₄;
 kietosios fazės, gautos, kai
 KCl:NH₄H₂PO₄ = 0,8:0,2, bei
 temperatūra: *b* – 20 °C;
c – 40 °C; *d* – 60 °C;
e – 80 °C

Norint gauti kuo tikslesnius tiriamųjų medžiagų sudėties ir pasiskirstymo pagal elementus rezultatus, naudojant SEM metodą, buvo sudaryti kristalinės fazės elementų žemėlapiai, kurie pateikti 3.1.2.6 paveiksle ir 2 priede.



3.1.2.6 pav. EDS metodu gautos elementų žemėlapių nuotraukos, esant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui 0,8 : 0,2 bei temperatūroms: *a, b* – 40 °C; *c, d* – 60 °C

Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad didžiausią analizuojamos medžiagos dalį sudaro kalis, fosforas bei deguonis, o chloro ir azoto yra tik pėdsakai. Šie duomenys patvirtina cheminės analizės rezultatus (žr. 3.1.1 sk.).

Nustatyta, kad esant tiems patiems kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato moliniams santykiams (0,8 : 0,2; 0,6 : 0,4) 40 °C ir 60 °C temperatūroje, kietosios fazės cheminė sudėtis yra labai panaši, tačiau vykdant konversijos reakciją 60 °C temperatūroje ir esant santykiui 0,8 : 0,2, susintetinta medžiaga (3.1.2.7 pav.) pagal cheminės ir instrumentinės (VTA, IR, RSDA, SEM) analizės duomenis yra artimesnė grynam kalio dihidrofosfatui.



3.1.2.7 pav. Kristalinis KDF, gautas esant $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,8 : 0,2$ ir 60 °C temperatūrai

Todėl galima teigti, kad vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją 60 °C temperatūroje, kai pradinių medžiagų molinis santykis 0,8 : 0,2,

kietojoje fazėje susidarė kalio dihidrofosfatas, kuris gali būti naudojamas tiesiogiai kaip kalio–fosforo trąšos arba kaip vienas iš komponentų NPK trąšoms gaminti.

Apibendrinant atliktų tyrimų rezultatus buvo nustatytos geriausios KDF gavimo konversijos būdu sąlygos bei ištirtos šiomis sąlygomis gauto produkto (KDF) pagrindinės fizikinės cheminės savybės:

- pradinių medžiagų (KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) molinis santykis – 0,8 : 0,2;
- konversijos temperatūra – 60 °C;
- gautas produktas – įvairaus dydžio kristalų pavidalo, KDF;
- augalų maisto medžiagų koncentracija produkte: 21,66 % P arba 49,67 % perskaičiavus į P_2O_5 ; 32,27 % K arba 38,08 % perskaičiavus į K_2O ; 1,89 % N; 1,87 % Cl;
- drėgmė (po filtravimo) – 17–20 %;
- drėgmė (po džiovavimo) – 3,3 %;
- 10 % tirpalo pH = 3,8;
- tirpumas – 16,5 % 20 °C temperatūroje.

3.2. Kalio dihidrofosfato granuliavimas

Yra žinoma, kad granuluotos trąšos yra daug pranašesnės už miltelines, nes ilgiau išlieka birios, nedulka, lengviau sandėliuojamos ir transportuojamos, ilgiau neišplaunamos paviršinių vandenių, dėl mažesnio paviršiaus sąlyčio ploto su dirvos tirpalu jos ilgesnį laiką nepakinta dirvoje ir tręšia daug efektyviau. Todėl, įvertinant konversijos būdu gauto kalio dihidrofosfato fizikines savybes, tokias kaip kristalų dydžio nevienodumą, polinkį suokti džiovinant, higroskopiskumą, buvo iškeltas tikslas jį sugranuliuoti ir įvertinti granulioto produkto savybes lyginant su kristaliniu.

Sudėtinių trąšų granuliavimui iš įvairių skirtingų žaliavų dažniausiai naudojami būgniniai granulatoriai. Tačiau susintetintas KDF gali būti naudojamas ne tik kaip kalio ir fosforo žaliava sudėtinėse trąšose, bet ir kaip atskiros PK trąšos. Todėl KDF sugranuliuoti taikyti 3 skirtingo tipo granulatoriai: rotacinis, pseudoverdančio sluoksnio ir būgninis. Kalio dihidrofosfato granuliavimo tendencijos buvo tiriamos keičiant drėkinimui naudojamo vandens kiekį, taip pat pridėdant rišiklio (mikrokristalinės celiuliozės).

Įvertinus tai, kad konversijos metu KDF išsikristalizuoja nevienodo dydžio kristalais, buvo nustatyta šios žaliavos granuliometrinė sudėtis (3.2.1 lent.).

3.2.1 lentelė. Išsikristalizuoto KDF fizikinės savybės

Band. Nr.	Drėgmės kiekis KDF, %		Granuliometrinė sudėtis, %			
	po filtravimo	po džiovavimo	<1 mm	1–3,15 mm	3,15–5 mm	>5 mm
1	19,7	3,5	27,09	63,56	9,35	-
2	17,2	3,1	33,18	54,15	12,67	-

Iš 3.2.1 lentelės duomenų matyti, kad didžiąją dalį (iki 64 %) sudaro 1–3,15 mm skersmens dalelės, tačiau atskirų bandinių granuliometrinė sudėtis šiek tiek skiriasi.

Todėl pradinė žaliava buvo smulkinama ir frakcionuojama, o granuliavimo atsikartojamumui užtikrinti buvo ruošiami mišiniai, kuriuos sudarė tik <0,5 mm ir 0,5–1 mm skersmens dalelės santykiu – 3 : 1. Tomis pačiomis sąlygomis granuliavimas buvo kartojamas 2–3 kartus (priklausomai nuo to, kaip atsikartojė granuliometrinės sudėties duomenys) ir skaičiuojamas aritmetinis vidurkis.

3.2.1. Kalio dihidrofosfato granuliavimas rotaciniu granulatoriumi

KDF buvo granuliuojamas laboratoriniu rotaciniu granulatoriumi Rotor 300 (GLATT, 2016).

Įvertinant laboratorinio rotacinio granulatoriaus geometrinius parametrus granuliuotam produktui gauti buvo naudojama 100 g žaliavų mišinio, kuris kambario temperatūroje granuliuojant buvo drėkinamas purškiant vandentiekio vandenį. Pradžioje buvo granuliuotas <1 mm frakcijos grynas kalio dihidrofosfatas drėkinimui naudojant tiek vandens, kad prasidėtų aglomeracija – tai sudarė 17–17,5 %. Kadangi gauto produkto granulės buvo labai mažos (<1 mm dalelės sudarė 99,69 %) granuliavimui naudota mikrokristalinė celiuliozė (MC–1), kuri farmacijos pramonėje naudojama kaip rišiklis. Tačiau vertinant vizualiai granulių skersmuo nepadidėjo. Sugranuliuotus nustatytas produkto drėgnis, po to granulės džiovintos, atvėsintos, frakcionuotos ir nustatytas likęs drėgmės kiekis po džiovinimo. Norint gauti patikimus duomenis ir grynas KDF ir KDF su MC–1 priedu tomis pačiomis sąlygomis buvo granuliuotas tris kartus, o 3.2.1.1 lentelėje pateikta vidutinės gautų rezultatų vertės.

3.2.1.1 lentelė. Rotaciniu granulatoriumi granuliuoto KDF granuliavimo sąlygos, granuliometrinė sudėtis ir drėgmė

Band. Nr.	Granuliavimo sąlygos		Granuliometrinė sudėtis, %				Drėgmės kiekis gran., %
	Drėgmės kiekis žal., %	MC–1 kiekis (s. m.), %	<1 mm	1–3,15 mm	3,15–5 mm	>5 mm	
1	21	–	99,69	0,31	–	–	1,2
2	21	2	99,85	0,15	–	–	1,7

Kaip matyti iš 3.2.1.1 lentelėje pateiktų rezultatų, tiek granuliuojant vandeniu sudrėkintą kalio dihidrofosfatą, tiek granuliuojant sudrėkintą vandeniu ir su MC–1 priedu, buvo gautas produktas, kurio beveik visos dalelės mažesnės už 1 mm (atitinkamai 99,69 ir 99,85 %), o tai neatitinka trąšoms keliamų granuliometrinės sudėties reikalavimų – trąšų prekinės frakcijos granulė dydis dažniausiai yra 2–5 mm ir tokios granulės sudaro 50–70 % produkcijos. Rotaciniu granulatoriumi granuliuoto kalio dihidrofosfato nuotraukos pateiktos 3.2.1.1 paveiksle.



3.2.1.1 pav. Rotaciniu granuliatoriumi sugranuliuoto produkto nuotraukos naudojant: *a* – KDF ir vandenį; *b* – KDF, MC–1 ir vandenį

Apibendrinant rezultatus, gautus KDF granuliuojant rotaciniu granuliatoriumi, galima teigti, kad tirtomis sąlygomis šis įrenginys nėra tinkamas kalio dihidrofosfatui granuliuoti.

3.2.2. Kalio dihidrofosfato granuliavimas pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi

Kalio dihidrofosfatas taip pat buvo granuliuojamas laboratoriniu pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi *O'Hara FDBG 1 Bench Top* (2.4.3 pav.). Pradžioje buvo granuliuojamas grynas kalio dihidrofosfatas drėkinimui naudojant skirtingą vandens kiekį (nuo 60 cm³ iki 140 cm³) ir <1 mm frakcijos KDF. Drėgmės kiekis granuliuojamoje žaliavoje, kurios masė atsižvelgiant į granuliatoriaus parametrus – 500 g, palaipsniui buvo didinamas, siekiant gauti kuo geresnės granulimetrinės sudėties produktą. Po granuliavimo nustatomas produkto drėgnis, granuliuotas kalio dihidrofosfatas papildomai džiovinamas iki pastovios masės, atvėsinaamas, frakcionuojamas ir nustatomas likusios drėgmės kiekis granulėse. Eksperimentas kartotas 3 kartus ir 3.2.2.1 lentelėje pateiktos vidutinės gautų rezultatų vertės.

3.2.2.1 lentelė. Granuliuoto KDF, gauto drėkinant vandeniu, granulimetrinė sudėtis ir drėgmė

Band. Nr.	Drėgmės kiekis, %		Granulimetrinė sudėtis, %			
	žaliavoje	granulėje	<1 mm	1–3,15 mm	3,15–5mm	>5 mm
1	27,8	1,1	98,70	1,30	–	–
2	59,7	1,4	90,81	8,68	0,27	0,24

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad į granuliuojamą žaliavą išpurškiant net ir labai didelį kiekį vandens (iki 59,70 %), formuojasi mažesnės nei 1 mm granulės, kurios sudaro iki 91 %.

Kristalinis kalio dihidrofosfatas buvo granuliuojamas ne tik drėkinant vandeniu, bet ir rišančia medžiaga naudojant dviejų skirtingų rūšių celiuliozę (MC–1 ir MC–2). Įvertinus anksčiau vykdytą granuliavimo procesą, šiuo atveju buvo paruošti

200 g masės bandiniai. Į žaliavas pridėta tam tikras vienos arba kitos rūšies celiuliozės ir išpurkštas skirtingas vandens kiekis (3.2.2.2 lent.).

3.2.2.2 lentelė. Granuliuoto KDF, gauto naudojant MC–1 arba MC–2 priedą bei drėkinant vandeniu, granuliuavimo sąlygos, granulimetrinė sudėtis ir drėgmė

Band. Nr.	Granuliavimo sąlygos		Granulimetrinė sudėtis, %				Drėgmės kiekis gran., %
	Drėgmės kiekis žal., %	Celiuliozės kiekis (s.m.), %	<1 mm	1–3,15 mm	3,15–5 mm	>5 mm	
MC–1							
3	29,0	5	99,81	0,19	–	–	1,8
4	59,3	5	99,61	0,39	–	–	1,5
MC–2							
5	30,0	5	99,27	0,73	–	–	1,6
6	56,0	5	100	–	–	–	1,9

Kaip matyti iš 3.2.2.2 lentelėje pateiktų rezultatų, žaliavas drėkinant vandeniu bei kaip rišklį naudojant celiuliozę (MC–1 arba MC–2) gaunamas produktas, kurio granulimetrinė sudėtis neatitinka trąšoms keliamų reikalavimų, nes smulkioji frakcija, kuri trąšoms naudojama tik kaip returas, čia sudaro iki 100 %. Pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriuje gauto produkto nuotraukos pateiktos 3.2.2.1 paveiksle.



3.2.2.1 pav. Granuliuoto produkto, gauto granuliuojant naudojant: *a* – KDF ir vandenį; *b* – KDF, MC–1 ir vandenį; *c* – KDF, MC–2 ir vandenį, granulių nuotraukos

Įvertinus visus aukščiau aptartus eksperimento rezultatus galima teigti, kad tirtomis sąlygomis pseudoverdančio sluoksnio granuliatorius negali būti naudojamas kristaliniam kalio dihidrofosfatui granuliuoti.

3.2.3. Kalio dihidrofosfato granuliuojimas būgniniu granuliatoriumi

Atsižvelgiant į tai, kad KDF kokybiškai sugranuliuoti rotaciniu ir pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriais nepavyko, kalio dihidrofosfatas buvo granuliuojamas laboratoriniu, periodinio veikimo būgniniu granuliatoriumi-džiovykla, kuris labai dažnai naudojamas sudėtinių trąšų pramonėje. Įvertinant šio būgninio granuliatoriaus geometrinius parametrus, granuliuotam produktui gauti buvo naudojama 100–160 g, <1 mm frakcijos žaliavų mišinio, kuris prieš granuliuojimą buvo drėkinamas vandeniu.

Taip, kaip ir granuliuojant rotaciniu bei pseudoverdančio sluoksnio granulatoriumi, pradžioje buvo granuliuojamas grynas <1 mm frakcijos kalio dihidrofosfatas, drėkinant jį skirtingu vandens kiekiu (nuo 15 cm³ iki 36 cm³) ir granuliatoriuje palaikant ~60 °C temperatūrą. Drėgmės kiekis žaliavoje palaispsniui buvo didinamas, siekiant gauti kuo geresnės granuliometrinės sudėties produktą. Po granuliavimo buvo nustatytas kalio dihidrofosfato granulių drėgnis ir produktas papildomai džiovintas iki pastovios masės, kuri granuliuotose trąšose turi būti ne didesnė kaip 2 %, atvėsintas ir išfrakcionuotas. Gauti rezultatai pateikti 3.2.3.1 lentelėje.

3.2.3.1 lentelė. Granuliuoto KDF, gauto drėkinant vandeniu, granuliometrinė sudėtis ir drėgmė

Band. Nr.	Drėgmės kiekis, %		Granuliometrinė sudėtis, %				
	žaliavoje	granulėje	<1 mm	1–2 mm	2–3,15 mm	3,15–5 mm	>5 mm
1	10,1	0,7	94,8	1,60	3,60	-	-
2	15,1	0,7	88,63	8,32	2,69	0,09	-
3	17,5	1,1	87,20	7,21	5,40	0,91	-
4	21,0	1,3	58,83	18,47	22,07	0,32	0,29
5	22,5	1,5	91,19	2,86	5,00	0,06	-
6	26,9	1,6	87,10	3,4	9,45	0,14	-
7	30,2	1,7	83,85	6,15	9,74	0,27	-

Iš 3.2.3.2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad daugeliu atvejų didžiąją granuliuoto KH₂PO₄ dalį (60–95 %) sudaro dalelės, kurių skersmuo mažesnis nei 1 mm, o tai praktiškai atitinka pradinio žaliavų mišinio granuliometrinę sudėtį. Vadinasi, kalio dihidrofosfatas drėkinant vandeniu granuliuojasi blogai, ir tik atskirais atvejais prekinės frakcijos kiekis sudaro daugiau kaip 40 % bei atitinka minimalius trąšų granuliometrinei sudėčiai keliamus reikalavimus.

Žaliavoje, esant 21,0 % drėgmės, gaunamas granuliuotas produktas pasižymintis geriausia granuliometrine sudėtimi (4 bandinys), nes prekinės frakcijos, kurią sudaro 1–2 mm ir 2–3,15 mm granulės yra – 40,54 %. Todėl šis bandinys buvo analizuojamas nustatant kitas biriųjų trąšų savybes: 10 % tirpalo pH, 1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granulių statinį stiprį, piltinį (laisvai supiltų ir sutankintų granulių) tankį bei Stokso kriterijų (3.2.3.2 lent.).

3.2.3.2 lentelė. Granuliuoto KDF, gauto drėkinant vandeniu savybės

Band. Nr.	Granulių skersmuo, mm	10 % tirpalo pH	Statinis stipris, N / gran.	Granulių piltinis tankis, kg / m ³		Stokso kriterijus
				laisvai supiltų	sutankintų	
4	1–2	3,7	7,27*	778	805	0,02
	2–3,15	3,7	7,25**	765	790	0,03

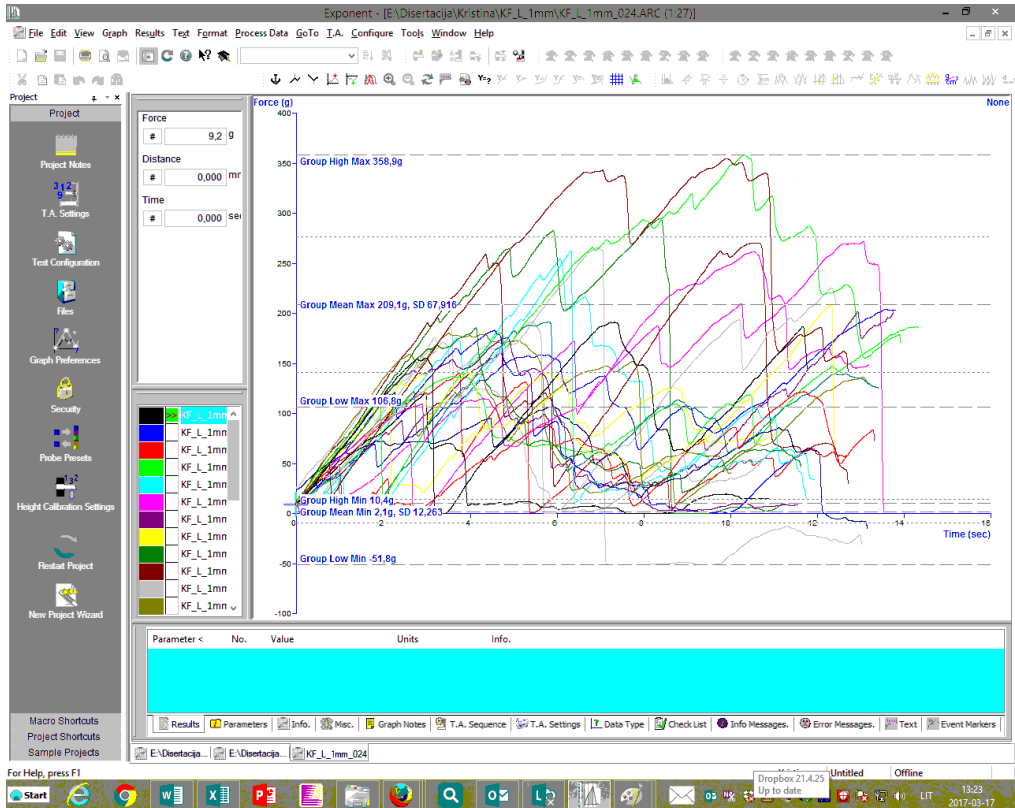
* – $S_x = 1,62$, $\delta_x = 0,76$, $\Delta = 0,0052$;

** – $S_x = 2,14$, $\delta_x = 1,00$, $\Delta = 0,0072$.

Iš pateiktų duomenų matyti, kad granulių statinis stipris gana mažas (~7,3 N/gran.), 10 % trąšų tirpalo terpė silpnai rūgšti, piltinis granulių tankis nedidelis.

