

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Austėja Eimontaitė

**DUMBLIŲ IR PELENŲ NAUDOJIMAS GRANULIUOTŲ TRAŠŲ
GAMYBOJE**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**DUMBLIŲ IR PELENŲ NAUDOJIMAS GRANULIUOTŲ TRAŠŲ
GAMYBOJE**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovė

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentas

Dr. V. Štreimikis

Projektą atliko

Austėja Eimontaitė

KAUNAS, 2018



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Austėja Eimontaitė

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

„Dumblių ir pelenų naudojimas granuliuotų trąšų gamyboje“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

Patvirtinu, kad mano, **Austėjos Eimontaitės**, baigiamasis projektas tema „Dumblių ir pelenų naudojimas granuliuotų trąšų gamyboje“ 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) *Austėjai Eimontaitėi*

1. Darbo tema: *Dumblių ir pelenų naudojimas granuluotų trąšų gamyboje*
2. Darbo tikslas – *naudojant bioaktyvias žaliavas (dumblius ir pelenus) sukurti birias sudėtines trąšas, ištirti jų fizikines chemines savybes ir pateikti technologines rekomendacijas tokioms trąšoms gaminti.*

Uždaviniai:

1. *Išanalizuoti literatūrą apie pagrindinių trąšų komponentų ir bioaktyvių medžiagų įtaką augalams bei sudėtinių trąšų gamybos technologijas;*
 2. *Parinkti ir įvertinti bioaktyvias žaliavas, tinkamas biriosioms sudėtinėms trąšoms gaminti;*
 3. *Ištirti įvairių parametru (drėgmės kiekio, returo kiekio, žaliavų santykio ir kt.) įtaką biriųjų sudėtinių trąšų savybėms;*
 4. *Pasiūlyti principinę technologinę schemą ir pateikti technologines rekomendacijas sudėtinėms biriosioms trąšoms gaminti.*
3. Darbe 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 Šlinkšienė
(vardas, pavardė)

(parašas, data)

Užduotį gavau: Austėja Eimontaitė
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Granulių susidarymo modeliai	14
1.2 pav. Lėkštinis granulatorius	16
1.3 pav. Sraigtinis granulatorius	16
1.4 pav. Būgninis granulatorius	17
1.5 pav. Amonizatorius–granulatorius.....	17
1.6 pav. Verdančio sluoksnio granulatorius	17
1.7 pav. Drėgmės kiekio granuliuojamame trąšų mišinyje priklausomybė nuo temperatūros.....	19
1.8 pav. Sausų trąšų granuliavimas drėkinant.....	19
1.9 pav. Principinė DAP gamybos schema.....	20
1.10 pav. DAP granuliavimo technologinė schema.....	21
1.11 pav. Skirtingos saulėgrąžų lukštų pelenų frakcijos.....	23
1.12 pav. Valkčiadumblio sandara.....	25
2.1 pav. Laboratorinis modelinis būgninis granulatorius–džiovykla.....	30
2.2 pav. Chlorella Vulgaris dumblių cheminė sudėtis taške.....	34
2.3 pav. Chlorella Vulgaris dumblių cheminė sudėtis paviršiaus plote.....	34
2.4 pav. Chlorella Vulgaris dumblių RSDA kreivė	35
2.5 pav. Chlorella Vulgaris dumblių IR spektras.....	35
2.6 pav. Chlorella Vulgaris dumblių VTA kreivės	36
2.7 pav. Chlorella Vulgaris dumblių paviršiaus nuotraukos.....	36
2.8 pav. Grikių lukštų pelenų cheminė sudėtis taške.....	38
2.9 pav. Grikių lukštų pelenų cheminė sudėtis paviršiaus plote.....	39
2.10 pav. Grikių lukštų pelenų RSDA kreivė	39
2.11 pav. Grikių lukštų pelenų IR spektras.....	40
2.12 pav. Grikių lukštų pelenų VTA kreivės	41
2.13 pav. Grikių lukštų pelenų paviršiaus SEM nuotraukos.....	41
2.14 pav. Sugranuliuotų Chlorella Vulgaris dumblių frakcinė sudėtis.....	42
2.15 pav. Returo įtaka granuliuotų Chlorella Vulgaris dumblių frakcinei sudėčiai, kai melasos koncentracija	43
2.16 pav. Returo įtaka granuliuotų (3,15–4,00 mm) ChVD statiniam stipriui, kai melasos koncentracija 20 %.....	43
2.17 pav. Chlorella Vulgaris dumblių granulės	43

2.18 pav. Sugranuliuotų Chlorella Vulgaris dumblių frakcinė sudėtis, kai drėkinimui naudojamas	44
2.19 pav. Returo įtaka granuliuotų grikių lukštų pelenų frakcinei sudėčiai, kai melasos koncentracija 30%	45
2.20 pav. Grikių lukštų pelenų (2–3,15 mm) granulės	46
2.21 pav. Returo įtaka granulių stipriui	46
2.22 pav. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių mišinio, kai melasos koncentracija – 20 %, o kiekis – 43,5 %:.....	47
2.23 pav. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių mišinio, kai melasos koncentracija – 30 %, o kiekis – 45 %	48
2.24 pav. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių granulių stipris.....	49
2.25 pav. Returo įtaka frakcinei sudėčiai, kai returo kiekis.....	50
2.26 pav. Returo įtaka frakcinei sudėčiai, kai returo kiekis.....	51
2.27 pav. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių statinis stipris, kai melasos koncentracija – 20%	52
2.28 pav. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių statinis stipris, kai melasos koncentracija – 30%	52
2.29 pav. 4–13 PK trąšų granulės	53
2.30 pav. Įvairių granulių higroskopiškumas.....	54
2.31 pav. Įvairūs granulių bandiniai po 8 parų	54
3.1 pav. Medžiagų balansas 1 tonai 4–13 markės PKtrąšų.....	576
3.2pav. Principinė granuliuotų PK trąšų gamybos schema.....	57

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Fosforo, kalio ir kalcio koncentracija skirtingų medžiagų pelenuose.....	22
1.2 lentelė. Mikroelementų ir sunkiųjų metalų koncentracija pelenuose	24
1.3 lentelė. Chlorella vulgaris cheminė sudėtis skirtingų autorių straipsniuose	25
2.1 lentelė. Cheminė Chlorella Vulgaris dumblių sudėtis	32
2.2 lentelė. Grikių lukštų pelenų cheminė sudėtis	37
3.1 lentelė. Medžiagų balansas 1 tonai 4–13 markės PK trąšų.....	55

Eimontaitė, Austėja. Dumблиų ir pelenų naudojimas granuliuotų trąšų gamyboje. Baigiamasis magistro projektas / vadovas Doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Technologiniai mokslai T000, Chemijos inžinerija 05T

Reikšminiai žodžiai: dumbliai, pelenai, melasa, trąšos, analizė, granuliavimas, granulės, returas, statinis stipris, technologinė schema.

Kaunas, 2018. 67 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamąjį darbą sudaro literatūros apžvalga, metodinė dalis, eksperimentas ir jo aptarimas, inžinerinė dalis, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados ir naudotos literatūros sąrašas, publikacijų darbo tema sąrašas ir priedai.

Magistro baigiamąjo darbo literatūros apžvalgoje aptartos augalų maisto medžiagos, jų svarba ir poveikis augalams, tradiciškai naudojamos trąšų žaliavos ir jų klasifikavimas pagal įvairius kriterijus. Taip pat išnagrinėta granuliuotų trąšų gamybos teorija ir technologija, aptarti įvairūs trąšų pramonėje naudojami granuliavimo įrengimai.

Baigiamojo darbo metodinėje dalyje išvardintos naudotos medžiagos ir aprašyti naudoti cheminės ir instrumentinės analizės bei fizikinių cheminių savybių nustatymo metodai. Eksperimentinėje dalyje įvairiais cheminės ir instrumentinės analizės metodais išanalizuotos ir įvertintos žaliavos, kurios buvo naudojamos darbe. Taip pat pateikti įvairių parametrų (drėgmės kiekio, melasos koncentracijos, returo kiekio ir kt.) įtakos granuliuoto produkto kokybei tyrimų rezultatai ir laboratorinėmis sąlygomis iš pelenų ir dumблиų mišinio pagamintos ir išanalizuotos granuliuotos PK 4-13 markės trąšos. Remiantis gautais tyrimų rezultatais, inžinerinėje dalyje pateikta principinė technologinė granuliuotų PK trąšų gamybos schema ir rekomendacijos tokioms trąšoms gaminti. Darbo pabaigoje aptarti darbuotojų saugos ir sveikatos reikalavimai.

Eimontaitė, Austėja. Use of Algae and Ashes in Production of Granulated Fertilizers. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Rasa Šlinkšienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technology Sciences T000, Chemical Engineering 05T

Keywords: algae, ash, molasses, fertilizers, analysis, granulation, pellets, retreat, static strength
Kaunas, 2018. 67 pages.

SUMMARY

Plant nutrients, their importance and impact on plants, fertilizer raw materials , classification is discussed at the review of Master's thesis. Theory and technology of granular fertilizer production also have been investigated. In the experimental part, various raw materials have been analyzed and evaluated using various methods of chemical and instrumental analysis. Fertilizers of granular PK 4-13 grade were produced and analyzed. Based on the results of the research, the engineering part presents the principal technological scheme for the production of granular PK fertilizers and recommendations for the production of such fertilizers. At the end of the work, the requirements for occupational safety and health were discussed.

The scope of the work consists of 67 pages that consists of literature review, methodological part, experiment and discussion, engineering part, occupational safety and health, conclusions and references used.

SANTRUMPOS

AMM – augalų maisto medžiagos

ME – mikroelementai

GVT – greitai veikiančios trąšos

GLP – grikių lukštų pelenai

ChVD – Chlorella Vulgaris dumbliai

XRF – banginės dispersijos rentgeno fluorescencinė analizė

ICP – induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopinė analizė

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas su Šotki tipo elektronų patranka

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė

IR – infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė analizė

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

TG – termogravimetrija

S_x^2 – dispersija

S_x – standartinė paklaida

σ_x – standartinis nuokrypis

TURINYS

ĮVADAS	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. Augalų maisto medžiagos	13
1.2. Trašų klasifikavimas ir jų gamybos būdai.....	14
1.2.1. Trašų klasifikavimas.....	14
1.2.2. Granuliavimo būdai	15
1.3. Sudėtinių trašų žaliavos	21
1.3.1. Pagrindinės azoto, fosforo, kalio žaliavos.....	21
1.3.2. Alternatyviosios augalų maisto medžiagų žaliavos.....	22
2. TIRIAMOJI DALIS	28
2.1. Medžiagos ir metodai	28
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	28
2.1.2. Cheminės analizės metodai	28
2.1.3. Instrumentinės analizės metodai.....	29
2.1.4. Granuliavimo metodika	30
2.1.5. Fizikiniai analizės metodai	31
2.1.6. Statistinis duomenų apdorojimas	31
2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas	32
2.2.1. Žaliavų analizė.....	32
2.2.2. Chlorella Vulgaris dumblių analizė ir vertinimas.....	32
2.2.3. Grikių lukštų pelenų analizė ir vertinimas.....	37
2.2.4. Chlorella Vulgaris dumblių granuliavimas.....	41
2.2.5. Grikių lukštų pelenų granuliavimas.....	44
2.2.6. Grikių lukštų pelenų–Chlorella Vulgaris dumblių mišinio granuliavimas.....	47
2.2.7. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių trašų granulių analizė.....	53
3. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS	55
4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA.....	58
IŠVADOS	60
LITERATŪROS SĄRAŠAS	61
Priedas.....	Error! Bookmark not defined.
Publikacijos darbo tema.....	67

IVADAS

Augalų augimui ir vystymuisi reikia maisto medžiagų, kurios yra skirstomos į tokias grupes: makroelementai – pagrindinės maisto medžiagos (N, P, K), antrinės maisto medžiagos (Ca, Na, Mg, S) bei mikroelementai (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn). Pagrindinių maisto medžiagų ir antrinių maisto medžiagų augalams reikia gana dideliais kiekiais, o mikroelementų – tik labai nedaug. Be augalų maisto medžiagų dar yra naudojamos ir kitos medžiagos, tokios kaip augimo reguliatoriai ar bioaktyvios medžiagos, kurių nedideli kiekiai turi įtakos augalo augimo ir vystymosi procesuose. Taip pat augalų augimui įtakos turi dirvožemis ir jame esantis humusas, organinės rūgštys ir kt.

Trąšos, pagal maisto medžiagų kiekį, yra skirstomos į šias grupes: paprastos, sudėtinės ir kompleksinės. Paprastose yra tik vienas pagrindinis maisto elementas, o sudėtinės ir kompleksinėse būna mažiausiai du. Taip pat, pagal agregatinę būseną, trąšos skirstomos į kietąsias ir skystąsias. Kietosios trąšos pagal gamybos būdą ir pavidalą gali būti: miltelinės, granuliuotosios, priliuotosios ir gumulinės.

Granuliavimas – toks trąšų gamybos būdas, kai dirbtiniu būdu smulkūs milteliai tampa granulėmis. Kietųjų sudėtinių trąšų gamybai yra naudojami granulatoriai, kurie pagal granuliuojamų medžiagų būvį skirstomi taip: sausų medžiagų granuliavimas drėkinant vandeniu arba garu, pulpos granuliavimas, lydalo granuliavimas ir kompaktinis granuliavimas. Pagal konstrukciją, veikimo principą, trąšų pramonėje yra naudojami tokie granulatoriai: lėkštiniai, sraigtiniai, būgniniai, amonizatoriai–granulatoriai, būgniniai granulatoriai–džiovyklos, verdančio sluoksnio granulatoriai. Tinkamo granulatoriaus parinkimas priklauso nuo daugybės faktorių, tokių kaip: granuliuojamų žaliavų agregatinės būsenos, prigimties, produktui keliamų reikalavimų, nustatyto technologinio našumo ir kt. Būgniniai granulatoriai arba būgniniai granulatoriai–džiovyklos dažniausiai naudojami gaminti sudėtinėms NPK trąšoms, nes tai leidžia jų konstrukcija ir technologiniai parametrai.

Gaminant įvairių markių NPK trąšas, priklausomai nuo produkto cheminės sudėties ir savybių, gali būti naudojamos įvairios azoto, fosforo ar kalio žaliavos. Kaip alternatyva įprastinėms mineralinės kilmės trąšų žaliavoms gali būti naudojamos įvairios kitos gamtinės kilmės ar kitų pramonės šakų šalutiniai produktai, kaip pvz., dumbliai ar pelenai.

Dumbliai – sparčiai augantys ir plačiai visame pasaulyje paplitę organizmai, kurie yra atsparūs temperatūrų, deguonies ir anglies dioksido koncentracijų pokyčiams, rūgštingumo ir drumstumo pasikeitimams. Dauguma dumblių vykdo fotosintezę taip pasigaminami maisto sau, tačiau yra ir tokių rūšių, kurioms reikia papildomų maisto medžiagų šaltinių.

Pelenai – deginimo įrenginiuose susidarančios atliekos, kurių kiekvienais metais yra sukaupiama dideliais kiekiais. Pagal daugelyje literatūros šaltinių pateikiamą pelenų cheminę sudėtį, juose yra kalcio, kalio, fosforo ir ME, todėl gali būti naudojami kaip trąšos. Tačiau kartais juose gali būti ir sunkiųjų metalų, kurių koncentracija trąšose yra reglamentuojama, todėl prieš naudojimą būtina atlikti išsamią cheminę analizę ir įvertinti jų galimą poveikį aplinkai bei augalams.

Įvairių žaliavų, didinančių trąšų efektyvumą ir gerinančių augaluose bei dirvožemyje vykstančius augalų maisto medžiagų apykaitos procesus, naudojimas trąšų gamyboje yra vienas iš aktualiausių šios pramonės klausimų.

Todėl šio darbo tikslas – naudojant bioaktyvias žaliavas (dumblis ir pelenus) sukurti birias sudėtines trąšas, ištirti jų fizikines chemines savybes ir pateikti technologines rekomendacijas tokioms trąšoms gaminti.

Uždaviniai:

1. Išanalizuoti literatūrą apie pagrindinių trąšų komponentų ir bioaktyvių medžiagų įtaką augalams bei sudėtinių trąšų gamybos technologijas;
2. Parinkti ir įvertinti bioaktyvias žaliavas, tinkamas biriosioms sudėtinėms trąšoms gaminti;
3. Ištirti įvairių parametrų (drėgmės kiekio, returo kiekio, žaliavų santykio ir kt.) įtaką birųjų sudėtinių trąšų savybėms;
4. Pasiūlyti principinę technologinę schemą ir pateikti technologines rekomendacijas sudėtinėms biriosioms trąšoms gaminti.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Augalų maisto medžiagos

Seniai įrodyta, kad sėkmingam augalų augimui ir vystymuisi reikia maisto medžiagų. Yra trys pagrindinės augalų maisto medžiagų (AMM) grupės: makroelementai – pagrindinės maisto medžiagos (N, P, K), antrinės maisto medžiagos (Ca, Na, Mg, S) bei mikroelementai (ME) (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn). Ne visada maisto elementai būna tokios formos, kad augalai gali lengvai juos įsisavinti. Taip pat yra elementų, kurių perteklius neleidžia įsisavinti tam tikrų antrinių maisto medžiagų ar ME. Greičiausiai augaluose vyksta pagrindinių maisto medžiagų apytaka, daug lėčiau antrinių bei ME [1].

Azoto, fosforo ir kalio augalams reikia gana dideliais kiekiais. Azotas – labiausiai augalų augimą skatinanti maisto medžiaga, reikalinga augalo augimo ir vystymosi procesuose, nes jis įeina į baltymų, fermentų, nukleino rūgščių sudėtį. Esant pakankamam kiekiui azoto augaluose, stiebai būna stambūs, lapai žali ir dideli. Per didelis azoto kiekis lėtina augalų augimą, mažina šakniavaisių derlių ir kenkia jų kokybei. Jo trūkstant sumažėja lapų skaičius, pakinta išvaizda – stiebai pasidaro nedideli, turintys mažai mazgų. Fosforas – svarbi maisto medžiaga augalų fotosintezei, kvėpavimui, energijos ir medžiagų apykaitai. Trūkstant fosforo augalai būna maži, lapai tamsių atspalvių ir užsiritę, vėluoja augalų žydėjimas, nepasiekiamas maksimalus derlingumas. Kalis – svarbus augalo žiedynų vystymuisi, vandens absorbcijai šaknyse. Esant pakankamam kalio kiekiui augalas yra atsparesnis temperatūros pokyčiams. Trūkstant kalio augalų lapai pradeda džiūti, pakeičia spalvą, pradeda riestis [1–3].

Antrinių maisto medžiagų augalams reikia taip pat dideliais kiekiais. Natris iš dirvos lengvai išplaunama maistinė medžiaga, labiausiai reikalinga runkeliams bei daržovėms, nes didina šakniavaisių derlingumą ir cukraus išeią. Jei augalams trūksta kalcio, iki 30 % jis gali būti pakeičiamas natriu. Magnis – svarbus fermentams ir fotosintezėje. Jei tręšiama per dideliu kalcio kiekiu, tuomet pradeda trūkti magnio. Trūkstant magnio sumažėja derlingumas, lapų augimas. Kalcis – reikalingas šaknų ir antžeminių organų augimui. Esant pakankamam kalcio kiekiui augalai yra žalesni, nes jis būtinas visoms organizmo gyvybinėms funkcijoms palaikyti. Kalcio trūkumas pastebimas sausros metu. Siera, bene labiausiai paplitęs gamtoje elementas ir vienas reikalingiausių augalų augimo metu [1].

ME labai vertingi augalų augimo procese, tačiau jų reikia tik labai nedideliais kiekiais. Geresniam jų įsisavinimui labai svarbus dirvos pH. Boras – reikalingas derlingumui, kadangi jis būtinas augalų fiziologiniams procesams, ypač šaknų augimui, fermentų veiklai, kvėpavimui. Cinkas reikalingas baltymų, angliavandenių sintezei. Geležis naudojamas fotosintezei reguliuoti,

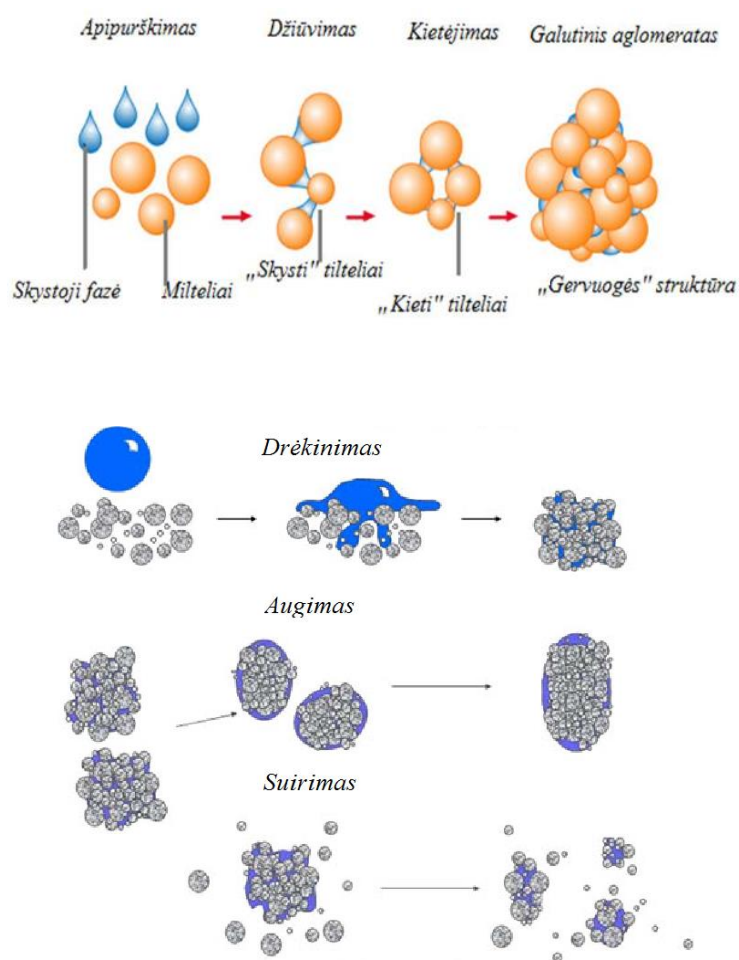
kvėpuoti. Trūkstant mangano lapai vysta, o trūkstant vario – augalai neauga, būna maži, o per didelis jo kiekis apnuodija šaknis. Trūkstant molibdeno ant augalo atsiranda geltonų dėmių [1].

1.2. Trąšų klasifikavimas ir jų gamybos būdai

1.2.1. Trąšų klasifikavimas

Yra išskiriamos trys pagrindinės trąšų grupės pagal maisto medžiagų kiekį: paprastos, sudėtinės ir kompleksinės. Paprastose yra tik vienas iš pagrindinių elementų (N, P, K), sudėtinėse bent du pagrindiniai elementai ir jos gaunamos chemiškai arba mechaniškai maišant, o kompleksinėse bent du pagrindiniai elementai ir gaunamos tik cheminės sąveikos būdu. Pagal agregatinę būseną trąšos skirstomos į kietąsias ir skystąsias [4].

Pagal agregatinę būseną trąšos skirstomos į kietąsias ir skystąsias. Kietosios trąšos pagal gamybos būdą ir pavidalą gali būti miltelinės, granuliuotosios, priliutosios ir gumulinės. Granuliavimas – tai toks kietų trąšų gamybos būdas, kai dirbtiniu būdu smulkūs milteliai tampa granulėmis ir tas mechanizmas gali būti vaizduojamas įvairiai (žr. 1.1 pav.).



1.1 pav. Granulių susidarymo modeliai [5, 6]

Granulės gali būti taisyklingos ir netaisyklingos formos, sferos pavidalo ar gumulėlis. Trašų granulių skersmuo gali būti nuo 1–6 mm, bet dažniausiai 2–4 mm. Granuliuotos trąšos yra pranašesnės už miltelius ir pasižymi tokiomis fizikinėmis savybėmis: nedulka, ilgiau išlieka birios, yra mechaniškai tvirtos. Labai svarbu, kad gamybos metu visos žaliavos būtų tiksliai apskaičiuotos ir tinkamai sudozuotos bei sumaišytos [4, 7].

Pagal prigimtį trąšos yra skirstomos į neorganines, organines ir organines mineralines. Neorganinės – tai tokios trąšos, kuriose maisto medžiagos dažniausiai yra neorganinių druskų pavidalu. Mineralinės trąšos gaunamos iš neorganinių žaliavų, kai jos yra perdirbamos mechaniškai ar chemiškai. Taip pat mineralinėmis trąšomis laikomos ir tokios trąšos, kuriose yra pakankamas kiekis AMM, bet jos pagamintos iš šalutinių, gamykloje gaunamų produktų ar iš oro azoto. Organinėse trąšose daugiausia yra augalinės ir (arba) gyvulinės kilmės anglies junginių. Organinės mineralinės trąšos gaunamos maišant organines ar neorganines trąšas ar mišinius, kai žaliavos yra organinės ir (arba) neorganinės kilmės [8].

Pagal maisto medžiagų įsisavinimą trąšos skirstomos į greitai ir lėtai veikiančias. Greitai veikiančios trąšos (GVT) – tokios trąšos, kuriomis patręšus augalą maisto medžiagos yra įsisavinamos greitai. Lėtai veikiančios trąšos (LVT) – tokios, kuriomis patręšus augalą maisto medžiagas įsisavina lėtai, dėl trąšų sudėtyje esančių medžiagų, lėtinančių veikimą [9].

1.2.2. Granuliavimo būdai

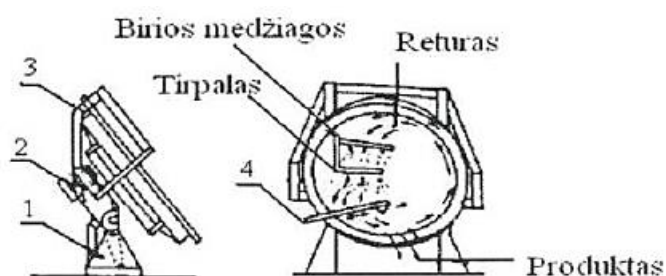
Trašų pramonėje gali būti naudojami keli skirtingi granuliavimo būdai, kurie pagal granuliuojamų medžiagų būvį skirstomi taip [4]:

- sausų medžiagų granuliavimas drėkinant vandeniu arba garu;
- pulpos granuliavimas;
- lydalo granuliavimas;
- kompaktinis granuliavimas.

