



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Laboratorijoje sugranuliuoto kristalinio karbamido su
mikrodumblių priedu savybės ir jų svarba proceso
modeliavimui**

Baigiamasis magistro projektas

Dovilė Oksaitė

Projekto autorė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Laboratorijoje sugrąnulioto kristalinio karbamido su
mikrodumblių priedu savybės ir jų svarba proceso
modeliavimui**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Dovilė Oksaitė

Projekto autorė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

doc. dr. Andrius Jaskūnas

Recenzentas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Dovilė Oksaitė

Laboratorijoje sugranuliuoto kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu savybės ir jų svarba proceso modeliavimui

Akademino sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Dovilė Oksaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. V. Kitrytė-Sypra

Suderinta:

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra
doc. dr. K. Kantminienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-22, 2025 gegužės 20 d. 2025 m. vasario mėn. 03 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Laboratorijoje sugrąnuliuto kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu savybės ir jų svarba proceso modeliavimui

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti laboratorijoje sugrąnuliuto kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu savybes ir pritaikyti jas granuliavimo modeliavimui.

Darbo uždaviniai: atlikti darbo temą atitinkančią literatūros apžvalgą; laboratorinėmis sąlygomis sugrąnuluoti kristalinį karbamidą su mikrodumbliais ir vandeniu; ištirti vandens ir returo kiekio įtaką pagrindinėms granuliuto produkto savybėms; pasiūlyti principinę technologinę schemą šių trąšų gamybai; nustatyti papildomas, modeliavimui reikalingas, žaliavų ir granuliuto produkto savybes; įvertinti nustatytų savybių svarbą kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimo modeliavimui.

Reikalavimai ir sąlygos

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

Vadovas / Vadovė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

2025-02-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Dovilė Oksaitė

(studento vardas, pavardė)

2025-02-03

(parašas, data)

Oksaitė, Dovilė. Laboratorijoje sugrąnulioto kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu savybės ir jų svarba proceso modeliavimui. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: karbamidas, mikrodumbliai, grąnuliavimas, modeliavimas.

Miestas, 2025. 59 p.

Santrauka

Magistro baigiamojo darbo tema – „Laboratorijoje sugrąnulioto kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu savybės ir jų svarba proceso modeliavimui“. Darbe pateikta teorija apie karbamido ir mikrodumblių teigiamą poveikį augalams ir dirvožemiui, apžvelgti trąšų grąnuliavimo būdai bei aptarti trąšų modeliavimo metodai.

Tiriamąojoje dalyje sugrąnuliotos karbamido trąšos iš žaliavų mišinių be returo, taip pat su 20 %, 30 % bei 40 % returo. Nustatyti optimalūs vandens kiekiai, grąnulių stipris, grąnuliometrinė sudėtis, piltinis tankis ir higroskopiskumas. Išnagrinėta karbamido grąnuliavimo technologija. Išanalizuota returo ir vandens kiekio įtaka produkto savybėms.

Atlikti tyrimai grąnuliuotų trąšų savybių, kurios reikalingos grąnuliavimo proceso modeliavimui ir sumodeliuotas grąnuliavimo procesas naudojant Altair Edem 2023 programą.

Darbo apimtis 59 puslapiai, ji sudaro lentelių sąrašas, paveikslų sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, tiriamoji dalis, darbuotojų sauga ir sveikata bei išvados ir naudotos literatūros sąrašas.

Oksaitė, Dovilė. Properties of Laboratory-granulated Crystalline Urea with Microalgae Additive and their Importance for Process Modelling. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Rasa Šlinkšienė; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: urea, microalgae, granulation, simulation

Kaunas, 2025. 59.

Summary

The topic of the Master's thesis – Properties of Laboratory-granulated Crystalline Urea with Microalgae Additive and their Importance for Process Simulation. The thesis presents theoretical insights into the positive effects of urea and microalgae on plants and soil, reviews granulation methods for fertilizers, and discusses fertilizer modeling techniques.

In the experimental part, urea fertilizers were granulated from raw material mixtures without return material and with 20%, 30%, and 40% return material content. Optimal water amounts, granule strength, granulometric composition, bulk density, and hygroscopicity were determined. The urea granulation technology was examined, and the influence of return material and water content on product properties was analyzed.

Studies were conducted on the properties of granulated fertilizers necessary for modeling the granulation process, and the process was modeled using the Altair EDEM 2023 software.

The thesis consists of 59 pages and includes a list of tables, a list of figures, an introduction, literature review, experimental section, occupational health and safety considerations, conclusions, and a list of reference.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Karbamidas.....	12
1.1.1. Karbamido sintezė.....	12
1.1.2. Karbamido panaudojimas.....	14
1.2. Azoto poreikis žemės ūkyje.....	15
1.2.1. Azoto svarba augalams ir dirvožemiui.....	15
1.2.2. Karbamido gamyba ir sunaudojimas.....	16
1.3. Bioaktyviosios medžiagos trąšose.....	18
1.3.1. Dumblių rūšys, naudojimas ir nauda.....	18
1.3.2. Dumblių naudojimas trąšose.....	19
1.4. Biriųjų trąšų granuliavimo būdai.....	20
1.4.1. Lydalo granuliavimas pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriuje.....	21
1.4.2. Sausų medžiagų granuliavimas drėgno granuliavimo metodu.....	22
1.5. Modeliavimo taikymas drėgno granuliavimo procese.....	23
2. Tiriamoji dalis.....	26
2.1. Naudotos medžiagos ir metodikos.....	26
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.1.2. Granuliavimo metodika.....	26
2.1.3. Granuliuotų trąšų fizikinių ir mechaninių savybių analizės metodai.....	27
2.1.4. Granuliuotų trąšų ir medžiagų savybių analizė modeliavimo tikslais.....	28
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	31
2.2.1. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas be returo.....	31
2.2.2. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas naudojant 20 % returo.....	34
2.2.3. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas naudojant 30 % returo.....	36
2.2.4. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas naudojant 40 % returo.....	38
2.2.5. Granuliuoto karbamido su mikrodumblių priedu pagrindinių savybių palyginimas.....	40
3. Inžinerinė dalis.....	44
3.1. Kristalinio karbamido granuliavimo su mikrodumbliais technologinės schemos aprašas.....	44
3.2. Mechaninių savybių reikalingų proceso modeliavimui nustatymas.....	45
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	51
4.1. Galimi kenksmingi rizikos veiksniai.....	51
4.2. Apsaugos priemonės ir rizikos prevencija.....	52
4.3. Karbamido saugos duomenys.....	53
4.4. Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės.....	53
Išvados	54
Publikacijos magistro projekto tema.....	55
Literatūros sąrašas	56

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Karbamido fizikinės savybės	12
1.2 lentelė. Priliuto karbamido produkto specifikacijos	13
2.2.1 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje nėra returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai	32
2.2.2 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje yra 20% returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai	35
2.2.3 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje yra 30% returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai	36
2.2.4 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje yra 40% returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai	38
3.3.1 lentelė. Granuliavime naudotų žaliavų piltinio tankio eksperimento metu gauti duomenys ...	45
3.3.2 lentelė. Karbamido ir sauso karbamido su mikrodumblių mišinio byrėjimo kampo (statinės trinties) matavimo rezultatai	46

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Karbamido sintezės iš anglies dioksido ir amoniako technologinė schema	13
1.2 pav. Karbamido sunaudojimas pasaulyje pagal pritaikymo sritis 2023–2033 m., išreikštas milijardais JAV dolerių (mlrd. USD)	15
1.3 pav. Karbamido transformacijos ciklas ekosistemoje	16
1.4 pav. Pasaulyje pagaminamo ir suvartojamo karbamido kiekis 2018–2022 m. (mln. tonų)	17
1.5 pav. Lietuvoje ir Europoje suvartojamo karbamido kiekis 2013–2022 m.	17
1.6 pav. Karbamido rinkos prognozė pasaulyje	18
1.7 pav. Pseudoverdančio sluoksnio granuliavimo schema	21
1.8 pav. Biriųjų trąšų granuliavimo schema naudojant būgninį granuliatorių	22
1.9 pav. Biriųjų trąšų formavimosi mechanizmai naudojant hidroksilpropilmetilceliuliozės (HPMC), melasos ir amonio salietros rišiklių tirpalus	23
2.1.1. pav. Būgninio granuliavimo schema	27
2.1.2 pav. Granuliometrinės trąšų sudėties nustatymas sietų metodu	27
2.1.3 pav. Granulių statinio stiprio nustatymas	28
2.1.4 pav. Higroskopiškumo tyrimas	28
2.1.5 pav. Granulių byrėjimo kampo nustatymas	29
2.1.6. pav. Medžiagos su granulioriaus arba kitos įrangos sienelėmis trinties tyrimas	29
2.1.7 pav. Medžiagos tekėjimo tyrimas	30
2.1.8 pav. Diskrečiųjų elementų modeliavimo (DEM) struktūra Altair EDEM aplinkoje: pagrindiniai simuliacijos projekto ir medžiagų nustatymo žingsniai	31
2.2.1 pav. Trąšų granuliavimo procesas	32
2.2.2 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo vandens kiekio žaliavų mišinyje, nenaudojant returo	33
2.2.3 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, nenaudojant returo	34
2.2.4 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės, naudojant 20% returo.....	35
2.2.5 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, naudojant 20% returo	36
2.2.6 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės, naudojant 30% returo	37
2.2.7 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, naudojant 30% returo	37
2.2.8 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės, naudojant 40% returo.....	39
2.2.9 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, naudojant 40% returo	39
2.2.10 pav. Produkcinės frakcijos (2–4 mm) išeigos priklausomybė nuo žaliavų drėgmės esant skirtingam returo kiekiui (%)	39
2.2.11 pav. Produkcinės frakcijos 3,15–4 mm granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės esant skirtingam returo kiekiui (%).....	41
2.2.12 pav. Produkcinės frakcijos 2–3,15 mm granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės esant skirtingam returo kiekiui (%)	41
2.2.13 pav. Granulių higroskopiškumas vandens garų aplinkoje	42
2.2.14 pav. Granulių higroskopiškumas sotaus natrio nitrito tirpalo aplinkoje	42
3.3.1 pav. Karbamido trąšų su mikrodumblių priedu gamybos technologinė schema	44
3.3.2 pav. Granuliuotų dalelių dydžio charakteristikų analizė pagal frakcijų dydį, sudėtyje nenaudojant returo	46

3.3.3 pav. Granuliuotų dalelių dydžio charakteristikų analizė pagal frakcijų dydį, sudėtyje naudojant 20 % returo	46
3.3.4 pav. Granulių byrėjimo kampo tyrimo rezultatai be returo, kai žaliavų mišinio drėgmė 10 %	47
3.3.5 pav. Granulių byrėjimo kampo tyrimo rezultatai su 20 % returo, kai žaliavų mišinio drėgmė 10,5 %	47
3.3.6 pav. Slydimo stiprio priklausomybė nuo sutankinimo įtempio karbamidui ir žaliavų mišiniam	48
3.3.7 pav. Granuliatoriaus geometrijos, naudotos simuliacijoje, skerspjūvio vaizdas	49
3.3.8 pav. Granuliatoriaus būgno granulių išbyrėjimo sritis – dalelių pasiskirstymas pagal dalelių masės dydį	50
3.3.9 pav. Karbamido ir mikrodumblių granuliavimo proceso modeliavimas Altair EDEM 2023 programos aplinkoje	50

Ivadas

Nepaisant nuolat populiarėjančių organinių trąšų, mineralinės trąšos vis dar atlieka svarbiausią vaidmenį žemės ūkyje, nes dėl didelės maisto medžiagų koncentracijos ir trąšų savybių, augalai, nepaisant azoto nuostolių, geba iš mineralinių trąšų pasisavinti visą jiems reikalingą maisto medžiagų kiekį.

Azoto trąšos, ypač karbamidas, plačiai naudojamos žemės ūkyje dėl didelės azoto koncentracijos ir palyginti žemų gamybos sąnaudų. Tačiau iš kitos pusės karbamido naudojimas sukelia tam tikrų problemų tiek transportavimo ir saugojimo, tiek agronominiu požiūriu, nes jis pasižymi dideliu higroskopiškumu, tendencija sulipti sandėliavimo metu, o dėl didelio tirpumo vandenyje padidėja azoto išsiplovimo į gruntinius vandenis rizika.

Siekiant pagerinti karbamido savybes ir sumažinti neigiamą poveikį aplinkai, vis dažniau į trąšų sudėtį įtraukiami biologiškai aktyvūs ir atsinaujinantys priedai. Vienas iš tokių priedų – mikrodumbliai, pasižymintys ne tik geromis rišamosiomis ir struktūrą stabilizuojančiomis savybėmis, bet ir teigiamu poveikiu dirvožemio mikrobiologinei pusiausvyrai bei augalų fiziologijai. Dumbliai taip pat gali padėti suformuoti stabilesnes granules ir sulėtinti karbamido tirpimo greitį.

Kristalinio karbamido granuliavimas, naudojant papildomus komponentus, keičia ne tik gamybos technologinius parametrus, bet ir paties produkto fizikines, chemines bei funkcines savybes. Granulių struktūra, stiprumas, tirpimo greitis ir paviršiaus savybės yra tiesiogiai susijusios su proceso parametrų parinkimu, trąšų chemine sudėtimi bei cheminių elementų tarpusavio sąveika.

Dėl netradicinio karbamido granulių su mikrodumbliais gamybos būdo, granuliavimo proceso modeliavimas gali padėti optimizuoti šių granulių gamybą. Matematiniai ir kompiuteriniai modeliai leidžia iš anksto prognozuoti granulių formavimosi mechanizmus, optimizuoti procesinius parametrus ir užtikrinti norimas galutinio produkto savybes. Tai ypač aktualu siekiant sumažinti eksperimentinių tyrimų apimtį, mažinti gamybos kaštus ir didinti proceso tvarumą. Vienas iš tokių modeliavimo metodų – diskrečių elementų metodas (DEM), kuris analizuoja pavienes dalelių sąveikas ir prognozuoja granulių formavimąsi. Todėl granuliavimo proceso modeliavimas tampa vis aktualesnis šiuolaikinėje trąšų gamyboje.

Darbo tikslas – ištirti laboratorijoje sugranuliuoto kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu savybes ir pritaikyti jas granuliavimo modeliavimui.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti darbo temą atitinkančią literatūros apžvalgą;
2. laboratorinėmis sąlygomis sugranuliuoti kristalinį karbamidą su mikrodumbliais ir vandeniu;
3. ištirti vandens ir returo kiekio įtaką pagrindinėms granuliuoto produkto savybėms;
4. pasiūlyti principinę technologinę schemą šių trąšų gamybai;
5. nustatyti papildomas, modeliavimui reikalingas, žaliavų ir granuliuoto produkto savybes;
6. įvertinti nustatytų savybių svarbą kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimo modeliavimui.

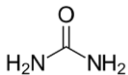
1. Literatūros apžvalga

1.1. Karbamidas

Karbamidas – beveik bekvapė, sūraus skonio, baltos spalvos kristalinė medžiaga. Tai organinis junginys, kuriame yra apie 46 % azoto, gerai tirpus vandenyje, etilo alkoholyje ir skystame amoniake. Karbamidas turi dvi amino grupes, kurios sujungtos karbonilo funkicine grupe [1].

Dėl didelės azoto koncentracijos ir gero tirpumo vandenyje, karbamidas plačiai naudojamas trąšų pramonėje, nes tai pagrindinis azoto šaltinis, taip pat kaip ir chemijos pramonėje: kaip žaliava sintetiniams junginiams, vaistų gamyboje, baltymų denatūravimui, kaip reagentas ar komponentas buferiuose [2].

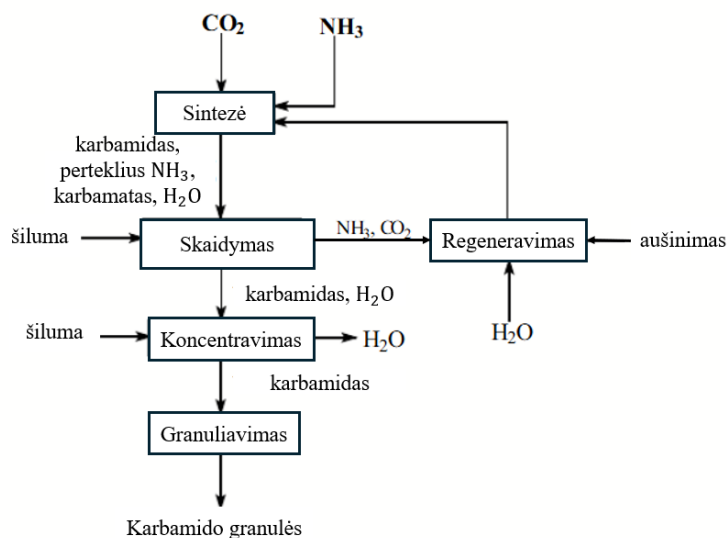
1.1 lentelė. Karbamido fizikinės savybės [14]

Rodiklis, m. vnt.	Vertė
Struktūrinė formulė	
Molinė masė, g/mol	60,06
Tankis (20 °C), g/cm ³	1,34
Lydymosi temperatūra, °C	132–135
Tirpumas vandenyje (20 °C), g/l	1079
Virimo temperatūra, °C	Suskyla nepasiekus virimo temperatūros
Skilimo temperatūra, °C	150–160

Pagrindinės problemos, su kuriomis susiduriama karbamido trąšų naudojime, kyla dėl fizikinių savybių, tokių kaip higroskopiškumas. Karbamidas gerai sugeria aplinkos drėgmę, todėl sandėliavimo metu, padidėja dalelių adhezija, jos sukimba ir sušoka į gabalus, o dėl šios priežasties tampa sunkiai dozuojamas. Taip pat didelis tirpumas vandenyje sąlygoja nitratų išplovimą į gruntinius vandenius. Įterpus karbamidą į dirvožemį, gali susidaryti azoto nuostoliai dėl hidrolizės proceso, kurio metu susidaręs amoniakas garuoja į atmosferą, mažindamas trąšų efektyvumą ir didindamas aplinkos taršą [12].

1.1.1. Karbamido sintezė

Karbamido gamyboje pagrindinės žaliavos yra amoniakas ir anglies dioksidas (1.1 pav.). Sintezė susideda iš dviejų etapų. Pirmiausia anglies dioksidas reaguoja su amoniaku, susidaro amonio karbamatas, kuris sekančio etapo metu yra dehidratuojamas į karbamidą [3].



1.1 pav. Karbamido sintezės iš anglies dioksido ir amoniako technologinė schema

Pirmosios reakcijos metu į karbamido sintezės reaktorių yra transportuojamas skystas amoniakas ir anglies dioksidas. Vykstant egzoterminei reakcijai, susidaro produktas, kuris susideda iš karbamido, amonio karbonato ir amoniako. Iš gauto mišinio, garinant, yra pašalinamas amoniakas, o tuomet susidaręs karbonatas tiekiamas į nuoseklia tvarka sujungtus skaidytuvus, kurie veikia palaipsniui mažėjančiame slėgyje [3].

1.2 lentelė. Priliuto karbamido produkto specifikacijos [14]

Rodiklis, m.vnt.	Vertė
Suminio azoto (N) kiekis, % masės	46,5 ± 2,0
Karbamidinio azoto pavidalo azoto kiekis, % masės	46,5 ± 2,0
Biuretas (C ₂ H ₅ N ₃ O ₂), g/kg	≤ 12
Granuliometrinė sudėtis, %:	
– priliutų granulių dalis, kurių skersmuo nuo 2 mm iki 5 mm	ne mažesnė kaip 93
– priliutų granulių dalis, mažesnė kaip 2 mm	ne didesnė kaip 5
– dalelių kiekis, likęs ant sieto su 6 mm akučių dydžio tinkleliu	0
Vidutinis granulės dydis, mm	ne mažesnis, kaip 2,3
Birumas, %	100
Tirpumas vandenyje (esant 20 °C temperatūrai), mg/l	Labai tirpus – iki 624000
Vandens masės dalis (džiovinimo metodu), % masės	≤ 0,3 %
Statinis granulių stiprumas, N/granulei (kgf/granulei)	ne mažesnis kaip 7(0,7)
Laisvo amoniako masės dalis, %, ne didesnė kaip	Nenormuojama

Gaminant ne priliutą, o granuliuotą karbamidą, atskirtas amoniakas ir anglies dioksidas yra pakartotinai tiekiami atgal į reaktorių ir naudojamas tolimesnei sintezei. Gautas karbamidas yra kaitinamas arba kristalizuojamas, taip pašalinant vandenį, kol gaunamas granulių arba miltelių pavidalo produktas [4].

1.1.2. Karbamido panaudojimas

Azoto trąšos skirstomos į dvi grupes: organines ir mineralines. Karbamidas – populiariausios mineralinės azoto trąšos pasaulyje. Anksčiau karbamidas dažniausiai buvo gaminamas granuliavimo bokšte, lašinant skystą karbamidą ir džiovinant susidariusį produktą. Tokiu būdu gautos prilos būdavo mažesnės ir silpnesnės nei kitų trąšų granulės, kurios paprastai naudojamos trąšų mišiniuose. Pastaruoju metu didelė karbamido dalis gaminama granulių pavidalu. Granulės yra didesnės, kietesnės ir atsparesnės drėgmei, todėl granuliuotas karbamidas tapo tinkamesne sudedamąja dalimi trąšų mišiniams. Lyginant su priliuotomis, granuliotos karbamido trąšos tolygiau paskirstomos barstytuvais, pasižymi mažesniu dulketumu, patogesniu sandėliavimu ir transportavimu. Karbamidas gali būti naudojamas įvairiai: įterpiant tiesiogiai į dirvą, barstant aplink augalus, taip pat ištirpinus vandenyje – laistant ar purškiant augalus [5].

Pramonėje karbamidas naudojamas dervų sintezėje, vaistų ir dažų gamyboje. Taip pat jis taikomas naftos pramonėje, šalinant parafinus iš naftos produktų. Dėl drėkinamųjų savybių karbamidas yra kai kurių kosmetikos priemonių komponentas. Žmogaus bei žinduolių organizmuose šis junginys gaminasi kepenyse, jo randama kraujyje bei raumenyse. Karbamidas dalyvauja vandens apykaitoje, o iš organizmo šalinamas per inkstus ir kartu su prakaitu. [8].

Kitas pakankamai aktualus karbamido panaudojimo būdas – selektyvus katalizinis redukavimas, kurio metu karbamidas naudojamas išmetamųjų dujų valymui transporto ir pramonės srityse. Šis metodas skirtas azoto oksidų emisijų iš išmetamųjų dujų mažinimui. Procesui yra reikalingas amoniakas, kuris redukuoja azoto oksidus katalizatoriaus paviršiuje. Tirpalas, sudarytas iš 32,5 % karbamido ir 67,5 % demineralizuoto vandens, purškiamas į dujų srautą, kuriame dėl aukštos temperatūros karbamidas ima garuoti ir prasideda jo terminis skaidymasis [16].

Pirmajame etape, vykstant pirolizei, karbamidas skyla į izociano rūgštį ir amoniaką (1):



Antrajame etape izociano rūgštis hidrolizuojasi katalizatoriaus (dažniausiai vario zeolito) paviršiuje, tuomet susidaro antroji amoniako molekulė ir anglies dioksidas (2). Susidaręs amoniakas panaudojamas azoto oksidu mažinimui dujose, juos paverčiant azotu ir vandens garais [16].

Karbamido pritaikymas įvairiose sektoriuose lemia ne tik jo svarbą kaip cheminės žaliavos, bet ir daro reikšmingą įtaką pasaulinei rinkai. Dėl palyginti nedidelių gamybos sąnaudų, plataus pritaikymo ir augančios paklausos, karbamidas yra vienas labiausiai vartojamų azoto junginių tiek žemės ūkyje, tiek pramonėje.

Taigi, karbamido naudojimas apima ne tik žemės ūkį, bet ir kitas pramonės sritis. Bendras karbamido sunaudojimas įvairiose srityse (išreikštas JAV doleriais) pateiktas 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Karbamido sunaudojimas pasaulyje pagal pritaikymo sritis 2023–2033 m., išreikštas milijardais JAV dolerių (mlrd. USD) [37]

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, bendras karbamido sunaudojimas nuolat didėja, ir pagal prognozes galima teigti, kad šis didėjimas yra gana proporcingas visose srityse. Tai rodo stabilų karbamido paklausos augimą žemės ūkio, chemijos pramonės ir gyvulininkystės sektoriuose, o bendra rinkos struktūra išlieka stabili, be ryškių pokyčių tarp segmentų.

