

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Raminta Navikaitė

**HUMUSO RŪGŠČIŲ GAVIMAS IR NAUDOJIMAS TRĄŠOMS
GAMINTI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė

Doc. dr. Rasa Paleckienė

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**HUMUSO RŪGŠČIŲ GAVIMAS IR NAUDOJIMAS TRĄŠOMS
GAMINTI**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija 621H81004

Vadovė

Doc. dr. Rasa Paleckienė

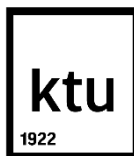
Recenzentė

Dr. Kristina Jančaitienė

Projektą atliko

Raminta Navikaitė

KAUNAS, 2018



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Raminta Navikaitė

Chemijos inžinerija 621H81004

„Humuso rūgščių gavimas ir naudojimas trąšoms gaminti“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

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

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

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

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

Dekano įsakymas Nr. *ST18-F-02-03*
2018 m. balandžio mėn. 11 d.

2018 m. vasario mėn. 05 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) *Ramintai Navikaitei*

1. Darbo tema: *Humuso rūgščių gavimas ir naudojimas trąšoms gaminti*
2. Darbo tikslas – *eksperimentiškai išanalizuoti huminių junginių gavimo iš lietuviškų durpių sąlygas ir ištirti gautų produktų savybes bei tinkamumą trąšoms gaminti.*

Uždaviniai:

išanalizuoti skirtingų telkinių durpių savybes;

ištirti huminių ekstraktų gavimo iš lietuviškų durpių galimybes esant skirtingoms ekstrakcijos sąlygoms;

nustatyti gautų durpių ekstraktų savybes;

atlikti gautų humuso rūgščių ekstraktų suderinamumo su skystosiomis azoto trąšomis analizę ir įvertinti gautojo produkto stabilumą;

pateikti principinę skystųjų trąšų su humuso rūgščių priedų gavimo technologinę schemą.

3. Darbo sudėtinės dalys: *turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų potvarkiu Nr. ST25-F-02-12 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose nurodymuose“.*

Užduoties išdavimo data 2018 m. vasario mėn. 05 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2018 m. gegužės 31 d.

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

(parašas, data)

Užduotį gavau: Raminta Navikaitė
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

TURINYS

ĮVADAS	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1. Skystosios trąšos.....	14
1.1.1. Gamybos technologijos ir kokybė.....	15
1.1.2. Skystosios azoto trąšos.....	17
1.2. Huminės medžiagos.....	20
1.2.1. Huminių medžiagų apibūdinimas.....	20
1.2.2. Huminių medžiagų nauda žemės ūkiui.....	23
1.3. Lietuviškas humuso rūgščių šaltinis – durpės.....	26
1.3.1. Durpių išteklių Lietuvoje ir jų panaudojimas.....	27
1.3.2. Klasifikavimas.....	28
1.3.3. Gavybos technologijos.....	30
1.3.4. Huminių medžiagų ekstrakcija.....	31
2. TIRIAMOJI DALIS	33
2.1. Naudotos medžiagos.....	33
2.2. Tyrimų metodikos.....	33
2.2.1. Durpių skaidymas.....	33
2.2.2. Savybių tyrimai.....	34
2.2.3. Cheminės sudėties analizės metodai.....	35
2.3. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas.....	37
2.3.1. Durpių fizikinės – cheminės savybės.....	39
2.3.2. Humuso rūgščių gavimas.....	47
2.3.3. Humuso rūgščių ekstraktų savybės.....	52
2.3.4. Skystųjų azoto trąšų su humuso rūgščių ekstraktais gavimas ir stabilumo įvertinimas.....	55
3. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS	59
4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA	62
IŠVADOS	65
LITERATŪROS SĄRAŠAS	66

SANTRUMPOS

AAS – atominė absorbcinė spektrometrija;

AN – amonio nitratas;

FR – fulvinės rūgštys;

HM – huminės medžiagos;

HR – huminės rūgštys;

KAS – karbamido amonio nitrato skystosios trąšos;

SKT – Skystosios kompleksinės trąšos.

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Skystųjų trąšų pramonės rinkos pasiskirstymas pagal regionus	14
2 pav. SKT gamybos technologinė schema	15
3 pav. Trikomponentės sistemos $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ tirpumo diagrama	17
4 pav. KAS gamybos technologinė schema	20
5 pav. Huminių medžiagų klasifikacija	21
6 pav. Huminių rūgščių cheminės struktūros formulės fragmentas	22
7 pav. Fulvinių rūgščių cheminės struktūros formulės fragmentas	23
8 pav. Skirtingų humuso rūgščių kiekių įtaka augalų maistinių elementų įsisavinimui	24
9 pav. Skystųjų trąšų (15 – 5 – 5) su humuso rūgštimis poveikis azoto kiekiui (%) miežiuose ir derlingumui (t ha^{-1})	25
10 pav. Lietuvos durpynų panaudojimas	27
11 pav. Durpių frakcijų pavyzdžiai	29
12 pav. Durpių gavybos būdai taikomi AB „Rėkyva“	30
13 pav. Ekstrahentų įtaka humuso rūgščių ekstrakcijai.....	31
14 pav. KOH koncentracijos įtaka humuso rūgščių ekstrakcijai	32
15 pav. Geografinė tiriamų durpynų padėtis	37
16 pav. Natūralių durpių mėginiai susiskaidymo laipsnio nustatymui.....	39
17 pav. Natūralių durpių granulimetrinė sudėtis	41
18 pav. Durpių substratų granulimetrinė sudėtis	41
19 pav. NPK koncentracija vandeninėje ištraukoje.....	42
20 pav. NPK koncentracija HCl ištraukoje	43
21 pav. P ir K koncentracija karališkojo vandens ištraukoje.....	43
22 pav. Mikroelementų koncentracija vandeninėje durpių ištraukoje.....	44
23 pav. Mikroelementų koncentracija HCl durpių ištraukoje	45
24 pav. Mikroelementų koncentracija karališkojo vandens durpių ištraukoje	45
25 pav. Anglies kiekis durpėse	46
26 pav. Durpių peleningumas	46
27 pav. Ekstrakto iš natūralių UAB „Durpeta“ durpių lūžio rodiklio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms.	48
28 pav. Ekstrakto iš natūralių UAB „Klasmann – Deilmann“, Ežerėlis durpių lūžio rodiklio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms	49
29 pav. Ekstrakto pH vertės priklausomybė nuo trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms.....	49

30 pav. Ekstrakto elektrinio laidumo priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms.....	50
31 pav. Ekstrakto tankio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės, esant skirtingoms KOH koncentracijoms.....	51
32 pav. Ekstrakto klampos pokytis per laiką naudojant skirtingas KOH koncentracijas.....	51
33 pav. Humuso rūgščių ekstraktų N ir P koncentracijos.....	53
34 pav. KAS – 32 su humuso rūgščių priedu tirpalai.....	56
35 pav. KAS su humuso rūgščių priedu technologinė gamybos schema	60

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. KAS tirpalų fizikinės – cheminės savybės	18
2 lentelė. KAS tirpalų kokybės rodikliai	19
3 lentelė. Humuso rūgščių ekstraktai ir jų sudėtis	26
4 lentelė. Galimi durpių susiskaidymo laipsniai pagal von Post'ą	29
5 lentelė. Natūralių durpių kilmė	38
6 lentelė. Durpių substratų kilmė	38
7 lentelė. Natūralių durpių ir durpių substratų charakteristikos	40
8 lentelė. Humuso rūgščių ekstraktų fizikinės savybės	53
9 lentelė. Humuso rūgščių kiekis ekstraktuose	54
10. Ekstrakcijos proceso metu susidariusių nuosėdų kiekis (%)	55
11 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš UAB „Durpeta“ natūralių durpių priedu fizikinės savybės	56
12 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš UAB „Didysis Tyrulis“ natūralių durpių priedu fizikinės savybės	57
13 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš UAB Klasmann - Deilmann“, Ežerėlis natūralių durpių priedu fizikinės savybės	57
14 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš AB „Rėkyva“ natūralių durpių priedu fizikinės savybės	58
16 lentelė. Amonio nitrato pavojingumo klasifikacija	62
17 lentelė. KOH pavojingumo klasifikacija	63

Navikaitė Raminta. Humuso rūgščių gavimas ir naudojimas trąšoms gaminti. Baigiamasis magistro projektas / vadovas Doc. dr. Rasa Paleckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): Inžinerijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: skystosios trąšos; durpės; huminės medžiagos; ekstrakcija; huminės ir fulvinės rūgštys.

Kaunas, 2018. 68 p.

SANTRAUKA

Baigiamojo magistro projekto tema – humuso rūgščių gavimas ir naudojimas trąšoms gaminti. Darbo tikslas – eksperimentiškai išanalizuoti huminių junginių gavimo iš lietuviškų durpių sąlygas ir ištirti gautų produktų savybes bei tinkamumą skystosioms trąšoms gaminti.

Darbo literatūros apžvalgoje pateikta teorija apie skystųjų bei skystųjų azoto trąšų gamybos technologijas ir kokybės rodiklius, aptarta huminių medžiagų klasifikacija, huminių ir fulvinių rūgščių nauda dirvožemiui ir augalams. Taip pat, apžvelgta durpių klasifikacija bei gamybos technologijos, nurodytos įmonės, eksploatuojančios lietuviškas durpes. Aptarti pagrindiniai humuso rūgščių ekstrakcijos proceso parametrai ir proceso sąlygos. Eksperimentinėje dalyje pateikti dešimties lietuviškų durpių mėginių fizikinių savybių ir cheminės sudėties tyrimų rezultatai, aprašytas ekstrakcijos proceso sąlygų pasirinkimas bei įvertintas ekstraktų stabilumas ir suderinamumas su skystosiomis azoto trąšomis KAS – 32. Pateikta ir aprašyta principinė technologinė schema šiam produktui gauti. Įvertinus sukurto produkto gamybai naudojamas medžiagas, numatyti galimi pavojai ir pateiktos rekomendacijos saugiam darbui.

Darbo apimtis 68 puslapiai, iš viso darbe pateikta 35 paveikslai ir 17 lentelių. Darbą sudaro santrumpos, paveikslų ir lentelių sąrašai, įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir tyrimų metodikos, eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, darbuotojų sauga ir sveikata bei išvados.

Navikaitė Raminta. “Obtainment of Humic Acids and Application for Production of Fertilizers“. Master’s Final Degree Project / supervisor doc. dr. Rasa Paleckienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): technological studies, chemical engineering.

Keywords: liquid fertilizers; peats; humic substances; extraction; humic and fulvic acids.

Kaunas, 2018. 68 pages.

SUMMARY

Master’s thesis theme is “Obtainment of Humic Acids and Application for Production of Fertilizers”. The aim of this work is to find optimal parameters for obtainment of humic substances from Lithuanian peat and to study their characteristics and application for liquid fertilizers.

The theory about liquid fertilizers and their quality parameters, humic substances classification according to their solubility in various solvents, also the importance of humic and fulvic acids for soil and plants growth, is given in the literature overview. Furthermore, classification of Lithuanian peat and their mining and required parameters for extraction process of humic substances from peat were discussed. In the experimental part of study, ten samples of different peat bogs were analyzed, comparing their physical properties and chemical composition according to geographical area and mining technology. Moreover, the extraction process of humic substances from peat samples was optimized – the optimum solvent and its concentration, extraction time and other parameters were found in comparison with information given in literature. Obtained humic acids extracts were analyzed and their compatibility was established with liquid nitrogen fertilizer UAN – 32.

Thesis consists of 68 pages, 35 figures and 17 tables. The project includes abbreviations, list of figures and tables, introduction, literature overview, materials and the research methods, experimental results and discussion, technology recommendations, safety requirements and conclusions.

;

IVADAS

Žmonių skaičius pasaulyje nuolat auga, maisto poreikis didėja, o plotas maistui užauginti išlieka tas pats arba netgi mažėja. Taigi, siekdami kuo efektyviau išnaudoti dirvožemį, t.y. tame pačiame dirvos plote gauti didesnę kiekį maisto produktų, pradėta naudoti paprastas trąšas. Atsiradus kompleksinėms trąšoms, kurios padeda užauginti gausesnę derlių ir savo sudėtyje turi daugiau nei vieną pagrindinį maistinių mikroelementų (NPK), žmonės pamiršo organinių medžiagų dirvožemiui ir augalams svarbą.

Trąšų pramonė sparčiai išaugo, tai lėmė platesnį skystųjų trąšų naudojimą, o trąšų naudojimas turi ne tik teigiamą, bet ir neigiamą poveikį – gausus jų naudojimas ne tik gali fitotoksiškai paveikti augalus, bet ir sukelti dirvožemio eroziją, paviršinio ir gruntinio vandens taršą, kenksmingų medžiagų padidėjimą ore. Siekiant kontroliuoti taršą, Europoje įvesti sunaudojamų trąšų kiekio apribojimai, tačiau tai tik priemonė palaikyti esamą aplinkos ir dirvožemio būklę.

Kokybiškame dirvožemyje gausu huminių medžiagų, kurios skatina makro- ir mikroelementų mobilumą, didina vandens sulaikymą, oro pralaidumą dirvožemyje. Esant pakankamam huminių medžiagų kiekiui dirvožemio struktūra vientisa, spalva tamsiai ruda arba juoda. Tačiau nuolatinis žemės dirbimas ir neorganinių trąšų naudojimas mažina huminių medžiagų kiekį dirvoje. Taip yra todėl, kad huminės medžiagos susidaro per šimtus ar tūkstančius metų, yrant organiniams junginiams. Taigi, huminės medžiagos tiesiog nespėja atsinaujinti esant tokiam intensyviam dirvožemio naudojimui.

Vienas iš būdų aprūpinti dirbamą žemę huminėmis medžiagomis – tai huminių ekstraktų naudojimas. Šie ekstraktai jau turi pramoninį pritaikymą pasaulyje – jie išgaunami iš leonarditų ar kompostų ir naudojami kartu su mineralinėmis trąšomis. Taip ne tik puoselėjamos dirvožemio fizinės savybės, bet ir neorganinių trąšų veikimas įgauna didesnę efektyvumą – padidėja maistinių elementų mobilumas ir įsisavinimas, užauginamas gausesnis derlius.

Skystąsias trąšas lyginant su biriomis, išskiriami jų privalumai – universali gamyba, paprastas naudojimas ir efektyvumas. Šiame darbe siekiama sukurti universalų produktą iš skystųjų trąšų ir humuso rūgščių, kurio naudojimas leistų sumažinti laiko ir energijos sąnaudas tręšimo metu. Kadangi Lietuvos plotą dengia beveik 10 % durpynų, iš kurių apdirbama vos 2 %, todėl durpių pritaikymas huminių medžiagų gaminimui leistų padidinti vietinių gamtinių išteklių naudojimą.

Darbo tikslas – eksperimentiškai išanalizuoti huminių junginių gavimo iš lietuviškų durpių sąlygas ir ištirti gautų produktų savybes bei tinkamumą trąšoms gaminti. Šiam tikslui pasiekti buvo išskirti šie uždaviniai:

- išanalizuoti skirtingų telkinių durpių savybes;
- ištirti huminių ekstraktų gavimo iš lietuviškų durpių galimybes esant skirtingoms ekstrakcijos sąlygoms;
- nustatyti gautų durpių ekstraktų savybes

- atlikti gautų humuso rūgščių ekstraktų suderinamumo su skystosiomis azoto trąšomis analizę ir įvertinti gautojo produkto stabilumą;
- pateikti principinę skystųjų trąšų su humuso rūgščių priedų gavimo technologinę schemą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Skystosios trąšos

Skystosios trąšos apibūdinamos kaip vandeniniai tirpalai, neturintys neištirpusių medžiagų. Jos buvo pradėtos naudoti pirmoje XIX a. pusėje, o pramoniniu būdu pirmą kartą pagamintos 1923 m. JAV. Skystąsias trąšas patogiau naudoti pagrindiniam ir papildomam tręšimui per lapus, sėklų apdorojimui prieš sėją. Lyginant su biriosiomis trąšomis, jų gamyba yra paprastesnė, t.y. nereikalauja sudėtingų agregatų, yra universali – galima gaminti įvairių markių trąšas, įmaišyti skirtingų priedų. Šios trąšos yra brangesnės dėl keliamų kokybės reikalavimų žaliavoms, tačiau tirpalų naudojimas yra paprastas ir efektyvus [1].

Skystosios trąšos skirstomos pagal jas sudarančių maistinių elementų koncentraciją. Jei trąšose yra ne mažiau nei du pagrindiniai maistiniai elementai – trąšos vadinamos kompleksinėmis. Paprastasias trąšas sudaro tik vienas iš pagrindinių elementų (azotas (N), fosforas (P) arba kalis (K)) [1].

Ekonominėse trąšų rinkos apžvalgose [2] tikimasi, kad skystųjų trąšų poreikis 2017 – 2024 metų laikotarpiu kasmet didės po 2,9 %. Šias prognozes lemia didėjantis maisto poreikis visuose pasaulio regionuose ir siekis gausinti kasmetinį derlių. Taip pat, pagal 2012 – 2016 metų duomenis, šiuo periodu pastebimas nuolatinis skystųjų trąšų rinkos augimas – nuo 2012 m. jų gamybos apimtys išaugo beveik dvigubai [2].

Skirstant pasaulinę rinką pagal geografinę padėtį, išskiriami penki pagrindiniai regionai: Šiaurės Amerikos, Europos, Azijos, Pietų Amerikos ir Afrikos. Skystųjų trąšų pramonės rinka skirtinguose regionuose 2016 m. duomenimis pateikiama 1 paveiksle. Lyginant regionus tarpusavyje pastebima, kad Azijos skystųjų trąšų rinka užima daugiau negu ketvirtadalį pasaulinės rinkos, o Šiaurės Amerikos – lygiai ketvirtadalį [2].



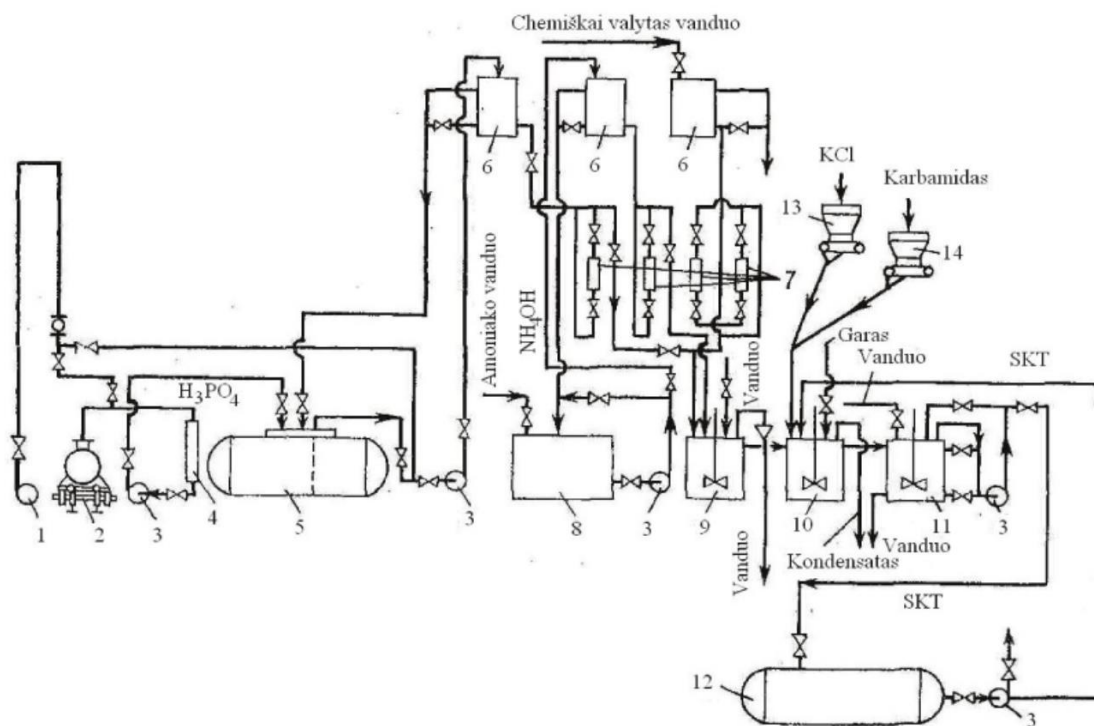
1 pav. Skystųjų trąšų pramonės rinkos pasiskirstymas pagal regionus [2]

Svarbu, kad pasaulyje didėjant maisto poreikiui, numatomas didesnis trąšų, taip pat ir skystųjų trąšų naudojimas, siekiant gauti gausesnį ir kokybiškesnį derlių. Taip pat prognozuojamos augančios ekologiško maisto produktų paklausos tendencijos, o užauginti tokiems produktams reikia organinių trąšų. Dėl šios priežasties taip pat numatomas ir organinių trąšų suvartojimo augimas [3].

1.1.1. Gamybos technologijos ir kokybė

Skystųjų kompleksinių trąšų (SKT) gamyba yra paprasta, jai nereikia sudėtingų įrengimų, o tą pačią gamybos liniją galima taikyti skirtingoms trąšų markėms gauti. Šiuo metu paplitusi SKT gamyba dviem pagrindiniais būdais.

Gamyba karštuoju būdu. Šis būdas gana dažnai naudojamas pramonėje. Egzoterminė reakcija vyksta reaktoriuje neutralizuojant fosforo rūgštį amoniaku. Tokiu būdu dažniausiai gaunami baziniai azoto – fosforo tirpalai, naudojami tiesiogiai augalams tręšti arba į juos pridedant papildomų komponentų [4]. Gamybos karštuoju būdu technologinė schema pateikiama 2 paveiksle.



2 pav. SKT gamybos technologinė schema [4]

1 – vakuuminis siurblys, 2 – geležinkelio cisterna, 3 – išcentriniai siurbliai, 4 – tarpinis indas, 5 – fosforo rūgšties saugykla, 6 – slėgiminiai bakai, 7 – rotametrai, 8 – amoniako vandens talpykla, 9 – fosforo rūgšties neutralizatorius, 10 – reaktorių – druskų tirpinimo indas, 11 – sumaišytuvai, 12 – SKT saugykla, 13, 14 – dozatoriai.

Gamyba šaltuoju būdu. Gaminant šaltuoju būdu cheminė reakcija nevyksta. Šioje technologijoje naudojamos techninės druskos, tokios kaip amonio nitratas, karbamidas, kalio chloridas. Druskos tirpinamos vandenyje ir sumaišomos atitinkamais santykiais. Svarbiausia tiksliai ir nuosekliai, tam tikra seka dozuoti komponentus ir vandenį į reaktorių [4].

Skystųjų trąšų gamyboje, siekiant gauti skaidrias ir stabilias trąšas, ypač svarbi žaliavų kokybė. Pagrindinė azoto trąšų žaliava yra amoniakas, jį perdirdant gaunamas karbamidas ir azoto rūgštis, o iš azoto rūgšties – įvairūs nitratai [1]. Fosforo žaliavos gaminamos iš gamtinių fosfatų: apatitų ir fosforitų. Perdirdant kalio turinčius mineralus (silviną, silvinitą, polihalitą ir pan.), gaunamos kalio trąšos – kalio chloridas [1, 5]. SKT gamyboje azoto, fosforo ir kalio komponentai turi būti visiškai tirpūs vandenyje. Tirpumui įvertinti naudojamos druskų tirpumo diagramos.

Tačiau, gaminant skystąsias trąšas, nepakanka naudoti kokybiškas žaliavas ir įdiegti puikiai veikiančią gamybos liniją. Būtina įvertinti tirpalų fizikines – chemines savybes tam, kad būtų išvengta druskų išsikristalizavimo ir trąšos savo maistine sudėtimi būtų tinkamos augalams ir dirvožemiui. Fizikinės – cheminės savybės, tokios kaip maistinių medžiagų koncentracija, komponentų tirpumas, molekulių dydis, klampa, elektrinis laidumas, tirpalo pH ir kt., nulemia molekulių absorbcijos į lapus efektyvumą, t.y. maistinių komponentų įsisavinimą. Todėl trąšų maistinės sudėties formulės parenkamos ne tik atsižvelgiant į augalų ar dirvožemio poreikius, bet ir į tirpalų fizikinius – cheminius parametrus ir į klimato sąlygas, kurioms esant bus naudojamos trąšos [6].