Granuliuojant sausas medžiagas, pagrindiniai granuliavimo parametrai priklauso nuo žaliavų plastiškumo. Esant per mažam plastiškumui, į mišinį įdedama kokios nors „rišančios medžiagos“ pvz, molio, celiuliozės [10]. Dažniausiai mišinys yra drėkinamas garais, kadangi tuomet mišinio temperatūra yra didesnė, greičiau susidaro kristaliniai tilteliai ir vyksta geresnė aglomeracija. Tokioms medžiagoms granuliuoti labiausiai tinka lėkštiniai, būgniniai arba minkytuvo tipo granulatoriai. Jei sumaišius žaliavas tarp jų vyksta cheminė reakcija, kai susidaro pulpa (atskirame reaktoriuje), tuomet ji yra išpurškiama į granuliatorių. Tokiu atveju, tinkamiausi būgniniai granulatoriai. Karšto bevandenio lydalo granuliavimas yra labai panašus

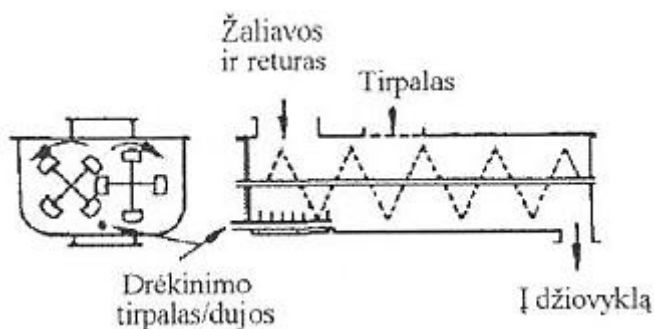
procesas į pulpos granuliavimą, tačiau jis tiekiamas tiesiai į granuliatorių. Tokioms medžiagoms granuluoti labiausiai tinka horizontalūs būgniniai granuliatoriai arba bokštiniai granuliatoriai. Kompaktavimas – taikomas tik kietoms plastiškoms bet ir besideformuojančioms medžiagoms, kai jos veikiamos dideliu slėgiu, granuluoti. Sumaišytas medžiagų mišinys yra spaudžiamas dideliu slėgiu tarp besisukančių velenų, o gautas produktas smulkinamas ir frakcionuojamas [4].

Lėkštinis granuliatorius (žr. 1.2 pav.) sudarytas iš besisukančio tam tikru kampu ($45\text{--}65^\circ$) pasvirusio disko, su nedidele $0,1\text{--}0,6$ m sienele. Granuliuojama medžiaga patenka ant disko, yra sudrėkinama ir diskui besisukant susidaro granulės, kurių judėjimas reguliuojamas nukreipimo mentele. Susidariusios tam tikro dydžio granulės nubyra per sienelę į granulių surinkimo indą, o likusios per mažos granulės, periodiškai pridedant papildomą žaliavų kiekį, granuliuojamos toliau [4].



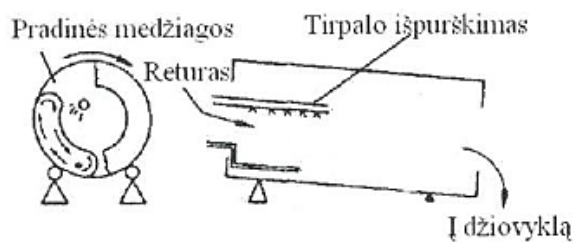
1.2 pav. Lėkštinis granuliatorius: 1 – stovas, 2 – pavara, 3 – korpusas, 4 – nukreipimo mentelė

Sraigtinis granuliatorius (1.3 pav.) – tai horizontalus arba pasviręs būgnas, kurio viduje yra lygiagrečiai išdėstyti sraigtai. Į granuliatorių tiekiamas skystas arba kietas pradinės medžiagos ir returas [4].



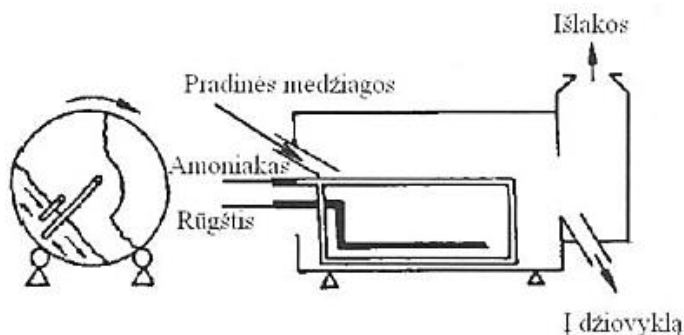
1.3 pav. Sraigtinis granuliatorius

Būgninį granuliatorių (žr. 1.4 pav.) sudaro tam tikru kampu ($3\text{--}5^\circ$) pasviręs besisukantis cilindras, į kurį tiekiamas granuliuojama medžiaga, skystoji fazė ir returas. Granulės formuojasi naudojant kreipiančiąsias menteles ir dėl būgno pasvirimo ridenasi per visą cilindro ilgį, o po to patenka į džiovyklą [4].



1.4 pav. Būgninis granulatorius

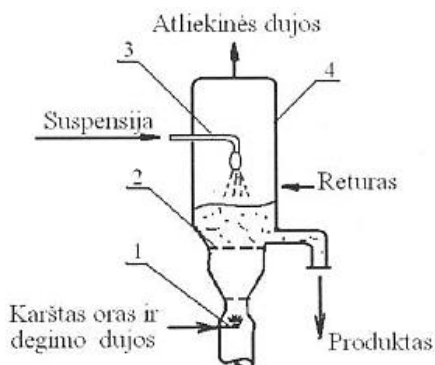
Amonizatorių-granuliatorių (žr. 1.5 pav.) sudaro būgninis granulatorius, kuriame gaminant sudėtines trąšas pirmiausia yra amonizuojamos pradinės medžiagos, t. y. vyksta cheminė reakcija. Visa šiluma, kuri išsiskiria amonizacijos metu, sunaudojama granulėms džiovinti [4].



1.5 pav. Amonizatorius-granulatorius

Būgninis granulatorius-džiovykla taip pat sudarytas iš besisukančio būgno, į kurį tiekama pulpa, susidariusi reaktoriuje prieš granuliatorių. Ji išpurškiama ant granuliatoriuje esančios smulkios granuliu masės, formuoja didesnes granules ir iš karto džiūsta karšto oro sraute. Šiuo atveju tame pačiame įrenginyje vykdomas ir granuliavimas, ir džiovinimas. Dažniausiai esant nedideliam returo skaičiui naudojamas vidinis returas, kuris transportuojamas atgaliniu sraigtu atgal į granuliavimo procesą [4].

Verdančio sluoksnio granulatoriuose (žr. 1.6 pav.) naudojami tirpalai ir suspensijos, iš kurių, tuo pat metu naudojant oro-šilumos srautą gaunamos granulės [4].



1.6 pav. Verdančio sluoksnio granulatorius: 1 – degiklis, 2 – skylėta pertvara, 3 – purkštukas, 4 – korpusas

Tinkamo granuliavimo būdo parinkimas kiekvienu atveju priklauso nuo daugybės faktorių, tokių kaip: granuliuojamų žaliavų agregatinės būsenos, prigimties, produktui keliamų reikalavimų, numatyto technologijos našumo ir kt.

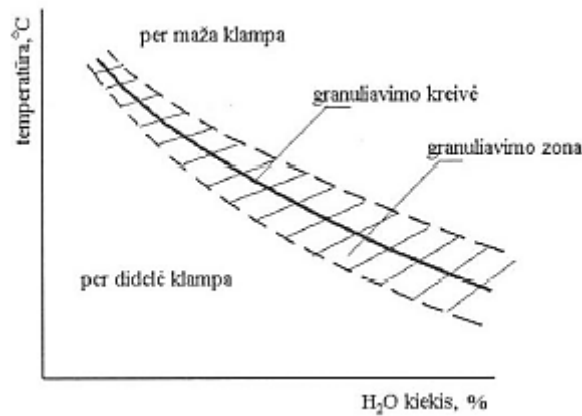
Sausų medžiagų granuliavimas

Tuo atveju kai gaminat trąšas granuliuojamos sausos (miltelių pavidalo) medžiagos apibendrintai išskiriami du sausų medžiagų granuliavimo būdai: drėkinant arba vykstant cheminei reakcijai.

Granuliavimas drėkinant

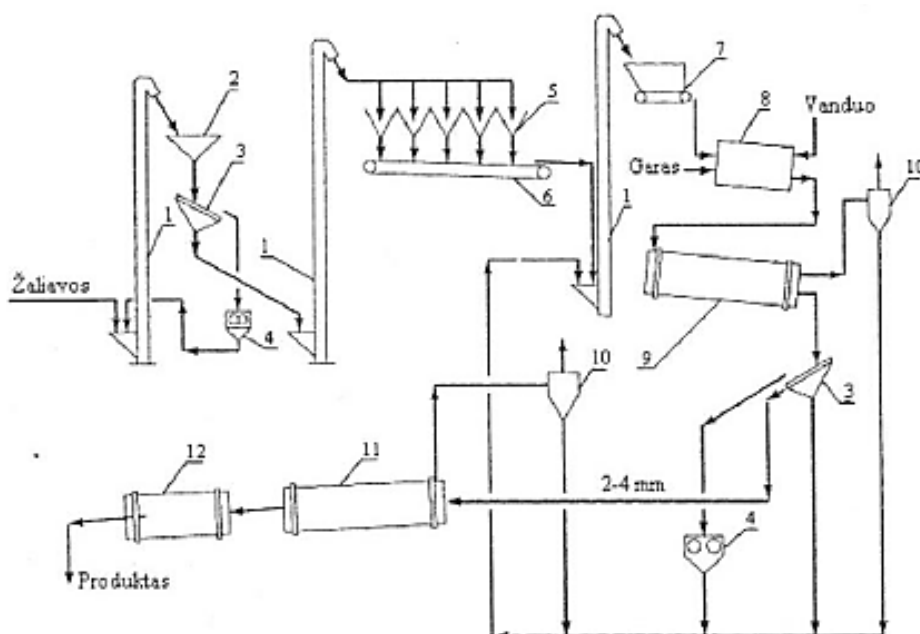
Granuliuotas trąšas gaminant drėkinimo būdu pirmiausia sausos susmulkintos birios žaliavos yra sudrėkinamos, o paskui tiekiamos į granuliavimo įrenginį. Sumaišytoms pradinėms medžiagoms patekus į būgninį granuliatorių ir kreipiančiųjų mentelių pagalba judant link išbyrėjimo angos, pirmiausia susidaro maži netaisyklingos formos gumulėliai ir tik vėliau jiems stambėjant ir trinantis tarpusavyje gumulėliai įgauna sferinę formą. Granulių dydis bei forma priklauso nuo maišymosi trukmės ir greičio, granuliavimo įrenginio parametrų, veikimo principo bei granulatoriaus užpildymo žaliava laipsnio. Tam, kad gauti taisyklingą sferinės formos produktą, granuliuojamos medžiagos arba bent kai kurios iš jų turi pasižymėti plastiškumu [4,7]. Labai smulkias miltelines medžiagas veikia Van der Valso jėgos, o pagrindinė granulių pradinio sukibimo į gumulėlius priežastis yra kietų arba skystų jungčių, t. y. kristalizacinių tiltelių susidarymas. Kuo mažesnės smulkios dalelės yra naudojamos granuluojant tuo yra gaunamos stipresnės granulės, tačiau smulkioms dalelėms sukibti dažnai reikalingas didesnis drėgmės kiekis. Iš kitos pusės, kuo drėgnesnė granuluojama medžiaga, tuo granulės silpnesnės ir poringesnės, bet didesnės šilumos sąnaudos džiovinant [4].

Granuliatoriuje esanti visa skystoji fazė susideda iš drėgmės, kuri papildomai tiekama į granuliatorių garų ar kitu pavidalu, ir druskose esančios drėgmės. Kuo aukštesnė granuliavimo temperatūra, tuo druskų tirpumas didesnis, todėl granuluojant aukštoje temperatūroje reikia mažiau papildomos drėgmės. Jei granuliavimo metu yra naudojami garai, naudojamas vandens kiekis bus daug mažesnis, nes procesas vyks aukštoje temperatūroje. Tokios granulės bus tankesnės, o statinis stipris – didesnis. Todėl gaminant skirtingas granuliuotas medžiagas yra naudojamas ir skirtingas drėgmės kiekis. Priklausomybė tarp šių parametrų skirtingoje temperatūroje parodyta 1.7 paveiksle [4].



1.7 pav. Drėgmės kiekio granuliuojamame trąšų mišinyje priklausomybė nuo temperatūros [4]

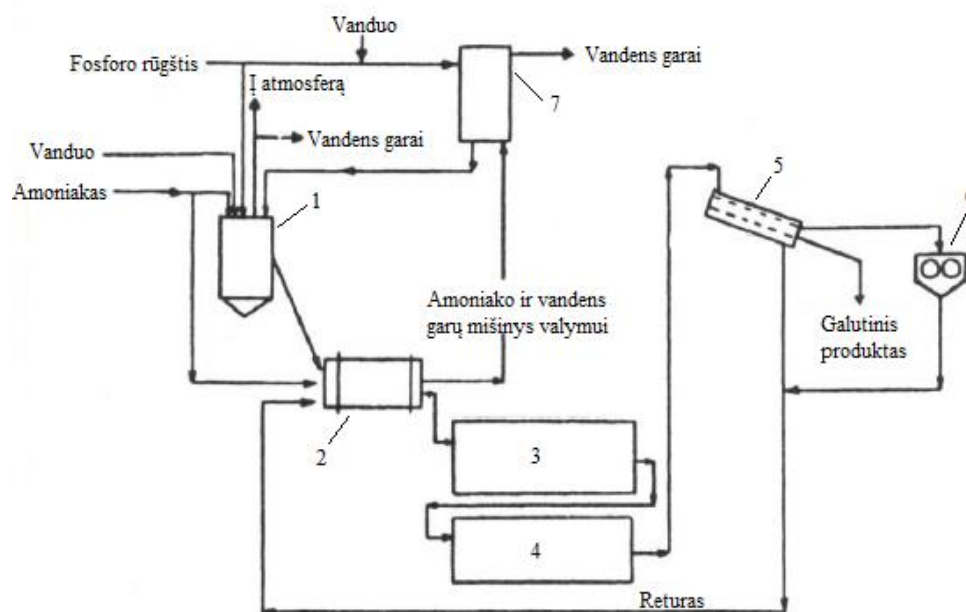
Pats paprasčiausias granuliavimas drėkinant yra purškiant vandeniu ir/arba vandens garais, kai mechaniškai maišomos dalelės aglomeruojasi į granules, kurios paskui yra džiovinamos ir sijojamos. Gaunamos granulės skirstomos pagal dydį: viena dalis, t. y. smulkios dalelės (<1–2 mm) yra grąžinamos į granuliavimo procesą, kaip returas, didesnės nei 4–5 mm dalelės smulkinamos ir vėl grąžinamos į procesą, kaip returas, o tinkamo dydžio dalelės arba prekinė frakcija (2–4 mm) pakuojamos ir sandėliuojamos [4]. Principinė sausų medžiagų granuliavimo schema pateikta 1.8 paveiksle.



1.8 pav. Sausų trąšų granuliavimas drėkinant: 1 – elevorius, 2, 5, 7 – talpykla, 3 – sijoklis, 4 – smulkintuvas, 6 – transporteris, 8 – granuliatorius, 9 – džiovykla, 10 – ciklonas, 11 – aušintuvas, 12 – kondicionavimo būgnas [4]

Granuliavimas vykstant cheminei reakcijai

Dažniausiai vykstant reakciją gaminamos kompleksinės trąšos, tokios kaip amonio dihidrofosfatas (MAP), amonio hidrofosfatas (DAP), superfosfatas (SSP) ir kitos. 1.9 paveiksle pateikta principinė DAP gamybos schema.

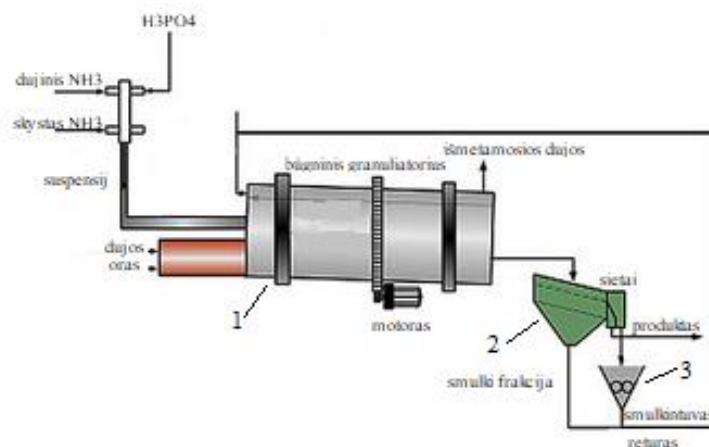


1.9 pav. Principinė DAP gamybos schema: 1 – reaktorius, 2 – amonizatorius–granuliacinis agregatas, 3 – džioviklis, 4 – aušintuvas, 5 – sijoklis, 6 – trupintuvas, 7 – dujų valymo įrenginys [11]

Gaminant trąšas tokiu būdu amoniakinis vanduo arba amoniakatai yra neutralizuojami fosforo rūgštimi, todėl labai svarbu žinoti jų fizikines ir chemines savybes. Reaguojant rūgščiai ir amoniakiniam vandeniui ar amoniakatom vyksta labai energinga reakcija, kurios metu išsiskiria labai daug šilumos ir gali susidaryti trys skirtingi fosfatai: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Visų jų cheminės ir fizikinės savybės skiriasi, todėl reikia žinoti jų susidarymo sąlygas norimam produktui gauti. Naudojant amoniaką gamyboje reikalingi papildomi įrenginiai ekologinėms nelaimėms išvengti [4].

Amoniakatų neutralizavimas fosforo rūgštimi gali būti vykdomas dviem būdais. Vienas būdas yra, kai fosforo rūgštis iš anksto neutralizuojama atskirame reaktoriuje, o gautas produktas maišomas su kitais komponentais ir granuluojamas amonizatoriuje–granuliaciniame agregate. Tokiu būdu susidariusi šiluma yra naudojama skystajai fazei išgarinti. Gamybos metu turi būti palaikomas pastovus azoto ir vandens kiekis pulpe patenkančioje į granuliacinį agregatą. Šiame procese gali būti naudojama ir sieros rūgštis, arba sieros ir fosforo rūgščių mišinys. Mišinio pH reguliuojamas

pagal amonio fosfatų santykį, o temperatūra neutralizatoriuje yra apie 150 °C [4]. Antruoju būdu fosforo rūgštis ir amoniako turintis komponentas išpurškiami į granuliatorių, kuriame vyksta neutralizacijos reakcija besimaišant su kitais trąšų komponentais ir jiems besigranuliuojant (žr. 1.10 pav.).



1.10 pav. DAP granuliavimo technologinė schema: 1 – būgninis granuliatorius, 2 – sijoklis, 3 – smulkintuvas [12]

Sudėtiniams NPK įvairių markių trąšoms gaminti dažniausia taikomi būgniniai granulatoriai arba būgniniai granulatoriai–džiovyklos, nes jų konstrukcija ir technologiniai parametrai leidžia naudoti įvairias žaliavas ir nesunkiai įdiegti tam tikrus technologinius pakeitimus.

1.3. Sudėtinių trąšų žaliavos

1.3.1. Pagrindinės azoto, fosforo, kalio žaliavos

Gaminant sudėtines NPK trąšas, priklausomai nuo galimybių, gaminamo produkto cheminės sudėties ir savybių, gali būti naudojamos įvairios azoto, fosforo ar kalio žaliavos.

Amoniakas – pagrindinė žaliava gaminant azoto trąšas. Perdirbant amoniaką gaunamas karbamidai ir azoto rūgštis, o perdirbant azoto rūgštį – amonio salietra, kalio salietra ir kalcio amonio salietra. Kaip tiesioginės azoto trąšos kartais yra naudojamas ir amoniakinis vanduo beiskysti amoniakatai. Azotas, reikalingas gaminti amoniaką, yra gaunamas skystinant orą žemoje temperatūroje bei atskiriant deguonį ir azotą [4, 13].

Gaminant fosforo turinčias trąšas, pagrindinė fosforo žaliava yra fosforo rūgštis. Ji gaminama iš magminės ir vulkaninės kilmės fosfatų. Fosforo rūgštis gali būti gaminama dviem būdais: ekstraktiniu ir terminiu, tačiau trąšų gamybai naudojamas pirmasis būdas. Jo metu

gamtiniai fosfatai reaguoja su sieros rūgštimi. Daugiausia pagaminamos rūgšties sunaudojama amonio dihidrofosfatui ir amonio hidrofosfatui gaminti [14].

Labiausiai paplitęs elementas gamtoje yra kalis. Jis randamas įvairiuose mineraluose arba gaunamas garinant jūros vandenį druskos pavidalu. Pagrindinės kalio žaliavos – kalio chloridas (KCl), kalio nitratas (KNO_3), kalio sulfatas (K_2SO_4) ir monokalio fosfatas (KH_2PO_4). Kadangi yra augalų, kuriems chloras yra kenksmingas, todėl reikia įvertinti, ar kalio trąšose nėra chloro ir tinkamai parinkti žaliavas. [4, 13].

1.3.2. Alternatyviosios augalų maisto medžiagų žaliavos

Biomassės pelenai

Pelenai – deginimo įrenginiuose susidaranti atliekos. Kasmet jų Lietuvoje įvairiose biokuro degalinėse susikaupia apie 25–30 tūkst. tonų [15]. Todėl tiriamos įvairios biokuro pelenų panaudojimo galimybės: žemės ūkyje, miškų ūkyje, sąvartynų rekultivavime, kelių statyboje ir remonte, cemento ir betono gaminių gamyboje, kraštovaizdžio gerinimo bei karjerų rekultivavimo, studijoje neaprašytas, nes pelenų panaudojimas dideliais kiekiais šioje srityje mažai tikėtinas [16].

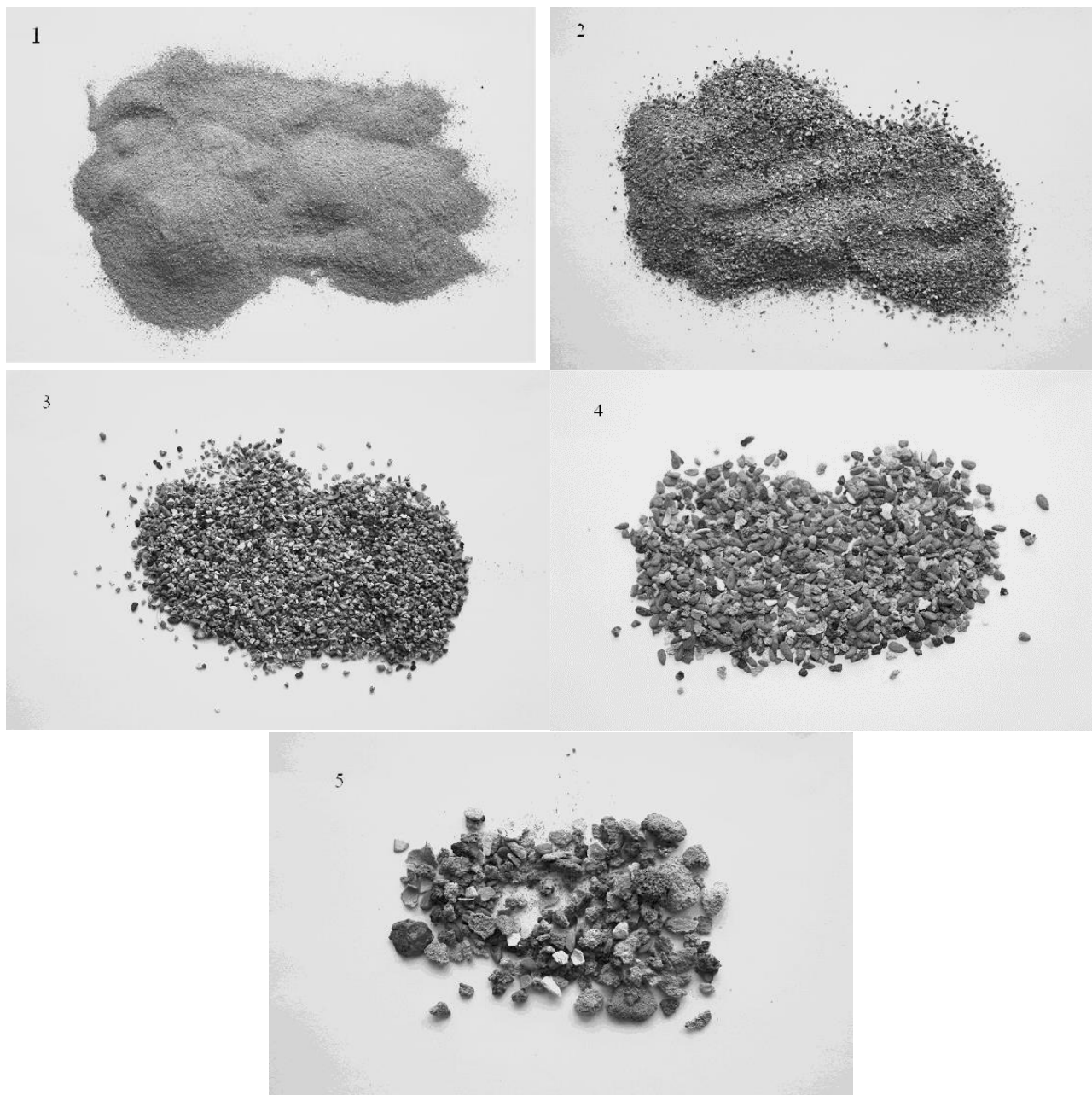
Pelenai gali būti naudojami kaip trąšos, kuriose yra kalcio, kalio, fosforo ir ME, tačiau kartais juose gali būti ir sunkiųjų metalų. Jie tinkami augalams, kurie jautrūs chloro poveikiui, nes jo kiekis yra labai mažas arba visai nėra [15]. Ypač tinka naudoti rūgščiose dirvose, nes didelis kalcio kiekis naudingas šarminant dirvą ir gerinant jos kokybę. Tačiau norint naudoti pelenus kaip trąšas, reikia žinoti tikslią jų cheminę sudėtį, kuri skiriasi priklausomai nuo deginamų medžiagų (žr. 1.1 lent.) [17].