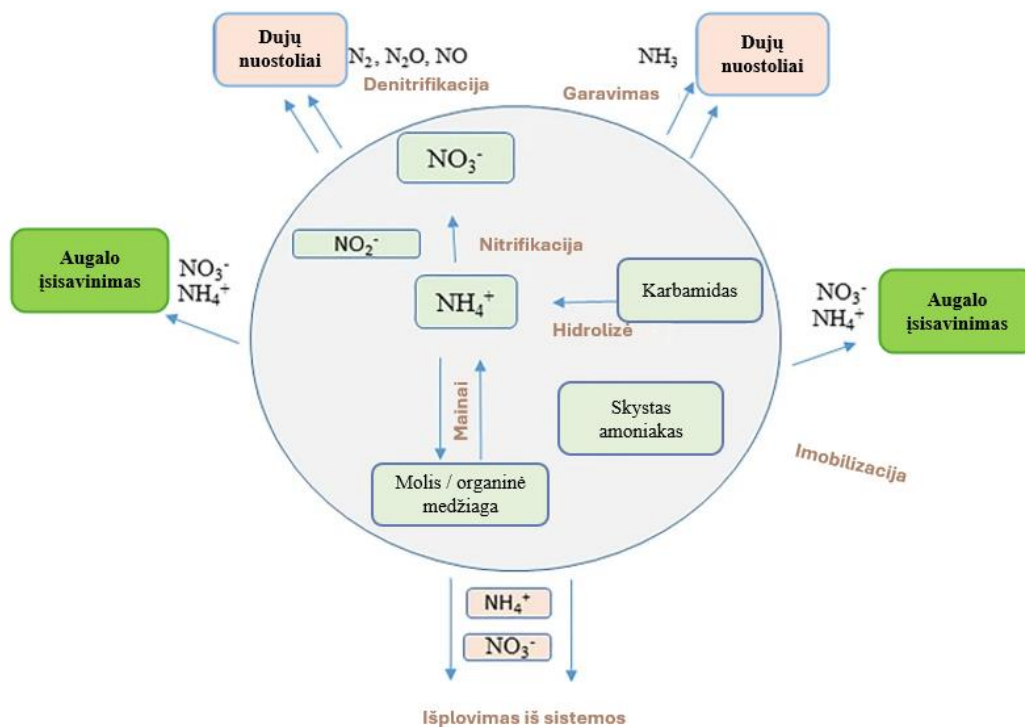
1.2. Azoto poreikis žemės ūkyje

Azoto trąšos yra vienos svarbiausių žemės ūkyje, nes tiesiogiai lemia augalų derlingumą. Nuolat vystantis naujausioms technologijoms, kuriant produktyvesnes augalų veisles sparčiai auga ir azoto naudojimas. Tačiau didėjančios trąšų normos paraleliai didina dirvožemio taršą. Todėl planuojant augalų tręšimą svarbu žinoti dirvožemyje jau esančio lengvai pasisavinamo azoto atsargas bei periodiškai stebėti jų pokytį. Viename hektare mineralinio dirvožemio randama nuo 3 iki 7 tonų azoto, tačiau didžioji jo dalis yra organiniuose junginiuose, kurių augalai negali absorbuoti. Mineralinis azotas, kurį augalai lengvai pasisavina, sudaro tik nuo 0,6 iki 3,0 % šio kiekio. Svarbu nuolat stebėti mineralinio azoto kiekį, esantį 0–60 cm gylyje, ir užtikrinti optimalų jo lygį, nes esant vandens pertekliui nitratinis azotas greitai migruoja į gilesnius sluoksnius, todėl augalai jo gauna nepakankamai. Tinkamas azoto trąšų kiekio paskirstymas ne tik padeda sutaupyti bet ir mažina riziką užteršti gruntinius vandenis nitratais [9].

1.2.1. Azoto svarba augalams ir dirvožemiui

Azotas – būtina maistinė medžiaga augalams siekiant užtikrinti optimalias jų augimo sąlygas. Tai pagrindinė baltymų sudedamoji dalis, taip pat svarbi chlorofilo, atsakingo už fotosintezės procesą, sudėtinė dalis. Pakankami azoto kiekiai yra būtini ląstelių dalijimosi ir audinių vystymosi procesuose, todėl reikšmingai prisideda prie augalų atsparumo ligoms bei kintantiems aplinkos veiksniams. Ši maisto medžiaga taip pat atlieka svarbų vaidmenį derliaus didinime ir kokybės gerinime. Augalai absorbuoja azotą nitratų ir amonio jonų pavidalu. Šis elementas svarbus įvairiose augalo fiziologiniuose procesuose – skatina lapų, stiebo ir kitų vegetatyvinių dalių augimą, šaknų vystymąsi, gerina fotosintezės procesą ir optimizuoja kitų maistinių medžiagų, tokių kaip kalio ir fosforo pasisavinimą. Esant per mažam azoto kiekiui, augalai negali pasigaminti pakankamai chlorofilo, todėl lapai tampa šviesiai žali arba gelsvi, o augalo augimas pastebimai sulėtėja [6].

Karbamidas yra gerai tirpus vandenyje, todėl, nepaisant sudėtingo jo transformacijos ciklo (1.3 pav.), augalai jį lengvai įsisavina.



1.3 pav. Karbamido transformacijos ciklas ekosistemoje [38]

Kaip matyti iš 1.3 paveikslą, nepaisant reikšmingos karbamido naudos augalų augimui ir vystymuisi, dažnai susiduriama su aplinkosauginiais iššūkiais. Dėl dirvožemio struktūros, trąšų kiekio bei laistymo intensyvumo, gali įvykti azoto junginių išgaravimas ir išplovimas. Tokiu atveju patiriami ne tik finansiniai nuostoliai – prarandama nuo 5 iki 50 % įterpto azoto, bet ir skatinama dirvožemio erozija, eutrofikacija, teršiami gruntiniai vandenys, didėja oro užterštumas bei kyla pavojus visai ekosistamai [7].

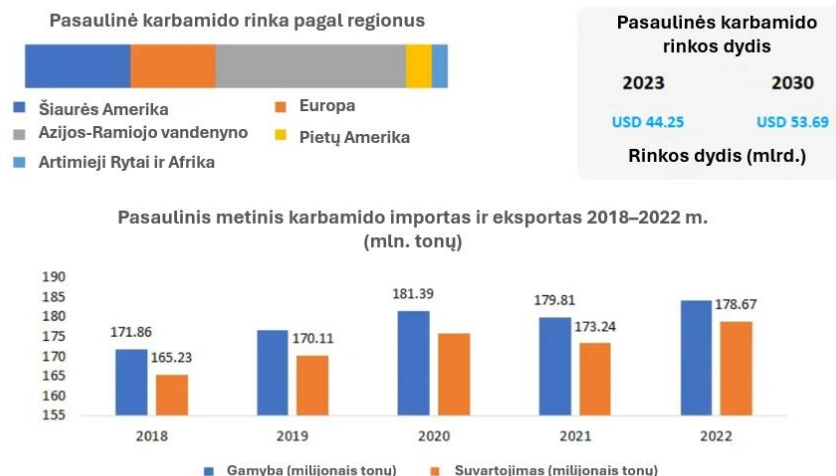
1.2.2. Karbamido gamyba ir sunaudojimas

Statistinių duomenų analizė rodo, kad dar 2023 m. pasaulinė azoto trąšų rinka buvo įvertinta 128,92 mlrd. JAV dolerių, tačiau prognozuojama, kad iki 2032 m. ši rinka gali pasiekti 160,67 mlrd. JAV dolerių. 2023 m. trąšų rūšies segmentas užėmė didžiausią rinkos dalį, ir tikimasi, kad artimiausioje ateityje išlaikys savo pozicijas [34].

Europoje metinis azoto trąšų ekonominis augimas siekia 6,1 %, ir prognozės rodo, kad vartojimas tik augs. Europos azoto trąšų rinka 2022 m. uždirbo 9695,7 mln. JAV dolerių, ir sudarė 8,5 % bendros pasaulinės azoto trąšų rinkos. Kadangi Europa yra sparčiausiai auganti regioninė rinka 2030 m. prognozuojamas pelnas siekia 15 590,6 mln. JAV dolerių [35].

Karbamido vartojimas pasaulyje taip pat nuolat auga (1.4 pav.), pagrindinės to priežastys – vis didėjanti maisto paklausa, intensyvios žemės ūkio veiklos ir technologinės inovacijos trąšų gamyboje.

Pasaulinė karbamido rinka

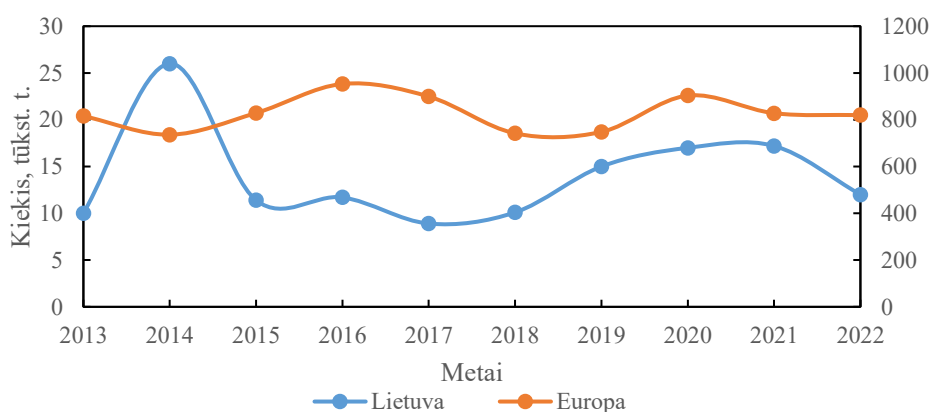


1.4 pav. Pasaulyje pagaminamo ir suvartojamo karbamido kiekis 2018–2022 m. (mln. tonų) [39]

Lietuvoje ir Europoje iki 2020 m. karbamido suvartojimas sparčiai augo, tačiau 2020–2022 m. laikotarpiu pastebimas nuosmukis. Tai siejama su COVID-19 pandemija, kurios metu daugelio įmonių veikla buvo laikinai stabdoma.

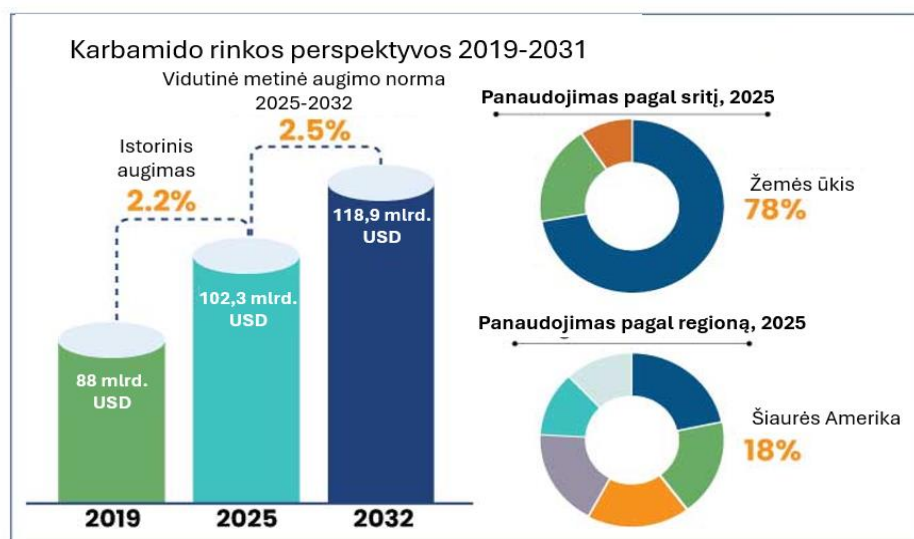
1.5 paveiksle matyti, kad Lietuvoje karbamido suvartojimas tendencingai augo nuo 2017 iki 2020 m. Tuo tarpu Europoje, karbamido suvartojimas išliko gana stabilus, jis svyravo tarpo 750–950 tūkst. tonų per metus. Vis dėlto pastebimas nedidelis suvartojimo mažėjimas po 2020 m. Todėl akivaizdu, kad pandemija paveikė ne tik Lietuvos bet ir visos Europos rinką.

Taip pat ryškiai išsiskiria 2014 m., kai Lietuvoje fiksuotas ryškus suvartojimo šuolis, viršijęs 25 tūkst. tonų. Šis padidėjimas greičiausiai susijęs su trąšų kaupimu ir geopolitiniu neapibrėžtumu regione.



1.5 pav. Lietuvoje ir Europoje suvartojamo karbamido kiekis 2013–2022 m. [35]

Po istoriškai didelio karbamido rinkos šuolio (2,2 %) nuo 2019 iki 2025 m., ateityje (iki 2032 m.) prognozuojama, kad augimo tempas dar padidės ir sieks 2,5 % per metus. Tokia tendencija rodo nuoseklų paklausos augimą pasaulinėje rinkoje.



1.6 pav. Karbamido rinkos prognozė pasaulyje [40]

Pagal prognozuojamą 2025 m. karbamido sunaudojimo pasiskirstymą pagal sektorius, net 78 % viso kiekio sudarys žemės ūkis, o daugiausia jo sunaudos Šiaurės Amerika – apie 18 % pasaulinės rinkos.

1.3. Bioaktyviosios medžiagos trąšose

Siekiant pagerinti augalų maistinių medžiagų pasisavinimą, šaknų vystymąsi, augalo atsparumą stresui bei optimizuoti dirvožemio mikrobiologinį aktyvumą į trąšų sudėtį vis dažniau įtraukiamos bioaktyviosios medžiagos. Jos yra skirstomos į natūralius ir sintetinius biostimuliatorius. Natūralioms bioaktyvioms medžiagoms priskiriamos aminorūgštys, huminės medžiagos, dumbliai, įvairūs augalų ekstraktai bei naudingųjų mikroorganizmų, tokių kaip bakterijos ar grybai, preparatai. Šios medžiagos gerina augalų atsparumą aplinkos veiksniams, maisto medžiagų įsisavinimą, taip pat didina augalų aprūpinimą azotu ir fosforu. Sintetinėms bioaktyvioms medžiagoms priskiriamos nanomedžiagos, tokios kaip cinko oksido nanodalelės, kurios lėtai aprūpina augalus cinku ir apsaugo nuo ligas keliančių mikroorganizmų [36].

1.3.1. Dumblių rūšys, naudojimas ir nauda

Dumbliai – tai daugiausia vandenyje augančių, fotosintetinančių augalų grupė. Pastaraisiais metais pramoninis dumblių panaudojimas sparčiai plečiasi dėl jų vertingos biologinės sudėties, biologinio aktyvumo ir tvarumo. Šie augalai naudojami maisto pramonėje, kosmetikoje, farmacijoje, vis dažniau žemės ūkyje ir trąšų gamyboje. Dumbliai sudaro apie 50 % visos fotosintezės produkcijos Žemėje. Jie pasižymi didele įvairove – nuo mikroskopinių vienaląsčių formų iki stambių jūrinių makrodumblių, vadinamų jūros žolėmis, kurios gali siekti iki 60 metrų ilgi. Mikrodumbliai – tai mikroskopiniai organizmai, paplitę įvairiose aplinkose: vandens telkiniuose, dirvožemyje, taip pat juo galima rasti augalų paviršiuose. Jie skirstomi į dvi pagrindines grupes – prokariotinius, pavyzdžiui cianobakterijas (dar vadinamos melsvadumbliais), ir eukariotinius, tarp kurių yra žalieji dumbliai, diatomėjos, euglenoidai bei dinoflagelatai. Cianobakterijos gali gyventi tiek savarankiškai, tiek užmegzti simbiozę su augalais ar kitais organizmais. Jos pasižymi gebėjimu fiksuoti atmosferos azotą, tirpinti fosforą, o kai kurios rūšys gamina egzopolisacharidus, kurie padeda pagerinti dirvožemio struktūrą ir sulaikyti daugiau drėgmės [18].

Naudojant mikrodumblus žemės ūkyje, jie veikia kaip organinės anglies šaltinis, skatina augalų augimą, pagerina dirvožemio mikroorganizmų įvairovę. Šių organizmų biomasė gali būti skaidoma ir paverčiama į lengvai augalų pasisavinamas maisto medžiagas. Mikrodumblių biomasė gali būti naudojama tiek kaip gyvi mikroorganizmai, tiek kaip džiovinta biomasė. Žemės ūkyje jų panaudojimas apima organinių trąšų, dirvožemio kondicionierių, augalų augimo skatintojų ir biokontrolės agentų funkcijas. Kai kurios mikrodumblių rūšys gali būti naudojamos kaip biostimuliatoriai, taip pat tai natūralios priemonės kovai su ligų sukėlėjais – jos veikia kaip biopesticidai ir biologinės apsaugos priemonės nuo patogenų [17].

Mikrodumblių sudėtyje randama baltymų, angliavandenių, vitaminų, pigmentų, antioksidantų ir biologiškai aktyvių junginių, kurie didina dirvos mikrobiologinį aktyvumą ir pagerina augalų atsparumą aplinkos stresui. Remiantis tyrimu, atliktu Tunise su keturiomis jūrinėmis dumblių rūšimis – *Ulva rigida*, *Codium bursa*, *Cystoseira barbata*, *Ceramium diaphanum* nustatyta, kad juose baltymų kiekis siekia nuo 5,03 % iki 14,00 % sausos masės, didžiausias kiekis fiksuotas raudonuosiuose dumbliuose *Ceramium diaphanum*. Riebalų kiekis visuose pavyzdžiuose buvo žemas – iki 3 %, tačiau aptikti vertingi polinesotieji riebalų rūgščių junginiai, tokie kaip linolo ir α -linoleno rūgštys. Ypač gausu palmitino ir oleino rūgščių, kurios atlieka svarbų vaidmenį augalų fiziologijoje bei dirvožemio mikrofloros aktyvinime. Be to, dumbliuose rasta reikšmingų cukrų (nuo 10,41 % iki 18,70 %), kurie veikia kaip energijos šaltinis dirvožemio mikroorganizmams. Atlikus tyrimus nustatyti svarbiausių mikroelementų kiekiai: magnio iki 8,686 %, kalcio iki 2,962 %, taip pat rasta natrio, kalio, geležies, cinko, vario ir mangano. Sunkiųjų metalų tokių kaip kadmio ar švinas aptikta nebuvo. Atsižvelgiant į dumblių sudėtyje esančius makro- ir mikroelementus, riebalų rūgštis, baltymus, bei antioksidantus, galima teigti, kad mikrodumblių įtraukimas į trąšų sudėtį gali labai praturtinti jų sudėtį ir pagerinti chemines savybes [19].

Iš kitos pusės, dumblių gebėjimas fiksuoti atmosferos CO₂ fotosintezės būdu padeda mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį. Tyrimai rodo, kad mikrodumblių trąšos gali padidinti augalų derlių, gerinti sėklų daigumą ir skatinti ankstyvą augimą – tai patvirtinta ryžių, kukurūzų ir vaismedžių atveju. Dar vienas pranašumas – mikrodumbliai gali būti auginami panaudojant nuotekas, taip ne tik valant aplinką, bet ir gaunant vertingą biomasę trąšų gamybai. Tokiu būdu karbamido trąšų gamyboje dumbliai gali būti panaudojami ne tik funkcionaliai, bet ir kaip žingsnis link žiedinės bioekonomikos bei tvaresnės agrochemijos [18].

Taigi, mikrodumblių naudojimas žemės ūkyje tampa vis aktualesne tema, siekiant sukurti tvarią, ekologišką ir produktyvią žemdirbystę. Karbamido trąšų praturtinimas tokiais organiniais priedais gali padėti pagerinti augalų reakciją į tręšimą, taip padidinant trąšų efektyvumą.

1.3.2. Dumblių naudojimas trąšose

Dumblių taikymas trąšų gamyboje, ypač kombinuojant juos su karbamide, yra inovatyvi, šiuolaikinio tvaraus žemės ūkio idėja. Dumblių cheminė sudėtis, turtinga polisacharidais, baltymais, mikroelementais ir bioaktyviais junginiais, leidžia jiems atlikti tiek technologines, tiek fiziologines funkcijas. Karbamido granuliavimo procese dumbliai gali veikti kaip natūralūs rišikliai, gerinantys granulių struktūrą ir sumažinantys dulkių susidarymą, tuo pačiu prisidedami prie lėtesnio ir tolygesnio azoto išsiskyrimo. Eksperimentai parodė, kad kombinuojant karbamido trąšas su dumbliais *Chlorella sp.* ir rišikliais, tokiais kaip melasa ar polivinilacetato dispersija, buvo pastebėta, kad azoto išplovimas iš smėlio dirvožemio sumažėjo 22–40 %, be to pagerintos granulių fizinės

savybės – granulių dydžio vienodumas vidutiniškai 3 mm, stipris 6–12 MPa. Tai rodo, kad dumblių įvedimas į karbamido sudėtį yra efektyvus būdas mažinant azoto nuostolius dėl išsiplovimo, tačiau kol kas yra sudėtinga tiesiogiai palyginti rezultatus pramonėje, nes įprastai karbamido trąšos gaminamos priliavimo metodu, o norint karbamido sudėtį praturtinti mikrodumbliais, būtina naudoti būgninį granuliavimo metodą [22].

Kitas alternatyvus metodas, tai karbamido įterpimas į mikrodumblių pagrindu sukurtus biopolimerinius hidrogelio kompozitus. Tyrimai parodė, kad tokie hidrogeliai pasižymi labai gera karbamido absorbcija – iki 440 %, taip pat palaipsniui išskiria azotą per ilgesnį laiką. Eksperimentai parodė, kad per 30 dienų azoto atpalaidavimas kinta nuo 78 % iki 95 %, įvertinus augalų poreikius. Pastebėta, kad šios medžiagos labai pagerina dirvožemio vandens sulaikymo savybes, o tai puikiai pritaikoma sausringose ar smėlingose dirvose. Taip pat nustatyta, kad hidrogelių, kurių sudėtyje yra mikrodumblių, naudojimas gali slopinti kenksmingų mikrobo augimą ir pagerinti pasėlių derlių [23].

Dar viena tyrimu sritis – trąšos, pagamintos iš mikrodumblių *Monoraphidium sp.* biomasės, išaugintos skystoje žemės ūkio atliekų perdirbimo terpėje. Dumblių biomasė buvo džiovinama ir naudojama kaip trąša, tuomet lyginama su įprastiniu karbamidu pagal azoto išsiplovimą bei poveikį augalų augimui. Dirvožemio bandymai parodė, kad per 25 dienas iš mikrodumblių trąšų buvo išplauta tik apie 7 % bendro azoto kiekio, kai tuo tarpu iš karbamido – net 50 %. Todėl akivaizdu, kad lyginant su karbamidu, mikrodumbliai kaip azoto trąšos yra efektyvesni. Pomidorų auginimo eksperimentuose mikrodumblių trąšos lėmė tokį patį arba geresnį efektyvumą lyginant su įprastinėmis karbamido trąšomis. Mikrodumbliai, dėl organinėje formoje esančio azoto, kuris tampa augalams prieinamas palaipsniui, atsižvelgiant į mikrobiologinį skaidymą, priskiriami prie lėto azoto atpalaidavimo trąšų ir turi didelį potencialą ekologiškame žemės ūkyje [24].

1.4. Biriųjų trąšų granuliavimo būdai

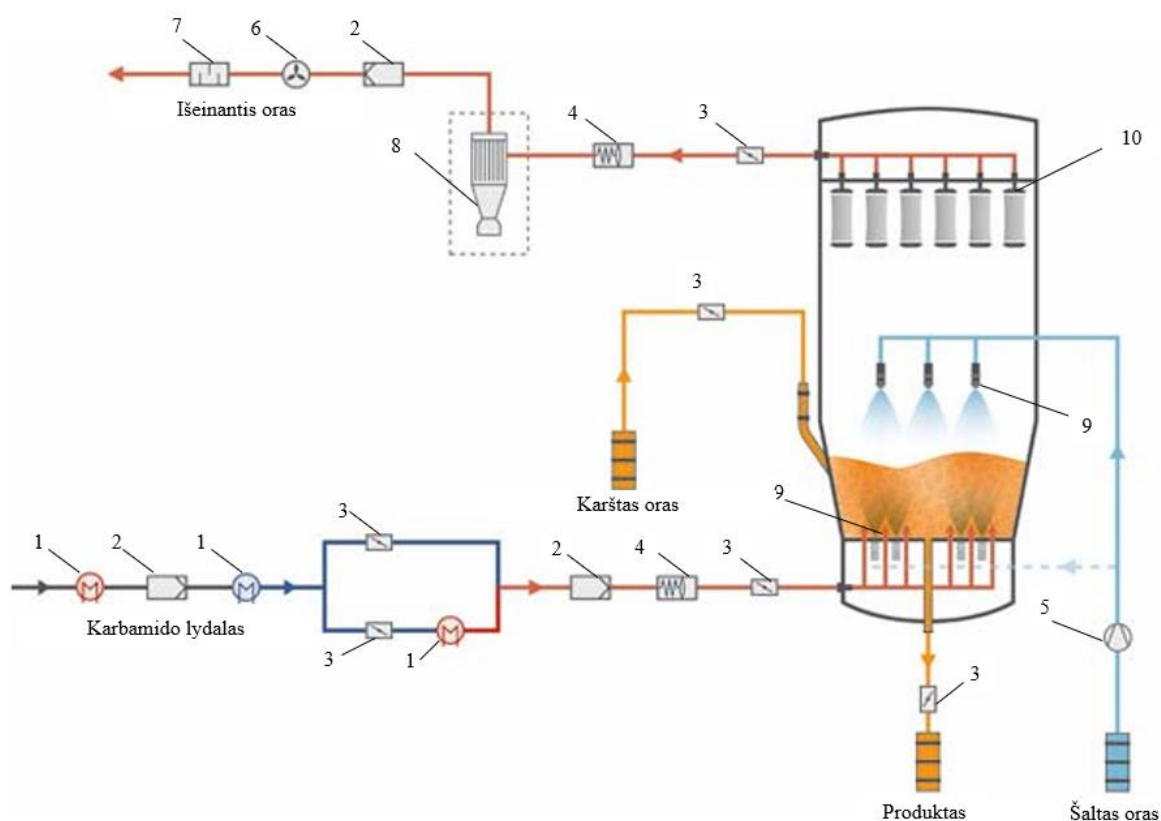
Granuliavimas – tai procesas, kurio metu smulkios trąšų mišinio dalelės jungiasi į stambesnius agregatus. Siekiant aprūpinti augalus visomis būtinausiomis maisto medžiagomis, granuluotos trąšos gali būti vienas patogiausių ir efektyviausių sprendimų. Šio formavimo metodu pagamintos trąšos ne tik pasižymi dideliu maisto medžiagų kiekiu, bet ir yra patogios naudoti bei sandėliuoti. Dėl sferinės granulių formos, šios trąšos yra patrauklios ūkininkams, nes patogų paskirstyti dirvoje, taip pat jos, skirtingai nei miltelinės, nemigruoja dėl vėjo įtakos, tolygiai pasiskirsto ir palaipsniui atpalaiduoja maisto medžiagas, kurias augalai geba įsisavinti per ilgesnį laiko tarpą, lyginant su miltelinėmis arba skystosiomis trąšomis. Dėl aptartų priežasčių granuluotos trąšos yra efektyvus ir ekonomišką pasirinkimas, siekiant didinti augalų derlingumą [11].