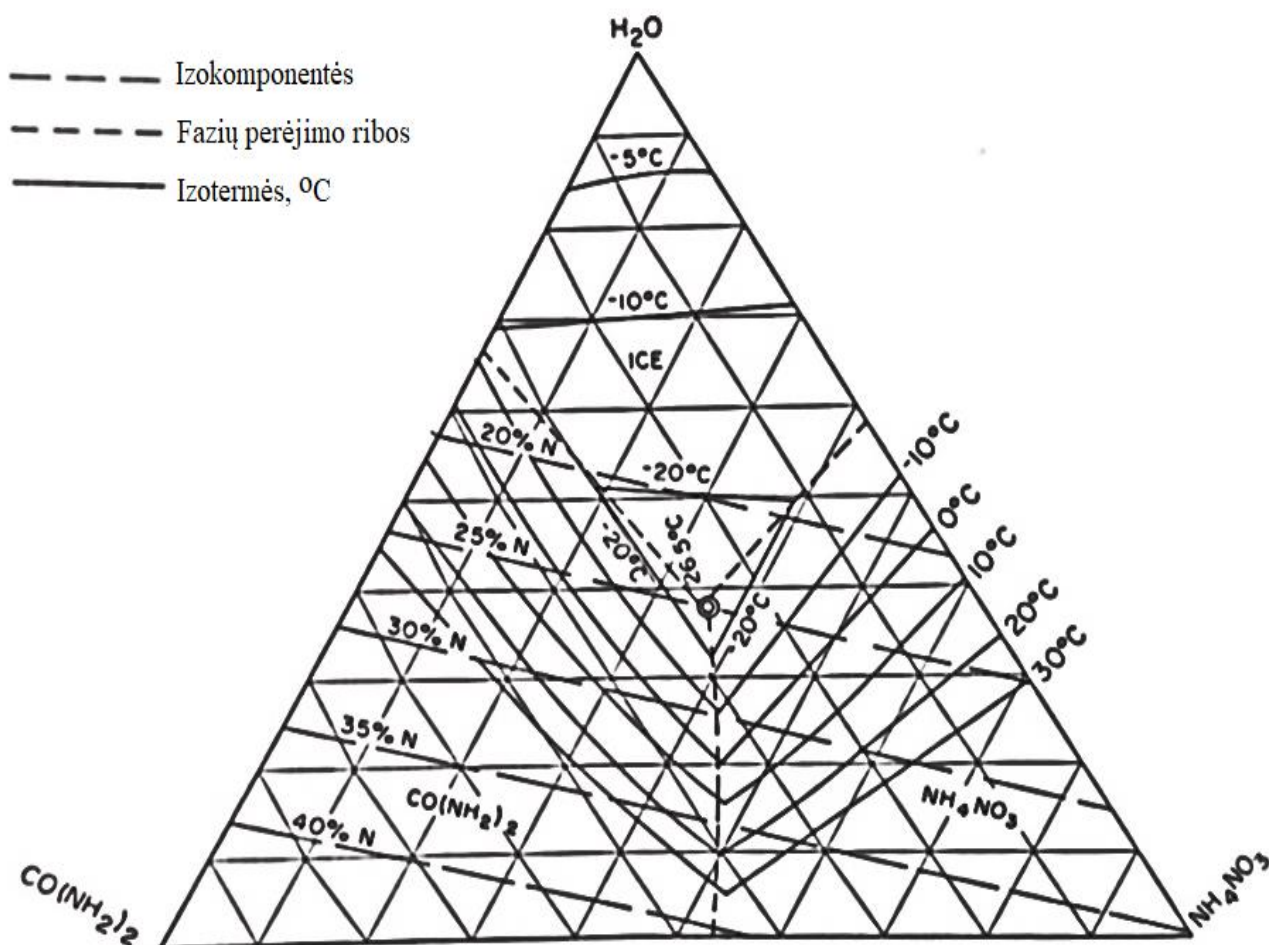
Aplinkos sąlygojami faktoriai, tokie kaip santykinė drėgmė ir temperatūra, lemia skystųjų trąšų naudojimo efektyvumo rodiklius. Santykinė drėgmė apsprendžia skystųjų trąšų įsisavinimą bei vykstančius fizikinius – cheminius pokyčius. Esant aukštai santykinėi drėgmei, druskos ant augalo paviršiaus išlieka ilgiau, todėl augalas įsisavina didesnę kiekį maistinių medžiagų. Skystųjų trąšų įvairūs fizikocheminiai parametrai (paviršiaus įtempis, tirpumas ar klampa) apsprendžia naudojimo temperatūrą. Keliant temperatūrą, esant įvairioms aplinkos sąlygoms, padidės aktyviųjų ingredientų tirpumas, tačiau sumažės klampa ir paviršiaus įtempis. Kiti aplinkos veiksniai, tokie kaip šviesos intensyvumas ar krituliai, taip pat gali lemti skystųjų trąšų efektyvumą. Pavyzdžiui, krituliai lengvai išplauna skystąsias trąšas, todėl būtina atsižvelgti į orų prognozę prieš jų vartojimą. Taip bus išvengta trąšų nuostolių dėl nepalankių oro sąlygų, įskaitant ir sausrą, ir smarkų vėją, liūtis ar didelius temperatūrų svyravimus [7].

Dėl įvairių aplinkos veiksnių maistinio elemento koncentracija tirpale visuomet bus didesnė už esančią augalo viduje. Norint tinkamai patręšti augalus, būtina žinoti, kokių maistinių elementų jam trūksta. Kai skystųjų trąšų tirpalas yra išpurškiamas, vyksta maistinių medžiagų difuziniai mainai iš tirpalo į augalą. Todėl idealus mineralinių elementų koncentracijos diapazonas, siekiant efektyviai naudoti SKT ir išvengti fitotoksiškumo, turėtų būti parinktas atsižvelgiant į elemento prigimtį (makro- arba mikroelementas), augalo rūšį, amžių, maistinę būseną bei oro sąlygas [6, 7].

Taigi, skystųjų trąšų gamybos technologija nelemia trąšų naudojimo efektyvumo, tačiau, pasirinkus tinkamas žaliavas, maistinę sudėtį bei atsižvelgus į naudojimo sąlygas, galima gauti geriausius rezultatus.

1.1.2. Skystosios azoto trąšos

Vienos populiariausių ir plačiausiai naudojamų yra skystosios azoto trąšos – karbamido ir amonio nitrato tirpalų mišinys (KAS). Gaminamo trąšų tirpalo sudėtis parenkama pagal komponentų tirpumo duomenis, esančius žinynuose, lentelėse ar diagramose. Komponentų tarpusavio santykio parinkimas, remiantis teoriniais duomenimis, leidžia pagaminti stabilias trąšas, o taip pat parinkti reikiamą koncentraciją. Pavyzdžiui, trikomponentėje karbamido – amonio nitrato – vandens tirpumo diagramoje (3 pav.) parodoma, kad sistemoje gali susidaryti trys kietosios fazės: ledas, karbamidas ir amonio nitratas. Taip pat galima nustatyti tikslią kristalizacijos temperatūrą, esant tam tikrai komponentų koncentracijai. Taigi, pagrindinis žingsnis, norint gauti skaidrias ir stabilias SKT – pasirinkti optimaliausią druskų sudėtį, remiantis tirpumo diagrama [7].



3 pav. Trikomponentės sistemos $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ tirpumo diagrama [7]

Skiriamos keturios KAS tirpalų markės, priklausomai nuo azoto kiekio jų sudėtyje. Azoto kiekis šiose trąšose turi įtakos kristalizacijos temperatūrai, kas palengvina jų pritaikymą skirtingose aplinkos sąlygose. KAS tirpaluose azotas yra amoniakine ($-NH_3$), nitratine ($-NO_3$) ir amidine ($-NH_2$) formomis [8]. Dažniausiai naudojamos KAS – 28, KAS – 30 ir KAS – 32 tirpalų markės. Skaičiai nurodo azoto koncentraciją tirpale. Bendrosios KAS tirpalų fizikinės – cheminės savybės pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. KAS tirpalų fizikinės – cheminės savybės [8].

Rodiklio pavadinimas	Normos markei		
	KAS-28	KAS-30	KAS-32
1. Išvaizda	Bespalvis arba rusvos spalvos skystis be nuosėdų		
2. Suminio azoto (N) masės dalis, %	28,0 ± 0,6	30,0 ± 0,6	32,0 ± 0,6
Amoniakinio azoto (N - NH_3) masės dalis, %	7,0 ± 0,6	7,5 ± 0,6	8,0 ± 0,6
Nitratinio azoto (N - NO_3) masės dalis, %	7,0 ± 0,6	7,5 ± 0,6	8,0 ± 0,6
Karbamidinio azoto (N - NH_2) masės dalis, %	14,0 ± 0,6	15,0 ± 0,6	16,0 ± 0,6
3. Karbamido ir amonio nitrato masių santykis	0,73 ÷ 0,83	0,73 ÷ 0,83	0,73 ÷ 0,83
4. pH	6,5 ÷ 7,5	6,5 ÷ 7,5	6,5 ÷ 7,5
5. Biureto masės dalis, %, ne didesnė kaip	0,5	0,5	0,5
PASTABA: Į skystąsias azoto trąšas (KAS) turi būti pridėta korozijos inhibitoriaus.			

Šie azoto tirpalai turi nedidelį laisvojo amoniako kiekį, todėl negaruoja, nedega ir nesprogsta. Dėl gamybos metu įterpiamų korozijos inhibitorių, KAS tirpalų pH reikšmė arti neutralios – 7,5. Todėl jiems nekeliama aukšti reikalavimai sandėliavimui, saugojimo tarai bei transportavimui [9].

KAS tirpalo gamybai naudojami nekoncentruotos azoto rūgštys, amonio nitrato ir karbamido tirpalai. Azoto rūgštys koncentracijai palaikyti naudojamas techninis vanduo, o siekiant apsaugoti nuo metalų korozijos, į tirpalą įterpiami korozijos inhibitoriai. Gamybos metu būtina nuolat tikrinti azoto koncentraciją, karbamido ir amonio nitrato santykį bei laisvo amoniako kiekį. Dažniausiai tikrinami kokybės rodikliai pateikiami 2 lentelėje. Išmatuotais rodikliais nustatoma ar tirpalas yra tinkamas naudoti ir kaip atitinka keliamus reikalavimus. Kokybiška produkcija sandėliuojama ir ruošiama prekybai [10].

2 lentelė. KAS tirpalų kokybės rodikliai [9]

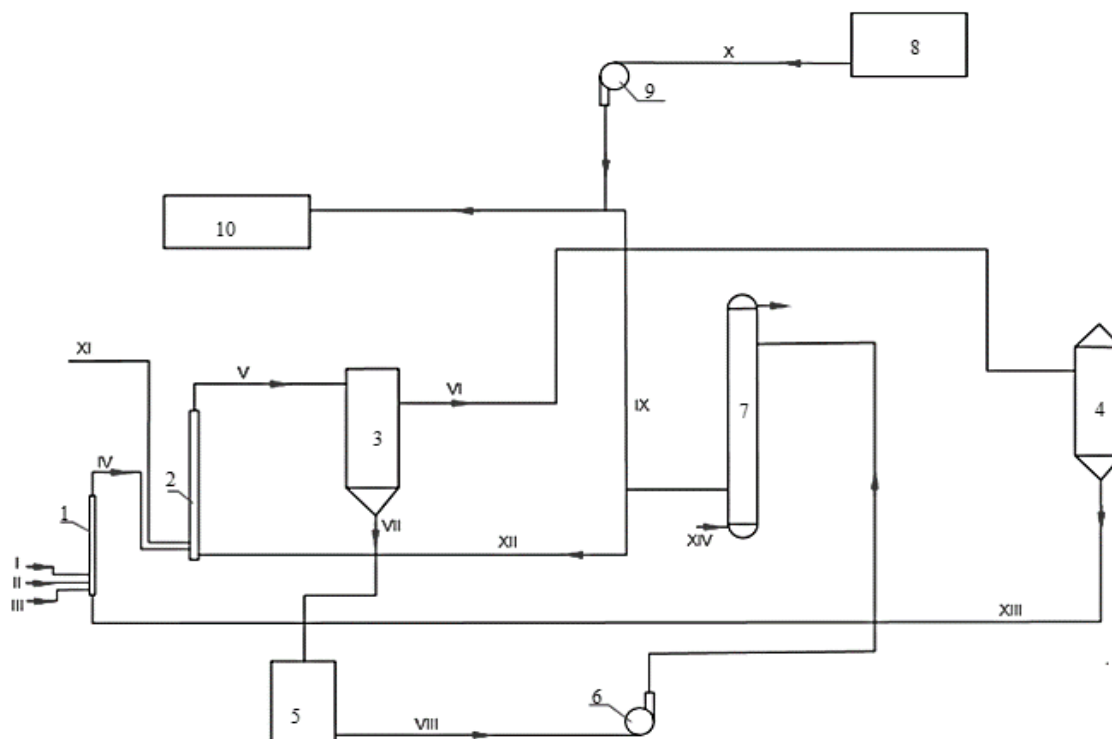
Rodiklio pavadinimas	Mat. vnt.	KAS - 28	KAS - 30	KAS - 32
1. Amonio salietros masės dalis	%	40,0 ±1	42,9 ±1	45,7 ±1
2. Karbamido masės dalis	%	30,0 ±1	32,2 ±1	34,3 ±1
3. Amoniako masės dalis	%	max 0,03	max 0,03	max 0,03
4. Korozijos inhibitoriaus masės dalis po pagaminimo	%	0,015 ÷ 0,03	0,015 ÷ 0,03	0,015 ÷ 0,03
	ppm	150 ÷ 300	150 ÷ 300	150 ÷ 300
5. Vandens masės dalis	%	28,5 ÷ 31,5	23,5 ÷ 26,5	18,5 ÷ 21,5
6. Tankis (prie 25 ± 0,5) °C	kg/m ³	1265 ÷ 1292	1285 ÷ 1315	1305 ÷ 1325
7. Kristalizacijos temperatūra, ne daugiau	°C	- 16,0	- 9,0	0,0

Gaminti KAS tirpalus galima periodiškai, kai visos sudedamosios dalys sumaišomos reaktoriuje, mišinys atvėsintas ir tik tuomet vežamas sandėliuoti. Kitas gamybos būdas – nuolatinis. Šiuo gamybos proceso metu nuolat gaunamas produktas, tačiau reaktorius nėra pilnai ištušinamas [11]. Taip pat KAS gamyba klasifikuojama pagal žaliavų agregatinę būseną.

Iš biraus karbamido ir amonio salietros. Tai paprasčiausias gamybos būdas. Karbamido ir amonio nitrato granulės ištirpinamos ir sumaišomos apskaičiuotu santykiu. Nesureagavęs amoniakas neutralizuojamas azoto rūgštimi, pridedamas korozijos inhibitorius. Tačiau tai ekonomiškai nenaudingas būdas. KAS tirpalo savikaina išauga naudojant grynas sausas medžiagas [11].

Iš karbamido ir amonio salietros lydalų – tarpinių gamybos produktų. Tai plačiausiai naudojamas būdas. Iš karbamido ir amonio nitrato gamybų panaudojami tarpiniai produktai – amonio nitrato ir karbamido lydalai. Nesureagavęs amoniakas neutralizuojamas azoto rūgštimi ir sumaišomas su karbamidu [11].

Pavyzdžiui, kaip pavaizduota 4 paveiksle, azoto rūgštis (I), amonio nitrato (II) tirpalas ir techninis vanduo (III) tiekiami į srautinio maišytuvo apatinę dalį, esant 150 – 160 °C temperatūrai. Taip amonio nitrato tirpalas yra neutralizuojamas ir paduodamas į antrąjį maišytuvą, kur papildomai tiekiamas karbamido (XI) tirpalas. Tirpalas atskiriamas nuo garų fazės ir paduodamas į KAS talpyklą, atšaldomas ir tiekiamas į sandėlį arba recirkuliacijai.



4 pav. KAS gamybos technologinė schema [10]

1, 2 – srautiniai sumaišytuvai, 3 – separatorius, 4 – skruberis neutralizatorius, 5 – KAS talpykla;
6, 9 – siurblys, 7 – šaldytuvas, 8 – korozijos inhibitoriaus talpa, 10 – KAS produkto talpykla.

Integralinis būdas. Pagal šią technologiją naudojamas karbamido tirpalas, o nesureagavusį amoniaką neutralizuoja azoto rūgštis atskiroje talpykloje. Perteklinis amoniakas, esantis karbamido tirpale, dalinai neutralizuojamas azoto rūgštimi komponentų sumaišymo proceso metu. Gauti karbamido ir amonio nitrato tirpalai sumaišomi, įdedama korozijos inhibitoriaus [11].

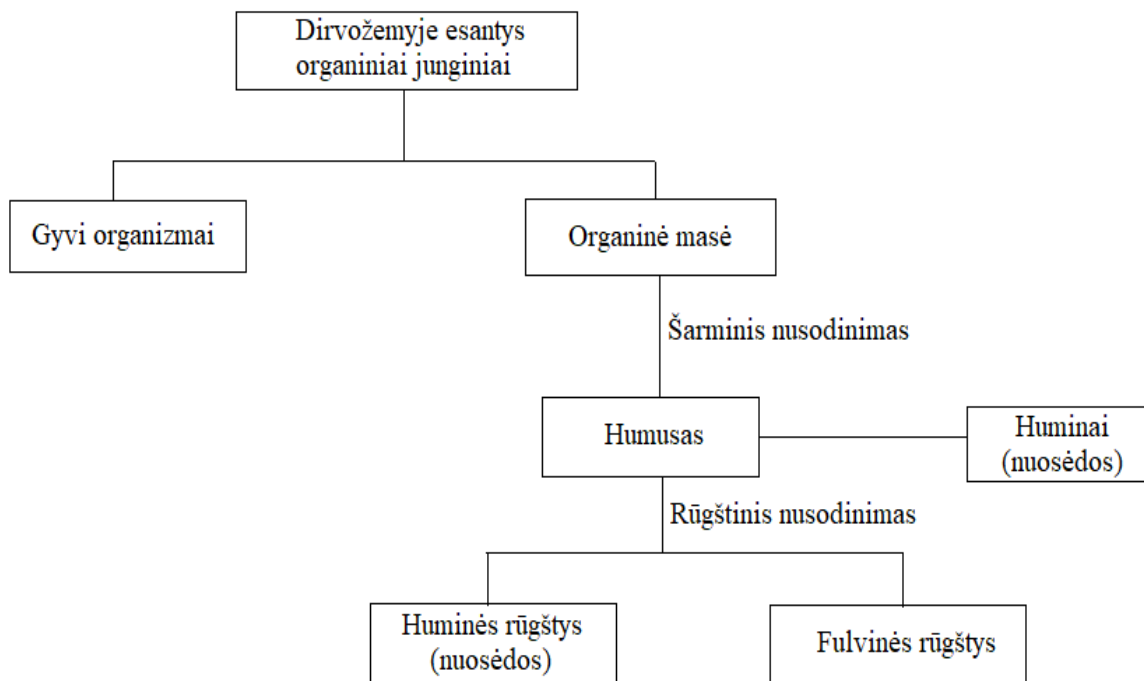
1.2. Huminės medžiagos

1.2.1. Huminių medžiagų apibūdinimas

Organinė masė, humusas, huminės ir fulvinės rūgštys, huminai – visi išvardinti junginiai priskiriami huminėms medžiagoms (HM). Šios medžiagos yra gyvybiškai svarbios tiek dirvožemiui, tiek augalams. Derlius, užaugintas dirvožemyje, kuriame subalansuota huminių medžiagų koncentracija yra gausėnis, atsparesnis stresinėms sąlygoms, o svarbiausia – sveikesnis savo maistine sudėtimi.

Huminės medžiagos susidaro per šimtmečius vykstant įvairiems biocheminiams procesams, kurių metu suyra dirvožemyje esančios organinės medžiagos. Tiksliai cheminė HM struktūra iki šiol nėra žinoma dėl pasikartojančių junginių bei dėl vykstančių aibės cheminių ir biologinių reakcijų tarp jų. Nagrinėjant HM chemiškai, jas sudaro dideli molekulių agregatai, susidedantys iš cukraus, riebalų rūgščių, polipeptidų, alifatinių ir aromatinių angliavandenilių [12].

Mokslininkai, siekdami supaprastinti huminių medžiagų (HM) apibrėžimą ir reikšmę dirvai, klasifikuoja jas pagal specifines medžiagų savybes ir vaidmenį dirvožemyje į organinę masę, humusą, huminus, humatus, humines ir fulvines rūgštis [12]. Chemiškai HM sudaro trys pagrindines grupes tirpios, esant skirtingam pH, t.y. huminės rūgštys, fulvinės rūgštys bei huminai. Huminių medžiagų klasifikacija pagal junginių tirpumą pateikiama 5 paveiksle.



5 pav. Huminių medžiagų klasifikacija [13]

Organinė masė. Organinė masė apibrėžiama kaip grupė junginių, savo sudėtyje turinčių anglies, kurie susidarė iš ant dirvožemio paviršiaus nusėdusių ir suirusių liekanų. Šias liekanas apima tiek natūraliai susidariusios medžiagos, tiek žmogaus naudojami organiniai pesticidai. Derlingame dirvožemyje turėtų būti apie 28 % organinės masės, tačiau daugiausia aptinkama vos 2 % [12]. Rūgštiniuose, smėliniuose dirvožemiuose organinė masė vyrauja fulvinių rūgščių (FR) pavidalu, o neutraliuose ir šarminiuose dirvožemiuose – huminių rūgščių (HR) forma.

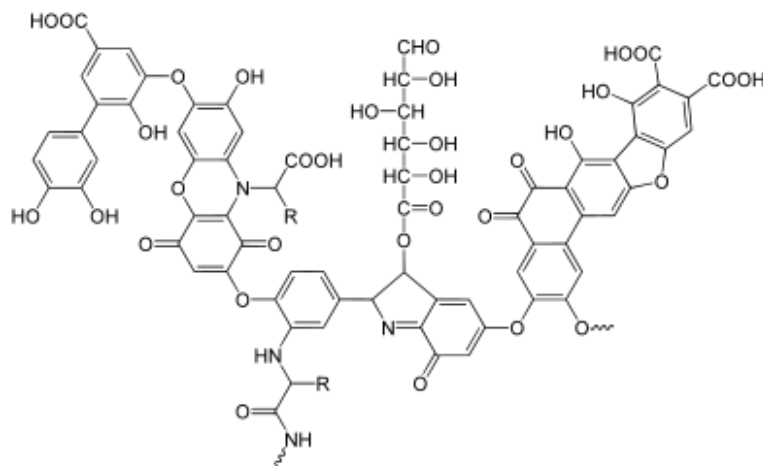
Humusai. Humusą, kuris yra pagrindinė organinės masės sudedamoji dalis (65 – 75 %), sudaro dirvožemyje esantys ir savo sudėtyje anglies turintys kompleksai. Tačiau humuse esanti anglis susidaro ne iš augalų ar gyvūnų liekanų, o iš tokių junginių kaip angliavandeniai, riebalai, alkanai, peptidai, amino rūgštys, baltymai ar lipidai. Humuso spalva kinta nuo rudos iki juodos, jis yra sunkus – tai pagrindinis dirvožemio masę sudarantis darinys [12].

Huminai. Tai specifinė huminių medžiagų grupė, kuri netirpsta nei šarmuose, nei rūgštyse, nei vandenyje. Huminus sudarantys kompleksai pasižymi savo molekulių dydžiu, todėl yra vadinami makroorganiniais junginiais. Huminai atspariausi skaidymui iš visų huminių medžiagų darinių. Jie didina

drėgmės kiekį dirvožemyje, taip gerindami dirvožemio struktūrą, stabilumą bei spartindami jonų mobilumą [12, 13].

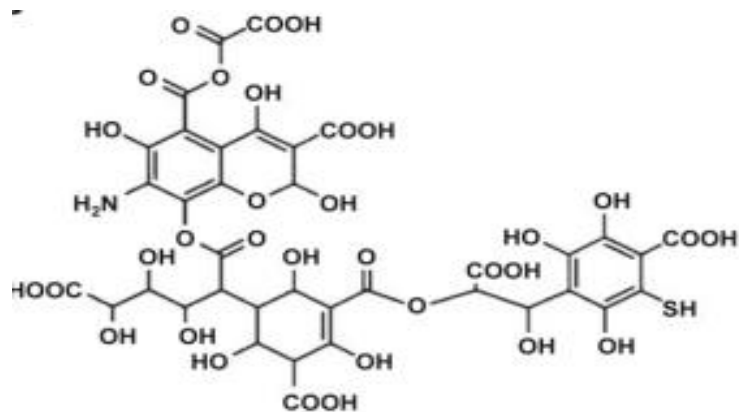
Huminės rūgštys. Huminės rūgštys (HR) skiriamos prie svarbiausių humuso sudedamųjų dalių. Tai yra biochemiškai aktyvi grupė. Druskos, esančios šiose rūgštyse plačiau žinomos kaip humatai. HR ne tik aprūpina augaliją maistinėmis medžiagomis, bet ir suteikia dirvožemiui savybių, didinančių derliaus apimtį. Šios rūgštys dirvožemiui suteikia rudą ar juodą spalvą, didina jo drėgmę, kas padeda tiek sausros laikotarpiu, tiek liūčių sezonu. Esant pakankamam HR kiekiui, dirvožemio struktūra (dirvožemis puresnis, optimalaus dydžio dalelės) tampa palankesnė įdirbimui, taip pat sumažinama dirvožemio erozija, pagerėja neorganinių trąšų įsisavinimas [12, 14].

