

Kalio žaliavų kilmės įtaka biriųjų NPK trąšų gavimui ir savybėms

R. Šlinkšienė, O. Brigaitytė

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas rasa.slinksiene@ktu.lt*

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.64.2.6099>

Gauta 2013 m. gruodžio 16 d.; priimta spaudai 2013 m. gruodžio 30 d.

Šiame darbe tirta skirtingos kilmės kalio žaliavų įtaka biriųjų 10-20-20+S+Mg markės trąšų gavimui ir savybėms. Nustatyta, kad abi šiame darbe naudotos žaliavos: galurginiu būdu gautas kalio chloridas ir magnio gamybos iš karnalito šalutinis produktas „kalio elektrolitas“ (KE) gali būti naudojamos trąšoms gaminti. Naudojant abi kalio žaliavas, parinkus tam tikras granuliavimo proceso sąlygas, galima gauti kokybišką, trąšų reglamento reikalavimus atitinkantį produktą. Norint gauti kokybiškas 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšas, kuriose būtų pakankamas prekinės frakcijos kiekis, naudojant magnio gamybos iš karnalito šalutinį produktą žaliavoms sudrėkinti, reikia mažiau vandens (8,8 %), nei granuliavimui naudojant kalio chloridą (10,1 %). Tačiau džiovinant trąšas, pagamintas naudojant „kalio elektrolitą“, reikalingos didesnės energetinės sąnaudos, nes po džiovinimo šiose trąšose likusios drėgmės kiekis yra 1–3 %. Taip pat nustatyta, kad prekinės frakcijos kiekis, naudojant KE, mažiau priklauso nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties. Statiniam granulių stipriui kalio žaliavų kilmė didelės įtakos neturi.

Raktažodžiai: biriosios trąšos, kalio chloridas, granuliavimas, statinis stipris, granulimetrinė sudėtis

Įvadas

Didelės žmonijos dalies gerovė tiesiogiai priklauso nuo maisto gamybos augimo, kurį dažniausiai sąlygoja trąšų naudojimas žemės ūkyje. Subalansuotai ir protingai naudojant trąšas didėja derlingumas ir gerėja maisto kokybė. Optimali trąšų sudėtis, tiksliai parinktas trąšų kiekis, tinkamiausias tręšimo laikas ir būdas lemia teisingą trąšų naudojimą [1, 2].

Kalis – tai viena iš pagrindinių augalų maisto medžiagų, kuri reguliuoja ir gerina augalų mitybos procesą, didina atsparumą ligoms, mažina nitratų kaupimąsi, skatina fotosintezės, organinių medžiagų ir cukrų sintezės ir apykaitos procesus augaluose. Esant pakankamam kalio kiekiui, augalo stiebai išauga tvirtesni ir atsparesni išgulimui. Augalai pasisavina kalį jono pavidalu. Nustatyta, kad daugiau šio elemento būna sunkesniuose dirvožemiuose, o iš lengvos dirvos kalis lengvai išplaunamas. Todėl jo atsargos dirvožemyje, kuris yra tinkamas žemdirbystei, dažniausiai labai mažos ir tam reikalinga planingai panaudoti trąšas [3].

Mineralinių trąšų gamybos pramonėje pagrindinis kalio šaltinis – gamtinių įvairios sudėties kalio druskų telkiniai. Kalis aptinkamas daugelio mineralų, ypač silikatų, taip pat chloridų, nitratų, sulfatų ir kitų, sudėtyje. Labiausiai paplitę kalio mineralai yra silvinas (KCl), silvinitas (KCl·NaCl), kainitas (KCl·MgSO₄·3H₂O), polihalitas (K₂SO₄·MgSO₄·2CaSO₄·2H₂O), šeinitas (K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O), karnalitas (KCl·MgCl₂·6H₂O), nefelinas ((K,Na)₂O·Al₂O₃·2SiO₂), langbeinitas (K₂Mg₂(SO₄)₂), alunitas ((K,Na)₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·4Al(OH)₃). Kalio rūdose dažnai pasitaiko molio, karbonatinių uolienų. Kartais kalio rūdose yra naudingų priemaišų: bromo, jodo, vario, cinko ir kt. [2]. Pastaruoju metu, siekiant kuo geriau panaudoti visas cheminių arba kitų žmogaus veiklos procesų metu susidarančias atliekas arba

šalutinius produktus, ieškoma galimybių jų antriniam perdirbimui. Todėl dažnai trąšoms gaminti bandoma panaudoti tokias atliekines žaliavas, kuriose yra augalams reikalingų maisto medžiagų ir nėra kenksmingų priemaišų [4, 5].

Augalam reikalinga kalio koncentracija ir santykis su kitomis pagrindinėmis augalų maisto medžiagomis (azotu ir fosforu) yra labai įvairūs. Tai priklauso nuo tręšiamų augalų rūšies, vegetacijos laikotarpio, kalio koncentracijos dirvoje. Todėl visaverčiam augalų tręšimui geriausia naudoti granuliuotas kompleksines trąšas, kurių vienoje granulėje yra subalansuotas azoto, fosforo ir kalio kiekis bei santykis [6, 7].