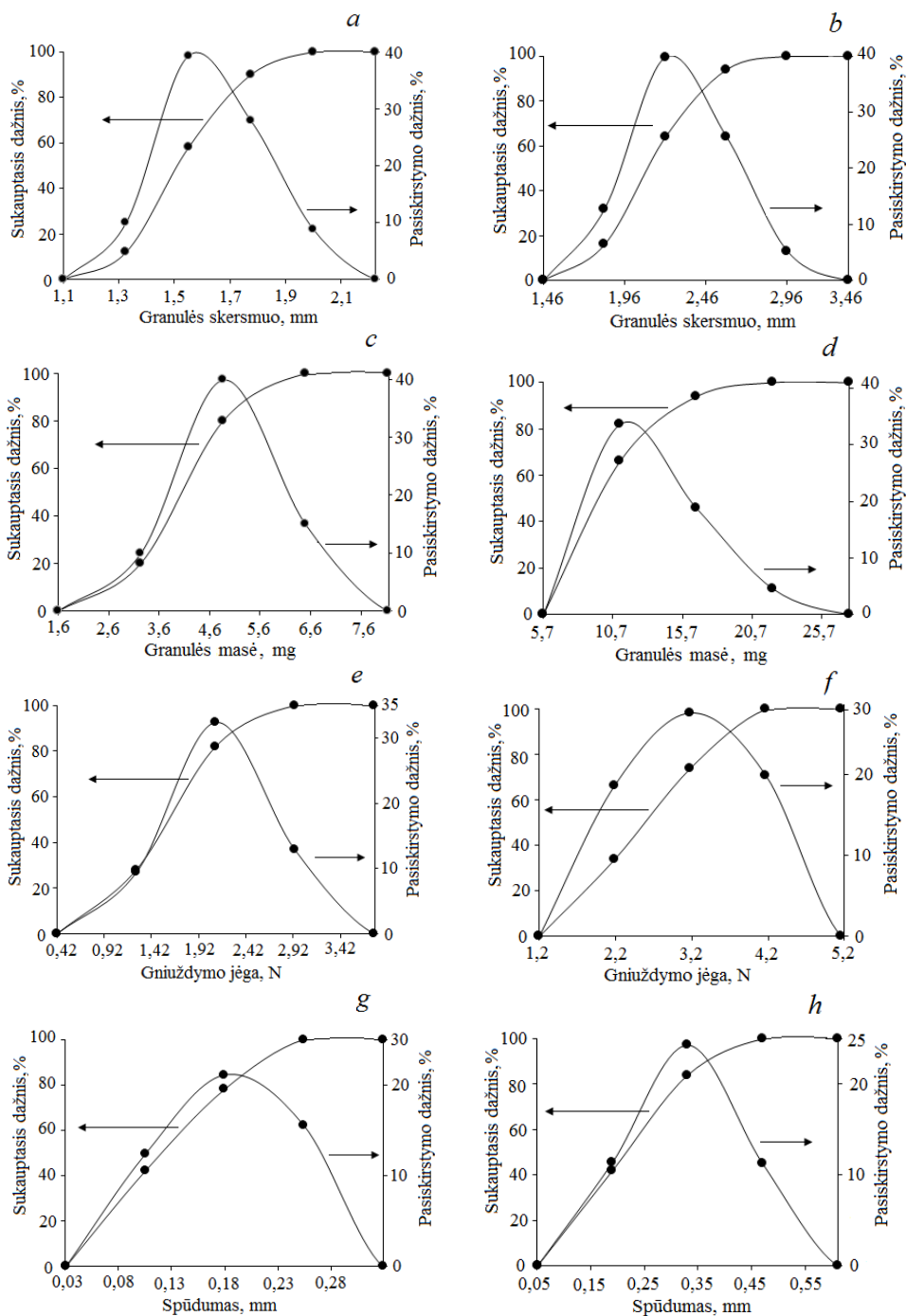
Apskaičiuotas Stokso kriterijus yra mažesnis už kritinį (žr. 1.3.1 sk.), o tai reiškia, kad granulių formavimasis vykdo dėl žaliavos dalelių sukibimo ir augimo, t. y. vykdo vadinamasis neineracinis augimas.

Norint išsamiau išanalizuoti granuliuoto KDF prekinės frakcijos (1–3,15 mm) savybes, „TA.XT plus Texture Analyzer“ analizatoriumi su programine įranga „Exponent“ buvo tirta 1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granulių pasiskirstymas bandinyje (imtis – 50 granuliu) (3.2.3.1, 3.2.3.2 pav.).



3.2.3.1 pav. Programinės įrangos „Exponent“ darbalaukio vaizdas

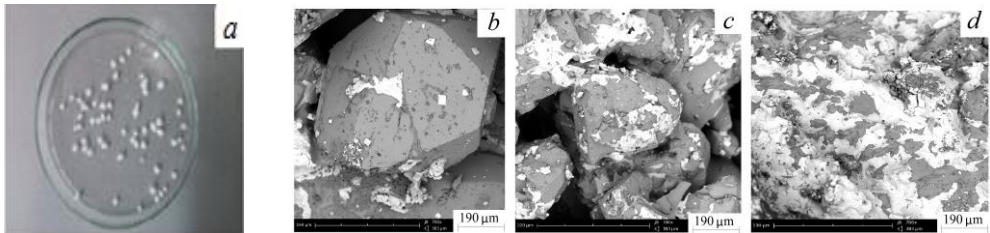
Analizuojant granuliuoto KDF pasiskirstymo pagal dydį duomenis (3.2.3.2 pav., *a*, *b*) matyti, kad 1–2 mm frakcijoje 40 % sudaro ~1,5 mm dydžio granulės, 2–3,15 mm frakcijoje tiek pat – ~2,3 mm granulės. Skirtingose frakcijose vyraujantis granulių skersmuo skiriasi ~0,8 mm. Granulių masė (3.2.3.2 pav., *c*, *d*) priklauso nuo jų dydžio ir: 1–2 mm frakcijoje svyruoja nuo 1,6 mg iki ~8 mg, o 2–3,15 mm frakcijoje – nuo 5,7 mg iki ~28 mg. Smulkesnėje frakcijoje vyrauja ~5 mg, o stambesnėje – ~11 mg masės granulės.



3.2.3.2 pav. Granuliuoto produkto, gauto drėkinant KDF vandeniu, granulių savybės (pasisirstymas pagal skersmenį, masę, gniuždymo jėgą, spūdumą), esant skirtingam granulės skersmeniui: *a, c, e, g* – 1–2 mm; *b, d, f, h* – 2–3,15 mm

Granuliuotas KDF neplastiškas, t. y. neatsparus gniuždymui, nes, kaip matyti iš 3.2.3.2 *e* ir *f* paveikslo duomenų, 1–2 mm frakcijos granulėms sugniuždyti pakanka 0,42–3,6 N, o 2–3,15 mm frakcijai – 1,2–5,2 N jėgos. Gniuždant granulių dydis sumažėja, 0,03–0,3 mm, esant smulkesnei (1–2 mm) frakcijai ir 0,05–0,6 mm, esant stambesnei (2–3,15 mm) frakcijai. Toks gana nemažas granulių matmenų pokytis, gniuždant 0,4–5,2 N jėga, gali būti aiškinamas anizometrinės formos granulėmis, susidarantiomis KDF granuliuojant tik su vandeniu.

Trąšų granulėms įvertinti naudojant optinį bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodus buvo padarytos nuotraukos, kurios pateiktos 3.2.3.3 paveiksle. Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad granuliavimui naudojant tik vandenį, granulės gaunamos netaisyklingos sferos formos, o tai neatitinka trąšoms keliamų reikalavimų ir nėra labai patogu, atsižvelgiant į biriųjų trąšų naudojimo įrenginius.



3.2.3.3 pav. Granuliuoto KDF, gauto drėkinant vandeniu, granulių (1–2 mm) nuotraukos: *a* – optinės ir *b–d* SEM, esant skirtingam didinimui

Apibendrinant gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad norint gauti granuliuoto pavidalo kalio dihidrofosfatą, reikėtų naudoti ne tik vandenį, bet ir kitus priedus, kurie pagerintų aglomeracijos procesą ir granulių fizikines bei mechanines savybes. Išanalizavus literatūrą apie granuliavimo technologijoje naudojamas rišamąsias medžiagas ir įvertinant, kad kalio dihidrofosfatą siekiama gauti kuo grynesnį, kaip riškis buvo pasirinkta celiuliozė, kurioje nėra papildomų augalų maisto medžiagų, bet ji pasižymi rišančiomis savybėmis.

KDF granuliavimui buvo naudota mikrokristalinė celiuliozė, kuri naudojama farmacijoje (MC–1) ir vanduo. Granuliavimui ruošiami 100 g bandiniai. Į žaliavas dėtas skirtingas celiuliozės kiekis ir išpurkšta tiek vandens, kad žaliavų mišinyje būtų ~21 % drėgmės. Celiuliozė įmaišoma į pradinį žaliavų mišinį, o vanduo išpurškiamas į jau homogenizuotą žaliavų mišinį. Celiuliozės kiekis pradinėje žaliavoje palaipsniui buvo didinamas (nuo 1 % iki 5%), siekiant gauti kuo geresnėmis fizikinėmis savybėmis pasižymintį produktą. Drėgnas žaliavų mišinys dozuojamas į granuliatorių. Po granuliavimo nustatytas granulių drėgnis, gautas produktas papildomai džiovintas, atvėsintas ir frakcionuotas. Gauti duomenys pateikti 3.2.3.3 lentelėje.

Iš 3.2.3.3 lentelėje pateiktų duomenų, matyti kad celiuliozės priedas pagerina granuliuoto kalio dihidrofosfato granulimetrinę sudėtį. Naudojant tą patį drėgmės kiekį ir ~1 % MC–1 prekinės frakcijos (1–3,15 mm) gaunama ~ 47 %, padidinus MC–1 iki ~2 % atitinkamai – ~58 %. Geriausia granulimetrine sudėtimi pasižymintis

granuliuotas produktas gaunamas, kai naudojama ~ 5 % MC-1 (10 bandinys) ir gaunama 71,86 % prekinės frakcijos.

3.2.3.3 lentelė. Produkto, gauto granuliuojant KDF su MC-1 bei vandeniu, granuliavimo sąlygos, granulimetrinė sudėtis ir drėgmė

Band. Nr.	Granuliavimo sąlygos		Granulimetrinė sudėtis, %					Drėgmės kiekis gran., %
	Drėgmės kiekis žal., %	MC-1 kiekis (s. m.), %	<1 mm	1–2 mm	2–3,15 mm	3,15–5 mm	>5 mm	
8	21,1	1	51,52	34,83	11,81	1,72	-	2,0
9	21,1	2	33,37	32,96	24,54	8,15	0,92	1,9
10	21,1	5	20,11	36,36	35,50	5,75	2,00	1,6

Pagal nustatytą granulimetrinę sudėtį išrinkus geriausią granuliavimo variantą buvo nustatyta šio bandinio (1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granulių) 10 % tirpalo pH, statinis stipris, piltinis (laisvai supiltų ir sutankintų granulių) tankis bei apskaičiuotas Stokso kriterijus (3.2.3.4 lent.).

3.2.3.4 lentelė. Granuliuoto produkto, gauto naudojant MC-1 ir vandenį, savybės

Band. Nr.	Granulių skersmuo, mm	10 % tirpalo pH	Statinis stipris, N / gran.	Granulių piltinis tankis, kg / m ³		Stokso kriterijus
				laisvai supiltų	sutankintų	
10	1–2	4,3	7,38*	785	810	0,02
	2–3,15	4,3	7,32**	770	790	0,04

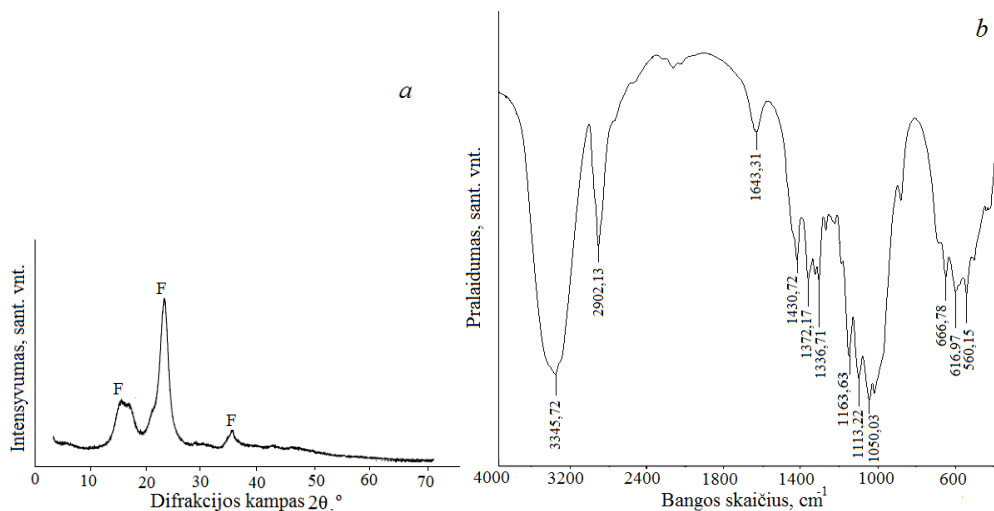
* – $S_x = 2,48$, $\delta_x = \pm 1,16$, $\Delta = 0,0078$;

** – $S_x = 2,38$, $\delta_x = \pm 1,11$, $\Delta = 0,0076$.

Iš 3.2.3.4 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad 10 bandinio (kuriame yra 5 % MC-1) granulių statinis stipris lyginant su granulių be celiuliozės statiniu stipriu praktiškai nepadidėja ir siekia – 7,32–7,38 N/gran. Taip pat, lyginant gryno KDF granules ir su celiuliozės priedu, minimaliai kinta laisvai supiltų ir sutankintų granulių piltinis tankis. 10 % trąšų tirpalo pH įdėjus MC-1 padidėja nuo 3,7 iki 4,3 ir tai yra teigiamas pokytis, nes trąšų pH vertė turėtų būti, kiek įmanoma, arčiau neutralios. Kadangi ir šiuo atveju Stokso kriterijus (0,02–0,04) yra mažesnis už kritinį, todėl galima teigti, kad granulių formavimasis vyko pagal tą patį neinerinio augimo mechanizmą.

Norint išsiaiškinti, kaip pasikeičia produkto cheminė sudėtis pridėjus MC-1 į žaliavos mišinį, buvo užrašyta granulių (1–2 mm) ir grynos mikrokristalinės celiuliozės (MC-1) rentgenodifrakcinės analizės kreivės bei IR spektrai, kurie pateikti 3.2.3.4 bei 3.2.3.5 paveiksluose. Rentgenodifrakcinės analizės kreivėje (3.2.3.4 pav., a) visos esančios smailės yra būdingosios mikrokristalinei iš medvilnės gautai celiuliozei (Camargo, 2011). Analizuojant IR spektrą, matyti, kad sutinkamai su J. Camargo (2011), mokslinėje publikacijoje pateiktais duomenimis, 3345,72 cm⁻¹ srityje esantys virpesiai būdingi –OH grupei (3.2.3.4 pav., b). Pagal tame pačiame moksliniame darbe pateiktus tyrimų rezultatus galima teigti, kad absorbcijos juostų

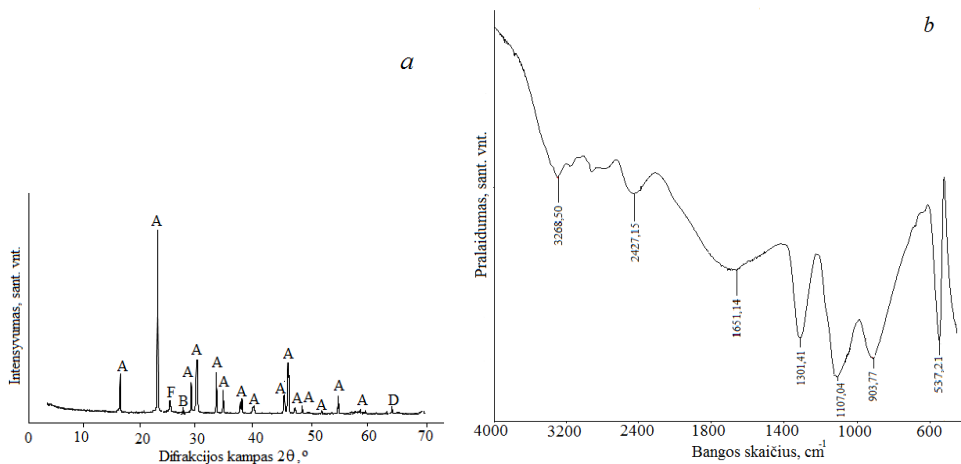
smailė 2902,13 cm^{-1} srityje būdinga $-\text{CH}$ ir $-\text{CH}_2$ funkcinė grupių valentiniams virpesiams. Smailės 1430,72–1336,71 cm^{-1} spektrų srityse gali būti priskirtos $-\text{CH}$ ir $-\text{OH}$ funkcinės grupės plokštuminiams virpesiams. Absorbcijos juostų smailės 1163,63–1050,03 cm^{-1} spektro dalyje priskiriamos C-O-C asimetriniams virpesiams.



3.2.3.4 pav. Mikrokristalinės celiuliozės MC-1: *a* – RSDA kreivė; *b* – IR spektras.
F – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Analizuojant granuliuoto KDF su celiuliozės MC-1 5 % priedu RSDA analizės kreivę (3.2.3.5 pav., *a*), beveik visos joje esančios smailės yra būdingos KH_2PO_4 ($d = 0,509; 0,372; 0,301; 0,291; 0,263; 0,254; 0,235; 0,198; 0,195; 0,174; 0,166; 0,156$ nm). Todėl galima teigti, kad KDF su celiulioze nereaguoja ir nesusidaro jokie nauji junginiai. Be to, MC-1 priedas iš esmės nepakeičia produkto sudėties, nes RSDA kreivėje atsiranda tik viena mažo intensyvumo smailė, būdinga celiuliozei (3.2.3.5 pav., *a*). Taip pat šioje RSDA kreivėje yra mažo intensyvumo KCl ($d = 0,315$ nm) ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($d = 0,149$ nm) smailės, kurios buvo identifikuotos analizuojant KF duomenis (3.1.2.1 pav.).

Kaip matyti iš 3.2.3.5, *b* paveikslė pateikto IR spektro, jame esančios smailės būdingos kalio dihidrofosfatui, o ne MC-1 (3.2.3.4 pav., *b*) ir tai patvirtina RSDA analizės duomenis.



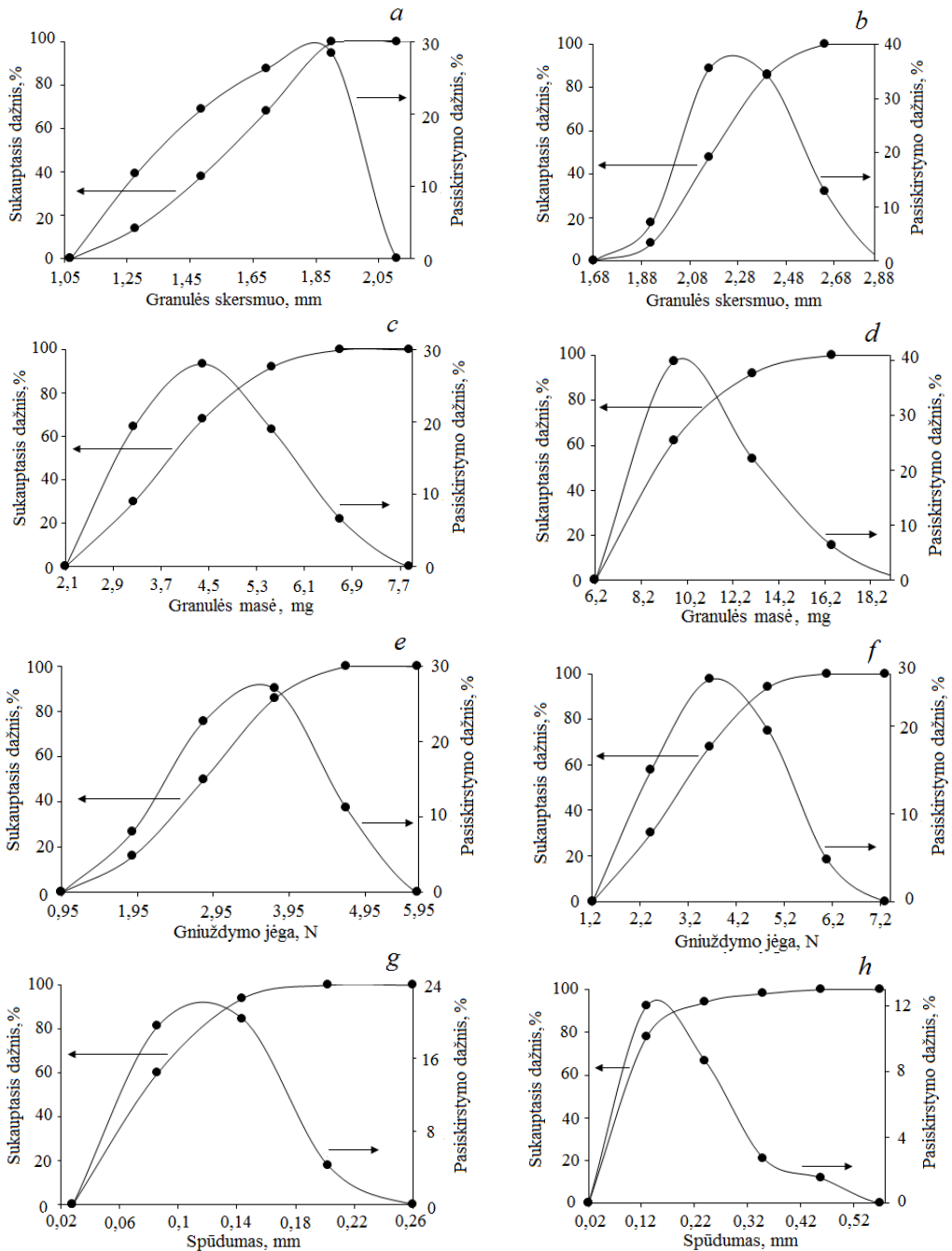
3.2.3.5 pav. Granuliuoto produkto, gauto naudojant 5 % MC–1 priedą ir drėkinant vandeniu: *a* – RSDA kreivė; *b* – IR spektras.
 A – KH_2PO_4 , B – KCl, D – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, F – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Granuliuoto KDF su 5 % MC–1 priedu granulės buvo tiriamos jas gniuždant, nustatant pasiskirstymą pagal masę ir skersmenį (3.2.3.6 pav.).