1.1 lentelė. Fosforo, kalio ir kalcio koncentracija skirtingų medžiagų pelenuose

Pelenai	Fosforas, %	Kalis, %	Kalcis, %
Šiaudai rugių	6,4	13,6	5,9
Šiaudai kviečių	4,7	16,2	8,5
Saulėgrąžos	2,5	36,3	18,5
Grikliai	2,5	35,3	18,5
Beržas	7,1	13,8	36,3
Gluosnis	2,1	4,6	43,5
Pušis	2,0	6,9	31,8
Eglė	2,4	3,2	25,3
Durpės	1,2–4	0,5–2	15–25
Akmens anglys	0,2	0,2	3,5

Kaip matyti iš lentelės duomenų skirtingos rūšies pelenuose fosforo koncentracija kinta nuo 0,2 % akmens anglies pelenuose iki 7,1 % beržo pelenuose. Atitinkamai kalio – nuo 0,2 % akmens anglies pelenuose iki 36,3 % saulėgrąžų pelenuose, o kalcio – nuo 3,5 % akmens anglies pelenuose iki 43,5 % gluosnio pelenuose. Nors augalų pelenai yra daug vertingesni, tačiau medienos sudeginama daug daugiau nei žemės ūkio augalų, todėl medžio pelenų susidaro daugiau [16, 18].

Skiriasi ne tik pelenų cheminė sudėtis, bet ir dalelių dydis, priemaišų kiekis, todėl pelenai turi būti pilnai sudegę (žr. 1.11 pav.).



1.11 pav. Skirtingos saulėgrąžų lukštų pelenų frakcijos: 1 – <1 mm; 2 – 1–2 mm; 3 – 2–3 mm; 4 – 3–5 mm; 5 – >5 mm pelenų frakcija [7]

Vienas iš galimų pelenų naudojimo būdų yra jų taikymas sunkiųjų metalų absorbcijai iš tirpalo priklausomai nuo laiko ir sunkiųjų metalų koncentracijos tirpale. Atlikus sorbcijos tyrimus sunkiųjų metalų koncentracijos, išmatuotos sausame medienos kuro pelenų mėginyje pateiktos 1.2 lentelėje. Čia pateikiamos koncentracijos pagrindinių metalų, kurie yra svarbūs siekiant nustatyti sorbento kokybę.

1.2 lentelė. Mikroelementų ir sunkiųjų metalų koncentracija pelenuose [18].

	Cheminių elementų koncentracija, mg/kg												
	As	Cd	Cu	Zn	Zr	Sr	Rb	Pb	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
Pelenai	9,42	<AR	40,67	207,51	15,27	168,25	49,39	<AR	86,9	<AR	11270,11	1619,57	<AR
DLK	3	5	200	1500	-	-	-	50	30	-	-	-	30

AR – aptikimo riba

DLK – didžiausia leistina koncentracija miškų ūkyje

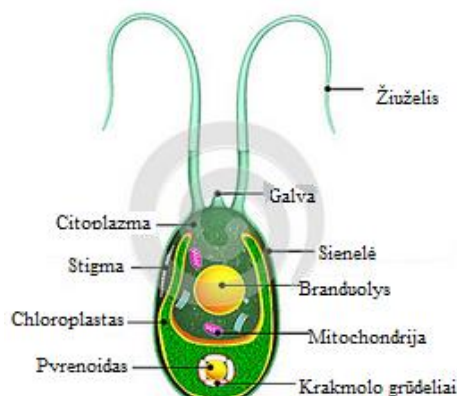
Gauti duomenys rodo, kad pelenai yra tinkamos cheminės sudėties naudojimui žemės ūkyje, civilinėje inžinerijoje, pažeistų teritorijų rekultivavimui bei sorbcijos tyrimuose ir jų naudojimas neturėtų sukelti neigiamo poveikio aplinkai (pvz., nepadidins sunkiųjų metalų koncentracijos). Vertingų ME sorbento sudėtyje yra daugiau nei sunkiųjų metalų (pvz., švino ir kobalto vidutinės koncentracijos buvo mažesnės nei įrenginio aptikimo riba). Taip pat nustatyta, kad organinė dalis medienos kuro pelenuose sudaro apie 52,51 %, o mineralinė apie 46,08 %. Šie duomenys rodo, kad pelenai yra ganėtinai praturtinti organinėmis bei mineralinėmis medžiagomis, kurios gali turėti teigiamą įtaką, jeigu pelenai būtų panaudoti laukų tręšimui, nes galima tikėtis augalų biomasės prieaugio [18].

Dumbliai

Dumbliai – tai protistai, kurie panašūs į augalus ir vykdo fotosintezę [19,20]. Dumbliai skirstomi į vianaląščius (valkčiadumblis, chlorella), kolonijinius (maurakulis) ir daugialąščius (mauragimbė) [21]. Valkčiadumblio sandara pateikta 1.12 paveiksle. Jie neturi šaknų, stiebų ir lapų. Dėl pakankamai didelės dumblių įvairovės jie gali gyventi praktiškai bet kur, tačiau didžiąją dalį sudaro gyvenantys vandenyje. Dumbliai pakankamai universalūs, nes yra atsparūs temperatūrų, deguonies ir anglies dioksido koncentracijų pokyčiams, rūgštingumo ir drumstumo pasikeitimams. Dauguma dumblių vykdydami fotosintezę gaminasi maistą sau, tačiau yra ir tokių dumblių, kuriems reikia papildomų maisto šaltinių [22].

Jų dydis gali būti įvairus: nuo mikroskopinių iki keliasdešimt metrų ilgio. Pagal spalvą jie skirstomi į raudoną, žalią ir rudą, nes tai atspindi skirtingus chloroplasto pigmentus [20]. Tai –

vieni iš sparčiausiai augančių organizmų pasaulyje, kurie neužima daug vietos ir gali padėti spręsti ekologines problemas. Visi dumbliai susideda iš tų pačių sudedamųjų dalių, bet skiriasi tik medžiagų kiekiai pagal dumblių rūšis, t.y. baltymų, angliavandenių, riebalų ir nukleorūgščių [23,24].



1.12 pav. Valkčiadumblio sandara [21]

Cheminė *Chlorella vulgaris* dumblių sudėtis pagal skirtingų autorių atliktus tyrimus skiriasi ir yra pateikta 1.3 lentelėje.

1.3 lentelė. *Chlorella vulgaris* cheminė sudėtis skirtingų autorių straipsniuose [25]

Autoriai	Elementai, g 100g ⁻¹											
	Na	K	Ca	Mg	P	Cr	Cu	Zn	Mn	Se	I	Fe
Autorius 1	-	1,13	0,16	0,36	-	-	-	-	-	-	-	0,20
Autorius 2	1,35	0,05	0,59	0,34	1,76	-	-	-	-	-	-	0,26
Autorius 3	-	2,15	0,27	0,44	0,96	-	0,19	0,55	0,40	-	0,13	0,68

Autorius 1 – I. Maruyama, T. Nakao, I. Shigeno, Y. Ando, K. Hirayama

Autorius 2 – Ö. Tokuşoglu, M.K. Unal

Autorius 3 – Y. Panahi, B. Pishgoo, H.R. Jalalian, E. Mohammadi, H.R. Taghipour it kt.

Visais atvejais dumbliuose rasta kalio, kalcio, magnio ir geležies, tačiau koncentracijos svyruoja labai plačiose ribose, pvz., kalio kinta nuo 0,05 g 100g⁻¹ iki 2,15 g 100g⁻¹. Nei vienu atveju nerasta chromo ir seleno, tuo tarpu 3 autoriaus tyrinėtuose dumbliuose yra didesnė elementų įvairovė (rasta: vario, cinko, mangano, fosforo, jodo) nei kitų autorių tyrinėtuose tos pačios klasės tyrinėtuose *Chlorella vulgaris* dumbliuose. Tai leidžia daryti išvadą, kad dumblių cheminės sudėtis didžiaja dalimi priklauso jų auginimo sąlygų ir naudojamos mitybinės terpės cheminės sudėties.

Nepaisant to, kad yra daugybė sričių, kuriose dumbliai galėtų būti panaudoti, bet labiausiai naudojami kaip biokuras, t.y. bioenergijos šaltinis, biomedicinos ir kosmetikos gaminiuose, kaip trąšos, maisto papildai ir pigmentai [26].

Kitos bioaktyvios medžiagos

Siekiant suaktyvinti trąšų poveikį, daugybė mokslininkų analizuoja įvairių bioaktyvių medžiagų pridėjimo į trąšas galimybes. Šiuo klausimu 2018 m. birželio 26–30 d. Bulgarijoje organizuojama tarptautinė konferencija „Bioactive Nutrient Fortified Fertilizers And Related Methods“. Jos metu bus aptariama trąšos ir trąšų gaminimo metodai, kurių sudėtyje bus bioaktyvių medžiagų ir jų elementų. Tie elementai augalams yra pasiekiami tik tuo atžvilgiu, jei yra mikroorganizmų, kurie yra izoliuoti, kultivuoti, derinami su organine medžiaga ir negyvojo elemento šaltiniais [27].

Žemės ūkio biostimuliatoriai tai įvairios grupės, kurios apima bakterinius ir mikrobinius inokulentus, amino, humines, fukviko rūgštis, jūros dumblių ekstraktus ir kt. Jie naudojami žemės ūkyje didinant pasėlių sąnaudas, gerinant technologijas [28].

Bioenergy LT, vykdanči daug tikslųjų bandymų ir bandymų ūkiuose, rekomenduoja integruotas auginimo technologija, pagrįstas biologinių preparatų naudojimu. Tokia integruota sistema su biologiniais preparatai padeda augalams atstatyti fiziologinius procesus ir aktyvuoja antrinės šaknų sistemos vystymąsi, sumažina herbicidų sukeltą kultūriniais augalams stresą, sustiprina augalus po šalnų, aktyvuoja fotosintezės aktyvumą [29].

Augimo reguliatoriai – tai biologiškai aktyvios medžiagos, kurių nedideli kiekiai turi didelę įtaką augalo augimo ir vystymosi procesuose. Jie turi įtakos augalų fitohormoninei sistemai. Dėl augimo reguliatorių vyksta biocheminiai ir fiziologiniai pokyčiai augalo ląstelių bei organų lygmenyje ir kurių labai mažos koncentracijos būtinos pradėti, taip pat reguliuoti fiziologinius bei morfogenetinius procesus. Augimo reguliatoriai didina augalų atsparumą ligoms, kenkėjams bei nepalankioms klimato sąlygoms ir yra naudojami: šaknijimuisi paskatinti, augimui paspartinti, apsaugoti nuo nepalankių meteorologinių sąlygų, augalams, nukentėjusiems nuo nepalankių veiksnių ar ligų, sustiprinti, butonizacijai ir žydėjimui suaktyvinti, augalų bendram imunitetui stiprinti, derlingumui didinti. Biologiniai preparatai aktyvina šaknų sistemos vystymąsi, sumažina herbicidų sukeltą kultūriniais augalams stresą, sustiprina augalus po šalnų, aktyvina fotosintezę [29,30].

Augalų augimui didelę įtaką turi dirvožemis ir jame esantis humusas. Humusas – tai organinė dirvožemio dalis, susidaranti iš augalinių ir gyvūninių liekanų. Jis svarbus dirvožemio derlingumui, turi daug maisto medžiagų, ypač azoto, aminorūgščių, fermentų ir kitų medžiagų, kurios aktyvina augalų augimą. Taip pat gerina dirvožemio struktūrą, drėgmės sugėrimą bei fizines, chemines ir biologines savybes [31,32]. Humusas taip pat sudarytas ir iš huminių rūgščių ir jų druskų. Jie sudaro 80–90 % dirvožemio organinės dalies. Huminės rūgštys ir jų druskos skirstomos į tokias pagrindines grupes: huminės rūgštys ir jų druskos (tirpios tik šarminiuose

tirpaluose); fulvatai – fulvorūgštys ir jų druskos (tirpios tik šarminiuose tirpaluose). Pagal huminių ir fulvorūgščių santykį yra nustatomos humuso tipas [33]. Šios medžiagos didina produktyvumą, sėklų dygimą, augalų kvėpavimą, spartina fotosintezės procesus, stiprina šaknis, jų augimą. Visa tai didina augalo atsparumą ligoms, stiprina imunitetą, pagerina ME įsisavinimą, taip didinamas produktyvumas ir produkcijos kokybė [34].

Amino rūgštys didina augalų atsparumą tokiems veiksniams: kaip karštis, sausra, mechaniniai pažeidimai, augalų apnuodijimas, per didelė drėgmė, augimo sutrikimai, apatinių lapų nudžiūvimas ir t.t. [35].

Fitohormonai – tai augalų augimą, vystymąsi ir derliaus formavimą kontroliuojantys ir reguliuojantys hormonai. Pats didžiausias dėmesys yra skiriamas jų veikimui išaiškinti biocheminiu–fiziologiniu atžvilgiu. Fitohormonai svarbūs ląstelių diferenciacijai, metabolizmui ir specifiniams dalijimosi procesams [35]. Jie taip pat reikalingi kontroliuojant *in vitro* augalines ląsteles, audinius, organus ar iš visas augalų kultūras pagal norimus gauti rezultatus: palaikyti gyvybingumą, auginti, inicijuoti specifinę organogenezę, pumpurų formavimąsi ir pan. Fitohormonai patenka į ląsteles ir reguliuoja ląstelinius procesus. Atliekant eksperimentus su kai kuriais hormonais ar jų grupėmis kai kurios jų atliekamos funkcijos pasimato iš karto panaudojus hormoną, tačiau yra ir požymių, kurie pasirodo daug vėliau. Pagal gautus rezultatus yra bandoma apibūdinti fitohormonų aktyvumą. Taip pat atliekant eksperimentus buvo įsitikinta, kad augalų vystymosi ir augimo procesai labai glaudžiau priklauso ir nuo išorinių faktorių, tokių kaip: tikros bangos ilgio šviesos, temperatūros ar maisto medžiagų kiekio [36].

2. TIRIAMOJI DALIS

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

Šiame darbe granuliavimui buvo naudotos tokios medžiagos:

Chlorella Vulgaris dumbliai (ChVD) buvo įsigyti iš firmos Buxtrade GmbH, Vokietijos. Jų pavidalas – milteliai. Nefiltruotų ChVD 10 % koncentracijos tirpalo pH 6,5.

Grikių lukštų pelenai (GLP) – iš įmonės UAB „Ekofrisa“, Prienų raj., kuri gamina grikių, miežines, kvietines, perlines, žirnių kruopas. GLP dalelių dydis < 1 mm. 10 % koncentracijos tirpalo pH 11.

Melasa – Marijampolės cukraus fabriko atlieka, kurios sudėtis priklauso nuo runkelių augimo klimatinių sąlygų, tręšimo, technologinių perdirbimo sąlygų ir kinta ribose (%): sausų medžiagų kiekis 76–82; necukrinių medžiagų 32–34; redukuojančių medžiagų 0,5–2,5; rafinozės 0,6–1,4; pieno rūgšties 4–6; acto rūgšties 4–8.

Vanduo – tirpiklis, kuris naudotas įvairių koncentracijų melasos tirpalams pagaminti.

Cheminės analizės metuose kaip etaloninės medžiagos naudota: etaloninis kalio tirpalas, kurio koncentracija 0,1 ml/g K; švarus analizei kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4); švarus analizei vario sulfatas (CuSO_4); švarus analizei kobalto chloridas (CoCl_2); švarus analizei geležies chloridas (FeCl_3); švarus analizei cinko chloridas (ZnCl_2); švarus analizei mangano sulfatas (MnSO_4); švarus analizei chromo oksidas (Cr_2O_3).

2.1.2. Cheminės analizės metodai

Fosforo kiekis analizuojamoje medžiagoje buvo nustatytas fotokolorimetriniu metodu, kai bandos ilgis $\lambda=440$ nm, naudojant fotokolorimetrą T70/T80 UV–VIS (gamintojas – JAV) su stiklinėmis 10 mm pločio kiuvetėmis. Aparato bangos ilgio diapazonas 190 – 1100 nm. Metodo esmė tokia, kad analizuojamos medžiagos, kuriose yra fosforo, sudaro spalvotus junginius su amonio molibdatu ir vanadatu ir pagal gautos spalvos intensyvumą yra nustatoma fosforo koncentracija analizuojamoje medžiagoje [37].

Azotas, kuris įvairiose medžiagose gali būti trijų skirtingų formų (amoniakinis, nitratinis ir amidinis) buvo nustatytas pagal DIN EN ISO 9001 standartą. Nitratinis azotas yra redukuojamas šarminėje terpėje Devardos lydiniu iki amoniakinio azoto, amidinis azotas pirmiausia mineralizuojamas iki amoniakinio azoto su mineralizatoriumi – TURBOSOG TUR/TVK

naudojant 96 % sieros rūgštį. Visų šių formų azoto koncentracija buvo nustatyta Kjeldalio metodu naudojant VAPODEST 45s GERHARDT (gamintojas – Vokietija). Metodo esmė – analizuojama medžiaga distiliuojama į 4 % boro rūgšties tirpalą ir jos koncentracija nustatoma titruojant 0,2 mol/l HCl. Buvo atlikti trys lygiagretūs bandiniai, o koncentracijų skirtumas tarp bandymo rezultatų ne didesnis nei 0,3 % [37].

Kalio kiekis analizuojamoje medžiagoje nustatomas naudojant liepsnos fotometrą JENWAY modelį PFP7 (gamintojas – Jungtinė Karalystė) ribinių tirpalų metodu esant violetinei liepsnos šviesai. Metodo esmė yra analizuojamo tirpalo suspausto oro išpurškimas į liepsną, kuri yra atomų sužadavimo šaltinis [37].

2.1.3. Instrumentinės analizės metodai

Banginės dispersijos rentgeno fluorescencinė analizė (XRF). Ji atliekama spektrometru S8 TIGER (gamintojas – JAV), kuriame bandiniai yra matuojami vakuume. Anodinė medžiaga – rodis (Rh). Srautas sudarytas iš 10 % metano ir 90 % argono dujų. Sužadavimo šaltinis – 1–4 kW rentgeno vamzdis [38].

Induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopinė analizė (ICP). Metodas pagrįstas tam tikro elemento sužadinto atomo perėjimu į pagrindinę būseną, kai jis išspinduliuoja tik tam atomui būdingą elektromagnetinės spinduliuotės (emisijos) spektrą. Analizė atlikta PERKIN ELMER ICP-oes OPTIMA 8000DV prietaisu (gamintojas – JAV). Bangų ilgio intervalas nuo 165–800 nm. Naudojamos argono dujos [39].

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant mikroskopą su Šotki tipo elektronų patranka – FEI Quanta 200 FEG, kuriame yra įmontuotas BRUKER (gamintojas – JAV) firmos rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras XFLASH 4030, leidžiantis kartu atlikti ir cheminės mikro analizės tyrimus. Mikroskopo darbinis atstumas 2–10 mm. Energijos skiriamąją gebą K_{α} iki 133 eV užtikrina silicio slinkties detektorius [40].

Atominė absorbcinė spektrinė analizė (AAS), kuri buvo atlikta PERKIN ELMER AANALYST 400 (gamintojas – JAV) prietaisu. Tuščiavidurio katodo lempa buvo spinduliuotės šaltinis, o atomizacijai naudotas acetileno (7,5 l/min) ir oro (10 l/min) dujų mišinys. Metodas paremtas elektromagnetinės spinduliuotės srauto atrankine adsorbcija analizuojamos medžiagos nesužadintais atomais. Šiuo metodu buvo analizuojami ME – Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Cr [41].

Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė analizė (IR). Ji atlikta PERKIN ELMER SPECTRUM GX prietaisu (gamintojas – JAV), kuris registruoja junginių spektrus 4000–400 cm^{-1} srityje. Rašant pralaidumo spektrus tabletės buvo daromos inertu naudojant KBr (1 mg

tiriamosios medžiagos +200 mg KBr). Metodo esmė, kad beveik visos tiek organiniuose, tiek neorganiniuose junginiuose esančios grupės ar jungtys absorbuoja joms būdingo dažnio infraraudonosios spektro dalies elektromagnetinę spinduliuotę, kurios absorbcija užrašoma spektro pavidalu [42].

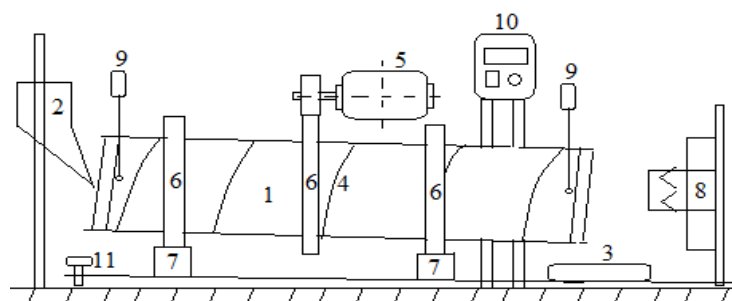
Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA), atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE (gamintojas – JAV). Naudota CuK_α spinduliuotė, nikelio (Ni) filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,2$ s, antodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. Metodas remiasi kiekvieno atskiro junginio tam tikro intensyvumo difrakcinėmis smailėmis, kurios lyginamos su etaloninėmis rentgenogramomis [43].

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizė (RSFA) atlikta naudojant rentgeno spinduliuotės fluorescencinį spektrometrą BRUKER X-RAY S8 TIGER WD, SPECTRA Plus QUANT EXPRESS (gamintojas – JAV) metodu. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje, naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. [43].

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta STA 409 PC Luxx (gamintojas – Vokietija) analizatoriumi, kai temperatūros pokytis nuo -120 iki 1650°C . TGA jautrumas – $2\ \mu\text{g}$, DSK jautrumas – $<1\ \mu\text{W}$ [43].

2.1.4. Granuliavimo metodika

Trąšų granuliavimas, naudojant skystą fazę medžiagos drėkinimui, susideda iš keturių stadijų: miltelių pavidalo žaliavų drėkinimo, sudrėkintos medžiagos granuliavimo, granulių džiovinimo, granulių analizės. Proceas buvo vykdomas naudojant laboratorinį būgninį granuliatorių, kurio schema pateikta 2. 1 paveiksle [44].



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

Granuliavimui buvo ruošiami bandiniai, kuriuos sudarė 50 gramų sausų žaliavų. Žaliavų mišinio drėkinimui buvo naudojami 10 %, 20 % ir 30 % melasos tirpalai. Skystos fazės kiekis granuliuojamoje medžiagoje – 36–45 %. Granatoriaus sukimosi greitis – 24 aps/min, pasvirimo kampas – 3 laipsniai, oro srauto temperatūra granulių džiovimui 55–65 °C buvo palaikoma orapute, granuliavimo trukmė – 7 minutės.

2.1.5. Fizikiniai analizės metodai

Frakcinės sudėties nustatymas buvo atliekamas su RETSCH firmos (gamintojas – Vokietija) pintais sietais (DIN-ISO 3310/1), kurių akučių dydis 5,0; 4,0; 3,15; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 ir <0,2 mm. Gautos atsijos buvo svertos elektroninėmis svarstyklėmis WPS 210/C KERN ABJ (svarstyklių tikslumas $\pm 0,001$ g) [45]. Ir naudojant „L3P Sonic Sifter“ (gamintojas – JAV) frakcionavimo įrangą, kurios veikimas pagrįstas vertikalia impulso/smūgio banga, kuri kas keturios sekundės perduodama į sietus (425, 212, 106, 80, 63 μm). Sijojimo trukmė – 4 minutės, o dažnis – 60 Hz [46].

Granulių statinio stiprio nustatymas buvo atliekamas aparatu IPG–2, kurio didžiausia spaudžiamoji galia 200 N/gran., paklaida $\pm 1,6$ %. Buvo tiriama ne mažiau 20 bandinių. Granulių stipris buvo matuojamas tokia jėga, kuria paveikus granulę, ji suirtų [45].

Higroskopiškumas – tai tokia medžiagos savybė, kai medžiaga sugeria iš oro drėgmę. Granuliuotos medžiagos higroskopiškumas buvo tiriamas gravimetriniu metodu. Pasvertos prekinės frakcijos granulės 12 parų buvo laikomos eksikatoriuose virš H_2O ir NaNO_2 tirpalų ir kas parą buvo nustatomas jų masės pokytis. Tiriamų medžiagų masė buvo nustatoma elektroninėmis svarstyklėmis WPS 210/C KERN ABJ (svarstyklių tikslumas $\pm 0,001$ g). Eksikatoriuje su vandeniu buvo palaikoma 97–99 % drėgmė ir 21,1–25,9 °C temperatūra, eksikatoriuje su sočiu natrio nitrito tirpalu – 60–61 % drėgmė ir 20,6–25 °C temperatūra [45].

Drėgmės kiekio nustatymas atliktas elektroniniu drėgmės analizatoriumi – HG53 (gamintojas – JAV). Bandinys pagal užduotą programą buvo kaitinamas iki 100 °C, kol nesikeitė masė. pH matavimas buvo atliktas pH – metru HANNA pH 211 .

2.1.6. Statistinis duomenų apdorojimas

Žaliavų analizė, ChVD, GLP ir GLP–ChVD granuliavimas, sugranuliuotų ChVD, GLP ir trąšų savybių tyrimai buvo kartojami 2–3 kartus ir darbe pateiktas gautų verčių aritmetinis vidurkis. Granuliuotų GLP, ChVD ir trąšų statinis granulių stipris buvo kartojamas 20 kartų. Darbe statistiniam apdorojimui buvo apskaičiuoti: standartinis nuokrypis σ_x , standartinė paklaida S_x , dispersija S_x^2 , kurių duomenys pateikti priede [47].

2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Žaliavų analizė

Tradicinės sudėtinės trąšos dažniausiai gaminamos naudojant įprastas mineralines žaliavas, kurių savybės priklausomai nuo kilmės skiriasi labai mažai. Šiame darbe sudėtinių trąšų gavimui buvo pasirinktos netradicinės, iš kol kas labai mažai naudojamos žaliavos, kurių cheminė sudėtis ir fizikinės cheminės savybės labai skiriasi priklausomai nuo žaliavų gavimo būdo.

2.2.2. Chlorella Vulgaris dumblių analizė ir vertinimas

Šiame darbe naudotų ChVD (gamintojas – Vokietija) pavidalas – milteliai, kurių frakcinė sudėtis tokia: >600 μm – 0,96 %; >425 μm – 0,96 %; >212 μm – 3,85 %; >106 μm – 18,25 %; >80 μm – 21,15 %; >63 μm – 23,08 %; <63 μm – 31,73 %.