Cheminė huminių rūgščių struktūra iki šiol nėra visiškai žinoma. Pirmą kartą 1938 m. JAV, ją tyrė ukrainiečių kilmės mokslininkas biochemikas S. A. Waksmanas. Šiuo metu jau žinoma, kad huminės rūgštys pasižymi didele molekuline mase, dažniausiai apibūdinamos kaip polimerinės polihidroksinės rūgštys, susidariusios iš celiuliozės, ligninų ir proteinų. HR cheminės struktūros fragmentas pateikiamas 6 paveiksle. HR sudaro vandenyje tirpius junginius su amoniaku, natrio ir kalio hidroksidais, tačiau atvirkščiai – susidariusios kalcio, aliuminio ir geležies druskos ne tokios tirpios [14].



6 pav. Huminių rūgščių cheminės struktūros formulės fragmentas [14]

Fulvinės rūgštys. Fulvinės rūgštys (FR) yra tirpios prie visų pH, tai lengviausiai skylantys dariniai. Jie sudaryti iš silpną ryšį turinčių alifatinių ir aromatinių organinių rūgščių. Lyginant su huminėmis rūgštimis, jų molekulės yra mažesnės, tačiau jose yra dvigubai daugiau deguonies. Jų sudėtyje gausu karboksilo (–COH) ir hidroksilo (–COH) grupių (7 pav.). Taigi, dėl savo mažesnio molekulių dydžio fulvinės rūgštys daug sparčiau aprūpina augalą mineralais, stabilizuoja dirvožemio pH, didina augalų atsparumą sausroms, mažina mineralinių trąšų išplovimą iš dirvožemio [15]. FR cheminės struktūros formulės fragmentas pateikiama 8 paveiksle.



7 pav. Fulvinių rūgščių cheminės struktūros formulės fragmentas [15]

Apibendrinant, galima būtų teigti, kad huminės medžiagos dėl dirvožemį gerinančių savybių atstoja trąšas, nors taip nėra. Iš tiesų, HM gerina dirvožemio fizines savybes, vandens pralaidumą, maistinių elementų įsisavinimą, todėl ir derlius gaunamas gausnis. Siekiant geriausių rezultatų, reikėtų išmokyti derinti HM ir mineralinių trąšų naudojimą.

1.2.2. Huminių medžiagų nauda žemės ūkiui

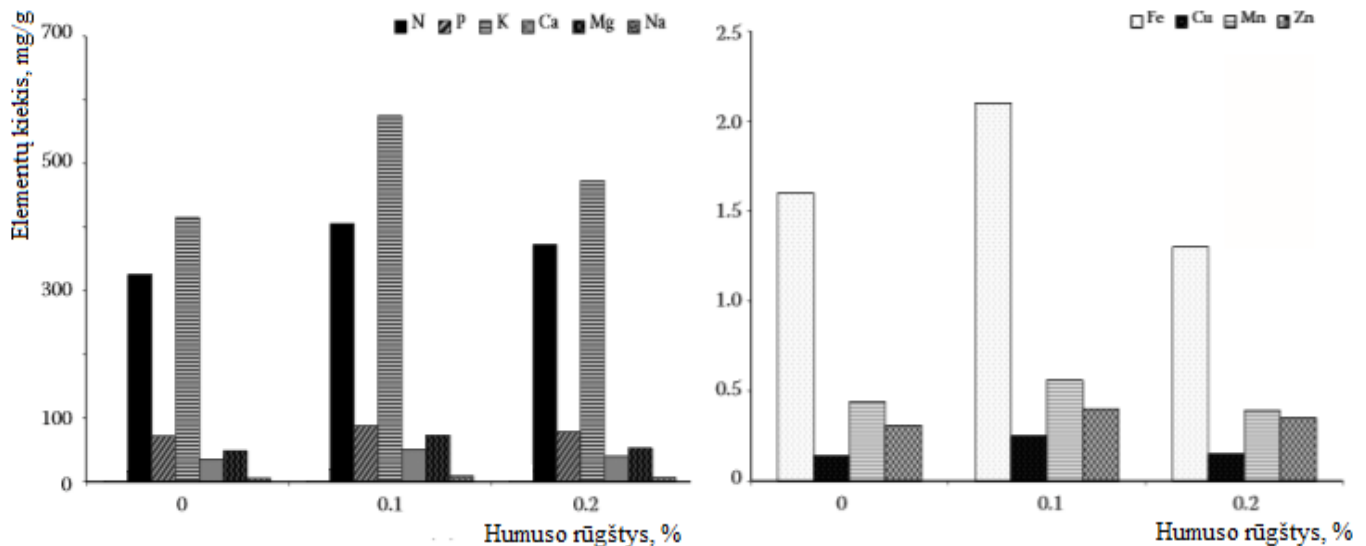
Laikui bėgant intensyviai naudojamose žemės ūkio sistemose atsiranda didelis poreikis mineralinėms trąšoms tam, kad derlius būtų aprūpintas mikroelementais, azotu, fosforu ir kaliumu. Dažnai tręšiant pamirštama, kad naudojant trąšas gaunami greiti rezultatai, tačiau ignoruojamas ilgalaikis poveikis dirvožemiui ir aplinkai. Kuo daugiau trąšų naudojama, tuo intensyvesnė erozija dirvožemyje, skurdesnis jo humusingumas, o aplinka nuolat teršiama.

Svarbiausias trąšų įsisavinimo etapas yra augimo stadijoje. Tirpalai sunkiai įsisavinami, nes kalio ir azoto trąšos gana lengvai išplaunamos iš dirvožemio, o fosforas sudaro inertiškus junginius su Ca, Mg, Al ir Fe, kurie yra neprieinami augalams, tuo tarpu huminės medžiagos iš esmės padidina visų maistinių elementų pasisavinimą. Naudojant humines rūgštis, jos sujungia sukauptus maistinius elementus iš dirvožemio tokiu pavidalu, kad augalai galėtų lengvai juos pasisavinti. Pavyzdžiui, geležis ir manganas įsisavinami tik huminėje tirpių kompleksų formoje [6, 16].

Taip pat šie kompleksai lemia daugumos makro- ir mikroelementų mobilumą. Todėl papildomai tręšiant augalus huminėmis medžiagomis, užtikrinama, kad augalai būtų iki galo aprūpinti reikiama elementais [16]. Įdomu, kad sąveika tarp HM ir kitų maisto elementų yra skirtinga kiekvienam iš jų. Azoto įsisavinimas pasireiškia kartu su suintensyvėjusiais jonų mainais, o nitratų susidarymas yra sąlyginai mažas. Kalio įsisavinimas pagreitėja dėl padidėjusio selektyvumo pralaidumo ląstelės membranoje. Galiausiai, įsisavinant fosforą, humuso rūgštys pirmiausiai sudaro junginius su Ca, Mg ir Al, kas apsaugo nuo netirpių fosfatų susidarymo. Dėl šios priežasties didesnis humuso kiekis lemia didesnę fosforo

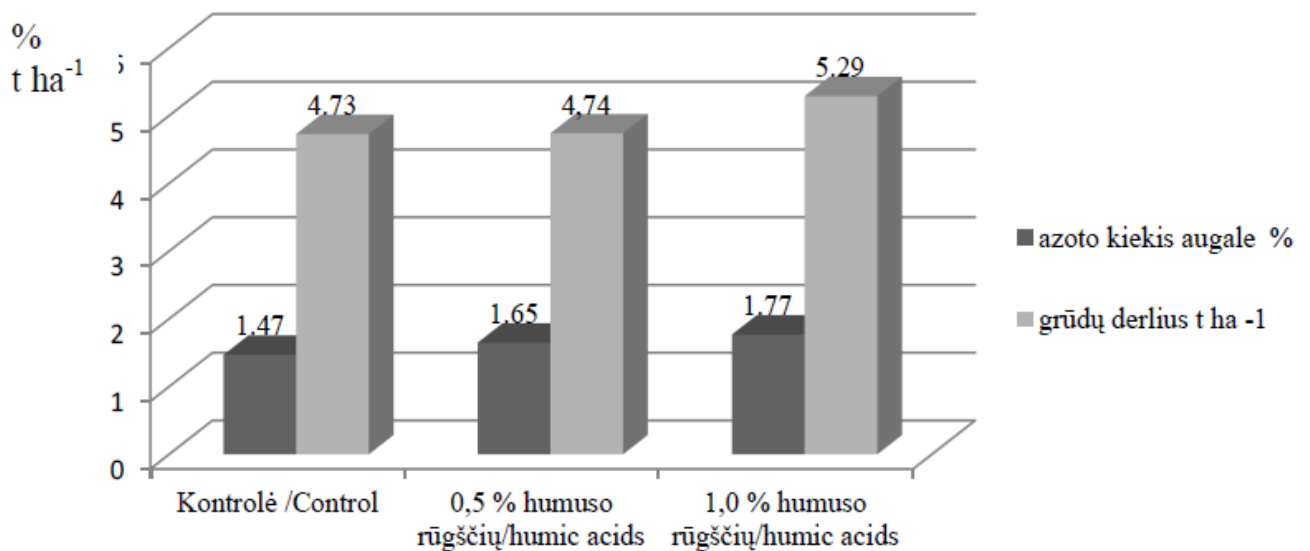
įsisavinimą [16]. Taigi, trąšų ir humatų naudojimas vienu metu užtikrina efektyvesnę augalams reikalingų maistinių medžiagų įsisavinimą.

Žinomi tyrimai kai HM poveikis kukurūzų augimui tirtas Egipte [17]. Taikant HM įterpimą į dirvą tyrimo rezultatai parodė, kad išaugo azoto ir kitų maistinių elementų kiekis kukurūzuose, lyginant su kontroliniu mėginiu. Tiesa, ryškesnis pokytis, t.y. daugiau maistinių elementų buvo įsisavinta įterpus 0,1 % skystųjų humuso rūgščių kiekį. Taip pat, išpurškus huminėmis medžiagomis, kukurūzuose išaugo fosforo kiekis, kas lėmė didesnę Na, K, Cu ir Zn įsisavinimą. Detalus rezultatai pateikiami 8 paveiksle.



8 pav. Skirtingų humuso rūgščių kiekių įtaka augalų maistinių elementų įsisavinimui [17]

Huminių rūgščių įtakos augalams tyrimai atlikti ir Lietuvoje – Aleksandro Stulginskio universiteto Bandymų stotyje (9 pav.). Buvo tirtas HR su kompleksinių trąšų 15 – 5 – 5 efektyvumas vasariniams miežiams. Šio tyrimo metu pastebėta, kad tręšiant vasarinius miežius kompleksinėmis trąšomis su 1 % HR ekstraktu, bendras azoto kiekis padidėjo net 0,3 %, o derlius pagausėjo 0,56 t/ha, lyginant su kontrole. Tačiau naudojant mažesnę HR kiekį – 0,5 %, esminių pokyčių nepastebėta [18].



9 pav. Skystųjų trąšų (15 – 5 – 5) su humuso rūgštimis poveikis azoto kiekiui (%) miežiuose ir derlingumui (t ha⁻¹) [18]

Natūralu, kad mintis apie mišrias neorganinių – organinių junginių trąšas, kai kartu su makroelementais naudojami humatai, formuojasi savaime. Italų kompanija „Vineta Mineraria“ buvo viena pirmųjų įmonių, pradėjusių projektą, pavadinimu „Umex: naujas technologinis įrankis agronomijoje 2000“. Šis projektas buvo skirtas naujos produkcijos – humatais dengtų azoto, fosforo ir kalio granulių kūrimą. Nuo 1988 iki 1990 m. Baltarusijoje, pritaikius augalų vegetacijos tyrimus ir produkcijos praktiką, buvo pradėtos tirti naujos humatais dengtos trąšos, tokios kaip karbamidas, superfosfatas, kalio chloridas [6].

Rinkoje šiuo metu paplitę humuso rūgščių ekstraktai, kurių sudėtyje yra huminių ir fulvinių rūgščių. Šie skysti produktai purškiami tiesiai į dirvą arba naudojami lašelinio būdu. Apipurškiant augalus jie gali būti derinami ir naudojami kartu su mineralinėmis trąšomis arba kaip papildomos trąšos. Tokie ekstraktai gerina dirvožemio sukibimą ir stabilumą, vientisumą. Suaktyvėja oro cirkuliacija, vandens sulaikymas, NPK įsisavinimas. Šie ekstraktai puikiai dera su dauguma mineralinių trąšų ir augalų apsaugos priemonių [19, 20, 21]. Lietuvoje parduodamų humuso rūgščių ekstraktų kilmė ir sudėtis pateikta 3 lentelėje.

3 lentelė. Humuso rūgščių ekstraktai ir jų sudėtis

Pavadinimas	Tiekėjas, kilmės šalis	Sudėtis, %			
		Visas huminis ekstraktas	Huminės rūgštys	Fulvinės rūgštys	Kiti priedai
Humicop	Vitera Baltic, Ispanija	15,0	11,0	4,0	-
Biocat 15	Vitera Baltic, Ispanija	15,0	7,0	8,0	-
Black Pearl	Vitera Baltic, Ispanija	29,0	8,5	20,5	N (10,0), K ₂ O (5,0), SO ₃ (8,5)
Humistar	Tradecorp, Ispanija	15,0	12,0	3,0	K ₂ O (5)
GrandFerti universalios	GrandFerti, Lietuva	13,19	10,46	2,73	N (0.51), P(11.94), K(19.33)
GrandFerti vejoms	GrandFerti, Lietuva	34,880	29,300	5,580	N (6.770), P(0.058), K(0.110)
GrandFerti daržovėms	GrandFerti, Lietuva	14,49	12,66	1,83	N (5,35), P(12,14), K(10,05)
GrandFerti daigams	GrandFerti, Lietuva	26,220	22,950	3,270	N(1,210), P(0,055), K(8,58)

Apibendrinant Lietuvoje parduodamų humuso rūgščių ekstraktų sudėtį, huminių rūgščių kiekis juose gali svyruoti nuo 10 – 30 %, o fulvinių rūgščių nuo 1 – 20 %, tačiau bendras šių rūgščių kiekis neviršija 40 %. Huminių medžiagų koncentracija priklauso nuo ekstraktų panaudojimo srities, žaliavų. Siekiant efektyvesnių rezultatų, humuso rūgštys komponuojamos su tradiciniais trąšų komponentais.

Nors huminės medžiagos nuolat formuojasi, tačiau intensyviai naudojant dirvožemį, jų kiekis pastebimai mažėja. Taigi, norint išlaikyti produktyvumą žemės ūkyje, reikia tręsti ne tik augalus, tačiau kartu papildyti dirvožemį medžiagomis, savo sudėtyje turinčiomis huminių ir fulvinių rūgščių.

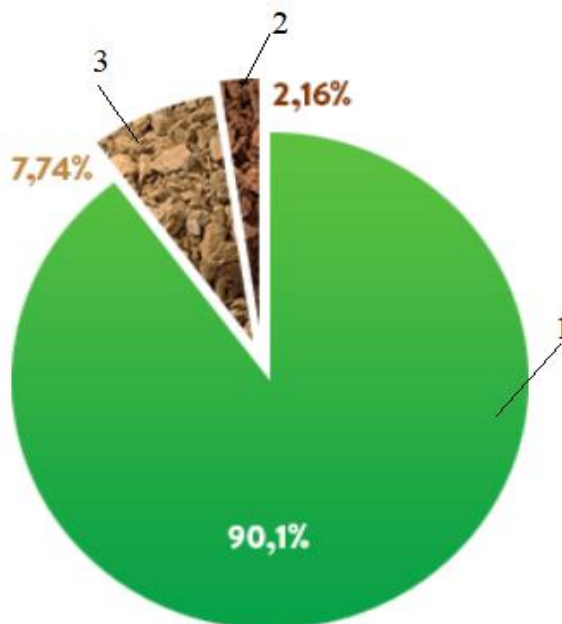
1.3. Lietuviškas humuso rūgščių šaltinis – durpės

Durpės apibūdinamos panašiai kaip ir humusas. Tai organinė nuosėdinė uoliena, kuri susidaro reljefo pažemėjimuose iš pelkių augalijos liekanų (kerpių, meldų, kiminų ir kt.), kur yra perteklinis drėkinimas. Durpės priskiriamos prie neatsinaujinančių gamtos išteklių ir formuojasi kelis tūkstančius metų (per metus susidaro vos 1 mm sluoksnis) [22].

1.3.1. Durpių išteklių Lietuvoje ir jų panaudojimas

Durpės Lietuvoje yra svarbus naudingųjų iškasenų šaltinis. XIX a. pradžioje durpės buvo kasamos ir naudojamos kurui. Tiesa, durpių gamyba buvo nedidelės apimties, 1939 m. siekė 230 tūkst. tonų. Per Antrąjį pasaulinį karą durpių gavyba ženkliai smuko iki 60 tūkst. tonų, tačiau vėliau durpių pramonė atsigavo ir nuo 1949 m. produkcija išaugo iki 2 mln. tonų per metus [23].

Lietuvoje durpynai dengia 9,9 % teritorijos, t.y. 646 tūkst. ha plotą. Tačiau tik 2,16 % eksploatuojama pramonėje (10 paveikslas).



10 pav. Lietuvos durpynų panaudojimas [23]

1 – bendras Lietuvos teritorijos plotas; 2 – eksploatuojami durpynai; 3 – neeksploatuojami durpynai

Lietuvoje didmeninė durpių kaina yra apie 9 Eur/m³, kuri svyruoja priklausomai nuo kokybės. Taip pat didelę įtaką durpių gavybai daro oro sąlygos – esant drėgnam sezonui durpių kaina kils, nes durpių pasiūla nebus didelė. Daugiausia durpių susidaro po sausos ir karštos vasaros, todėl po tokio sezono kaina žemesnė.

Didžiausi durpių išteklių Lietuvoje išsidėstę Šiaulių, Šilutės, Radviliškio, Rokiškio ir Kelmės rajonuose [24]. Būtent šiuose rajonuose įsikūrusios pagrindinės durpių gavybos ir apdorojimo įmonės.

AB „Rėkyva“ – viena didžiausių įmonių, išgaunanti aukštapelkių tipo durpes ir įsisavinusi trupininį bei gabalinį durpių išgavimo metodą. Bendras metinis išgaunamas kiekis – 0,4 mln. t, iš kurių apie 95 % eksportuojama [25].

UAB „Didysis Tyrulis“ savo veiklą vykdo nuo 2001 m., įmonė pavadinta Didžiojo Tyrulio durpyno vardu. Įmonėje dirba 24 darbuotojai, o apyvarta 2016 m. siekė 200 tūkst. Eur. [26].

UAB „Klasmann – Deilmann“ – tai įmonė, priklausanti įmonių grupei. Šiai grupei priklauso 7 tūkst. ha ploto Šilutės, Tauragės, Marijampolės, Kauno ir Skuodo rajonuose. Pagrindinė įmonės veikla – kuro durpių bei durpių substratų gamyba [27].

UAB „Laveksa“ veikia nuo 1996 m. šalia Mūšos tyrelio durpyno. Pagrindinė įmonės veikla – aukštapelkių durpių gavyba, aglomeracija. Įmonė išsiskiria nauja šiuolaikine durpių paruošimo ir pakavimo linija, kuri įdiegta 2008 m. Automatizuota gamyba leidžia tiksliai ir kokybiškai gaminti durpių substratus, naudojant įvairius komponentus [28].

UAB „Durpeta“ įsikūrusi Šepetoje, Kupiškio raj. nuo 1936 m. Ši įmonė, nors įsikūrusi senai, tačiau apibūdinama kaip viena moderniausių Baltijos šalyse. Įmonė per metus išgauna apie 500 tūkst. m³ aukštapelkinio ir žemapelkinio tipo durpių, o savo produkciją eksportuoja į 40 pasaulio šalių [29].

Dažniausiai durpės naudojamos žemės ūkyje siekiant pagerinti dirvožemio struktūrą, priemolio ir priemolio fizikines ir biologines savybes [23] bei kitose srityse (kuro durpės, medicina).

Durpių substratas – tai dirbtinai paruoštas mišinys augalams, kuris yra sudarytas iš keturių svarbiausių komponentų: dirvožemio, vandens, mineralinių bei organinių medžiagų. Substratai gaminami maišant kompleksines trąšas bei kitus mikroelementus, taip pat papildomai dedama medžiagų, gerinančių vandens sugeriamumą [29]. Gaminant durpių substratus, pritaikytus augalams, atsižvelgiama ne tik į jų rūšį bei aplinkos sąlygas, bet ir į durpių fizikines savybes. Pavyzdžiui, tamsios durpės turi daugiau humuso rūgščių, todėl jos taikomos daiginti augalams, o šviesių durpių substratų pritaikymas yra universalesnis [23].

Durpių paklausa tiek Lietuvoje, tiek užsienyje auga, todėl nenuostabu, kad Lietuva, turinti gausius durpių išteklius, plečia durpių gavybą bei kuria naujus produktus.

1.3.2. Klasifikavimas

Siekiant nustatyti natūralių durpių savybes ir tikslingai jas pritaikyti, durpės klasifikuojamos pagal įvairius faktorius, tokius kaip struktūra, suirimo laipsnis, spalva, susidarymo sąlygos ar frakcija.

Pagal struktūrą išskiriamos plaušinės (mažai susiskaidžiusios) ir amorfinės (gerai susiskaidžiusios) durpės. Susiskaidymo laipsnis išreiškiamas humifikacijos laipsniais H pagal von Post'ą [30], humifikacijos laipsnių paaiškinimai pateikiami 4 lentelėje. Humifikacijos laipsnį nuspėti galima ir pagal durpių spalvą – kuo tamsesnė spalva, tuo stipriau susiskaidžiusios durpės.

Pagal susidarymo sąlygas išskiriamos aukštapelkinio, tarpinio ir žemapelkinio tipo durpės. Aukštapelkinio tipo durpės pasižymi purumu, o jų spalva gelsvai rudo atspalvio. Šios durpės dažniausiai naudojamos sodininkystėje ir daržininkystėje gerinant dirvožemio, priemolio ir priemolio fizines ir biologines savybes. Žemapelkinių durpių grupę sudaro samaninės, žolinės ir turinčios daug medienos durpės, kurios naudojamos kaip kuras, nes yra itin kaitrios [25].

4 lentelė. Galimi durpių susiskaidymo laipsniai pagal von Post'ą [30]

Humifikacijos laipsnis pagal von Post'ą	Galimi durpių susiskaidymo laipsniai
1	Labai silpnai ir (arba) silpnai susiskaidžiusios
2	
3	
4	
5	Vidutiniškai susiskaidžiusios
6	
7	Stipriai ir (arba) labai stipriai susiskaidžiusios
8	
9	
10	

Pagal frakciją išskiriamos trys grupės (11 pav.):

- smulki frakcija, dalelių dydis 0 – 7 mm. Frakcija naudojama sėklų sėjimui, pritaikoma įrenginėjant stadionus, golfo laukus, vejas ar pan.;
- vidutinio stambumo frakcija, dalelių dydis 0 – 20 mm. Ši frakcija universaliausia, dažniausiai naudojama auginimo terpėms gaminti, dirvai gerinti;
- stambi frakcija, dalelių dydis 0 – 60 mm. Stambios dalelės puikiai praleidžia orą ir sulaiko vandenį, naudojama sodinant spygliuočius, krūmus ar kt. stambius augalus.



a)

b)

c)

11 pav. Durpių frakcijų pavyzdžiai [25]

a) 0 – 5 mm; b) 10 – 20 mm; c) 20 – 40 mm

1.3.3. Gavybos technologijos

Durpių gavybos procesas prasideda pelkėse ar panašiose vietose, kur yra perteklinio vandens. Šios vietos nusausinamos ir išgaunamos vienu iš būdų: trupininiu arba gabaliniu durpių gavybos būdu.