Iš 3.2.3.6 *a* ir *b* paveikslė pateiktų sukaupito dažnio ir pasiskirstymo kreivių matyti, kad 1–2 mm skersmens frakcijos granulių pasiskirstymo kreivės maksimumas pasislinkęs į didesnių dalelių sritį ir čia vyrauja ~1,9 mm skersmens granulės. Tuo tarpu 2–3,15 mm frakcijoje – pasiskirstymas labiau atitinka Gauso kreivę ir vyrauja ~2,3 mm granulės.

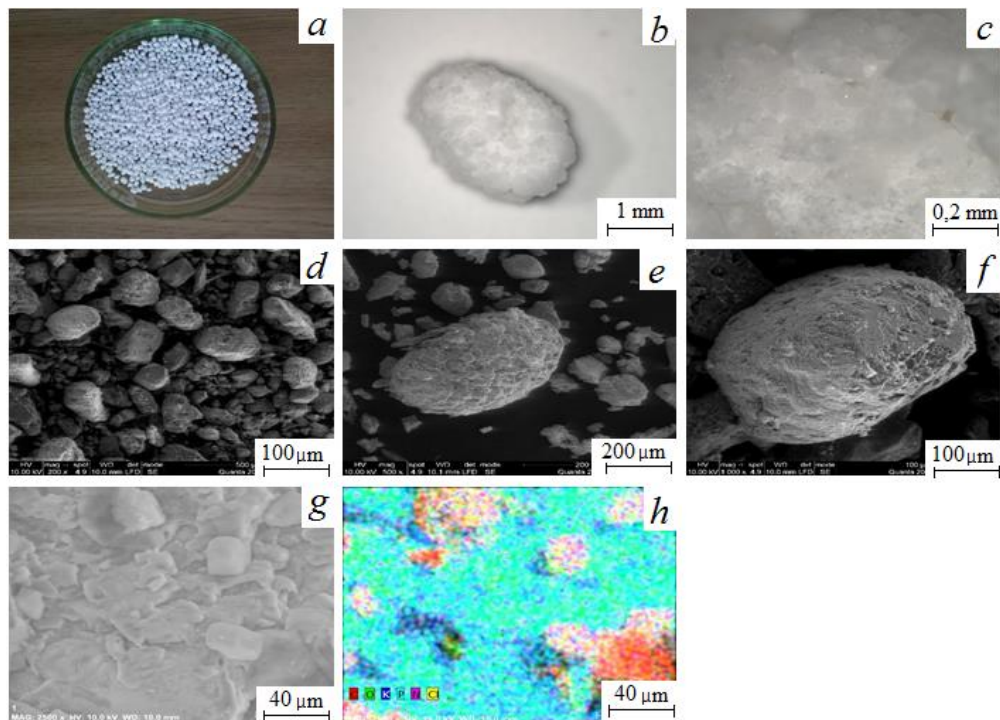
Analizuojant granulių pasiskirstymą pagal masę (3.2.3.6 pav., *c*, *d*), galima pastebėti, kad abiem atvejais granulių svoris kinta gana plačiose ribose: atitinkamai 2,1–7,6 mg ir 6,2–16,2 mg, o tai leidžia daryti prielaidą, kad granulėse MC–1 pasiskirsčiusi netolygiai.

3.2.3.6, *e* ir *f* paveiksluose pateiktas 1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granulių pasiskirstymas pagal gniuždymo jėgą, apibūdinančią granuliuoto produkto plastiškumą. Ir mažesnių, ir didesnių granulių atveju, pasiskirstymo kreivės praktiškai atitinka klasikinę Gauso kreivę ir 1–2 mm frakcijoje didžiausią dalį sudaro granulės, kurioms sugniuždyti reikia ~3,5 N jėgos, o 2–3,15 mm skersmens granulėms – ~3,7 N jėgos. Gniuždant granulės išmatuotas jų tūrio sumažėjimas prieš sutraiškymą, kuris siejamas su plastiškumu. Pagal gautus rezultatus (3.2.3.6 pav., *g*, *h*) matyti, kad jis priklauso nuo granulių dydžio ir yra 0,03–0,23 mm (1–2 mm frakcijos), 0,02–0,57 mm (2–3,15 mm frakcijos) granulėms.



3.2.3.6 pav. Granulioto produkto, gauto drėkinant KDF vandeniu ir naudojant 5 % MC–1 priedą, granulių savybės (pasiskirstymas pagal skersmenį, masę, gniuždymo jėgą, spūdumą), esant skirtingam granulių skersmeniui: *a, c, e, g* – 1–2 mm; *b, d, f, h* – 2–3,15 mm

Norint įvertinti, kaip tolygiai MC–1 pasiskirsto pagrindinėje medžiagoje, buvo padarytos granuliuotų trąšų nuotraukos optiniu bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu (3.2.3.7 pav.).



3.2.3.7 pav. Granuliuoto produkto, gauto naudojant 5 % MC–1 ir drėkinant vandeniu, granulių nuotraukos: *a* – fotografinė (1–2 mm); *b–c* – optinės mikroskopijos (1–3,15 mm); *d–f* – SEM (<1 mm), skirtingas didinimas; *g–h* – EDS metodu gautos elementų žemėlapių nuotraukos (<1 mm)

Iš 3.2.3.7 paveiksle pateiktų nuotraukų (*a, b, d–f*) matyti, kad granuliavimui naudojant farmacinę celiuliozę, formuojasi labiau sferinės formos granulės, nei granuliuojant tik su vandeniu. Tačiau analizuojant elementų pasiskirstymo žemėlapi (h), galima būtų teigti, kad pradinės žaliavos mišinyje celiuliozė pasiskirsto netolygiai, o atskirais fragmentais.

Kadangi MC–1 naudojimas pagerina tokias granuliuoto produkto savybes, kaip granulimetrinė sudėtis ir pH, tačiau nepadidina granulių statinio stiprio ir netolygiai pasiskirsto granuleje, todėl buvo parinkta kitos rūšies celiuliozė, kuri yra skirta chromatografijai (MC–2) ir yra pigesnė. Susintetintas kalio dihidrofosfatas buvo granuliuotas naudojant skirtingą kiekį (nuo 2 % iki 5 %) celiuliozės ir skirtingą kiekį (nuo 10 cm³ iki 19 cm³) vandens. Drėgmės ir celiuliozės kiekis žaliavų mišinyje buvo keičiamas, siekiant gauti kuo geresnėmis fizikinėmis savybėmis pasižymintį produktą. Granuliavimui buvo ruošti 100 g bandiniai. Celiuliozė įmaišoma į pradinį žaliavų mišinį, vandeniu išpurškiamas į sumaišytas žaliavas prieš granuliatorių.

Drėgnas mišinys dozuojamas į granuliatorių ir granuliuojamas išlaikant tas pačias sąlygas (temperatūrą, apsisukimų skaičių, trukmę, posvyrio kampą). Po granuliavimo nustatytas gauto produkto drėgnis, granulės džiovintos, atvėsintos ir frakcionuotos. Duomenys gauti granuluojant KDF su MC–2 celiulioze ir drėkinant vandeniu, pateikti 3.2.3.5 lentelėje.

3.2.3.5 lentelė. Produkto, gauto granuluojant KDF su MC–2 bei vandeniu, granuliavimo sąlygos, granulimetrinė sudėtis ir drėgmė

Band. Nr.	Granuliavimo sąlygos		Granulimetrinė sudėtis, %					Drėgmės kiekis gran., %
	Drėgmės kiekis žal., %	MC–2 kiekis (s.m.), %	<1 mm	1–2 mm	2–3,15 mm	3,15–5 mm	>5 mm	
11	21,9	2	53,33	34,49	10,73	1,44	-	2,1
12	24,1	2	38,96	10,56	1,39	14,18	28,82	2,0
13	23,2	3	2,62	1,95	2,63	7,76	82,99	1,9
14	22,6	3	48,36	33,55	10,76	5,79	1,39	2,0
15	20,3	3	85,33	9,47	2,94	2,12	-	2,1
16	21,2	3	85,68	11,57	1,66	0,36	0,75	2,0
17	21,3	4	85,00	12,87	1,29	0,77	-	2,2
18	22,3	4	10,70	13,55	16,03	26,26	33,47	2,1
19	16,7	5	93,50	6,00	0,36	-	-	2,4
20	18,6	5	83,70	15,15	1,04	-	-	2,1
21	21,4	5	21,23	28,44	36,18	12,70	1,43	1,7

Pagal 3.2.3.5 lentelėje pateiktus duomenis matyti, kad prekinės frakcijos (1–3,15 mm) granulių susidaro ~45 %, tačiau praktiškai nėra granulių, didesnių nei 3,15 mm. Tuo tarpu su tuo pačiu celiuliozės kiekiu, bet padidinus drėgmės iki ~24 %, sumažėja (iki ~12 %) 1–3,15 mm skersmens granulių ir susiformuoja net iki ~43 % granulių, didesnių nei 3,15 mm. Abiem atvejais (11 ir 21 ban.) produkto drėgmė po džiovavimo sudaro ~2 %. MC–2 kiekį padidinus iki ~3 % ir vandens kiekį didinant nuo 20,3 % iki ~23,2 % pastebėta tokia pati tendencija: esant mažiausiam drėgmės kiekiui, daugiausiai (~85 %) susiformavo smulkiosios (<1 mm) frakcijos, o esant didžiausiam – ~83 % granuliuotame produkte sudarė granulės, kurių skersmuo didesnis už 5 mm. Su ~3 % MC–2 priedu didžiausias prekinės frakcijos kiekis (~44,31 %) buvo gautas, žaliavose esant ~22,6 % drėgmės. Nepriklausomai nuo drėgmės kiekio žaliavų mišinyje, produkte po džiovavimo drėgmė sudarė ~2 %.

Į KDF įdėjus 4 % celiuliozės ir drėkinant vandeniu, žaliavų mišinio drėgmė sudarė 21,3 % ir 22,3 %. Nežiūrint to, kad drėgmės kiekis skyrėsi tik 1 %, gauta granulimetrinė sudėtis skyrėsi iš esmės: pirmuoju atveju smulkioji (<1 mm) frakcija sudarė 85 % ir stambiosios (>5 mm) frakcijos nesusidarė, o antruoju atitinkamai – susidarė 10,7 % ir 33,5 % didesnių nei 5 mm granulių.

Kadangi analizuojant granulimetrinės sudėties rezultatus nustatyta, kad bandiniuose, kuriuose celiuliozė sudarė 1–3 %, granulių dydis labiau priklauso nuo žaliavose esančios drėgmės, o ne nuo celiuliozės kiekio, MC–2 kiekis padidintas iki 5 % (19–21 ban.), o drėgmė žaliavų mišinyje sumažinta iki 16,7–21,4 %. Esant 16,7 % ir 18,6 % drėgmės, granulimetrinė sudėtis labai panaši: smulkiosios frakcijos susidarė 93,5 % ir 83,7 %, prekinės – 6,4 % ir 16,2 %, o stambiosios nesusidarė. Drėgmei žaliavų mišinyje sudarant 21,4 % granulimetrinė sudėtis pasikeitė: smulkioji (<1 mm) frakcija granuliuotame produkte sudarė 21,2 %, stambioji (>3,15 mm) ~14 %, o prekinė frakcija (1–3,15 mm) sudarė 64,6 %. Drėgmės kiekis po džiovavimo, džiovinant iki pastovios masės, buvo ~2 %.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad pagal granulimetrinę sudėtį geriausi rezultatai gauti 21 bandinyje, kuris sugranuliuotas naudojant 5 % MC–2 ir 21,4 % drėgmės. Šio bandinio 1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granulės buvo analizuojamos išsamiau, t. y. nustatyta jų 10 % tirpalo pH, statinis stipris, laisvai supiltų ir sutankintų granulių piltinis tankis bei apskaičiuotas Stokso kriterijus (3.2.3.6 lent.).

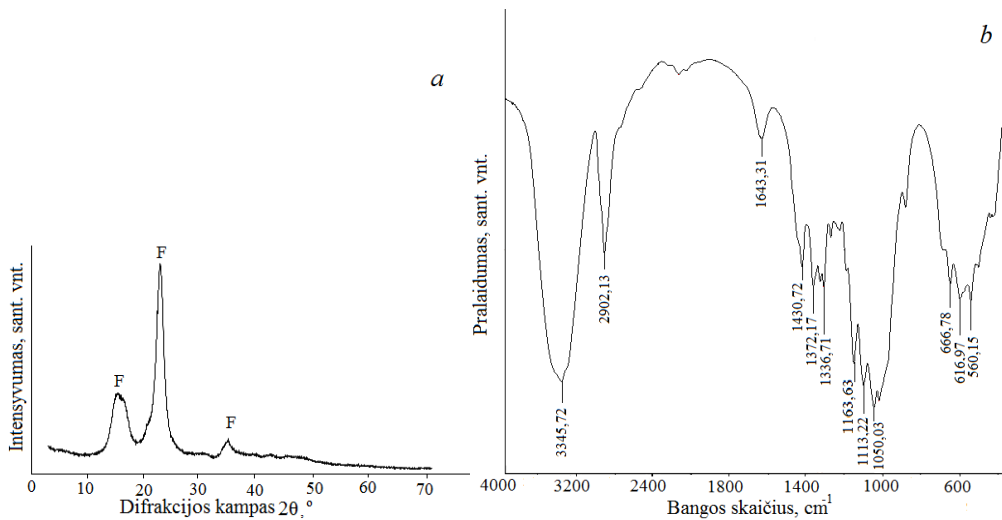
3.2.3.6 lentelė. Granuliuoto produkto, gauto naudojant MC–2 ir vandenį, savybės

Band. Nr.	Granulių skersmuo, mm	10 % tirpalo pH	Statinis stipris, N / gran.	Granulių piltinis tankis, kg / m ³		Stokso kriterijus
				laisvai supiltų	sutankintų	
21	1–2	3,9	9,22*	810	840	0,02
	2–3,15	3,9	8,24**	770	790	0,04

* – $S_x = 2,40$, $\delta_x = 1,12$, $\Delta = 0,0061$;

** – $S_x = 2,54$, $\delta_x = 1,18$, $\Delta = 0,0072$.

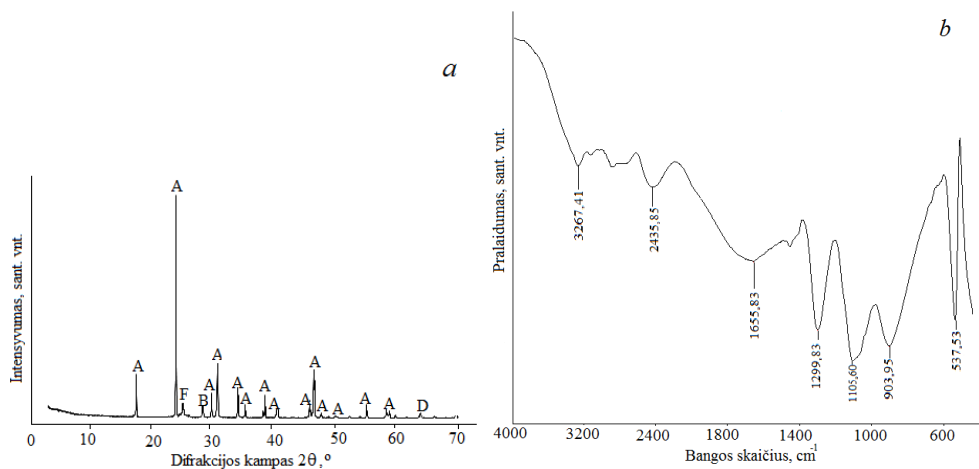
Iš 3.2.3.6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad, naudojant MC–2 granulių statinis stipris gaunamas didesnis (8,24–9,22 N/gran.) nei granulių, kurios buvo gautos naudojant MC–1. Piltinio granulių tankio vertės gautos labai panašios su abiejų celiuliozių 5 % priedu. 10 % koncentracijos tirpalo pH vertė granuliuojant su MC–2 sumažėja iki 3,9 lyginant su pH verte 4,3, kuri buvo nustatyta granuliuojant su MC–1. Tačiau su bet kurios celiuliozės priedu pH vertė yra didesnė nei gryno KDF (3.2.3.6 lent.). Tuo tarpu Stokso kriterijus gaunamas toks pats, kaip ir granuliuojant su MC–1 celiulioze. Vadinas, visais atvejais granuliavimo procesas vyksta dėl žaliavų dalelių sulipimo ir granulių augimo. Norint išsiaiškinti, kaip pasikeičia produkto cheminė sudėtis pridėjus MC–2 į žaliavos mišinį, buvo užrašyta granulių (1–2 mm) ir grynos mikrokristalinės celiuliozės (MC–2) rentgenodifrakcinės analizės kreivės bei IR spektrai, kurie pateikti 3.2.3.8 bei 3.2.3.9 paveiksluose.



3.2.3.8 pav. Mikrokrystalinės celiuliozės MC-2: *a* – RSDA kreivė; *b* – IR spektras.
F – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Gauti celiuliozės MC-2 RSDA ir IR duomenys (3.2.3.8 pav.) praktiškai identiški kaip ir MC-1 atveju (3.2.3.4 pav.). Tai leidžia daryti prielaidą, kad abiejų rūšių celiuliozė yra tos pačios prigimties.

Atlikus granuliuoto KDF su 5 % MC-2 celiuliozės priedu ir drėkinant vandeniu instrumentinę analizę (RSDA, IR), buvo gauti duomenys, kurie pateikti 3.2.3.9 paveiksle.