Granuliavimas gali būti vykdomas naudojant įvairus būdus ir įrangą, kurie yra parenkami pagal granuliuojamos medžiagos savybes bei galutinio produkto reikalavimus. Lydalams arba pulpoms granuluoti dažniai naudojami pseudoverdančio sluoksnio granulatoriai, o sausų medžiagų granuliavimas vykdomas sausuoju arba šlapiuoju būdu. Sauso granuliavimo metu, miltelių būsenos mišinys, be vandens ar garų, yra suspaudžiamas naudojant aukštą slėgį. Trąšų mišinys gali būti supresuotas tablečių pavidalu arba suspaudžiamas dideliu slėgiu tarp besisukančių velenų į lakštus, kurie vėliau susmulkinami į granules. Drėgnas granuliavimas vyksta dviem etapais. Pirmiausia sausas mišinys yra sudrėkinamas vandeniui, vandens garais arba kitu (dažniausiai skystu) rišikliu, tolygiai sumaišomas ir tiekiamas į granuliatorių. Antrajame etape gautos granulės yra džiovinamos, taip padidinant jų tvirtumą.

1.4.1. Lydalo granuliavimas pseudoverdančio sluoksnio granuliuotuvyje

Pseudoverdančio sluoksnio granuliuotuviai plačiai naudojami lydalų ar pulpos granuliavime, kai dalelės juda oro sraute. Lydalas gali būti išpurškiamas tiek iš viršaus, tiek iš apačios, priklausomai nuo granuliavimo bokšto konstrukcijos, o susiformavusios prilės kietinamos ir džiovinamos šaltu arba karštu oru, o kartais ir dujomis. Šiuose įrenginiuose granuliavimas ir džiovinimas vyksta vienu metu, todėl tai padidina proceso efektyvumą [11].

Pramonėje karbamidui granuliuoti taip pat dažnai naudojama pseudoverdančio sluoksnio granulių formavimo įranga (1.7 pav.). Karbamido lydalas, kurio koncentracija siekia 96–99 %, pirmiausia yra kaitinamas šilumokaičiuose iki 135–145 °C temperatūros, o po to siurbliu tiekiamas į apatinę granuliavimo bokšto dalį, kurioje aukšto slėgio purkštukais smulkiais lašeliais išpurškiamas į bokšto vidų.



1.7 pav. Pseudoverdančio sluoksnio granuliavimo schema [13]: 1 – siurblys; 2 – srauto paskirstymo vožtuvas; 3 – atbulinis vožtuvas; 4 – šilumokaitis; 5 – šalto oro ventiliatorius; 6 – oro ištraukimo ventiliatorius; 7 – duslintuvas; 8 – ciklonas; 9 – aukšto slėgio purkštukai; 10 – rankoviniai filtrai

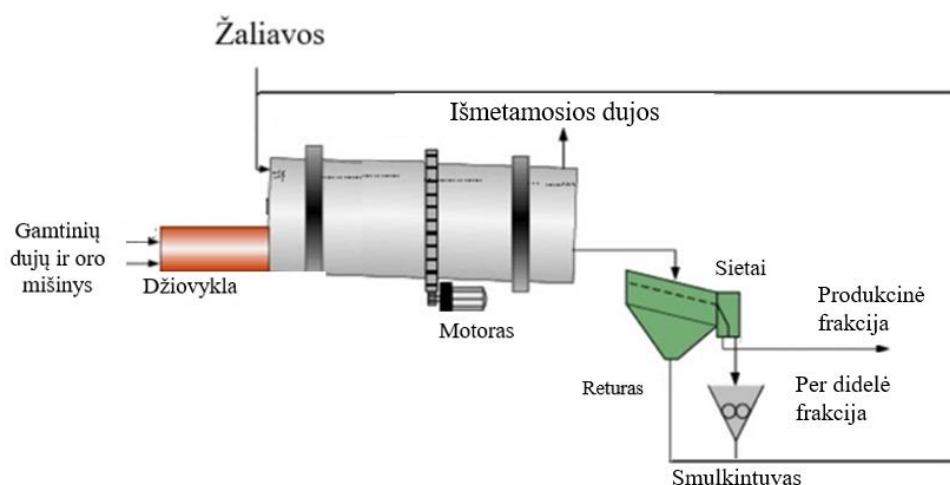
Tuo pačiu metu iš kitos pusės į apatinę bokšto dalį tiekiamas apie 90–110 °C temperatūros oro srautas, kuris inicijuoja kristalizacijos procesą, pašalina iš karbamido lydalo perteklinę drėgmę, ir padeda formotis tvirtesniai karbamido lašelių paviršiaus sluoksniui. Į granuliuotuvį taip pat tiekiamas šaltas oras, kuris purkštukais iš viršaus purškiamas žemyn ir taip atvėsina ir sukietina jau susiformavusias karbamido granules. Granulių dydis yra reguliuojamas pagal karbamido lydalo ir oro srautų greičius, taip pat pagal šalto ir karšto oro temperatūras. Susiformavusios granulės surenkamos granuliavimo bokšto apačioje ir pašalinamos iš granuliuotuvio. Viršutinėje bokšto dalyje susidaręs oro ir dulkių mišinys patenka į rankovinius filtrus, kuriuose sulaikoma dauguma kietųjų dalelių, tuomet oro srautas

keliauja į cikloną, kur atskiriamos papildomos mikrodulkės, o išvalytas oras išleidžiamas į aplinką [13].

1.4.2. Sausų medžiagų granuliavimas drėgno granuliavimo metodu

Drėgno granuliavimo metu, dėl granulatoriaus judėjimo, smulkios trąšų žaliavų mišinio dalelės susiduria ir sukimba tarpusavyje taip formuodamos granules, todėl priklausomai nuo maišymo mechanizmo, išskiriami trys pagrindiniai granuliatorių tipai. Rotaciniai granuliatoriai, dar vadinami ekstruderiai, kurie turi vieną ar kelis velenus su spirališkai išdėstytais mentelėmis. Jie tinka intensyviui maišymui bei smulkių granulių formavimui. Būgniniuose ir diskiniuose granulatoriuose granulės formuojasi sukimosi metu, kai trąšų mišinys yra drėkinamas ir sukasi kartu su būgnu arba disku. Šie įrenginiai yra populiarūs trąšų gamyboje dėl paprastos konstrukcijos ir tinkamos granulių formos bei dydžio [41].

Būgninis granulatorius puikiai pritaikomas trąšų gamyboje dėl veikimo paprastumo ir galimybės gaminti įvairios sudėties trąšas (1.8 pav.). Drėgnas žaliavų mišinys per pakrovimo bunkerį tolygiai tiekiamas į besisukantį granuliavimo būgną, kuriame dalelės juda iš dalies dėl išcentrinės jėgos ir dėl būgne esančių vidinių kreipiančiųjų mentelių.

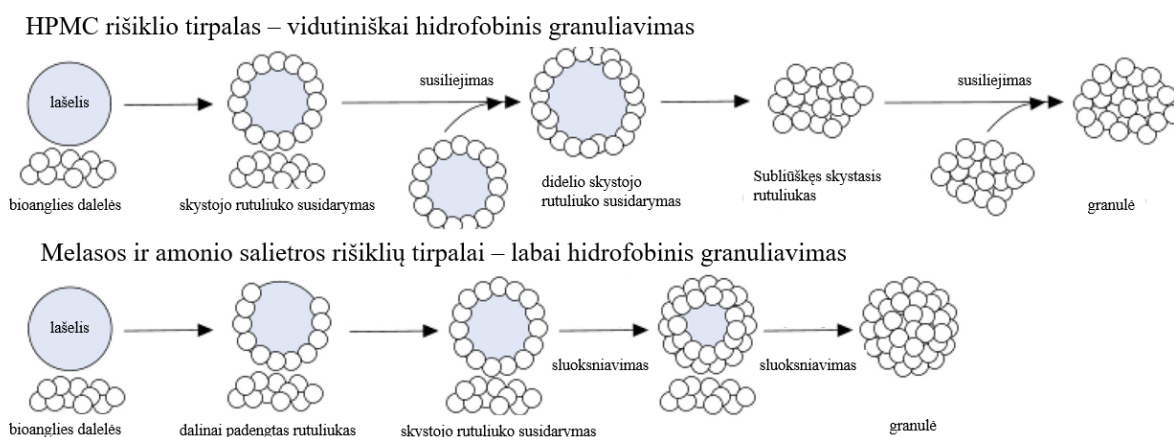


1.8 pav. Biriųjų trąšų granuliavimo schema naudojant būgninį granuliatorių [42]

Veikiant adhezijos, kohezijos, šlyties ir trinties jėgoms tarp atskirų dalelių, rišiklio ir būgno sienelių, smulkios žaliavų dalelės pamažu sukimba, formuodamos granules. Pagrindinė proceso dalis vyksta pasvirusioje besisukančioje cilindrinėje būgno formos kameroje, kuri sukasi apie savo ašį, taip užtikrindama dalelių maišymą, judėjimą ir susidūrimus. Proceso metu į granuliatorių nuolat tiekiamas karštas oras leidžiančia vienu metu vykdyti ir granuliavimą, ir džiovinimą. Susidaręs produktas išbyra į granulių iškrovimo lataką. Patekusios į sietus granulės frakcionuojamos. Tos, kurios neatitinka standarto smulkinamos ir grąžinamos į technologinę liniją, kur kartu su kitomis žaliavomis tiekiamos į granuliatorių. Granuliavimo metu susidariusios dulkės ir smulkios dalelės kartu su oro srautu patenka į cikloną. Ten, veikiant išcentrinei jėgai, kietosios dalelės atskiriamos nuo oro, surenkamos ir grąžinamos į technologinę liniją. Tuo tarpu švarus oro srautas per viršutinę ciklono angą patenka į atmosferą [43].

Būgninio granuliavimo kartu su džiovinimo procesui įtakos turi daugybė tarpusavyje susijusių technologinių parametrų. Vienas iš jų yra granulatoriaus pasvirimo kampas, kuris lemia medžiagos buvimo laiką įrenginyje bei medžiagos judėjimo greitį granulatoriuje. Taip pat svarbus yra granulatoriaus sukimosi greitis, kuris tiesiogiai veikia dalelių maišymosi, susidūrimo ir sukibimo intensyvumą. Kitas svarbus aspektas yra žaliavos tiekimo greitis ir žaliavos mišinio kiekis, tai turi įtakos įrenginio užpildymui, dalelių susidūrimų dažnumui bei granulių augimo galimybei [15].

Dar vienas svarbus veiksnys – oro srauto greitis, kuris padeda iš formuojamų granulių greičiau pašalinti drėgmę. Nuo oro temperatūros granulatoriaus pradžioje ir pabaigoje priklauso džiovinimo intensyvumas bei medžiagos stabilumas šilumoje. Oro srautas taip pat turi didelę reikšmę proceso efektyvumui, nes jis užtikrina optimalų drėgmės pašalinimą iš granulių. Be to, procesui svarbus žaliavos komponentų santykis, nes nuo jo priklauso mišinio fizikinės savybės, granulių struktūra ir rišimosi geba. Nuo pasirinkto rišiklio tipo ir kiekio priklauso dalelių sukibimas ir galutinio produkto stiprumas. Kitas ne mažiau svarbus aspektas – žaliavos dalelių dydžio pasiskirstymas, nes jis nulemia branduolių formavimąsi ir granulių augimo mechanizmą (1.9 pav.).



1.9 pav. Biriųjų trąšų formavimosi mechanizmai naudojant hidroksilpropilmetilceliuliozės (HPMC), melagos ir amonio salietros rišiklių tirpalus [44]

Didelę įtaką turi ir vandens kiekis mišinyje, t. y. skystoji fazė, be kurios neįmanomas nei efektyvus dalelių sukibimas, nei granulių formavimasis. Remiantis tyrimu su skirtingais rišikliais (hidroksilpropilmetilceliuliozė, melasa ir amonio nitrato rišiklių tirpalas), nustatyta, kad skystoji fazė, nepriklausomai nuo naudojamo rišiklio tipo, vaidina esminį vaidmenį inicijuojant ir palaikant granulių augimą. Per maža drėgmė lemia nepakankamą dalelių sukibimą ir granuliavimo neefektyvumą, o per didelė – granulių susiliejamą, jų deformaciją bei sumažėjusį mechaninį atsparumą. Todėl optimalaus skystosios fazės kiekio parinkimas yra būtinas, siekiant užtikrinti tinkamą granulių formą, dydį ir stiprumą [44].

1.5. Modeliavimo taikymas drėgno granuliavimo procese

Drėgno granuliavimo procese svarbu kontroliuoti dalelių pasiskirstymą, nes nuo to priklauso granulių kokybė, jų atitiktis technologiniams reikalavimams ir proceso efektyvumas. Procesui prognozuoti naudojami įvairūs modeliavimo metodai, tarp kurių dominuoja empiriniai modeliai, populiacijos balanso lygčių (PBE) modeliai, bei diskrečių elementų metodas (DEM). Empiriniai modeliai, sudaromi regresinės analizės būdu iš didelio kiekio eksperimentinių duomenų, taikant statistinės analizės ar eksperimentinio projektavimo metodus. Jų privalumas – paprastumas ir greitas sudarymas:

užtenka statistiškai apdoroti eksperimentiškai gautus duomenis, ir modelis patikimai veikia tomis sąlygomis, kuriomis duomenys surinkti. Tačiau toks modelis turi ribotą naudojimą, nes neatskleidžia fizikinių procesų esmės ir negali būti lengvai pritaikomas už tiriamojo intervalo ribų, todėl laikomas modeliu, paremtu „juodosios dėžės“ principu. Tuo tarpu populiacijos balanso lygties modeliuose miltelių mišinys laikomas pasiskirsčiusių dalelių sistema, kurios savybės (pvz., dydis, drėgmės kiekis) kinta laike ir erdvėje. PBE modeliai matematiškai aprašo pagrindinius granuliavimo procesus, tokius kaip branduolių susidarymas, dalelių aglomeracija, fragmentacija, aprašant juos skaitmeninėmis lygtimis, kurios prisideda prie bendros proceso analizės. Tačiau sėkmingam taikymui reikia gerai suprasti fizinius procesus, o skaičiavimai gali būti sudėtingi ir reikalauti daug resursų. Nepaisant to, šis modeliavimo metodas yra plačiai taikomas drėgno granuliavimo tyrimuose, nes apima visus svarbiausius proceso etapus ir yra vienas lanksčiausių ir teoriškai pagrįstu būdu modeliuoti granuliavimą [21].

Skaitmeninės simuliacijos metodai leidžia tiksliai prognozuoti dalelių elgseną. Vienas plačiausiai naudojamų metodų – diskrečių elementų metodas, leidžiantis analizuoti granuliuotų medžiagų, tokių kaip trąšos judėjimą, dalelių sąveikas tarpusavyje bei su įrenginio paviršiumi. Šis metodas pagrįstas kiekvienos atskiros dalelės judėjimo sekimu ir kontaktinių jėgų apskaičiavimu tarp jų. Didžiausias šio metodo privalumas – detali procesų analizė, leidžianti stebėti tokias sąveikas kaip riedėjimas, kritimas ar trintis. Tačiau DEM reikalingi milžiniški skaičiavimų resursai, todėl paprastai taikomas sistemoms iki kelių šimtų tūkstančių dalelių. Dažniausiai šis metodas yra naudojamas modeliuoti ne visą procesą, o tam tikrai dalelių elgsenos analizei ir svarbių parametrų nustatymui, kurie vėliau naudojami didesnio masto modeliams, pavyzdžiui, populiacijos balanso lygtims modeliuoti [21].

Karbamido elgsenai prognozuoti dažnai taikomas Hertz – Mindlin kontaktinis modelis kuris apskaičiuoja jėgas, veikiančias dvi besiliečiančias elastingas daleles, atsižvelgiant į deformaciją, medžiagos elastingumą ir trintį. Toks modelis yra tinkamas biriems, elastingiems, granuliuotiems produktams, tokiems kaip trąšos. Jis ganėtinai tiksliai modeliuoja realias kontaktines sąlygas tarp granulių. Simuliaciniai modeliai padeda suprasti granulių judėjimą įrenginiuose, optimizuoti gamybos parametrus, mažinti energijos sąnaudas ir realių eksperimentų kiekį [20].

Norint taikyti modeliavimą granuliavimo procese, pirmiausia būtina išanalizuoti procesą, atlikti dalelių drėgmės nustatymą, žinoti rišiklio koncentraciją, nustatyti maišymo intensyvumą bei kitus eksperimentus, kurių duomenys gali daryti įtaką granuliavimo procesui. Taip pat svarbu tiksliai išmatuoti dalelių dydžio pasiskirstymą realiu laiku. Kitas svarbus aspektas yra tai, kad modelio lygtys turi adekvačiai atspindėti fizikinius reiškinius granuliavimo metu – granulių susidarymą, aglomeraciją. Modelio skaičiavimo trukmė taip pat svarbi, nes per ilgas skaičiavimas apsunkina modelio pritaikymą inžinerinėje praktikoje, todėl ieškoma būdų optimizuoti skaitinius algoritmus. Norint gauti kokybiškus modeliavimo rezultatus, svarbu rasti pusiausvyrą tarp modelio detalumo ir parametrų kiekio, rekomenduojama naudoti laisvai derinamus parametrus – jie turėtų būti pagrįsti fizikiniais dėsniais arba nustatyti nepriklausomais eksperimentais [21].

Atlikus literatūros apžvalgą daroma išvada, kad nepaisant vis labiau populiarėjančių organinių trąšų, mineralinės trąšos išliks labai svarbios, o tokių koncentruotų azoto trąšų kaip karbamidas paklausa išliks didelė arba auga. Todėl labai svarbu mažinti karbamido daromą žalą aplinkai ir lėtinti jo tirpumą. Įvertinant Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje atliktus tyrimus ir mokslinėje

literatūroje pateikiamą informaciją, šiuo požiūriu tinkama priemonė yra mikrodumbliai. Šių medžiagų pridėjimas į karbamidą mažina jo tirpumą ir papildo dirvą reikalingais mikroorganizmais. Kadangi karbamido granuliavimas su mikrodumbliais priklauso nuo daugybės faktorių, labai naudinga būtų atlikti šio proceso simuliaciją, kuri padėtų nustatyti optimalias granuliavimo sąlygas.

2. Tiriamoji dalis

Norint azoto trąšas, pagamintas karbamido pagrindu, sugrąnuluoti su biokatyviosios medžiagos mikrodumblių priedu ir sumodeliuoti šį procesą, naudojant diskrečių elementų modelį, buvo vykdomi eksperimentiniai tyrimai ir nustatytos modeliavimui reikalingos savybės. Granuliavimo dalis buvo atlikta KTU Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje, o modeliavimui reikalingos savybės buvo iširtos ir modeliavimas bandytas atlikti Kaiserslauterno–Landau (RPTU) universiteto Dalelių procesų inžinerijos institute.

2.1. Naudotos medžiagos ir metodikos

2.1.1. Naudotos medžiagos

Kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu trąšų granuliavimui buvo naudotos šios medžiagos:

1. Kristalinis karbamidas (CAS Nr. 57-13-6, EB Nr. 200-315-5), kurio cheminis grynumas siekia 99,5–100,5 %. Medžiaga įsigyta iš UAB „Labochema LT“ – daugiau nei 10 metų Baltijos šalyse veikiančios įmonės, tiekiančios aukštos kokybės cheminius reagentus ir laboratorinius reikmenis;
2. Mikrodumbliai – buvo naudojami *Chlorella vulgaris* rūšies (CAS Nr. 223749-83-5), tiekiami Vokietijos įmonės „Buxtrade“;
3. Vandentiekio vanduo.

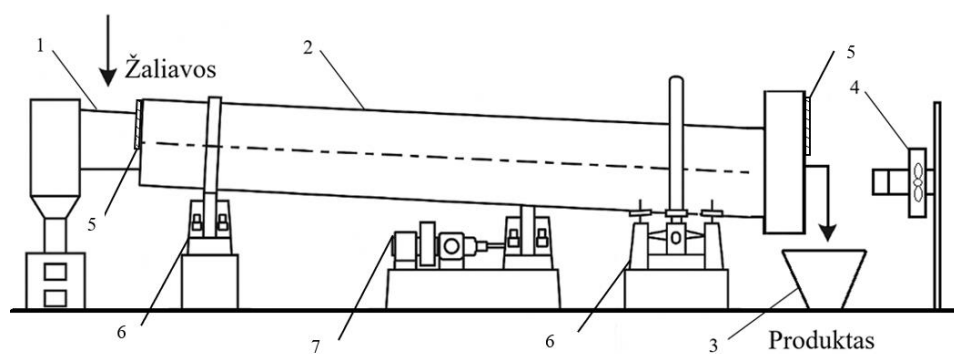
2.1.2. Granuliavimo metodika

Karbamidas su mikrodumblių priedu buvo granuliuojamas laboratoriniu granulatoriumi (2.1.1 pav.). Granulatorius pasviręs 5° kampu nuo centrinės ašies, o sukimosi greitis – 26 aps/min. Į granulatoriaus dozavimo bunkerį tolygiai pakraunama žaliava. Šiltas oras tiekiamas į granulatorių granulių judėjimui priešinga kryptimi, taip sulaikant jas ilgesnį laiką granulatoriuje ir efektyviau džiovinant jau susiformavusias granules. Nuolat stebima temperatūra granulatoriaus pradžioje ir gale, kuri neturi viršyti 60 °C, siekiant išvengti karbamido terminio skilimo ir mikrodumblių biologinių savybių praradimo [45]. Nustatoma optimali granuliavimo trukmė, t. y. granulių išbuvimo laikas granulatoriuje, nuo žaliavų pakrovimo iki išbėrimo iš granulatoriaus.

Granuliavimo metu susiformavęs ir per visą granulatoriaus ilgį praėjęs produktas iškrenta per išbyrėjimo angą, o likusios granulės išberiamos sustabdžius granulatorių. Tai reiškia, kad granulatorius dirba periodiniu darbo režimu.

Gautos granulės atvėsinaamos ir džiovinamos. Vėliau atskiriama prekinė frakcija, kurioje granulių dydis yra 2–4 mm ir šio dydžio granulės analizuojamos, nustatant jų drėgmės kiekį, piltinį tankį, granulių stiprį bei higroskopiškumą.

Ta dalis granulių, kuri nepatenka į prekinę frakciją (mažesnės nei 2 mm ir didesnės nei 4 mm), naudojama kaip returas. Returas maišomas su nauja žaliava ir paduodamas į kitą granuliavimo ciklą. Dėl savo struktūros šios granulės veikia kaip aglomeracijos centrai, kurie, remiantis teoriniais pagrindais ir praktika, pagerina granulių augimą ir didina viso proceso efektyvumą bei granuliavimo išeigą.