Trupininis durpių gavybos būdas. Šis būdas apibūdinamas kaip paviršutinio sluoksnio durpių klodo kasimas ir nuolatinis trupinimas. Gavyba prasideda trupinant viršutinį durpių klodo sluoksnį (12 a paveikslas). Siekiant išdžiovinti ir išpurenti durpes, šis sluoksnis nuolat vartomas. Durpės išdžiūvus jos dar kartą trupinamos ir surenkamos mechaniniu arba pneumatiniu būdu. Durpės surenkamos į šūsnis eksploatacinėse aikštelėse (šūsniuoti negalima esant stipriam vėjui – patiriamas didelis nuostolis) ir dar sykį sutrupinamos. Ciklas kartojamas nuo 10 iki 50 kartų, priklausomai nuo naudojamos technologinės įrangos, oro sąlygų ir durpių klodo savybių. Visi šie veiksniai lemia išgaunamų durpių kokybę. Trupininis durpių gavybos būdas ypatingas tuo, jog durpių džiovinimas, lyginant su kitais gavybos būdais, vykdomas intensyviausiai, technologinis ciklas yra trumpas, o svarbiausia – gaunamas didesnis durpių kiekis iš ploto vieneto mažesnėmis darbo sąnaudomis, o tuo pačiu ir žemesne savikaina [24, 31].

a)



b)



12 pav. Durpių gavybos būdai taikomi AB „Rėkyva“ [24]

a) trupininis durpių gavybos būdas; b) gabalinis durpių gavybos būdas

Gabalinis durpių gavybos būdas. Gabalinės durpės išgaunamos formuojant plytas iš durpių masės. Suformuotos plytos išklojamos lauke ir džiovinamos kaip pavaizduota 12 b paveiksle. Vėliau jos sukraunamos į šūsnis ir apdengus plėvele džiovinamos (palikus plyšius ventiliacijai). Šiuo durpių gavybos būdu išsaugoma stambi durpių struktūra, minkštumas ir durpių savybė sulaikyti vandenį [24, 31].

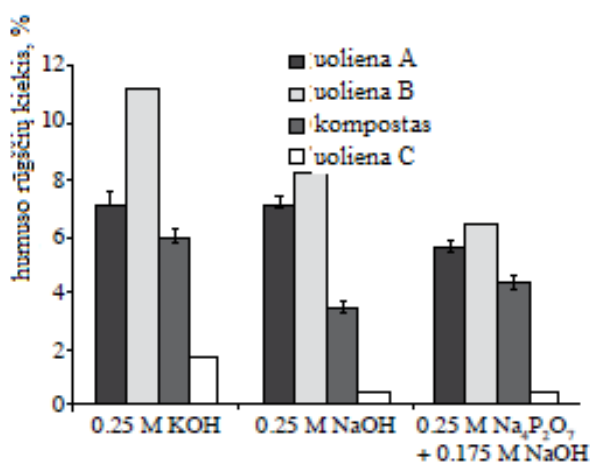
Šaldytų durpių gavybos būdas. Šis būdas taikomas žiemą, išgaunant durpes iš 40 cm gylio sluoksnio. Durpės vartomos, taip palaikant minusinę temperatūrą. Pavasarį durpės surenkamos. Išgaunant durpes šiuo būdu, gaunamas didesnis vandens ir oro pralaidumas [24].

1.3.4. Huminių medžiagų ekstrakcija

Dažniausiai naudojamas būdas, kai huminės medžiagos išgaunamos šarminės ekstrakcijos metu. Toks metodas taikomas siekiant atskirti humines ir fulvines rūgštis į skystąją fazę, kai huminai ir neorganinės medžiagos lieka kietojoje fazėje. Rūgštinė ekstrakcija nenaudojama dėl to, kad rūgščioje terpėje išskiriamos fulvinės rūgštys, tačiau huminės rūgštys nusodinamos kartu su huminiais į kietąją fazę [32, 33].

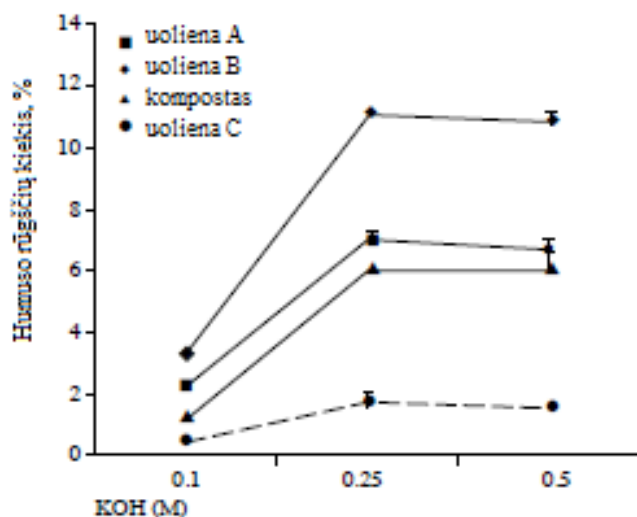
Ruošiant leonarditų, uolienuų ar komposto bandinius ekstrakcijai, patartina padidinti mėginio kontakto plotą, t.y. susmulkinti medžiagą. Pavyzdžiui, Brazilijoje ekstrakcijai iš durpių naudota frakcija < 1 mm [33]. Taip pat didesnis efektyvumas pasiekiamas ekstrahuojant tą pačią medžiagą kelis kartus, papildomai įpilant ekstrahento. Didžiausias HR išskyrimo efektyvumas nustatytas ekstrakciją pakartojus tris kartus. Tai aiškinama tuo, kad HR yra stambūs molekuliniai junginiai, kurių depolimerizacija užtrunka ilgesnį laiko tarpą [34].

Literatūroje minimi keli ekstrahentai huminėms ir fulvinėms rūgštims išskirti. Šie junginiai ekstrahuojami iš leonarditų, kitų uolienuų ar kompostų. Dažniausiai aptariami ekstrahentai: natrio hidroksidas, natrio pirofosfatas ir kalio hidroksidas [32]. Palyginimui, naudojant KOH iš durpių išskiriamas didesnis kiekis huminių rūgščių, negu naudojant NaOH [33]. Nors NaOH ekonomiškesnis, tačiau, naudojant KOH, dirva ir augalai aprūpinami papildomu makro elementu – kaliu. Optimizuojant huminių medžiagų ekstrakciją, buvo nustatytas efektyviausias ekstrahentas – KOH (13 pav.) [33].



13 pav. Ekstrahentų įtaka humuso rūgščių ekstrakcijai [33]

Ekstrahento koncentracija taip pat įtakoja huminių medžiagų ekstrakcijos efektyvumą. Tiriant HR ekstrakciją iš leonarditų, nustatyta, kad didžiausias efektyvumas pasiektas naudojant 0,25 M KOH ekstrahentą (pav) [32, 33].



14 pav. KOH koncentracijos įtaka humuso rūgščių ekstrakcijai [33]

Ekstrahavimo trukmė huminių ir fulvinių rūgščių ekstrakcijai iš durpių rekomenduojama ne trumpiau nei 4h, tačiau ne ilgiau nei 12h. Toks laiko tarpas reikalingas nutraukti cheminius ryšius tarp neorganinių junginių ir durpėse esančios organinės masės. Per tokį laiko tarpą taip pat depolimerizuojasi huminių medžiagų molekulės, tačiau, ekstrahuojant ilgesnį laiko tarpą, gali prasidėti HM oksidacija [33].

Taigi, ekstrahuojant HR ir FR, svarbu įvertinti jų tirpumą prie skirtingų pH, nustatyti optimalų durpių – ekstrahento santykį, ekstrahento koncentraciją bei ekstrakcijos laiką tam, kad gautume turtingą savo organine sudėtimi produktą.

2. TIRIAMOJI DALIS

2.1. Naudotos medžiagos

1. Amonio molibdatas ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – grynas (98%), „REACHIM“, Rusija.
2. Amonio vanadatas (NH_4VO_3) – grynas (99 %), „Zavod Redkikh Metallov“, Rusija.
3. Azoto rūgštis (HNO_3), analitiškai gryna (66 %), „REACHEM SLOVAKIA“, Slovakija.
4. B – gliukozė ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{12}$), gryna (99 %), „REACHIM“, Rusija.
5. Boro rūgštis (H_3BO_3), gryna rūgštis (99,5 %), „LACHEMA“, Čekija. $M=61,83$ g/mol.
6. Devardo lydinys, grynas (98 %), „REACHIM“, Rusija.
7. Druskos rūgštis (HCl), analitiškai gryna (35-38 %), „REACHEM SLOVAKIA“, Slovakija.
8. Glicinas, grynas (99 %), „REACHEM SLOVAKIA“, Slovakija.
9. Kalio dichromatas ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), analitiškai grynas (99,9 %), „REACHIM“, Rusija.
10. Kalio hidroksidas (KOH), analitiškai grynas (85 %), „REACHEM SLOVAKIA“, Slovakija.
11. Karbamido amonio salietra (KAS – 32), Achema, Lietuva.
12. Natrio hidroksidas (NaOH), analitiškai grynas (99 %), „REACHEM SLOVAKIA“, Slovakija.

2.2. Tyrimų metodikos

Atliekant eksperimentą buvo naudojamos žinomos ir laboratorinėje praktikoje įprastos metodikos bei eksperimento technikos. Taip pat įprasta laboratorinė įranga. Visų trąšose esančių maisto medžiagų nustatymui naudoti trąšų reglamente [34] arba LST standartuose pateikti metodai.

2.2.1. Durpių skaidymas

Durpių sudėtis nustatyta trejais skirtingais būdais paruoštose durpių ištraukose. Prieš skaidant, nustatytas drėgmės kiekis, durpės prasijotos per 7 mm sietą.

Pirmoji ištrauka ruošta 5 g durpių užpylus 95 ml vandens.

Antroji ištrauka ruošta 5 g durpių užpylus 50 ml HCl (1:1) tirpalu.

Trečioji ištrauka ruošta 5 g durpių užpylus 50 ml karališkojo vandens.

Skaidymo tirpalai uždengti ir palikti stovėti kambario temperatūroje, nuolat sujudinant. Po 48 h ištraukos nufiltruotos, kruopščiai apiplovus stiklinių sieneles į 250 ml matavimo kolbas ir praskiestos distiliuotu vandeniu iki brūkšnio. Skaidyti mėginiai naudoti durpių cheminei sudėčiai nustatyti.

2.2.2. Savybių tyrimai

Drėgmės nustatymas. Naudotas elektroninis KERN MLS_N drėgnomatis. Tikslumas 0,01 % (kai ėminio masė > 1,5 g), darbinė temperatūra 40 – 160 °C.

Granulimetrinės sudėties nustatymas. Granulimetrinei sudėčiai nustatyti durpės sijotos per skirtingo tankio (2 μm, 5 μm, 1 mm, 2 mm, 4 mm, 5 mm, 7 mm) pintus sietus elektroniniu sijotuvu.

Humifikacijos laipsnio nustatymas. Humifikacijos laipsnis nustatytas vizualiai pagal van't Post'o lentelę [30].

pH nustatymas. pH reikšmė nustatyta elektroniniu HANNA pH – metru, turinčiu stiklinį elektrodą, kurio parodymų tikslumas 0,01 [35].

pH_{KCl} nustatymas. pH_{KCl} reikšmė parodo jonų mainų potencialų rūgštumą. Naudotas pH – metras, turintis stiklinį elektrodą, kurio parodymų tikslumas 0,01 [36].

Klamos nustatymas. Medžiagos klampumas nustatytas stikliniu kapiliariniu (skersmuo 3 mm) vizkozimetru.

Tankio nustatymas. Tankis parodo medžiagos masę tūrio vienetu. Durpių piltinis tankis apskaičiuotas iš 100 ml durpių svorio, o sutankintas tankis apskaičiuotas iš sutankinto tūrio ir 100 ml durpių svorio. Ekstraktams šis fizikinis dydis nustatytas svorio metodu, naudojant 5 ml piknometrą. Naudotos elektrinės svarstyklės, kurių tikslumas 0,001 g.

Lūžio rodiklio nustatymas. Fizikinis dydis, nusakantis medžiagos pralaidumą elektromagnetinėms bangoms, vadinamas lūžio rodikliu. Šis dydis nustatytas naudojant refraktometrą ИРФ–2, kurio tikslumas 0,01 padalos vertės.

Elektrinio laidumo nustatymas. Elektrinis laidumas parodo, kaip medžiaga praleidžia elektros srovę, o tai priklauso nuo dirvoje ištirpusių medžiagų, kurias absorbuoja augalai. Elektriniam laidumui nustatyti naudotas INOLAB COND 720 elektrinio laidumo nustatymo aparatas, kurio tikslumas 0,001 mS/cm³.

Kristalizacijos temperatūros nustatymas. Kristalizacijos temperatūra nustatyta krioskopiniu politerminiu metodu. Temperatūra matuota gyvsidabrio termometru, kurio padalos vertė 0,1 °C.

2.2.3. Cheminės sudėties analizės metodai

Bendrojo azoto nustatymas. Visuminio (suminio): amoniakinio (NH_4^+) nitratinio (NO_3^-) azoto koncentracija nustatyta Kjeldalio metodu, naudojant Vapodest 45s Gerhardt su automatinio titravimo funkcija. Rezultatas, kuris užrašomas 0,1 % tikslumu, yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp jų $< 0,3$ %, esant bandymo tikimybei 0,95 [37].

Kalio nustatymas. Kalio koncentracija nustatyta liepsnos fotometriniu metodu. Analizės metu kalio atomai sužadinami propano – oro mišinio liepsnoje ir analizuojama prie 766,5 nm. Nustatytas elemento koncentracijos tikslumas 0,5 – 3,0 %. Analizei atlikti naudotas liepsnos fotometras Jenway PFP – 7. Variacijos koeficientas ≤ 1 %.. Rezultatai apskaičiuoti iš gradavimo grafiko [37].

Fosforo nustatymas. Fosforo (P_2O_5) tirpaus vandenyje ir tirpaus neorganinėse rūgštyse koncentracija nustatyta spektrofotometrines analizės metu. Metodo esmė – geltonos spalvos fosforo molibdeno vanadžio junginio susidarymas, sąveikaujant fosfatui su amonio molibdatu ir vanadatu. Santykinė paklaida ± 1 %. Naudotas spektrofotometras T70/T80 UV – VIS su 10,0 mm kiuvete, esant bangos ilgiui $\lambda = 450$ nm. Standartinė paklaida $\pm 0,004$ Abs. Rezultatai apskaičiuoti iš gradavimo grafiko [37].

Mikroelementų nustatymas. Mikroelementai nustatyti atominės absorbcinės spektrometrijos metodu, naudojant Perkin Elmer (JAV) Aanalyst 400 spektrometrą. Kaip išorinės spinduliuotės šaltinis naudota tuščiavidurio katodo lempa Mikroelementų koncentracija nustatyta iš kiekvienam elementui atskirai sudaryto gradavimo grafiko. Matavimų tikslumas $\pm 0,01$ mg/cm³ [38].

Anglies nustatymas. Anglis durpėse nustatyta modifikuotu Nikitino – Tiurino metodu [39]. Mėginiai analizuoti spektrofotometriniu metodu, naudojant spektrofotometrą T70/T80 UV – VIS su 10,0 mm kiuvete, esant bangos ilgiui $\lambda = 600$ nm. Standartinė paklaida $\pm 0,004$ Abs.

Etalonų paruošimas: 2,5 g. β – gliukozės ištirpinama distiliuotame vandenyje 1000 ml matavimo kolboje, gaunamas 1 mg C / ml koncentracijos tirpalas. Etaloninių tirpalų serija paruošiama naudojant nuo 1 iki 40 ml šio tirpalo. Į kolbą įpilamas tiksliai pamatuotas tirpalo tūris ir atsargiai garinamas ant elektrinės plytelės 70 °C temperatūroje (svarbu, kad neperkaistų ir neparuotų). Išgarinti anglies etalonai užpilami 50 ml (tuo pačiu kiekiu kaip ir bandiniai) 0,2 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (skiesta 1:1 distiliuotas vanduo – H_2SO_4). Uždengus kolbas tigliukais, kaitinama mufelinėje krosnyje 30 min esant 160 °C temperatūrai. Vėliau, tirpalams atvėsus, jie perpilami į 50 ml matavimo kolbas, kruopščiai supilant visą kolbutės turinį ir praskiedžiami distiliuotu vandeniu. Paliekama nusistovėti per naktį.

Bandinių paruošimas: 0,05 g durpių (frakcija < 2 μm) užpilama 50 ml 0,2 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tirpalu). Uždengus kolbas tigliukais, kaitinama mufelinėje krosnyje 30 min esant 160 °C temperatūrai. Vėliau,

tirpalams atvėsus, jie perpilami į 50 ml matavimo kolbas, kruopščiai supilant visą kolbutės turinį ir praskiedžiami distiliuotu vandeniu. Paliekama nusistovėti per naktį.

Etaloninių tirpalų ir bandinių spektrofotometrinė analizė atlikta esant 590 nm bangos ilgio. Rezultatai apskaičiuoti pagal gradavimo grafiko duomenis.

Huminių ir fulvinių rūgščių nustatymas

Huminės ir fulvinės rūgštys nustatytos naudojant modifikuotą metodą pagal Dannenberg [40]. Mėginiai analizuoti spektrofotometrinio metodu, naudojant spektrofotometrą T70/T80 UV – VIS su 10,0 mm kiuvete, HR nustatyta esant bangos ilgiui $\lambda = 450$ nm, o FR – 600 nm. Standartinė paklaida $\pm 0,004$ Abs.

Pradiniam tirpalui pasiruošti durpių ekstraktas centrifuguotas 15 min 5000 rpm. Surinkus 50 ml skystosios dalies, ji supilama į 100 ml matavimo kolbą ir praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki brūkšnio.

Fulvinėms rūgštims nustatyti paimama 25 ml pagaminto tirpalo, pridedama 0,3 ml koncentruotos HCl (pH turi būti apie 2) ir paliekama skaidytis 5 min. Gautas tirpalas centrifuguojamas 5 min 7000 rpm. Skystoji dalis supilama į 50 ml matavimo kolbą, o nuosėdos praplaunamos 0,1 M HCl ir dar kartą centrifuguojamos 5 min 7000 rpm. Skystoji dalis supilamos į tą pačią 50 ml matavimo kolbą, o nuosėdos išmetamos. Kadangi spektrofotometrinė analizė atliekama kai pH = 10, pridedama 0,5 ml NaOH ir praskiedžiama buferiniu tirpalu (buferiniam tirpalui pagaminti naudojamas tirpalas A: 7,5 g glicino + 5,8 g NaCl/l H₂O ir tirpalas B: 0.1 mol/l NaOH; tirpalai A (310 ml) ir B (190ml) sumaišomi). Rezultatai apskaičiuoti pagal 2.1. formulę.

$$FR = \frac{A \cdot 100 \cdot 25}{m \cdot 50}, \% \quad (2.1.)$$

Čia: A – absorbcija; m – sausos medžiagos kiekis, g.

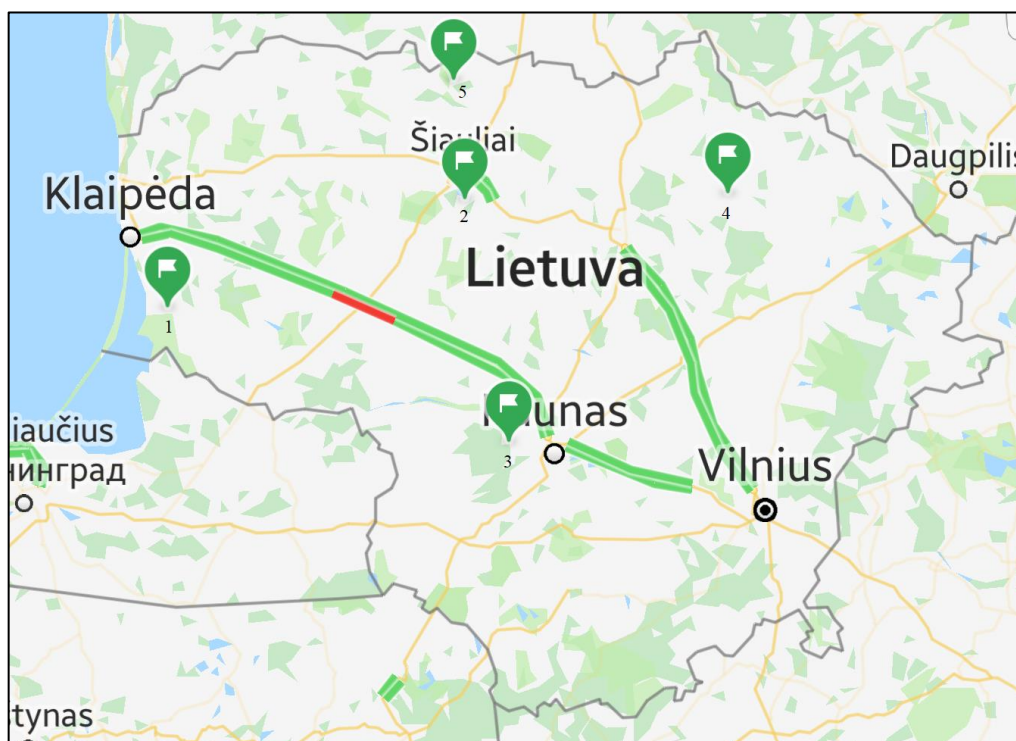
Huminėms rūgštims nustatyti 10 ml pradinio tirpalo sumaišoma su 10 ml 23 % NaCl. Tirpalas centrifuguojamas 20 min 8500 rpm. Skystoji dalis perpilama į 50 ml matavimo kolbą ir praskiedžiama buferiniu tirpalu iki brūkšnio. Rezultatai apskaičiuoti pagal 2.2. formulę.

$$HR = \frac{A \cdot 100 \cdot 10}{m \cdot 50}, \% \quad (2.2.)$$

2.3. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas

Humuso rūgštys gaunamos ekstrakcijos proceso metu. Šis procesas pagrįstas huminių medžiagų tirpumu esant skirtingai tirpiklio pH reikšmei. Humines medžiagas sudaro huminai, huminės rūgštys ir fulvinės rūgštys. Kadangi huminai netirpsta nei rūgštyse, nei šarmuose, šios medžiagos nusėda kartu su neorganiniais junginiais į nuosėdas. Huminės rūgštys netirpsta, kai tirpiklio pH < 7, o fulvinės rūgštys tirpsta esant bet kokiai pH reikšmei. Būtent dėl šios priežasties humuso rūgštys gaunamos naudojant šarminį tirpiklį.

Šiame darbe humuso rūgštims gauti pasirinktas lietuviškas huminių medžiagų šaltinis – durpės. Darbe tirta dešimt skirtingų lietuviškų durpių mėginių. Pasirinkta tirti UAB „Didysis Tyrulis“, AB „Rėkyva“, UAB „Klasmann – Deilmann“ (Ežerėlis, Šilutė), UAB „Laveksa“ bei UAB „Durpeta“ įmonių durpes. Įmonės, o kartu ir jų dirbami durpynai išsidėstę skirtingose Lietuvos vietose, todėl fizikinės – cheminės durpių savybės leis įvertinti durpių kilmės įtaką ekstraktų gavimui. Šių įmonių eksploatuojamų durpynų geografinis išsidėstymas pateikiamas 15 paveiksle.



15 pav. Geografinė tiriamų durpynų padėtis

- 1 – Aukštumalos pelkė; 2 – Didžiojo Tyrulio ir Rėkyvos durpynai; 3 – Ežerėlio durpynas;
4 – Šepetos durpynas; 5 – Mūšos Tyrelio durpynas.

Taip pat, pasirinkta tirti tik aukštapelkinio tipo durpės. Šio tipo durpės dėl savo fizikinių – cheminių savybių dažniausiai naudojamos sodininkystėje ir daržininkystėje, priemolių ir priesmėlių fiziniams ir biologiniams savybėms gerinti.

Tam, kad plačiai įvertinti gautus rezultatus į mokslinį tiriamąjį darbą įtrauktos skirtingo susiskaidymo ir išgavimo būdų (blokinės ir trupininės) natūralios durpės, taip pat kelių durpynų substratai bei nurūgštintos durpės. Detali durpių ir durpių substratų informacija atitinkamai pateikiama 5 ir 6 lentelėse.