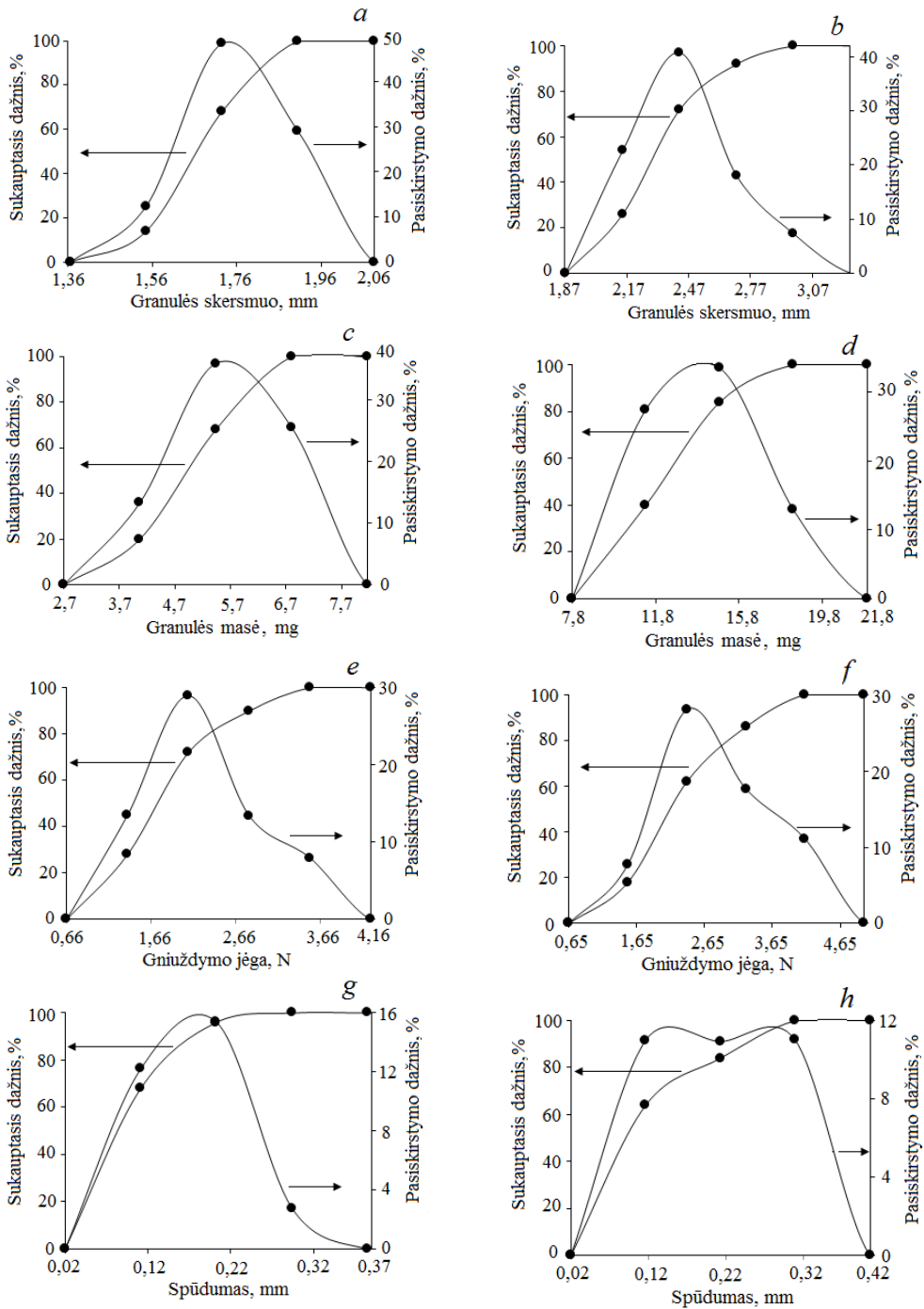
3.2.3.9 pav. Granuliuoto produkto, gauto naudojant 5 % MC-2 priedą ir drėkinant vandeniu:
a – RSDA kreivė; *b* – IR spektras.
A – KH_2PO_4 , B – KCl, D – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, F – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Didžioji dalis RSDA kreivėje (3.2.3.5 pav., *a*) matomų smailių yra būdingos kristaliniam KDF. Todėl, kaip ir naudojant MC–1, galima teigti, kad KDF su celiulioze nereaguoja ir nesudaro naujų junginių bei iš esmės nepakeičia produkto sudėties. RSDA kreivėje yra kelios mažo intensyvumo smailės, būdingos celiuliozei, kalio chloridui ir amonio dihidrofosfatui.

IR spektre esančių absorbcinių juostų virpesių dažnių intervalas taip pat atitinka KDF. Todėl galima teigti, kad 5 % MC–2 celiuliozės priedas iš esmės nepakeičia granuliu cheminės sudėties.

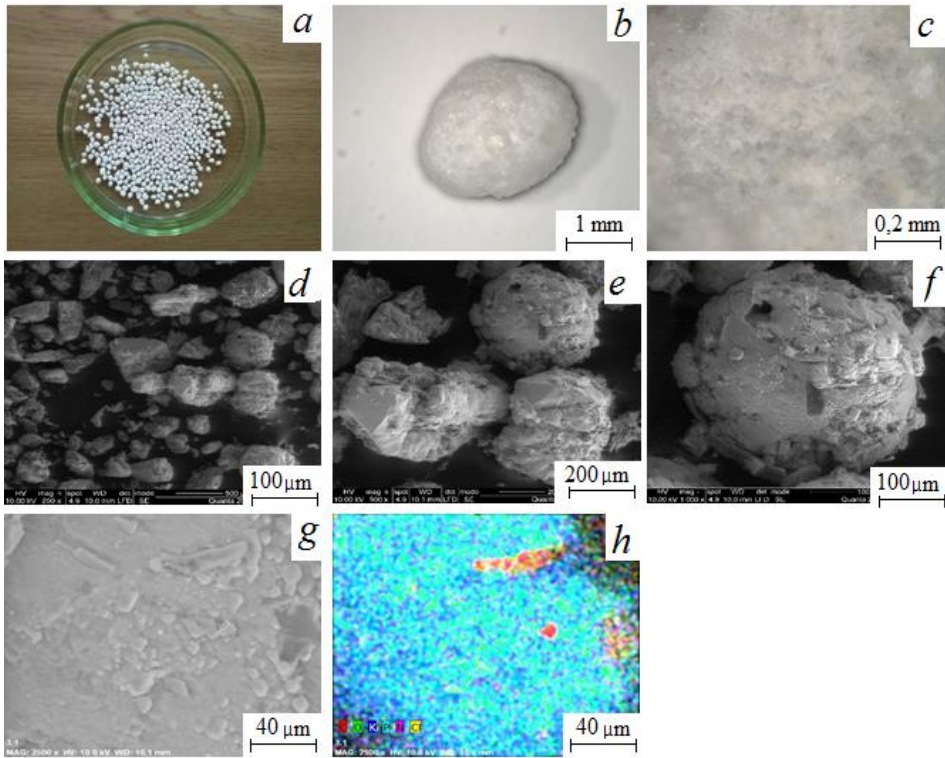
Buvo ištirtas granuliuoto KDF su 5 % MC–2 priedu produkto, sudaryto iš 1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granuliu, atsparumas gniuždymui ir gauti rezultatai pateikti 3.2.3.10 paveiksle. 1–2 mm frakcijoje vyrauja t. y. 45 % sudaro ~1,7 mm granulės, o 2–3,15 mm – 40 % sudaro 2,3 mm granulės (3.2.3.10 pav., *a*, *b*). Pagal vyraujančių (40 % ir 45 %) granuliu dydį (1,7–2,3 mm) galima teigti, kad prekinė produkto frakcija, imant 1–3,15 mm skersmens granules, bus gana vienoda ir produktas šiuo požiūriu kokybiškas. Tačiau analizuojant granuliu masės pasiskirstymą (3.2.3.10 pav., *c*, *d*) abiejose frakcijose matomas didelis intervalas: 1–2 mm granuliu masė kinta nuo 2,7 mg iki ~8 mg, o 2–3,15 mm nuo 7,8 mg iki 21,8 mg. Tokius rezultatus būtų galima paaiškinti nevienodu KDF ir MC–2 pasiskirstymu granulėse. Abiem atvejais vyraujančios masės granules (1–2 mm frakcijoje ~5,7 mg, o 2–3,15 mm frakcijoje ~15 mg) sudaro po 35 % bendrame pasiskirstyme pagal svorį.

Nepaisant to, kad granuliu masė skiriasi jėga, kuri reikalinga granules sugniuždyti, kinta labai panašiai šiame intervale ir 1–2 mm, ir 2–3,15 mm atveju (3.2.3.10 pav., *e*, *f*). Gniuždymo jėga kinta atitinkamai 0,66–4,16 N ir 0,65–4,65 N ribose. Didžiausią dalį (po 30 %) šiuose bandiniuose sudaro granules, kuriu gniuždymui reikalinga 2,2–2,4 N jėga. Tokios gniuždymo jėgos vertės leidžia daryti išvadą, kad granules nėra atsparios gniuždymui, t. y. nėra plastiškos. Tai patvirtina ir rezultatai, gauti matuojant granuliu suspaudimą prieš joms sutrupant (3.2.3.10 pav., *g*, *h*). Veikiant minėto dydžio jėga, granules galima suspausti 0,02–0,4 mm, o toliau vykту jų suirimas.



3.2.3.10 pav. Granuliuoto produkto, gauto drėkinant KDF vandeniu ir naudojant 5 % MC–2 priedą, granulių savybės (pasiskirstymas pagal skersmenį, masę, gniuždymo jėgą, spūdomą), esant skirtingam granulės skersmeniui: *a, c, e, g* – 1–2 mm; *b, d, f, h* – 2–3,15 mm

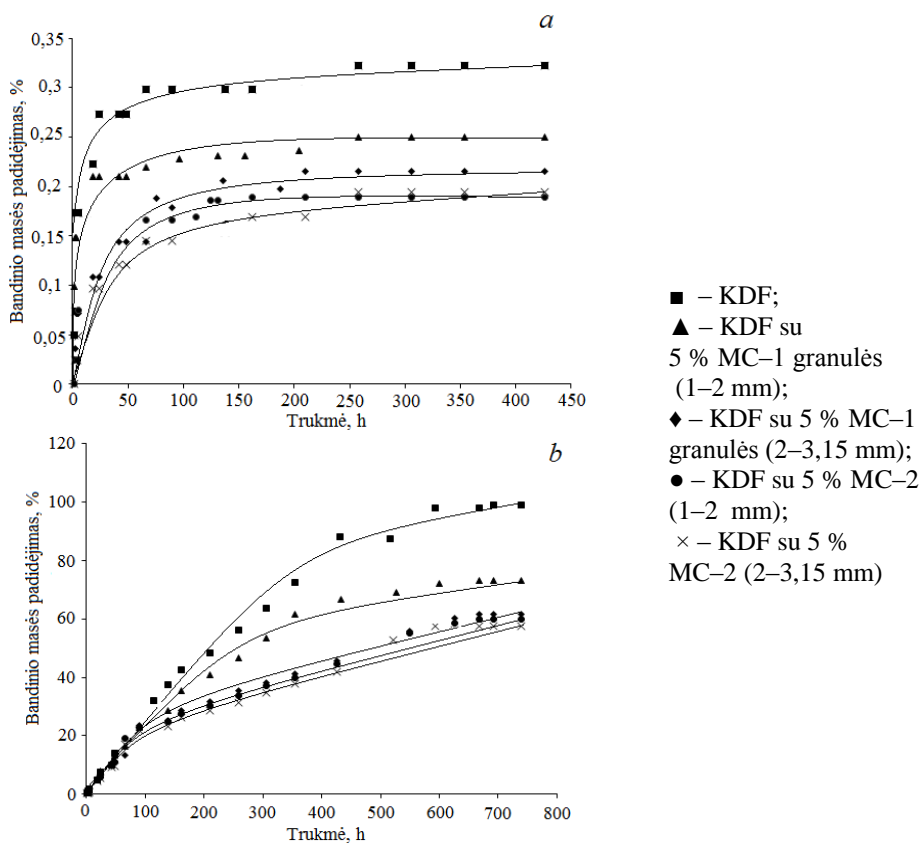
Granulių homogeniškumui įvertinti buvo padarytos trąšų nuotraukos naudojant optinį bei SEM mikroskopus (3.2.3.11 pav.).



3.2.3.11 pav. Granulioto produkto, gauto naudojant 5 % MC–2 priedą ir drėkinant vandeniu, granulių nuotraukos: *a* – fotografinės (1–2 mm); *b–c* – optinės mikroskopijos (3,15–4 mm); *d–f* – SEM (<1 mm), skirtingas didinimas; *g–h* – EDS metodu gautos elementų žemėlapių nuotraukos (<1 mm)

Iš 3.2.3.11 paveiksle pateiktų nuotraukų (*a*, *b*, *d–f*) matyti, kad granuliavimui naudojant mikrokristalinę celiuliozę MC–2, formuojasi beveik sferinės granulės. Įvertinus granulių skerspjūvio nuotraukas (*c*, *g–h*), padarytas skirtingais būdais, galima būtų teigti, kad pradinėje žaliavoje ši celiuliozė pasiskirsto gana tolygiai (3.2.3.11 pav., *h*).

Granulių higroskopiškumui įvertinti buvo nustatyta, kaip kinta 1–2 mm ir 2–3,15 mm skersmens granulių bandinio masė, vykstant vandens garų adsorbcijai. Tos pačios frakcijos, tačiau skirtingos sudėties granulės (tik KDF, KDF su 5 % MC–1, KDF su 5 % MC–2) buvo laikomos pastovios temperatūros ir pastovios santykinės drėgmės sąlygomis 800 valandų, ir fiksuojamas kiekvieno bandinio masės pokytis. Viename eksikatoriuje bandiniai buvo laikomi virš sotaus NaNO₂ tirpalo, palaikant 73–75 % drėgmę ir 20–22 °C temperatūrą (3.2.3.12 pav., *a*), kitame – virš vandens, palaikant 96–98 % drėgmę ir 20–22 °C temperatūrą (3.2.3.12 pav., *b*).



3.2.3.12 pav. Bandinio masės padidėjimo priklausomybė nuo trukmės, laikant granules: *a* – virš NaNO₂ tirpalo, *b* – virš H₂O

Atlikti vandens garų adsorbcijos tyrimai parodė, kad laikant virš sotaus NaNO₂ tirpalo daugiausiai drėgmės visų rūšių granulės adsorbavo per pirmąsias 25 valandas, o virš vandens – per 90 valandų. Vėliau adsorbcijos procesas sulėtėjo. Iš 3.2.3.12 a ir b paveiksle esančių kreivių matyti, kad granulės virš sotaus NaNO₂ tirpalo praktiškai neadsorbuoja: 0,17–0,32 %, tuo tarpu virš vandens sugeria labai daug vandens garų, atitinkamai – 45–95 %. Maksimalus adsorbuotų vandens garų kiekis laikant bandinius virš sotaus NaNO₂ tirpalo pasiektas po 250 val. arba po 500 val. – virš vandens. Vertinant celiuliozės priedo įtaką trašų higroskopiškumui, matyti, kad celiuliozės priedas mažina granuliu adsorbuotą vandens garų kiekį lyginant su grynu KDF. Be to, MC-2 veikia efektyviau nei MC-1.

3.3. Skystosios kompleksinės trašos

Bet kurioje pramonės šakoje, ir ypač chemijos, gaminant įvairius produktus vienas iš ekonominiu ir aplinkosauginiu požiūriu teigiamų aspektų yra beatliekinės technologijos sukūrimas ir naudojimas. Vykdamas kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją susidaro ne tik kietoji fazė, kurioje yra KDF kristalai, bet

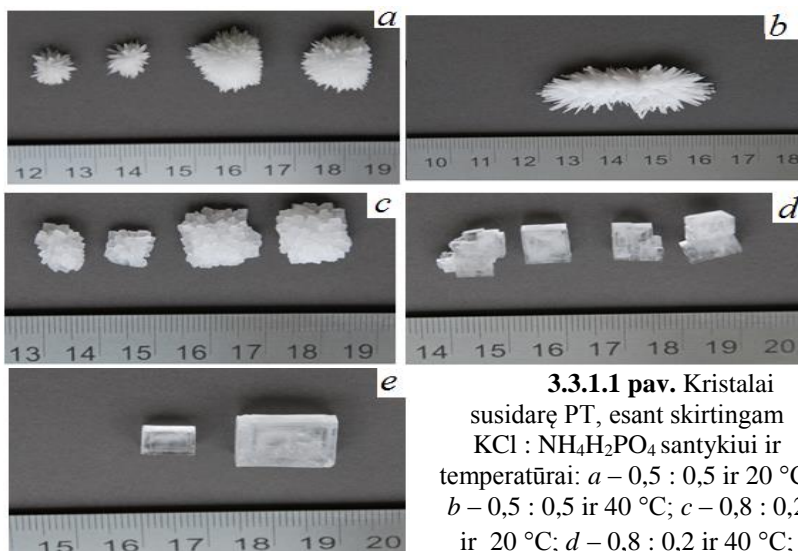
ir skystoji fazė, kurioje priklausomai nuo konversijos sąlygų gali būti įvairios NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} ir Cl^- jonų koncentracijos. Kadangi šiuose pokristalizaciniuose tirpaluose yra pagrindinių (N, P, K) augalų maisto medžiagų, būtų tikslinga juos panaudoti skystosioms trąšoms gaminti. Tuo pačiu būtų sprendžiamos aplinkosauginė problema, atsirandanti dėl didelio skystosios fazės, kaip KDF gamybos atliekos, susidarymo.

3.3.1. Skystosios fazės savybės ir vertinimas

Vykstant reakcijai vandeniniuose kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato tirpaluose kietojoje fazėje susidaręs kristalinis kalio dihidrofosfatas nufiltruojamas. Filtrate lieka pokristalizacinis tirpalas (PT), kurio cheminė sudėtis buvo ištirta ir aptarta 3.1.1 poskyryje. Minėtame skyriuje pateikti rezultatai (3.1.1.2 lent.) leidžia teigti, kad nepriklausomai nuo konversijos vykdymo sąlygų visuose PT yra mažesnė arba didesnė augalų maisto medžiagų (AMM) ir chloro koncentracija. Todėl šie tirpalai įvertinus jų chemines ir fizikines savybes galėtų būti naudojami skystosioms kompleksinėms trąšoms (SKT) gaminti.

Po KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ konversijos likusius pokristalizacinius tirpalus laikant kambario sąlygomis (18–19 °C temperatūroje) buvo pastebėta, kad po 5–7 dienų kai kuriuose tirpaluose susidaro įvairios formos kristalai. Kaip matyti iš 3.3.1.1 paveikslėlyje pateiktų nuotraukų, esant skirtingam moliniam santykiui ir skirtingai konversijos temperatūrai, susidariusiuose pokristalizaciniuose tirpaluose kristalų morfologija skiriasi, atitinkamai susiformuoja „aštrios adatos“ arba tetragonalinės prizmės.

Nustatyta, kad PT, kurie susidarė vykdant konversiją 20 °C ir 40 °C temperatūroje bei esant pradinių medžiagų moliniam santykiui 0,5 : 0,5 (3.3.1.1 pav. *a*, *b*), išsikristalizavo mažų struktūrinių elementų („aštrių adatų“) sancaupos. Kai KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykis buvo 0,8 : 0,2, o temperatūra 20 °C (3.1.1.2 pav., *c*) PT susidaro kristalai, kurių forma artima tetragonalinės formos kristalams, tačiau jie kaip ir „aštrios adatos“ sudaro sancaupas iš mažų struktūrinių elementų. Nekeičiant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykio, tačiau keliant konversijos temperatūrą, formuojasi vis didesni, atskiri ir taisyklingesnės tetragonalinės formos kristalai (3.1.1.2 pav., *d* ir *e*). Šie kristalai susidaro, kai PT yra daugiausiai chloro ir kalio (3.1.1.2 lent.) bei mažiausiai azoto ir fosforo, todėl galima daryti prielaidą, kad minėtais atvejais kristalizuojasi kalio chloridas. „Aštrios adatos“ formuojasi, kai skystojoje fazėje yra daugiau azoto ir fosforo bei mažiau kalio ir chloro, todėl tikėtina, kad šiuose tirpaluose kristalizuojasi amonio dihidrofosfatas. Šie rezultatai sutampa su K. Srinivasan (1994) pateiktais tyrimų duomenimis.



3.3.1.1 pav. Kristalai susidarę PT, esant skirtingam KCl : NH₄H₂PO₄ santykiui ir temperatūrai: *a* – 0,5 : 0,5 ir 20 °C; *b* – 0,5 : 0,5 ir 40 °C; *c* – 0,8 : 0,2 ir 20 °C; *d* – 0,8 : 0,2 ir 40 °C; *e* – 0,8 : 0,2 ir 60 °C

Įvertinant šią savaiminę lėtą kristalizaciją galima teigti, kad visais atvejais kristalų formavimasis skystojoje fazėje reiškia tirpaluose esančią didelę įvairių druskų koncentraciją. Tai tik patvirtina anksčiau padarytas prielaidas, kad po konversijos likusi skystoji fazė galėtų būti naudojama skystosioms trąšoms gaminti.

Atsižvelgiant į 3.1.1 poskyryje pateiktas geriausias KDF gavimo sąlygas, didžiausias dėmesys buvo skirtas skystajai fazei, susidarančiai reaguojant KCl ir NH₄H₂PO₄ santykiu 0,8 : 0,2 ir esant 40 °C ir 60 °C temperatūrai. Be to, SKT savybių priklausomybei nuo SF esančių augalų maisto medžiagų koncentracijai įvertinti tyrimams buvo naudojama ir kitose konversijos temperatūrose (20 °C ir 80 °C) susidariusi skystoji fazė.

Norint po konversijos atskirus kristalinį KDF likusius PT panaudoti skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti, būtina nustatyti pagrindines jų savybes, kurios paprastai naudojamos kaip SKT rodikliai, t. y.: cheminę sudėtį, kristalizacijos temperatūrą, pH, klampą, tankį. Šios savybės buvo ištirtos ir yra pateiktos 3.3.1.2 lentelėje.