2.1.1. pav. Būgninio granuliavimo schema: 1 – dozavimo bunkeris; 2 – granuliatoriaus būgnas; 3 – produkto surinkimo talpa; 4 – orapūtė; 5 – termopora; 6 – guolinė atrama; 7 – variklis ir krumplinė pavara

2.1.3. Granuliuotų trąšų fizikinių ir mechaninių savybių analizės metodai

Siekiant ištirti sugranuliuotas azoto trąšas buvo atlikti įvairūs tyrimai:

1. Granulimetrinė trąšų sudėtis. Gauta granulioto produkto granulių dydžio frakcijų atskyrimui naudoti RETCH firmos pinti sietai DIN-ISO 33310/1. Gautų frakcijų masės daliai granuliuotame produkte nustatyti naudotos svarstyklės WPS 210/C KERN ABJ, kurių tikslumas 0,001 g.



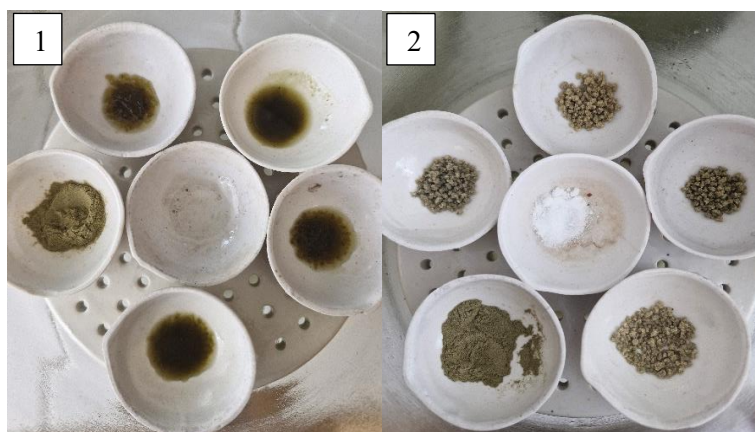
2.1.2 pav. Granulimetrinės trąšų sudėties nustatymas sietų metodu

2. Trąšų drėgmė. Žemesnėje nei 60 °C temperatūroje išdžiovinus pagamintas granules, likęs drėgmės kiekis buvo matuojamas automatinio KERN MSL drėgnomačiu. Prietaiso svarstyklių tikslumas 0,001 g. Pasverta apie 1 g bandinio masės ir džiovinama 65 °C temperatūroje iki bandinio masės taps pastovi.
3. Laisvai supiltų granulių piltinis tankis. Tai granulių masė tūrio vienetu, kai granulės laisvai subertos be tankinimo ar suspaudimo. Pasveriamas cilindras, į kurį supilamas žinomas tūris bandinio prekinės frakcijos granulių.
4. Granulių statinis stipris. Norint nustatyti kokią spaudimo jėgą gali atlaikyti granulė, kol ji sutrupinama, tyrimas atliktas prietaisu IPG–2. Prietaiso matavimo ribos 5–200 N, o ribinė paklaida siekia 2 %. Matavimai atlikti traiškant po 20 granulių iš kiekvieno bandinio. Granulės buvo parenkamos kuo panašesnės sferinės formos.



2.1.3 pav. Granulių statinio stiprio nustatymas

5. Higroskopiškumas. Granuliavimo žaliavos bei prekinės frakcijos granulės buvo pasvertos (~1 g kiekvieno bandinio) ir patalpintos į vieną eksikatorių su vandeniu, kuriame drėgmė palaikoma 100 %, o temperatūra 22–23°C, taip pat į kitą eksikatorių su sočiu NaNO₂ tirpalu, kuriame palaikoma 58–62 % drėgmė ir 22–23°C temperatūra. Rezultatai buvo fiksuojami 5 dienas. Po to apskaičiuotas sugertas vandens garų kiekis kiekviename bandinyje.



2.1.4 pav. Higroskopiškumo tyrimas: 1 – laikant vandens aplinkoje; 2 – laikant sotaus natrio nitrito tirpalo aplinkoje

2.1.4. Granuliuotų trąšų ir medžiagų savybių analizė modeliavimo tikslais

Siekiant atlikti kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu (10 %) granuliavimo modeliavimą buvo atlikti specializuoti papildomi medžiagų (karbamido, mikrodumblių ir granuliuoto produkto) mechaninių savybių tyrimai. Tyrimai atlikti stažuotės Kaiserslauterno–Landau (RPTU) universitete metu:

1. Granulių dydžio pasiskirstymas. Šiame tyrime buvo atlikta išsami dviejų skirtingomis sąlygomis (su 20 % returo ir be returo) sugranuliuotų produktų morfologinė analizė. Abu produktai buvo skirstyti į dvi frakcijas pagal granulių dydį: 2–3,15 mm ir 3,15–4 mm. Kiekvienos frakcijos dalelės buvo analizuojamos remiantis penkiais pagrindiniais morfologiniais parametrais: ekvivalentiniu diametru, granulės ilgiu ir pločiu bei užimamu plotu ir perimetru. Taip buvo siekiam nustatyti, kaip skiriasi granulių morfologinės savybės tarp dviejų skirtingomis sąlygomis (su returu ir be returo) sugranuliuotų produktų. Eksperimentui atlikti abi prekinės frakcijos buvo tolygiai paskleistos ant balto popieriaus lapo, o dalelių vaizdai analizuoti naudojant MATLAB aplinkoje sukurtą vaizdų apdorojimo programą.

2. Medžiagų byrėjimo kampo nustatymas (angl. Angle of Repose Measurement of Materials). Eksperimente buvo tiriamos pradinės žaliavos (karbamidas ir mikrodumbliai) ir galutiniai granuluoti produktai. Granuluoti produktai buvo vertinami dviem atvejais: kai sudėtyje nebuvo returo ir kai sudėtyje buvo 20 % returo. Abiem atvejais granulų analizė atlikta dviejose frakcijose – 2 mm (smulkios granulės) ir 3,15 mm (vidutinio dydžio granulės). Kiekvienai žaliavai ir kiekvienai frakcijai buvo atlikti septyni atskiri matavimai, siekiant užtikrinti pakankamą statistinį pagrindą ir įvertinti rezultatų pastovumą. Kiekvieno bandymo metu buvo matuojamas byrėjimo kampas (žr. 2.1.5 pav.), kuris apibrėžiamas kaip kampas tarp horizonto ir birios medžiagos paviršiaus, kai ji laisvai byra formuodama kūgio formos sankaupą ant paviršiaus. Matavimai buvo atlikti standartizuotomis sąlygomis, užtikrinant vienodą drėgmę, byrėjimo greitį ir medžiagos pylimo aukštį. Gauti rezultatai pateikiami vidurkių pavidalu su standartinio nuokrypio stulpeliais.



2.1.5 pav. Granulių byrėjimo kampo nustatymas

3. Medžiagų su siennele trinties tyrimas (angl. Wall Friction Test). Medžiagos (karbamidas, sausas karbamido bei mikrodumblių mišinys) trinties savybės sąlytyje su įrenginio sienelėmis buvo tiriamos naudojant Brookfield Powder Flow Tester (modelis PFT3115) su standartine „Wall Friction“ šlyties kamera bei „Powder Flow Pro“ programine įranga (Part No. PFT-609). Bandinio kiekis buvo supilamas į šlyties kamerą, sudarytą iš nerūdijančio plieno padėklo ir viršutinio spaudžiamojo štampo. Tyrimo metu kaip kontaktinis paviršius buvo naudojama nerūdijančio plieno (AISI 304) sienelė, atitinkanti granuliavimo įrenginio konstrukcinę medžiagą (2.1.6 pav.).



2.1.6. pav. Medžiagos su granulatoriaus arba kitos įrangos įrenginio sienelėmis trinties tyrimas

Po sutankinimo spaudimo būdu, medžiagai slenkant per plieninės sienelės paviršių, buvo matuojama jėga, reikalinga slydimui pradėti. Eksperimentas kartojamas esant skirtingoms slėgio vertėms.

4. Medžiagos tekėjimo tyrimas (ang. Standard Flow Function Test). Medžiagos tekėjimo savybės buvo tiriamos naudojant Schulze žiedinio šlyties tipo įrenginį (Schulze Ring Shear Tester) (žr. 2.1.7 pav.), kuris leidžia nustatyti birių medžiagų tekėjimo elgseną esant skirtingam konsolidavimo slėgiui. Bandymams atlikti buvo naudojama ta pati Powder Flow Pro programinė įranga (Part No. PFT-609), kaip ir atliekant trinties su sienele tyrimus.

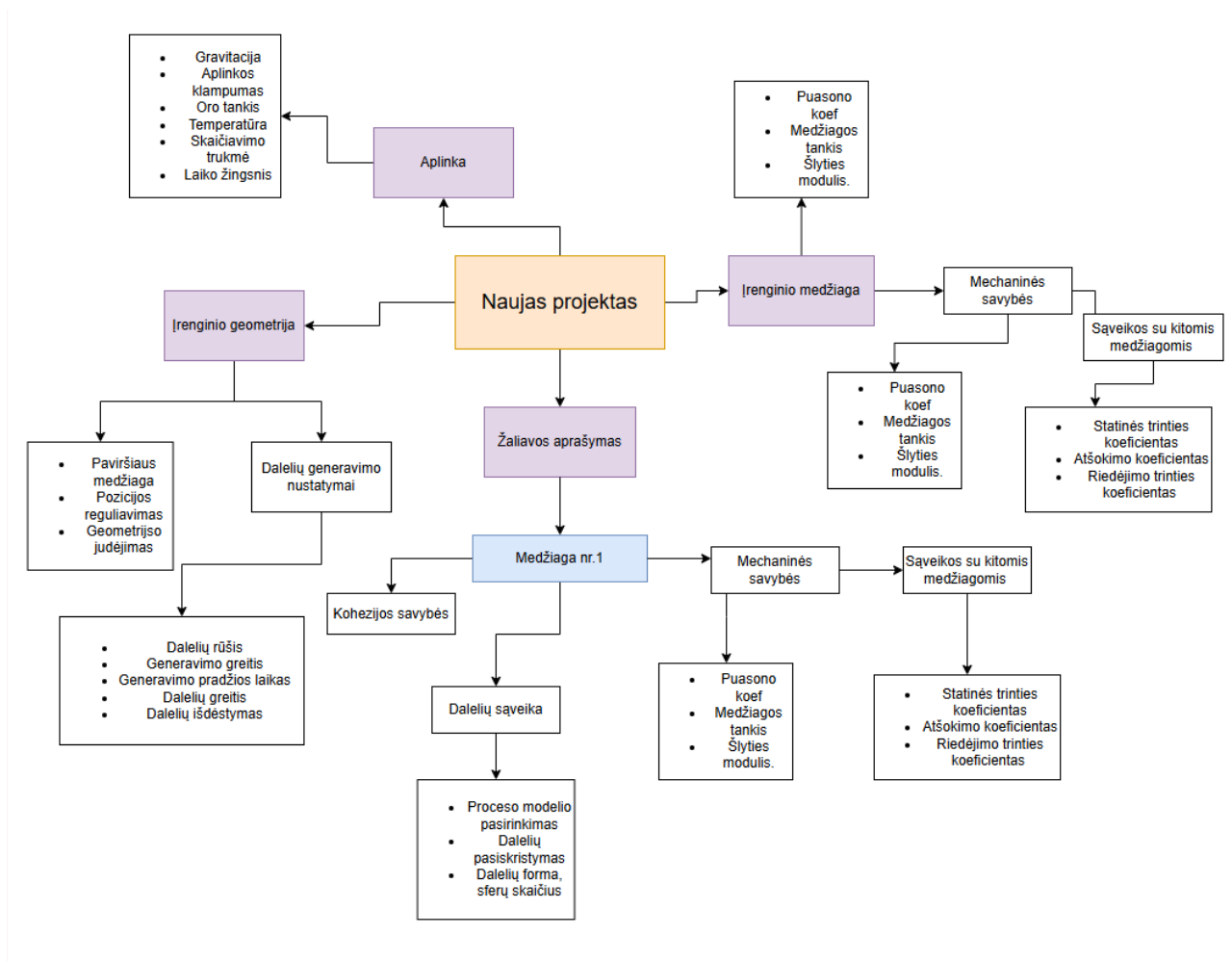


2.1.7 pav. Medžiagos tekėjimo tyrimas

Bandinio medžiaga buvo supilama į šlyties kamerą ir presuojama taikant tam tikrą vertikalų konsolidavimo slėgį (σ_v). Po presavimo buvo taikoma šlyties apkrova, o prietaisas matavo šlyties įtampą (τ), reikalingą medžiagos slydimui inicijuoti. Šis procesas kartojamas naudojant skirtingus konsolidavimo slėgio lygius, taip surenkant duomenis apie medžiagos atsparumą tekėjimui įvairiomis sąlygomis. Tai leidžia nubraižyti tekėjimo funkcijos (angl. Flow Function) kreivę, kuri parodo medžiagos gebėjimą slysti (ar „tekėti“) esant tam tikram vertikaliam spaudimui (σ_c).

Granuliavimo proceso modeliavimas buvo vykdomas naudojant „Altair EDEM 2023“ programinę įrangą. Tai diskrečiųjų elementų metodo (DEM) pagrindu veikianti simuliacijos sistema, leidžianti analizuoti birių medžiagų dalelių judėjimą, sąveiką bei kaupimąsi sudėtingose geometrinėse aplinkose. Simuliacijos metu buvo atkurtas karbamido ir mikrodumblių mišinio patekimas į granulatoriaus būgną, siekiant įvertinti dalelių elgseną, granulių formavimosi pradžią bei sąveikos dėsningumus. Modeliavimui naudotas Hertz–Mindlin (no slip) kontaktų modelis su įjungta kohezijos funkcija, kurios parametrai nustatyti remiantis eksperimentiniais tyrimais.

2.1.8 paveiksle pavaizduoti pagrindiniai žingsniai, kurie reikalingi Altair EDEM simuliacijos projekto paruošimui: nuo naujo projekto sukūrimo iki žaliavų ir įrenginio savybių aprašymo, kontaktų modelio pasirinkimo bei dalelių generavimo nustatymų.



2.1.8 pav. Diskrečiųjų elementų modeliavimo (DEM) struktūra Altair EDEM aplinkoje: pagrindiniai simuliacijos projekto ir medžiagų nustatymo žingsniai

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. KARBAMIDO su mikrodumblių priedu granuliavimas be returo

Pradiniam granuliavimui buvo paruoštas 100 g bandinys, kuriame buvo 90 % karbamido ir 10 % mikrodumblių. Kaip skystoji fazė pasirinktas vanduo, ir pirmajame granuliavimo eksperimente jo įpilta ir išmaišyta 7 %. Sausi produktai buvo sumaišyti porcelianinėje grūstuvėje, tuomet supiltas vanduo ir visas mišinys tolygiai maišytas 2 minutes. Paruoštos žaliavos tolygiai, mažomis porcijomis dozuojamos į granuliatorių, kurio būgno sukimosi greitis 26 aps/min. Granulių išbyrėjimo vietoje buvo palaikoma 54–59 °C temperatūra, o žaliavų pakrovimo vietoje buvo užtikrinama, kad temperatūrų skirtumas nesiektų daugiau kaip 10 °C. Granuliavimas vykdomas 7 minutes.



2.2.1 pav. Trąšų granuliavimo procesas

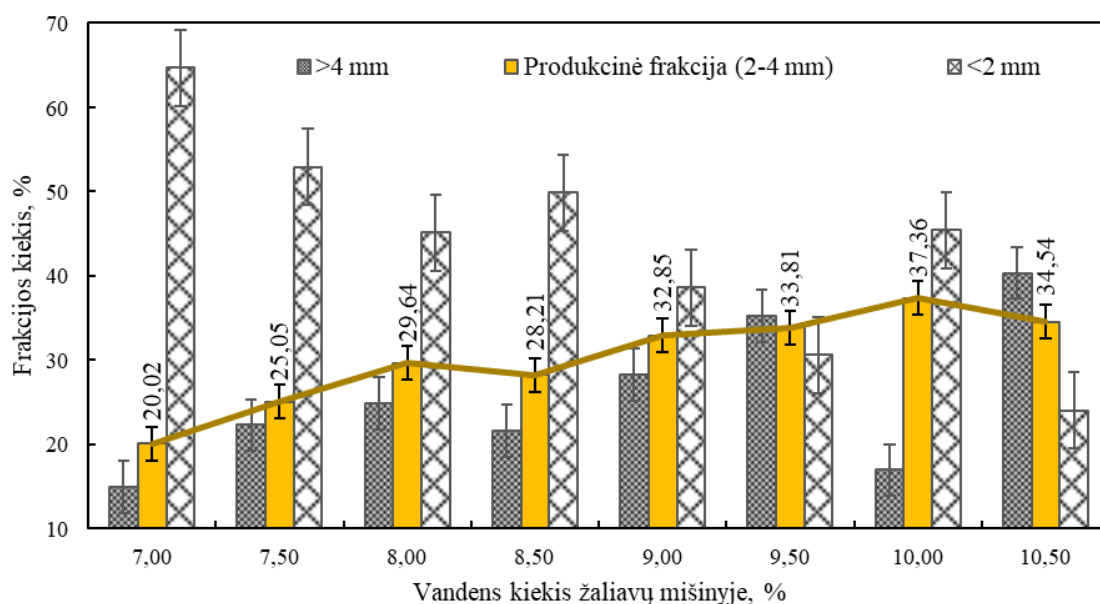
Pabaigus granuliavimą, granulės buvo patalpintos į džiovyklą, kurioje palaikoma 57–59 °C temperatūra. Išdžiovintos granulės buvo frakcionuojamos naudojant automatiškai vibruojančius sietus. Nustatyta, kad prekinė (2–4 mm) frakcija sudarė tik 20 % visų granulių masės. Todėl siekiant padidinti prekinės frakcijos dalį, granuliavimo procesas buvo kartojamas, žaliavų mišinyje vandens masės dalį nuosekliai didinant nuo 7 iki 10,5 %, taip norint nustatyti optimalų sausų žaliavų ir skystos fazės (vandens) santykį. Gautas granuluotas produktas džiovinamas bei analizuojamas (2.2.1 lentelė).

2.2.1 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje nėra returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai

Band. Nr.	Vandens masės dalis žaliavose, %	Žaliavų drėgmė, %	Granulimetrinė sudėtis, %					Produkto drėgmė, %	Laisvai supiltų granulių piltinis tankis, kg/m ³
			> 5 mm	5 – 4 mm	4 – 3,15 mm	3,15 – 2 mm	< 2 mm		
1	7,0	6,5	10,3	4,6	5,0	15,0	64,7	1,0	337
2	7,5	7,0	16,1	6,1	7,0	18,0	52,9	1,1	412
3	8,0	7,4	18,5	6,3	8,7	21,0	45,2	1,2	400
4	8,5	7,8	15,9	5,7	7,3	20,9	49,9	1,3	420
5	9,0	8,3	19,5	8,7	9,2	23,7	38,6	1,3	450
6	9,5	8,7	25,5	9,7	10,4	23,4	30,6	1,5	418
7	10,0	9,1	10,1	6,8	8,8	28,6	45,4	1,6	410
8	10,5	9,5	70,4	4,7	4,7	12,6	12,6	1,6	455

Pagal 2.2.1 lentelėje pateiktus duomenis matyti, kad granuluoto produkto drėgmė yra maža (nuo 1,0 iki 1,6 %), tačiau didesnė nei karbamido, gaminamo standartiniu būdu priliuojant lydalą pseudoverdančio sluoksnio bokšte, kuriam būdinga drėgmės norma 0,5 %. Piltinio tankio skaitinės vertės iš esmės didėja kartu su drėgmės kiekio didėjimu granulėse ir kinta ribose nuo 337 iki 455 kg/m³. Priliutų trąšų piltinis tankis siekia 730–770 kg/m³. Žemas piltinis tankis rodo didesnę granulių porėtumą bei nepakankamą jų kompaktavimą, o tai gali turėti įtakos tiek sandėliavimo stabilumui, tiek transportavimo efektyvumui [46].

Analizuojant vieną iš pagrindinių granuliuotų trąšų savybių – prekinės frakcijos (2–4 mm dydžio granulių) kiekį visame granuliuotame produkte (2.2.2 pav.) nustatyta, kad prekinės frakcijos išeiga, lyginant su returo (granulės <2 mm ir granulės >4 mm) masės dalimi, yra maža. Iš paveikslą matyti, kad produkcinės frakcijos kiekis tolygiai auga didinant žaliavo mišinio drėgmę nuo 7 % iki 10,5%. Pradiniame bandinyje produkcinė frakcija siekė vos 20,0 % visos gautų granulių masės, didžiausia prekinės frakcijos procentinė dalis – 37,4 % pasiekta, esant 10,0 % mišinio drėgmei. Todėl galime matyti aiškią tendenciją, kad didėjantis drėgmės kiekis teigiamai veikia granuliavimo procesą, kadangi gerina dalelių sukibimą granuliavimo metu.



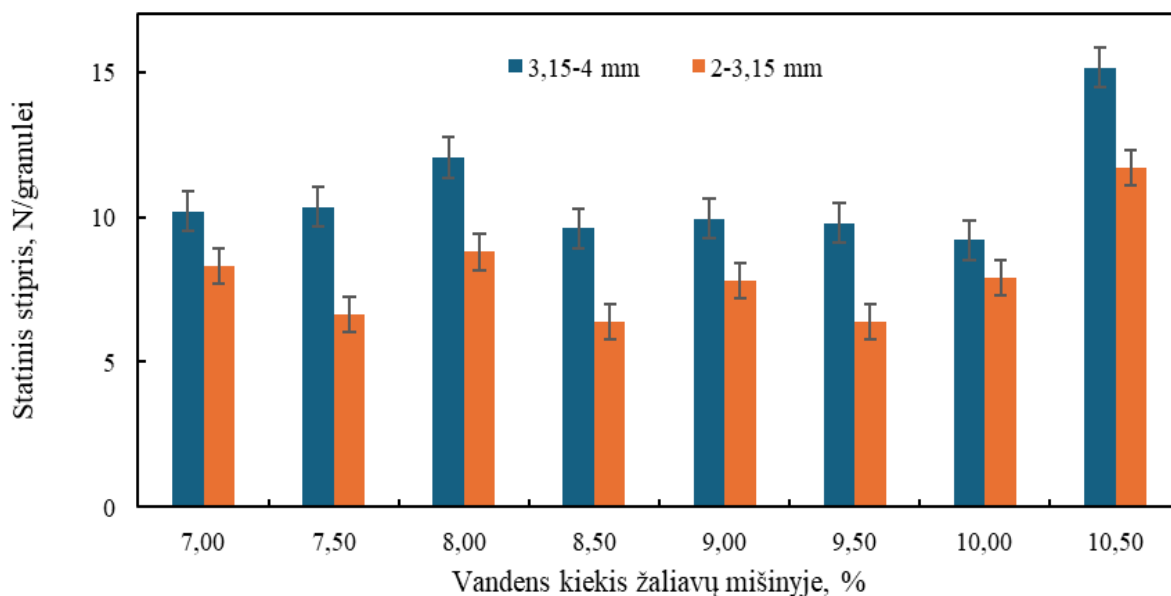
2.2.2 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo vandens kiekio žaliavų mišinyje, nenaudojant returo

Tačiau padidinus drėgmę iki 10,5 %, produkcinės frakcijos dalis nežymiai sumažėjo, o > 4 mm frakcijos dalis ženkliai išaugo, todėl akivaizdu, kad per didelis drėgmės kiekis žaliavų mišinyje skatina per intensyvią dalelių aglomeraciją, todėl mažėja produkcinės frakcijos išeiga. Smulkios frakcijos (<2 mm) kiekis buvo dominuojantis, esant mažesniai drėgmės kiekiui mišinyje, ir tendencingai mažėjo didinant drėgmės kiekį. Stambesnioji frakcija (> 4 mm) tolygiai didėjo didinant drėgmės kiekį, tačiau pasiekus 10,0 % drėgmės kiekį, kai buvo fiksuota didžiausia produkcinės frakcijos išeiga, stambesnioji frakcija staiga sumažėjo iki 16,9 %. Prie šios drėgmės buvo pasiektos optimalios sąlygos stabiliai granulių branduolių augimo fazei. Jos metu dalelės esančios besisukančiame granulatoriaus būgne, esant tinkamam sukibimui formuojasi optimalus produkcinės frakcijos granulių, kurios nespėja peraugti į didesnes, kiekis. Šiomis sąlygomis granulių augimas stabilizuojasi, didesnės nei 4 mm dydžio granulių susidaro minimaliai.

Tačiau padidinus drėgmės kiekį iki 10,5 % pastebėtas staigus > 4 mm frakcijos šuolis, todėl galime daryti prielaidą, kad optimali proceso drėgmės riba yra peršokta ir granuliavimo proceso metu, dėl per didelio drėgmės kiekio, granulės ima jungtis tarpusavyje. Todėl akivaizdu, kad granuliavimo procesas be returo yra itin jautrus drėgmės pokyčiams.

Padidinus drėgmės kiekį žaliavų mišinyje iki 10,5 %, produkcinės frakcijos dalis nežymiai sumažėjo, o >4 mm frakcijos kiekis ženkliai išaugo. Tai rodo, kad per didelis drėgmės kiekis skatina pernelyg intensyvią dalelių aglomeraciją, dėl kurios mažėja produkcinės frakcijos išeiga.