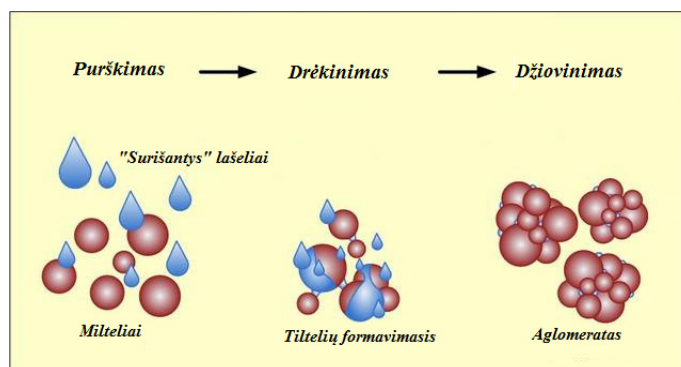
Miltelių granuliavimas yra sudėtingas procesas, priklausantis nuo daugybės veiksnių, todėl kokybiškam produktui gauti reikia parinkti tinkamus proceso parametrus. Trąšų granuliavimo būdo parinkimas (sausų medžiagų granuliavimas drėkinant vandeniu arba garu; pulpos granuliavimas; lydalo granuliavimas; kompaktinis granuliavimas) daugiausia priklauso nuo trąšų komponentų fizikinių ir cheminių savybių bei naudojamų žaliavų agregacinio būvio. Paprasčiausiai biriosios trąšos granuliuojamos, kai sausas trąšų žaliavų mišinys drėkinamas purškiant vandenį ir mechaniškai maišant dalelės aglomeruojamos (1 pav.) į mažiau ar daugiau taisyklingus aglomeratus, kurie dažnai vadinami granulėmis [8–10].

Sausų medžiagų granuliavimo parametrai labiausiai priklauso nuo granuliuojamo mišinio drėgmės ir komponentų cheminės prigimties arba plastiškumo, kuris skirtingų medžiagų yra labai nevienodas ir sunkiai nustatomas ir išmatuojamas [11–13].

Yra žinoma, kad mineralinių trąšų sudėtis ir maisto medžiagų koncentracija lemia produkto paklausą rinkoje. Tačiau trąšoms gaminti, pervežti, laikyti, naudoti labai svarbios ir kitos trąšų fizikinės cheminės ir mechaninės savybės, kintančios dėl granuliavimo sąlygų.

Svarbiausios jų yra granulimetrinė sudėtis, granulių stipris, drėgnis, higroskopiskumas, birumas, supylimo kampas ir piltinis tankis. Visi minėti rodikliai yra glaudžiai tarpusavyje susiję [8].

Šis darbas buvo atliktas, siekiant nustatyti skirtingos kilmės kalio žaliavų įtaką NPK trąšų gavimui ir savybėms, atsižvelgiant į kai kuriuos granuliavimo proceso parametrus (granuliuojamo mišinio granulimetrinę sudėtį ir drėgnį).



1 pav. Sausų medžiagų aglomeracija purškiant skystį [6]

Medžiagos ir tyrimų metodikos

Granuliuotoms sudėtinėms NPK 10–20–20+S+Mg markės trąšoms gaminti buvo naudojamos tokios techninės druskos: amonio sulfatas (AS) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hidroamonio fosfatas (DAP) – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dihidroamonio fosfatas (MAP) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, kalio chloridas, gautas galurginiu būdu, – KCl, magnio gamybos iš karnalito šalutinis produktas, t. y. techninis kalio chloridas su kalcio ir magnio priedais, kuris gaunamas iš firmos „AVISMA“ (Rusija) ir sąlyginai vadinamas „kalio elektrolitu“ (KE) ir smėlis. Granuliuojamam mišiniui drėkinti buvo naudojamas vandentiekio vanduo.

Vienalaikės diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrijos (DSK–TG) druskų analizė atlikta terminiu analizatoriumi *NETZCH STA 409 PC Luxx* (Vokietija). Bandiniai buvo kaitinami iki 500 °C temperatūros, jos kėlimo greitis – 10 °C/min, inertinė medžiaga – aliuminio oksidas (Al_2O_3), aplinkos atmosfera – oras [14].

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė kristalinėms medžiagoms atlikta rentgeno difraktometru *DRON-6* (Cu K_α spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo žingsnyje trukmė – 0,5 s, įtampa $U = 30$ kV, srovės stipris $I = 20$ mA) [13].

NPK trąšos buvo granuliuojamos laboratoriniu būginiu granuliatoriumi džiovykla BGD, kurio konstrukcija ir veikimo principas pagrįsti pramoninių granuliatorių duomenimis [15]. Įvertinant laboratorinio būginio granulatoriaus geometrinis parametrus granuliuotam produktui gauti buvo gaminama 200 g reikalingos sudėties ir smulkumo (0, 10, 20, 30 ir 40 % žaliavų dalelių, kurių skersmuo 1–2 mm) žaliavų mišinio. Žaliavų mišinys prieš granuliavimą buvo drėkinamas vandentiekio vandeniu (8; 8,8; 9,7; 10,1 ir 10,5 % sauso mišinio masės). Granulatoriaus pasvirimo kampas – 3°, granuliavimo trukmė – 10–15 min, granuliuojant palaikoma pastovi 70–80 °C temperatūra.

Sugrąžintos trąšos buvo džiovinamos, frakcionuojamos ir nustatomos jų fizikinės cheminės savybės. Granuliuotos NPK trąšos frakcionuotos *RETSCH* firmos pintais sietais (DIN-ISO 3310/1), (1,0; 2,0; 3; 4,0; 5,0 mm), o frakcijos kiekis (%) nustatytas sveriant elektroninėmis svarstyklėmis WPS 210/C KERN ABJ (svarstyklių tikslumas 0,001 g) [16].

Technologiniam granulių tvirtumui įvertinti ir palyginti atliekami bandymai naudojant prietaisą granulių statiniam stipriui matuoti IPG–9M, kurio matavimo ribos yra 0,1–10 MPa. Stipris nustatytas traiskant 20 granulių ir pagal intervalinį įvertį skaičiuojant aritmetinį vidurkį [17].

Drėgmės kiekio nustatymas drėgmės analizatoriumi – HG53, kurio veikimas pagrįstas termogravimetriniu principu, t. y. svorio mažėjimu kaitinant bandinį [16].