Norint sužinoti šių dumblių cheminę sudėtį, pirmiausia standartiniais trąšų analizės metodais buvo nustatyta pagrindinių maisto medžiagų – azoto, fosforo ir kalio koncentracija. Iš gautų rezultatų matyti, kad ChVD praktiškai nėra azoto (0,5 % NH_4^+), tačiau yra ~0,4 % kalio (perskaičius į K_2O ~0,5 %) ir 1,8 % tirpaus vandenyje fosforo (perskaičius į P_2O_5 ~ 4,2 %), o mineralinėse rūgštyse tirpaus fosforo 4,6 % (perskaičius į P_2O_5 ~ 10,5 %). Įvairių kitų ChVD esančių elementų, kurie klasifikuojami kaip antrinės maisto medžiagos arba ME, koncentracija tirta naudojant skirtingus instrumentinės analizės metodus. Gauti rezultatai pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Cheminė Chlorella Vulgaris dumblių sudėtis

Metodai Elementai	XRF	RSFA	ICP
	Koncentracija, %		
1	2	3	4
K (K_2O)	3,34 (4,02)	3,21 (3,9)	
P (P_2O_5)	2,63 (6,03)	2,57 (5,9)	
S	1,89	2,00	0,58
Fe	0,73	0,65	0,075
Ca (CaO)	0,58 (0,81)	0,58 (0,91)	0,74 (1,04)
Mg (MgO)	0,27 (0,45)	0,27 (0,45)	0,28 (0,47)
Si	0,25	0,31	0,04

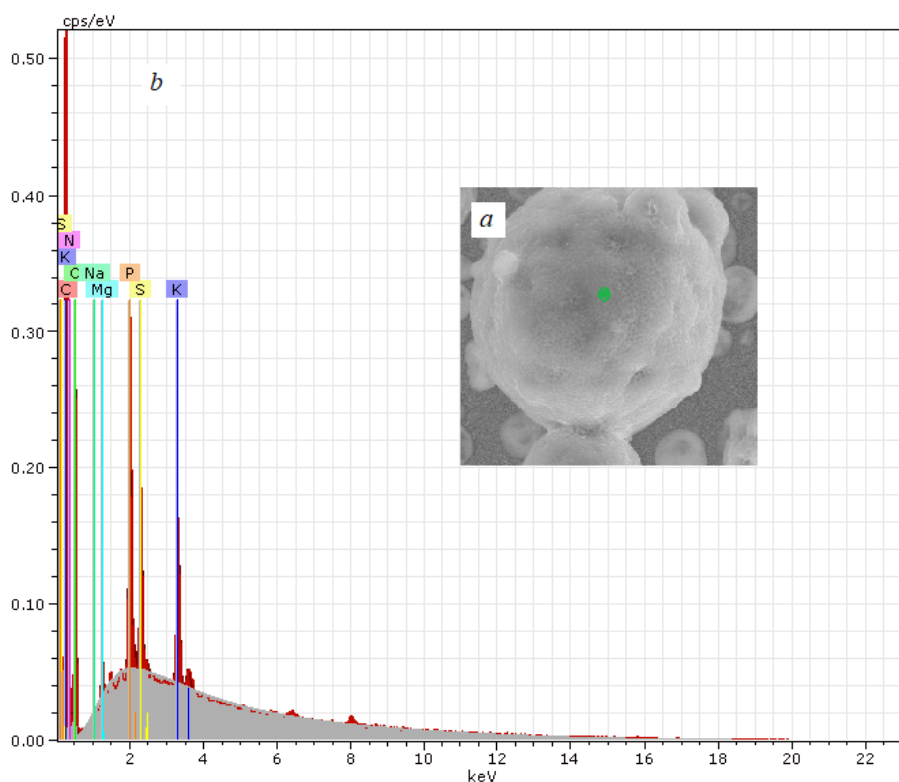
2.1 lentelės tęsinys

1	2	3	4
Pd	0,07	0,07	
Cl	0,07	0,08	
Mo	0,05	0,05	
Ru	0,04		
Mn	0,04	0,04	0,005
Zn	0,03	0,03	
Sr	0,03	0,03	
Al	0,01		
Cu	0,01	0,01	0,0007
Cr	0,006		
Ni	0,004		
Cd		0,07	
Ti		0,01	
B			0,007
Na			0,04

Pagal 2.1 lentelėje pateiktus duomenis matyti, kad didžiausią dalį dumbliuose sudaro K, P ir S, tačiau nei vienos iš šių instrumentinių analizių metu dumbliuose nebuvo rasta azoto, ir tai sutampa su cheminės analizės rezultatais. Taip pat iš pateiktų duomenų matyti, kad ChVD yra daug įvairių elementų, kurių koncentracijos yra labai mažos ir jie gali būti traktuojami kaip ME, pvz. Fe, Mo, Mn, Zn, Cu. Labai svarbu, kad ChVD nerasta sunkiųjų metalų, o kiti rasti elementai, kurių koncentracija labai maža nėra klasifikuojami kaip toksiški. Todėl galima teigti, kad ChVD pagal jų cheminę sudėtį gali būti naudojami kaip žaliavos trąšoms gaminti.

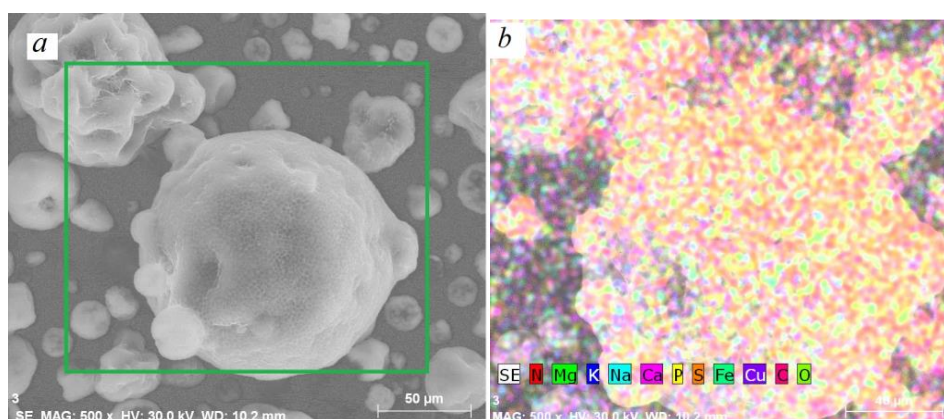
Lyginant skirtingų analizių duomenis matyti, kad cheminių elementų koncentracijos kai kur skiriasi. Šiuos neatitikimus galima paaiškinti tuo, kad analizuojamos medžiagos bandiniai naudojant skirtingus analizės metodus skirtingai paruošiami, be to kiekviena įranga turi tam tikras matavimo paklaidas. Didžiausi skirtumai matyti ICP metodu gautuose rezultatuose, tai galima daryti išvadą, kad šis metodas nelabai tinka ChVD cheminei sudėčiai tirti.

Tęsiant tyrimus, elementinės sudėties ir dumbliuose esančių elementų pasiskirstymo analizei buvo atliekami SEM tyrimai, pagal kuriuos nustatytas cheminių elementų pasiskirstymas viename ChVD taške ir (žr. 2.2 pav.) ir elementų pasiskirstymas ChVD paviršiaus plote (žr. 2.3 pav.).



2.2 pav. Chlorella Vulgaris dumblių cheminė sudėtis taške: *a* – taško pozicija paviršiuje (žalias taškas),
b – cheminių elementų pasiskirstymas taške

Iš 2.2 paveiksle esančių duomenų matyti, kad atliekant elementų analizę taške, buvo rasti tokie elementai kaip: azotas, fosforas kalis, natris, siera ir magnis. Pagal atliktą cheminių elementų pasiskirstymą paviršiaus plote (žr. 2.2 pav.) buvo praktiškai tie patys elementai: azotas, magnis, kalis, natris, kalcis, fosforas, siera, geležis ir varis.

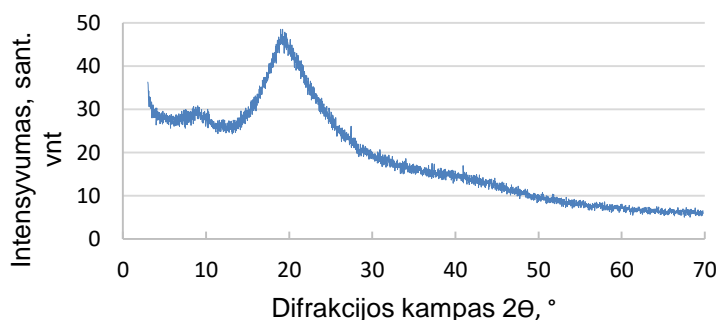


2.3 pav. Chlorella Vulgaris dumblių cheminė sudėtis paviršiaus plote: *a* – pasirinktas paviršiaus plotas (žalias rėmelis), *b* – cheminių elementų pasiskirstymas paviršiuje

Analizuojant gautus SEM analizės rezultatus, yra rasta azoto, o tai prieštarauja cheminės ir instrumentinės analizės metodais gautiems duomenims. Todėl galima daryti prielaidą, kad

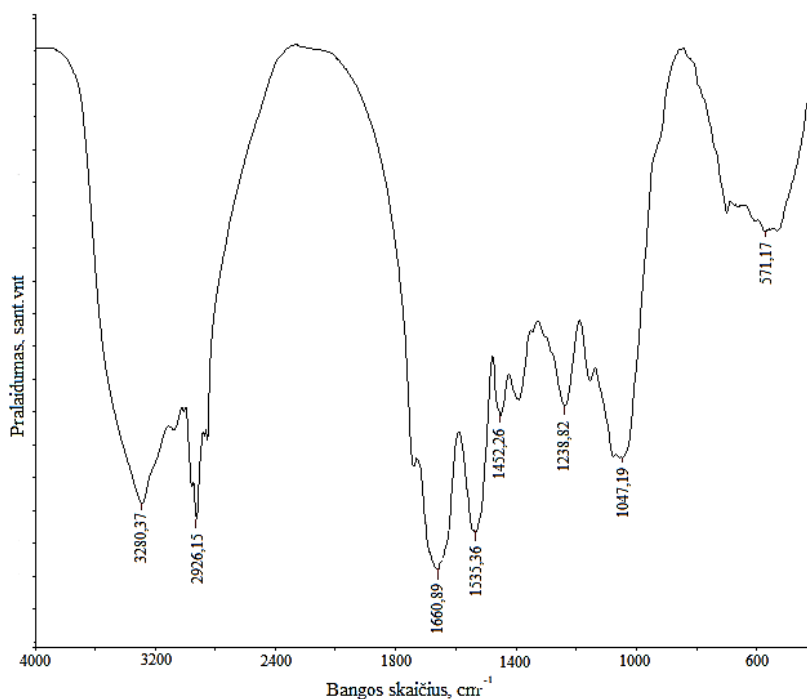
Chlorella Vulgaris dumbliuose azotas yra ne augalams prieinamo (NH_4^+ , NO_3^- arba $-\text{NH}_2$) pavidalo.

Gautiems duomenims patikslinti taip pat buvo atliekami kiti kokybinės analizės tyrimai. 2.4 paveiksle pateikta RSDA kreivė, iš kurios pobūdžio matyti, kad ji būdinga amorfinėms medžiagoms, tai reiškia, kad ChVD neturi aiškios kristalinės struktūros, pagal kurią būtų galima identifikuoti mineralinę dumblių sudėtį.



2.4 pav. Chlorella Vulgaris dumblių RSDA kreivė

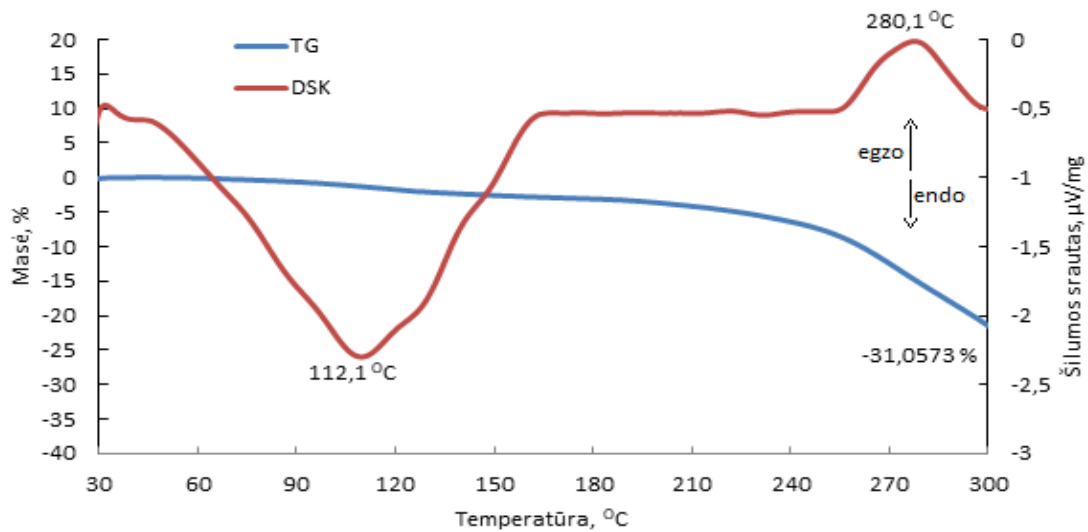
Atlikus ChVD infraraudonųjų spindulių spektrinę analizę buvo gautas IR spektras, kuris pateiktas 2.5 paveiksle. Kreivėje esančios smailės turi atitikmenis su tam tikromis absorbcinėmis juostomis, kurios būdingos: $3280,37$; $1660,89$; $1535,36$ cm^{-1} –OH grupei, $2926,15$; $1452,26$ cm^{-1} – -CH, -CH₂ grupėms; $1238,82$; $1047,19$ cm^{-1} – C-O-C jungčiai; $571,17$ cm^{-1} – PO₄³⁻ grupei.



2.5 pav. Chlorella Vulgaris dumblių IR spektras

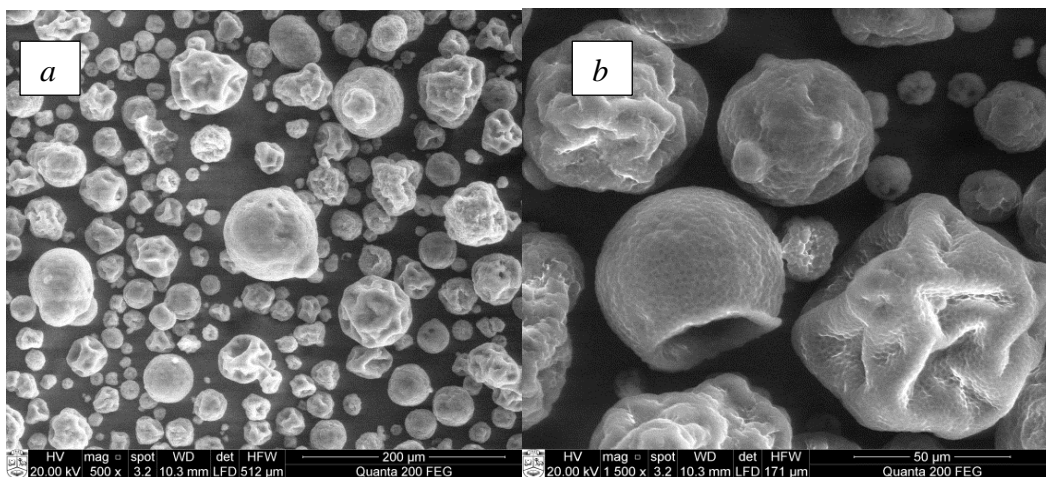
Kadangi granuliuojant ir ypač džiovinant trąšas, jos būna veikiamos aukštos temperatūros, terminiam ChVD stabilumui įvertinti ir juose temperatūros poveikyje vykstantiems procesams

identifikuoti, buvo atlikta VTA, kurios duomenys pateikti 2.6 paveiksle. Iš TG kreivės matyti, kad bendras masės sumažėjimas yra labai didelis ir siekia apie 31 %.



2.6 pav. Chlorella Vulgaris dumblių VTA kreivės

Šių masės nuostolių susidarymą iš dalies galima paaiškinti DSK kreivėje matomu plačiu endoterminiu efektu, kuris prasideda 60 °C ir baigiasi 150 °C temperatūroje, susijusiu su drėgmės praradimu nuo paviršiaus ir iš gilesnių dumblių dalelių sluoksnių. Tačiau dėl to susidaro tik 5 % masės nuostoliai. Didžiausi masės nuostoliai susidaro vykstant egzoterminiam procesui, kurį DSK kreivėje matomas 280,1 °C temperatūroje ir gali būti aiškinamas dumbliuose esančių organinių junginių destrukcija.



2.7 pav. Chlorella Vulgaris dumblių paviršiaus nuotraukos, kai didinimai: *a* – 500, *b* – 1500

Naudojant SEM analizės EDX metodą buvo nustatyta ChVD dalelių forma ir paviršius, nes tai turi įtakos aglomeracijos procesui. Iš 2.7 paveikslo matyti, kad ChVD paviršius yra lygus arba grublėtas, tačiau visais atvejais dalelės atrodo taisyklingos sferos formos.

2.2.3. Grikių lukštų pelenų analizė ir vertinimas

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje jau buvo vykdomi moksliniai tiriamieji darbai, kurių tikslas kitų pramonės šakų atliekų panaudojimas, kaip žaliavų trąšoms gaminti [9, 48]. Todėl tęsiant šiuos tyrimus, kaip galima žaliava, buvo pasirinkti Lietuvos Prienų rajone esančios biokatilinės, ciklonuose surinkti grikių lukštų pelenai (GLP). Nustatyta, kad GLP pavidalas – milteliai su priemaišomis, o jų frakcinė sudėtis tokia: >1 mm – 1,6 %; >500 μm – 5,1 %; >200 μm – 14,0 %; <200 μm – 79,3 %.

Azoto koncentracija ChVD tirta standartiniais cheminės analizės metodais ir rasta, kad GLP yra ~0,6 % NH₄⁺ azoto, 0,74 % tirpaus vandenyje fosforo (perskaičiavus į P₂O₅ ~1,7%) ir 22,38 % kalio (perskaičiavus į K₂O ~26,94 %). Atliekant šių ir kitų GLP esančių elementų koncentracijų nustatymą buvo naudoti įvairūs instrumentinės analizės XRF, ICP, RSFA, AAS metodai, kurių rezultatai pateikti 2.2 lentelėje.

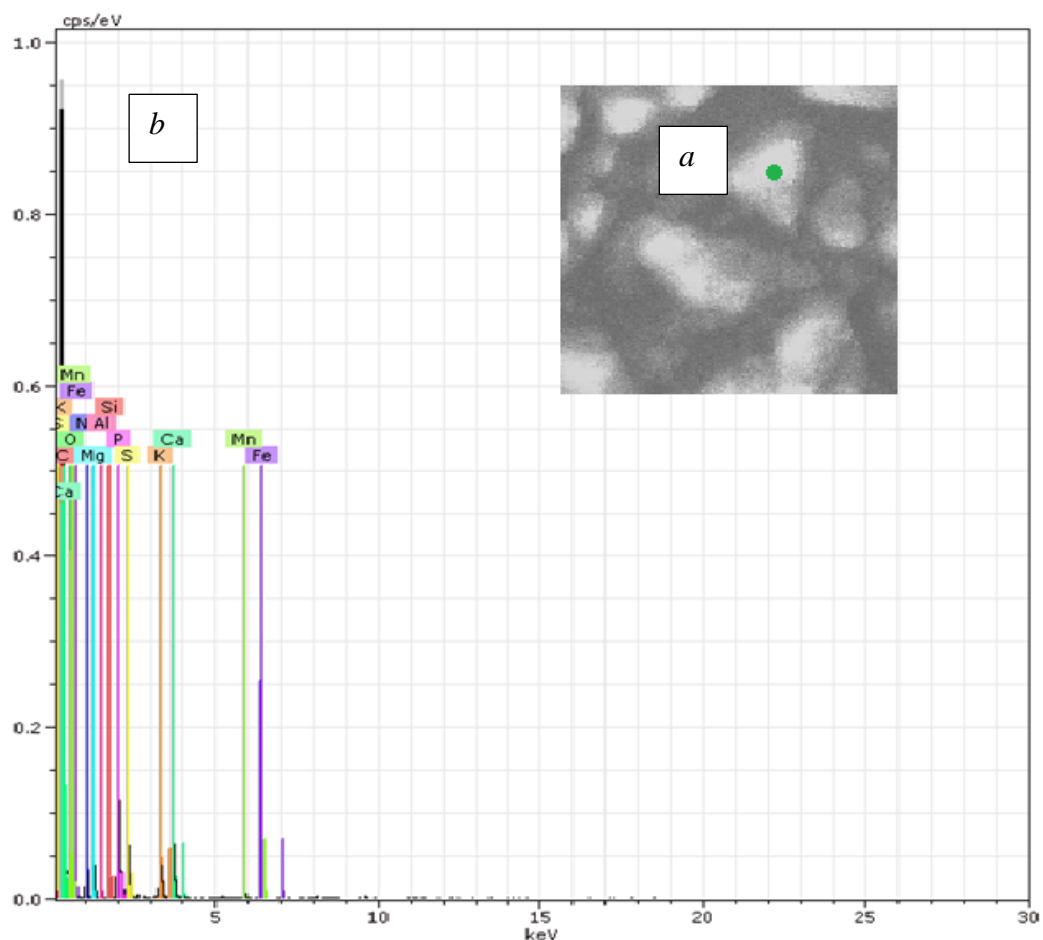
2.2 lentelė. Grikių lukštų pelenų cheminė sudėtis

Metodai Elementai	XRF	ICP	RSFA/AAS [48]
	Koncentracija, %		
1	2	3	4
K (K ₂ O)	23,98 (28,9)	23,86 (28,7)	21,08 (25,4)
Ca (CaO)	18,24 (25,6)	13,35 (18,7)	11,5-15,5 (16,1-21,7)
Mg (MgO)	8,19 (13,7)	12,06 (20,1)	7,4 (12,4)
P (P ₂ O ₅)	4,33 (9,9)		4,14 (9,5)
S (SO ₃)	1,46	1,16	1,4 (3,5)
Si	0,63	1,38	
Fe	0,49	0,25	0,6-0,78
Mn	0,49	0,27	0,025-0,39
Cl	0,34		
Al	0,18	0,21	
Zn	0,07	0,28	0,04-0,06
Sr	0,06	0,03	
Na (Na ₂ O)	0,05 (0,067)	0,065 (0,088)	0,05 (0,07)
Rb	0,05		
Cu	0,04	0,018	0,01-0,03
Cr	0,03	0,001	
Br	0,007		

1	2	3	4
Ni	0,006		
Mo	0,003	0,0008	0,0009
Li		0,002	
Ti		0,009	

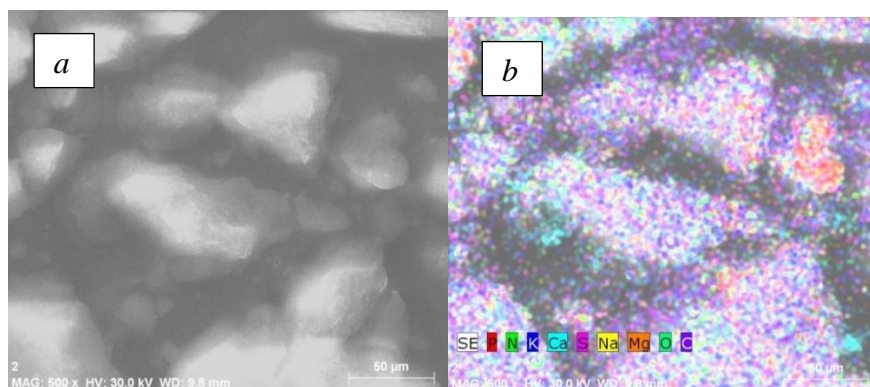
Iš gautų XRF, ICP ir RSFA analizių rezultatų matyti, kad GLP daugiausia yra kalio (~24 %), kalcio (~18 %), magnio (~8 %), fosforo (~4%) ir sieros (~1,5 %). Visų kitų elementų, pvz. Si, Fe, Mn, koncentracijos yra mažesnės nei 1 %. Šiuos rezultatus lyginant tarpusavyje matyti, kad K, P, S, Al, Na ir kai kurių kitų elementų koncentracijos beveik sutampa, todėl galima teigti, kad šiuo atveju tyrimo metodai parinkti tinkamai.

SEM analizės rezultatai pateikti 2.8 ir 2.9 paveiksluose. Pagal juos matyti, pelenuose esančių cheminių elementų pasiskirstymas viename paviršiaus taške ir elementų pasiskirstymas GLP paviršiaus plote.



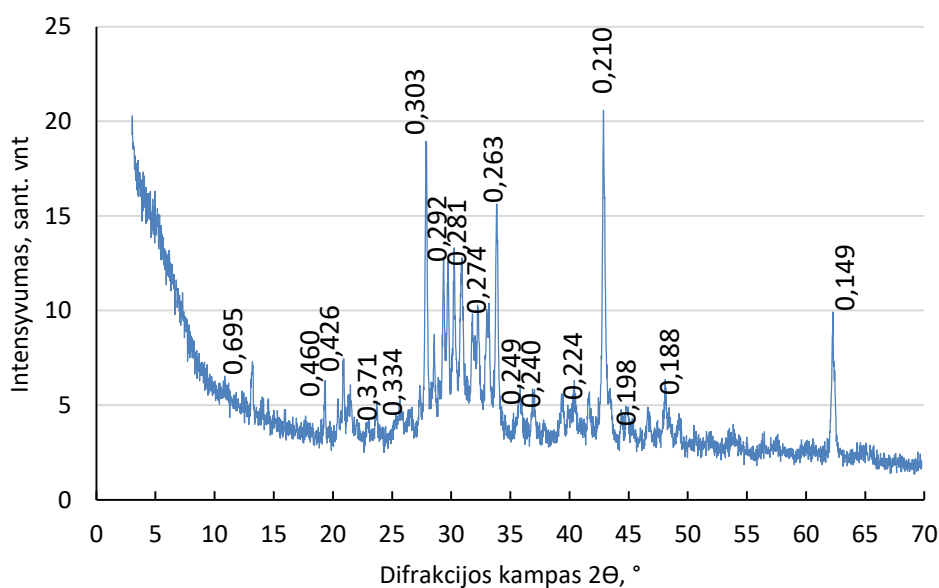
2.8 pav. Grikių lukštų pelenu cheminė sudėtis taške: *a* – taško pozicija paviršiuje (žalias taškas),
b – cheminių elementų pasiskirstymas taške

Iš 2.8 paveikslo matyti, kad GLP paviršiaus taške buvo rasti tokie cheminiai elementai: Mn, Fe, S, Ca, Si, Al, P, S, K, o iš 2.9 paveikslo matyti, kad GLP paviršiaus plote buvo rasti šie elementai: P, N, K, Ca, S, Na, Mg. Šie rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad pelenai yra nehomogeniški ir elementų pasiskirstymas juose nėra visiškai tolygus, nes kai kurie elementai buvo nustatyti tik vienu atveju, pvz., Fe, Al, Na ir kt. Tai paaiškina cheminės ir instrumentinės analizės duomenų ne visišką atsikartojamumą.