5 lentelė. Natūralių durpių kilmė

Bandinio nr.	Durpynas	Įmonė	Rūšis
1	Šepetos	UAB „Durpeta“	Natūralios
2	Didžiojo Tyrulio	UAB “Didysis Tyrulis“	Natūralios (gabalinis gavybos būdas)
3	Didžiojo Tyrulio	UAB “Didysis Tyrulis“	Natūralios (trupininis gavybos būdas)
4	Rėkyvos	AB „Rėkyva“	Natūralios
5	Ežerėlio	UAB „Klasmann – Deilmann“	Natūralios
6	Aukštumalos pelkė	UAB „Klasmann – Deilmann“	Natūralios
7	Mūšos tyrelio	UAB „Laveksa“	Natūralios

6 lentelė. Durpių substratų kilmė

Bandinio nr.	Durpynas	Įmonė	Rūšis
8	Rėkyvos	AB „Rėkyva“	Substratas
9	Didžiojo Tyrulio	UAB “Didysis Tyrulis“	Substratas
10	Didžiojo Tyrulio	UAB “Didysis Tyrulis“	Nurūgštintos

Toliau, granulimetrinės ir cheminės durpių ir jų ekstraktų sudėčių analizių rezultatų aprašymai pateikiami pagal 5 ir 6 lentelių numeraciją.

Bandiniai paruošti pagal LST 1957:2006 standartą. Ėminys prasijotas pro 7 mm akučių sietą, siekiant atskirti dideles augalų liekanas tokias kaip plaušai, šakniastiebiai ar kt. augalų dalys.

Dalis ėminio, paimta skaidymui. Bandiniai skaidyti trimis būdais: vandenyje, druskos rūgštyje (1:1) ir karališkame vandenyje. Ištraukos panaudotos cheminei durpių sudėčiai nustatyti.

Kita dalis ėminio džiovinta ore aplinkos temperatūroje ir panaudota ekstrakcijai.

2.3.1. Durpių fizikinės – cheminės savybės

Durpės apibūdinamos kaip organinė nuosėdinė uoliena. Jos susidaro iš pelkių organizmų liekanų, reljefo pažemėjimuose arba ten, kur yra perteklinis vanduo. Vertinant durpių fizikines savybes svarbu įvertinti durpių susiskaidymo laipsnį arba dar vadinamą humusingumo laipsnį. Durpės gali būti priskirtos silpnai, vidutiniškai arba stipriai susiskaidžiusioms durpėms. Šiame darbe tirtos tik vidutiniškai ir stipriai susiskaidžiusios durpės. Susiskaidymas nustatytas vizualiai 16 (pav.) įvertinus durpių spalvą ir struktūrą.



16 pav. Natūralių durpių mėginiai susiskaidymo laipsnio nustatymui

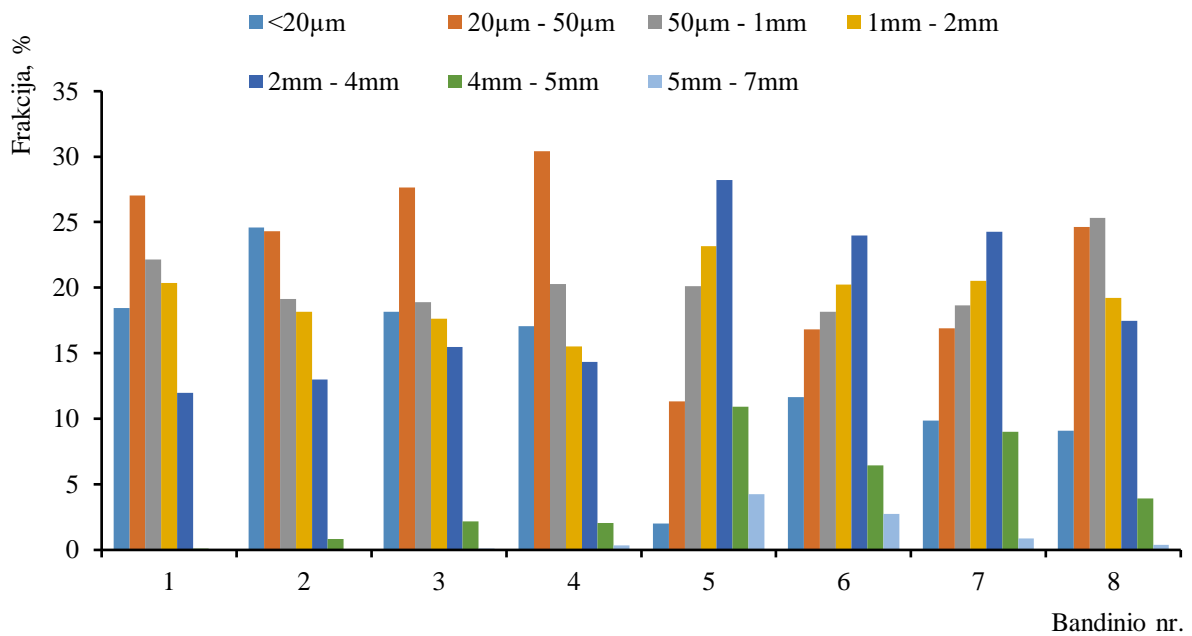
Taip pat, nustatytos durpių ir durpių substratų pH ir pH_{KCl} reikšmės. Durpių pH lemia maistinių elementų tirpumą ir pasiekiamumą dirvožemyje, o pH reikšmė iš dalies gali priklausyti nuo organinės masės kiekio. Rezultatai parodė, kad natūralių durpių pH reikšmė svyruoja nuo 3,0 iki 5,0. Toks pH nėra palankus maistinių elementų įsisavinimui, išskyrus aliuminį ir manganą, tačiau per didelis kiekis šių elementų augaluose gali būti toksiškas. Kita vertus žemas pH rodo, kad organinė masė dirvožemyje pasiekė stadiją, kai išsiskyres amoniakas nitrifikuojamas iki nitratų [41].

Nustatytos durpių substratų pH reikšmės didesnės nei 5,0 tačiau neviršija 7,0. Tai rodo, kad substratai yra pritaikyti tiesioginiam naudojimui – prie šios pH reikšmės lengvai įsisavinami makroelementai ir dauguma mikroelementų. Tyrimo metu taip pat įvertintas laisvai supiltų ir sutankintų durpių tankis. Šios savybės svarbios vertinant pervežimą, sandėliavimą, o taip pat ir cheminio perdirbimo metu – planuojant reaktoriaus tūrį. Susiskaidymo laipsnio ir durpių pH reikšmės pateikiamos 7 lentelėje.

7 lentelė. Natūralių durpių ir durpių substratų charakteristikos

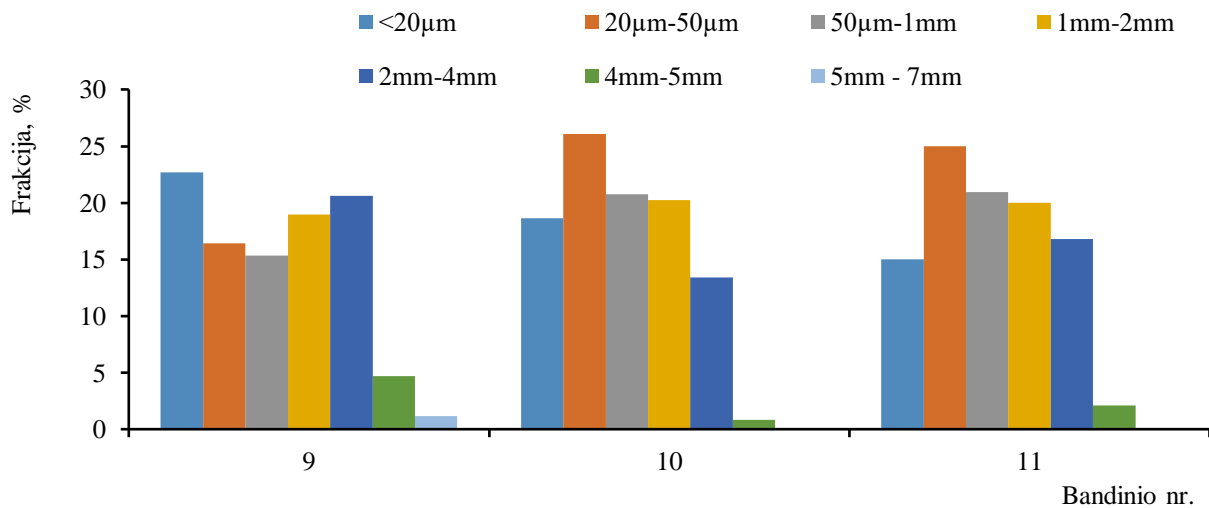
Bandinio nr.	Bandinys	pH	pH _{KCl}	Piltinis tankis, g/cm ³	Sutankintas tankis, g/cm ³	Susiskaidymo laipsnis pagal van Post'ą
1	UAB „Durpeta“, natūralios	4,15	3,66	0,246	0,409	H6
2	UAB „Didysis Tyrulis“, natūralios (trupininės)	4,79	4,08	0,197	0,308	H7
3	UAB „Didysis Tyrulis“, natūralios (gabalinės)	4,00	3,33	0,157	0,302	H7
4	AB „Rėkyva“, natūralios	3,28	2,87	0,171	0,285	H6
5	UAB „Klasmann – Deilmann“, Ežerėlis, natūralios	4,40	3,29	0,245	0,409	H8
6	UAB „Klasmann – Deilmann“, Šilutė, natūralios	4,54	2,89	0,209	0,345	H7
7	UAB „Laveksa“, natūralios	4,45	2,70	0,192	0,295	H5
8	AB „Rėkyva“, substratas	5,74	5,43	0,224	0,380	-
9	UAB „Didysis Tyrulis“, nurūgštintos	6,65	6,16	0,114	0,211	-
10	UAB „Didysis Tyrulis“, substratas	5,72	5,53	0,215	0,342	-

Tęsiant durpių fizikinių savybių tyrimus, buvo nustatyta granulimetrinė durpių ir durpių substratų sudėtis, naudojant skirtingų tankumo pintus sietus. Tyrimui imtas vienodas durpių kiekis, o po sijojimo kiekviena frakcija pasverta atskirai ir perskaičiuota į procentinę dalį. Nustačius granulimetrinę natūralių durpių sudėtį (17 pav.), pastebėta, kad šiaurės Lietuvoje, Didžiojo tyrulio durpyno durpėse vyrauja smulkesnė dalelių frakcija, t.y. 20 – 30 % durpių sudaro 20 – 50 µm frakcija. Tuo tarpu vidurio ir vakarų Lietuvoje – Ežerėlio ir Aukštumalos pelkės durpynuose pastebėta vyraujanti (apie 20 – 25 %) frakcija 2 – 4 mm dydžio. Lyginant durpes pagal gavybos technologiją, trupininio gavybos būdo durpėse frakcijos tolygiai mažėja – nuo smulčiausios iki stambiausios.



17 pav. Natūralių durpių granuliometrinė sudėtis
(bandinių numeraciją ir aprašymą žr. 5 lentelėje)

Nustačius durpių substratų granuliometrinę sudėtį, pastebėta, kad substratuose frakcijos iki 4 mm sudaro panašią 15 – 20 % dalį (18 pav.).



18 pav. Durpių substratų granuliometrinė sudėtis
(bandinių numeraciją ir aprašymą žr. 6 lentelėje)

NPK ir mikroelementų nustatymas

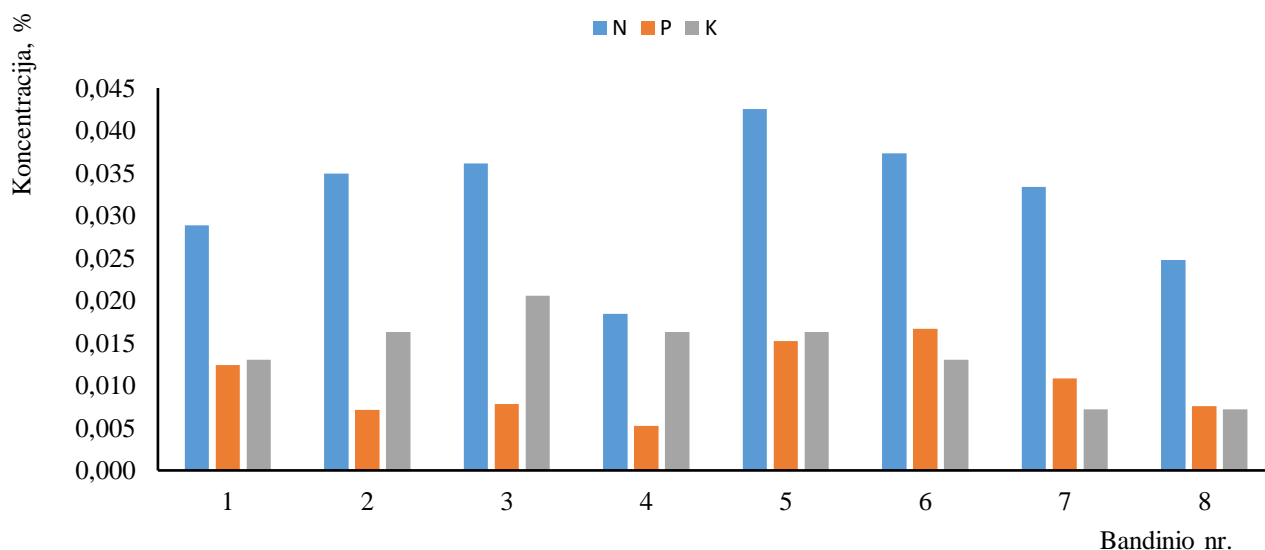
Toliau, siekiant nustatyti durpių mineralinę sudėtį, buvo nustatyti cheminiai makro- ir mikroelementai vandeninėje, druskos rūgšties (HCl) ir karališkojo vandens durpių ištraukose. Skirtingos durpių ištraukos buvo daromos, siekiant palyginti randamų elementų kieki. Analizuojant nustatytų makro elementų koncentracijų rezultatus, didelių skirtumų nepastebėta, tačiau, šiuo atveju skaidymas karališkuoju vandeniu neinformatyvus, dėl nenustatytos azoto koncentracijos.

Nustatinėjant azotą (N), fosforą (P) ir kalį (K) priimta, kad durpių substratai nebus analizuojami, dėl juose jau įmaišytų maistinių elementų. Bendrasis azotas nustatytas Kjeldalio metodu naudojant Devardo lydinį, fosforas – spektrofotometriniu metodu, o kalis – liepsnos fotometriniu metodu. Nustatinėjant azotą, atsisakyta tirti karališkojo vandens ištrauką, dėl karališkojo vandens sudėtyje esančio azoto.

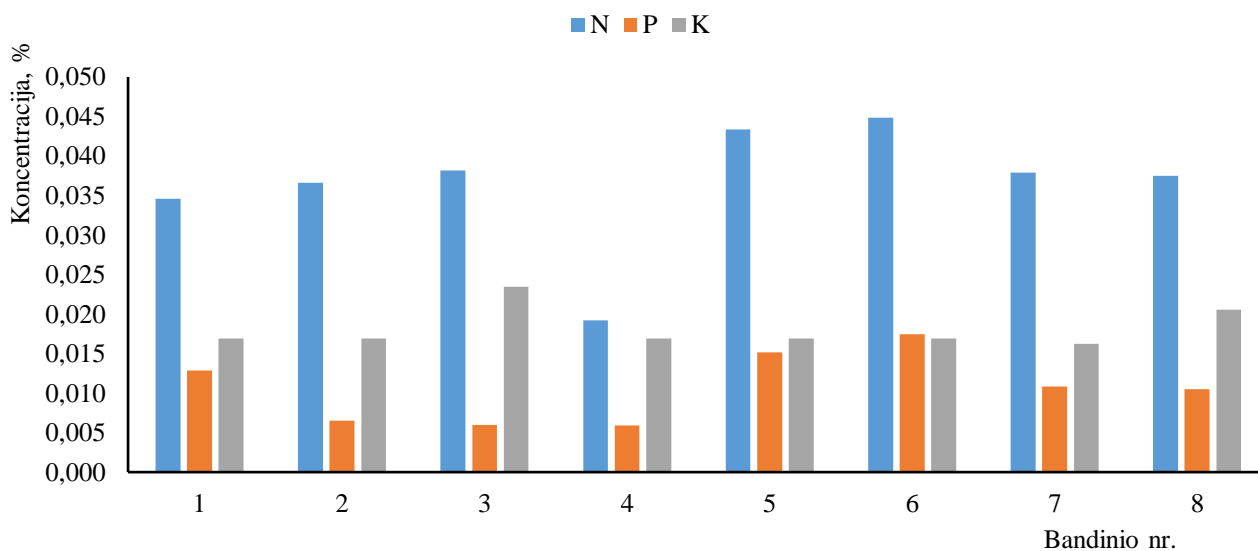
Išanalizavus gautus rezultatus (19 – 21 pav.) pastebėta, kad iš NPK elementų durpėse randamas didžiausias kiekis bendrojo azoto. Tačiau nustatytos maistinių elementų koncentracijos yra mažos. Didžiausia azoto koncentracija siekia 0,05 %, fosforo ir kalio vos 0,02 %.

Lyginant vandeninių durpių ištraukų rezultatus tarpusavyje didžiausia azoto koncentracija (0,045 %) nustatyta UAB „Klasmann – Deilmann“, Ežerėlis įmonės natūraliose durpėse (5 bandinys), o mažiausias kiekis azoto (0,02 %), gautas AB “Rėkyva“ durpėse (4 bandinys). Taip pat šiose durpėse nustatytas mažiausias fosforo kiekis.

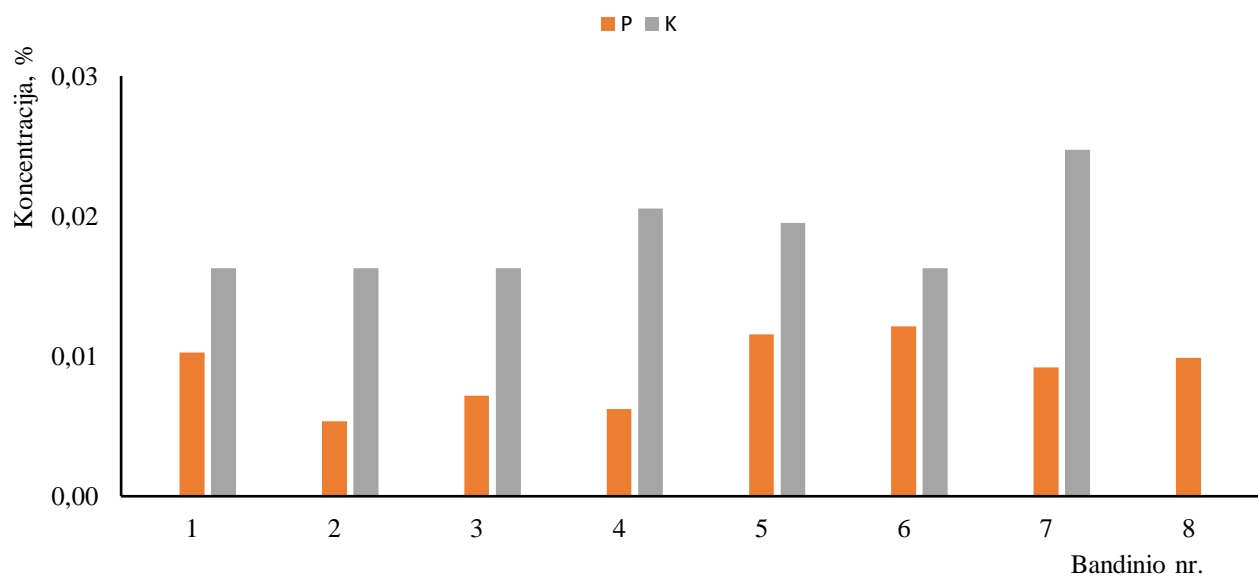
Trupinio ir gabalinio gavybos būdų UAB „Didžiojo tyrulio“ durpėse (2 ir 3 bandiniai) NPK koncentracija yra panaši, taigi, galima daryti išvadą, kad nuo gavybos būdo maistinių elementų kiekis nepriklauso.



19 pav. NPK koncentracija vandeninėje ištraukoje
(bandinių numeraciją ir aprašymą žr. 5 lentelėje)



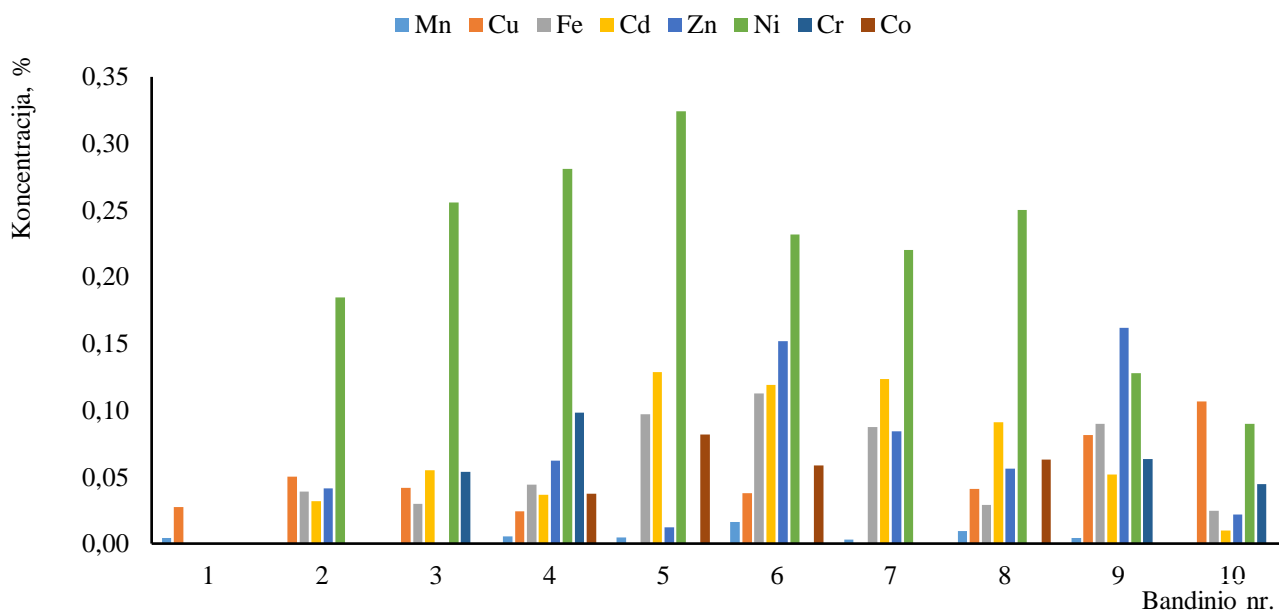
20 pav. NPK koncentracija HCl ištraukoje



21 pav. P ir K koncentracija karališkojo vandens ištraukoje

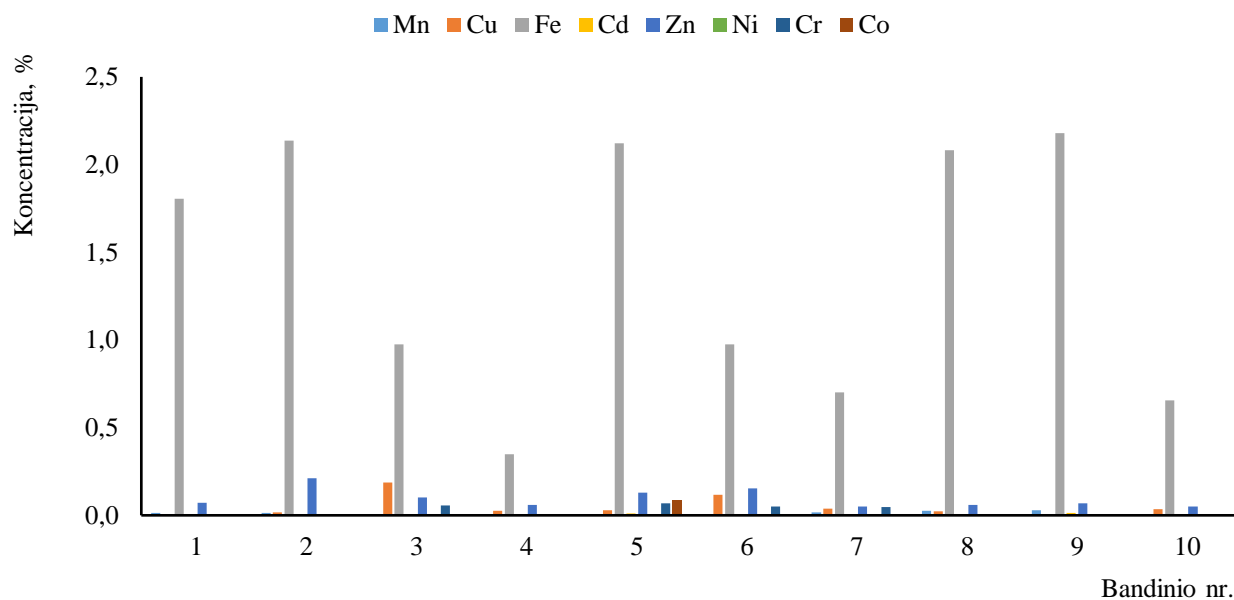
Tęsiant cheminių analizių tyrimus, nustatyti mangano (Mn), vario (Cu), geležies (Fe), kadmio (Cd), cinko (Zn), chromo (Cr) bei kobalto (Co) mikroelementų koncentracijoms naudotos AAS metodikos. Kaip ir mikroelementų nustatymui, tyrimai buvo atlikti nustatant elementų koncentracijas vandeninėje, HCl ir karališkojo vandens ištraukose ir perskaičiuoti įvertinant bandinių paruošimą.