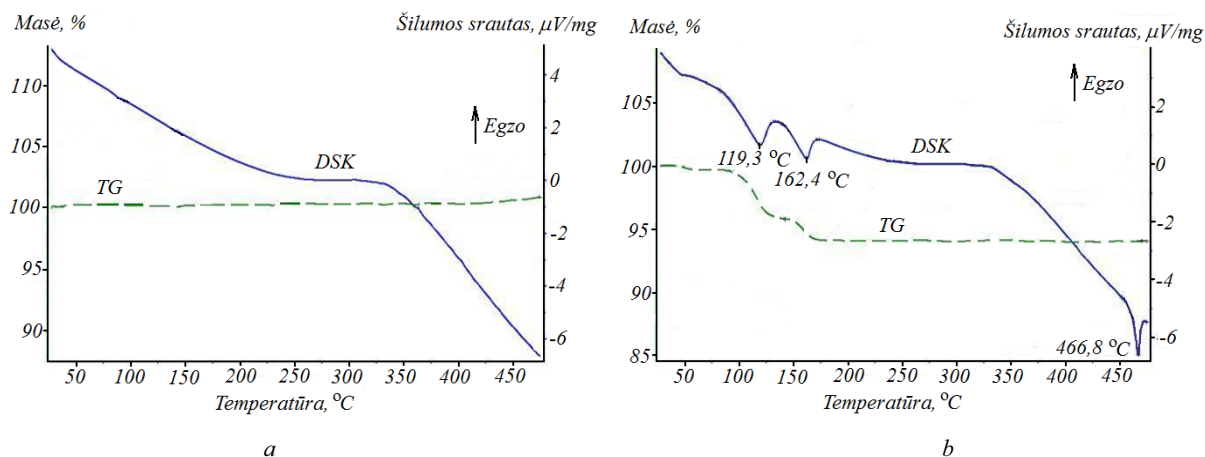
Rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant ištirti skirtingų kalio žaliavų ir kai kurių trąšų gamybos parametrų įtaką granuliuotų trąšų savybėms, buvo parinkta kompleksinių trąšų markė – 10–20–20+S+Mg, kurioje yra didelis kalio kiekis. Kadangi realiose trąšų gamybos technologijose esant kai kurioms granuliavimo proceso stadijoms būna aukšta (iki 200–300 °C) temperatūra ir vykstant šioms reakcijoms susidarę nauji komponentai gali turėti įtakos granuliavimo procesui ir keisti granuliavimo režimo parametrus, reikia įvertinti techninių žaliavų terminį stabilumą. Pasirinktos markės NPK trąšoms gaminti pagal apskaičiuotą medžiagų balansą naudojama $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, KE, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Tačiau kai kurių žaliavų duomenys jau buvo pateikti anksčiau [18], todėl papildomai buvo atlikta tik kalio žaliavų – kalio chlorido (KCl) ir magnio gamybos iš karnalito šalutinio produkto (KE) – vienalaikė terminė analizė (2 pav.).

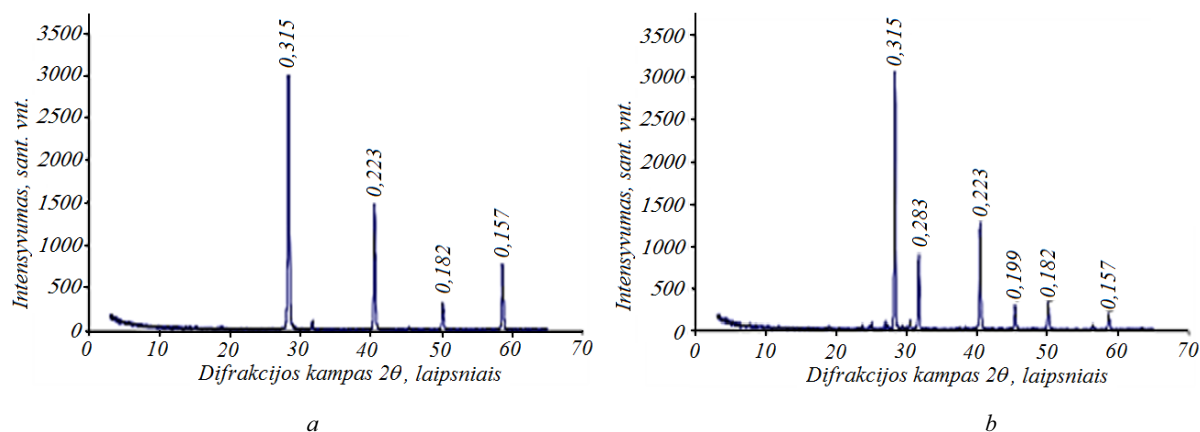
Iš 2 pav. pateiktų TG ir DSK kreivių matyti, kad kalio chloridas (2 pav., a) iki 300 °C temperatūros yra stabilus, o „kalio elektrolito“ DSK kreivėje (2 pav., b), esant 119,3 °C ir 162,4 °C temperatūrai matomi nedideli

endoterminiai efektai, kuriuos lydi masės nuostoliai (TG kreivė). Šias smailes galima paaiškinti tuo, kad prarastas kristalizacinis vanduo, esantis kalcio ir magnio chloriduose.

KE išsamiau įvertinti buvo atlikta rentgenodifrakcinė analizė, kurios duomenys pateikti 3 pav.



2 pav. Kalio žaliavų vienalaikės terminės analizės (DSK/TG) kreivės: *a* – kalio chlorido (KCl), *b* – magnio gamybos iš karnalito šalutinio produkto (KE)



3 pav. Kalio žaliavų rentgeno difrakcinės analizės kreivės: *a* – kalio chlorido (KCl), *b* – magnio gamybos iš karnalito šalutinio produkto (KE)

3 pav. pateiktose rentgenogramose matyti, kad KE (3 pav., *b*), be pagrindinių smailių, būdingų KCl (3 pav., *a*), nustatyta pora papildomų smailių (tarpplūštuminiai atstumai 0,283 nm ir 0,199 nm), kurias galima priskirti karnalite esančioms priemaišoms, pvz., kalcio ir magnio chloridų kristalhidračiams [19]. Kadangi kalcis ir magnis – antrinės augalų maisto medžiagos, tai tokia žaliava gali būti naudojama trąšoms gaminti.