2.2.3 paveiksle pateikti eksperimento duomenys rodo, kokią įtaką granulių statiniam stipriui turi vandens kiekis žaliavų mišinyje. Visuose bandymuose 3,15–4 mm dydžio frakcija pasižymėjo didesniu statiniu stipriu nei 2–3,15 mm, nes statinio stiprio vertė buvo: didesnių granulių 9,20–15,15 N/gran., o mažesnių granulių – 6,40–11,70 N/gran.



2.2.3 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, nenaudojant returo

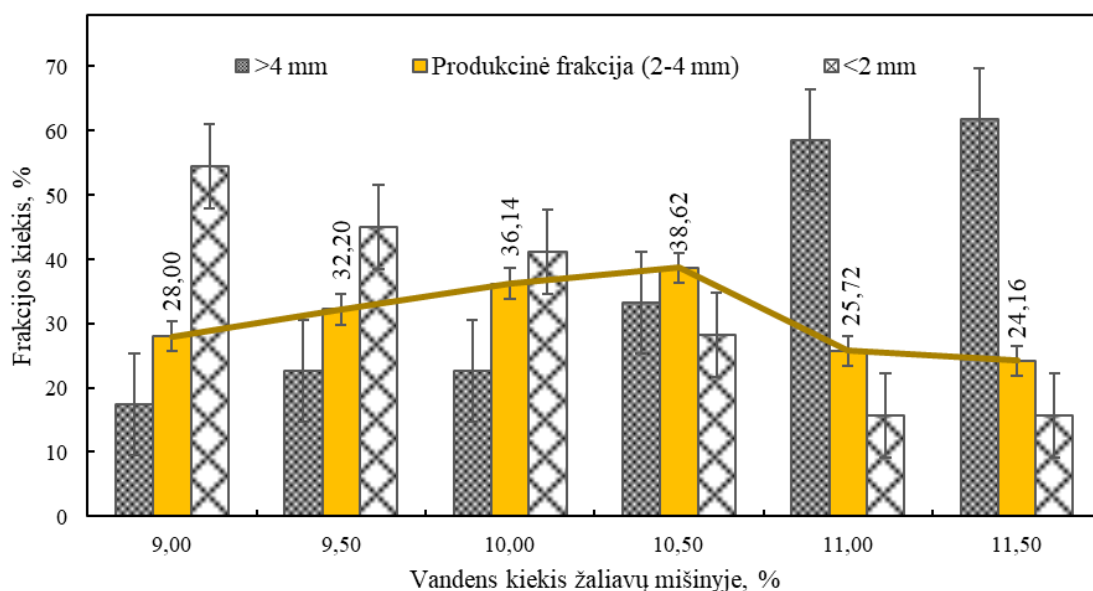
Nuoseklios statinio stiprio priklausomybės nuo granuliavimui sunaudoto vandens kiekio nustatyta nebuvo, tačiau kitimo pobūdis abiem granulių dydžiams vienodas. Maksimalus granulių stipris nustatytas prie 10,5 % vandens kiekio žaliavų mišinyje.

2.2.2. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas naudojant 20 % returo

Įvertinus gautus rezultatus nuspręsta į bendrą žaliavų mišinio kiekį pridėti 20 %, 30 % ir 40 % returo, gauto nuo ankstesnių granuliavimo eksperimentų ir išanalizuoti jo poveikį prekinės frakcijos dydžiui bei granulių fizikinėms savybėms. Tęsiant granuliavimo eksperimentus į granuliavimo mišinį buvo pasverta 72 % karbamido, 8 % mikrodumblių ir 20 % returo. Palaipsniui didinant drėgmės kiekį žaliavų mišinyje nustatytas optimalus vandens kiekis – 10,5 %. Viso granuliavimo eksperimento metu siekta išlaikyti kiek įmanoma panašesnes proceso sąlygas. Gauti frakcionavimo rezultatai parodė, kad maksimali prekinė frakcija siekia 38 % visos granulių masės, o granulių stiprio vertė taip pat didesnė, nei produkto be returo (2.2.2 lentelė).

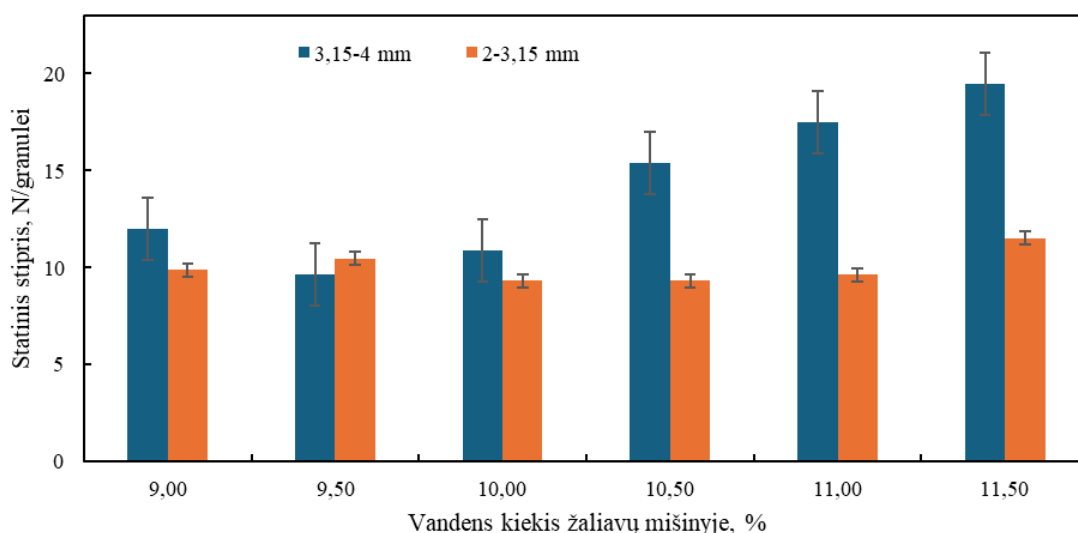
2.2.2 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje yra 20% returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai

Band. Nr.	Vandens masės dalis žaliavose, %	Žaliavų drėgmė, %	Granulimetrinė sudėtis, %					Produkto drėgmė, %	Laisvai supiltų granulių piltinis tankis, kg/m ³
			> 5 mm	5 – 4 mm	4 – 3,15 mm	3,15 – 2 mm	< 2 mm		
9	9,0	8,3	12,1	5,3	6,7	21,3	54,5	0,8	389
10	9,5	8,7	15,4	7,2	9,0	23,2	45,0	1,1	401
11	10,0	9,1	15,1	7,5	9,6	26,5	41,1	1,3	382
12	10,5	9,5	25,4	7,7	13,3	25,3	28,1	1,6	392
13	11,0	9,9	51,1	7,4	9,1	16,6	15,7	1,6	395
14	11,5	10,3	53,8	7,9	8,4	15,7	14,0	1,6	406



2.2.4 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės, naudojant 20% returo

Grafike matome, rezultatus, gautus į ta patį karbamido ir mikrodumblių mišinį pridėjus 20 % returo, gauto pirmojo granuliavimo eksperimento metu. Akivaizdu, kad produkcinės frakcijos kiekis padidėjo, lyginant su rezultatais, gautais, granuliuojant be returo. Pasiekta aukščiausia produkcinės frakcijos reikšmė – 38,6 %, esant 10,5 % drėgmės kiekiui, o tai yra 3 % daugiau nei maksimalus produkcinės frakcijos kiekis pasiektas be returo. Produkcinės frakcijos kiekis tolygiai auga, kol pasiekia maksimalią išeią, ir nuo 10,5 % drėgmės kiekio pradeda mažėti, todėl matome kad optimalus drėgmės kiekis mišiniui su returu yra didesnis, nei be returo. Mažesnių nei 2 mm dydžio granulių kiekis lyginant su eksperimentu be returo sumažėjo 44 %, todėl proceso metu vyko geresnė dalelių aglomeracija. Smulkioji frakcija (< 2 mm) tolygiai mažėja visų eksperimentų metu, o stambioji frakcija (> 4 mm) analogiškai didėja, didinant drėgmės kiekį žaliavų mišinyje. Todėl galima daryti prielaidą, kad returas gerina granuliavimo proceso efektyvumą.



2.2.5 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, naudojant 20% returo

Išanalizavus granulių stiprį, kai sudėtyje yra 20 % returo, akivaizdu, kad returas turėjo teigiamą įtaką granulių stipriui. Pridėjus 10–11,5 % vandens į žaliavų mišinį pastebimas akivaizdus granulių stiprio padidėjimas, ypač 3,15–4 mm dydžio granulių frakcijoje. Pasiektas didžiausias granulių stipris siekia 19 N/gran. Smulkesniosios frakcijos granulių stipris išliko stabilus visame tirtame drėgmės intervale, nepriklausomai nuo žaliavų mišinio drėgmės kiekio.

2.2.3. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas naudojant 30 % returo

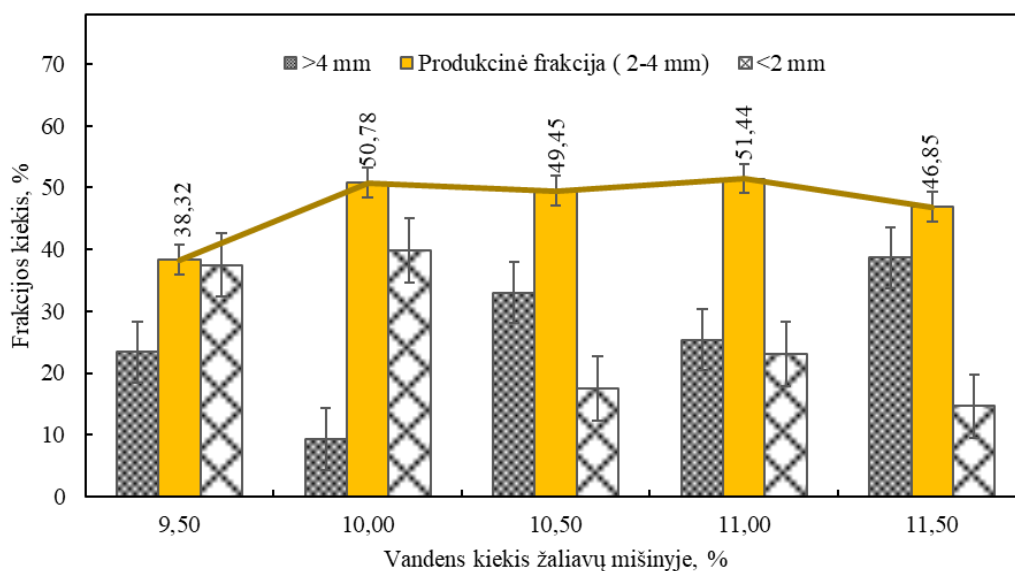
Didinant returo kiekį, eksperimentuose buvo naudojamas mišinys, kurio sudėtyje: 63 % kristalinio karbamido, 7 % mikrodumblių ir 30 % returo. Kaip ir ankstesniuose bandymuose, siekta palaikyti kiek įmanoma pastovesnes proceso sąlygas. Palaipsniui didinant drėgmės kiekį žaliavų mišinyje, nustatyta, kad optimalus vandens kiekis šiam mišiniui yra 11,0 %. Gauti frakcionavimo rezultatai parodė, kad būtent esant šiam drėgmės kiekiui prekinės frakcijos kiekis buvo didžiausias – ji sudarė 51,44 % visos gautų granulių masės.

2.2.3 lentelė. Karbamido su mikrodumblių priedu, kai sudėtyje yra 30% returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai

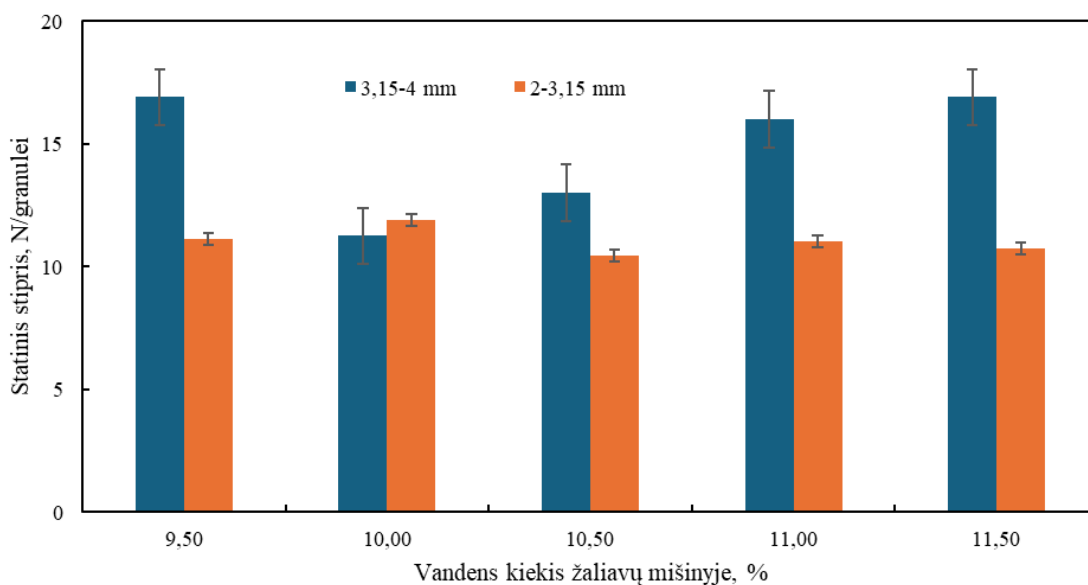
Band. Nr.	Vandens masės dalis žaliavose, %	Žaliavų drėgmė, %	Granulimetrinė sudėtis, %					Produkto drėgmė, %	Laisvai supiltų granulių piltnis tankis, kg/m ³
			> 5 mm	5 – 4 mm	4 – 3,15 mm	3,15 – 2 mm	< 2 mm		
15	9,5	8,7	17,5	5,8	9,7	28,6	37,5	1,3	343
16	10,0	9,1	4,9	4,5	9,1	41,6	39,8	1,3	381
17	10,5	9,5	21,8	11,2	16,4	33,1	17,5	1,4	358
18	11,0	9,9	17,3	8,1	14,3	37,2	23,1	1,5	382
19	11,5	10,3	26,0	12,6	16,0	30,8	14,6	1,6	395

Iš 2.2.5 paveiksle pateikti rezultatai, kai į žaliavų mišinį buvo pridėta 30 % returo. Aiškiai matyti, kad produkcinė frakcija tapo aiškiai dominuojanti visų granuliavimo bandymų metu. Esant 9,5 % drėgmės

kiekiui, produkcinė išeiga yra 38,32 %, o padidinus drėgmę iki optimalios 11 % ribos, išeiga viršija daugiau nei 51 %. Net perkopus optimalų drėgmės kiekį, prekinė frakcija išlieka didesnė nei 49 %, o tai reiškia, kad iki 30 % padidintas returo kiekis stabilizavo granuliavimo procesą, užtikrindamas aukštą produkcinės frakcijos išeigą ir mažesnę jautrumą drėgmės pokyčiams. Smulkiųjų granulių kiekis šiame bandyme svyruoja nuo 14 % iki 37 %. Lyginant su prieš tai atliktais bandymais tai geriausias rezultatas, todėl rezultatai dar kart patvirtina, kad returas mažina smulkių, nestabilių granulių susidarymą. Stambesnioji (> 4 mm) frakcijos dalis visų bandymu metu neviršija 39 %, todėl tai stabiliausias bandymas lyginant su ankstesniais rezultatais.



2.2.6 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės, naudojant 30% returo



2.2.7 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, naudojant 30% returo

Didėjant returo kiekiui nuo 0 % iki 30 %, granulių statinis stipris reikšmingai padidėja, o optimalus drėgmės kiekis pasislenka nuo 10 % iki 11 %. Naudojant 20 % returo pasiekiamas didžiausias

granulių stipris – iki 19 N/gran. Padidinus returo kiekį iki 30 %, granulių stipris sumažėja iki 16 N/gran. Taigi returo kiekio didinimas virš 20 % neduoda papildomos naudos granulių stiprumo atžvilgiu. Tačiau didesnis returo kiekis gali prisidėti prie stabilesnio proceso eigos technologiniu požiūriu. Mažesnės granulės išlieka silpnesnės, bet jų stipris taip pat šiek tiek didėja su returu.

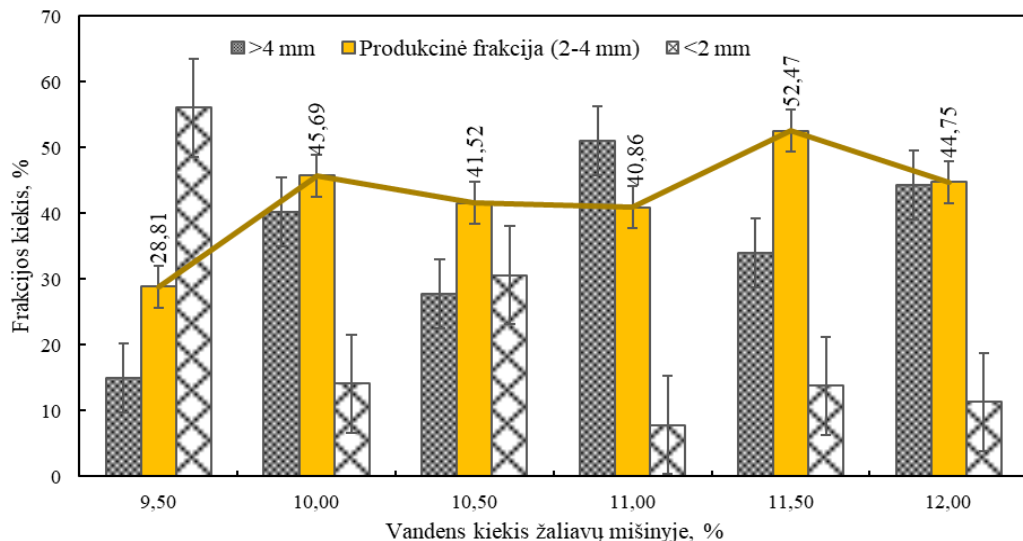
2.2.4. Karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas naudojant 40 % returo

Ketvirto eksperimento etapo metu į žaliavų mišinį buvo pridėta 40 % returo. 2.2.7 paveiksle matyti, kad produkcinė išeiga išlieka ganėtinai didelė viso proceso metu. Optimaliausias produkcinės frakcijos kiekis pasiektas esant 11,5 % vandens kiekiui žaliavų mišinyje, tai rodo, kad didinant returo kiekį žaliavų mišinyje analogiškai didėja optimalus drėgmės kiekis. Returas veikia kaip sausas užpildas, padidinantis mišinio paviršiaus plotą bei keičiantis granulių augimo mechanizmą. Be returo granuliavimas vyksta remiantis pirminiu dalelių sukibimu. Naudojant returą dalelės formuojasi aplink returo branduolius, taip užtikrinant stabilesnį procesą ir optimalesnę išeigą.

2.2.4 lentelė. Karbamido su mikrodumbliu priedu, kai sudėtyje yra 40% returo, granuliavimo sąlygos ir produkto parametrai

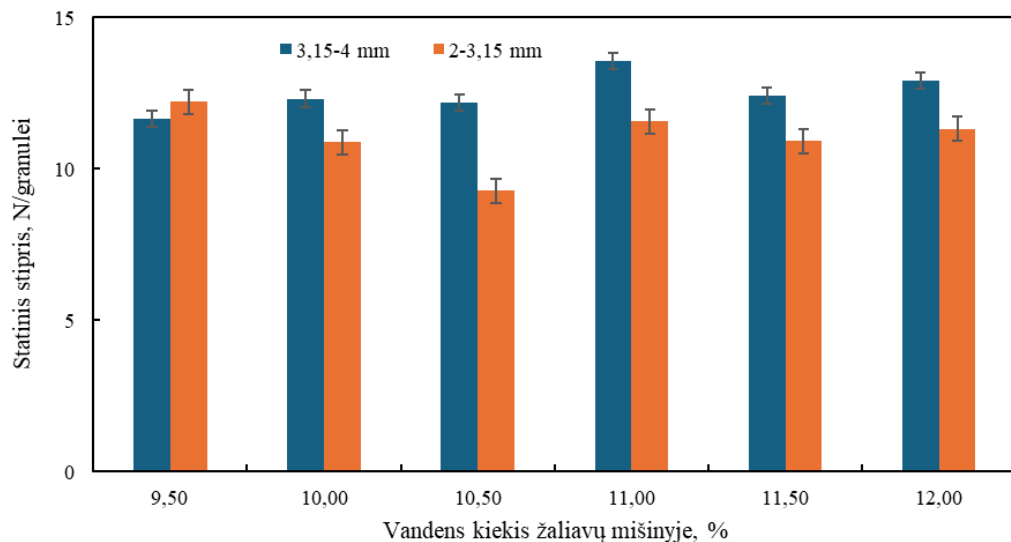
Band. Nr.	Vandens masės dalis žaliavose, %	Žaliavų drėgmė, %	Granulimetrinė sudėtis, %					Produkto drėgmė, %	Laisvai supiltų granulių piltinis tankis, kg/m ³
			> 5 mm	5 – 4 mm	4 – 3,15 mm	3,15 – 2 mm	< 2 mm		
20	9,5	8,7	9,8	5,1	6,7	22,1	56,0	1,3	369
21	10,0	9,1	28,7	11,4	16,0	29,7	14,1	1,4	399
22	10,5	9,5	32,3	10,2	10,7	30,8	15,8	1,5	401
23	11,0	9,9	37,2	13,9	16,4	24,4	7,8	1,6	391
24	11,5	10,3	23,5	10,5	15,8	36,7	13,8	1,6	378
25	12,0	10,7	34,7	9,6	13,1	31,6	11,3	1,6	390

Iš pateiktų lentelių matyti, kad produkto granulių dydžiui didžiausią įtaką turi returo įtraukimas į sudėtį ir tinkamai parinktas vandens kiekis. Laisvai supiltų granulių piltinis tankis rodo granulių struktūros vientisumą, poringumą ir technologinę kokybę. Iš rezultatų matyti, kad be returo granulių piltinis tankis buvo didžiausias, siekė iki 455 kg/m³, tai būdinga tankiai, mažai porėtai struktūrai, kuri dažnai susidaro, kai mišinyje dominuoja smulkiosios dalelės. Didinant returo kiekį iki 30 %, granulių tankis sumažėjo iki ~345 kg/m³, kas leidžia spręsti apie porėtesnes, tolygiau susiformavusias granules, geresnį oro pralaidumą ir tirpumą. Esant 40 % returo, tankis vėl nežymiai padidėjo iki 401 kg/m³, kas gali būti dėl perteklinių užpildų mišinyje ir daliniu poringumo sumažėjimu. Remiantis literatūros duomenimis, pramoniniu būdu gaminamo granuluoto karbamido piltinis tankis svyruoja nuo 720 iki 800 kg/m³ [47]. Laboratorijoje pagamintos granuluotos karbamido trąšos yra žymiai porėtesnės ir mažesnio tankio, todėl granuliavimo proceso parametrų valdymas, ypač returo kiekio ir drėgmės santykis, yra labai svarbu formuojant tinkamas granulių struktūrines savybes.



2.2.8 pav. Prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio drėgmės, naudojant 40% returo

Pridėjus į žaliavų mišinį 40 % returo, pasiekta pati didžiausia produkcinės frakcijos dalis – 52,5 %, o smulkiųjų granulių frakcijos dalis neviršija 14 %, iš visų bandymų tai yra mažiausias procentas, todėl returas efektyviai mažina smulkiųjų, technologiškai nenaudingų granulių susidarymą. Tačiau didesnių kaip 4 mm dalelių dydis svyruoja nuo 15 % iki 51%. Lyginant su 30 % returo rezultatais. 40 % returo priedas žaliavų mišinyje užtikrina aukštesnę produkcinės frakcijos išeigą, tačiau mažina proceso stabilumą ir frakcijų pasiskirstymo tolygumą. Todėl būtina atidžiai kontroliuoti drėgmės kiekį ir stebėti granulių peraugimo riziką.