2.9 pav. Grikių lukštų pelenų cheminė sudėtis paviršiaus plote: *a* – pasirinktas paviršiaus plotas, *b* – cheminių elementų pasiskirstymas paviršiuje

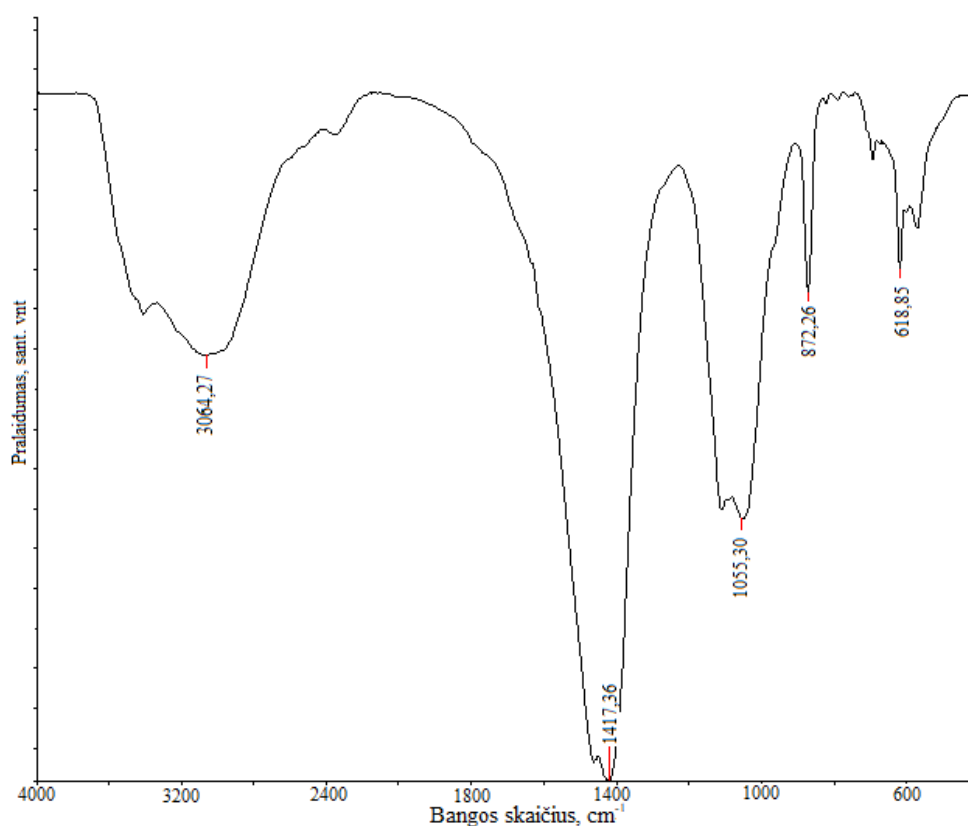
Analogiškai, kaip ir ChVD, GLP buvo tiriami naudojant įvairius instrumentinės analizės metodus. 2.10 paveiksle pateikta grikių lukštų pelenų RSDA kreivė, o 2.11 paveiksle – pelenų IR kreivė.



2.10 pav. Grikių lukštų pelenų RSDA kreivė

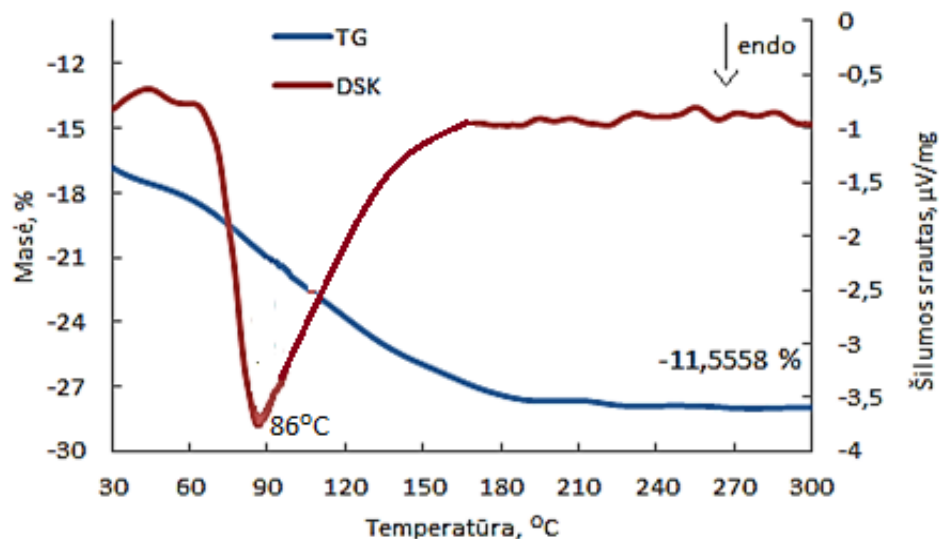
RSDA kreivėje, kuri turi kristalines medžiagas būdingas formas, esančios smailės atitinka tokias tarplokštuminių atstumų vertes: 0,426; 0,303; 0,292 nm – būdingos kalio ir natrio sulfatams, 0,281; 0,210; 0,198; 0,188 nm – kalcio karbonatui, 0,274 nm – kalcio fosfatui, 0,240; 0,224; 0,149 nm – kalio ir magnio karbonatams, 0,371 – chromo oksidams, 0,263 – kalcio ir magnio oksidams.

Pagal IR spektre esančias absorbcijos juostas matyti, kad 3064,27 cm^{-1} srities virpesiai būdingi – OH, 1417,36 cm^{-1} – CH ir OH grupėms, 1055,30 cm^{-1} – C-O-C jungčiai, 872,26 cm^{-1} – CO_3^{2-} ir 618,85 cm^{-1} – PO_4^{3-} grupėms. Šie RSDA rezultatai leidžia teigti, kad GLP yra augalams reikalingų maisto medžiagų.



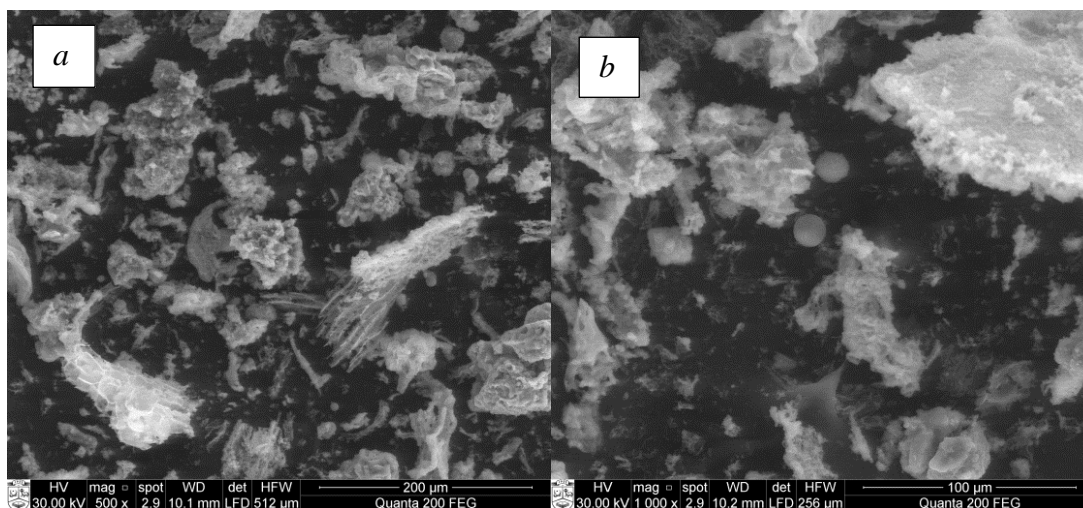
2.11 pav. Grikių lukštų pelenų IR spektras

Terminiam stabilumui ir grikių lukštų sudeginimo laipsniui įvertinti buvo atlikta VTA, kurios kreivės, pateiktos 2.12 paveiksle. Iš TG kreivės matyti, kad masės pokytis sudaro – 11,5588%. DSK kreivėje, esant 86 °C temperatūrai, matoma tik viena plati endoterminė efektą žyminti smailė, kuri yra ir sietina su GLP esančios drėgmės praradimu. Kitų ryškių egzo arba endo terminių efektų DSK kreivėje nėra, todėl galima teigti, kad grikių lukštų pelenuose iki 300 °C nevyksta jokie cheminiai virsmai.



2.12 pav. Grikų lukštų pelenų VTA kreivės

2.13 paveiksle pavaizduota, kaip atrodo GLP dalelės, tiriant jas SEM metodu. Kaip matome, jų forma yra nevienoda, matomos atplaišos, paviršius netolygus, o dalelių dydis labai skirtingas.



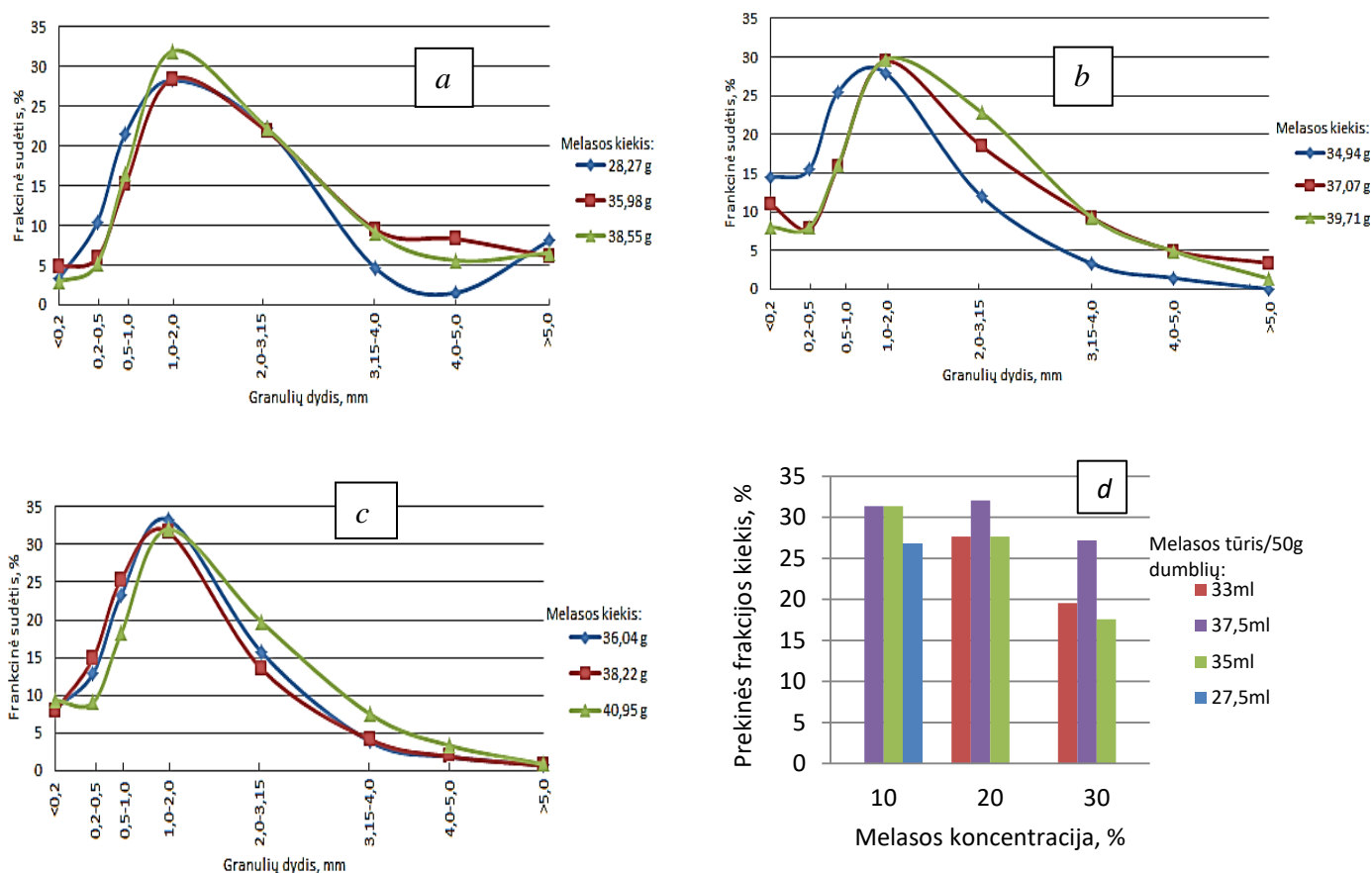
2.13 pav. Grikų lukštų pelenų paviršiaus SEM nuotraukos, kai didinimai: *a* – 500, *b* – 1000

Apibendrinant atliktus žaliavų analizės tyrimus galima teigti, kad grikių lukštų pelenai ir *Chlorella Vulgaris* dumbliai gali būti naudojami trąšoms gaminti, nes juose yra augalams reikalingų maisto medžiagų, įvairių ME ir nėra sunkiųjų metalų. Tačiau nei GLP nei ChVD nėra augalams reikalingo azoto, todėl iš šių žaliavų gali būti gaminamos tik sudėtinės PK trąšos.

2.2.4. *Chlorella Vulgaris* dumblių granuliavimas

Biriųjų sudėtinių trąšų granuliavimo parametrai ir gautų granulių kokybė labai priklauso nuo individualių žaliavų savybių, todėl pradžioje buvo granuliuojami ChVD ir GLP atskirai.

Eksperto pradžioje ChVD buvo granuliuojami naudojant vandenį, tačiau rezultatai buvo nepatenkinami (netaisyklingos formos ir labai silpnos granulės). Buvo padaryta prielaida, kad tam įtakos turi ChVD dalelių forma, jų lygus paviršius ir mažas plastiškumas. Kadangi ChVD dalelių formą ir paviršių pakeisti galima tik juos dar labiau smulkinant, o tai nėra tikslinga, todėl žaliavų mišinio drėkinimui buvo naudojama aglomeraciją gerinanti cukraus pramonės atlieka – melasa. Buvo pagaminti 10, 20 ir 30 % melasos tirpalai, ir keičiant jų kiekį vykdomas granuliavimas. 2.14 paveiksle pateikti rezultatai rodo, kokią įtaką melasos koncentracija ir kiekis daro sugranuliuotų ChVD frakcinei sudėčiai.

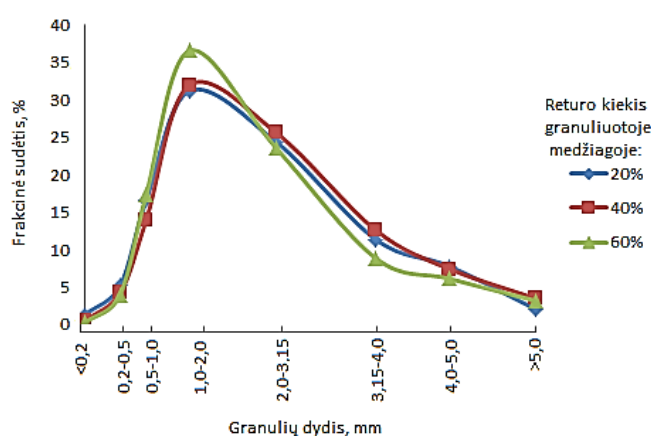


2.14 pav. Sugranuliuotų *Chlorella Vulgaris* dumblių frakcinė sudėtis, kai drėkinimui naudojamas: *a* – 10 %; *b* – 20 % ir *c* – 30 % melasos tirpalas; *d* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granulių kiekis

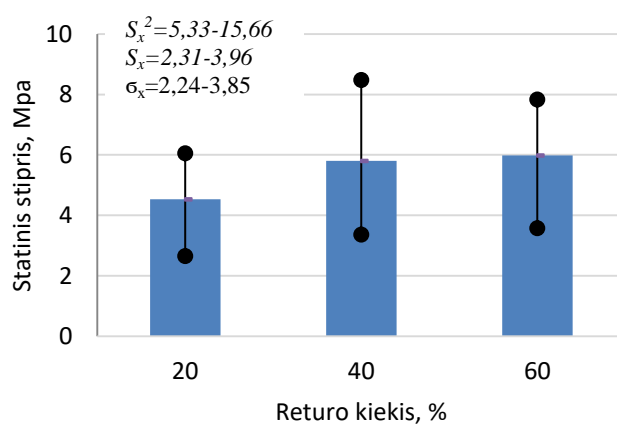
Galima teigti, kad drėkinimui naudojamos melasos tirpalo kiekis žymios įtakos granulių dydžiui neturi, ir visais atvejais granuliuotame produkte vyrauja (t. y. sudaro apie 30 %) ~1 mm dydžio granulės (žr. 2.14 pav. *a*, *b*, *c*). Tačiau, šiek tiek didesnę įtaką daro melasos tirpalo koncentracija, nes geresnė frakcinė sudėtis (daugiau didesnio skersmens granulių) gauta, kai ChVD buvo sudrėkinti 20 % melasos tirpalu, o jo tūris buvo 37,5 ml ant 50 g dumblių (žr. 2.14 pav. *d*). Todėl naudojant šios koncentracijos tirpalą buvo tiriama, kokią įtaką frakcinei sudėčiai turi 20, 40 ir 60 % returo pridėjimas į žaliavų mišinį (žr. 2.15 pav.).

Iš 2.15 paveiksle esančių kreivių matyti, kad returo pridėjimas pagerina granuliuoto produkto frakcinę sudėtį, nes granulės, kurių skersmuo yra 2–4 mm, sudaro beveik ~38 %. ChVD granulių drėgmės kiekis po džiovinimo siekė 2,05–2,78 %.

Norint įvertinti returo įtaką granulių tvirtumui, buvo nustatytas 3,15–4 mm skersmens granulių statinis stipris, kurio rezultatai pateikti 2.16 paveiksle. Iš 2.16 paveikslo duomenų matyti, kad, esant 20 % melasos koncentracijai ir 37,5 ml tūriui (kuris sudaro ~44 % bendros mišinio masės), kai naudojamas 40–60 % returo, granulių statinio stiprio vidutinės skaitinės vertės labai panašios ir yra ~6 MPa. Tokios statinio stiprio vertės atitinka biriosioms trąšoms keliamus reikalavimus. 2.17 paveiksle pateikta ChVD granulių nuotrauka.



2.15 pav. Returo įtaka granuliuotų *Chlorella Vulgaris* dumblių frakcinei sudėčiai, kai melasos koncentracija 20 %, o tūris – 37,5 ml/50 g dumblių



2.16 pav. Returo įtaka granuliuotų (3,15–4,00 mm) *Chlorella Vulgaris* dumblių statiniam stipriui, kai melasos koncentracija 20 %, o tūris – 37,5 ml/50 g dumblių

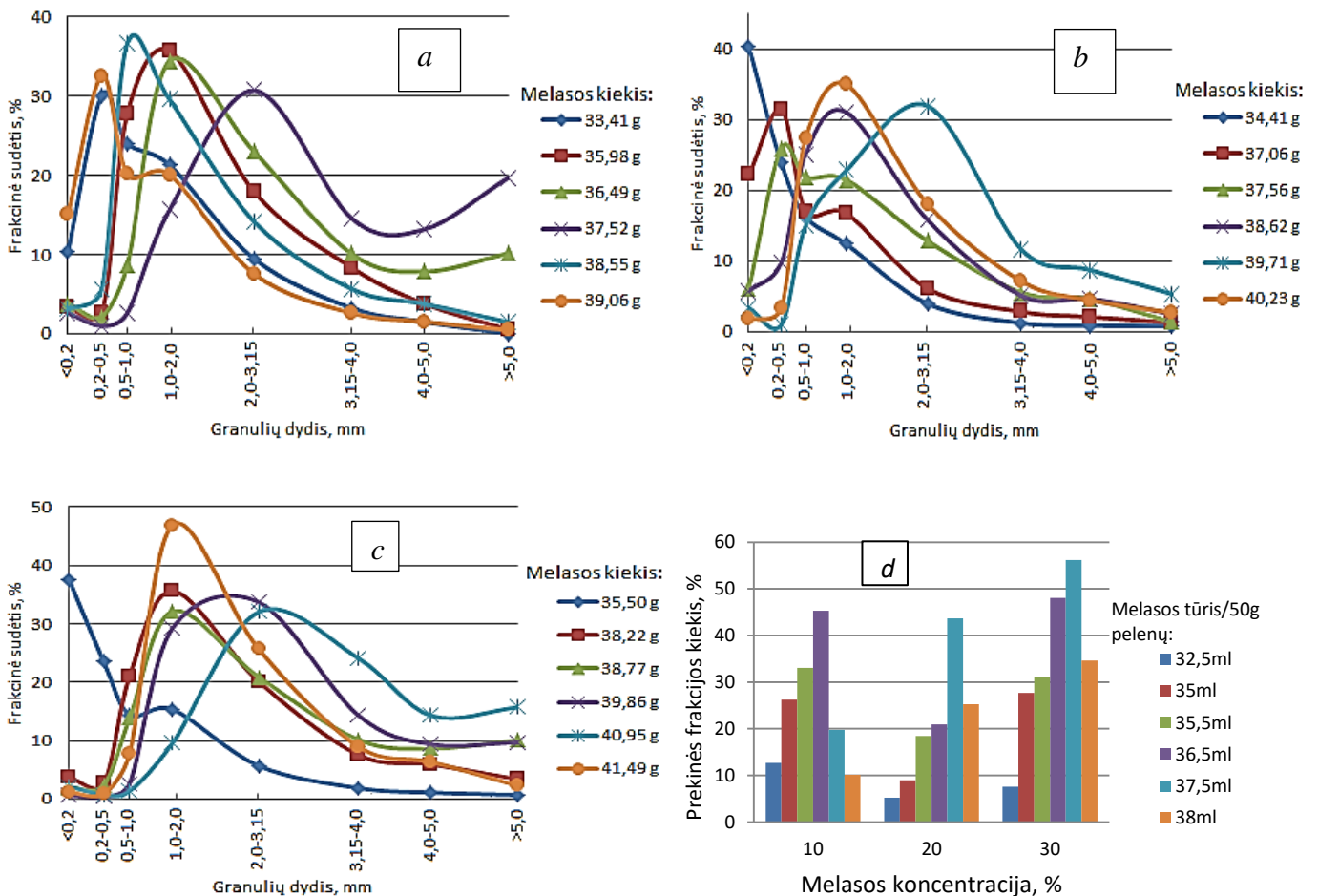


2.17 pav. *Chlorella Vulgaris* dumblių granulės

Vertinant melasos tirpalo įtaką matyti, kad šiuo atveju granulės gaunamos beveik sferinės formos, o ne tokios kampuotos kaip granuliuojant tik su vandeniu.

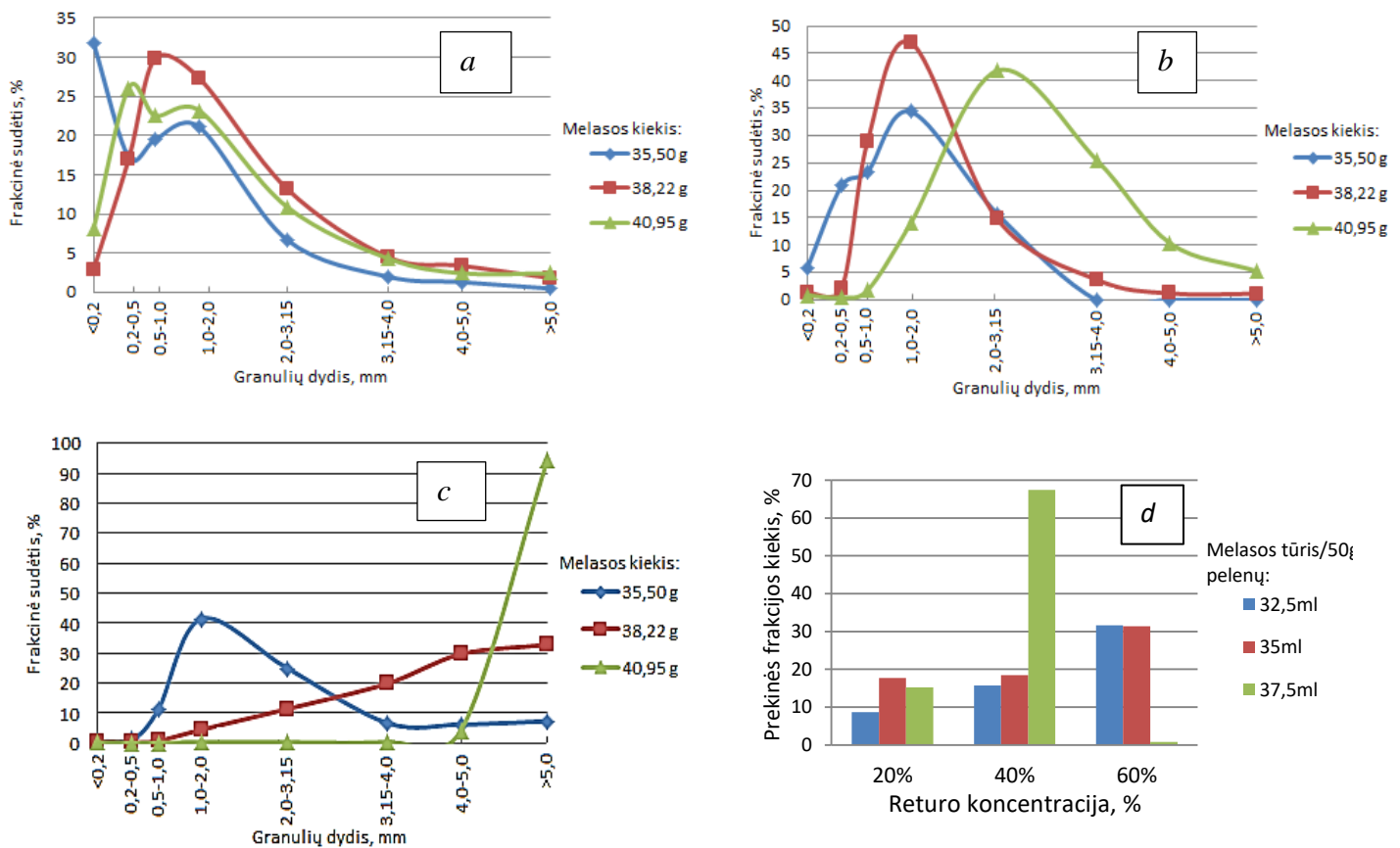
2.2.5. Grikių lukštų pelenų granuliavimas

Kadangi granuliuojant ChVD su vandeniu rezultatai buvo nepatenkinami, o melasa turėjo teigiamos įtakos, tai GLP granuliavimui buvo pasirinkti tos pačios koncentracijos (10, 20 ir 30 %) melasos tirpalai. 2.18 paveiksle pateikti rezultatai rodo, kokią įtaką frakcinei granuliuotų GLP sudėčiai turi melasos koncentracijos ir melasos tūris.