Norint nustatyti šių dviejų skirtingos kilmės kalio žaliavų įtaką granuluotų trąšų savybėms, buvo atlikti tyrimai (po 25 bandinius analogiškais sąlygomis) – granuliuojamos tos pačios markės (10–20–20+S+Mg) trąšos naudojant galurginį kalio chloridą ir „kalio elektrolitą“.

Pradžioje buvo sugruntuoti 10–20–20+S+Mg markės trąšų bandiniai (1–25), turintys galurginį KCl. Granuluoti ruošiami žaliavų mišiniai buvo skirtingo smulkumo, t. y. sumaišyti naudojant skirtingą žaliavų dalelių, kurių skersmuo <1 mm (100, 90, 80, 70 ir 60 %), ir dalelių, kurių skersmuo 1–2 mm (0, 10, 20, 30 ir 40 %),

kiekį. Mišiniui drėkinti naudota 17,5; 19,5; 21,5; 22,5 ir 23,5 ml (arba 8; 8,8; 9,7; 10,1 ir 10,5 % sauso mišinio masės) iki 70 °C temperatūros pašildyto vandentiekio vandens. Gautos trąšos ~12 val. buvo džiovintos 70 °C temperatūroje, o paskui buvo analizuojamos nustatant fizikines chemines savybes (po džiovinimo granuliuotame produkte likusios drėgmės kiekį, granulimetrinę sudėtį, granulių statinį stiprį, 10 % trąšų tirpalo pH). Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

Iš 1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad džiovinkloje džiovinant sugruntuotas trąšas produkte likusios drėgmės kiekis nėra tiesiogiai proporcingas mišinio drėkinimui naudoto vandens kiekiui ir svyruoja nuo 0,36 % iki 0,67 %.

Analizuojant 10 % trąšų tirpalo pH vertės priklausomybę nuo drėkinti naudoto vandens kiekio ir žaliavų granulimetrinės sudėties, matyti, kad visais atvejais 10–20 markės NPK trąšų 10 % tirpalų pH vertė yra silpnai rūgštinė ir svyruoja nuo 5,45 iki 6,19.

Viena svarbiausių granuliuotų NPK trąšų savybių yra granulimetrinė sudėtis, kurią apibūdina smulkiosios frakcijos (returo, kurį sudaro <2 mm skersmens granulės), prekinės frakcijos (granulių skersmuo 2–5 mm) ir stambiosios frakcijos (granulių skersmuo >5 mm) dalys. Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų granulimetrinės sudėties duomenų, atsižvelgiant į žaliavų mišiniui drėkinti naudojamą vandens kiekį, kinta smulkiosios, prekinės ir stambiosios frakcijos kiekis. Esant 100 % dalelių, kurių skersmuo <1 mm, daugiausiai (~73 %) smulkiosios ir mažiausiai (6,5 %) stambiosios frakcijos gaunama tuomet, kai žaliavoms drėkinti naudojamas vanduo sudaro 8,0 % sauso mišinio masės. Šiuo atveju dėl drėgmės trūkumo nevyksta aglomeracija ir nesusiformuoja granulės. Palaipsniui didinant mišiniui

drėkinti naudojamo vandens kiekį iki 10,5 %, aglomeracijos procesas vyksta geriau, todėl smulkiosios frakcijos sumažėja iki 2,1 %, o stambiosios padidėja iki 78,64 %.

Kai žaliavose yra 90 % <1 mm skersmens ir 10 % 1–2 mm skersmens dalelių, gauti rezultatai kinta analogiškai, kaip ir esant žaliavų mišiniui 100 % sudarytam iš <1 mm skersmens dalelių. Žaliavų mišinyje naudojant 80 % <1 mm skersmens ir 20 % 1–2 mm skersmens dydžio daleles, daugiausiai (37,55–57,78 %) smulkiosios frakcijos ir mažiausiai (2,24–5,00 %) stambiosios frakcijos gaunama tada, kai žaliavoms drėkinti naudojamas vanduo sudaro 8,0–8,8 % sauso mišinio masės.

1 lentelė. NPK10-20-20+S+Mg markės trąšų, naudojant kalio žaliavą – KCl, fizikinės cheminės savybės

Bandi- nys	Vandens kiekis žaliavų mišinyje, %	Žaliavų mišinio granulimetrinė sudėtis, %		Trąšų granulimetrinė sudėtis, %				Granulių statinis stipris, MPa	Drėgmės kiekis produkte, %	10 % trąšų tirpalo pH
		< 1 mm	1–2 mm	<2 mm	2–3 mm	3–5 mm	>5 mm			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	8	100	-	73,00	13,00	7,50	6,50	4,2	0,58	6,03
2	8,8	100	-	55,00	25,00	12,50	7,50	4,4	0,36	6,02
3	9,7	100	-	32,45	35,50	19,43	12,62	5,3	0,61	6,09
4	10,1	100	-	23,67	47,50	19,00	9,83	4,9	0,59	6,12
5	10,5	100	-	2,10	3,70	15,56	78,64	5,1	0,66	6,08
6	8	90	10	63,67	20,00	10,30	6,03	4,9	0,56	5,74
7	8,8	90	10	66,67	15,20	10,40	7,73	5,3	0,64	6,01
8	9,7	90	10	6,12	35,60	50,87	7,41	5,4	0,66	6,07
9	10,1	90	10	10,50	37,30	40,35	11,85	5,1	0,56	5,99
10	10,5	90	10	0,50	1,10	3,50	94,90	5,6	0,62	6,04
11	8	80	20	57,78	26,75	10,47	5,00	4,3	0,56	5,88
12	8,8	80	20	37,55	42,34	17,87	2,24	4,4	0,42	5,98
13	9,7	80	20	9,78	36,46	41,67	12,09	5,1	0,52	5,94
14	10,1	80	20	7,88	35,65	45,82	10,65	5,8	0,64	6,03
15	10,5	80	20	1,09	3,76	25,54	69,61	5,7	0,61	6,01
16	8	70	30	75,23	18,53	4,56	1,68	3,6	0,57	6,07
17	8,8	70	30	48,98	35,63	13,62	1,77	4,5	0,67	6,19
18	9,7	70	30	5,73	31,24	53,12	9,91	5,5	0,58	6,07
19	10,1	70	30	2,73	8,65	53,47	35,15	6,1	0,55	6,05
20	10,5	70	30	1,15	1,70	21,64	75,51	6,4	0,49	6,03
21	8	60	40	18,97	38,46	38,56	4,01	3,3	0,57	6,03
22	8,8	60	40	5,63	46,82	43,26	4,29	4,7	0,63	5,98
23	9,7	60	40	1,15	2,10	20,58	76,17	5,1	0,61	5,78
24	10,1	60	40	1,12	1,27	8,99	88,62	5,7	0,64	5,45
25	10,5	60	40	0,78	0,82	7,58	90,82	5,6	0,6	5,87