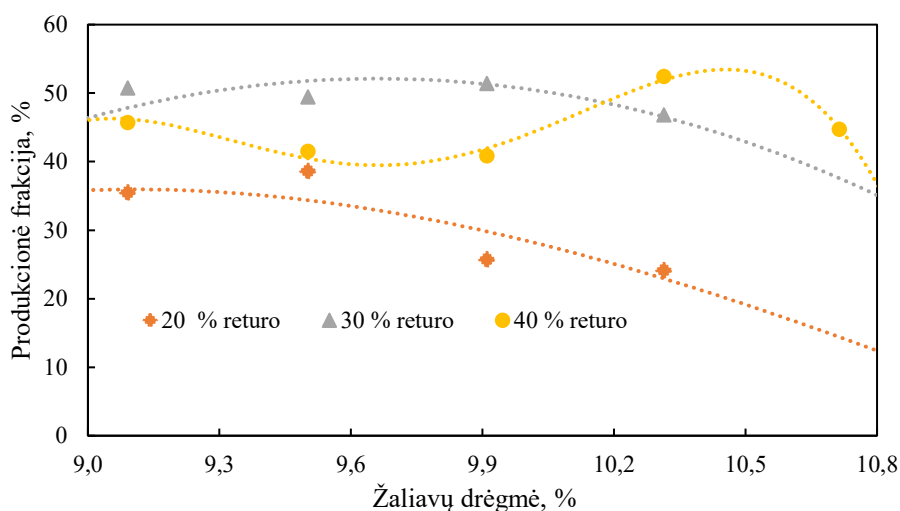
2.2.9 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės, naudojant 40% returo

Naudojant 40 % returo, granulių statinis stipris pasiekia maksimumą (~14,5 N/gran) ties 11 % drėgmės, tačiau yra žemesnis nei pasiektas su 20–30 % returo. Nors stiprumo skirtumas tarp frakcijų sumažėja, rodantis struktūros tolygumą, per didelis returo kiekis nebedidina, o galimai slopina sąaugų stiprėjimą, ypač kai drėgmė artėja prie kritinių verčių. Todėl stiprio požiūriu optimali riba – 20–30 % returo, kur pasiekiamas tiek didžiausias stipris, tiek geriausias stabilumas. Lyginant su literatūroje pateikiamais duomenimis, granuliuoto karbamido granulių stipris dažniausiai svyruoja 15–35 N/gran., o kai kuriais atvejais siekia net iki 40 N/gran., priklausomai nuo gamybos technologijos ir

priedų naudojimo [48]. Laboratorijoje atliktų granuliavimo bandymų metu, su 20–30 % returo, pasiektas maksimalus granulių stipris buvo apie 19 N/gran., o su 40 % returo – apie 14,5 N/gran. Tai rodo, kad laboratorijoje pagamintų granulių stiprumas yra žemesnis nei pramoninių granulių, tačiau artėja prie apatinės pramoninio standarto ribos.

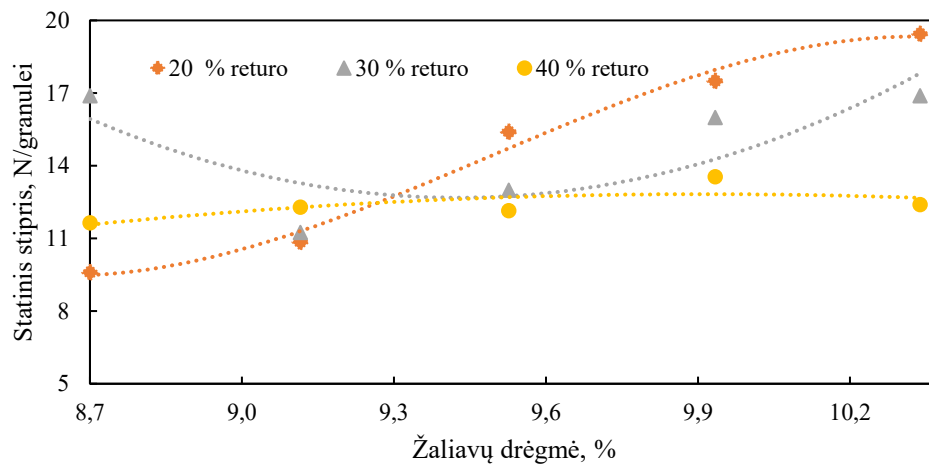
2.2.5. Granuliuoto karbamido su mikrodumblių priedu pagrindinių savybių palyginimas

2.2.9 paveiksle pateiktas grafikas aiškiai parodo produkcinės frakcijos pokyčius esant skirtingam žaliavų drėgmės lygiui ir returo kiekiui. Granuliavimo proceso su 20 % returo išeiga visame drėgmės intervale yra mažiausia. Drėgmės kiekio didinimas sukelia mišinio perdrėkinimą ir sumažina proceso išeigą. Tiek pridėjus 30 % tiek 40 % returo produkcinė išeiga yra ganėtinai aukšta. Bandymai su 30 % returo davė stabilesnius rezultatus, ši returo koncentracija toleruoja nedidelius drėgmės svyravimus be didelių pokyčių rezultatuose, todėl tai optimali returo koncentracija siekiant stabilaus ir efektyvaus granuliavimo proceso. Analizuojant 40 % returo įtaką produkcinės frakcijos išeigai, pastebėtas staigus kilimas iki 52 %, kai drėgmės kiekis siekia 10,3 % iš kart po to matomas staigus kritimas kai žaliavų mišinio drėgmė buvo padidinta iki 10,7 %. Todėl nors pridėjus 40 % returo pasiekama didžiausia produkcinės frakcijos išeiga, granuliavimo procesas tampa jautresnis perteklinei drėgmei ir granulės ima peraugti arba byrėti.

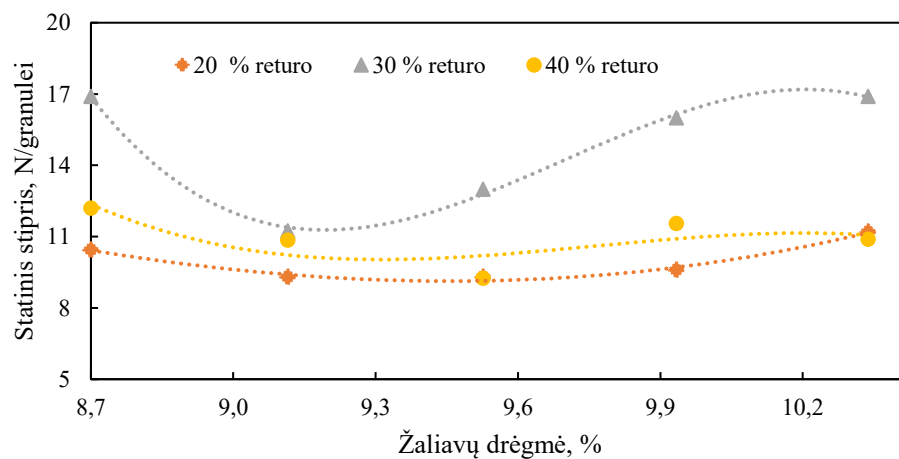


2.2.10 pav. Produkcinės frakcijos (2–4 mm) išeigos priklausomybė nuo žaliavų drėgmės esant skirtingam returo kiekiui (%)

Remdamiesi 2.2.10 pav., galime atlikti galutinę apibendrintą analizę: čia pateikiama, kaip produkcinės frakcijos (3,15–4 mm) granulių statinis stipris priklauso nuo žaliavų drėgmės, esant skirtingam returo kiekiui (20 %, 30 %, 40 %). Lyginant produkcinės frakcijos granulių statinio stiprio priklausomybę nuo žaliavų drėgmės, esant skirtingam returo kiekiui, matyti, kad geriausias mechaninis stiprumas pasiektais, kai žaliavų mišinyje buvo pridėta 20 % returo (~19,5 N/gran.) ir žaliavos drėgmė siekė 10,3 % drėgmės. Granulės, kurių žaliavų sudėtyje buvo 30 % returo, taip pat pasižymi didesniu granulių stipriu, bet didesnis returo kiekis (40 %) sumažina efektyvumą – stipris išlieka stabilus, bet žemas, todėl kad didelis returo kiekis gali riboti rišamųjų tiltelių susidarymą, o 20–30 % yra optimalus pasirinkimas siekiant gauti stiprias granules ir technologiškai stabilų produktą.



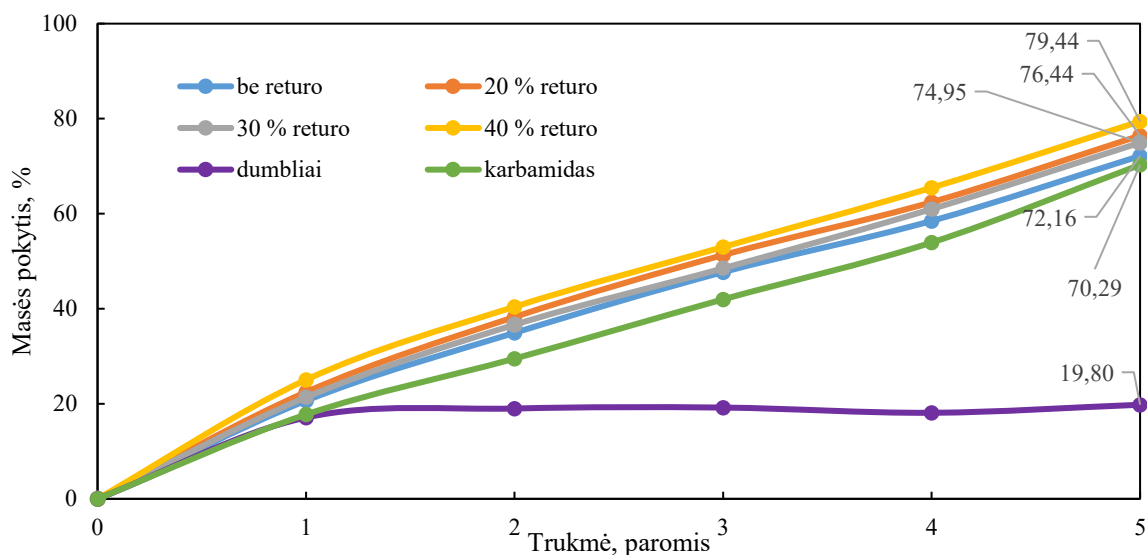
2.2.11 pav. Produkcinės frakcijos 3,15–4 mm granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės esant skirtingam returo kiekiui (%)



2.2.12 pav. Produkcinės frakcijos 2–3,15 mm granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų drėgmės esant skirtingam returo kiekiui (%)

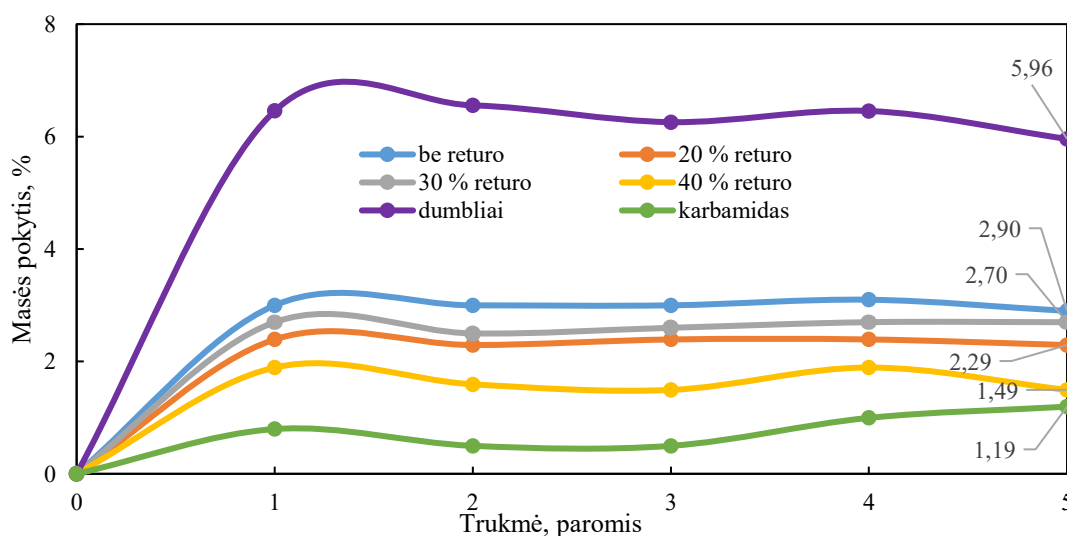
Produkcinės frakcijos (2–3,15 mm) granulių stiprumas fiksuotas didžiausias (17 N/gran.), kai sudėtyje buvo 30 % returo, o žaliavų drėgmė siekė 10,3 %. Didesnioji frakcija (3,15–4 mm) stiprio maksimalų stiprumą pasiekė su 20 % returo, todėl galima daryti išvadą, kad optimali returo koncentracija skiriasi priklausomai nuo granulių dydžio. Mažesnėms granulėms reikia daugiau returo mechaniniam stabilumui, o per didelis kiekis (40 %) mažina efektyvumą abiem frakcijoms.

Higroskopiškumo tyrimas yra itin svarbus vertinant trąšų produkto kokybę ir tinkamumą sandėliavimui bei naudojimui įvairiomis aplinkos sąlygomis. Granuliuotų trąšų gebėjimas sugerti drėgmę iš aplinkos tiesiogiai veikia jų fizikinę formą, savybes ir technologinį efektyvumą. Šiame tyrime buvo vertintas skirtingų granulių sudėčių masės pokytis per penkias paras dviejose skirtingose aplinkose: vandens garų terpėje, kurioje oro drėgmė siekė beveik 100 % (22,3–22,4 °C), ir sotaus natrio nitrito tirpalo aplinkoje, kur santykinė drėgmė buvo 57–60 % (22,1–22,2 °C). Pirmiausia pažvelgus į rezultatus, aiškiai išsiskiria tendencija – visų granulių higroskopiškumas buvo ženkliai didesnis vandens garų terpėje. Per 5 paras granulių masės padidėjimas viršijo net 70–75 %.



2.2.13 pav. Granulių higroskopiškumas vandens garų aplinkoje

Didžiausias masės prieaugis užfiksuotas granulių, kurių sudėtyje buvo 40 % returo – jų masė padidėjo iki 79,5 %, todėl didesnis returo kiekis struktūroje sudaro palankesnes sąlygas vandens garų absorbcijai, tikėtina, dėl padidėjusio paviršiaus aktyvumo ar poringumo. Granulės be returo taip pat nebuvo atsparios drėgmės poveikiui – jų masės pokytis siekė apie 74 %. Sausi karbamido ir dumблиų mišiniai pasižymėjo mažesniu masės prieaugiu, tačiau karbamido rezultatai neženkliai skyrėsi nuo trąšų granulių. Mikrodumbliai pirmą dieną pasiekė 17 % masės prieaugį ir toliau jų masė nekito. Todėl mikrodumbliai šiose sąlygose yra mažiausiai higroskopiški.



2.2.14 pav. Granulių higroskopiškumas sotaus natrio nitrato tirpalo aplinkoje

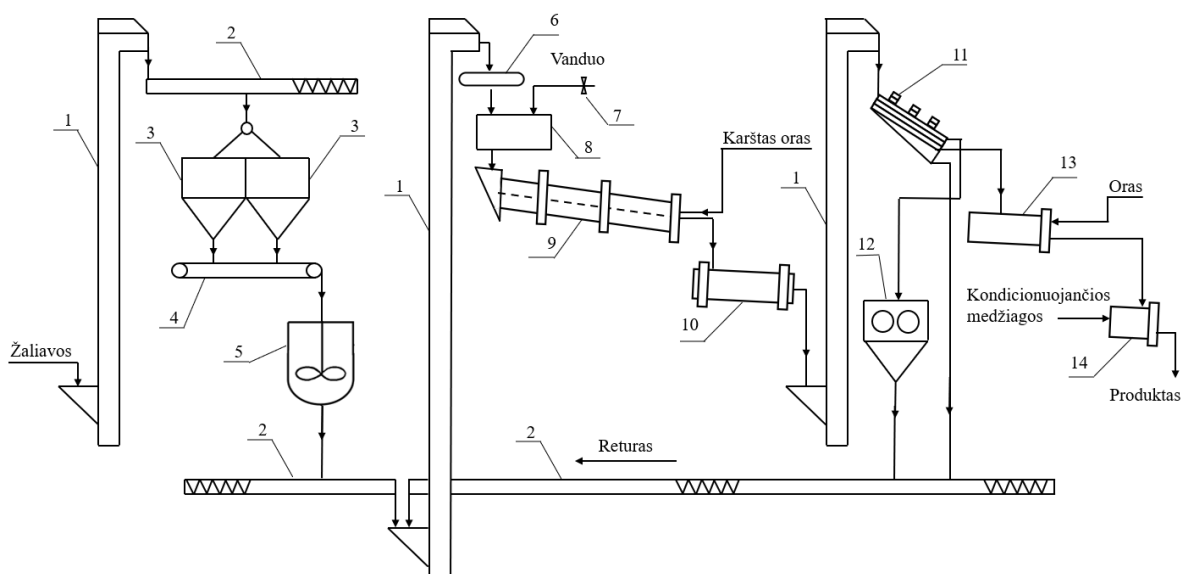
Atlikus tyrimą natrio nitrato prisotinto tirpalo terpėje, kai vidutinė santykinė drėgmė siekė 57–60 %, masės pokyčiai buvo žymiai mažesni, o absorbcijos tempas lėtesnis. Didžiausi pokyčiai fiksuoti mikrodumbluose (iki 6,5 %), o visų kitų mišinių svyravimai neviršijo 3 %. Šioje terpėje aiškiai pasireiškia mikrodumблиų poveikis – jie smarkiai reaguoja į drėgmę, tačiau neperžengia kritinės ribos, todėl jų įtraukimas į sudėtį gali padidinti granuliavimo proceso jautrumą drėgmei, tačiau ir apriboti tolesnę drėgmės kaupimąsi.

Lyginant rezultatus nustatyta, kad granulės yra žymiai jautresnės aukštai drėgmei, per trumpą laiką sugeria didelį kiekį vandens, o tai gali turėti įtakos sandėliavimui. NaNO_2 aplinka gali būti vertinama kaip modelis realioms sandėliavimo sąlygoms, remiantis literatūra, karbamido trąšoms kritine riba laikomas 1 % drėgmės prieaugis higroskopiškoje aplinkoje [44]. Bandymo metu nustatytas 1,49 % masės prieaugis viršija pramonines normas, todėl tokios granulės nėra tinkamos ilgalaikiam sandėliavimui be papildomos drėgmės kontrolės, pvz.: granulių padengimo kondicionuojančiomis medžiagomis, laminuotos plastikinės pakuočių dangos, patalpų izoliaciją ir kondicionavimą, sandėliavimo laiko ribojimo, aplinkos santykinės oro drėgmės kontrolės ir kita.

3. Inžinerinė dalis

3.1. Kristalinio karbamido granuliavimo su mikrodumbliais technologinės schemos aprašas

Atlikus išsamius tyrimus nustatyta, kad didžiausią produkcinę išeigą, bei optimalias fizikines savybes galima pasiekti, kai granulių sudėtyje yra 30 % returo ir 11 % vandens kiekis žaliavų mišinyje. Ši sudėtis užtikrins aukštą produkcinės frakcijos išeigą, pakankamą granulių stiprį ir mažiausią jautrumą drėgmei. Rekomenduojama granuliatoriaus granulių išbyrėjimo vietoje palaikyti 55–58 °C temperatūrą, granuliavimo procesą vykdant 7 min.



3.3.1 pav. Karbamido trąšų su mikrodumblių priedu gamybos technologinė schema: 1 – juostinis elevatorium; 2 – sraigtinis transporteris; 3 – bunkeris; 4 – juostinis transporteris; 5 – sausų medžiagų maišytuvas; 6 – svarstyklės; 7 – vandens dozavimo sklendė; 8 – drėgnų žaliavų maišytuvas; 9 – būgninis granuliatorius; 10 – džiovykla; 11 – sietai; 12 – smulkintuvas; 13 – aušintuvas; 14 – apvėlimo būgnas

Juostinio elevatoriaus ir sraigtinio transporterio pagalba, kiekviena žaliava transportuojamos į jai skirtą bunkerį. Tuomet jos tiekiamos ant juostinio transporterio, kur žaliavų kiekiai yra sudozuojami ir toliau transportuojami į sausų medžiagų maišytuvą. Ten žaliavos sumaišomos iki tolygaus mišinio ir sraigtinio transporteriu bei elevatoriumi tiekiamos ant svarstykių. Reikiamas kiekis sausos žaliavos nuo svarstyklių tiekiamas į drėgnų žaliavų maišytuvą, į jį taip pat vandens dozavimo sklende tiekiamas reikalingas vandens kiekis. Žaliavos yra tolygiai sudrėkinamos ir sumaišomos. Paruoštos žaliavos pakraunamos į granuliatorių, kuriame palaikoma optimali 47-52°C temperatūra granuliatoriaus pradžioje ir 55-59 °C temperatūra granuliatoriaus išbyrėjimo zonoje. Granuliavimas vyksta nustatytą laiką. Sugraniuotas produktas keliauja į džiovyklą kur, palaikant ne aukštesnę nei 60°C temperatūrą, granulės džiovinamos. Išdžiovintas produktas tiekiamas į frakcionavimo sietus, kur yra atskiriamos frakcijos. Prekinė frakcija transportuojama į aušintuvą, o stambioji frakcija susmulkinama ir kartu su likusiu po frakcionavimo returu yra grąžinamos atgal į gamybos procesą. Granulės ataušinamos iki 25-30 °C, tuomet padengiamos kondicionuojančiomis medžiagomis ir produktas transportuojamas į sandėlį.

3.2. Mechaninių savybių reikalingų proceso modeliavimui nustatymas

Modeliavimo etapui buvo pasirinktas diskrečiųjų elementų metodas (DEM), kuris leidžia detaliai analizuoti dalelių elgseną granuliavimo proceso metu. Simuliacijai buvo ruošiasi remiantis eksperimentiniais tyrimais, kurių metu buvo nustatyti esminiai medžiagų fizikiniai ir mechaniniai parametrai, būtini tiksliai modeliavimo aplinkai sukurti. Modeliavimui pasirinktos granules be returo, nes jos pasižymėjo homogeniškesne granuliu struktūra. Eksperimentų metu buvo nustatomos ne tik granuliu fizikinės savybės, bet ir žaliavų mišinio. Duomenys buvo įvesti į Altair EDEM 2023 programinę įrangą, kurioje planuota modeliuoti granuliu judėjimą granulatoriuje, įvertinant formavimosi, dalelių judėjimo ir agregacijos dėsningumus. Modeliavimas buvo pradėtas su atitinkamomis medžiagų kortelėmis, nurodžius fizinius, mechaninius ir sąveikos parametrus (tarp dalelių bei tarp dalelė – paviršius). Produktas 1 sudarytas iš 90 % karbamido, 10 % dumblių ir 10 % pridėto vandens žaliavų drėkinimui. Tai gana homogeniškas mišinys, kuriame nėra papildomų antrinių komponentų ar pakartotinai panaudotų medžiagų. Produktas 2 taip pat sudarytas iš 90 % karbamido ir 10 % dumblių, tačiau dar papildytas 20 % returo (gamybos proceso metu surinktos ir vėl pakartotinai panaudotos ne prekinio dydžio dalelės). Šio produkto bazėje žaliavų drėkinimui taip pat yra pridėta 10,5 % vandens. Siekiant išnagrinėti dalelių elgseną granuliavimo metu ir sumodeliuoti optimaliausias granuliavimo sąlygas buvo nuspręsta sukurti azoto trąšų modelį naudojant diskrečiųjų elementų metodą (DEM). Šiam tikslui buvo atlikti papildomi eksperimentiniai tyrimai, skirti surinkti ir įvertinti pagrindinius medžiagų parametrus. Tyrimams pasirinktas produktas be returo, kurio prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekis buvo didžiausias – 37,4 %, esant 10% žaliavų mišinio drėgmei. DEM simuliacijai reikalingi esminiai parametrai apima: dalelių tankį, trinties koeficientus tarp dalelių ir dalelių su įrangos paviršiumi, byrėjimo kampą, granuliu dydžio ir formos pasiskirstymą bei dalelių kohezijos (3.3.1 lentelė).