2.18 pav. Sugranuliuotų *Chlorella Vulgaris* dumblių frakcinė sudėtis, kai drėkinimui naudojamas: *a* – 10 %; *b* – 20 % ir *c* – 30 % melasos tirpalas; *d* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granulių kiekis

Iš pateiktų grafikų matyti, kad esant 10 ir 20 % melasos koncentracijai (žr. 2.18 pav. *a*, *b*) frakcinės sudėties pasiskirstymas yra panašus. Abiem atvejais yra išskiriama tik po vieną kreivę, atitinkančią tam tikrą melasos tirpalo kiekį, t. y. 37,52 g ir 38,71 g (arba 43–44 % mišinio masės), kai 2–4 mm dydžio granulės sudaro apie 45 %. Bendrame bandinyje procentaliai daugiausia prekinės frakcijos (48–56 %), yra tada, kai melasos koncentracija 30 %, o jos kiekis bendrame mišinyje sudaro 43–45 % mišinio masės. Todėl toliau buvo tiriama, kokią įtaką frakcinei sudėčiai turi 20, 40 ir 60 % returas (žr. 2.19 pav.), kai melasos koncentracija 30 %.



2.19 pav. Returo įtaka granuliuotų grikių lukštų pelenų frakcinei sudėčiai, kai melasos koncentracija 30 %, o returo kiekis: *a* – 20 %; *b* – 40 % ir *c* – 60 %; *d* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granulių kiekis

Iš 2.19 paveikslų rezultatų matyti, kad returo kiekis turi įtakos frakcinei granulių sudėčiai. Kai buvo naudojama 20 % returo, esant 30 % melasos koncentracijai ir skirtingam melasos tūriui, frakcinė sudėtis iš esmės buvo panaši (žr. 2.19 pav. *a*). Kai returo buvo 40 %, esant skirtingam melasos tūriui, prekinės frakcijos kiekis galutiniame produkte skiriasi ir tiesiogiai priklauso nuo sunaudotos melasos tirpalo tūrio (žr. 2.19 pav. *b*). Naudojant 37,5 ml melasos, kai granuliuojama 50 gramų GLP, t.y. melasa sudaro ~ 45 % bandinio masės, gaunamas didžiausias prekinės frakcijos kiekis, kuris sudaro 67 %.

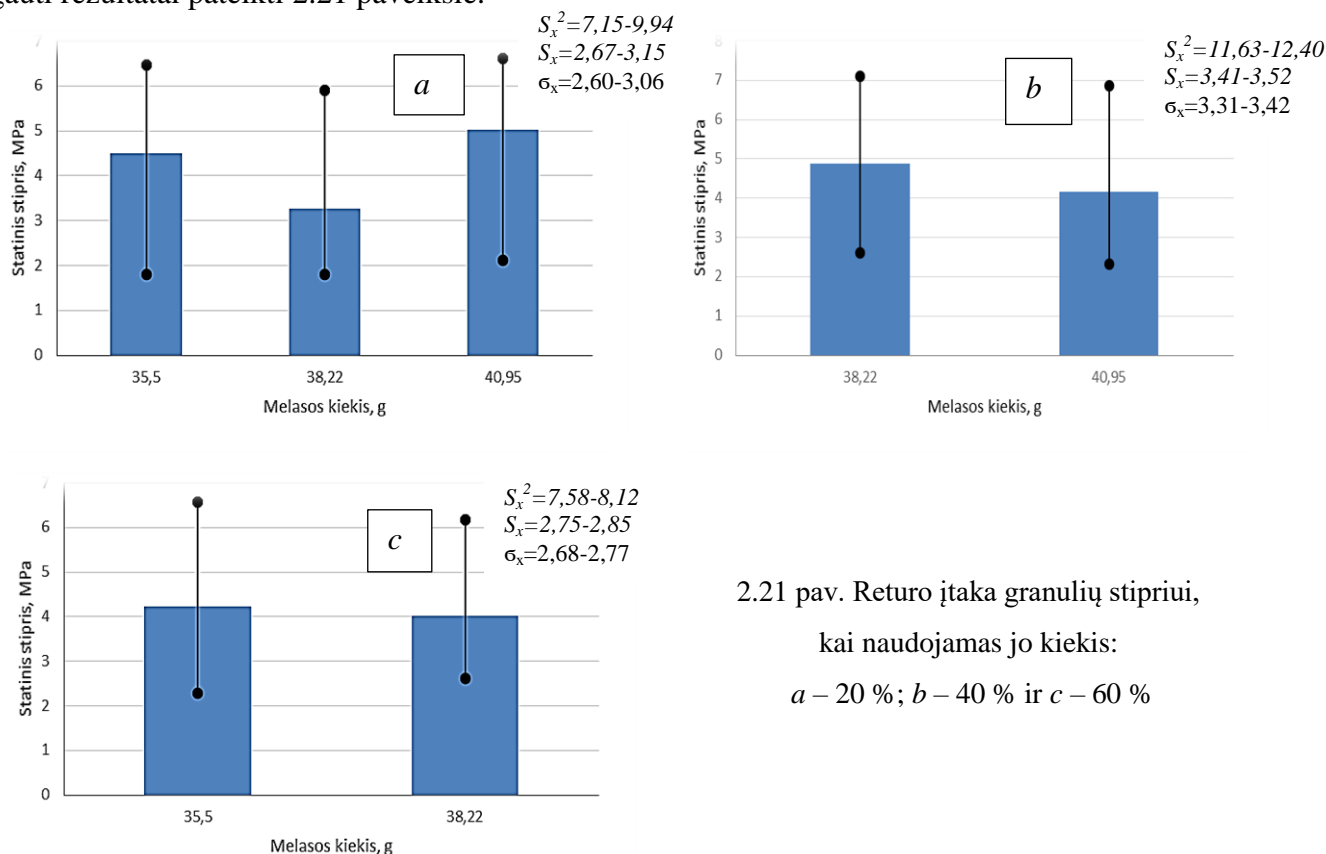
Analizuojant frakcinę sudėtį, kai returas sudaro 60 % (žr. 2.19 pav. *c*), pastebima, kad procesas sukia valdomas ir esant skirtingam melasos tūriui kreivių pobūdis labai skiriasi: esant mažiausiam melasos tirpalo tūriui susidaro labai mažos granulės, esant didesniai – po truputį daugėja didelių granulių, o esant didžiausiai – praktiškai tik labai didelės (>5 mm) granulės. Išanalizavus visus gautus duomenis buvo nuspręsta, kad geriausia prekinė frakcija yra tuomet, kai returas sudaro 40 %. GLP nuotraukos pateiktos 2.20 paveiksle.



2.20 pav. Grikių lukštų pelenų (2–3,15 mm) granulės

Iš nuotraukos matyti, kad GLP granulės yra beveik taisyklingos sferinės formos ir labai panašaus dydžio. GLP granulių drėgmės kiekis po džiovinimo 2,36–2,91 %.

Vertinant returo įtaką granulių stipriui buvo tiriamos 3,15–4 mm skersmens granulės, o gauti rezultatai pateikti 2.21 paveiksle.

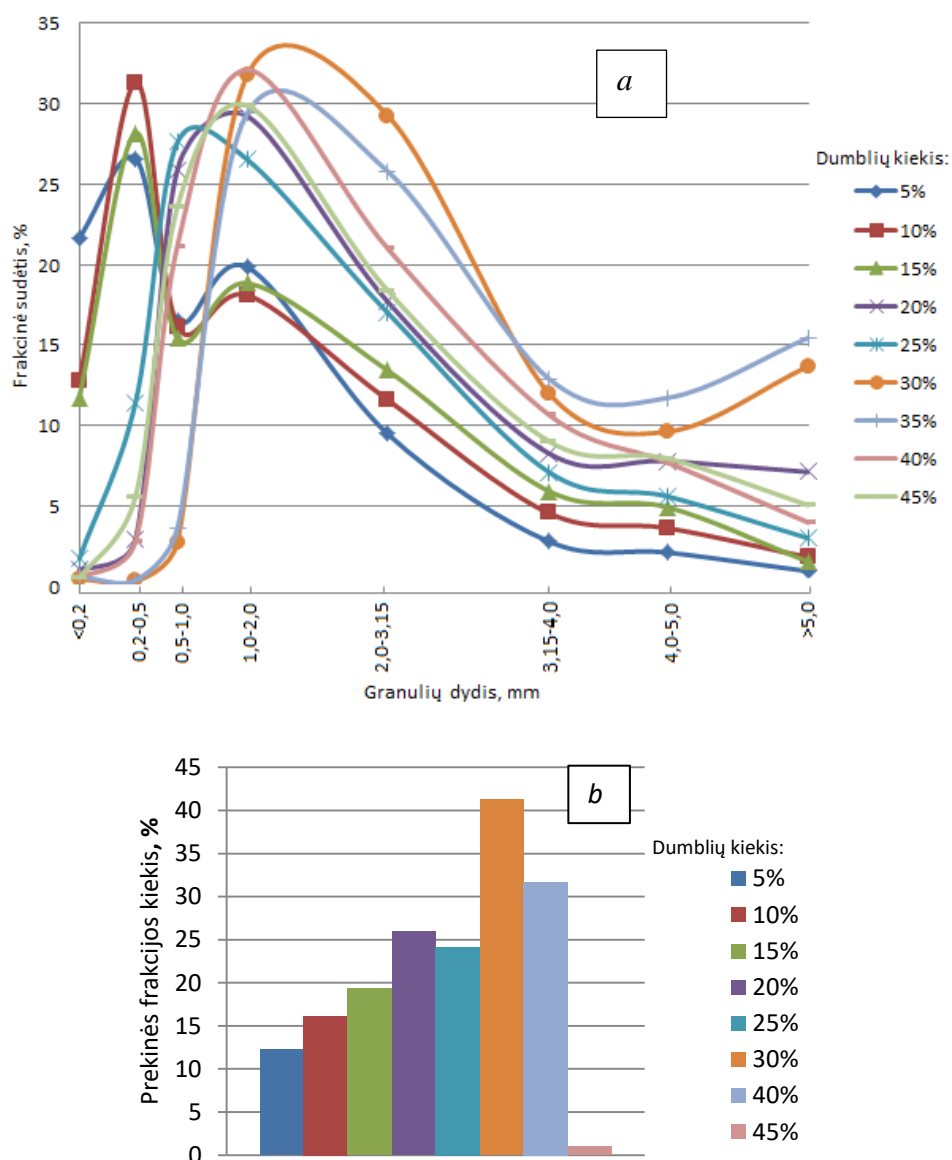


2.21 pav. Returo įtaka granulių stipriui, kai naudojamas jo kiekis: *a* – 20 %; *b* – 40 % ir *c* – 60 %

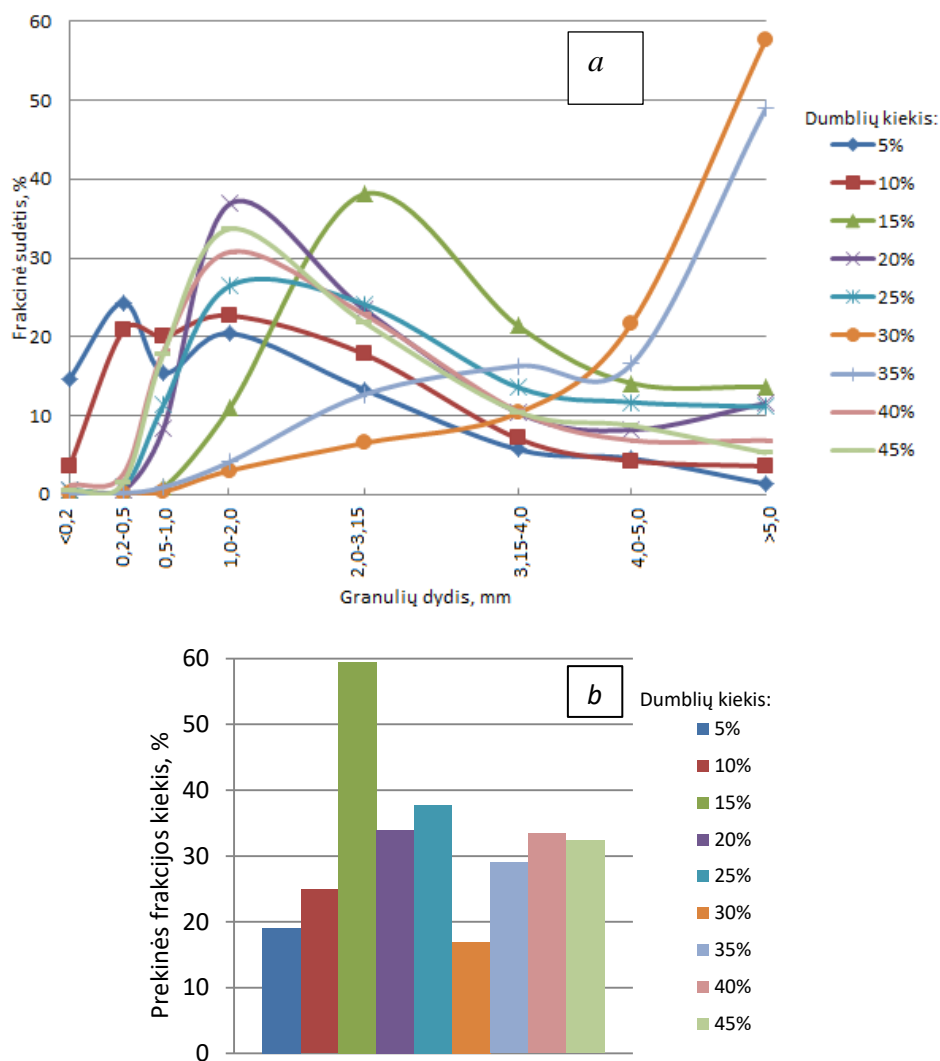
Iš gautų rezultatų matyti, kad idžiausias granulių stipris ~5 MPa yra tada, kai returo kiekis sudaro 20 ir 40 %, o melasos kiekis mišinyje yra 43–45 % mišinio masės. Lyginant visų išmatuotų granulių stiprių vidurkius matyti, kad skaitinės reikšmės labai panašios, t. y. vyrauja nuo 3,2 iki 5 MPa ir tenkina birioms trąšoms keliamus reikalavimus.

2.2.6. Grikių lukštų pelenų–Chlorella Vulgaris dumblių mišinio granuliavimas

Atlikus atskirai ChVD ir GLP granuliavimo tyrimus, buvo pastebėta, kad 10 % melasos tirpalas buvo per mažos koncentracijos granulių susidarymui, todėl granuliuojant GLP–ChVD mišinį naudoti 20 ir 30 % melasos tirpalai. Keičiant šių tirpalų kiekį ir GLP su ChVD maišant skirtingais santykiais buvo siekiama nustatyti sąlygas, kuriomis geriausiai formuojasi granulės, geriausia produkto frakcinė sudėtis ir didžiausias granulių statinis stipris. 2.22 paveiksle pateikta granuliuotų GLP–ChVD frakcinė sudėtis, kai melasos koncentracija 20 %, o 2.23 paveiksle – 30 % melasos koncentracija. GLP–ChVD mišinyje dumblių koncentracija kito nuo 5 % iki 45 % (5 % žingsniu).



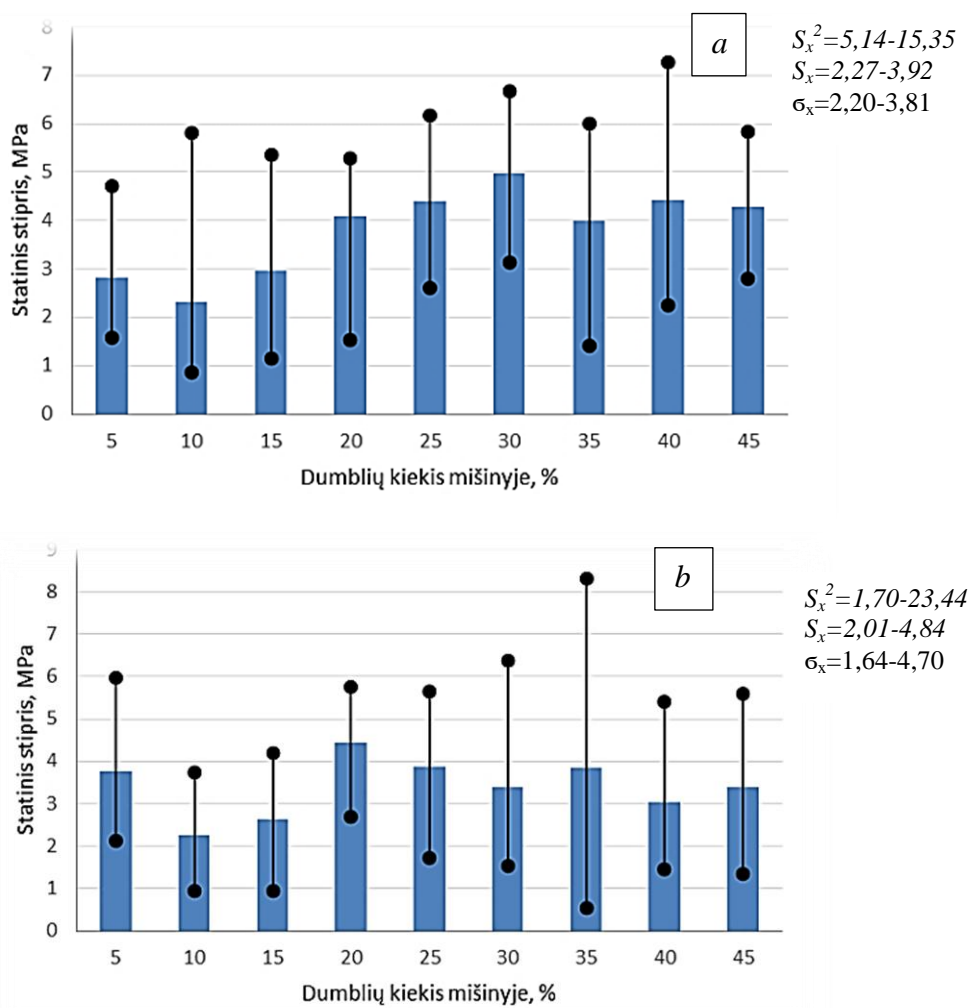
2.22 pav. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių mišinio, kai melasos koncentracija – 20 %, o kiekis – 43,5 %: *a* – frakcinė sudėtis, *b* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granulių kiekis



2.23 pav. Grikių lukštų pelenų – *Chlorella Vulgaris* dumblių mišinio, kai melasos koncentracija – 30 %, o kiekis – 45 %: *a* – frakcinė sudėtis, *b* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granulių kiekis

Lyginant šiuose dvejuose paveiksluose esančias frakcinės sudėties kreives, galima pastebėti, kad naudojant 20 % melasos tirpalą granulių frakcinė sudėtis, kai skirtingas ChVD kiekis mišinyje gana panaši (žr. 2.22 pav. *a*). Didžiausias prekinės frakcijos kiekis (~42 %) yra tada, kai ChVD kiekis mišinyje yra 30 %, o melasos masė mišinyje sudaro ~43,5%. Kai melasos koncentracija 30 %, frakcinė sudėtis esant skirtingam ChVD kiekiui pasiskirsto nevienodai (žr. 2.23 pav. *a*). Didžiausias prekinės frakcijos (2–4 mm) kiekis (~60 %) naudojant 30 % koncentracijos melasos tirpalą gaunamas, kai žaliavų mišinį sudaro 85 % GLP ir 15 % ChVD, o melasos kiekis mišinyje ~45 %. GLP–ChVD granulių drėgmė po džiovavimo 2,21–2,84 %.

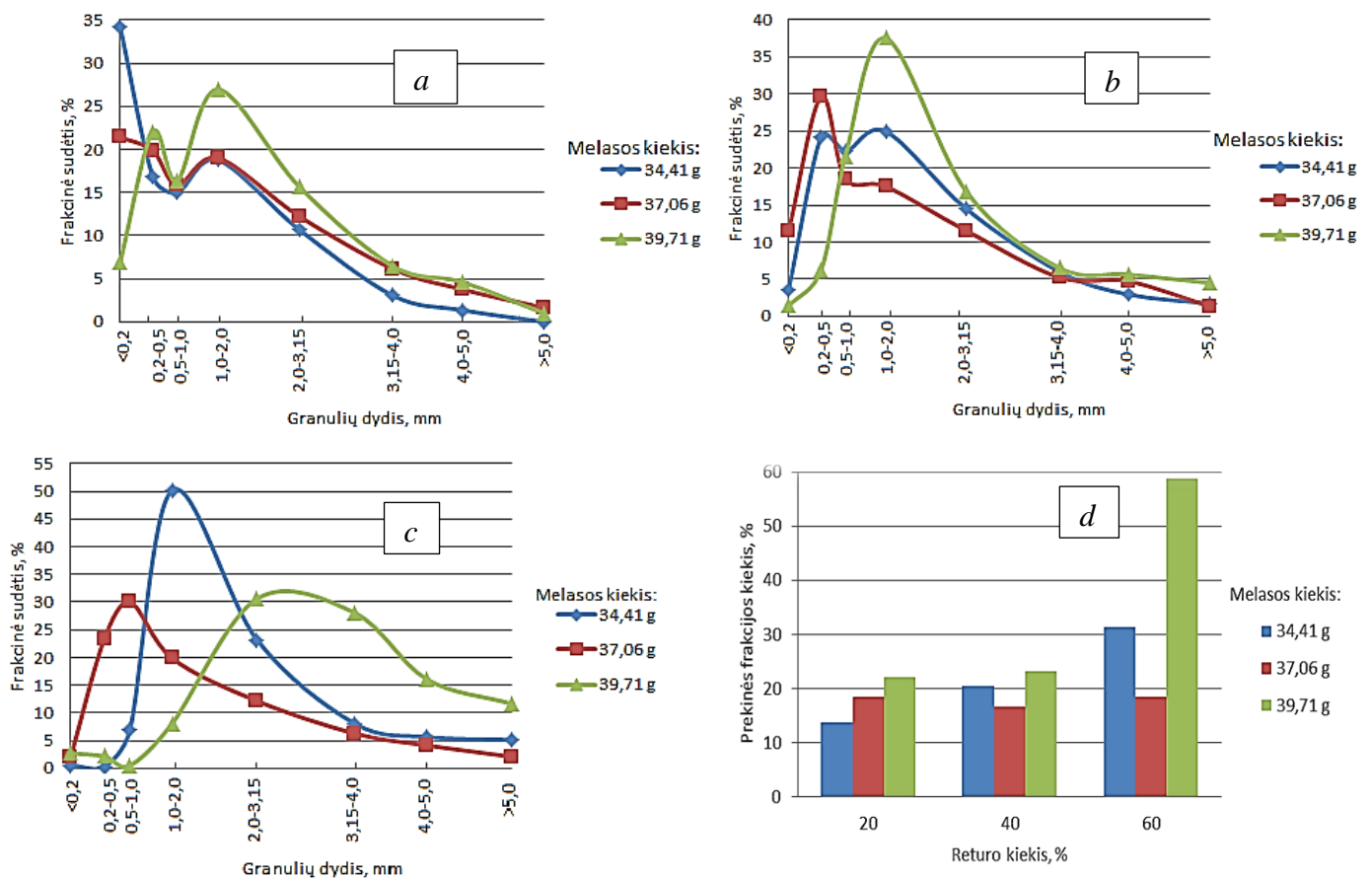
Granulių stiprio nustatymas buvo atliekamas 3,15–4 mm dydžio granulėms ir gauti rezultatai pateikti 2.24 paveiksle.



2.24 pav. Grikių lukštų pelenų–*Chlorella Vulgaris* dumblių granulių stipris, kai melasos koncentracija: *a* – 20 %; *b* – 30 %

Iš gautų rezultatų matyti, kad esant 20 % melasos koncentracijai (žr. 2.24 pav. *a*), granulių statinio stiprio vidutinė vertė kinta nuo 2,3 MPa iki 5 MPa. Kai melasos koncentracija – 30 % (žr. 2.24 pav. *b*), granulių statinis stipris svyruoja mažiau nuo 2,3 MPa iki 4,5 MPa, ir vertės yra truputį mažesnės.