Analogiškos trąšų granulimetrinės sudėties priklausomybės nuo žaliavų mišinio dalelių dydžio nustatytos ir tais atvejais, kai 1–2 mm skersmens dydžio

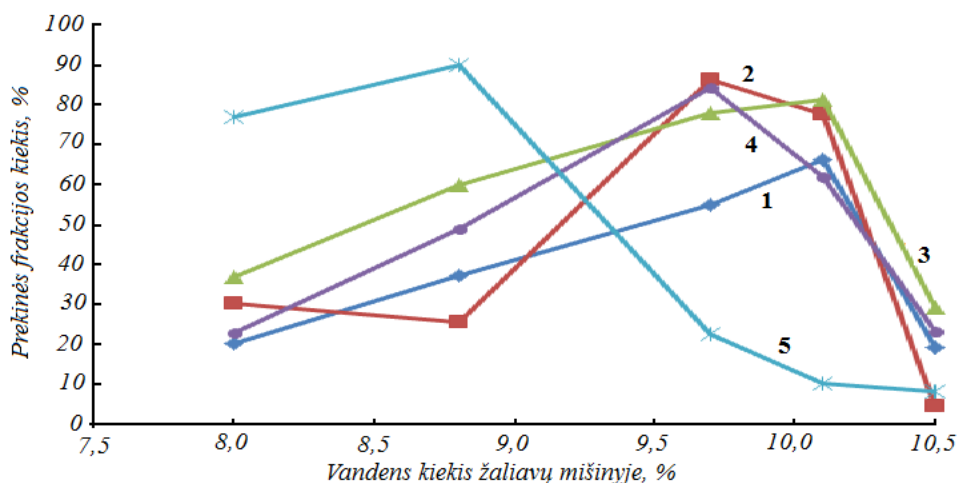
dalelių kiekis žaliavų mišinyje buvo padidintas iki 30 % arba 40 %, t. y. nuosekliai didinant mišiniui drėkinti

naudojamo vandens kiekį, nuosekliai mažėja smulkiosios ir didėja stambiosios frakcijos kiekis.

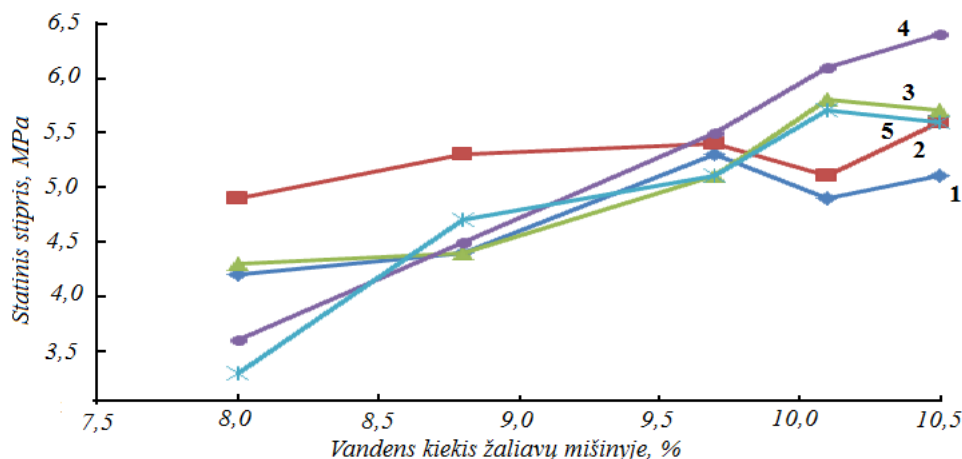
Iš 4 paveikslė pateiktų kreivių matyti, kad daugiausiai prekinės frakcijos (~92 %) gaunama, kai žaliavų mišinys sudarytas iš 60 % <1 mm skersmens dalelių ir 40 % 1–2 mm skersmens dalelių (4 pav., 6 kr.), drėkinti naudojama ir 8,8 % vandens. Padidinus vandens kiekį iki 9,7–10,5 %, prekinio produkto kiekis gerokai sumažėja. Visais kitais atvejais, kai žaliavose yra 10, 20 ir 30 % 1–2 mm skersmens dalelių, prekinės frakcijos kiekis tam tikrame žaliavų drėgmės intervale (9,7–

10,1 %) pasiekia didžiausią vertę (~80 %), o, esant drėgniui 10,5 %, sumažėja. Apibendrinant galima teigti, kad žaliavų mišinio drėgnis ir žaliavų mišinio dalelių dydis (skersmuo) daro didelę įtaką prekinio produkto išeigai.