3.3.1.2 lentelė. Konversijos metu susidariusios skystosios fazės, esant KCl : NH₄H₂PO₄ = 0,8 : 0,2 ir skirtingai temperatūrai, fizikinės ir cheminės savybės

Konversijos temperatūra, °C	AMM koncentracija, %			Cl konc., %	pH	Kristalizacijos temperatūra, °C	Klampa, mm ² /s	Tankis, g/cm ³
	N	P ₂ O ₅ **	K ₂ O*					
20	1,19	2,55	16,02	13,52	4,0	18,0	1,02	1,16
40	1,25	1,06	26,55	13,42	3,8	18,0	1,03	1,16
60	1,39	2,55	14,96	13,71	3,5	19,0	1,02	1,18
80	1,45	1,91	15,36	13,63	3,9	16,0	1,05	1,15

* – P, pagal trąšų reglamentą, perskaičiuotas į P₂O₅;

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

Iš 3.3.1.2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad PT yra nuo 1,19 % iki 1,45 % azoto, nuo 14,96 % iki 26,55 % kalio (perskaičiuoto į K_2O), nuo 1,06 % iki 2,55 % fosforo (perskaičiuoto į P_2O_5) ir nuo 13,42% iki 13,71 % chloro. Tokios savybės kaip tankis ir klampa visiškai nepriklauso nuo konversijos temperatūros bei atitinka SKT keliamus reikalavimus. Šių tirpalų pH taip pat praktiškai nepriklauso nuo temperatūros, yra silpnos rūgštinės terpės ir svyruoja labai siaurame intervale (3,5–4,0). Paprastai SKT pH vertė turi būti ne mažesnė nei 3,5, todėl šie PT pagal pH vertę yra tinkami skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti. Labiausiai tiriamų tirpalų naudojimą riboja aukšta jų kristalizacijos temperatūra, kuri kinta nuo 16 °C iki 19 °C.

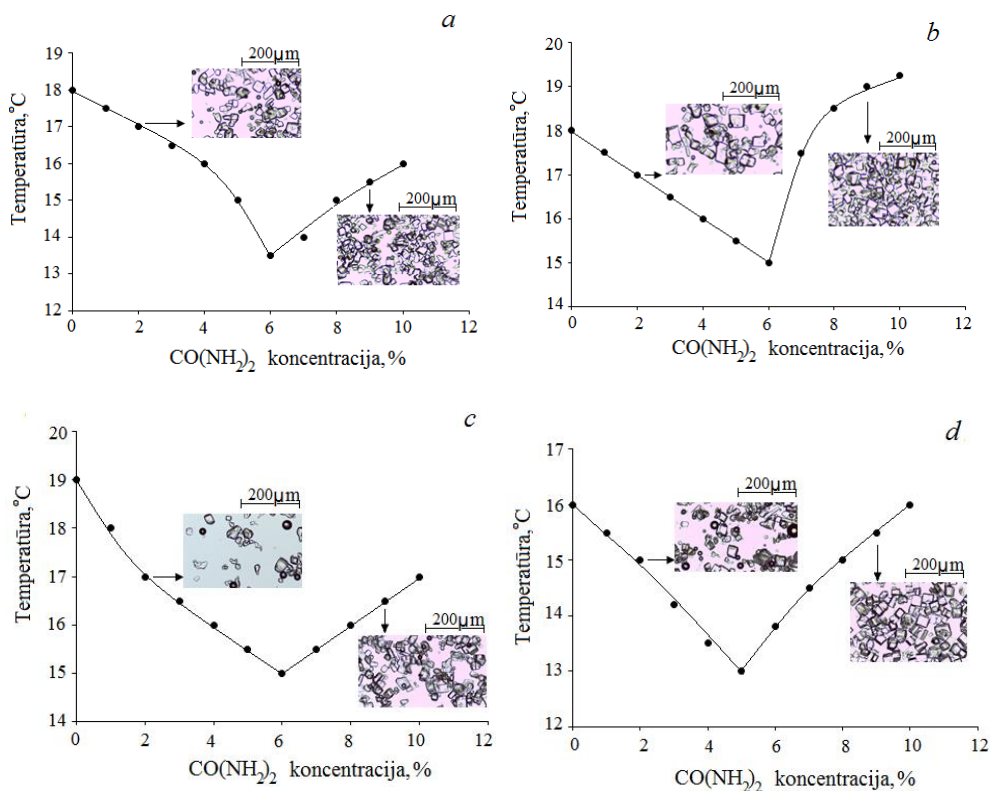
Vadinasi, galima daryti prielaidą, kad po konversijos likusios skystosios fazės pagrindu galima pagaminti vasarines SKT, skirtas laukų augalams, kurie nejautrūs chlorui, tręšti. Tačiau grūdiniams augalams vasarą reikia ne tik fosforo ir kalio, bet ir azoto, kurio koncentracija šiuose pokristalizaciniuose tirpaluose labai maža.

3.3.2. Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas ir savybės

3.3.2.1. Karbamido įtaka skystųjų kompleksinių trąšų savybėms

Atsižvelgiant į tai, kad skystojoje fazėje, kuri susidaro konversijos metu išsikristalizuojant kalio dihidrofosfatui, yra nedidelė azoto (būtinio SKT komponento) koncentracija, buvo siekiama ją maksimaliai padidinti, pridėdant tirpių azoto junginių. Atlikti tyrimai į PT pridėdant iki 10 % karbamido bei nustatant tokių tirpalų kristalizacijos temperatūras (3.3.2.1.1 pav.). Kaip matyti iš 3.3.2.1.1 paveiksle esančių kreivių, tirtame karbamido koncentracijų intervale visos politermės yra klasikinės formos ir turi vieną eutektinį tašką, kuris atitinka žemiausią šios daugiakomponentės sistemos kristalizacijos temperatūrą ir didžiausią šioje temperatūroje galimą $CO(NH_2)_2$ koncentraciją.

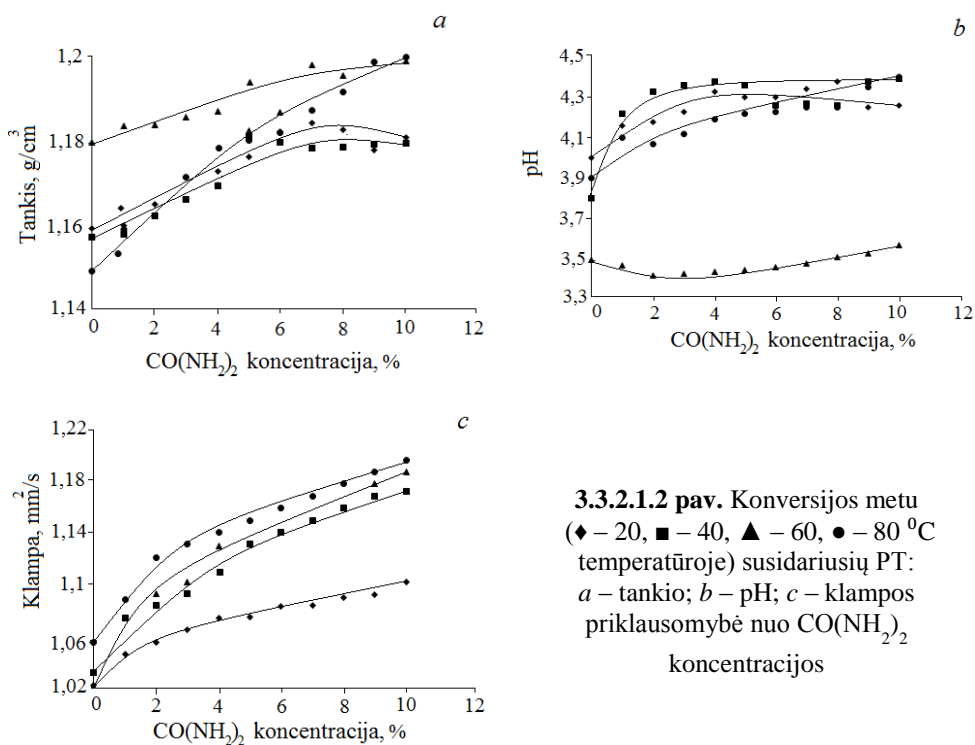
3.3.2.1.1 paveiksle pateiktose politermėse matyti, kad žemiausia kristalizacijos temperatūra (13,5 °C) yra, kai karbamido koncentracija – 6 % (3.3.2.1.1 pav., *a*). Esant tai pačiai karbamido koncentracijai skystojoje fazėje, gautoje vykdant konversiją 40 °C temperatūroje (3.3.2.1.1 pav., *b*), kristalizacijos temperatūra eutektiniame taške yra aukštesnė ir siekia 15 °C. Tokia pati arba analogiška kristalizacijos temperatūra bei tokia pati karbamido koncentracija pasiekama pokristalizaciniame tirpale, kuris buvo gautas vykdant konversiją 60 °C temperatūroje (3.3.2.1.1 pav., *c*). Į SF, gautą po konversijos 80 °C temperatūroje (3.3.2.1.1 pav., *d*), eutektinis taškas nustatytas pridėjus 5 % karbamido, o kristalizacijos temperatūra – 13 °C. Analizuojant gautas politermes atitinkamose jų dalyse prieš lūžio tašką ir po jo, t. y. esant 2 % ir 9 % karbamido koncentracijai buvo iškristalizuota ir atskirta kietoji fazė bei padarytos optinės mikroskopijos nuotraukos (3.3.2.2 pav.).



3.3.2.1.1 pav. PT, gautų esant $\text{KCl} : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,8 : 0,2$, bei konversijos temperatūrai: *a* – 20, *b* – 40, *c* – 60, *d* – 80 °C, kristalizacijos temperatūros priklausomybė nuo karbamido koncentracijos. KF optinės mikroskopijos nuotraukos

Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad į pokristalizacinį tirpalą įdėjus 6 % karbamido, galima pagaminti 4–5–15 markės SKT, kurių kristalizacijos temperatūra – 13,5 °C.

Skystųjų kompleksinių trąšų gamybai ir naudojimui be kristalizacijos temperatūros labai svarbūs tokie parametrai kaip klampa, tankis ir pH. Buvo tirta karbamido įtaka šiems parametrams ir gauti rezultatai pateikti 3.3.2.1.2 paveiksle. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, karbamido koncentraciją didinant iki 10 %, SKT klampa, pH ir tankis, nežymiai padidėja.



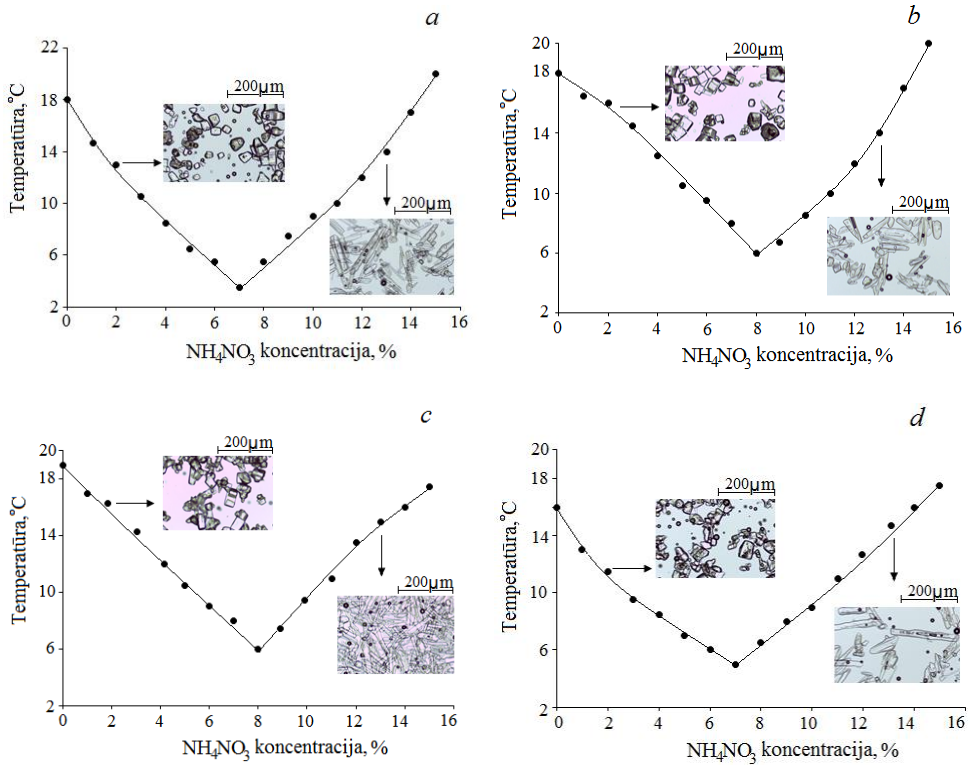
3.3.2.1.2 pav. Konversijos metu (◆ – 20, ■ – 40, ▲ – 60, ● – 80 °C temperatūroje) susidariusių PT: a – tankio; b – pH; c – klampės priklausomybė nuo CO(NH₂)₂ koncentracijos

3.3.2.2. Amonio nitrato įtaka skystųjų kompleksinių trašų savybėms

Kadangi į pokristalizacinius tirpalus pridėjus karbamido, gaunamos gana aukštos kristalizacijos temperatūros, buvo tirta kito azoto komponento (amonio nitrato) įtaka kristalizacijos temperatūrai ir kitoms SKT savybėms. Amonio nitrato koncentracija PT buvo didinama kas 1 %, kol kristalizacijos temperatūra pasiekė 20 °C. Gautos politermės (3.3.2.2.1 pav.) yra klasikinės formos ir turi vieną eutektinį tašką, kuris atitinka žemiausią sistemos kristalizacijos temperatūrą ir didžiausią galimą NH₄NO₃ koncentraciją šioje temperatūroje.

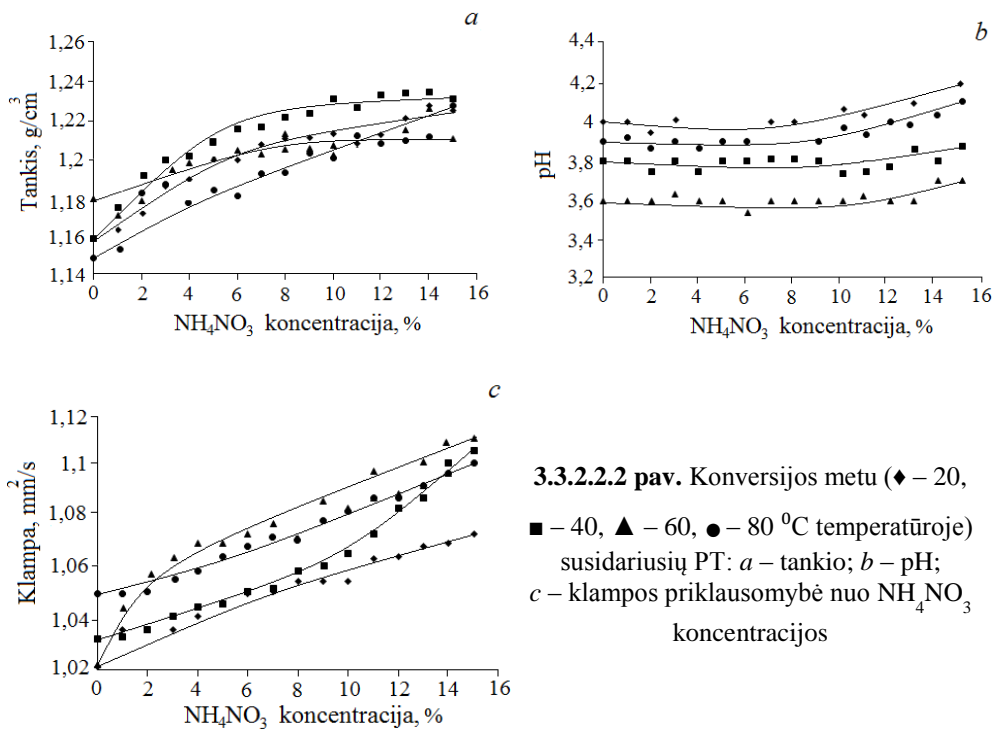
Analizuojant gautas politermes matyti, kad žemiausia (4 °C) kristalizacijos temperatūra pasiekama, esant 7 % amonio nitrato koncentracijai, kai amonio nitratas buvo dedamas į tirpalą, likusį po 20 °C temperatūroje vykdytos konversijos (3.3.2.2.1 pav., a). Naudojant pokristalizacinį tirpalą, likusį po 40 °C ir 60 °C temperatūrose vykdytos konversijos, eutektiniame taške buvo 8 % NH₄NO₃, tačiau kristalizacijos temperatūra padidėjo iki 6 °C. Tirpalo, gauto esant konversijos temperatūrai 80 °C, žemiausia kristalizacijos temperatūra – 5 °C, kai amonio nitrato koncentracija – 7 %. Vertinant amonio nitrato įtaką po konversijos likusių tirpalų kristalizacijos temperatūrai, galima teigti, kad 7–8 % NH₄NO₃ pridėjimas į pokristalizacinį tirpalą sumažina kristalizacijos temperatūrą ir padidina maisto medžiagų koncentraciją SKT. Todėl naudojant amonio nitrato priedą galima pagaminti 4–5–15 markės SKT, kurių kristalizacijos temperatūra – 6 °C. Prieš ir po

eutektinio taško, išsikristalizuojanti kietoji fazė buvo atskirta ir padarytos optinės mikroskopijos nuotraukos. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad kietosios fazės sudėtis nepriklauso nuo konversijos temperatūros, bet priklauso nuo amonio nitrato koncentracijos ir skiriasi, esant 2 % arba 14 % amonio nitrato priedui, tirpale.



3.3.2.2.1 pav. Pokristalizacinių tirpalų, gautų esant $\text{KCl} : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,8 : 0,2$, bei konversijos temperatūrai: *a* – 20, *b* – 40, *c* – 60, *d* – 80 °C, kristalizacijos temperatūros priklausomybė nuo amonio nitrato koncentracijos. KF optinės mikroskopijos nuotraukos

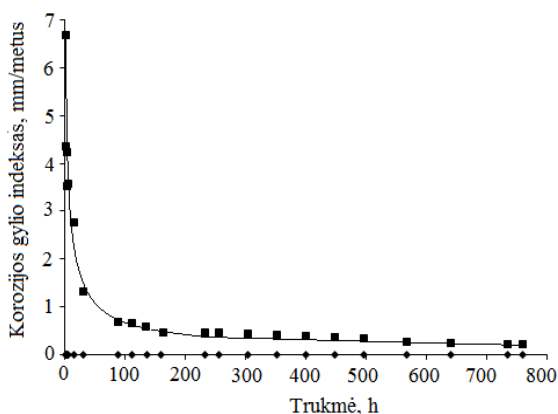
Taip pat buvo nustatyta amonio nitrato įtaka pokristalizacinių tirpalų klampai, tankiui ir pH. Šie rezultatai pateikti 3.3.2.2.2 paveiksle. Kaip matyti iš 3.3.2.2.2 paveikslo, didinant amonio nitrato koncentraciją SKT, tiek tankis, tiek klampa ir pH kinta mažame intervale. Šių minėtų savybių skaitinės vertės didėja, atitinkamai: tankis nuo $1,15\ \text{g/cm}^3$ iki $1,23\ \text{g/cm}^3$; pH – nuo 3,5 iki 4,2 ir klampa – nuo $1,02\ \text{mm}^2/\text{s}$ iki $1,11\ \text{mm}^2/\text{s}$. Visos nustatytos savybės atitinka SKT keliamus reikalavimus.



Apibendrinant gautus PT fizikinių cheminių savybių tyrimų rezultatus, galima daryti išvadą, kad šie tirpalai gali būti naudojami skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti. Pridėjus amonio nitrato arba karbamido ir atsižvelgiant į tai, kad PT yra gana nemažai chloro, jų pagrindu galima pagaminti vasarines 4–5–15 markės SKT. Tokios trąšos būtų tinkamos grūdiniams augalams, kurie nėra labai jautrūs chloro poveikiui, tręšti.

3.3.2.3. Plieno korozija skystosiose kompleksinėse trąšose

Lyginant tirpalų su pridėtu amonio nitratu ir pradinių po konversijos likusių tirpalų pH matyti, kad NH₄NO₃ šiek tiek sumažina (nuo 4 iki 3,5) pH vertę. Tokie tirpalai gali būti priskirti prie silpnai korozingų tirpalų, ir gali sukelti plieno, naudojamo SKT įrangai gaminti, koroziją. Todėl atsižvelgiant į visus anksčiau gautus ir aptartus rezultatus (tirpalų po konversijos cheminę sudėtį, kristalizacijos temperatūrą, pH, klampą ir tankį) korozijos tyrimui buvo pasirinktos 4–5–15 markės SKT su NH₄NO₃ priedu. Korozinio aktyvumo tyrimai atlikti naudojant anglinį (St3) bei legiruotąjį (35S22099) plieną. Korozija tirpaluose tirta 780 val., apskaičiuotas korozijos gylio indeksas. Gauti duomenys pateikti 3.3.2.3 paveiksle.