Nustačius mikroelementus vandeninėje ištraukoje (22 pav.) pastebėtas vyraujantis elementas Ni. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad Ni durpėse yra vandenyje tirpių junginių formoje. Šio elemento koncentracija svyruoja nuo 0,0 iki 0,3 %. Kitų mikroelementų koncentracijos svyruoja nuo 0,01 iki 0,15 %.

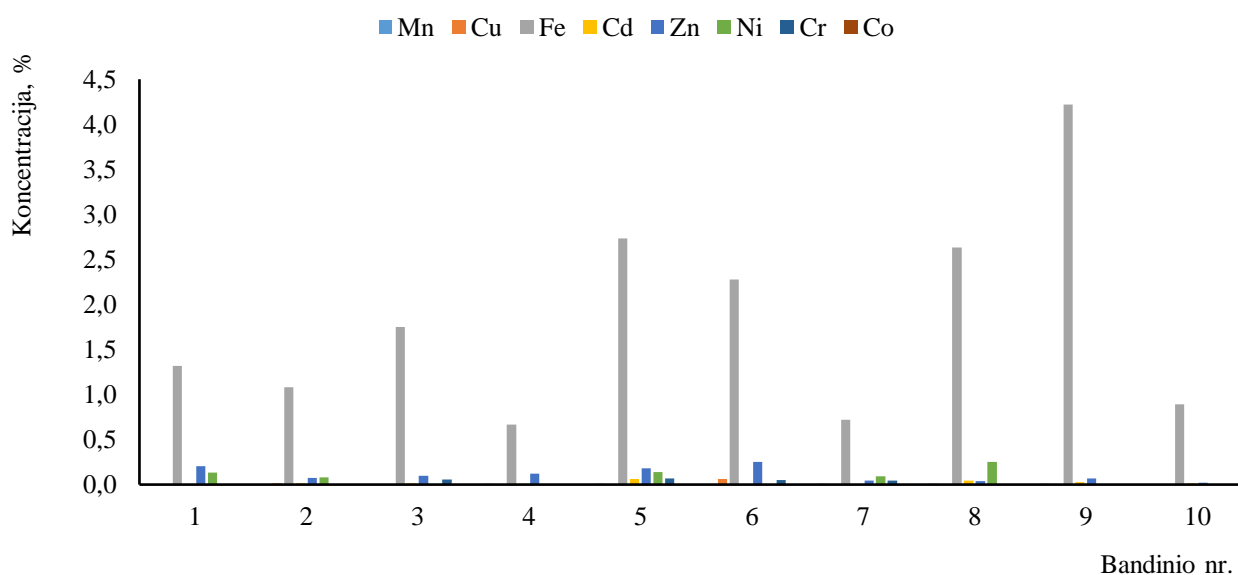


22 pav. Mikroelementų koncentracija vandeninėje durpių ištraukoje
(bandinių numeraciją ir aprašymą žr. 5 – 6 lentelėse)

Druskos rūgštis ir karališkojo vandens ištraukose didžiausias rastas kiekis elemento – geležies. HCl ištraukoje (23 pav.) didžiausias geležies kiekis rastas UAB „Didžiojo Tyrulio“ ir AB „Rėkyvos“ substratuose, taip pat, Didžiojo Tyrulio bei Ežerėlio pelkės durpynuose (2, 5, 8, 9 bandiniai). Čia geležies koncentracija siekia 2,0 %. Karališkojo vandens ištraukoje (24 pav.) didžiausia geležies koncentracija nustatyta UAB „Didžiojo Tyrulio“ durpių substrate (9 bandinys). Čia koncentracija siekė net 4,0 %. Abejose ištraukose, lyginant su geležies koncentracija, kitų mikroelementų aptikta tik pėdsakai. Literatūroje esantys duomenys patvirtina eksperimentiškai gautus rezultatus, kad durpėse yra didelės Fe koncentracijos [6].



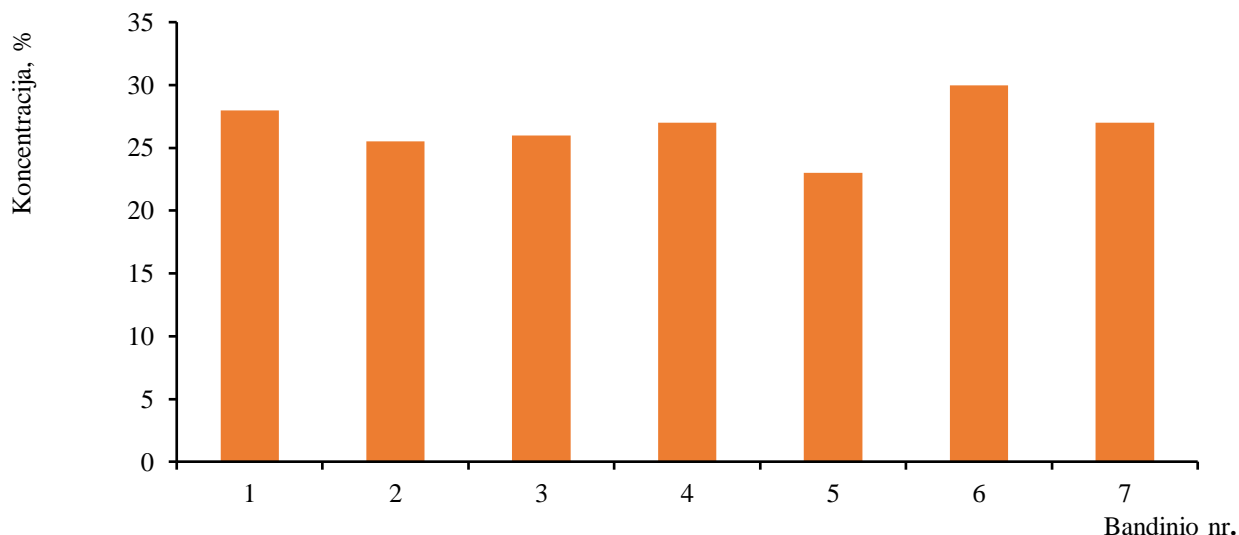
23 pav. Mikroelementų koncentracija HCl durpių ištraukoje



24 pav. Mikroelementų koncentracija karališkojo vandens durpių ištraukoje

Apibendrinus, skirtingais metodais ruoštų bandinių rezultatai, lyginant juos tarpusavyje, skiriasi gana nežymiai, tačiau tai yra žinomas ir analitikos metuose akcentuojamas dalykas.

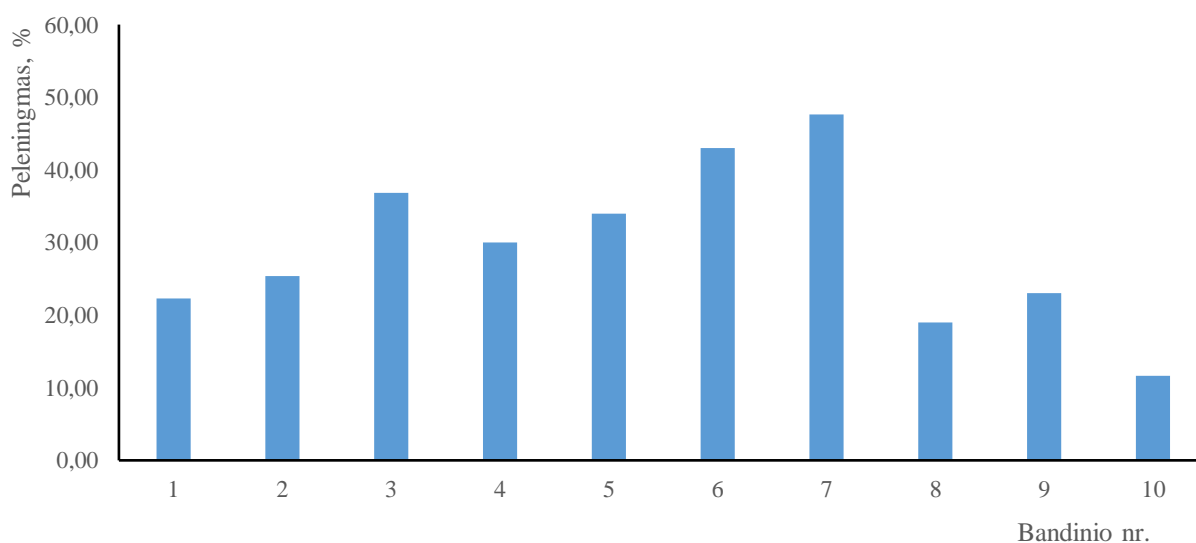
Taip pat, buvo nustatyta anglies koncentracija durpėse. Analizė atlikta modifikuotu Nikitino – Tiurino metodu, naudojant spektrofotometrą. Gautas anglies kiekis pateikiamas 25 paveiksle.



25 pav. Anglies kiekis durpėse
(bandinių numeraciją ir aprašymą žr. 5 lentelėje)

Anglies kiekis durpėse svyruoja nuo 23,0 iki 30,0 %. Pagal literatūroje pateiktus duomenis, humuso rūgščių ekstrakcijai reikėtų rinktis daugiau bendrosios anglies turinčias durpes [33]. Ši rekomendacija aiškinama tuo, kad esant didesniai kiekiui anglies – išskiriamas didesnis kiekis humuso rūgščių.

Tęsiant analizę, nustatytas durpių peleningumas.. Rezultatai apskaičiuoti gravimetriniu metodu, pakartojus bandymą du kartus ir išvedus rezultatų vidurkį. Gauti duomenys pateikiami 26 paveiksle.



26 pav. Durpių peleningumas

Išanalizavus gautus rezultatus, pastebėta, kad didžiausias pelenų kiekis yra durpėse, kurioms nustatytas mažiausias susiskaidymo laipsnis, t.y. Aukštumalos pelkės, Rėkyvos durpyno durpės. Čia pelenų kiekis siekia beveik 50 %. Tuo tarpu, durpių substratų peleningumas buvo 2 – 3 kartus mažesnis (8 – 10 bandiniai). Taigi, galima daryti išvada, kad mažiau susiskaidžiusios aukštapelkinio tipo durpės yra panašios į žemapelkinio tipo durpes, kurios naudojamos kuro gamybai dėl savo kaitrumo.

Moksliniuose darbuose ir apžvalgose yra nurodoma, kad durpės yra daugiakomponentė sistema, sudaryta iš organinės ir mineralinės dalies. Mineralinės dalies sudėties išsiaiškinimui buvo atlikta durpių ėminių rentgenodifrakcinė analizė, kurios duomenys tik patvirtina cheminių junginių gausą durpėse. Gauti duomenys parodė, kad bandiniuose yra SiO_2 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 ir kt. junginių. Durpių mineralinėje dalyje aptinkami silicio dioksido, kalcio, geležies, aliuminio, fosforo, kalio, natrio, mangano, magnio, sieros ir kiti elementai. Šių elementų kiekiai svyruoja gana plačiame intervale ir labiausiai tai nulemiantis faktorius yra susidarymo sąlygos (susiskaidymo laipsnis).

Lyginant tarpusavyje skirtingų vietovių durpių duomenis stebimos tos pačios smailės. Atitinkančios SiO_2 , kalcio, magnio fosfatų, CaCO_3 ir kitų junginių difrakcinius atspindžius. Skiriasi tiek smailių intensyvumas, tiek ir jų kiekiai. Todėl šie duomenys patvirtina, kad mineralinė sudėtis yra besiskirianti.

2.3.2. Humuso rūgščių gavimas

Iš literatūros apžvalgos žinoma, kad humuso rūgštys iš durpių gaunamos šarminės ekstrakcijos proceso metu. Tyrimo metu naudota durpių frakcija $< 2 \mu\text{m}$, o durpių ir ekstrahento santykis parinktas 1:20. Prie tokio santykio, naudojant pačią smulkiausią durpių frakciją durpės pilnai apsemiamos ir nesugeria viso ekstrahento. Naudojant didesnius kiekius, galima būtų naudoti stambesnę frakciją. Naudojantis literatūra bei eksperimentų rezultatais parinktas tinkamas ekstrahentas ir jo koncentracija, taip pat nustatyta optimali ekstrakcijos trukmė. Visų atliktų bandymų metu durpės užpiltos ekstrahentu (1:20) ir maišytos purtyklėje. Praėjus nustatytam purtymo laikotarpiui, durpės nufiltruotos. Tyrimo metu tirtos fizikinės ekstrakto savybės, nustatytas humuso rūgščių kiekis bei nuosėdų svoris. Optimaliausi ekstrakcijos proceso parametrai pasirinkti toliau aprašyta eiga.

Ekstrahento pasirinkimas

Ekstrahento pasirinkimui ieškota informacijos literatūroje. Aprašyti tyrimai [32, 33] parodė, kad humuso rūgščių išskyrimui dažniausiai naudojama viena iš trijų medžiagų: kalio šarmas, natrio šarmas arba natrio pirofosfatas. Kadangi KOH ir NaOH plačiau naudojami humuso rūgščių išskyrimui iš durpių ir kt. kompostų, toliau svarstyti tik šie du pasirinkimai. Pagal Brazilijoje atlikto tyrimo duomenis [33], pasirinkta naudoti KOH, kaip efektyvesnį ekstrahentą. Naudojant KOH išskirtas didesnis kiekis humuso rūgščių iš

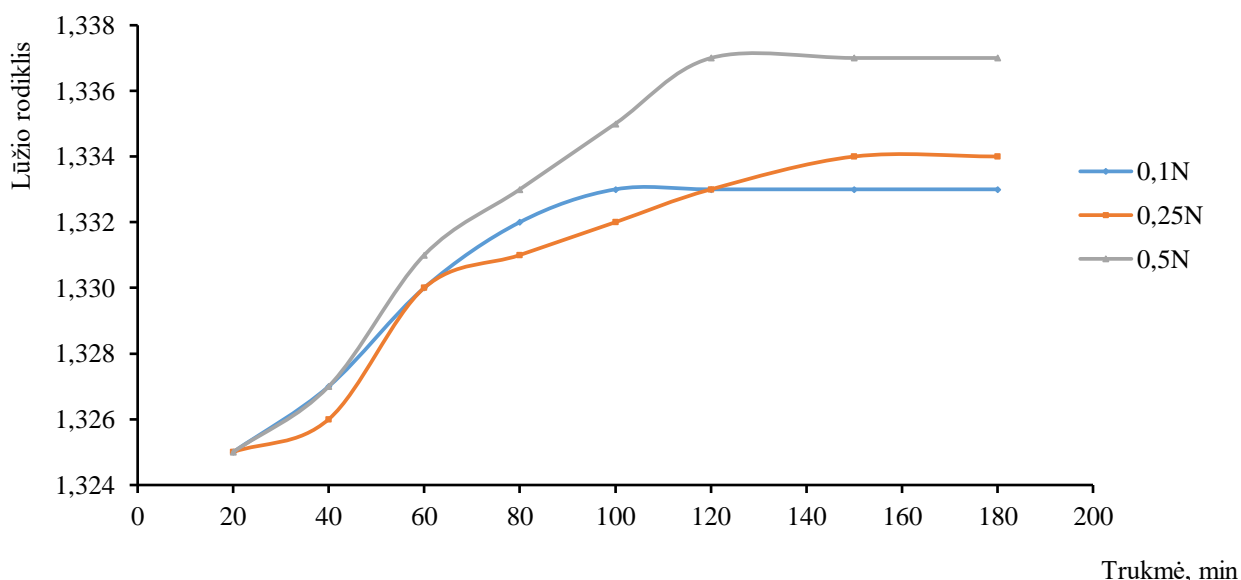
durpių, be to, šis ekstrahentas papildomai aprūpina ekstraktą makroelementu kaliumi, kas praturtina jo maistinę sudėtį.

Ekstrahento koncentracijos ir ekstrakcijos trukmės pasirinkimas

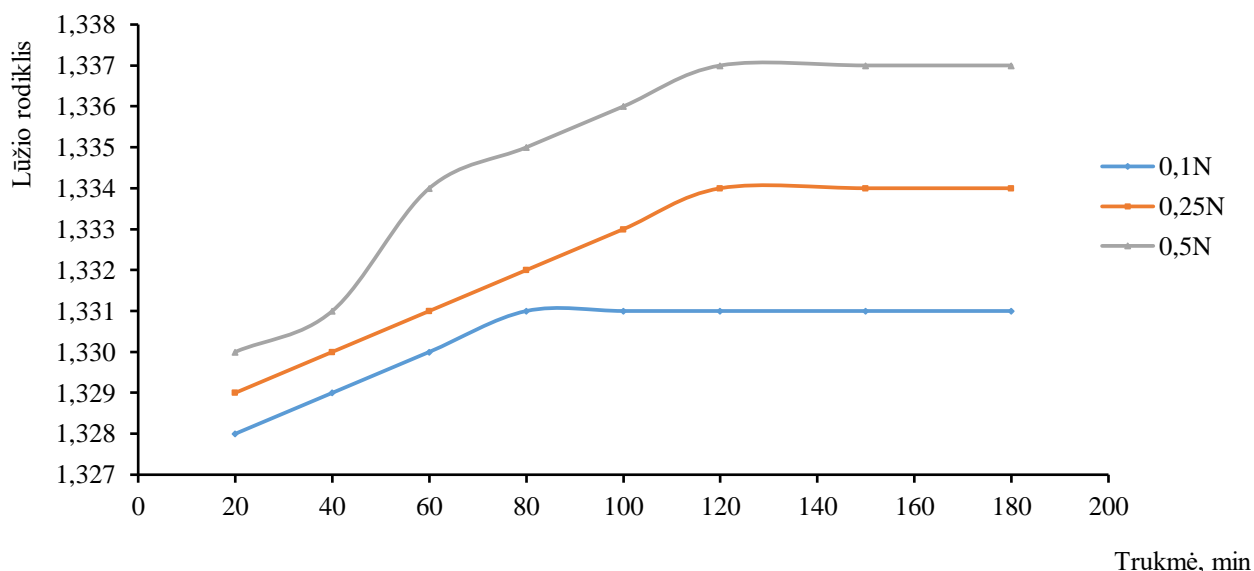
Ekstrahento koncentracija parinkta vykdant ekstrakcijos procesą kambario temperatūroje, naudojant trijų skirtingų koncentracijų ekstrahentus: 0,1 N, 0,25 N ir 0,5 N. Tyrimo metu buvo stebimas lūžio rodiklio pokytis esant skirtingai sąveikos trukmei. Tyrimas buvo kartotas trimis pakartojimais naudojant UAB „Durpeta“ ir UAB „Klasmann – Deilmann“, Ežerėlis natūralias durpes.

Tyrimo metu pastebėta, kad ekstrakcijos metu naudojant 0,1N lūžio rodiklis nusistovi greičiau, tačiau naudojant didesnės koncentracijos tirpalus pasiekiamos didesnės lūžio rodiklio reikšmės. Didesnės lūžio rodiklio reikšmės dažniausiai parodo, kad tirpale yra didesnis kiekis makromolekulių [42]. Jau žinoma, kad huminės ir fulvinės rūgštys sudarytos iš stambių makromolekulinių junginių, taigi, galima daryti išvadą, kad didėjant lūžio rodiklio reikšmei ekstrakto yra daugiau ištirpusių humuso rūgščių.

Pateikiamos UAB „Durpeta“ ir UAB „Klasmann – Deilmann“ (Ežerėlis) natūralių durpių ekstrakto lūžio rodiklio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės (27 ir 28 pav.). Lyginant šiuos du pavyzdžius, matoma, kad ne visuomet ekstrakcija vyksta tolygiai. Pavyzdžiui, pirmuoju atveju, išekstrahuotas humuso rūgščių kiekis su 0,25 N KOH tirpalu buvo mažesnis nei ekstrahuojant su 0,1 N KOH tirpalu. Kadangi ekstrakcija buvo vykdoma identiškomis sąlygomis lygiagrečiai, tai lemti galėjo natūralių durpių organinė sudėtis, t.y. huminių medžiagų koncentracija pradiniam bandinyje.

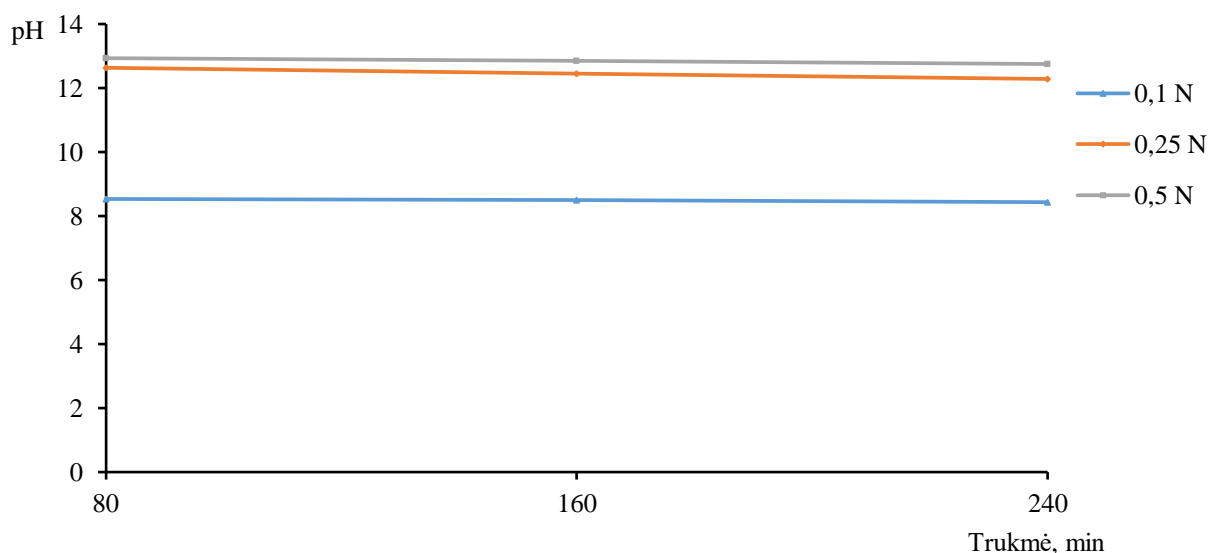


27 pav. Ekstrakto iš natūralių UAB „Durpeta“ durpių lūžio rodiklio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms.