Prekinės frakcijos granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties ir žaliavų mišinio drėgnio, kai kalio žaliava naudojamas galurginis KCl, pateikta 5 paveiksle.



4 pav. Trašų prekinės frakcijos kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties: 1 – 100 % <1 mm; 2 – 90 % 1 mm ir 10 % 1–2 mm; 3 – 80 % 1 mm ir 20 % 1–2 mm; 4 – 70 % 1 mm ir 30 % 1–2 mm; 5 – 60 % 1 mm ir 40 % 1–2 mm, ir drėkinti naudoto vandens kiekio, kai naudojamas galurginis KCl



5 pav. Prekinės frakcijos granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties: 1 – 100 % <1 mm; 2 – 90 % 1 mm ir 10 % 1–2 mm; 3 – 80 % 1 mm ir 20 % 1–2 mm; 4 – 70 % 1 mm ir 30 % 1–2 mm; 5 – 60 % 1 mm ir 40 % 1–2 mm, ir drėkinti naudoto vandens kiekio, kai naudojamas galurginis KCl

Kaip matyti iš šiamo paveikslė pateiktų duomenų, visų kreivių pobūdis, nepaisant žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties, yra panašus: didėjant drėkinti naudojamo vandens kiekiui, didėja ir statinis granulių stipris. Mažiausiai statinis stipris nuo žaliavų drėgmės priklauso tuomet, kai mišinį sudaro 90 % <1 mm ir 10 % 1–2 mm skersmens dalelės (5 pav., 2 kr.). Kitais atvejais (5 pav., 1, 3, 4, 5 kr.) jis didėja nuo 3,3–4,9 MPa, kai drėkinti naudojama 8,0 % vandens, iki 5,1–6,4 MPa, kai

vandens naudojama 10,5 % (sausos mišinio masės). Didžiausia prekinės frakcijos granulių stiprio vertė (6,4 MPa) nustatyta tuomet, kai žaliavų mišinio granulimetrinė sudėtis buvo 70 % dalelių, kurių skersmuo <1 mm ir 30 % dalelių, kurių skersmuo 1–2 mm, o jam drėkinti sunaudota 10,5 % drėgmės. Kai kuriais atvejais (5 pav., 1 ir 2 kr.), esant drėgmės kiekiui 10,1 %, matomas 0,3–0,4 MPa granulių stiprio sumažėjimas, esant drėgmės kiekiui 10,5 %, matomas

granulių stiprio nedidelis padidėjimas. Tai gali būti paaiškinama rezultatų išsibarstymu, kurį lemia gana didelės prekinės frakcijos granulių dydžio ribos (2–5 mm).

Žaliavų mišinio granulimetrinė sudėtis statiniam stipriui, esant 9,7 % drėgmei, didelės įtakos nedaro. Kai žaliavoms drėkinti naudojamas mažiausias vandens kiekis (8 %), bandiniuose, kuriuose yra 30 ir 40 % 1–2 mm skersmens dalelių, gaunamos silpnesnės granulės (3–4 MPa), o bandiniuose, kuriuose 1–2 mm dalelių nėra arba jų yra tik 10, 20 % granulės yra stipresnės (4–5 MPa). Tam daro įtaką adhezijos jėgos sąveikaujant dalelėms su vandeniu: esant mažam drėgmės kiekiui smulkios žaliavų dalelės sugeba sukibti sudarydamos kristalizacinius tiltelius, o esant didesnėms dalelėms toks pat drėgmės kiekis tilteliui sudaryti yra per mažas [20].

Apibendrinant teigiama, kad 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšoms gaminti, naudojant minėtas žaliavas, o kalio šaltiniu – galurginį KCl, maksimalus

prekinės frakcijos kiekis (90,08 %) ir maksimali statinio stiprio vertė (~6,4 MPa) gaunama skirtingomis sąlygomis. Tačiau žaliavų mišinį sudrėkinus tiek (9,7–10,1 %), kad būtų pakankamas prekinės frakcijos kiekis (50–80 %), gautų granulių statinio stiprio vertė svyruoja 5–6 MPa ir atitinka trąšų reglamento reikalavimus.

Beveik tomis pačiomis granuliuojimo sąlygomis, tačiau kalio šaltiniu naudojant magnio gamybos iš karnalito šalutinį produktą „kalio elektrolitą“, buvo sugranuliuoti kiti 10–20–20+S+Mg markės trąšų bandiniai (26–50). Šiuo atveju, įvertinant, kad KE palyginti su KCl, yra daugiau drėgmės, žaliavų mišiniui drėkinti buvo naudotas šiek tiek mažesnis vandens kiekis, t. y.: 15; 17,5; 18,5; 19,5 ir 20,0 ml (arba 7; 8,1; 8,5; 8,8 ir 9,1 % sauso mišinio masės). Taip pat buvo nustatytos šių bandinių fizikinės cheminės savybės, kurios pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. NPK10-20-20+S+Mg markės trąšų, naudojant kalio žaliavą KE, fizikinės cheminės savybės