3.3.2.3 pav. Plienu korozijos gylio indekso priklausomybė nuo bandymo trukmės:
 ■ – anglinis plienas (ST3);
 ◆ – legiruotasis plienas (35S22099)

Nustatyta, kad anglinis plienas sąveikoje su tiriamuoju tirpalu koroduoja ir didžiausias korozijos gylio indeksas, kuris siekia 6,81 mm/metus, yra pirmąsias 5 valandas, o toliau sumažėja, tačiau yra didelis ir anglinis plienas SKT gamybos, saugojimo ir naudojimo įrangai gaminti netinka. O legiruotasis plienas per tą patį laiko tarpą visiškai nekorodavo. Gauti duomenys atsižvelgiant į tirtų SKT pH vertę, sutampa su Lorca teiginiais (Lorca, 2016). Naudojant Stjudento kriterijų buvo apskaičiuotas vienpusis pasiklivimo intervalas: $S_x = 0,92$. Remiantis korozijos vidutiniu sumažėjimu: $1,35 > \mu \geq 0,53$, galima prognozuoti mažesnę legiruotojo plieno koroziją.

3.3.2.4. Skystųjų kompleksinių trąšų agrocheminis įvertinimas

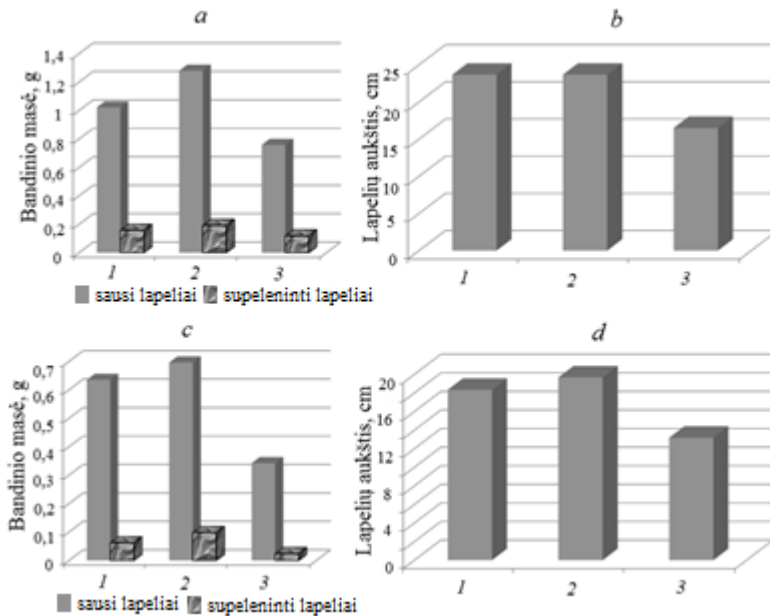
Pagamintų skystųjų kompleksinių trąšų agrocheminiam įvertinimui buvo atlikti mikrovegetaciniai bandymai, kurie leido daryti išvadas apie trąšose esančių maisto medžiagų įsisavinimą ir poveikį augalams. Kadangi gautos SKT yra labiau tinkamos laukų augalams vasaros metu tręšti, bandymams buvo pasirinkti vasariniai kvietrugiai ir vasariniai miežiai.

Atsižvelgiant į tiriamų skystųjų trąšų maisto medžiagų koncentraciją buvo apskaičiuota reikalinga trąšų norma ir pasirinkta tokia eksperimento schema:

1. 0,0172 mg 4–5–15 SKT su $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, t. y. pagamintos į PT pridendant 6 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
2. 0,0170 mg 4–5–15 SKT su NH_4NO_3 , t. y. pagamintos į PT pridendant 8 % NH_4NO_3 ;
3. Be trąšų (kontrolė).

Į 9 specialius vienodos talpos indelius, kuriuose buvo įberta po 32 g žemių, įsodinta po 16 sudaigintų vasarinių kvietrugių. 3 bandiniai buvo patręšti SKT trąšomis su $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 3 – trąšomis su NH_4NO_3 , o 3 – visai netręšti. Analogiški 9 bandiniai buvo paruošti naudojant vasarinius miežius. Laistymui naudotas distiliuotas vanduo (po 10 ml į kiekvieną indelį kas 4 dienas). Agrocheminių bandymų metu buvo registruojama sudygimo pradžia ir augimo pabaiga. Po nupjovimo (pjaunama pradėjus augalams gelsti) įvertinta augalų ir lapelių skaičius bei lapelių aukštis, augalų

sausą masę ir pelenų (mineralinių medžiagų) kiekis. Kadangi bandymas kartotas 3 kartus, apskaičiuotas aritmetinis vidurkis ir gauti agrocheminių tyrimų duomenys pateikti 3.3.2.4 paveiksle.

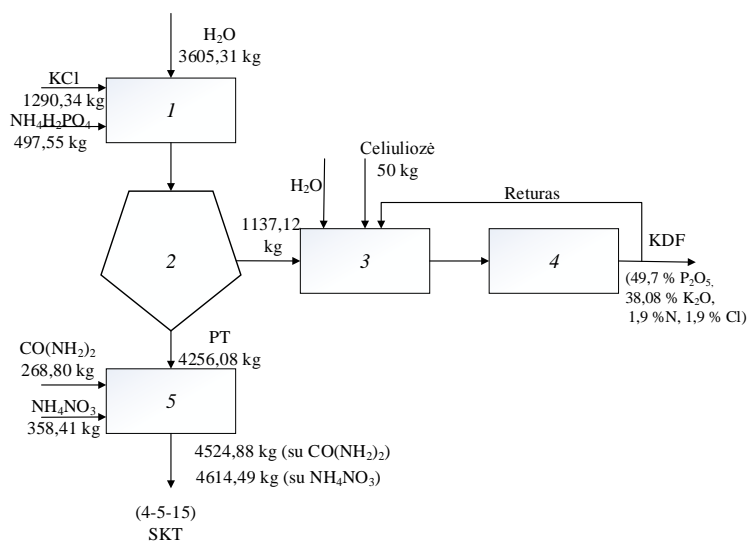


3.3.2.4 pav. Agrocheminių bandymų su kvietrugiais (*a* ir *b*) bei miežiais (*c* ir *d*) rezultatai tręšiant skystosiomis trąšomis: 1 – 4–5–15 (su $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$); 2 – 4–5–15 (su NH_4NO_3); 3 – kontrolinis bandinys (be trąšų)

Iš 3.3.2.4.1 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad didžiausia sausų javų (ir kvietrugių, ir miežių) bei pelenų masė gauta, kai buvo tręšiama 4–5–15 SKT markės trąšomis su amonio nitratu. Mažiausia javų masė – kai jie nebuvo tręšiami, o tik laistomi vandeniu. Javų lapelių aukščiui didelio skirtumo trąšų cheminė sudėtis neturėjo, nes abiem atvejais jie buvo panašūs ir ilgesni nei kontroliniame (be trąšų) bandinyje.

4. Technologiniai inžineriniai sprendimai ir rekomendacijos

Tyrimų rezultatai parodė, kad vandeniniuose tirpaluose dėl sąveikos tarp kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato, esant 60 °C temperatūrai ir $\text{KCl} : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,8 : 0,2$, kietojoje fazėje kristalizuojasi kalio dihidrofosfatas, o SF lieka PT tinkamas SKT gaminti. Įvertinus anksčiau aprašytas eksperimento sąlygas ir rezultatus (žr. 3.3 sk.), surasta principinė blokinė KDF ir SKT gavimo schema (4.1 pav.).



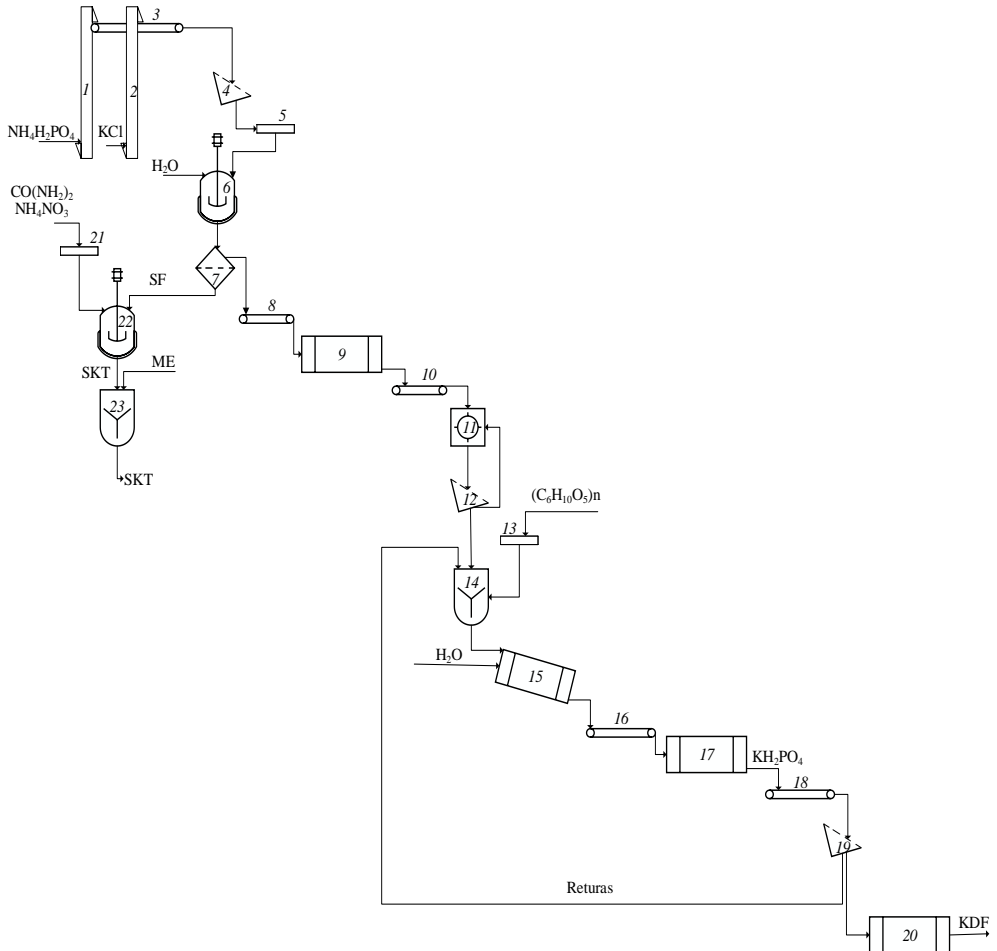
4.1 pav. Kalio dihidrofosfato ir skystųjų kompleksinių trąšų gavimo blokinė schema: 1 – KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sąveika; 2 – KF ir SF atskyrimas; 3 – KDF granuliavimas; 4 – granuluoto KDF fracionavimas; 5 – SKT gavimas

Vykdamas kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją laboratorinėmis sąlygomis, sunaudoti pradiniai medžiagų, išsikristalizavusio kalio dihidrofosfato bei susidariusio PT, kiekiai perskaičiuoti į kiekius reikalingus 1 t produkto (KDF) gauti. Gauti duomenys pateikti 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Medžiagų srautai pagal stadijas, reikalingi granuluotam KDF ir SKT gauti

Žaliavos	Kiekis, kg	Produktai	Kiekis, kg
KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sąveika			
KCl	1290,34	KDF (drėgmės kiekis 17 %)	1137,12
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	497,55		
H_2O	3605,31		
Viso:	5393,20	Viso:	5393,20
KDF granuliavimas			
KDF	950	KDF (drėgmės kiekis 1,7 %)	1017
Celiuliozė	50		
H_2O (21 %)	210	Nugaruojanti drėgmė	193
Viso:	1210	Viso:	1210
SKT gavimas			
PT	4256,08	SKT su $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	4524,88
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	268,80		
NH_4NO_3	358,41		

Kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu ir skystųjų kompleksinių trąšų gamybos principinė technologinė schema pateikta 4.2 pav.



4.2 pav. Kalio dihidrofosfato gamybos principinė technologinė schema:

- 1, 2 – elevatorius; 3, 8, 10, 16, 18 – transporteris; 4, 12, 19 – sijoklis;
- 5, 13, 21 – dozatorius; 6, 22 – reaktorius; 7 – filtras; 9, 17 – džiovykla;
- 11 – malūnas; 14 – sumaišytuvas; 15 – būgninis granuliatorius; 20 – aušintuvas;
- 23 – standartizatorius

Kalio chloridas ir amonio dihidrofosfatas per elevatorius (1, 2) ir juostinį transporterį (3) tiekiami į sijoklį (4), kuriame atskyrus reikalingos frakcijos žaliavas ir jas pasvėrus per dozatorių (5) tiekiami į reaktorių (6). Į reaktorių (6) taip pat tiekiamas reikalingas vandens kiekis, kuriame ištirpinamos sudozuotos druskos ir vyksta konversijos reakcija. Reaktorių šildomas palaikant pastovią 60 °C temperatūrą. Pasibaigus reakcijai filtre (7) atskiriama kietoji fazė, t. y. išsikristalizavęs kalio dihidrofosfatas, kuris pagal poreikį, džiovinamas būgninėje džiovykloje (9),

palaikant 60 °C temperatūrą. Juostiniu transporteriu (10) išdžiūvęs kalio dihidrofosfatas patenka į malūną (11), kuriame smulkinamas, o po to sijojamas sijoklyje (12), kuriame atskiriama stambioji (>1 mm) frakcija ir grąžinama į malūną (11) smulkinti. Sijoklyje (12) atskirta smulkioji (<1 mm) frakcija, kuri skirta granuliavimui, kartu su reikalingu celiuliozės kiekiu tiekiamą į sumaišytuvą (14). Iš sumaišytuvo (14) mišinys patenka į būgninį granuliatorių (15), kuriame KDF granuliuojamas palaikant 55–65 °C temperatūrą. Granuluotas produktas iš granulioriaus (15) juostiniu transporteriu (16) tiekiamas į džiovyklą (17), kurioje palaikoma 60 °C temperatūra. Išdžiovintas kalio dihidrofosfatas sijojamas (19) atskiriant prekinę (1–3,15 mm) frakciją, kuri aušintuve (20) atvėsinama iki 20–25 °C temperatūros. Atvėsintas produktas (KDF) tiekiamas į sandėlį. Po sijojimo likusi smulkioji frakcija (<1 mm) grąžinama į sumaišytuvą (14) ir naudojama kaip returas. Filtre (7) atskirtas pokristalizacinis tirpalas tiekiamas į reaktorių (22), į kurį dozuojamas reikalingas karbamido arba amonio nitrato kiekis ir pagaminamos skystosios kompleksinės trąšos. Standartizatoriuje (23) į jas gali būti pridedama mikroelementų (jeigu reikia). Gautos skystosios kompleksinės trąšos su mikroelementais tiekiamos į pakavimo skyrių, o po to – į sandėlį.

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sąveikos vandeniniuose tirpaluose produktas, kurio cheminė sudėtis (49,7 % P_2O_5 , 38,1 % K_2O) ir K : P santykis (0,67) geriausiai atitinka gryno KH_2PO_4 sudėtį (52,2 % P_2O_5 , 34,6 % K_2O) ir santykį (0,66), gaunamas, kai reakcijos trukmė 5 val., temperatūra 60 °C, reaguojančių medžiagų molinis santykis = 0,8 : 0,2.
2. Nustatyta, kad geriausi granuliuoto kalio dihidrofosfato rodikliai (65 % prekinės frakcijos, 8,7 N/gran. statinis stipris, 1,7 % drėgmės) gaunami, kristalinį kalio dihidrofosfatą granuliuojant būgniniu granulatoriumi, kai: žaliavų mišinyje yra 5 % celiuliozės; 21 % drėgmės; temperatūra 55–65 °C; granulatoriaus sukimosi greitis – 27 aps. / min.
3. Nustatyta, kad galima pagaminti skystąsias 4–5–15 markės trąšas, į pokristalizacinius tirpalus įdėjus 6 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ arba 8 % NH_4NO_3 , kurių kristalizacijos temperatūra yra atitinkamai 15 °C arba 6 °C.
4. Atlikus agrocheminį 4–5–15 markės skystųjų kompleksinių trąšų su karbamiidu arba amonio nitratu įvertinimą nustatyta, kad efektyvesnės yra trąšos su amonio nitratu, nes sausą kvietrugių masę padidina – 68,4 %, peleningumą – 62,7 %, lapelių aukštį – 43,5 %.
5. Nustatyta, kad skystosioms kompleksinėms trąšoms su amonio nitratu gaminti, saugoti ir vartoti netinka anglinis plienas (St3), nes jo korozijos gylio indeksas (6,81 mm/metus) yra didelis, tačiau gali būti naudojamas legiruotasis plienas (35S22099), nes jo korozija nevyko.
6. Apibendrinant gautus rezultatus, sukurta principinė technologinė schema granuliuotam kalio dihidrofosfatui (49,7 % P_2O_5 ; 38,08 % K_2O , 1,9 % N ir 1,9 % Cl) ir skystosioms kompleksinėms 4–5–15 markės trąšoms gaminti.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ADOMAITIS, T., J. MAŽVILA, Z. VAIŠVILA, J. ARBAČIAUSKAS, A. ANTANAITIS, J. LUBYTĖ, D. ŠUMSKIS. Ilgalaikio tręšimo įtaka anijonų išsiplovimo greičiui. *Žemdirbystė* [interaktyvus]. 2010, vol. 97(1), 71–82 [žiūrėta 2015-09-15]. ISSN 1392-3196. Prieiga per doi: 631.811.1/4:631.421.3:631.582.
2. ALMODARES, A., A. TAHERI, R. CHUNG, I. M. & M. FATHI. The effect of nitrogen and potassium fertilizers on growth parameters and carbohydrate contents of sweet sorghum cultivars. *Journal of Environmental Biology*. 2008, vol. 29, 849–852.
3. ANTONAKOS, A., E. LIAROKAPIS, T. LEVENTOURI. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2007, vol. 28(19), 3043–3054 [žiūrėta 2013-11-09]. Prieiga per doi: org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.028.
4. ANTONYUK, S., S. H. J. TOMAS, N. G. DEEN, M. S. VAN BUIJTENEN, J. A. M. KUIPERS. Energy absorption during compression and impact of dry elastic-plastic spherical granules. *Granular Matter* [interaktyvus], 2010, vol. 47(12-15) [žiūrėta 2015-10-11]. Prieiga per doi: 10.1007/s10035-009-0161-3.
5. ASH, M. and I. ASH. *Handbook of preservatives*. USA: Synapse information resource, 2004. ISBN 1-890595-66-7.
6. AZZOUZI, H., K. OUZAOUIT, A. ABOULAICH, Y. DALI, A. KADDAMI, I. AKALAY. Managem products potentially used in fertilizers industry. *Procedia Engineering*. 2016, 138, 302–307.
7. BECKMANN, W. *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications* [interaktyvus] [žiūrėta 2014-10-21]. Prieiga per doi: 10.1002/9783527650323.
8. BOWDEN-GREEN, B. Granulation of Biochar for soil amendment. The University of Western Ontario, [interaktyvus]. 2016. [žiūrėta 2016-02-14]. Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 3475. Prieiga per internetą: <http://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=5131&context=etd>.
9. BROWN M.R. and I. M. SAXENA. *Cellulose: Molekular and Structural Biology: book*. USA: Springer, 2007.
10. BUSMAN, L., J. LAMB, G. RANDALL, G. REHM and M. SCHMITT. The nature of phosphorus in soils [interaktyvus] [žiūrėta 2013-5-25]. Prieiga per internetą: <http://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrient-management/phosphorus/the-nature-of-phosphorus/>.
11. CAMARGO, J. J. R. Assessment of co-processing of cellulose II and silicon dioxide as a platform to enhance excipient functionality. PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa, [interaktyvus] [žiūrėta 2016 03 27]. Prieiga per internetą: <http://ir.uiowa.edu/etd/2763>.