3.3.1 lentelė. Granuliavime naudotų žaliavų piltinio tankio eksperimento metu gauti duomenys

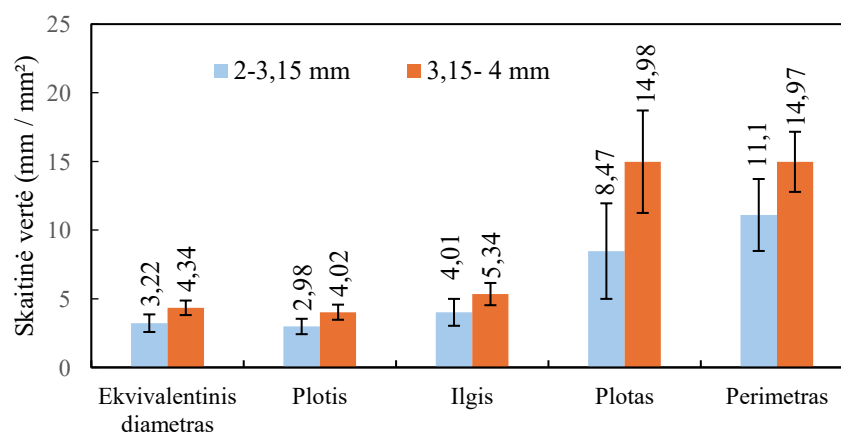
Karbamidas		Sausas mišinys	
Rodiklis	Reikšmė	Rodiklis	Reikšmė
Piltinio tankio vidurkis	0,772 g/cm ³	Piltinio tankio vidurkis	0,762 g/cm ³
Standartinis nuokrypis	0,044 g/cm ³	Standartinis nuokrypis	0,031 g/cm ³
Paklaida	0,018 g/cm ³	Paklaida	0,016 g/cm ³
Intervalas (min – max)	0,701–0,827 g/cm ³	Intervalas (min – max)	0,735–0,801 g/cm ³
Mikrodumbliai		Drėgnas mišinys	
Rodiklis	Reikšmė	Rodiklis	Reikšmė
Piltinio tankio vidurkis	0,505 g/cm ³	Piltinio tankio vidurkis	0,364 g/cm ³
Standartinis nuokrypis	0,027 g/cm ³	Standartinis nuokrypis	0,022 g/cm ³
Paklaida	0,012 g/cm ³	Paklaida	0,011 g/cm ³
Intervalas (min – max)	0,475–0,548 g/cm ³	Intervalas (min – max)	0,336–0,388 g/cm ³

Iš 3.3.1 lentelėje pateiktų rezultatų matome, kad karbamidas ir sausas žaliavų mišinys pasižymi dideliu piltiniu tankiu, todėl galime spręsti, kad tai tankios ir tolygios dalelių struktūros medžiagos, kurios tinka DEM simuliacijai. Mikrodumblių ir drėgno žaliavų mišinio tankis yra pakankamai mažas, tai gali lemti mažesnę granuliavimo proceso efektyvumą, bet dėl mažos standartinio nuokrypio reikšmės, mišinys pasižymi gera homogenizacija.

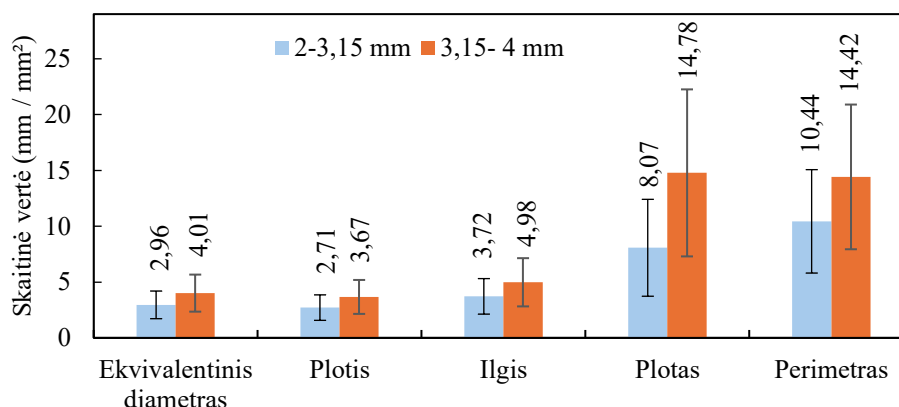
3.3.2 lentelė. Karbamido ir sauso karbamido su mikrodumbliais mišinio byrėjimo kampo (statinės trinties) matavimo rezultatai

Karbamidas		Sausas karbamido ir mikrodumblių mišinys	
Rodiklis	Reikšmė	Rodiklis	Reikšmė
Vidutinis kampas. Vidurkis	37,965 °	Vidutinis kampas. Vidurkis	39,273 °
Standartinis nuokrypis	2,854 °	Standartinis nuokrypis	2,643 °
Paklaida	1,165 °	Paklaida	1,321 °
Intervalas (min – max)	1,165 °	Intervalas (min – max)	35,557–41,481 °

Iš eksperimento rezultatų matome, kad karbamidas pasižymi mažesniu byrėjimo kampu nei karbamido ir mikrodumblių mišinys. Galima daryti prielaidą, kad mikrodumbliai, dėl dalelių smulkumo ir minkštumo šiek tiek sumažina mišinio byrėjimą ir padidina statinę trintį. Šie duomenys svarbūs DEM modeliui, nes statinės trinties koeficientas, reikalingas modeliavimui, gaunamas taikant paprastą priklausomybę, kai 90 ° kampas atitinka koeficientą 1, o 0 ° - koeficientą 0. Nustatytas statinės trinties koeficientas karbamidui ~ 0,42, o karbamido ir mikrodumblių mišiniui ~0,44.



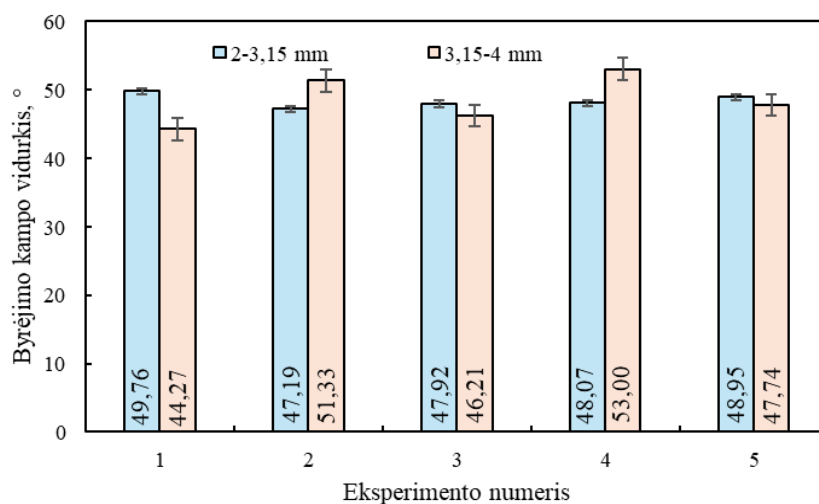
3.3.2 pav. Granuliuotų dalelių dydžio charakteristikų analizė pagal frakcijų dydį, sudėtyje nenaudojant returo



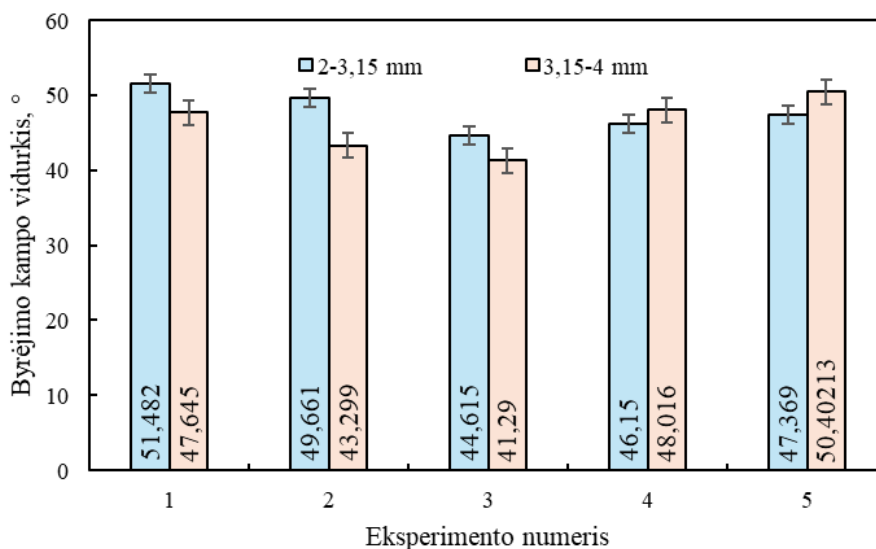
3.3.3 pav. Granuliuotų dalelių dydžio charakteristikų analizė pagal frakcijų dydį, sudėtyje naudojant 20 % returo

3.3.2 ir 3.3.3 paveikluose atvaizduoti granulių dydžio parametrai kai granuolijamas žaliavų mišinys be returo ir kai į žaliavų mišinį pridedama 20 % returo. Analizuojant granulių skersmens, ploto ir

perimetro rezultatus pastebėta, kad abiejuose produktuose gautos reikšmės išliko panašios, todėl galime daryti išvadą, kad returo įtraukimas reikšmingai nekeičia bendro granuliu dydžio. 3.3.3 paveiksle matyti, didesnę paklaidų išsibarsymą ties ploto ir perimetro reikšmėmis, tai gali būti rodiklis, kad granuliu forma netolygi. Kai granuluojama be returo, matome kad paklaidų stulpeliai ženkliai mažesni, tai rodo, kad šios granulės turi labiau vienalytę geometriją, kas palengvina DEM modeliavimą. Dėl mažesnių paklaidų, ypač 3,15–4 mm dydžio frakcijoje, gauti rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad DEM modeliavimui galima naudoti supaprastintus dalelių modelius, bei tikėtis tikslesnių rezultatų, artimų realiam procesui.

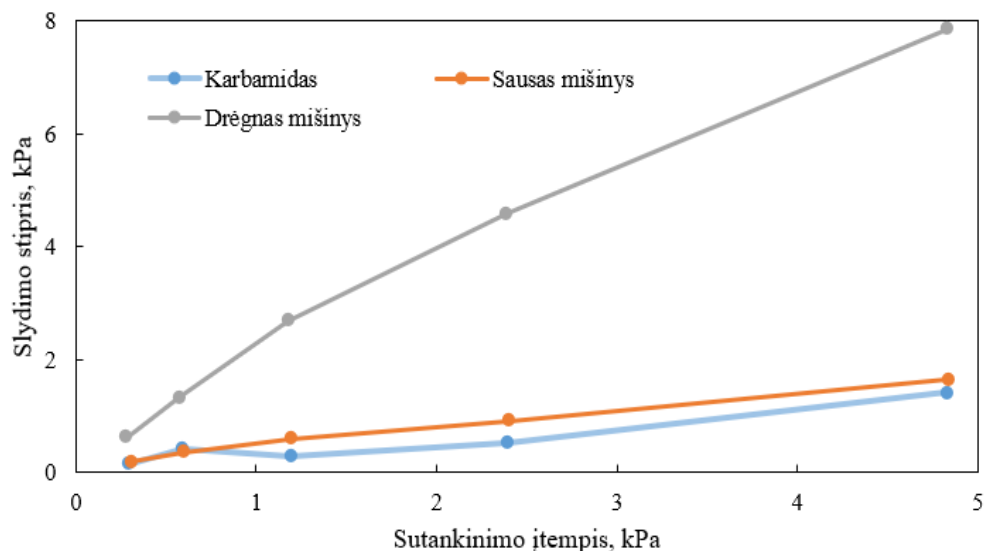


3.3.4 pav. Granulių byrėjimo kampo tyrimo rezultatai be returo, kai žaliavų mišinio drėgmė 10 %



3.3.5 pav. Granulių byrėjimo kampo tyrimo rezultatai su 20 % returo, kai žaliavų mišinio drėgmė 10,5 %

Byrėjimo kampo tyrimai atlikti dviem frakcijoms skirtinguose bandiniuose. Matome, kad be returo, ypač smulkesnėje frakcijoje gauti didesni byrėjimo kampo vidurkiai, todėl šių granuliu statinė trintis yra didesnė ir prastesnės birumo savybės. Pridėjus į žaliavų mišinį returo, granuliu byrėjimo kampas sumažėjo, nes returas pagerina granuliu birumą. Šie rezultatai leidžia nustatyti DEM modeliui statinės trinties koeficientą, kuris taikomas dalelė – dalelė sąveikose. Taip pat trinties koeficientas ir dalelių forma yra tiesiogiai susiję su granuliu išbarstymu. Didesnis trinties laipsnis lems ilgesnį kontaktą su barstytuvo suktuko diskais, todėl bus didesnis nuvažiavimo kampas ir netolygesnis pasiskirstymas.

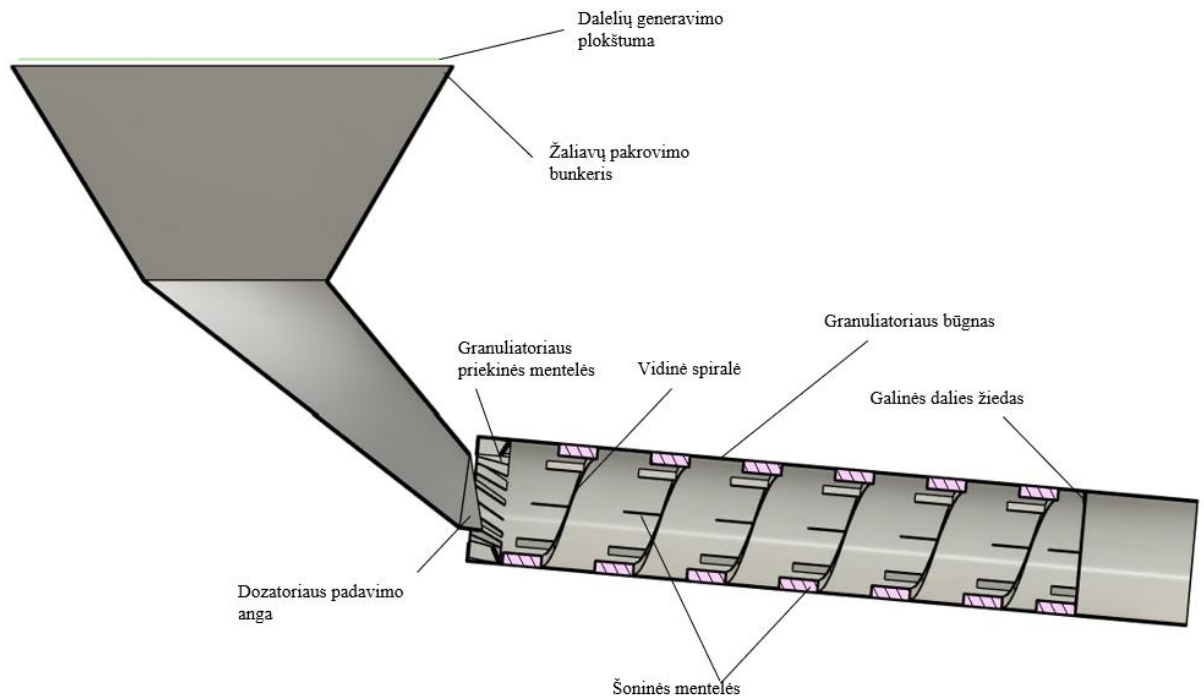


3.3.6 pav. Slydimo stiprio priklausomybė nuo sutankinimo įtempio karbamidui ir žaliavų mišiniams

3.3.6 pav. pateikti medžiagų tekėjimo eksperimentų rezultatai. Drėgnas mišinys išsiskiria ženkliai didesniu slydimo stipriu, o tai rodo, kad medžiaga yra prastai tekanti ir pasižymi dideliu sukibimu. Dėl šios priežasties DEM modeliavimo metu dažniausiai taikomas kohezinis dalelių sąveikos modelis. Sauso mišinio slydimo stipris tolygiai didėja, didėjant sutankinimo įtempiui, mišinys pasižymi geresnėmis birumo savybėmis. Karbamido rezultatai labai panašūs kaip ir sauso mišinio - junginys gerai birumus, esant sausoms sąlygoms.

Eksperimento metu apskaičiuota svarbi modeliavime kohezijos reikšmė, kuri parodo medžiagos dalelių lipnumą viena su kita. Kohezija gauta drėgnam mišiniui – 1,047 kPa. Sausam mišiniui kohezijos reikšmė 0,208 kPa yra ženkliai mažesnė, todėl sausas mišinys yra pastebimai mažiau lipnus. Mažiausiu sukibimu pasižymi grynas karbamidas – 0,135 kPa, taigi pagal rezultatus matome, kad mikrodumblių priedas gerina karbamido sukibimą. Atlikus sienelės trinties eksperimentus statinės trinties koeficientas tiek karbamidui tiek sausam žaliavų mišiniui išliko vienodas ~ 0,36. Ši reikšmė rodo vidutinę trintį tarp karbamido ir plieno, produktas nėra itin lipnus, bet ir neslystantis.

Tačiau nepaisant atlikto paruošiamojo darbo, modeliavimo nebuvo pavykta sėkmingai įgyvendinti, nes susidurta su rimtomis techninėmis kliūtimis. Bandytas vykdyti modeliavimas reikalavo didelių skaičiavimo išteklių – ypač operatyviosios atminties ir centrinio procesoriaus pajėgumų, kadangi simuliacijoje turėjo dalyvauti tūkstančiai dalelių bei kompleksiniai sąveikos modeliai. Naudotas kompiuteris neturėjo pakankamai galingos aparatinės įrangos, todėl skaičiavimai strigo, modelis nebuvo stabilus, o skaičiavimo laikas neproporcingai augo. Dėl šios priežasties simuliaciją pavyko atlikti tik atskiriems granuliavimo proceso fragmentams ir naudojant padidinto dydžio daleles, taip sumažinant bendrą skaičiavimo apkrovą bei išlaikant galimybę analizuoti pagrindinius reiškinius.



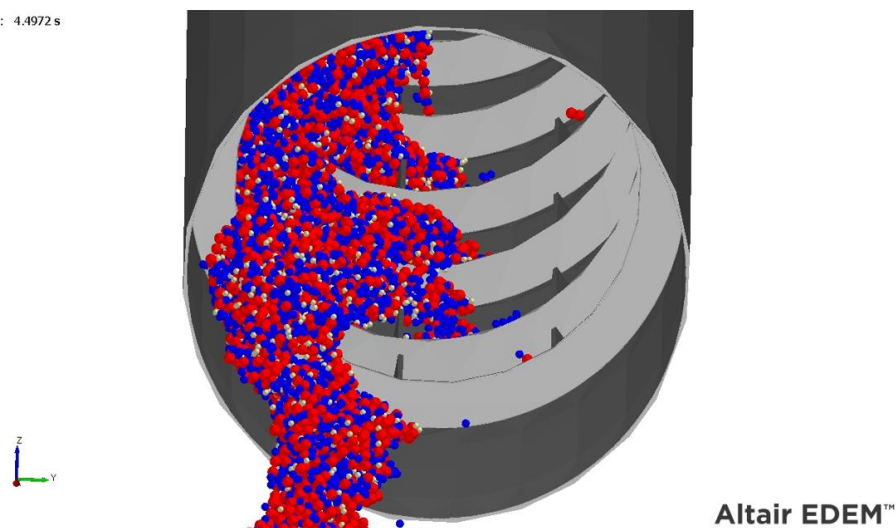
3.3.7 pav. Granulatoriaus geometrijos, naudotos simuliacijoje, skerspjūvio vaizdas

Dėl ribotų kompiuterinių resursų Altair EDEM simuliacijoje buvo pasirinktas didesnis nei realybėje dalelių spindulys (0,002 m), o bendras jų kiekis nustatytas – 20 000 vnt. Simuliacija truko tik 10 sekundžių, nors realiame procese granuliavimas vyksta apie 7 minutes (420 sekundžių). Svarbu paminėti, kad simuliacijos eiga iš esmės skyrėsi nuo realaus technologinio proceso. Realioje gamyboje jau sumaišytas ir sudrėkintas mikrodumblių bei karbamido mišinys yra palaipsniui tiekiamas į granulatoriaus bunkerį, iš kur valdomai patenka į būgną, kuriame formuojasi granulės. Altair EDEM simuliacijoje dalelėms granuluoti yra naudojama virtuali dalelių generavimo plokštuma (angl. factory plate), kuri vienodai paskristytame plote virš bunkerio tolygiai generavo atskiras karbamido ir mikrodumblių daleles.

Modeliavimui buvo taikytas Hertz–Mindlin kontaktų modelis su papildomai įjungta kohezijos funkcija, kurios vertės nustatytos pagal eksperimentinius tyrimus. Drėgnam mišiniui naudota kohezijos reikšmė 1,047 kPa, todėl net ir atskirai sugeneruotos dalelės simuliacijos metu ėmė greitai kibti viena prie kitos, formuodamos granules. Tačiau ši dalelių sąveika atsirado ne iš paruošto mišinio, kaip realybėje, o tik modeliuojant fizines sąlygas – todėl pradinis simuliacijos etapas neatspindi tikrosios mišinio elgsenos.

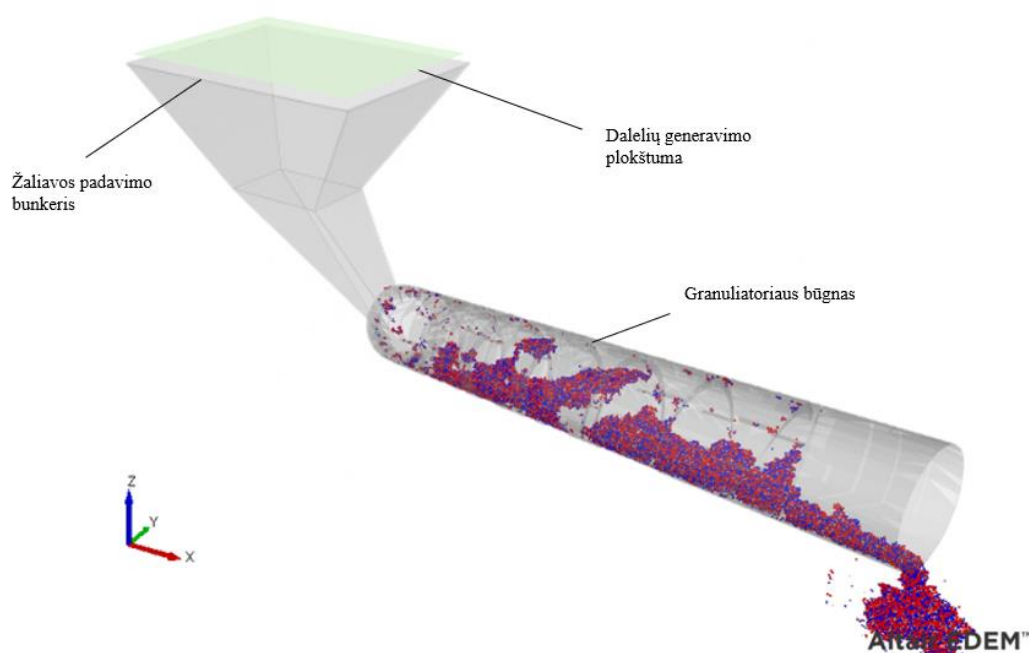
3.3.8 ir 3.3.9 paveiksluose pateikti granulatoriaus darbo režimo simuliacijos metu užfiksuoti vaizdai po 4,47 s ir po 7,66 s, kurie iš esmės atitiktų realų vaizdą granulatoriuje, tačiau turėtų būti matuojami ne sekundėmis, o minutėmis.

Time: 4.4972 s



3.3.8 pav. Granuliatoriaus būgno granulių išbyrėjimo sritis – dalelių pasiskirstymas pagal dalelių masės dydį (karbamidas – raudona, mikrodumbliai – mėlyna), vaizdas iš priekio

Time: 7.6695 s



3.3.9 pav. Karbamido ir mikrodumplių granuliavimo proceso modeliavimas Altair EDEM 2023 programos aplinkoje

Simuliacijos metu pastebėtas dalelių kaupimasis granuliatoriaus būgno pradžioje ir dalies jų iškritimas už įrenginio ribų, ko nebuvo fiksuota realiaame procese. Šiuos reiškinius lėmė chaotiškas dalelių generavimas ir pradinės inercijos trūkumas. Realiaame procese mišinys yra vientisas, sutankintas ir valdomai paduodamas, todėl srautas formuojasi tolygiai. Simuliacijoje dalelės ne iškart judėjo kaip birus srautas – dėl kohezijos jos sukibdavo į agregatus, o netolygus jų įsijungimas į srautą galėjo sukelti kaupimąsi, nelygų pasiskirstymą arba dalinį užsikimšimą. Todėl galima daryti išvadą, kad procesą nepavyko įgyvendinti iki galo ir norint pasiekti geresnių rezultatų, reikėtų modernizuoti turimą įrangą.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Kristalinio karbamido su mikrodumblių priedu granuliavimas yra mažesnės apimties procesas nei pramoninė karbamido sintezė, tačiau ir paprastesnės technologijos atveju taip pat galima susidurti su pavojingomis situacijomis. Svarbu išanalizuoti ir apžvelgti galimas rizikas, įvertinti visus galimus cheminės ir fizikinės kilmės pavojus, norint užtikrinti darbuotojų saugą ir sveikatą bei išvengti nepageidaujamų procesų, kurie gali sukelti incidentus.

4.1. Galimi kenksmingi rizikos veiksniai

Būgninio granulatoriaus veikimo metu gali kilti triukšmas, todėl reikėtų fiksuoti triukšmo lygį, nes jis gali turėti neigiamų pasekmių klausai, ilgalaikėje perspektyvoje, jeigu jei nuolatinis triukšmas yra didesnis nei 80 dBA. Tokiu atveju reikėtų riboti buvimo triukšme trukmę arba naudoti klausos apsaugą. Taip pat atliekant granuliavimo procesą, galima susidurti su kitu fizikiniu veiksnium, tai netinkamas mikroklimatas. Granulių džiovinimo procese džiovyklė skleidžia šilumą į aplinką. Jei patalpa nėra pakankamai vėdinama padidėjusi šiluma gali neigiamai veikti savijautą ar netgi sukelti perkaitimą. Todėl svarbu užtikrinti tinkama patalpų ventiliaciją. Kitas svarbus veiksnys yra patalpų apšvietimas. Prastas apšvietimas gali turėti neigiamos įtakos regėjimui – sukelti akių nuovargį, įtampą ir turėti ilgalaikių pasekmių. Elektriniai įrenginiai taip pat turi būti tinkamai izoliuotomis dalimis, techniškai tvarkingi, įžeminti. Netinkamai eksploatuojami elektriniai įrenginiai gali turėti riziką sukelti elektros smūgi ar įrenginio užsidegimo riziką. Todėl įranga turi atitikti keliamus saugumo reikalavimus [30, 33].