Bandi- nys	Vandens kiekis žaliavų mišinyje, %	Žaliavų mišinio granulimetrinė sudėtis, %		Trąšų granulimetrinė sudėtis, %				Granulių statinis stipris, MPa	Drėgmės kiekis produkte, %	10 % trąšų tirpalo pH
		< 1 mm	1–2 mm	<2 mm	2–3 mm	3–5 mm	>5 mm			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
26	7	100	-	80,50	8,80	6,10	4,60	4,2	0,94	6,16
27	8,1	100	-	33,55	49,2	12,05	5,20	3,5	1,1	6,18
28	8,5	100	-	52,85	26,45	13,10	7,60	3,6	1,2	6,22
29	8,8	100	-	1,15	13,80	62,50	22,55	5,2	1,15	6,21
30	9,1	100	-	0,85	0,67	1,28	97,20	6,1	1,12	6,19
31	7	90	10	68,00	16,50	9,45	6,05	3,7	1,01	6,25
32	8,1	90	10	49,15	21,65	19,05	10,15	4,9	0,93	6,24
33	8,5	90	10	14,15	39,20	33,55	13,10	5,1	1,09	6,21
34	8,8	90	10	3,35	25,00	44,15	27,50	5,9	1,12	6,18
35	9,1	90	10	1,25	8,59	12,5	77,66	5,4	1,14	6,22
36	7	80	20	79,30	14,00	3,10	3,60	3,7	1,56	6,28
37	8,1	80	20	40,30	33,20	18,90	7,60	5,3	1,65	6,30
38	8,5	80	20	15,00	41,60	27,50	15,90	5,2	2,67	6,29
39	8,8	80	20	0,70	7,60	35,30	56,40	5,6	3,11	6,33
40	9,1	80	20	0,23	5,68	13,90	80,19	5,4	2,85	6,28
41	7	70	30	56,00	23,50	13,30	7,2	5,1	0,89	6,31
42	8,1	70	30	39,30	28,60	21,45	10,65	4,6	0,95	6,25
43	8,5	70	30	34,50	37,26	18,80	9,44	5,3	1,04	6,29
44	8,8	70	30	2,60	8,50	32,50	56,4	5,6	2,5	6,34
45	9,1	70	30	1,00	6,15	30,20	62,65	5,4	1,08	6,19
46	7	60	40	60,56	18,90	12,34	8,2	4,6	1,11	6,19
47	8,1	60	40	39,01	35,12	18,47	7,4	4,7	1,4	6,31
48	8,5	60	40	40,26	30,20	18,44	11,1	5,1	1,53	6,28
49	8,8	60	40	3,35	17,89	51,62	27,14	5,5	1,72	6,31
50	9,1	60	40	0,80	6,35	40,40	52,45	6,1	2,16	6,28

Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad džiovinkloje džiovinant sugranuliuotas trąšas produkte likęs drėgmės kiekis nėra visiškai tiesiogiai proporcingas mišiniui drėkinti naudoto vandens kiekiui, tačiau matoma tendencija, kad kuo daugiau drėgmės sunaudojama, tuo daugiau jos lieka granuliuotame produkte. Nustatyta, kad mažiausiai (0,94–0,93 %) drėgmės granuliuotame produkte liko, kai vanduo sudarė 7,0–8,1 % sauso mišinio masės, o žaliavų mišinyje buvo tik <1 mm arba 90 % <1 mm ir 10 % 1–2 mm dalelės. Daugiausiai (3,11 %) drėgmės liko produkte, kuris buvo sugranuliuotas iš žaliavų mišinio, turinčio 8,8 % vandens ir 20 % 1–2 mm skersmens dalelių. Analizuojant produkte esančios drėgmės kiekio priklausomybę nuo žaliavų smulkumo, nustatyta, kad džiovinant džiovinkloje mažiausiai (~1 %) drėgmės trąšose lieka tada, kai <1 mm dalelių kiekis žaliavų mišinyje sudaro 100 %, daugiausiai (~2 %) – kai žaliavose yra 20 % 1–2 mm skersmens dalelių.

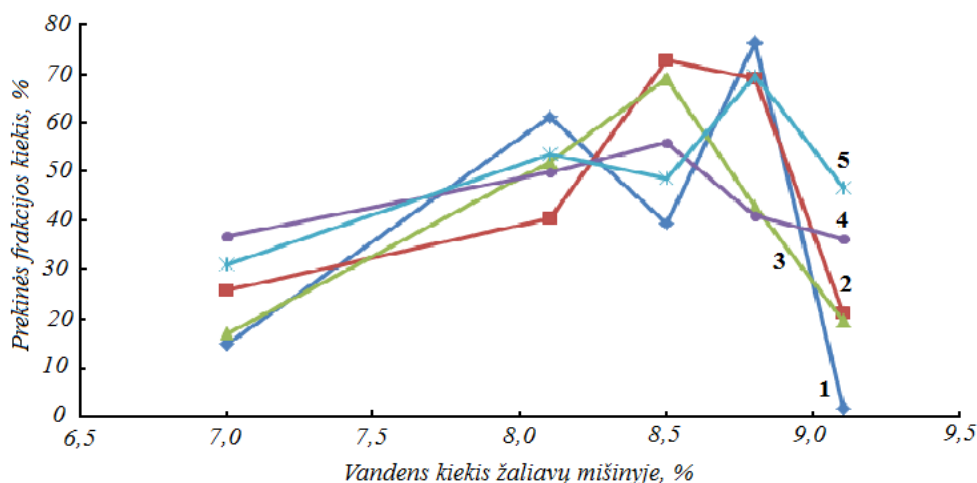
Visais atvejais sugranuliuotų 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšų 10 % tirpalų pH vertė yra arti neutralios ir svyruoja nuo 6,16 iki 6,23.

Analizuojant 2 lentelėje pateiktus granulimetrinės sudėties duomenis matyti, kad atsižvelgiant į žaliavų

mišiniui drėkinti naudojamo vandens kiekį, kinta smulkiosios ir stambiosios frakcijos kiekis. Didėjant žaliavų mišiniui drėkinti sunaudoto vandens kiekiui, mažėja smulkiosios ir daugėja stambiosios frakcijos.

Žaliavų mišinyje esant 100 % dalelių, kurių skersmuo <1 mm, daugiausiai (80,5 %) smulkiosios ir mažiausiai (4,6 %) stambiosios frakcijos gaunama, kai žaliavoms drėkinti naudojamas vanduo sudaro 7 % sauso mišinio masės. Didinant mišiniui drėkinti naudojamo vandens kiekį iki 9,1 %, smulkiosios frakcijos sumažėja iki 0,85 %, o stambiosios – padidėja iki 97,2 %. Nuosekliai didinant 1–2 mm dydžio dalelių kiekį iki 40 %, gauti rezultatai kinta analogiškai.