12. CHIEN, S. H., P. W. G. SALE, L. L. HAMMOND. *Comparison of the effectiveness of phosphorus fertilizer product*. 1990, 143–149. ISBN 971-22-0002-7.
13. CEN REPORT. Fertilizers – Crushing strength determination on fertilizer grains. LST CR 1233:2006.
14. CLARKSON, D. T. and J. B. HANSON. The mineral nutrition of higher plants. *Annual Review of Plant Physiology*. 1980. 31, 239–298.
15. COTOBARREN, I. M., ROSSIT J., BUCALA V., PINA J. Modeling of an Industrial Vibrating Double-Deck Screen of a Urea Granulation Circuit. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009, 48(6), 3187–3196.
16. CROSBY, N.T. and N. PATEL. The Fertilizers (Sampling and Analysis) regulations // Agriculture. Statutory Instruments, Laboratory of the Government Chemist. London, 1991, p. 7.
17. CTTECH. Agglomeration/Granulation. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-05-26] Prieiga per internetą: <http://www.cjtech.co.kr/Process%20Principles%20Agglomeration%20Granulation.htm>.
18. DEREK, A. P. Fluid fertilizer science and technology. 1991. New York, Marcel Dekker, INC. Vol. 7. ISBN 0-8247-7703-4.
19. DIBB, D. W. Potassium Availability and Uptake. *Better Crops*. 1998, 82(3).
20. DYCK, T. Liquid versus granular. [interaktyvus] [žiūrėta 2016 05 24] Prieiga per internetą: <http://www.grainews.ca/2013/03/20/liquid-versus-granular/>.
21. ELEMENTAL MINERALS LIMITED. About Potash.[interaktyvus] [žiūrėta 2016-03-24] Prieiga per internetą: <http://www.elementalminerals.com/Projects/Potash>.
22. EL-SAYED, H. M. Viscosities and Densities of Some Multi-Component Regular Liquid Solutions at Different Temperature Levels. A dissertation, 2010.
23. ENNIS, B. J., G. J. TARDOS, R. PFEFFER. A micro-level-based characterization of granulation phenomena. *Powder Technology*, 1991. 65:257–272.
24. FARNESELLI, M., P. BENICASA, G. TOSTI, R. PACE, F. TEI, M. GUIDUCCI. Nine-year results on maize and processing tomato cultivation in an organic and in a conventional low input cropping system. *Italian Journal of Agronomy* [interaktyvus]. 2013, vol. 8(2) [žiūrėta 2016-04-24]. Prieiga per doi:10.4081/ija.2013.e2.
25. FERTILIZER MANUAL. UNIDO. Viena, IFDC, 1980. P. 353.
26. FERTILIZER MANUAL United National Industrial development organization. Norwell, MA: Kluwer Academic. 1998. P. 263. ISBN 0-7923-5032-4.
27. FLISYUK, O. M., N. A. MARTSULEVICH, T. N. SHININOV. Granulation of powdered materials in a high-speed granulator. *Russian Journal of Applied Chemistry* [interaktyvus]. 2016, vol. 89(1), 603 [žiūrėta 2016-01-15]. Prieiga per doi: 10.1134/S1070427216040133.

28. FRANK, S., B. TIEMEYER, J. GELBRECHT, A. FREIBAUER. High soil solution carbon and nitrogen concentrations in a drained Atlantic bog are reduced to natural levels by 10 years of rewetting. *Biogeosciences*. 2014, 11, 2309–2324.
29. FREEMAN, K. W., K. GIRMA, R. K. TEAL, K. L. MARTIN, W. R. RAUN, J. MOSALI. Response of Winter Wheat to Chloride Fertilization in Sandy Loam Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [interaktyvus]. 2006, vol. 37, 1947–1955 [žiūrėta 2015-12-06]. ISSN 0010-3624. Prieiga per doi: 10.1080/00103620600767231.
30. FRIES, L., S. ANTONYUK, S. HEINRICH, G. NIEDERREITERA, S. PALZERA. Product design based on discrete particle modeling of a fluidized bed granulator. *Particuology* [interaktyvus]. 2014, vol. 11, 13–34 [žiūrėta 2015-11-23]. Prieiga per doi:10.1016/j.partic.2013.10.004.
31. GOWARIKER, V., V. N. KRISHNAMURTHY, S. GOWARIKER, M. DHANORKAR, K. PARANJAPE. *The Fertilizer Encyclopedia*. USA, 2009.
32. GLATT. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-09]. Prieiga per internetą: <http://www.glatt.com/en/products/spouted-bed-systems/>.
33. GRENNAN, A. K. Phosphate accumulation in plants: signaling. *Plant Physiology*. 2008, 148, 3–5.
34. GRUBER, B. D., R. F. H. GIEHL, S. FRIEDEL, N. WIREN. Plasticity of the Arabidopsis root system under nutrient deficiencies. *Plant Physiology*. 2013, vol. 163 (1), 161–179.
35. GRÖGER, T., U. TÜZÜN, D. M. HEYES. Modelling and measuring of cohesion in wet granular materials. *Powder Technology*. 2003, 133, 203–215.
36. HO, C. H., S. H. LIN, H. C. HU, Y. F. TSAY. CHL 1 functions as a nitrate sensor in plants. *Cellulose*. 2009, 138, 1184–1194.
37. HODGE, C. A. and T. W. MOTES. Production of high-quality liquid fertilizers from wet-process phosphate. *Fertilizer Research*. 1994, 39, 59–69.
38. HU, T. J., G. M. ZENG, D. L. HUANGA, H. Y. YU, et. al. Use of potassium dihydrogen phosphate and sawdust as adsorbents of ammoniacal nitrogen in aerobic composting process. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2007, vol. 141 (3), 736–744 [žiūrėta 2015-03-18]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.027. 141.
39. ILINA, T. N. and I. GIBELEV E. Granulation in technology for utilization of industrial waste materials. *Chemical and Petroleum Engineering* [interaktyvus]. Elsevier, 2009, vol. 45(7–8), 495–499 [žiūrėta 2014-03-11]. Prieiga per Science Direct.
40. IWASHITA, K. and M. ODA. Micro-deformation mechanism of shearbanding process based on modified distinct element method. *Powder Technology*. 2000, 109, 192–205.
41. YARA. ABC guide to mineral fertilizers. A basic handbook on fertilizers and their use [interaktyvus] [žiūrėta 201-05-11]. Prieiga per internetą: <http://www.scribd.com/doc/76525057/17991-ABC-Guideto-Mineral-Fertilizer>.

42. CHEN, Y. F., Y. WANG, W. H. WU. Membrane Transporters for Nitrogen, Phosphate and Potassium Uptake in Plants. *Journal of Integrative Plant Biology*. 2008, 50 (7), 835–848.
43. JASINSKI, S. M. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-10]. Prieiga per internetą: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2015-phosp.pdf.
44. JEGATHEESAN, A., J. MURUGAN, B. NEELAKANTAPRASAD, G. RAJARAJAN. FTIR, XRD, SEM, TGA Investigations of Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP) Single Crystal. *International Journal of Computer Applications* [interaktyvus]. Elsevier, 2012, vol. 53(4), 15–20 [žiūrėta 2014-06-12]. Prieiga per doi: 10.5120/8408–2040.
45. KIMURA M. Testing methods for fertilizers. *Basic Concepts and Industrial Applications* [interaktyvus] [žiūrėta 2016-01-16]. Prieiga per internetą: www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/TestingMethodsForFertilizers2013.
46. KISHINO, Y. Disc model analysis of granular media. *Micromechanics of Granular Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1988, p. 143–152.
47. KLUNGEVIČIŪTĖ, D. Mikroelementų įtakos tyrimas skystųjų kompleksinių trąšų korozinėms savybėms. Mokslinio tyrimo darbo ataskaita. Kaunas, 1989.
48. KUČINSKAS, J., J. PEKARSKAS, I. PRANCKIETIENĖ ir kt. *Agrochemija: vadovėlis*. Kaunas, 1999. p. 172 – 184. ISBN 9986-756-63-4.
49. KURDIUMOV, N. I. Kaip dirbti žemę jos neariant ir nekasant. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-15]. Prieiga per internetą: <http://sodyba.org/Straipsniai/47/Kontaktai>.
50. LITSTER, J., B. ENNIS, L. LIU. *The Science and Engineering of Granulation Processes: book* [interaktyvus]. ISBN 978–94–017–0546–2. 2004. [žiūrėta 2014-01-15]. Prieiga per doi 10.1007/978–017–0546–2.
51. LYNCH, J. Root architecture and plant productivity. *Plant Physiology*. 1995, 109, 7–13.
52. LYTAGRA [interaktyvus] [žiūrėta 2016-06-01]. Prieiga per internetą: <http://www.lytagra.lt/lt/>.
53. LORCA, F. G. Properties of Solid and Liquid Fertilizers, Fertigation In Olive Plantation [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-2]. Prieiga per internetą: <http://www.gatfertilizers.com/properties-of-solid-and-liquid-fertilizers>.
54. LUDING, S. Molecular dynamics simulations of granular materials. *Physics of Granular Media*. Berlin: Wiley-VCH, 2004, p. 299–324.
55. MANNING, D. A. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agronomy for sustainable development* [interaktyvus]. 2010, 30(2), 281 – 294. [žiūrėta 2010-11-21]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1051/agro/2009023>.
56. MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, San Diego. 1995.
57. MATVEEVA, K. R. and O. S. KUDRYASHOVA. Solubility in the $2\text{KNO}_3 + \text{MgCl}_2 \leftrightarrow 2\text{KCl} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. *Russian journal of*

- inorganic chemistry* [interaktyvus]. 2008, 54(12), 2079–2082. [žiūrėta 2014-10-11]. Prieiga per doi: 10.1134/S0036023609120262.
58. MAZUNIN, A., V. L. CHECHULIN, S. A. FROLOVA and N. S. KISTANOVA. Technology of Obtaining of Potassium Dihydrophosphate in the System with Salting-Out. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, 83(3), 553–561. DOI: 10.1134/S107042721003033X.
 59. MAŽVILA, J. ir T. ADOMAITIS. Judrijų fosforo ir kalio kiekių kaita Lietuvos žemės ūkio naudmenų dirvožemiuose. *Žemdirbystė*. 2005, 3(91), 3–26. ISSN 1392-3196.
 60. MIKKELSEN, R. and T. K. HARTZ. Nitrogen sources for organic crop production. *Better Crops*. 2008, 92(4), 16–19.
 61. MILLER, A. J., X. FAN, M. ORSEL, S. J. SMITH, D. M. WELLS. Nitrate transport and signalling. *Journal of Experimental Botany*. 2007, 58, 2297–2306.
 62. MOTERLE, D. F., J. KAMINSKI, D. dos S. RHEINHEIMER, L. CANER, E. C. BORTOLUZZI. Impact of potassium fertilization and potassium uptake by plants on soil clay mineral assemblage in South Brazil. *Plant Soil*. 2016, 406, 157–172. DOI 10.1007/s11104-016-2862-9.
 63. MULLIN, J.W. *Crystallization*. Butterworth: Heinemann, 2001.
 64. MULVANEY, R. L. and S.A. KHAN. Diffusion Methods to Determine Different Forms of Nitrogen in Soil Hydrolysates. *Soil Science Society of America Journal*. 2001, 65 (4), 1284-1292. DOI:10.2136/sssaj2001.6541284x.
 65. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: book*. New York, 1997.
 66. NATH, M. and T. NARENDRA. NPKS uptake, sensing, and signaling and miRNAs in plant nutrient stress. *Protoplasma*. 2016, 253, 767–786. DOI: 10.1007/s00709-015-0845-y.
 67. NEUHAUS–NEOTEC. Neuhaus Neotec Fluidized Bed Processes – Bringing Ideas in Motion. [žiūrėta 2014-05–26]. Prieiga per internetą: http://www.neuhaus-neotec.de/partikel_ws/en/wirbelschicht/agglomeration.
 68. NEUWIRTH, J., S. ANTONYUK, S. HEINRICH, M. JACOB. CFD–DEM study and direct measurement of the granular flow in a rotor granulator. *Chemical Engineering Science* [interaktyvus]. 2012, vol. 83, 151-163. [žiūrėta 2016-02-15]. Prieiga per Science Direct.
 69. ODAGI, K., T. TANAKA, K. YAMANE. DEM simulation of compression test of particles. In: *Proceedings of World Congress on Particle Technology*. 2002, 4.
 70. OLDHAM, L. Extension Service, Fluid Fertilizers [interaktyvus] [žiūrėta 2016-01-18]. Prieiga per internetą: <https://extension.msstate.edu/sites/default/files/publications/publications/pl466.pdf>.
 71. PALECKIENĖ, R. ir A. M. SVIKLAS. *Trąšų agrochemija: vadovėlis*. Kaunas, 2012.

72. PALECKIENĖ, R., A. M. SVIKLAS, R. ŠLINKŠIENĖ, V. ŠTREIMIKIS. Processing of rape straw ash into compound fertilizers using sugar factory waste. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2012, 21(4), 993–999.
73. PALGRAVE, D. A. *Fluid fertilizer science and technology*. New York, 1991.
74. PATEL, R. P. and A. M. SUTHAR. Ensuring better control of granulation [interaktyvus] [žiūrėta 2016-06-18]. Prieiga per internetą: <http://www.pharmamanufacturing.com/articles/2008/096/>.
75. PEKARSKAS, J. ir E. PETRAUSKAS. *Mikroelementų reikšmė augalams: vadovėlis*. Kaunas: Lietuvos žemės ūkio universitetas, 2004.
76. PHARMATRANS, SANAQ AG. MCC [interaktyvus] [žiūrėta 2015-12-05]. Prieiga per internetą: <http://www.pharmatrans-sanaq.com/products/multifunctional-excipients/mcc-sanaq-burst/>.
77. Production of potassium dihydrogen phosphate fertilizers. Inventor: William H. THOMPSON. US patent 3718453. 1973-02-27. [žiūrėta 2016-06-12]. Prieiga per internetą: <http://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US3718453.pdf>.
78. Production of low-chloride fertilizers. Inventors: Kim D. NGUYEN, Donald R. SPINK. US patent 5055124. 1991-10-08. [žiūrėta 2016-06-21]. Prieiga per internetą: <http://www.freepatentsonline.com/5055124.pdf>.
79. Process for the manufacture of monobasic potassium phosphate. Inventors: Joseph IANNICELLI, Joseph PECHTIN. US patent 7601319B2. 2009-10-13. [žiūrėta 2016-04-12]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US7601319>.
80. REGULATION EC, No. 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 Relating to Fertilizers. Official Journal. 2003, 1-304.
81. RUMPF, H. Grundlagen und Methoden des Granulierens. *Chemie Ingenieur Technik*. 1958, 30 (3), 144–158.
82. RUMPF, H. Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik*. 1970, 42 (8), 538–540.
83. RUTLAND, D. and J. POLO. Fertilizer dealer Handbook/Products, Storage, and Handling. USA, 2005.
84. SALMAN, A., M. HOUNSLOW, J. P. K. SEVILLE. Granulation. Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-51871-2.
85. SAMIMI, A., A. HASSANPOUR, M. GHADIRI. Single and bulk compressions of soft granules: experimental study and DEM evaluation. *Chemical Engineering Science*. 2005, 60, 3993–4004.
86. SCHWEITZER, J. Scanning Electron Microscope. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-11-6]. Prieiga per internetą: <https://www.purdue.edu/ehrs/rem/rs/sem.htm>.
87. SENSORYEFFECTS. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-06-09]. Prieiga per internetą: <http://www.sensoryeffects.com/sites/default/files/Agglomeration.pdf>.

88. SELA, G. Potassium in Soil, Phosphorus in Soil and Plants [interaktyvus] [žiūrėta 2013-9-15]. Prieiga per internetą: <http://www.smart-fertilizer.com/articles/potassium-in-soil>.
89. SIMONSON, M., S. ANDERSSON, Y. ANDRIST-RANGEL, S. HILLIER, L. MATTSSON. Potassium release and fixation as a function of fertilizer application rate and soil parent material. *Geoderma*. 2007, 140, 188–198. DOI:10.1016/j.geoderma.2007.04.002.
90. SMITH, S. and I. DE SMET. Root system architecture: insights from Arabidopsis and cereal crops. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*. 2012, 367, 1441–1452.
91. SRINIVASAN, K., P. RAMASAMY, A. CANTONI, G. BOCELLI. Mixed crystals of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – KH_2PO_4 : compositional dependence of morphology, microhardness and optical transmittance. *Materials Science & Engineering B* [interaktyvus]. Elsevier, 1998, vol. 52 (2–3). 129–134 [žiūrėta 2014-10-13]. Prieiga per doi: 10.1016/S0921-5107(97)00286-9.
92. STANDARDS ASSOCIATION OF LITHUANIA. Lithuanian standard: Fertilizers - Determination of the water-soluble potassium content, (2009). EN15477-2009.
93. SUMMERS, M. and M. AULTON. *Granulation Theory*. 2013.
94. SVAKO. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-06-09]. Prieiga per internetą: <https://svako.lt/UserFiles/File/MTV/.../1%20Mokslinio%20tyrimo%20rezultatai.pdf>
95. SVIKLAS, A. M., R. PALECKIENĖ, R. ŠLINKŠIENĖ. *Fosforo trąšos: vadovėlis*. Kaunas: Technologija, 2006. ISBN 9955-25-036-4.
96. SVIKLAS, A. M., R. PALECKIENĖ, ŠLINKŠIENĖ R. *Sudėtinės trąšos: vadovėlis*. Vilnius: Vilniaus pedagoginis universitetas, 2008. ISBN 978-9955-20-315-5.
97. ŠIAUČIŪNAS, R., K. BALTAKYS, A. BALTUŠNIKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: vadovėlis*. Kaunas: Vitae Litera, 2007.
98. ŠLINKŠIENĖ, R. ir V. BALIUTAVIČIUS. Kai kurių granuliavimo parametrų įtaka NPK trąšų savybėms. *Cheminė technologija*. 2012, 1(59).
99. ŠLINKŠIENĖ, R. ir T. ZAGORSKIS. Sudėtinių trąšų granuliavimas naudojant skirtingas žaliavas ir skirtingus būdus. *Cheminė technologija*. 2014, 65(1).
100. ŠTREIMIKIS, V. Biomasės pelenų granuliavimo teoriniai ir technologiniai aspektai. Disertacija. Kaunas, 2015.
101. ŠULČIUS, A. *Metaly korozija ir sauga: vadovėlis*. Kaunas: Technologija, 2008.
102. THOMPSON, W. H. and T. N. SOMERS. Potassium dihydrogen phosphate manufacture, IFA. Ireland, 1970.
103. TIMM, C. A., R. J. GOOS, B. E. JOHNSON, F. J. SOBOLIK, R. W. STACK. Effect of potassium fertilizers on malting Barley infected with common root rot. *Agronomy Journal* [interaktyvus]. 1986, 78(1), 197–200 [žiūrėta]. Prieiga per doi: 10.2134/agronj1986.00021962007800010039x.
104. TRĄŠOS. Amoniakinio azoto nustatymas, LST EN 15475. Vilnius, 2009.

105. TRAŽŠOS. Kalio nustatymas, LST EN 1475, Vilnius, 2009.
106. TRINKŪNAITĖ – FELSEN, J., A. ŽALGA, A. KAREIVA. Characterization of naturally derived calcium compounds used in food industry. *Chemija*. 2012, 23(2), 76.
107. TYKHONIUK, R., J. TOMAS, S. LUDING, M. KAPPL et al. Ultrafine cohesive powders: from antiparticle contacts to continuum behaviour. *Chemical Engineering Science*. 2007, 62, 2843–2865.
108. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. 6th edition, 2002.
109. VALIULIS, G. Trašų granuliavimo proceso išplėstiniai imitaciniai modeliai. Daktaro disertacija. Kaunas, 2010.
110. VELIKHOV, YU. N., I. M. PRITULA, V. I. SALO, M. I. KOLYBAEVA. UV Absorption in Solutions and Crystals of Potassium Dihydrogen Phosphate. *Inorganic Materials*. 2000, 36(7), 734–738.
111. WALKER, G., C. R. HOLLAND, M. N. AHMAD, J. N. FOX, A. G. KELLS. Drum granulation of NPK Fertilizers. *Powder Technology*. 2000, 107(3), 282–288.
112. WILEY. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A19. Weinheim, 1991. P. 495.

1. АГИЛАР, К. К. Получение дигидрофосфата калия конверсионным методом. Санкт-Петербург, 2004. Диссертация.
2. АНОСОВ, В. Я., А. П. ОЗЕРОВА, Н. П. БУРНИСТРОВА, А. П. ШЕДРИНА. *Пособие к практическим занятиям по физикохимическому анализу: книга*. Казань, 1969
3. БЕЛЕВСКИЙ, В. С. и Ю. И. КУДЕЛИН *Защита металлов: книга*. Москва, 1989.
4. БЕЛУСОВА, А. А. и О. И. СМЕРНОВА. *Агрохимия: книга*. Москва, 1989.
5. БЕРГМАН, А. Г., А. Д. ДЗУЕВ, Л. В. ОПРЕДЕЛЕНКОВА. ЖПК, 1967, No 8, pp. 1838-1841.
6. КАЧЕТКОВ, В. Н. *Фосфорсодержащие удобрения: книга*. Москва, 1982.
7. КАЧЕТКОВ, В. Н. *Производство жидких комплексных: книга*. Москва, 1978.
8. КЛЕСОВ, А. А. и И. В. ЧУРИЛОВА. Справочник химика 21/ Химия и химическая технология [interaktyvus] [žiūrėta 2015-10-11]. Prieiga per internetą: <http://chem21.info/info/173700/>.
9. ЛИДИН, Р. А. и В. А. МОЛОЧКО. *Химические и физические свойства неорганических веществ: книга*. Москва, 2003.
10. Способ получения каленых удобрений. Авторы изобретения: ПОЛИКАРПОВ, В. А. и Н. И. МАХЛЯНКИН. СССР патент. 945151, 1986-07-23.