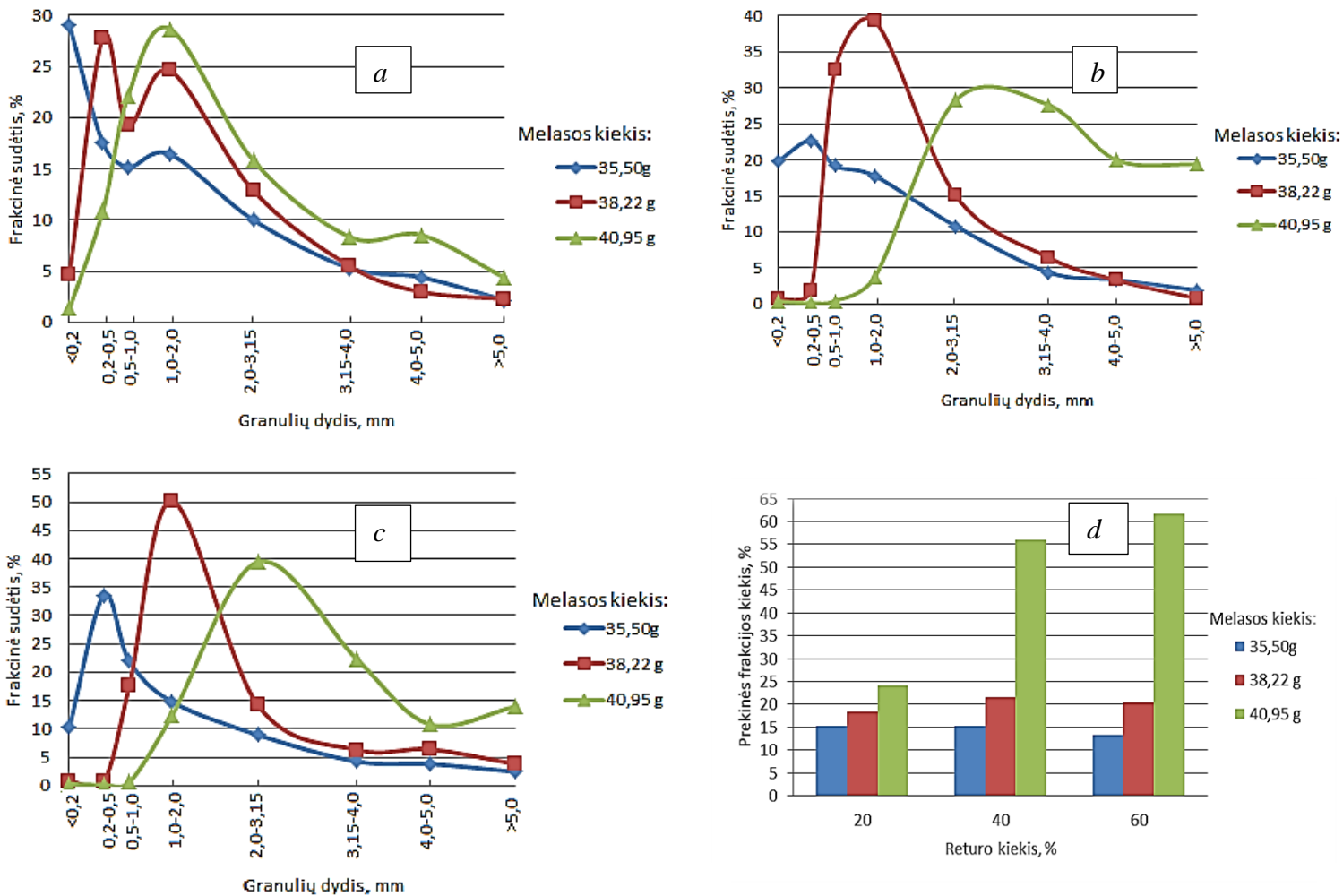
Toliau buvo tiriama kokią įtaką frakcinei sudėčiai daro returas, jeigu melasos koncentracija išlaikoma tokia pati, t. y. 20 % ir 30 %, o ChVD sudaro atitinkamai 30 % ir 15 % (žr. atitinkamai 2.25 pav. ir 2.26 pav.). Iš pateiktų kreivių galima matyti, kad geriausia frakcinė sudėtis tuomet, kai melasos koncentracija 20 %, jos kiekis mišinyje sudaro ~43 %, o returas sudaro 60 %. Šiuo atveju 2–4 mm granulės sudaro ~60 %. Kitais atvejais, kai returo kiekis 20 % ir 40 %, prekinės frakcijos granulių yra mažiau, t. y. ~22 %.



2.25 pav. Returo įtaka frakcinei sudėčiai, kai returo kiekis: *a* – 20 %, *b* – 40 %, *c* – 60 %, o melasos koncentracija – 20 %; *d* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granulių kiekis

Iš 2.25 paveikslo matyti, kad melasos tirpalo kiekio žaliavų mišinyje didinimas gerina dalelių aglomeraciją ir daro teigiamą įtaką granulių dydžiui, t. y. didina prekinės frakcijos (2–4 mm dydžio granulių) kiekį. Kai melasos tirpalo koncentracija 20 % ir jo kiekis didinamas nuo 34,41 g iki 39,71 g, prekinės frakcijos kiekis padidėja nuo ~13 % iki ~23 % (žr. 2.25 pav. *a*), arba esant tai pačiai melasos tirpalo koncentracijai ir melasos kieki didinant nuo 34,41 g iki 39,71 g, prekinės frakcijos kiekis padidėja nuo ~30 % iki 58 % (žr. 2.25 pav. *c*). Akivaizdu, kad šiuo atveju pasireiškia ne tik melasos kiekio, bet ir returo įtaka. Analizuojant returo įtaką, nustatyta, kad didžiausias prekinės frakcijos kiekis (~60 %) gaunamas tuo atveju, kai žaliavų mišinyje yra 60 % ir 39,71 g 20 % koncentracijos melasos tirpalo (žr. 2.25 pav. *d*)

Esant didesnei, t. y. 30 % melasos tirpalo koncentracijai (žr. 2.26 pav.) ir jos kiekiui mišinyje ~45 %, šis teigiamas efektas pasireiškia jau esant 40 % returo (žr. 2.26 pav. *b*). Šiomis sąlygomis prekinės frakcijos kiekis sudaro ~55 %. Returo kiekį padidinus iki 60 % (žr. 2.26 pav. *c*), kai melasos kiekis mišinyje ~45 %, prekinė frakcija sudaro ~62 %.

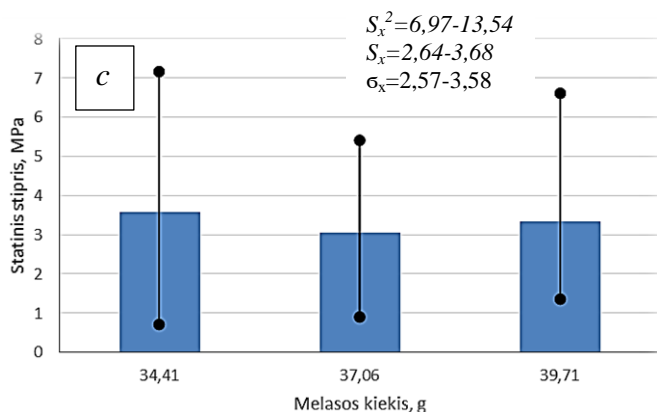
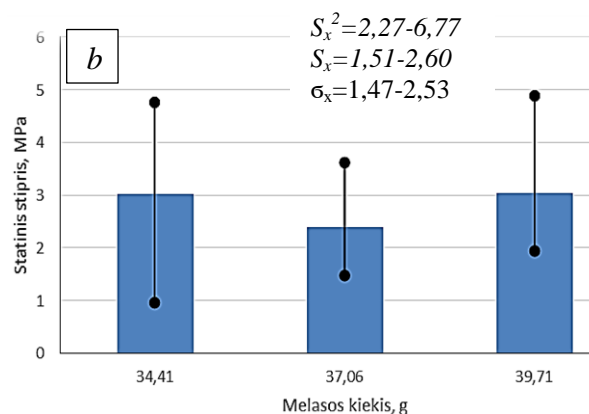
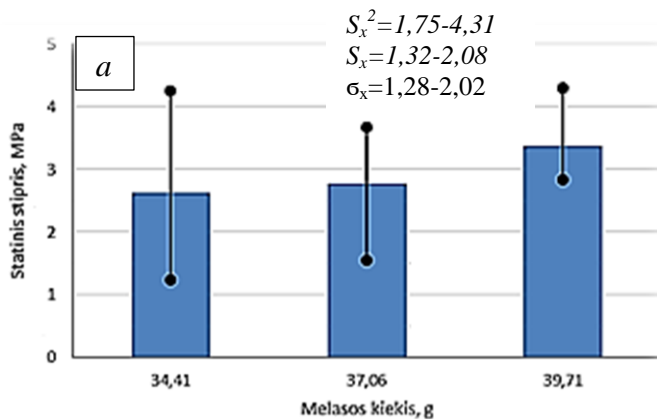


2.26 pav. Returo įtaka frakcinei sudėčiai, kai returo kiekis: *a* – 20 %, *b* – 40 %, *c* – 60 %, o melasos koncentracija – 30 %, *d* – prekinės frakcijos (2–4 mm) granuliu kiekis

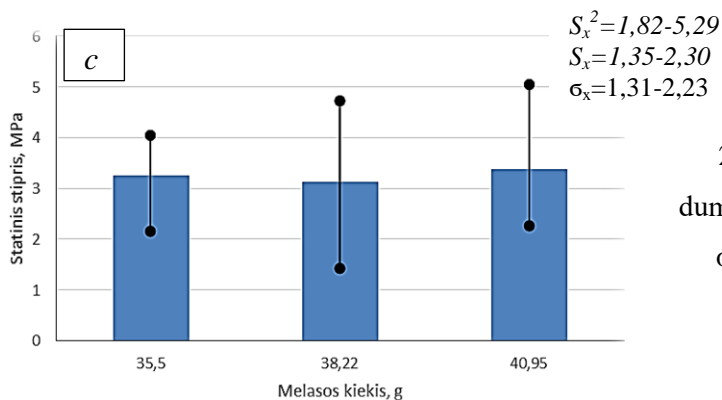
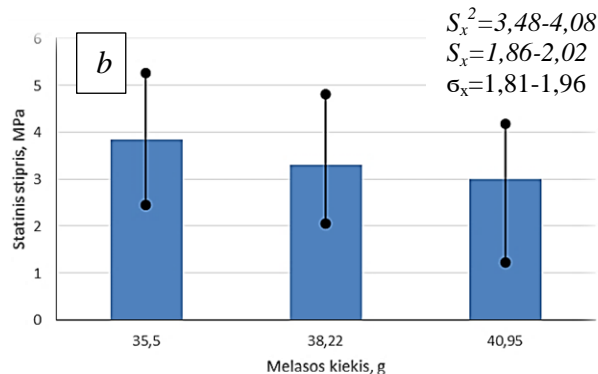
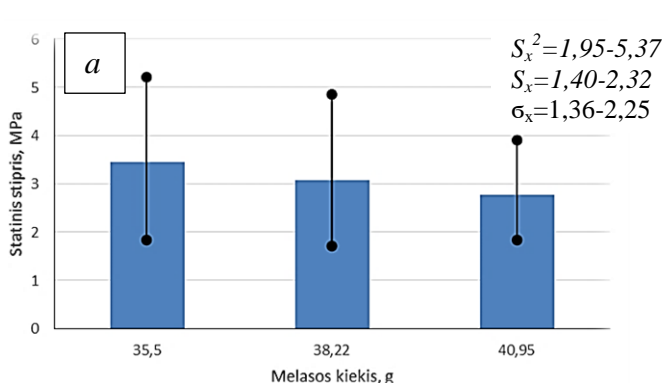
Buvo tirta ir minėtomis sąlygomis sugrąžintų GLP– ChVD granuliu statinis stipris. Jo priklausomybė nuo returo, melasos koncentracijos ir melasos kiekio pavaizduotos 2.27 ir 2.28 paveiksluose.

Iš 2.27 paveikslu matyti, kad vidutiniškai didžiausias statinis stipris yra tada, kai žaliavų mišinyje naudojama 60 % returo, o melasos kiekis sudaro ~ 41 % mišinio, statinio stiprio vidutinė vertė 3,5 MPa. Kai returo yra – 20 %, didžiausias granuliu stipris yra apie 3,4 MPa, kai melasos kiekis sudaro ~44 %. Kai returo – 40 %, didžiausia granuliu stiprio vertė yra 3 MPa, kai naudojamas melasos kiekis mišinyje yra 41–44 %.

Esant melasos 30 % koncentracijai, vidutinė statinio stiprio vertė yra nuo 2,8 iki 3,8 MPa. Didžiausias statinis stipris tada, kai returas sudaro 40 %, o melasos kiekis mišinyje ~ 42 %. Tokios vertės atitinka birioms trąšoms keliamus statinio stiprio reikalavimus.



2.27 pav. Grikių lukštų pelenų – *Chlorella Vulgaris* dumblių statinis stipris, kai melasos koncentracija – 20 %, o returo koncentracija: *a* – 20 %, *b* – 40 %, *c* – 60 %



2.28 pav. Grikių lukštų pelenų – *Chlorella Vulgaris* dumblių statinis stipris, kai melasos koncentracija – 30 %, o returo koncentracija: *a* – 20 %, *b* – 40 %, *c* – 60 %

2.2.7. Grikių lukštų pelenų – Chlorella Vulgaris dumblių trąšų granulių analizė

Apibendrinant gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad naudojant GLP, ChVD ir melasos vandens tirpalą galima sugranuliuoti PK trąšas. Šios trąšos (žr. 2.29 pav.) buvo sugranuliuotos laboratorijoje, kai žaliavų mišinį sudarė 37,5 ml 20 % melasos tirpalo ir 50 gramų GLP ir ChVD mišinio (70 % GLP ir 30 % ChVD). Šiame mišinyje returas sudarė 60 %. Atlikus trąšų cheminę analizę buvo nustatyta, kad azoto koncentracija bandinyje yra $< 1\% \text{ NH}_4^+$, tirpaus vandenyje P_2O_5 0,2 %, o tirpaus mineralinėse rūgštyse $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 3,4\%+$ ir kalio – 11,0 % (arba $\text{K}_2\text{O} \sim 13,26\%$). AAS atlikus ME koncentracijos analizę, rasta: Co – 0,3234 mg/ml; Cu – 0,205 mg/ml; Fe – 1,384 mg/ml; Mn – 0,989 mg/ml; Zn – 0,586 mg/ml. Vadinas galima iš grikių lukštų pelenų ir dumblių galima pagaminti 4–13 markės PK trąšas su ME.

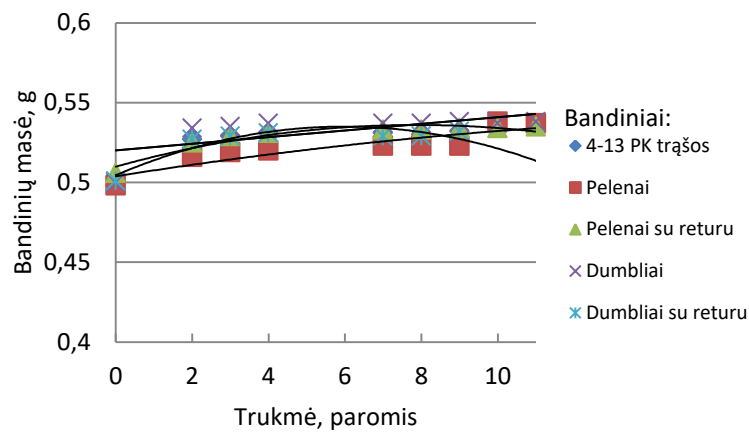
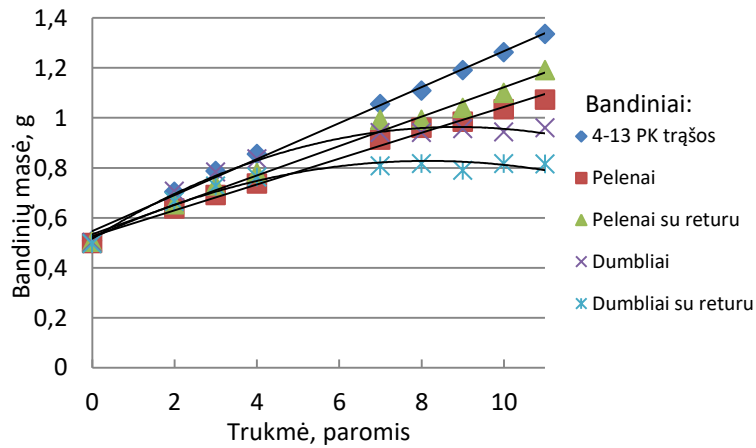
Vertinant vizualiai (žr. 2.29 pav.) granulės yra sferinės formos, jų statinis stipris yra 3,3 MPa, o prekinės frakcijos kiekis bandinyje sudaro $\sim 58\%$.



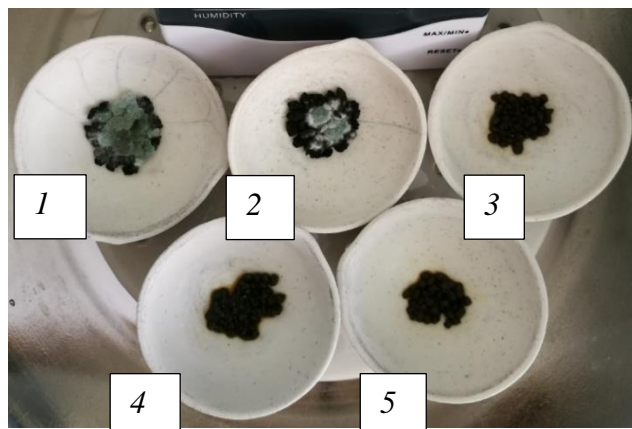
2.29 pav. 4–13 PK trąšų granulės

Be granulių statinio stiprio taip pat labai svarbios savybės yra jų pH ir higroskopiškumas. Buvo nustatyta, kad 10 % trąšų pH vertė yra 8,2. Trąšų higroskopiškumui (žr. 2.30 pav.) nustatyti buvo naudojamas vanduo ir sotus natrio nitrito tirpalas. Temperatūros pokytis laikant virš vandens buvo nuo 21,1 °C iki 25,9 °C (žr. 2.30 pav. a), o drėgmės – nuo 97 % iki 99 %. Temperatūros pokytis virš sotaus natrio nitrito tirpalo nuo 20,6 °C iki 25 °C, o drėgmės – nuo 60 % iki 61 % (žr. 2.30 pav. b). Buvo pastebėta, kad bandiniuose, laikomuose virš vandens, 8 parą ant ChVD ir ant ChVD su returu granulių užaugo pelėsis (žr. 2.31 pav.). Tai leidžia daryti prielaidą, kad granuliavimo išdžiovinimo metu ChVD nebuvo pažeisti ir išliko aktyvūs.

Iš 2.30 paveiksle esančių kreivių matyti, kad n. s., t.y. laikant granules virš sotaus NaNO_2 tirpalo, kurio parametrai (temperatūra ir drėgmė) praktiškai atitinka realias laikymo sąlygas, jos yra mažai higroskopiškos.



2.30 pav. Įvairių granulių higroskopiškumas, kai bandiniai laikomi virš: *a* – vandens, *b* – sotaus natrio nitrito tirpalo



2.31 pav. Įvairūs granulių bandiniai po 8 parų (kai temperatūra 21,1–25,6 °C, o drėgmė 97–99 %): 1 – ChVD, 2 – ChVD su returu, 3 – GLP, 4 – GLP su returu, 5 – 4–13 PK granulės

Laikant trąšas ekstremaliomis sąlygomis, kurios galėtų susidaryti transportavimo laivais metu, pagamintos 4–13 PK trąšos pasižymi didžiausiu higroskopiškumu. Šią savybę reikėtų įvertinti gaminant ir transportuojant trąšas.

3. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Remiantis gautais tyrimo rezultatais, galima teigti, kad granuliuotų 4–13 PK markės trąšų technologinį procesą sudaro tokios stadijos:

- žaliavų paruošimas, t. y. žaliavų smulkinimas ir sijojimas (jeigu reikia);
- žaliavų svėrimas ir maišymas;
- žaliavų mišinio granuliavimas;
- granuliuotų džiovinimas;
- granuliuotų frakcionavimas, t. y. > 4 mm ir < 2 mm granuliuotų atskyrimas ir grąžinimas į technologinį procesą;
- granuliuoto produkto aušinimas;
- granuliuoto produkto kondicionavimas (jeigu reikia);
- granuliuoto produkto pakavimas.

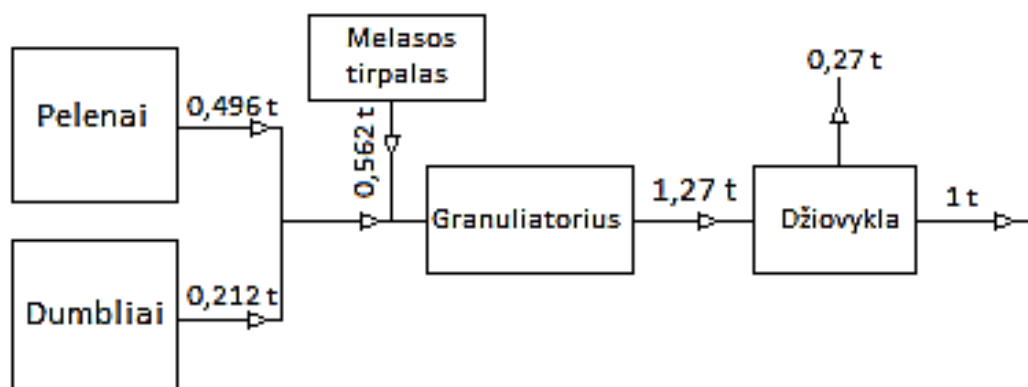
Apibendrintai naudojant pagal šias technologinio proceso stadijas ir eksperimentinės dalies rezultatus buvo sudarytas medžiagų balansas 1 tonai granuliuotų sausų 3-14 markės PK trąšų gauti. Pradinės medžiagų balanso sudarymo sąlygos: žaliavų mišinys sudarytas iš 70 % GLP ir 30 % ChVD, jo drėkinimui naudojama 44 % melasos tirpalo, kurio koncentracija 20 %, džiovinimo temperatūra laboratorinėje džiovykloje ~60 °C. Granulių masės pokytis po džiovyklos – 27 %. Šiomis sąlygomis apskaičiuotas medžiagų balansas pateiktas 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Medžiagų balansas 1 tonai 4–13 markės PK trąšų

Žaliavos	Maisto medžiagos žaliavose, %			Kiekis, kg	Maisto medžiagos trąšose, %		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Dumbliai (ChVD)	0,5	14,7	0,50	212,37	0,11	3,10	0,11
Pelenai (GLP)	0,6	1,7	26,94	495,53	0,30	0,84	13,35
Melasa	–	–	–	112,42	–	–	–
Vanduo	–	–	–	449,68	–	–	–
Viso:				1000	0,41	3,94	13,46

Pagal žaliavų cheminę sudėtį apskaičiuota PK trąšų markė būtų 4-13 ir šie skaičiavimai praktiškai sutampa su laboratorijoje pagamintų trąšų cheminės analizės duomenimis: azoto koncentracija bandinyje yra < 1 % NH₄⁺, bendro fosforo 1,57 % (arba P₂O₅ 3,6 %) ir kalio – 11,0 % (arba K₂O ~13,26 %).

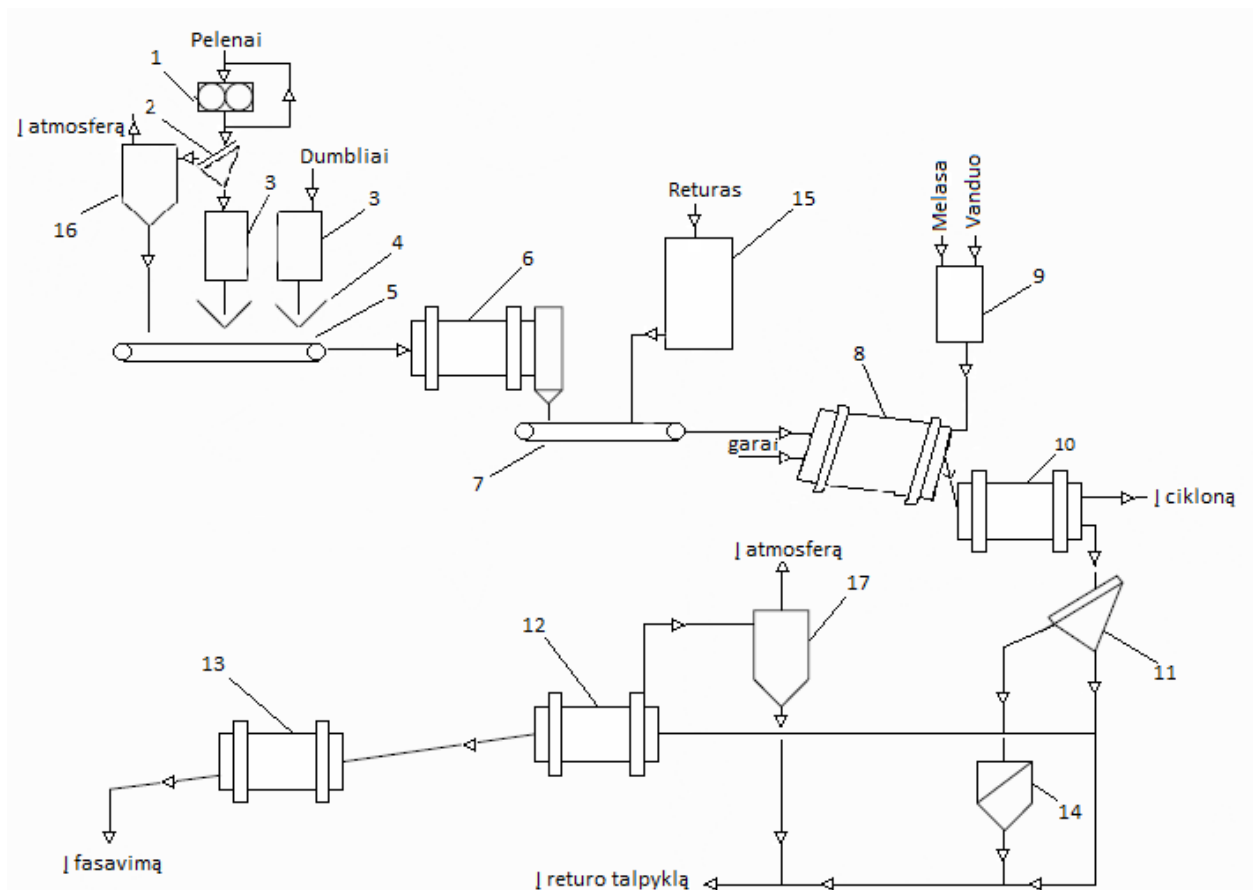
3.1 paveiksle, pagal apskaičiuotus medžiagų kiekius, reikalingus 1 tonai produkto pagaminti, pateikta blokinę medžiagų balanso schema.



3.1 pav. Medžiagų balansas 1 tonai 4–13 markės PK trąšų

Tokių granuliuotų GLP – ChVD trąšų gamybos procesas galėtų būti vykdomas nuolatinio veikimo technologinėje linijoje, be cheminės reakcijos, t. y. sausų komponentų sumaišymo ir drėkinimo būdu. Siūloma principinė technologinė gamybos schema pateikta 3.2 paveiksle.