Atliekant trąšų granuliavimą naudojant būgninį granuliatorių taip pat galima susidurti ir su mechaninio pobūdžio fiziniai rizikos veiksniais. Granuliatorius turi judančių dalių – besisukančių būgną, todėl kyla rizika dėl darbuotojo drabužių, kūno dalių įtraukimo į įrenginį, taip sukeliant traumas. Todėl būtina judančioms dalims naudoti apsauginius gaubtus ir laikytis įrangos instrukcijų, laikytis atstumo nuo veikiančio įrenginio. Dirbant laboratorijoje svarbu dėvėti uždara avalynę. Nors karbamidas nėra klasifikuojamas kaip itin pavojinga medžiaga, užkritusi sukus įrangos dalis gali sukelti pėdos traumas. Taip pat granuliavimo procese naudojami skysčiai, tepalai ar kitos medžiagos gali išsilieti ant grindų ir sukelti paslydimo riziką. Todėl būtina dėvėti avalynę neslidžiu padu. Granuliavimo ir džiovinimo proceso metu įranga įkaista, todėl būtina naudoti karščiui atsparias pirštines, taip sumažinant nudegimų rizikas. Visa technologinė įranga ir pagalbiniis inventoriis turi atitikti keliamus reikalavimus, būti tvarkingas, be įtrukumų ar aštrių kampų, o darbuotojas taip pat turi būti susipažinęs su saugos instruktažu [32].

Pagrindinė naudojama cheminė medžiaga – kristalinis karbamidas, gali kelti tam tikrą pavojų darbuotojo sveikatai. Nors pagal Europos Sąjungos klasifikaciją karbamidas nėra priskiriamas pavojingoms cheminėms medžiagoms karbamido dulkės gali dirginti odą, akis bei kvėpavimo takus, sukelti paraudimus, niežulį, čiaudulį ar kosulį. Karbamidas nėra toksiškas prarijus mažais kiekiais, tačiau prarijus didesnį kiekį gali pasireikšti pykinimas ar net vėmimas. Mikrodumbliai – organinės biologinės kilmės medžiaga, toksinių savybių neturi, tačiau jų smulkios dalelės gali patekti į orą kaip dulkės ir dirginti kvėpavimo takus, sukelti alergines reakcijas jautriems žmonėms. Svarbu paminėti, kad karbamidas veikiamas aukštos temperatūros skyla į amoniaką, kuris yra aitraus kvapo, nuodingos dujos, galinčios pažeisti kvėpavimo takus. Todėl granuliavimo proceso metu svarbu neperkaitinti granulių džiovinimo metu, temperatūra turi būti nustatoma optimaliam vandens išgarinimui, kuri negali viršyti 100 °C [25].

Darbe naudojamas inventorių turi būti ergonomiškai patogus darbuotojui. Privaloma užtikrinti, kad granuliatorius ir džiovyklą būtų tinkamame aukštyje arba esant reikalui būtų patogų juos pasiekti naudojantis stabiliomis konstrukcijomis. Kitu atveju darbuotojui ilgai dirbant nepatogiomis sąlygomis gali pasireikšti raumenų įtampa, nugaros, kaklo skausmai. Ruošiant granuliavimo mišinį, darbuotojus gali tekti pakelti sunkius žaliavų maišus, todėl svarbu tai atlikti tinkamai. Netaisyklingai keliant sunkumus, gali pasireikšti nugaros patempimas. Technologinio proceso metu rekomenduojama reguliariai daryti pertraukas arba leisti pailsėti raumenų grupei, periodiškai keičiant operacijas [33].

Taip pat darbuotojai gali patirti psichosocialinių rizikos veiksnių. Nuolat patiriama įtampa dėl darbo krūvių, darbų atlikimo per trumpą laiką, atsakomybės jausmas dėl tyrimų tikslumo didina streso riziką, todėl gali lemti nemigos ir nerimo sutrikimus. Granuliavimo procesas pakankamai ilgas, gali tapti monotoniškas, sukeliantis nuobodulį, dėl šios priežasties taip pat didėja klaidų tikimybė. Svarbu užtikrinti, kad darbo krūvis būtų adekvatus, daryti pertraukas, palaikyti gerą komunikaciją komandoje. [33]

4.2. Apsaugos priemonės ir rizikos prevencija

Atliekant granuliavimo procesą svarbu naudoti kolektyvines ir asmenines apsaugos priemones. Taip sumažinant nelaimingų atsitikimų ir traumų rizikas.

Kaip kolektyvinė apsaugos priemonė identifikuojama ventiliacija ir oro kokybė patalpose. Pagal Lietuvos higienos normas, karbamido dulkių profesinio poveikio ribinė vertė (IPRD) yra 10 mg/m^3 , todėl pasitelkiant ventiliaciją privaloma palaikyti mažesnę medžiagos koncentraciją, nei nurodyta vertė. Tai pat tinkama ventiliacija reguliuoja drėgmės kiekį, šilumos perteklių, o tai užtikrina optimalų mikroklimatą darbo aplinkoje. Visi įrenginiai privalo turėti įdiegtas saugos sistemas, tokias kaip apsauginiai gaubtai ar dangčiai, pavojingos dalys turi būti atitvertos arba pažymėtos įspėjamaisiais žymėjimais. Įrenginiai privalo turėti avarinius jungiklius, gerai matomoje ir lengvai pasiekiamoje vietoje. Taip pat svarbu atlikti reguliarią techninę įrangos priežiūrą ir patikras. Darbo vietos švara, tinkamas išplanavimas taip pat yra svarbi kolektyvinė priemonė. Reagentai turi būti laiko tinkamuose induose, praėjimo takuose negali būti užkrauti įrankiais ar medžiagomis. Darbo vietoje taip pat privalo būti pirmosios pagalbos priemonės – jos turi būti atitinkamai pažymėtos ir padėtos matomoje patogioje vietoje. Visi darbuotojai ar studentai privalo būti tinkamai apmokinti saugiai dirbti, instrukuoti apie rizikos veiksnius, saugos procedūras ir veiksmus incidento metu [29, 33].

Dirbant taip pat svarbu naudoti ir asmenines apsaugos priemones. Siekiant apsaugoti kvėpavimo takus nuo karbamido ir mikrodumblių dulkių rekomenduojama granuliavimo proceso metu naudoti respiratorius, kurių klasė FFP2, kurie filtruoja smulkias daleles. Taip sumažinama rizika dėl dulkių patekimo į plaučius ir kvėpavimo takų dirginimo. Dirbant su cheminėmis medžiagomis laboratorijoje privaloma dėvėti apsauginius akinius. Smulkios karbamido ar mikrodumblių dalelės gali patekti tiesiogiai į akis išsitaškius mišiniui ar nubrukus dulkes ranka, tai gali sukelti akių sudirginimą ar uždegimą. Taip pat rekomenduojama dėvėti apsaugines pirštines apsaugant odą nuo tiesioginio kontakto su cheminėmis medžiagomis. Tokiu būdu sumažinant alergijų ir cheminių nudegimų riziką. Jei patalpoje triukšmo lygis viršija leistinas normas, kaip asmeninė apsaugos priemonė turi būti naudojami ausų kištukai arba ausinės [28].

4.3. Karbamido saugos duomenys

Karbamidas (CAS Nr. 57-13-6) – cheminė medžiaga, kurios dulkės gali dirginti darbuotoją, svarbu remtis šios medžiagos saugos duomenų lapu ir atitinkamais ES reikalavimais. Europos Sąjungos Reglamentas (EB) Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo nustato reikalavimus, kad įmonės tinkamai klasifikuotų, ženklintų ir pakuotų pavojingas chemines medžiagas prieš pateikdamos jas rinkai. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1907/2006 dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų, įsteigiantis Europos cheminių medžiagų agentūrą, iš dalies keičiantis Direktyvą 1999/45/EB bei panaikinantį Tarybos reglamentą (EEB) Nr. 793/93, Komisijos reglamentą (EB) Nr. 1488/94, Tarybos direktyvą 76/769/EEB ir Komisijos direktyvas 91/155/EEB, 93/67/EEB, 93/105/EB bei 2000/21/EB - REACH reglamentas (angl. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) įpareigoja gamintojus registruoti medžiagas, pateikti cheminės medžiagos saugos duomenų lapus, taip pat įpareigoja, įvertinti pavojų sveikatai ir aplinkai, taip pat gamintojas ar importuotojas privalo užtikrinti, kad jų gaminamos ir tiekamos cheminės medžiagos neturėtų neigiamo poveikio žmonių sveikatai ir aplikai. Karbamidas nėra priskiriamas prie oficialiai pavojingų cheminių medžiagų, todėl pakuotės etiketėje nereikalingas pavojingų piktogramų žymėjimas [26;27].

4.4. Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės

Karbamido saugos duomenų lape nurodoma, kad karbamidas nėra toksiška medžiaga, tačiau bendrosios pastabos rekomenduoja nusivilkti užterštus drabužius, įkvėpus rekomenduojama įsileisti gryno oro, neišnykus simptomams kreiptis į gydymo įstaigą. Patekus ant odos nurodoma nuplauti odą tekančiu vandeniu. Patekus į akis atsargiai praplauti vandeniu, neišnykus simptomams kreiptis į gydytoją. Prarijus medžiagos rekomenduojama išskalauti burną, pasijutus blogai nedelsiant kreiptis į gydymo įstaigą. Pagrindiniai simptomai galintys pasireikšti – pykinimas, vėmimas, kosulys, dusulys[25].

Karbamidas yra nedegus, todėl jo naudojimas nesukelia specifinių priešgaisrinių rizikų, tačiau priešgaisrinė sauga laboratorijoje turi atitikti bendruosius reikalavimus. Turi būti matomoje ir darbuotojams žinomoje vietoje padėtos tinkamos gesinimo priemonės, įrengti dūmų detektoriai patalpose, evakuaciniai keliai turi būti neužstatyti ir neužrakinti, darbuotojai ir studentai turi būti apmokyti kaip elgtis gaisro atveju[25].

Išvados

1. Atlikta literatūros analizė, apžvelgiant, kristalinio karbamido ir mikrodumblių savybes, aktualumą žemės ūkiui, biriųjų trąšų granuliavimo būdus, bei modeliavimo taikymo galimybes granuliavimo procese. Nustatyti optimalūs vandens kiekiai geriausiai produkcinei frakcijai gauti: be returo ir su skirtingu returo kiekiu.
2. Didžiausia prekinė frakcija (52,47 %) gauta, kai žaliavų mišinyje buvo 40 % returo ir 11,5 % vandens, tačiau stabiliausias procesas nustatytas esant 30 % returo ir 11 % vandens žaliavų mišinyje. Visuose bandiniuose žaliavų mišinio drėgmės kiekis proporcingai didėjo, didinant returo kiekį mišinyje.
3. Didžiausias granulių stipris pasiektais, kai žaliavų mišinyje buvo pridėta 20 % returo (~19,5 N/gran.) ir žaliavos drėgmė siekė 10,3 % drėgmės. Nustatyta, didesnis returo kiekis (40 %) sumažina efektyvumą, todėl 20–30 % returo yra optimalus pasirinkimas. Be returo granulių piltinis tankis buvo didžiausias, siekė iki 455 kg/m³, o didinant returo kiekiui mišinyje, piltinis tankis mažėjo.
4. Granulės yra higroskopiškos, sočių vandens garų aplinkoje per 5 paras granulių masės padidėjimas viršijo net 70–75 %. Bandymo NaNO₂ aplinkoje nustatytas 3 % masės prieaugis viršija pramonines normas, todėl tokios granulės nėra tinkamos ilgalaikiam sandėliavimui be papildomos drėgmės kontrolės.
5. Nustatytos fizikinės ir mechaninės žaliavų bei granulių savybės – tankis, statinės trinties koeficientas, byrėjimo kampas, koahezija ir piltinis tankis, granulių dydžio ir formos pasiskirstymas – yra esminės kuriant granuliavimo modelį Altair EDEM 2023 programos aplinkoje.
6. Dėl techninių apribojimų simuliacija buvo ribota, pavyko sumodeliuoti granulių formavimąsi, dalelių kaupimąsi būgno pradžioje ir mikrodumblių įtaką žaliavų sukibimui tarpusavyje.

Publikacijos magistro projekto tema

1. [T3; LT; OA] **Oksaitė, Dovilė**; Šlinkšienė, Rasa. Assumptions for modeling nitrogen biofertilizer granulation // Open readings 2025: 68th international conference for students of physics and natural sciences: [13-16 May 2025]: book of abstracts / editors: R. Naina, V. Adomaitis, E. Maskvytis, M. Žemaitis, J. Mačiulis, T. Kairys. Vilnius : Vilnius University Press. 2025, P4-44, p. 456. [M.kr.: N 003]
2. [T2; LT] **Oksaitė, Dovilė**; Šlinkšienė, Rasa. Mikrodumbliais praturtinto karbamido granuliavimas ir gauto produkto savybės // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2024“ pranešimų medžiaga = The abstract book of the student's scientific conference „Chemistry and chemical technology 2024“. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7332. 2024, p. 167. [M.kr.: N 003]

Literatūros sąrašas

1. Formaldehyde [interaktyvus]. *PubChem*. [žiūrėta 2025-02-14]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1176#section=ClassificationEncyclopaedia>
2. Fertilizer [interaktyvus]. *Britannica*. [žiūrėta 2025-03-28]. Prieiga per: <https://www.britannica.com/topic/fertilizer>
3. Kalinichenko, A., Duriagina, Z., Duriagin, M. Granulation of fertilizers: a review. *Energy Procedia*, 2014, t. 61, p. 1563–1566. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-03-18]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214026496>
4. Qin, C., Cheng, Y., Han, L., et al. Sustainable urea production for fertilizer and hydrogen carrier by the electrocatalytic coupling of N₂ and CO₂. *Nature Communications*, 2023, t. 14, nr. 1, p. 1–10. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-02-20]. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/s41467-023-40351-5>
5. Fertilizer urea [interaktyvus]. *University of Minnesota Extension*. [žiūrėta 2025-02-20]. Prieiga per: <https://extension.umn.edu/nitrogen/fertilizer-urea>
6. Abbas, M., Fares, A., Qureshi, A. S., et al. Role of nitrogen for plant growth and development: a review. *Advances in Environmental Biology*, 2016, t. 10, nr. 9, p. 209–218. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-02-20]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/309704090_Role_of_Nitrogen_for_Plant_Growth_and_Development_A_review
7. Hashimi, R., Hashimi, M. H. Effect of losing nitrogen fertilizers on living organism and ecosystem and prevention approaches of their harmful effect. *Asian Soil Research Journal*, 2020, t. 4, nr. 2, p. 10–20. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-14]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/344308521_Effect_of_Losing_Nitrogen_Fertilizers_on_Living_Organism_and_Ecosystem_and_Prevention_Approaches_of_their_Harmful_Effect
8. Karbamidas [interaktyvus]. *Visuotinė lietuvių enciklopedija*. [žiūrėta 2025-04-18]. Prieiga per: <https://www.vle.lt/straipsnis/karbamidas/>
9. Staugaitis, G., Žičkienė, L., Masevičienė, A. Mineralinio azoto tyrimai optimizuoja augalų mitybą. *Mano ūkis*, 2022, Nr. 4. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-18]. Prieiga per: <https://www.manoukis.lt/mano-ukis-zurnalas/2022/04/mineralinio-azoto-tyrimai-optimizuoja-augalu-mityba/>
10. Databases [interaktyvus]. *International Fertilizer Association (IFA)*, 2018. [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>
11. Klein, C. *Granulation*. Hardheim: Maschinenfabrik Gustav Eirich, 2012. 19 p. Techninė ataskaita.
12. Fufaeva, V. M., Taran, Yu. A. Technological scheme of obtaining urea with controlled release of nutrients process. *Industrial Processes and Technologies*, 2024, t. 4, nr. 2(12), p. 23–31. DOI: 10.37816/2713-0789-2024-4-2(12)-23-31.
13. Fluid Bed Technology [interaktyvus]. *Daco*. [žiūrėta 2025-03-08]. Prieiga per: https://www.daco.fi/wp-content/uploads/2017/07/NN_60e_Brochure-Fluid-Bed-Technology.pdf
14. Lietuviškas karbamidas – specifikacijos [interaktyvus]. *Achema*. [žiūrėta 2025-02-08]. Prieiga per: <https://www.achema.lt/produktai/lietuviskas-karbamidas/>
15. Reddy, B. C., Murthy, D. V. S., Rao, C. D. P. Continuous rotary drum granulation of N-K fertilizers. *Particulate Science and Technology*, 1997, t. 14, nr. 3, p. 257–262. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppsc.199700053>

16. He, Y., Liu, Y., Zhang, C., Liu, Y., Ma, L., Li, J. Discrete element method simulation of fertilizer granules coating in a fluidized bed. *Chemical Engineering & Technology*, 2020, t. 43, nr. 5, p. 1044–1052. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-28]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.202000036>
17. Alvarez, A. L., Weyers, S. L., Goemann, H. M., Peyton, B. M., Gardner, R. D. Microalgae, soil and plants: A critical review of microalgae as renewable resources for agriculture. *Algal Research*, 2021, t. 54, straipsnis 102200. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-28]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102200>
18. Kour, D., Kaur, T., Kaur, G., et al. Algae: A cutting-edge solution for enhancing soil health and accelerating carbon sequestration – A review. *Heliyon*, 2024, t. 10, nr. 5, e27656. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-28]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186424004565>
19. Frikha, F., Kammoun, M., Hammami, N., Mchirgui, R. A., Belbahri, L., Gargouri, Y., Miled, N., Ben-Rebah, F. Chemical composition and some biological activities of marine algae collected in Tunisia. *Ciencias Marinas*, 2011, t. 37, nr. 2, p. 113–124. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-28]. Prieiga per: <https://www.cienciasmarinas.com.mx/index.php/cmarias/article/view/1712>
20. Arampatzis, G., Ampas, A., Belessiotis, V. Calibration and testing of discrete element simulation parameters for urea particles. *Processes*, 2022, t. 10, nr. 3, p. 511. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-01]. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10030511>
21. Wang, Y., Bück, A., Juhnke, M., Kleinebudde, P. Analysis and simulation of wet-granulation processes. *Procedia Computer Science*, 2024, t. 235, p. 797–804. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-01]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107024001135>
22. Xu, L., Zhang, T., Li, Y., Yang, X., Zhou, J., Guo, H. Effect of various binders on the properties of microalgae-enriched urea granules. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, t. 19, nr. 22, 14971. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-01]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9740299/>
23. Sarhan, N., Arafa, E. G., Elgiddawy, N., Elsayed, K. N. M., Mohamed, F. Urea intercalated encapsulated microalgae composite hydrogels for slow-release fertilizers. *Scientific Reports*, 2024, t. 14, straipsnis 15032. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-05]. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/s41598-024-58875-1>
24. Jimenez, R., Markou, G., Tayibi, S., Barakat, A., Chapsal, C., Monlau, F. Production of microalgal slow-release fertilizer by valorizing liquid agricultural digestate: *Growth experiments with tomatoes*. *Applied Sciences*, 2020, t. 10, nr. 11, 3890. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-05]. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/11/3890>
25. Yara International ASA. Karbamido saugos duomenų lapas. Parengta pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) su pakeitimu 2020/878/ES. Versija 5, 2023. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-7638-LT-LT.pdf>
26. Europos Komisija. Classification, packaging and labelling of chemical substances and mixtures. *EUR-Lex*, [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-01]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=legisum%3Aev0013>
27. Aplinkos apsaugos agentūra. REACH reglamentas: registracija, autorizacija, apribojimai, SDL. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-01]. Prieiga per: <https://aaa.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/chemines-medziagos-ir-misiniai/reach-reglamentas-registracija-autorizacija-apribojimai-sdl/reach-reglamentas/>
28. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministras. Įsakymas Nr. A1-331 „Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo“. *Valstybės*

- žinios*, 2007-11-26, Nr. 123-5055. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802>
29. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministras ir Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministras. Įsakymas Nr. V-824/A1-389 „Dėl Lietuvos higienos normos HN 23:2011 „Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai. Matavimo ir poveikio vertinimo bendrieji reikalavimai“ patvirtinimo“. *Valstybės žinios*, 2011-07-14, Nr. 86-4138. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920>
30. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministras ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministras. Įsakymas Nr. A1-103/V-265 „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo“. *Valstybės žinios*, 2005-04-26, Nr. 53-1804. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877>
31. Lietuvos Respublikos energetikos ministras. Įsakymas Nr. 1-100 „Dėl Saugos eksploatuojant elektros įrenginius taisyklių patvirtinimo“. *Valstybės žinios*, 2010-04-07, Nr. 39-1878. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.368840>
32. Lietuvos Respublikos Seimas. Darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas. Suvestinė redakcija nuo 2022-11-01. *Valstybės žinios*, 2003-07-01, Nr. 70-3170. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253/asr>
33. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministras ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministras. Įsakymas Nr. 85/233 „Dėl darboviečių įrengimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo“. *Valstybės žinios*, 1998-05-13, Nr. 44-1224. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.55826>
34. Fortune Business Insights. *Urea Market Size, Share & Industry Analysis, By Grade (Fertilizer Grade, Feed Grade, and Technical Grade), By Application (Agriculture, Animal Feed, Chemical Synthesis, and Others), and Regional Forecast, 2024–2032* [interaktyvus]. 2024 [žiūrėta 2025-05-19]. Prieiga per: <https://www.fortunebusinessinsights.com/urea-market-106850>
35. International Fertilizer Association (IFA). *Databases – Plant Nutrition* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2025-05-19]. Prieiga per: <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>
36. Ma, Y., Freitas, H., Dias, M. C. Strategies and prospects for biostimulants to alleviate abiotic stress in plants. *Frontiers in Plant Science*, 2022, t. 13, 1024243. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-20]. Prieiga per: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2022.1024243/full>
37. Market.us. *Urea Market – Global Industry Analysis and Forecast* [interaktyvus]. 2024 [žiūrėta 2025-05-15]. Prieiga per: <https://market.us/report/urea-market/>
38. Xu, Q., Li, Y., Wang, H., et al. Development and evaluation of urea-slow-release systems based on nanocomposite hydrogels. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 2024. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s44279-024-00060-z>
39. Maximize Market Research. *Global Urea Market – Industry Analysis and Forecast (2025–2032)* [interaktyvus]. 2024 [žiūrėta 2025-05-16]. Prieiga per: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-urea-market/26788/>
40. Persistence Market Research. *Urea Market Size, Share, and Growth Forecast for 2025–2032* [interaktyvus]. 2025 [žiūrėta 2025-05-16]. Prieiga per: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/urea-market.asp>
41. Fertilizer Granulator. *Drum Granulator – Fertilizer Granulation Machine* [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-17]. Prieiga per: <https://www.fertilizersgranulator.com/fertilizer-granulator-machine/drum-granulator/>

42. Valiulis, G., Simutis, R. Modeling of Continuous Fertilizer Granulation-Drying Circuit for Computer Simulation and Control Purposes. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2009)*, Milan, Italy, 2009, p. 98–103. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-12]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/221645242_Modeling_of_Continuous_Fertilizer_Granulation-drying_Circuit_for_Computer_Simulation_and_Control_Purposes
43. Lito Technology. *Drum Granulation Compound Fertilizer Device* [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-19]. Prieiga per: <https://www.lito-tech.com/chanpinzhanshi/chanpin03986/>
44. Prem Baboo. *Urea Product Quality* [interaktyvus]. International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), 2018, Vol. 7, Issue 4. [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/324274403_Urea_Product_Quality
45. Orphanides, A. *The Granulation Process 2002*. International Fertilizer Industry Association, 2002. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-22]. Prieiga per: https://www.fertilizer.org/wp-content/uploads/2023/01/2002_tech_orphanides.pdf
46. SABIC. *Prilled Urea – Product Data Sheet* [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2025-05-22]. Prieiga per: https://www.sabic.com/en/Images/PRILLED-UREA_tcm1010-42158.pdf
47. Nutrien. *Urea Granular – Product Data Sheet* [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2025-05-24]. Prieiga per: https://nutrien-prod-asset.s3.us-east-2.amazonaws.com/s3fs-public/products/datasheet/FERT_URGRAN%20EN_Tri_May082023.pdf
48. Arnold, J.; Shearer, S.; Pierce, F. *Fertilizer Granule Strength: Why It Matters and How to Measure It* [interaktyvus]. Ohio State University Extension, 2021 [žiūrėta 2025-05-24]. Prieiga per: <https://ohioline.osu.edu/factsheet/fabe-5501>