11. ПОЗИН, М. Е. и Р. Ю. ЗИНЮК. *Физико химические основы неорганической технологий: книга*. Ленинград: Химия, 1985.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Tarptautinėse duomenų bazėse esančiuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „Clarivate Analytics Web of Science“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Jančaitienė, Kristina; Šlinkšienė, Rasa. KH_2PO_4 crystallisation from potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate // Polish journal of chemical technology. Warsaw: De Gruyter Open. ISSN 1509-8117. 2016, vol. 18, iss. 1, p. 1-8. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Chemical Abstracts (CAplus); Scopus; Directory of Open Access Journals (DOAJ)]. [IF: 0,575, AIF: 2,910 (E, 2015)]. [M.kr. 03P]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]
2. Jančaitienė, Kristina; Šlinkšienė, Rasa. Influence of the molar ratio of basic materials and temperature on production of potassium dihydrophosphate // Chemija : mokslo darbai. Vilnius: Lietuvos mokslų akademija. ISSN 0235-7216. 2014, t. 25, Nr. 2, p. 89-95. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Chemical Abstracts (CAplus)]. [IF: 0,472, AIF: 5,602 (E, 2014)]. [M.kr. 05T]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]

Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Jančaitienė, Kristina; Sviklas, Alfredas Martynas. Kalio chlorido ir amonio hidrofosfato sąveikos vandenyje produktai // Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija. ISSN 1392-1231. 2010, nr. 2(55), p. 31-35. [M.kr. 03P]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Jančaitienė, Kristina; Šlinkšienė, Rasa. Production of potassium dihydrogen phosphate // Chemistry and chemical technology 2015 : programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. [S.l.: s.n, 2015], ISBN 9786094594618. p. 88-91. [M.kr. 05T]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]
2. Jančaitienė, Kristina; Šlinkšienė, Rasa. Interaction between potassium chloride and different ammonium phosphates in water // Chemistry and chemical technology : proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2351-5643. 2014, p. 169-172. [M.kr. 03P]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]

Kitos publikacijos

1. Jančaitienė, Kristina; Šlinkšienė, Rasa. Properties of liquid – multicomponent systems // Chemistry and chemical technology : international conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. [S.l.: s.n, 2016], ISBN 9786099551135. p. 208. [M.kr. 05T]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]
2. Jančaitienė, Kristina; Šlinkšienė, Rasa; Sviklas, Alfredas Martynas. Phase equilibrium at potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate solutions // EcoBalt 2013 : 18th international scientific conference, October 25-27, 2013 Vilnius, Lithuania : book of abstracts. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2013, ISBN 9786094592416. p. 83. [M.kr. 05T]. [Indėlis: 0.333; Persk. indėlis: 0.333]
3. Jančaitienė, Kristina; Sviklas, Alfredas Martynas. Amonio fosfato, kalio chlorido ir vandens sistemos fazių pusiausvyra // Neorganinių medžiagų chemija ir technologija = Chemistry and technology of inorganic materials : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija, 2011, ISBN 9789955259817. p. 7-8. [M.kr. 03P]. [Indėlis: 1; Persk. indėlis: 1]

Patentai

Pateikta patentinė paraiška: K. Jančaitienė, R. Šlinkšienė, A. M. Sviklas, „Kalio dihidrofosfato gavimo būdas“, Nr. IPID1110. 2016 m.

GYVENIMO, MOKSLINĖS IR KŪRYBINĖS VEIKLOS APRAŠYMAS

KRISTINA JANČAITIENĖ

Gimimo data: 1982 08 30

Gyvenamoji vieta: V. Krėvės pr. 115A–25, Kaunas

Telefono nr.: 8 686 48757

El. paštas: kristina.jancaitiene@ktu.lt

Išsilavinimas

Institucija	Metai (nuo – iki)	Išsilavinimas
Šakių „Žiburio“ gimnazija	1989–2001	Vidurinis išsilavinimas
Kauno technologijos universitetas	2001–2006	Chemijos inžinerijos bakalauro laipsnis
Kauno technologijos universitetas	2007–2010	Chemijos inžinerijos magistro laipsnis
Kauno technologijos universitetas	2010–2016	Chemijos inžinerijos krypties doktorantė

Darbo patirtis

Metai (nuo – iki)	Institucija	Pareigos
2007–2010	UAB „Metalo meninio apdirbimo centras“, (Lietuva)	Chemikė–galvanikė
2008–2010	UAB „Plastic Formo“, (Lietuva)	Administratorė
Nuo 2010	Kauno technologijos universitetas, (Lietuva)	Laborantė
Nuo 2016	Kauno technologijos universitetas, (Lietuva)	Inžinierė

Kita patirtis atskleidžianti turimas kompetencijas:

- už gerus akademinis rezultatus 2005–2006 m. skirta mecenato AB „Achema“ vardinė stipendija;
- dalyvauta KTU studentų mokslinės draugijos organizuoto seminarų ciklo „Jaunojo mokslininko ABC“ paskaitose;
- dalyvavimas seminare „Emerald LiteratiNetwork“;
- dalyvavimas seminare „XRF and XRD Solutions from PANalytical“.

PADĖKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau nuostabiai mokslinei vadovei **doc. dr. Rasai Šlinkšienei** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę bei visokeriopą pagalbą siekiant užsibrėžto tikslo.

Prof. habil. dr. Alfredui Martynui Sviklui, doc. dr. Rasai Paleckienei bei **prof. dr. Sauliui Kitriui** už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Šiltus padėkos žodžius tariau savo vyrui bei vaikams, taip pat artimiesiems, draugams ir bendradarbiams už kantrybę, visapusišką paramą ir didelį palaikymą.

UDK 661.832+631.83](043.3)

SL344. 2017-04-26, 13,75 leidyb. apsk. l. Tiražas 12 egz. Užsakymas 149.

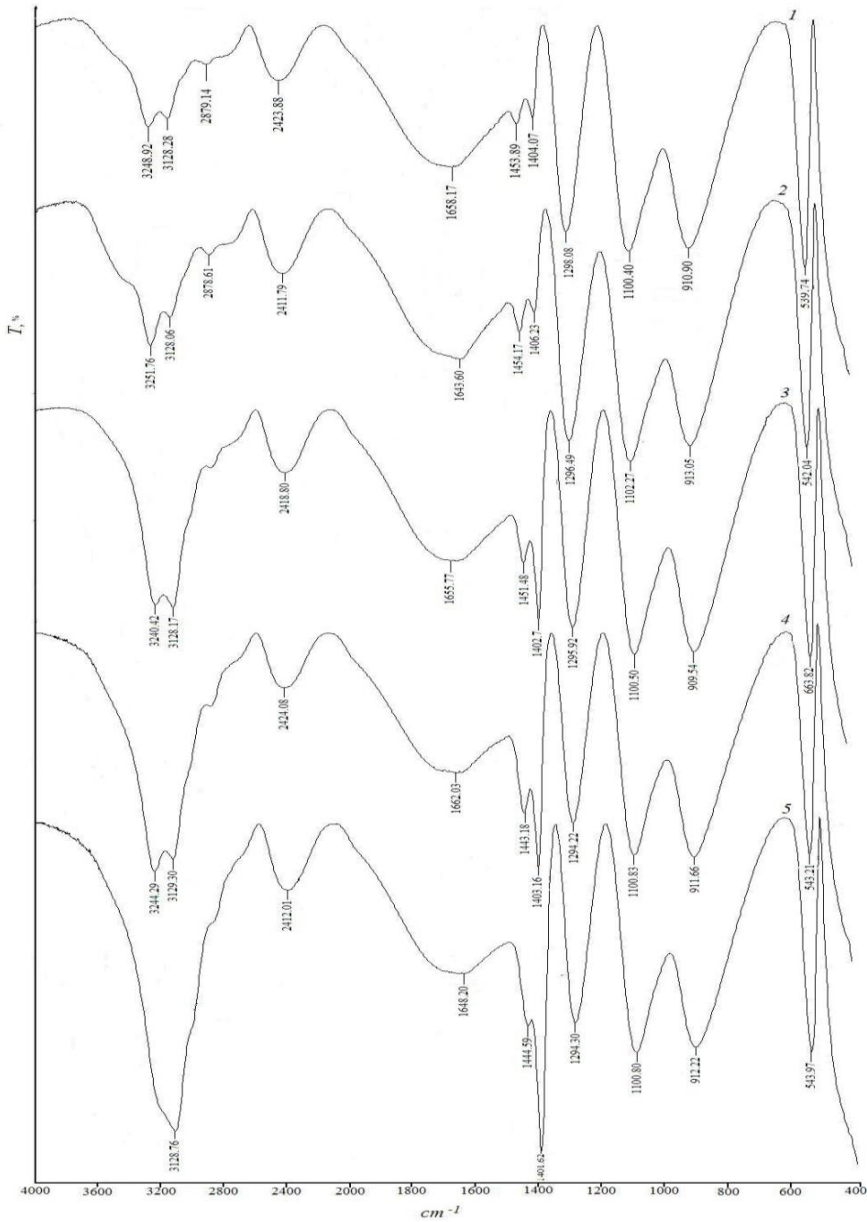
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

PRIEDAI

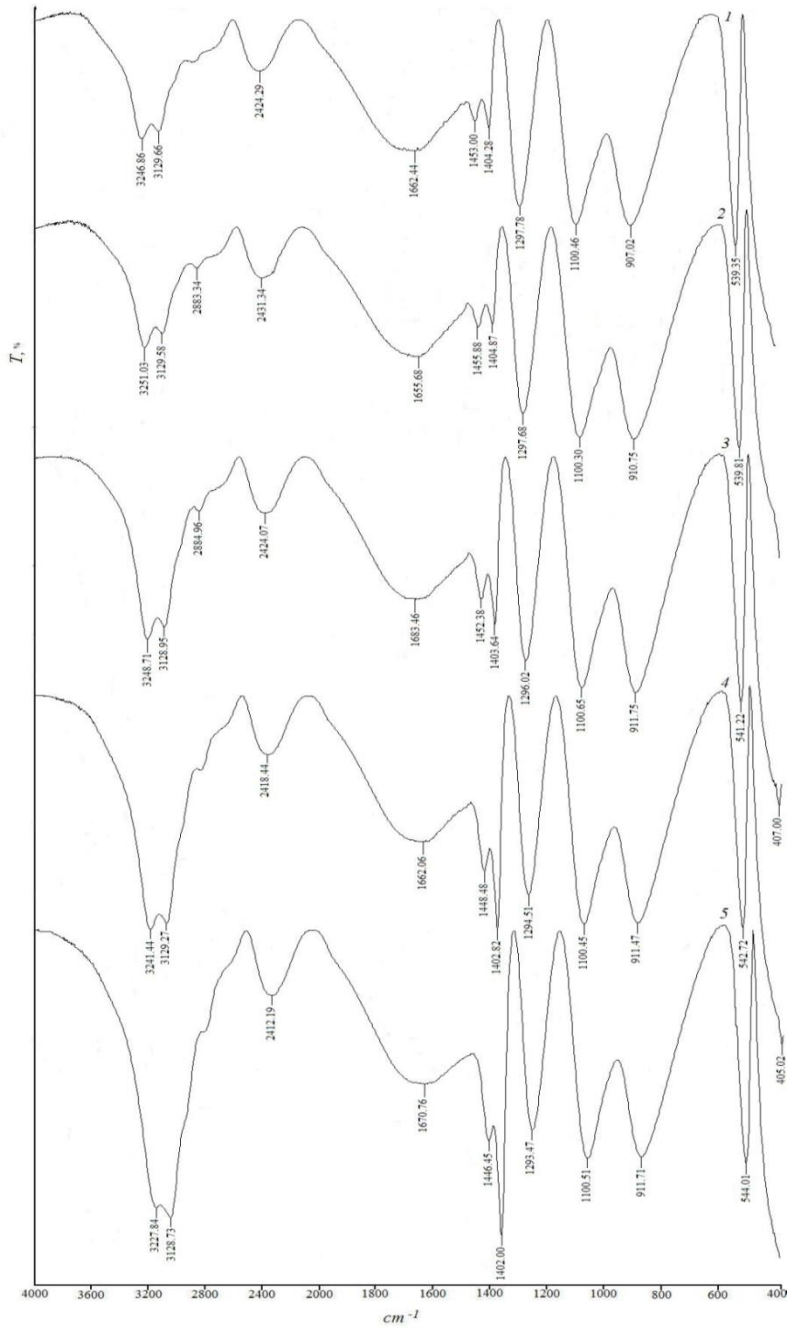
1 priedas

20 °C temperatūroje vykdytos konversijos metu gautos kietosios fazės IR spektrai, esant KCl ir NH₄H₂PO₄ moliniam santykiui: 1 – 0,8 : 0,2; 2 – 0,6 : 0,4; 3 – 0,5 : 0,5; 4 – 0,4 : 0,6; 5 – 0,2 : 0,8.



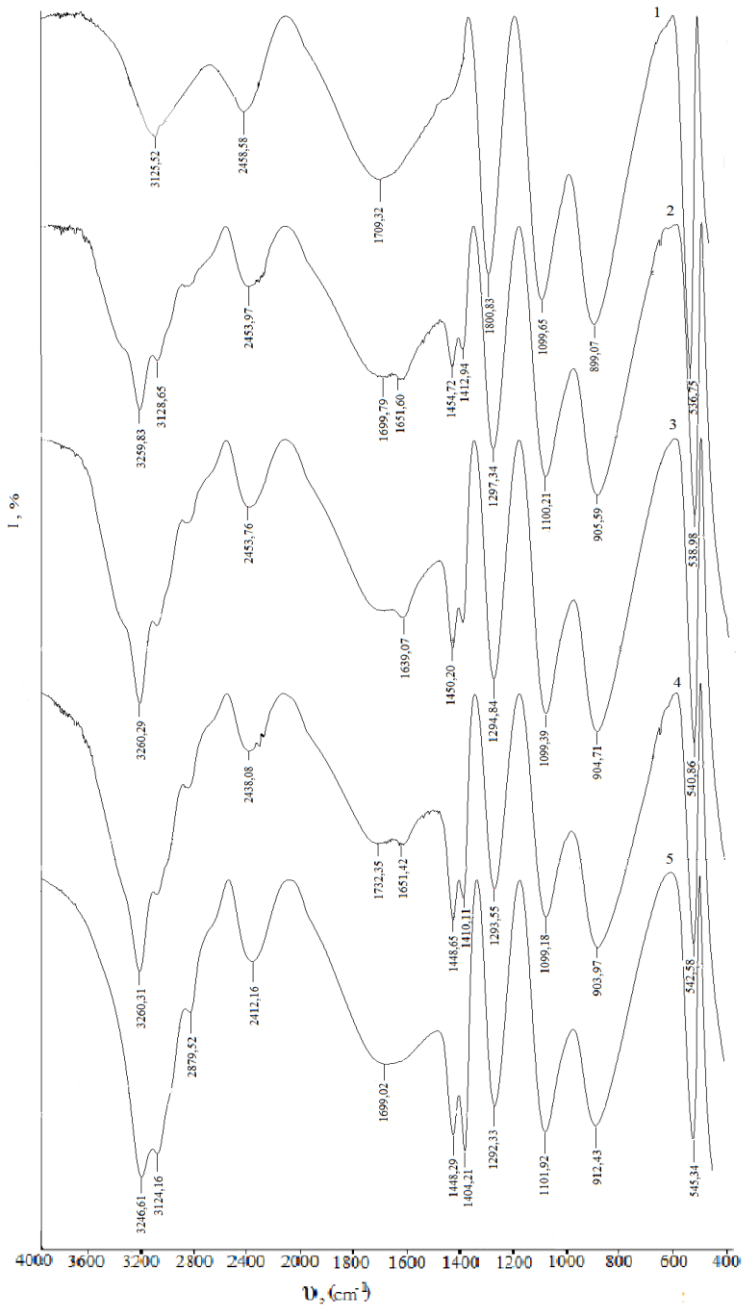
1 priedo tęsinys

40 °C temperatūroje vykdytos konversijos metu gautos kietosios fazės IR spektrai, esant KCl ir NH₄H₂PO₄ moliniam santykiui: 1 – 0,8 : 0,2; 2 – 0,6 : 0,4; 3 – 0,5 : 0,5; 4 – 0,4 : 0,6; 5 – 0,2 : 0,8.



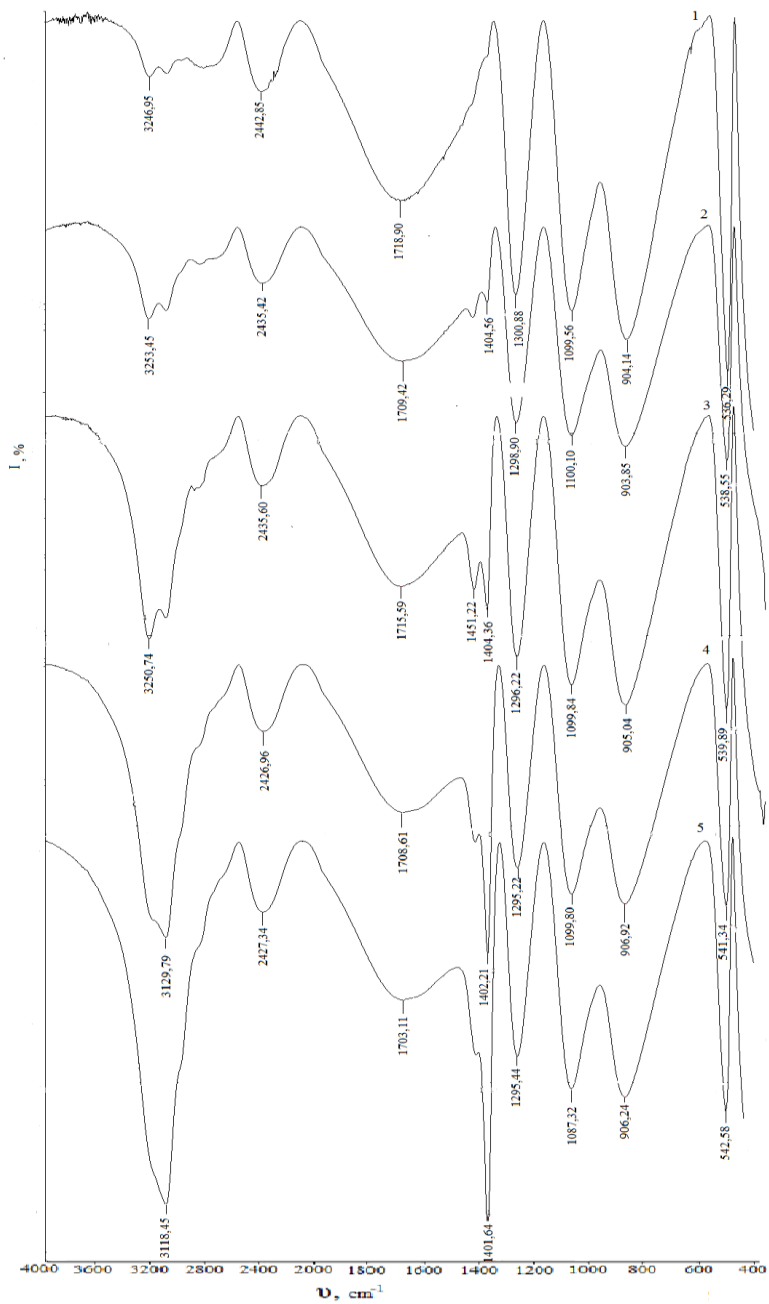
1 priedo tęsinys

60 °C temperatūroje vykdytos konversijos metu gautos kietosios fazės IR spektrai, esant KCl ir NH₄H₂PO₄ moliniam santykiui: 1 – 0,8 : 0,2; 2 – 0,6 : 0,4; 3 – 0,5 : 0,5; 4 – 0,4 : 0,6; 5 – 0,2 : 0,8.



1 priedo tęsinys

80 °C temperatūroje vykdytos konversijos metu gautos kietosios fazės IR spektrai, esant KCl ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ moliniam santykiui: 1 – 0,8 : 0,2; 2 – 0,6 : 0,4; 3 – 0,5 : 0,5; 4 – 0,4 : 0,6; 5 – 0,2 : 0,8.



2 priedas

EDS metodu sudarytų elementų žemėlapių nuotraukos, esant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato santykiui 0,8 : 0,2 bei temperatūroms: *a, b* – 20 °C; *c, d* – 80 °C.