Gaminat granuliuotas trąšas iš ChVD ir GLP, reikia įvertinti, kad šių žaliavų dalelės (ypač GLP) priklausomai nuo kilmės ar gavimo sąlygų gali būti skirtingos formos ir nevienodo dydžio. Todėl, įvertinus šias aplinkybes, prieš svėrimą ir sumaišymą GLP dalelės gali būti smulkinamos malūnuose (1) ir tiekiamos į sijoklį (2). Po smulkinimo ir sijojimo – atskirai ChVD ir GLP iš žaliavų bunkerių (3) per dozatorius (4) tiekiamos ant transporterio (5), kuriuo patenka į būgninį sumaišytuvą (6). Sumaišytos žaliavos iš būgninio sumaišytuvo transporteriu (7) yra tiekiamos į granuliatorių (8), į kurį taip pat iš talpyklos (9) tiekiamas reikiamos koncentracijos melasos tirpalas ir, esant poreikiui, vandens garai. Toliau drėgnos granulės tiekiamos į džiovyklą (10). Sustiprėję ir išdžiovintos granulės tiekiamos į sijoklį (11), kuriame frakcionuojamos pagal dydį. Sijoklyje kaip prekinis produktas atskiriama 2–4 mm dydžio granulės, kurios tiekiamos į aušintuvą (12), o iš aušintuvo, jeigu reikia, – į kondicionavimo būgną (13) ir į fasavimo skyrių. Granulės, kurių skersmuo didesnis nei 4 mm tiekiamos į žiauninį trupintuvą (14), kuriame yra smulkinamos, ir kartu su mažesnėmis nei 2 mm granulėmis tiekiamos į returo talpyklą (15), iš kurios pagal poreikį gražinamos į gamybą kaip returas.



3. 2 pav. Principinė PK granuliuotų trąšų gamybos schema: 1 – malūnas; 2, 12 – sijokliai; 3 – žaliavų bunkeriai; 4 – dozatorius; 5, 7 – transporteriai; 6 – būgninis sumaišytuvas; 8 – granulatorius; 9 – melasos talpykla; 10 – būgninė džiovykla; 11 – žiauninis trupintuvas; 12 – aušintuvas; 13 – kondicionavimo būgnas; 14 – žiauninis trupintuvas; 15 – returo talpykla; 16, 17 – ciklonai

Technologinio proceso metu į atmosferą tiekiamas oras nuo kietųjų dalelių valomas po per didelių dalelių smulkinimo ciklone (16) o po granulatoriaus, džiovyklos ir aušintuvo – ciklone (17).

Reikia atkreipti dėmesį, kad gaminant sudėtines trąšas iš pelnų ir dumblių, jų markė gali keistis priklausomai nuo šių žaliavų cheminės sudėties ir žaliavų santykio granuliavimui paruoštame mišinyje. Be to, kadangi nei pelnuose, nei dumbliuose nėra azoto, kuris būtinas kokybiškas augalų vystymuisi ir augimui, reikėtų į šias PK trąšas pridėti azoto turinčio komponento. Tačiau prieš tai reikia atlikti išsamų parinktų papildomų komponentų suderinamumo įvertinimą ir atlikti mikrobiologinius tyrimus, kaip azoto turintis komponentas veikia dumblių biologinį aktyvumą. Išsamesniam trąšų, pagamintų iš dumblių ir pelnų cheminės sudėties įvertinimui, reikėtų detaliai iširti juose esančius mikroelementus bei granuluojant šias trąšas naudojamuose prieduose (tokiuose kaip melasa) esančias augalams vertingas maisto medžiagas.

4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Kiekvienoje įmonėje, kurioje yra vykdoma gamyba, yra įvertinamos naudojamų žaliavų ir gaunamų produktų charakteristikos, kenksmingumas ir galimas pavojus darbuotojams bei aplinkai. Tai apima visas operacijas nuo žaliavų laikymo iki galutinio produkto sandėliavimo ir pervežimo. Kadangi sklandžiai vykdyti gamybą padeda darbuotojas, todėl yra griežtai laikomasi darbuotojų saugos ir sveikatos reikalavimų. Pirmiausia darbuotojas darbo vietoje turi naudoti asmenines apsaugos priemones, kurias suteikia darbdavys, laikantis galiojančių apsaugos priemonių instrukcijų. Tai yra visos dėvimos priemonės, apsaugančios jį nuo rizikos ir ar rizikų, dėl kurių gali būti pakenkta sveikatai. Asmeninės apsaugos priemonės: šalmas, pošalmis, akiniai, ausų kamštukai, ausinės, respiratoriai, pirštinės, vasariniai/žieminiai drabužiai, batai, prijuostė. Asmeninės apsaugos priemonės atlieka tokią funkciją: turi apsaugoti nuo galimai kenksmingų, pavojingų veiksnių, esančių darbo vietoje, ir pačios nesukelti papildomos rizikos; turi atitikti darbo vietoje esančias sąlygas; turi atitikti ergoniminius reikalavimus ir darbuotojo sveikatos būklę, tiksliai tikti darbuotojui [49].

Darbo vietoje galimi rizikos veiksniai gali būti tokie: triukšmas, vibracija, dulkės, elektros srovės poveikis, nepakankamas apšvietimas darbo vietoje, karštis, darbo poza, veikiantys – besisukantys mechanizmai.

Triukšmas – atsiranda dėl darbo su įrenginiais, mechanizmais, rankiniais įrankiais ir t.t. Jeigu triukšmo keliamos rizikos negalima išvengti, tuomet privaloma dėvėti klausos apsaugos priemones. Asmeninės klausos apsaugos priemonės parenkamos taip, kad esanti rizika būtų panaikinta ar maksimaliai sumažinta. Klausos apsaugos priemonės būtina naudoti, kai žemutinės kasdieninio triukšmo vertės viršija 80 dB(A) [50].

Vibracija – dėl vibraciją sukeliančių įrenginių, mechanizmų, įrankių ir t.t. naudojimo. Ji skirstoma į bendrąją ir lokaliają. Bendra vibracija veikia visą kūną, o lokalinė – atskiras kūno dalis. Vibraciją galima sumažinti mažinant šaltinio vibraciją ir naudojant specialius kostiumus, pirštines, avalynę, kelių apsaugos priemones [51].

Dulkės – dėl darbo aplinkoje esančių dulkių galimos įvairios plaučių ligos ir net profesiniai susirgimai. Apsisaugojimui nuo šio veiksnio būtina įrengti vėdinimo sistemas. Taip pat reikia naudoti respiratorius, dujokaukes [52].

Elektros srovės poveikis – prisilietus prie įtampą turinčių dalių (>50 V), priartėjus prie įtampą turinčių (>1000 V) dalių, galimos traumos, širdies darbo sutrikimai, mirtis. Norint išvengti elektros traumų, būtina laikytis saugos reikalavimų, naudotis visomis saugos priemonėmis. Darbus elektros įrenginiuose ir jų remontą gali vykdyti tik kvalifikuoti asmenys.

Visi elektros įrenginiai >50 V turi būti įžeminti. Draudžiama liestis prie neizoliuotų, netvarkingų laidų ar dalių [52].

Nepakankamas darbo vietos apšvietimas – didėja akių nuovargis, silpnėja rega, galimos darbo klaidos. Jeigu bendras darbo vietos apšvietimas nepakankamas, būtina didinti šviestuvų kiekį ar papildomai naudoti kilnojamus, ne didesnės kaip 50 V įtampos šviestuvus [52].

Karštis – prisilietus prie įkaitusių paviršių reikia naudoti akinius, veido skydus, atsparias karščiui pirštines, apsaugas nuo karščio, specialius kostiumus [52].

Veikiantis mechanizmas – dėl besisukančių įrenginių, mechanizmo dalių, movų, velenų, ventiliatorių menčių, transporterių velenų ir t.t. darbuotojas gali būti traumuotas. Darbo drabužiai turi būti tvarkingai užsagstyti. Besisukančios dalys turi būti uždengtos apsaugomis ir aptvertos, kad prie jų nebūtų galima prisiliesti [53].

Gaminant GLP – ChVD trąšas, kurios atitinka 0–4–13 markę, kaip žaliavos yra naudojamos ChVD ir GLP. ChVD ir GLP yra sausi milteliai, kurie nereaktyvūs naudojant ir laikant tinkamomis sąlygomis, normaliomis sąlygomis pavojingų reakcijų tikimybė mažai tikėtina ir praktiškai negalima. Šios medžiagos neklasifikuojamos kaip pavojingos aplinkai. Jos nesudaro jokių pavojingų junginių nei ore, nei vandenyje. Medžiagos yra nedegios.

Pirmosios pagalbos priemonės: patekus į akis plauti didele vandens srove. Patekus ant odos nusiplauti vandeniu. Nusivilkti užterštus drabužius. Jei savijauta prasta, kreiptis pas gydytoją [54].

Priešgaisrinės priemonės: gaisro metu gali degti pakuotės medžiagos, todėl gali būti gsinama CO₂, putomis, gsinimo milteliais [54].

Avarijų likvidavimo priemonės: reikia naudoti specialią įrangą ir aprangą. Esant avarijai, toje vietoje turi likti tik tie asmenys, kurie likviduos pasekmes. Patalpose turi būti užtikrintas pakankamas vėdinimas, nesukeliamas dulkėtumas [54].

Transportavimas ir sandėliavimas: saugoti vėsioje, sausoje, gerai vėdinamoje aplinkoje. Medžiagos higroskopiškos, todėl vengti atmosferos kritulių. Medžiagos turi būti laikomos grupėmis pagal joms gesinti naudojamas medžiagas, taip pat pagal fizikines ir chemines bei pavojingumo gaisro ir sprogo atžvilgiu savybes. Patalpose negalima kelti dulkių, reikia užtikrinti tinkamą ventiliaciją. Vėdinimo įrenginiai turi būti eksploatuojami pagal gamintojo instrukcijose nustatytus gaisrinės saugos reikalavimus [54].

IŠVADOS

1. Atlikus dumblių ir pelenų cheminės sudėties analizę nustatyta, kad:

1.1 pelenuose yra: kalio (~24 %), kalcio (~18 %), magnio (~8 %), fosforo (~4%) ir sieros (~1,5 %), mikroelementų ir kitų cheminių elementų, tačiau visų jų koncentracija yra <1 %, o sunkiųjų metalų nerasta;

1.2 dumbliuose yra: fosforo (2,6 %), kalio (3,3 %) ir sieros (1,9 %), taip pat įvairių cheminių elementų, kurių koncentracija <1 %, o sunkiųjų metalų nerasta.

2. Atskirai granuliuojant dumblius ir pelenus buvo nustatyta, kad:

2.1 geriausi granuliuotų dumblių parametrai, t.y. daugiausiai prekinės frakcijos (38 %) ir didžiausias vidutinis statinis stipris (~6 MPa) gauta naudojant 20 % melasos tirpalą, kurio kiekis mišinyje – 44 %, o returo kiekis 40 %.

2.2 geriausi granuliuotų pelenų parametrai, t.y. daugiausiai prekinės frakcijos (67 %) ir didžiausias vidutinis statinis stipris (4,2 MPa) gauta naudojant 30 % melasos tirpalą, kurio kiekis mišinyje yra 45 %, o returo kiekis 40 %.

3. Granuliuojant pelenų–dumblių mišinį nustatyta, kad geriausi granuliuoto produkto parametrai, t.y. daugiausiai prekinės frakcijos (58 %) ir didžiausias vidutinis statinis stipris (3,3 MPa) gauta naudojant 20 % melasos tirpalą, kurio kiekis – 44 %, dumblių kiekis mišinyje – 30 %, o returo kiekis 60 %.

4. Atlikus granuliuotų pelenų–dumblių cheminę analizę, buvo nustatyta, kad juose yra 3,58 % P_2O_5 ir 13,00 % K_2O ir ME (mg/ml): 0,3234 Co; 0,205 Cu; 0,989 Mn; 0,586 Zn; 1,384 Fe. Remiantis gautais tyrimo rezultatais pateikta principinė technologinė granuliuotų 4–13 PK (Co,Cu,Mn,Zn,Fe) markės trąšų gamybos schema.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. PALECKIENĖ, R. IR A. M. SVIKLAS. Trąšų agrochemija: metodinė priemonė. Vilnius: TEV, 2012, 69–97 p.
2. AHMAD, S. and others. Effects of Some Major Plant Nutrients on Growth and Yield of Wet Season rice. *Journal of Scientific Achievements*. 2017, 2 (4), 5-15.
3. GALLAIS, A. and others. The challenge of improving nitrogen use efficiency in crop plants: towards a more central role for genetic variability and quantitative genetics within integrated approaches. *Journal of Experimental Botany*. 2007, Vol. 58, No. 9, 2369–2387.
4. SVIKLAS, A.M., R. PALECKIENĖ, R. ŠLINKŠIENĖ. Sudėtinės trąšos: vadovėlis. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla.
5. ŠLINKŠIENĖ, R. IR T. ZAGORSKIS. Sudėtinių trąšų granuliavimas naudojant skirtingas žaliavas ir skirtingus būdus. *Cheminė technologija*. 2014, Nr.1 (65)
6. BYRNE, E. AND P.B PATHARE. Application of Wet Granulation Processes for Granola Breakfast Cereal Production. *Food Engineering Reviews*. 2011(3):189-201. DOI 0.1007/s12393-011-9043-7
7. ŠTREIMIKIS, V. Biomasės pelenų granuliavimo teoriniai ir technologiniai aspektai: disertacija. Kaunas, 2015.
8. LR standartas LST EN 12944-2+AC:2005, Trąšos ir kalkinimo medžiagos. Aiškinamasis žodynas. 2 dalis. Trąšų terminai.
9. LR standartas LST EN 13535:2001, Trąšos ir kalkinimo medžiagos. Klasifikavimas.
10. JANČAITIENĖ, K. Darnioji kalio dihidrofosfato gavimo ir skystųjų atliekų panaudojimo technologija: disertacija. Kaunas, 2017.
11. NIELSOON, F.T. *Manual of Fertilizer Processing*. United states of America: CRC Press. 1987, ISBN 0824775228.
12. AZEUS. Compound Fertilizer Granulation Methods & Process. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <http://fertilizer-machines.com/solution/fertilizer-technology/compound-fertilizer-granulation-method.html>
13. Greenhause Product News. The Facts about Fertilizer Raw Materials, Availability and Pricing. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 23]. Prieiga per internetą: <https://gpnmag.com/article/facts-about-fertilizer-raw-materials-availability-and-pricing-0/>
14. The Essential Chemical Industry – online. Phosphoric acid. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 23]. Prieiga per internetą: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phosphoric-acid.html>

15. Kauno kolegija. Pelenai – ne tik vertinga trąša... [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <http://www.zak.lt/pelenai-ne-tik-vertinga-trasa/>
16. NAGEVIČIUS, M., Ž. PAŠKAUSKAITĖ, I. VALUNTIENĖ. Pelenų, susidarančių šilumos tiekimo įmonėse deginant medieną, panaudojimas: studijos ataskaita. Vilnius, 2007.
17. Mano namai. Verta žinoti: pelenai ir jų nauda. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <http://www.manonamai.lt/praktiniai-patarimai/sodas-aplinka/verta-zinoti-pelenai-ir-ju-nauda.d?id=72058054>
18. Research Gate. Medienos kuro pelenų panaudojimo sunkiųjų metalų šalinimui iš tirpalų tyrimai. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/309565363_Medienos_kuro_pelenu_panaudojimo_sunkiujų_metalų_salinimui_is_tirpalų_tyrimai
19. Slide share. Dumbliai. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <https://www.slideshare.net/biomokykla/dumbliai>
20. Encyclopedia Britannica. Algae. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <https://www.britannica.com/science/algae>
21. Mokslai. Gyvūnų klasifikacija, virusai, grybai, bakterijos. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <https://mokslai.lt/referatai/biologija/gyvunu-klasifikacija-virusai-grybai-bakterijos.html>
22. Live Science. What Are Algae? [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <https://www.livescience.com/54979-what-are-algae.html>
23. Space10. How algae could help solve some of the world's biggest problems. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <https://medium.com/space10-the-farm/how-algae-could-help-solve-some-of-the-worlds-biggest-problems-1fa7774a16b1>
24. Oilgae. Algal Chemical Composition. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 15]. Prieiga per internetą: <http://www.oilgae.com/algae/comp/comp.html>
25. PONTALIER, P. Y. and others. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [interaktyvus]. Elsevier, 2014, vol. 35, 265-278 [žiūrėta 2018 04 15]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.007>
26. VASSILEV, S.V. and CH.G. VASSILEVA. Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: an review. Fuel. [interaktyvus]. Elsevier, 2016, vol. 181, 1-33 [žiūrėta 2018 04 15]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.106>

27. Driving IP Forward. Bioactive nutrient fortified fertilizers and related methods. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <http://www.freepatentsonline.com/y2015/0299055.html>
28. Agricen. Agricultural Biostimulants. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <https://www.agricen.com/agricultural-biostimulants>
29. Delfi. Biologiniai preparatai augalininkystės technologijose. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <https://www.delfi.lt/partnerio-turinys/agro/biologiniai-preparatai-augalininkystes-technologijose.d?id=77811829>
30. NAVICKAITĖ, R., R. PALECKIENĖ, A. M. SVIKLAS. Melasoje esančių fiziologiškai aktyvių medžiagų sąveika su karbamiidu. Kaunas: Technologija, 2010. Nr. 2 (55)
31. Nando. Humusas ir mikroorganizmai dirvodaros procese. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <http://www.chemcentras.lt/lt/straipsnis/humusas-ir-mikroorganizmai-dirvodaros-procese>
32. Tatulos programa. Dirvožemis ir jo sudėtinės dalys. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <http://organic.lt/dirvozemis-sudetines-dalys-ir-kt/>
33. ICI World of Journals. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <http://journals.indexcopernicus.com/abstracted.php?icid=900100>
34. Litagra. Trąšos. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <http://www.litagra.lt/lt/trasos>
35. Aleksandro Stulginskio universitetas. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 26]. Prieiga per internetą: <http://www.asu.lt/nm/l-projektas/mikroorganizmubio/38.htm>
36. SVIKLAS, A. M. Specialų skystųjų trąšų gamybos teorija, technologija, efektyvumas: disertacija. Kaunas, 1993.
37. PALECKIENĖ, R.; A.M. SVIKLAS, R. ŠLINKŠIENĖ. Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai: Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2002.
38. ŽŪKIENĖ, R. Spektrinė analizė: Mokomoji priemonė. Vilnius: UAB TEV, 2015.
39. OZCAN, T. Determination of minerals in kefir by Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer (ICP-OES). Asian Journal of Chemistry. 2010. Vol. 22. N. 8. P. 6589 – 6594.
40. KTU skenuojančių elektronų mikroskopijos laboratorija. Teikiamos analitinės paslaugos. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 04 23]. Prieiga per internetą: <https://www.personalas.ktu.lt/~tomtamu/SEM/>
41. DUKŠTIENĖ N., G. DABRILAITĖ-KUDŽMIENĖ, R. PALECKIENĖ. Fizikocheminės analizės laboratoriniai darbai: Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2011, 99 p.

42. NAKOMATO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Mokomoji knyga. Jungtinės Amerikos Valstijos: Niujorkas, 1991.
43. ŠIAUČIŪNAS R., K. BALTAKYS, A. BALTUŠNIKAS. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: Vadovėlis. Kaunas: Technologija, 2007.
44. PALECKIENĖ, R.; A. M. SVIKLAS, R. ŠLINKŠIENĖ, V. ŠTREIMIKIS. Processing of rape straw ash into compound fertilizers using sugar factory waste // Polish journal of environmental studies. Olsztyn: HARD Publishing Company. ISSN 1230-1485. 2012, Vol. 21, iss. 4, p. 993-999.
45. SVIKLAS, A. M.; R. PALECKIENĖ, R. ŠLINKŠIENĖ. Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai : mokomoji knyga / Kaunas : Technologija, 2002. 119 p. ISBN 9955092971.
46. Advantech Manufacturing. Sonic Silfer Separator. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. Prieiga per internetą: <http://sieve.advantechmfg.com/viewitems/sonic-sifter/sonic-sifter-separator-4?>
47. OLSSON, U., U. ENGSTRAND, P. RUPŠYS. Statistiniai metodai. SAS ir MINITAB. Mokomoji knyga [interaktyvus]. 2007. [žiūrėta 2018-05-01]. Prieiga per internetą: http://asu.lt/wp-content/uploads/2015/02/statistiniai_metodai.pdf.
48. GRĮŠKAITIS, E. Biomasės pelenų naudojimas biriųjų trąšų gamyboje: Baigiamasis magistro darbas. Kaunas, 2015.
49. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro įsakymas.[interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. Prieiga per internetą: <https://www.e-tar.lt/acc/legalAct.html?documentId=TAR.63FFB1A69855&lang=lt>
50. Valstybinė darbo inspekcija. Neprivalomos direktyvos 2003/10/EB „Triukšmo poveikis darbe“ taikymo gerosios praktikos vadovas. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. <https://www.vdi.lt/AtmUploads/TriuksmoPoveikisDarbe.pdf>
51. Valstybinė darbo inspekcija. Neprivalomos direktyvos 2002/44/EB (Vibracijos darbo vietoje) įgyvendinimo gerosios praktikos vadovas [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. <https://www.vdi.lt/AtmUploads/VibracijosDarboVietoje.pdf>
52. Media Pro. Darbuotojų sauga ir sveikata. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. <https://mediapro.lt/darbuotoju-sauga-ir-sveikata/>
53. Lietuvos Respublikos vyriausiasis valstybinis darbo inspektorius. Nutarimas dėl priemonių darbuotojų saugos ir sveikatos būklei gerinti. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. <https://www.e-tar.lt/acc/legalAct.html?documentId=TAR.7536E433EE5B&lang=lt>
54. AB „Achema“ . Saugos duomenų lapas. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 05 10]. http://www.achema.lt/uploads/files/03_20/Amonio%20salietra%20SDL%20LT%202017.pdf

4-13 markės PK trašų granulių statistinis apdorojimas

Nr.	Bandinio pavadinimas	Vidurkis, N	S_x^2	S_x	σ_x
1	2	3	4	5	6
1	Dumbliai su 20 % returu, 20 % melasa, 37,5 ml	11,36	5,33	2,31	2,24
2	Dumbliai su 20 % returu, 20 % melasa, 37,5 ml	14,55	15,66	3,96	3,85
3	Dumbliai su 20 % returu, 20 % melasa, 37,5 ml	15,0	13,91	3,73	3,73
4	Pelenai su 20 % returu, 30 % melasa, 32,5 ml	11,27	9,82	3,13	3,04
5	Pelenai su 20 % returu, 30 % melasa, 35 ml	8,19	7,15	2,67	2,60
6	Pelenai su 20 % returu, 30 % melasa, 37,5 ml	12,59	9,94	3,15	3,06
7	Pelenai su 40 % returu, 30 % melasa, 35 ml	12,25	11,63	3,41	3,31
8	Pelenai su 40 % returu, 30 % melasa, 37,5 ml	10,41	12,40	3,52	3,42
9	Pelenai su 60 % returu, 30 % melasa, 32,5 ml	10,62	8,12	2,85	2,77
10	Pelenai su 60 % returu, 30 % melasa, 35 ml	10,08	7,58	2,75	2,68
11	20 % melasa, dumblių 5 %	7,04	5,90	2,43	2,36
12	20 % melasa, dumblių 10 %	5,79	8,78	2,96	2,88
13	20 % melasa, dumblių 15 %	7,45	10,44	3,23	3,14
14	20 % melasa, dumblių 20 %	10,29	6,19	2,49	2,42
15	20 % melasa, dumblių 25 %	11,08	7,01	2,65	2,57
16	20 % melasa, dumblių 30 %	12,49	5,54	2,35	2,29
17	20 % melasa, dumblių 35 %	10,02	11,59	3,41	3,31
18	20 % melasa, dumblių 40 %	11,11	15,35	3,92	3,81
19	20 % melasa, dumblių 45 %	10,76	5,14	2,27	2,20
20	30 % melasa, dumblių 5 %	9,46	2,48	6,17	2,41
21	30 % melasa, dumblių 10 %	5,69	1,70	2,87	1,64
22	30 % melasa, dumblių 15 %	6,61	4,03	2,01	1,95
23	30 % melasa, dumblių 20 %	11,13	5,38	2,32	2,25
24	30 % melasa, dumblių 25 %	9,72	7,91	2,81	2,73
25	30 % melasa, dumblių 30 %	8,51	8,32	2,88	2,80
26	30 % melasa, dumblių 35 %	9,66	23,44	4,84	4,70
27	30 % melasa, dumblių 40 %	7,66	5,24	2,29	2,23
28	30 % melasa, dumblių 45 %	8,53	12,58	3,55	3,45
29	20 % melasa, 32,5 ml, 20 % returais	6,58	4,31	2,08	2,02

Priedo tęsinys

1	2	3	4	5	6
30	20 % melasa, 35 ml, 20 % returas	6,94	1,84	1,36	1,32
31	20 % melasa, 37,5 ml, 20 % returas	8,46	1,75	1,32	1,28
32	20 % melasa, 32,5 ml, 40 % returas	7,59	6,77	2,60	2,53
33	20 % melasa, 35 ml, 40 % returas	6,02	2,27	1,51	1,47
34	20 % melasa, 37,5 ml, 40 % returas	7,64	5,45	2,33	2,27
35	20 % melasa, 32,5 ml, 60 % returas	8,96	13,54	3,68	3,58
36	20 % melasa, 35 ml, 60 % returas	7,67	6,97	2,64	2,57
37	30 % melasa, 32,5ml, 20 % returas	8,65	5,37	2,32	2,25
38	30 % melasa, 35 ml, 20 % returas	7,73	3,88	1,97	1,92
39	30 % melasa, 37,5 ml, 20 % returas	6,96	1,95	1,40	1,36
40	30 % melasa, 32,5 ml, 40 % returas	9,63	4,08	2,02	1,96
41	30 % melasa, 35 ml, 40 % returas	8,30	3,48	1,86	1,81
42	30 % melasa, 37,5 ml, 40 % returas	7,55	3,69	1,92	1,87
43	30 % melasa, 32,5 ml, 60 % returas	8,18	1,82	1,35	1,31
44	30 % melasa, 35 ml, 60 % returas	7,87	5,29	2,30	2,23
45	3-14 PK trašos	8,34	9,23	3,04	2,96

Publikacijos darbo tema

1. EIMONTAITĖ, A. IR R. ŠLINKŠIENĖ. Bioactive additives in compound fertilizers. Open readings 2018: 61st international conference for students of physics and natural sciences, Vilnius, 2018, p. 294.
2. EIMONTAITĖ, A. IR R. ŠLINKŠIENĖ. Chlorella vulgaris dumblių analizė ir granuliavimas. Chemija ir cheminė technologija: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, Klaipėda, Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas. 2018, p. 51–55. ISBN: 9789955189893.