28 pav. Ekstrakto iš natūralių UAB „Klasmann – Deilmann“, Ežerėlis durpių lūžio rodiklio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms

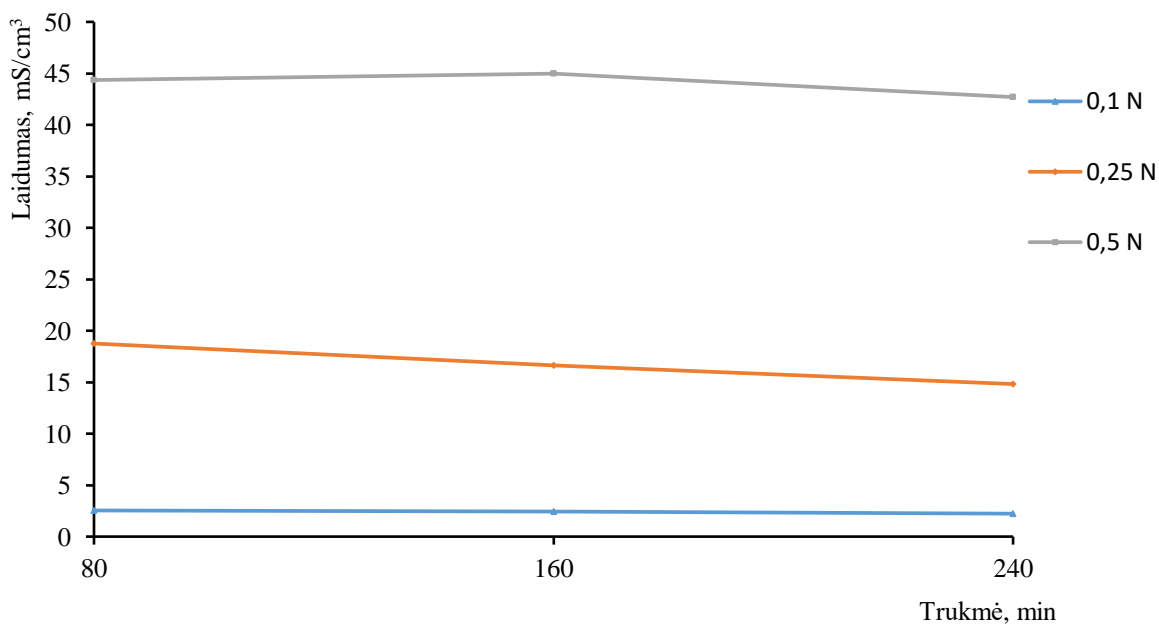
Pagal eksperimento tiriant lūžio rodiklį duomenis ir siekiant išgauti kuo didesnę humuso rūgščių kiekį ir tuo pačiu sukurti pakankamai ekonomišką gamybos technologiją, buvo nuspręsta nenaudoti didesnio nei 0,5 N KOH tirpalo koncentracijos. Taip pat, naudojant didesnę negu 0,5 N KOH koncentraciją, ekstraktas įgautų dar didesnę pH reikšmę (29 pav.), kas vėliau gali lemti didelį pH pasikeitimą skystosiose trąšose, o tuo pačiu ir neigiamai paveikti augalus bei dirvožemį.



29 pav. Ekstrakto pH vertės priklausomybė nuo trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms

Taigi, pagal gautus rezultatus, pastebėta, kad pH reikšmė priklauso nuo ekstrakto koncentracijos ir didinant ekstrakcijos proceso trukmę išlieka pastovi.

Elektrinis laidumas parodo ištirpusių druskų kiekį. Tyrimo metu nustatytas ekstrakto elektrinio laidumo pokytis, naudojant 0,1 N, 0,25 N ir 0,5 N KOH tirpalus, esant skirtingai ekstrakcijos trukmei (30 pav).

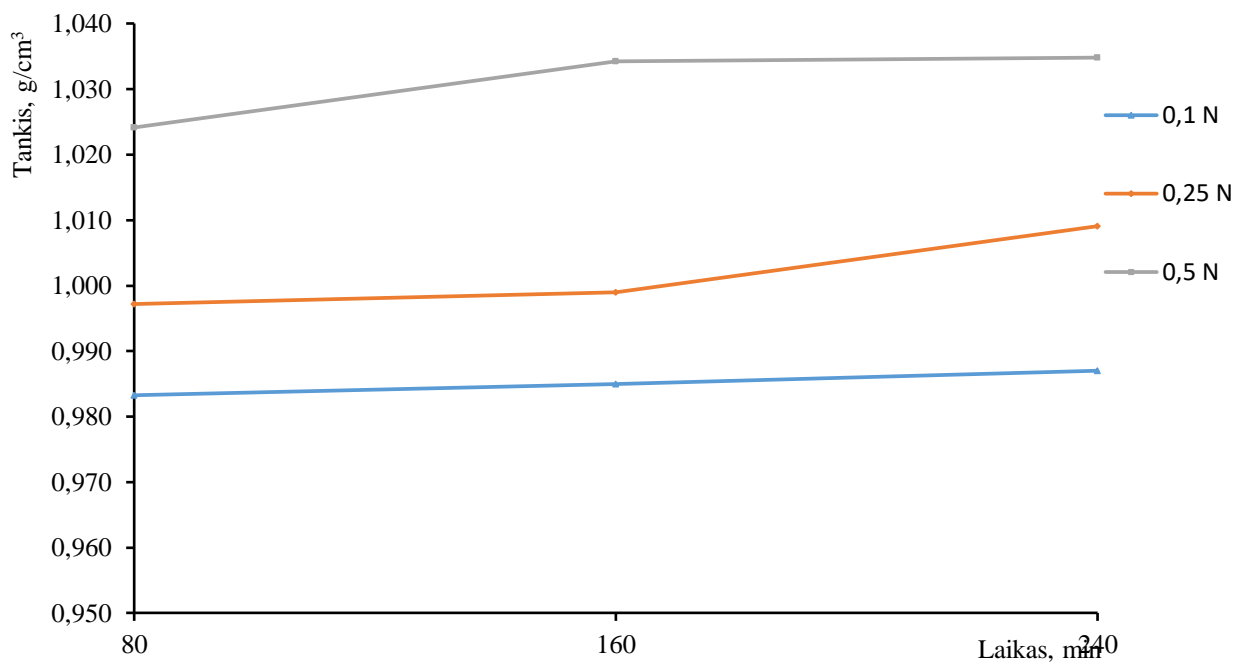


30 pav. Ekstrakto elektrinio laidumo priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės esant skirtingoms KOH koncentracijoms

Pastebėtas ryškus skirtumas tarp gautų naudojant skirtingų koncentracijų ekstrahento ekstraktų elektrinių laidumų. Naudojant 0,5 N KOH nustatytas laidumas siekė 45 mS/cm³. Palyginimui, 0,1 N KOH koncentracijos mėginių elektrinis laidumas siekė vos 3 mS/cm³. Taigi, priimta, kad esant 0,5 N KOH koncentracijai, ekstrakto ištirpsta daugiau humuso rūgščių, o tai galimai lemia ir didesnę maistinių elementų pasiekiamumą.

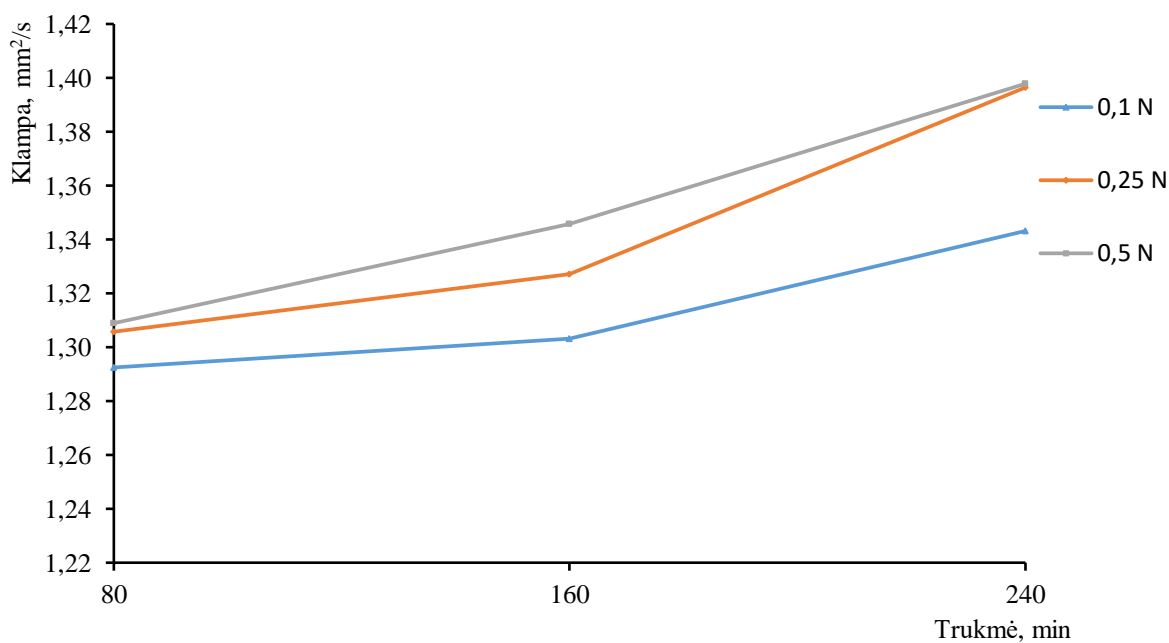
Ekstrakcijos proceso trukmė parinkta pagal tirpalo fizikinius parametrus po 80, 160 ir 240 min. Šį laiko intervalą pasirinkta tirti pagal literatūros duomenis: jau atliktų tyrimų duomenimis [32, 33], rekomenduojama ekstrakcijos trukmė ne didesnė nei 4 h (240 min), nes esant per ilgam laikotarpiui, gali prasidėti huminių rūgščių oksidacija. Tyrimo metu buvo nustatytos tankio, klampos bei laidumo reikšmės tam tikru laiko momentu. Šie duomenys taip pat padėjo užtvirtinti ekstrahento koncentracijos pasirinkimo teisingumą.

Analizuojant gautus duomenis pastebėta, kad ilgėjant ekstrakcijos trukmei, didėja ekstrakto tankio bei klampos reikšmės. Duomenys pateikti 31 paveiksle. Po 240 min ekstrakcijos nustatyta 1,035 g/cm³ ekstrakto tankis, esant 0,5 N KOH ekstrahentui. Tuo tarpu 0,1 N gautas tankis siekė 0,980 g/cm³.



31 pav. Ekstrakto tankio priklausomybė nuo ekstrakcijos trukmės, esant skirtingoms KOH koncentracijoms

Stebint klampos pokyčius (32 pav.) didžiausia reikšmė, $1,400 \text{ mm}^2/\text{s}$, gauta esant 0,5 N ir 0,25 N KOH koncentracijoms. Abiem atvejais reikšmės pakilo nuo $1,300 \text{ mm}^2/\text{s}$, tačiau naudojant 0,25N KOH reikšmė kilo lėčiau.



32 pav. Ekstrakto klampos pokytis per laiką naudojant skirtingas KOH koncentracijas

Tyrimo metu nustatytos optimalios sąlygos ekstrakcijos procesui naudojant natūralias durpes:

- Durpių frakcija $< 2 \mu\text{m}$;
- Durpių – ekstrahento santykis 1:20;
- Ekstrahentas: 0,5 N KOH;
- Ekstrakcijos laikas – 4 h, kai ekstrahentas nuolat maišomas;

Po 4 h gauti ekstraktai nufiltruoti, nuosėdos išdžiovintos ir pasvertos nuosėdų kiekiui įvertinti, o ekstraktai panaudoti fizikinėms – cheminėms savybėms ir humuso rūgščių kiekiui nustatyti.

2.3.3. Humuso rūgščių ekstraktų savybės

Fizikinių – cheminių savybių tyrimai buvo atlikti dešimt durpių mėginių, įskaitant skirtingo išgavimo natūralias durpes bei durpių substratus. Eksperimente buvo naudojami tik ekstraktai ekstrahuoti vienos partijos metu, esant identiškoms eksperimento sąlygoms. Nufiltravus ekstrahuotus tirpalus, buvo nustatytos fizikinės savybės, huminių ir fulvinių rūgščių kiekiai.

Fizikinių savybių tyrimai

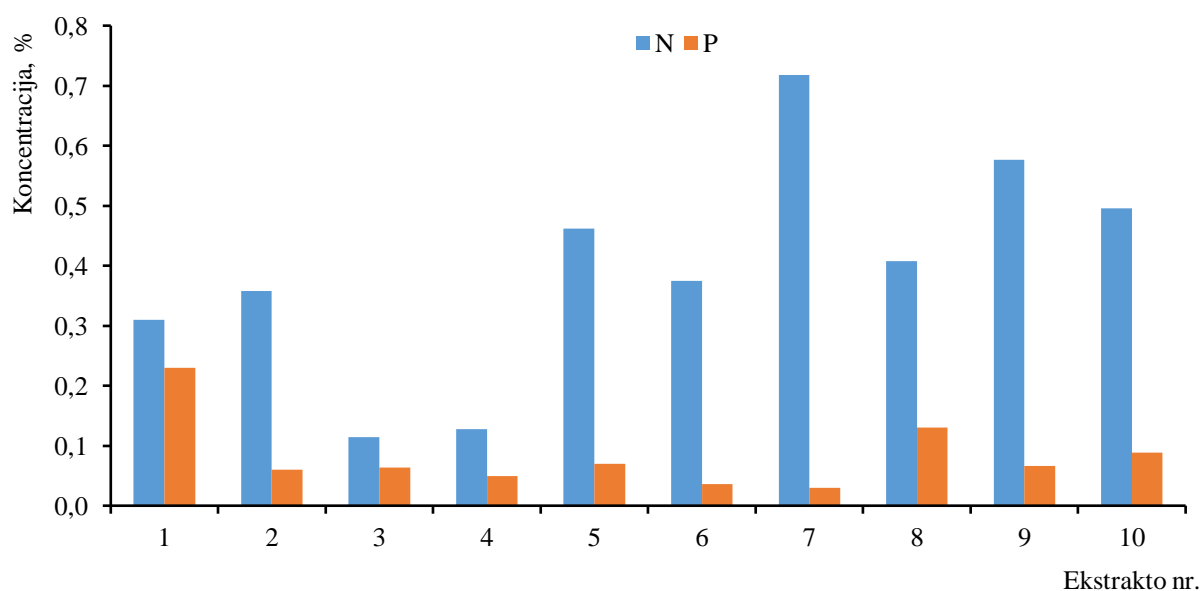
Nustatytos fizikinių parametrų reikšmės buvo gana panašios. Eksperimento rezultatų duomenyse natūralių durpių ekstraktai ryškiai neišsiskyrė nuo durpių substratų bandinių. Nustatytos pH reikšmės svyravo nuo 12,00 iki 13,00. Lūžio rodiklis siekė 1,338, o tankis apie $1,015 \text{ g/cm}^3$. Minimali nustatyta kinematinė klampa lygi $1,367 \text{ mm}^2/\text{s}$, maksimali – $1,468 \text{ mm}^2/\text{s}$. Elektrinis laidumo reikšmės skyrėsi šiek tiek ryškiau nei kiti fizikiniai parametrai. Tai galėjo lemti skirtingų durpynų durpėse esančių makro- ir mikroelementų, taip pat humuso rūgščių kiekis. Taip pat, ši savybė galėtų būti naudojama pramoninėje gamyboje kaip kokybės rodiklis, dėl savo aiškios priklausomybės nuo ekstrakcijos trukmės ir ekstrahento koncentracijos.

8 lentelė. Humuso rūgščių ekstraktų fizikinės savybės
(bandinių numeraciją ir aprašymą žr. 5 – 6 lentelėse)

Bandinio Nr.	pH	Lūžio rodiklis	Elektrinis laidumas, mS/cm ³	Tankis, g/cm ³	Klampa	
					Kinematinė, mm ² /s	Dinaminė, mPa·s
1	13,05	1,337	40,2	1,016	1,452	1,475
2	13,05	1,338	47,7	1,018	1,388	1,413
3	13,12	1,338	46,7	1,016	1,393	1,415
4	12,91	1,338	40,1	1,016	1,367	1,389
5	12,94	1,337	33,3	1,015	1,468	1,490
6	13,01	1,337	42,1	1,018	1,421	1,447
7	13,04	1,338	47,8	1,017	1,407	1,431
8	13,55	1,338	54,2	1,016	1,394	1,416
9	13,92	1,338	42,6	1,018	1,446	1,472
10	13,43	1,337	41,8	1,016	1,388	1,410

Makroelementų nustatymas

Tęsiant tyrimą buvo nuspręsta nustatyti ekstraktuose esančių makroelementų (N ir P) koncentraciją. Kadangi ekstrahento tirpalu pasirinktas 0,5 N KOH, makroelemento kalio nustatymo buvo atsisakyta. Gautas azoto ir fosforo koncentracijos pateikiamos 33 paveiksle.



33 pav. Humuso rūgščių ekstraktų N ir P koncentracijos

Nustatytos kalio šarmo tirpaluose makroelementų N ir P koncentracijos yra didesnės nei pradiniuose durpių mėginiuose, tai leidžia teigti, kad visas durpėse buvęs kiekis pereina į ekstraktą ir tai gali būti susiję su literatūroje [6] pateiktais duomenimis apie skirtingų elementų tirpumą priklausomai nuo pH.

Humuso rūgščių nustatymas

Humuso rūgščių kiekis ekstraktuose nustatytas naudojant metodiką, kurios principas huminių ir fulvinių rūgščių skirtingas tirpumas šarmuose ir rūgštyse. Gauti rezultatai pateikiami 9 lentelėje.

9 lentelė. Humuso rūgščių kiekis ekstraktuose

Durpės	Huminės rūgštys, %	Fulvinės rūgštys, %
UAB "Durpeta", Natūralios	14,38	0,31
UAB "Didysis Tyrulis", natūralios	16,56	0,32
AB "Rėkyva", natūralios	12,32	0,22
UAB „Klasmann – Deilmann“, Ežerėlis, natūralios	25,87	0,76
UAB „Klasmann – Deilmann“, Šilutė, natūralios	15,31	0,60
UAB "Laveksa", natūralios	13,18	0,55

Didžiausias huminių rūgščių kiekis 25,87 % nustatytas UAB „Klasmann – Deilmann, Ežerėlis“ natūralių durpių ekstrakto, o mažiausias AB „Rėkyva“ įmonės durpių ekstrakto. Nustatytas huminių rūgščių kiekis – 12,32 %. Fulvinių rūgščių kiekis visuose bandiniuose nesiekė 1 %, tačiau Ežerėlio durpyno durpėse šių rūgščių rasta daugiausiai (0,76 %).

Lyginant natūralių durpių ekstraktuose esančių humuso rūgščių kiekius pagal durpių susiskaidymo laipsnį, daugiausiai susiskaidžiusios, Ežerėlio durpyno durpės, išsiskiria didesniu kiekiu humuso rūgščių. Todėl, galima daryti prielaidą, kad išskiriamas humuso rūgščių kiekis priklauso nuo durpių susiskaidymo laipsnio.

Ekstrakcijos proceso metu, humuso rūgštys pereina į tirpią fazę, o tuo tarpu huminai lieka kietojoje fazėje, nuosėdų pavidalu. Siekiant nustatyti, kokia dalis humuso rūgščių išekstrahuojama, buvo įvertintas po ekstrakcijos likusių nuosėdų svoris. Duomenys pateikiami 10 lentelėje.

10. Ekstrakcijos proceso metu susidariusių nuosėdų kiekis (%)

Bandinio nr.	Nuosėdų svoris po džiovavimo, %
1	79,57
2	89,19
3	86,83
4	81,25
5	66,99
6	81,65
7	88,23
8	77,77
9	77,37
10	86,77

Nuosėdų svoris po ekstrakcijos buvo įvertintas procentine dalimi mėginio, pasverto ekstrakcijai, svorio. Pagal gautus rezultatus, pastebėta, kad nuosėdų svoris kinta nuo 67,00 iki 89 %. Taigi, galima daryti prielaidą, kad ekstrakcijos proceso metu apie 30 % humuso rūgščių ištirpsta ir pereina į ekstraktą, o likusioji dalis yra netirpūs šarminiame pH junginiai – huminai.

2.3.4. Skystųjų azoto trąšų su humuso rūgščių ekstraktais gavimas ir stabilumo įvertinimas

Siekiant išsiaiškinti, ar gauti humuso rūgščių ekstraktai yra suderinami su mineralinėmis trąšomis pagaminti humuso rūgščių mišiniai su KAS – 32 tirpalu. Pridedamas humuso rūgščių kiekis 0,5 %, 1 %, 2 % ir 5 % (34 pav.).



34 pav. KAS – 32 su humuso rūgščių priedu tirpalai

Gauti tirpalai skyrėsi savo spalva – esant didesniai humuso rūgščių kiekiui tirpalo spalva buvo tamsesnė. Taip pat, sumaišius ekstraktus su KAS – 32, tirpalai nekoaguliavo, išliko skaidrūs, neiškrito nuosėdos. Įvertintos humuso rūgščių iš natūralių KAS – 32 mišinio fizikinės savybės pateikiamos 11 – 14 lentelėse.

11 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš UAB „Durpeta“ natūralių durpių priedu fizikinės savybės

Humuso rūgščių pridėtas kiekis, %	pH	Elektrinis laidumas, mS/cm ³	Klampa, mm/s ²	Tankis, g/cm ³	Lūžio rodiklis	Kristalizacijos temperatūra, °C
0,0	7,18	100, 2	5,26	0,701	1,490	0,0
0,5	7,20	104,4	5,17	0,683	1,461	-1,8
1,0	7,24	106,1	5,13	0,701	1,460	-2,4
2,0	7,35	111,4	4,84	0,685	1,468	-2,5
5,0	7,60	123,7	4,57	0,698	1,455	-6,0

12 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš UAB „Didysis Tyrulis“ natūralių durpių priedu fizikinės savybės

Humuso rūgščių pridėtas kiekis, %	pH	Elektrinis laidumas, mS/cm³	Klampa, mm/s²	Tankis, g/cm³	Lūžio rodiklis	Kristalizacijos temperatūra, °C
0,0	7,18	100, 2	5,26	0,701	1,490	0,0
0,5	7,23	104,8	5,14	0,697	1,459	-1,7
1,0	7,29	106,5	5,07	0,682	1,458	-2,4
2,0	7,38	110,8	4,87	0,673	1,457	-2,6
5,0	7,61	120,8	4,55	0,614	1,455	-5,8

13 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš UAB Klasmann - Deilmann“, Ežerėlis natūralių durpių priedu fizikinės savybės

Humuso rūgščių pridėtas kiekis, %	pH	Elektrinis laidumas, mS/cm³	Klampa, mm/s²	Tankis, g/cm³	Lūžio rodiklis	Kristalizacijos temperatūra, °C
0,0	7,18	100, 2	5,26	0,701	1,490	0,0
0,5	7,19	104,3	5,22	0,689	1,467	-2,1
1,0	7,24	106,9	5,15	0,699	1,459	-2,7
2,0	7,28	110,8	4,89	0,684	1,445	-2,8
5,0	7,46	122,2	4,56	0,695	1,430	-6,0

14 lentelė. KAS – 32 su humuso rūgščių iš AB „Rėkyva“ natūralių durpių priedu fizikinės savybės

Humuso rūgščių pridėtas kiekis, %	pH	Elektrinis laidumas, mS/cm ³	Klampa, mm/s ²	Tankis, g/cm ³	Lūžio rodiklis	Kristalizacijos temperatūra, °C
0,0	7,18	100,2	5,26	0,701	1,490	0,0
0,5	7,22	103,9	5,24	0,683	1,469	-1,7
1,0	7,24	105,6	5,18	0,697	1,464	-1,9
2,0	7,38	111,0	4,85	0,689	1,454	-2,3
5,0	7,55	123,1	4,60	0,690	1,449	-5,7

Nustatytos pH ir elektrinio laidumo reikšmės proporcingai didėja, esant didesniai humuso rūgščių priedui. Tuo tarpu, klamos ir lūžio rodiklio reikšmės atitinkamai mažėja. Taip pat nustatyta kristalizacijos temperatūra parodė, kad įterpus humuso rūgščių ekstrakto kristalizacijos temperatūra mažėja.

Nors skystąsias azoto trąšas KAS – 32 sumaišius su humuso rūgščių ekstraktais žymių pokyčių nepastebėta, tyrimo metu nuspręsta palikti produktus nusistovėti ir įvertinti stabilumą. Fizikinės savybės išmatuotos praėjus 1 mėnesio laikotarpiui, įsitikinti ar tirpalai išliko stabilūs, ar įvyko esminių pokyčių. Tirpalai buvo laikomi kambario temperatūroje, dienos šviesoje, sandariai uždaryti. Nustačius pH, elektrinio laidumo, tankio, lūžio rodiklio bei kristalizacijos temperatūras, gauti pakitimai nežymūs, esminių pokyčių nepastebėta.

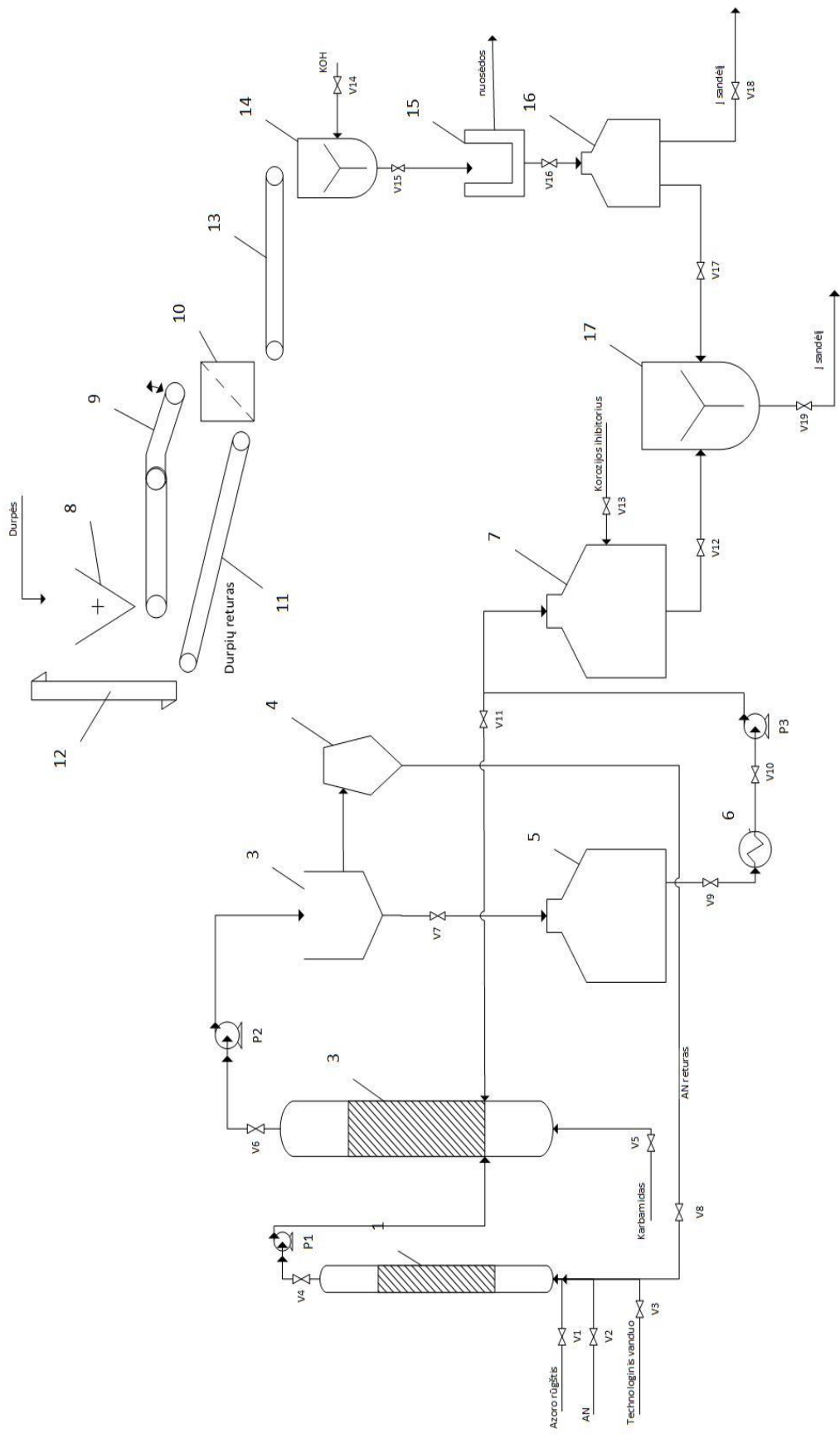
Gautas humuso rūgščių ekstraktas vizualiai panašus su rinkoje siūlomais huminių rūgščių ekstraktais. Produktas išliko stabilus tiek laikomas vienas, tiek sumaišytas su KAS – 32 trąšomis. Tačiau, lyginant su rinkoje parduodamais ispaniškais „Humicop“ ir „Humistar“ (huminių rūgščių ekstraktai iš leonarditų), gauto produkto sudėtyje esantis huminių rūgščių kiekis (> 12,84 %) buvo didesnis už rinkoje siūlomų ekstraktų sudėtyje esančių huminių rūgščių kiekį, o fulvinių rūgščių išekstrahuoti pavyko ženkliai mažiau. Rinkoje siūlomi savo sudėtyje turintys 3 – 4 % fulvinių rūgščių ekstraktai, tuo tarpu gautųjų ekstraktų sudėtyje fulvinių rūgščių iki 1 %. Taigi, ekstrahuojant kompostus – šiuo atveju durpes, gaunamas didesnis kiekis huminių rūgščių ir mažesnis kiekis fulvinių rūgščių, nei ekstrahuojant leonarditus.

3. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Pagal atliktų humuso rūgščių gavimo analizių rezultatus bei atlikus suderinamumo su KAS skystosiomis trąšomis eksperimentą, parengta KAS su humuso rūgščių priedu gamybos technologinė schema. Technologinė linija nesudėtinga ir universali. Gaminamas skystas produktas, todėl gamybos technologija nereikalauja sudėtingų agregatų, Pagrindinės gamybos stadijos šiam produktui būtų:

- KAS tirpalo gamyba;
- Humuso rūgščių ekstrakcija;
- Gautų tarpinių produktų sumaišymas.

Gaminant pagal šią technologiją būtų galimybė keisti KAS tirpalo bei humuso rūgščių koncentraciją galutiniame produkte. Principinė technologinė schema pateikta 35 paveiksle. Technologinėje schemoje nurodytos pagrindinės žaliavos bei techninė įranga, numatytas tiek durpių returas, tiek KAS tirpalo recirkuliacija.



35 pav. KAS su humuso rūgščių priedu technologinė gamybos schema

- 1, 2 – sumaišytuvai; 3 – separatorius; 4 – skruberis neutralizatorius; 5, 7 – KAS tirpalo talpos; 6 – šaldytuvas; 8 – smulkintuvas;
 9, 11, 12, 13 – transporteriai, 10 – sietas; 14, 17 – maišyklės; 12 – centrifuga su filtru; 16 – humuso rūgščių ekstrakto talpykla; V1 –
 V18 – vožtuvai; P1 – P3 – siurbliai.

AN tirpalas ($120 \div 170$ °C) temperatūros bei (≥ 86 %) koncentracijos apšildomu vamzdžių siurbliu tiekiamas į sumaišytuvo (1) apatinę dalį. Karbamido tirpalo laisvo amoniako neutralizavimui į sumaišytuvo (1) apatinę dalį tiekama azoto rūgštis. Reikiamos gaminamo KAS tirpalo azoto koncentracijos užtikrinimui, į sumaišytuvo apatinę dalį tiekiamas garo kondensatas. Visi šie išvardinti susimaišę srautai, iš sumaišytuvo, $100 \div 150$ °C temperatūros, patenka į sumaišytuvo (2) vidurinę dalį. Taip pat, į šio sumaišytuvo apatinę dalį tiekiamas $80 \div 120$ °C temperatūros bei (≥ 72 %) koncentracijos karbamido tirpalas. Vidurinėje sumaišytuvo sekcijoje susimaišo karštas, parūgštintas AN tirpalas, karštas karbamido tirpalas ir atšaldytas recirkuliacinis KAS tirpalas. Susimaišius šiems trimis srautams, neutralizuojamas laisvas amoniakas, esantis karbamido tirpale. Iš sumaišytuvo tiekiamas $55 \div 80$ °C temperatūros KAS tirpalas patenka į separatorių (3). Separatoriuje atskiriama dujinė fazė (CO_2 ir NH_3) nuo skystos. Dujinė fazė nukreipiama į skruberį – neutralizatorių (4), o KAS tirpalas į talpyklą (5). Skruberyje – neutralizatoriuje (4) dujos galutinai išvalomos nuo amoniako ir išmetamos į atmosferą. Po šaldytuvo (6) KAS tirpalas pasiskirsto į du srautus: recirkuliacinį ir pagrindinį. Tikrinami KAS tirpalo kokybiniai rodikliai: azoto koncentracija, karbamido ir AN santykis, bei laisvo amoniako koncentracija. Pagrindinis srautas nukreipiamas į KAS saugojimo talpą (7), kur įterpiamas korozijos inhibitorius.

Durpės ekstrakcijai tiekiamos į smulkintuvą (8) ir transportuojamos transporteriu tiekiamas į 1 mm sietą. Atskirta smulki durpių frakcija transporteriu suberiama į maišytuvą (11), o stambioji frakcija gražinama smulkinimui. Į maišytuvą (11) taip pat tiekiamas 0,5 N KOH tirpalas. Maišytuve (11) vyksta ekstrakcijos iš durpių, naudojant KOH procesas. Šio proceso trukmė – 4 h. Po 4 h, ekstraktas perpilamas į centrifugą (12) ir nufiltruojamas apačioje esančiu filtru į ekstrakto laikymo talpą (13).

Iš ekstrakto laikymo talpos (13) dozuojamas ekstraktas į maišymo talpą (14), kur taip pat dozuojamas pagamintas KAS tirpalas iš talpos (7). Tirpalui susimaišius su trąšomis, produktas transportuojamas į sandėlį pakavimui. Produktas, kaip grynas humuso rūgščių ekstraktas, taip pat gali būti iš karto pilstomas į prekybai skirtas fasuotes iš humuso rūgščių ekstrakto talpyklos (13).


4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Humuso rūgščių naudojimui KAS trąšų gamyboje būtina aptarti saugumo reikalavimus, tam, kad užtikrinti saugias darbo sąlygas, bei išvengti nelaimingų atsitikimų darbo metu. Kadangi gamyba susideda iš KAS tirpalo gamybos ir humuso rūgščių ekstrakto gamybos darbuotojų sauga ir sveikata išskirta į šių dviejų procesų saugą. Nepaisant to, būtina laikytis bendrų priešgaisrinės ir darbų saugos bei higienos reikalavimų.

KAS gamyba

KAS trąšos yra stabilios, esant tinkamoms saugojimo, transportavimo ir naudojimo sąlygoms. KAS tirpalai neturi akumuliacinių savybių, nesudaro nuodingų junginių esančiomis ore ir netekamuosiuose vandenyse. Tačiau reiktų vengti trąšų susimaišymo su cheminėmis medžiagomis, nes KAS sudėtyje yra pavojinga sudedamoji dalis – amonio nitratas. Amonio nitrato ženklavimas nurodytas 16 lentelėje.

15 lentelė. Amonio nitrato pavojingumo klasifikacija [42]

CAS Nr.	EC Nr.	Koncentracija KAS tirpale, m.d., %	Pavadinimas	Ženklavimas	Pavojaus frazės
6484-52-2	229-347-8	30 ÷ 47	Amonio nitratas		H272: Gali padidinti gaisra, oksidatorius; H319: Sukelia smarkų akių dirginimą

Pavojaus prevencija ir pirmoji pagalba

Siekiant apsisaugoti nuo kenksmingo nelaimingų atsitikimų laikyti vaikams neprieinamoje vietoje bei sandėliuoti atokiau nuo drabužių / maisto / gėrimų / gyvulių pašaro. Dirbant saugotis, kad nepatektų į akis, ant odos ar drabužių bei mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas. Atsargumo frazės taikomos šiai medžiagai:

P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Jeigu akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją;

P301 + P330 + P331 PRARIJUS: Nedelsiant kreiptis į gydytoją.

Priešgaisrinės priemonės

Produktas nedegus, nesproguos skystis, todėl gesinimo priemonės netaikomos. Specialių medžiagos ar mišinio keliami pavojų taip pat nenumatoma.

Avarijų likvidavimo priemonės

Neteikiantiems pagalbos darbuotojams ir pagalbos teikėjams naudoti asmenines apsaugos priemonės. Pagalbos teikėjai turi stengtis neleisti KAS tirpalui nutekėti į lietaus kanalizaciją ar griovius ir kanalus. Kiek galima daugiau išsiliejusios medžiagos susiurbti (susemti) į sandarias talpyklas, likučius pašalinti sausu smėliu. Susiurbtas (susemtas) tirpalas gali būti naudojamas kaip trąša. Saugoti, kad išsipylusios trąšos nepatektų į vandens telkinius.

Atliekų tvarkymo metodai

KAS atliekos, kurios nėra užterštos kitomis pavojingomis medžiagomis, pagal Reglamentą (ES) Nr. 1357/2014 yra klasifikuojamos kaip nepavojingos atliekos. Neužterštos KAS atliekos gali būti naudojamos kaip trąša arba turi būti perduodamos atliekas tvarkančioms įmonėms. KAS atliekos Lietuvoje turi būti tvarkomos laikantis Lietuvos Respublikos Atliekų tvarkymo įstatymo, kitose šalyse – laikantis nacionalinių teisės aktų reikalavimų. Trąšų likučius neišpilti į kanalizaciją ar aplinką.

Ištuštinus KAS talpas, draudžiama įlipti į jų vidų be dujų kaukės, nes talpose gali būti susikaupusio dujinio amoniako. Ištuštintos geležinkelio ir autocisternos naudojamos pakartotinai vežioti KAS trąšas. Geležinkelio ir autocisternų vidų išplovus vandeniu, nuoplovos gali būti panaudojamos kaip trąšos.

Humuso rūgščių ekstrakto gamyba

Humuso rūgščių ekstrakcijoje pavojingų darbo sąlygų nenumatoma. Esant poreikiui, darbo metu reikėtų mūvėti apsaugines kvėpavimo takų priemones.

Įvertintos naudojamo ekstrahento kalio šarmo fizikines – chemines savybės. Gaminant KOH tirpalą iš gryno KOH, reikėtų atsižvelgti į KOH klasifikaciją, pavojaus ir atsargumo frazes. KOH tai kietas, baltas cheminis medžiaga, reaguojanti su metalais, nerekomenduojama sandėliuoti kartu su rūgštimis. KOH klasifikavimas pateikiamas 17 lentelėje.

16 lentelė. KOH pavojingumo klasifikacija [43]

CAS Nr.	EC Nr.	Koncentracija, %	Pavadinimas	Ženklimas	Pavojaus frazės
6484-52-2	229-347-8	85 - 100	Kalio hidroksidas		H290 Gali ėsdinti metalus. H302 Kenksminga prarijus. H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

Pavojaus prevencija ir pirmoji pagalba

Siekiant apsisaugoti nuo kenksmingo poveikio, stengtis neįkvėpti dulkių/ dūmų/ dujų/ rūko/ garų/ aerozolio. Dirbant mėvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti veido apsaugos priemones. Atsargumo frazės taikomos šiai medžiagai:

P301 + P330 + P331 PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo.

P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu vandens kiekiu.

P304 + P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.

P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

Priešgaisrinės priemonės

Gesinimui rinktis vandens pusrus, putas, anglies dioksidą arba sausus miltelius. Tačiau, negalima naudoti stiprios vandens čiurkšlės.

Avarių likvidavimo priemonės

Evakuoti darbuotojus į saugias vietas. Dėvėkite asmens saugos priemones. Asmenys be saugos priemonių privalo būti atokiau. Žmonėms laikytis atokiai ir prieš vėją nuo išsiliejimų/nutekėjimų. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Neužteršti akių, odos ar drabužių

Atliekų tvarkymo metodai

Atliekas tvarkyti laikantis teisės aktų reikalavimų.

IŠVADOS

1. Atlikus durpių fizikinių – cheminių savybių tyrimus, durpės iš skirtingų Lietuvos durpynų palygintos tarpusavyje, įvertintas skirtumas tarp natūralių durpių ir durpių substratų, gabalinio ir trupinio gavybos būdų durpių. Nustatyta, kad daugiausiai susiskaidžiusiose durpėse yra didžiausia maisto medžiagų NPK koncentracija. Visuose durpių ėminiuose rasta mikroelementų, kurių kiekiai yra gana skirtingi.
2. Eksperimentiškai nustatytas durpių ekstrahavimo galimybės esant skirtingai eksperimento trukmei ir skirtingoms KOH koncentracijoms. Nustatyta, kad optimali durpių frakciją $\leq 2\mu\text{m}$, durpių – ekstrahento santykis (1:20), ekstrahentas 0,5 N KOH bei ekstrakcijos proceso trukmė yra 4 h.
3. Ištirtos pagamintų durpių ekstraktų savybės, nustatytas jų stabilumas bei humuso rūgščių koncentracija. Gauta huminių rūgščių koncentracija ekstraktuose 15 – 30 %, o fulvinių rūgščių iki 1 %.
4. Ištirtas humuso rūgščių ekstrakto suderinamumas su KAS – 32 trąšomis, atliktos fizikinių savybių analizės bei įvertintas produkto stabilumas. Nustatyti fizikinių savybių pokyčiai po 1 mėnesio laikotarpio nežymūs, todėl produktas gali būti laikomas stabilu.
5. Pateiktos rekomendacinės prielaidos KAS – 32 su humuso rūgščių priedu gavimui, bei nubraižyta principinė technologinė schema.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Paleckienė R., Sviklas A. M. *Trąšų agrochemija* [elektroninis išteklius], metodinė priemonė. Kaunas: TEV [i.e. Technologija], Kauno technologijos universitetas, 2012 [žiūrėta 2018 04 02]. Prieiga per internetą: http://www.ebooks.ktu.lt/einfo/942/trasu_agrochemija
2. Liquid Fertilizers Market: *Global Historical Growth (2012 – 2016) & Future Outlook (2017 – 2024) Demand Analysis & Opportunity Evaluation*. [žiūrėta 2018 04 02]. Prieiga per internetą: <https://www.researchnester.com/reports/liquid-fertilizers-market/565>
3. *Biofertilizers Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Nitrogen Fixing, Phosphate Solubilizing), By Application (Seed Treatment, Soil Treatment), And Segment Forecasts, 2012 – 2022*. [žiūrėta 2018 04 02]. Prieiga per internetą: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biofertilizers-industry>
4. Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R. *Sudėtinės trąšos*: vadovėlis. Kauno technologijos universitetas, Vilnius, Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008.
5. Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R. *Fosforo trąšos*: vadovėlis. Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija, 2006.
6. Fernandez V., Brown H. P., *Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices*. IFA, Paris, France, 2013.
7. Derek A. Palgrave, *Fluid Fertilizer Science and Technology*. New York, 1991.
8. Skystosios azoto trąšos – KAS. Specifikacija. AB „Achema“. [žiūrėta 2018 04 02]. Prieiga per internetą: [http://www.achema.lt/uploads/files/Azoto%20trasos/Karbamido%20ir%20amonio%20osalietros%20tirpalas%20\(KAS\)%20N32/20180419%20KAS%20specifikacija%20LT.pdf](http://www.achema.lt/uploads/files/Azoto%20trasos/Karbamido%20ir%20amonio%20osalietros%20tirpalas%20(KAS)%20N32/20180419%20KAS%20specifikacija%20LT.pdf)
9. Skystosios azoto trąšos – KAS. Saugos duomenų lapas. AB „Achema“. [žiūrėta 2018 04 02]. Prieiga per internetą: <http://www.achema.lt/uploads/files/Reach%20SDL/2018.02.28%20KAS%20SDL.pdf>
10. AB „Achema“. Vidinis įmonės standartas.
11. Lubys B. *Azoto trąšos*. Kaunas, 1988.
12. Dr. Robert E. Pettit, *Organic Matter, Humus, Humate, Humic Acid, Fulvic Acid and Humin: Their Importance in Soil Fertility and Plant Health*. Emeritus Associate Professor, Texas A&M University, Texas.
13. Melo B.A.G, Motta L. F., Santana M.H. A., *Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments*. Materials Science and Engineering: C, 2016, vol 62, p 967 – 974.
14. Dr. Kim H. Tan, *The Issue of Molecular Weight in Humic Acid Chemistry*. The University of Georgia, 2013, Athens, GA, USA.

15. Northcott G.L., Jones K.C., *Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment Environmental Pollution*, 2000, vol. 108, April 2000, Pages 19 – 43.
16. Cacco G., Dell'Agola G., *Plant Growth Regulator Activity of Soluble Humic Complexes*. Italy, 1983.
17. Amanollah Javanshah, Asiye Saidi, *Determination of Humic Acid by Spectrophotometric Analysis in the Soils*, Iran, 2016.
18. Pranckietienė I., Dromantienė R., Pranckietis V., Mažulytė Miškinė E., *Humuso rūgščių panaudojimas miežių biologinio potencialo didinimui*, Kaunas, 2013.
19. Alvarez – Puebla, R.A., Valenzuela – Calahorra C., Garrido J. J., *Theoretical Study on Fulvic Acid Structure, Conformation and Aggregation: A Molecular Modelling Approach. Science of The Total Environment*, 2006, vol 358, p. 243 – 254.
20. Humuso rūgštys „Humicop“ saugos duomenų lapas. Atlantica Agricola, 2015.
21. Humuso rūgštys „Humistar“, saugos duomenų lapas. Tradecorp, 2015.
22. Hayes M.H.B, Swift R.S., Wardle R.E., Brown J.K., *Humic Materials from an Organic Soil: A Comparison of Extractants and of Properties of Extracts*. Geoderma, 1975, vol. 13, p. 231 – 245.
23. UTVP/PAF projektas, *Biologinės įvairovės išsaugojimas Lietuvos pelkėse*, 2010. [žiūrėta 2018 04 02]. Prieiga per internetą: <http://www.durpynai.gpf.lt/lt/lietuvos-durpynai>
24. Karosienė S., *Pažangių technologijų taikymas durpių gavyboje AB „Rėkyva“*. Šiaulių valstybinė kolegija, 2015. [žiūrėta 2018 02 15]. Prieiga per internetą: <https://svako.lt/uploads/pstp-15-2015-23.pdf>
25. Produktai. AB „Rėkyva“. [žiūrėta 2018 02 22] Prieiga per internetą: <http://www.rekyva.eu/produktai/>
26. UAB „Didysis Tyrulis“. [žiūrėta 2018-04-23]. Prieiga per internetą: <http://www.tyrulis.lt/apie-mus>
27. Apie Klasmann – Deilman Lietuvoje. UAB “Klasmann – Deilman”. [žiūrėta 2018 02 26]. Prieiga per internetą: <http://www.bioenergija.lt/lt/i/apie-mus/apie-klasmann-deilman-lietuvoje/>
28. UAB „Laveksa“. [žiūrėta 2018 02 23]. Prieiga per internetą: <http://www.laveksa.lt/apie-mus/>
29. Durpės ir prekyba. UAB „Durpeta“. [žiūrėta 2018 02 22] Prieiga per internetą: <http://www.durpeta.lt/durpes-ir-prekyba/>
30. LST 1957:2010. Lietuvos standartas. DURPĖS IR DURPIŲ PRODUKTAI, SKIRTI SODININKYSTEI IR ŽEMDIRBYSTEI. TYRIMO METODAI, SAVYBĖS, TECHNINĖS TIEKIMO SĄLYGOS.

31. Boron – Earl D.J., Evans W., Peterson J.M., *An Overview of Peat Research, Utilization, and Environmental Considerations*. International Journal of Coal Geology 1987, vol. 8, p. 1 – 31.
32. Asing J., Wong N.C., Lau S., *Optimization of Extraction Method and Characterization of Humic Acid Derived from Coals and Composts*, Malaysia, 2009.
33. Saito B., Seckler M.M., *Alkaline Extraction of Humic Substances from Peat Applied to Organic – Mineral Fertilizer Production*. Journal of Chemical Engineering, Brazil, 2013.
34. Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilizers. Official Journal L: No. 304-1, 2003.
35. LST EN 13037. DIRVOŽEMIO GERINIMO MEDŽIAGOS IR AUGINIMO TERPĖS. PH NUSTATYMAS.
36. LST EN 10390:2005. DIRVOŽEMIO KOKYBĖ. PH NUSTATYMAS.
37. LST EN 15476:2009. TRAŠOS. NITRATINIO IR AMONIAKINIO AZOTO NUSTATYMAS PAGAL DEVARDA.
38. Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R. *Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai: mokomoji knyga*. Kauno technologijos universitetas. Fizikinės chemijos katedra. Kaunas, 2002, Technologija.
39. Mickevičius, D. *Cheminės analizės metodai*. 1 dalis. Vilnius: Žiburys, 1998.
40. Šlepetienė A., Šlepetys J., Liaudanskienė I., *Standard and Modified Methods for Soil Organic Carbon Determination in an Agricultural Soils*. Agronomy Research 6(2), p. 543 – 554, 2008.
41. *Extraction and Fractionation of Humic and Fulvic Acids* (modified method according to Danneberg). Prieiga per internetą: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=57b2d1ca96b7e40b8e1ee8d8&assetKey=AS%3A395629810470914%401471336905957>
42. McCauley A., Jones C., Olson – Rutz K., *Soil and Organic Matter*. Nutrient Management, 2017, module no. 8.
43. Song J., Huang W., Peng P., *Humic Acid Molecular Weight Estimation by High – Performance Size – Exclusion Chromatography with Ultraviolet Absorbance Detection and Refractive Index Detection*. Soil Chemistry, 2010, vol. 74.
44. Amonio nitratas. Saugos duomenų lapas. AB „Achema“, 2018.
45. Kalio šarmas. Saugos duomenų lapas. „REACHEM SLOVAKIA“, 2018.