Prekinės frakcijos (granulių skersmuo 2–5 mm) kiekio priklausomybė nuo mišinio drėkinimui naudoto vandens kiekio, bei žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties pateikta 6 paveiksle.



6 pav. Trąšų prekinės frakcijos kiekio priklausomybė nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties: 1 – 100 % <1 mm; 2 – 90 % <1 mm ir 10 % 1–2 mm; 3 – 80 % <1 mm ir 20 % 1–2 mm; 4 – 70 % <1 mm ir 30 % 1–2 mm; 5 – 60 % <1 mm ir 40 % 1–2 mm ir jam drėkinti naudoto vandens kiekio, kai naudojamas KE

Iš 6 paveiksle esančių kreivių matyti, kad daugiausiai prekinės frakcijos (~76 %) gaunama, esant 100 % <1 mm žaliavų mišinio granulimetrijai ir 8,8 % vandens (6 pav., 1 kr.). Padidinus vandens kiekį iki 9,1 %, granuliuoto produkto kiekis daugiau ar mažiau sumažėja, esant bet kuriai žaliavų mišinio granulimetrinei sudėčiai, t. y. prie <1 mm skersmens dalelių pridedant 10, 20, 30 ir 40 % (iki 100 %) 1–2 mm dalelių. Iš kreivių pobūdžio galima daryti prielaidą, kad norint gauti pakankamą (>50 %) prekinės frakcijos kiekį, žaliavų mišiniui drėkinti reikia naudoti 8,5–8,8 % vandens (nuo sauso mišinio masės).

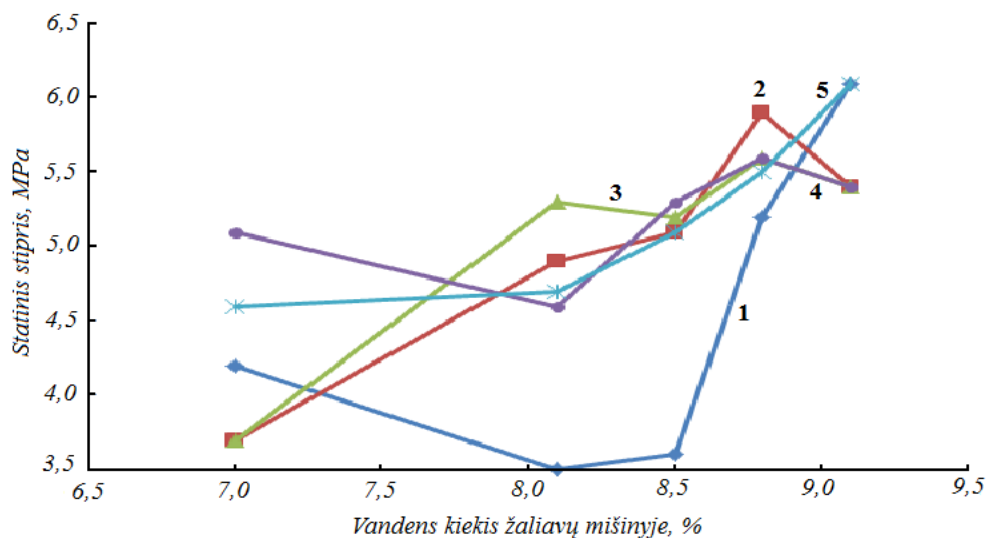
Granuliavimo mišinyje naudojant 10, 20 % 1–2 mm dalelių (6 pav., 2, 3 kr.) didesniai (~70 %) prekinės frakcijos kiekiui gauti, reikalingas mažesnis vandens kiekis (8,5 %), naudojant tik smulkiausios granulimetrinės sudėties (<1 mm) arba stambiausios

granulimetrinės sudėties (60 % mm <1 mm ir 40 % 1–2 mm) žaliavų mišinius (6 pav., 1, 5 kr.), reikalingas didesnis (8,8 %) vandens kiekis. Mažiausias prekinės frakcijos kiekio kitimas, atsižvelgiant į drėgmės kiekį, nustatytas, esant vidutinio smulkumo žaliavų mišinio sudėčiai: 70 % mm <1 mm ir 30 % 1–2 mm (6 pav., 4 kr.).

Prekinės frakcijos (granulių skersmuo 2–5 mm) granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties ir žaliavų mišinio drėgnio, kai naudojamas KE, pateikta 7 paveiksle.

Iš 7 paveiksle pateiktų kreivių matyti, kad prekinės frakcijos granulių statinis stipris labiau priklauso nuo drėkinti naudoto vandens kiekio ir mažiau – nuo žaliavų granulimetrinės sudėties. Blogiausi statinio stiprio rezultatai (3,5–4,2 MPa) gauti tuomet, kai žaliavų

mišinys buvo sudarytas tik iš <1 mm dalelių, drėkinti naudota 7–8,5 % vandens (7 pav., 1 kr.). Tačiau šiam mišiniui drėkinti naudojant didesnį (8,0–9,1 %) vandens kiekį, statinis stipris labai padidėja ir siekia (5,2–6,1 MPa). Žaliavų mišinio granulimetrinė sudėtis statiniam stipriui didelės įtakos nedaro, todėl esant kitai granulimetrinei žaliavų mišinio sudėčiai (7 pav., 4, 5 kr.) statinis stipris gana panašiai didėja, didinant drėkinti naudojamo vandens kiekį (7 pav., 2–5 kr.).



7 pav. Prekinės frakcijos granulių statinio stiprio priklausomybė nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties: 1 – 100 % <1 mm; 2 – 90 % 1 mm ir 10 % 1–2 mm; 3 – 80 % 1 mm ir 20 % 1–2 mm; 4 – 70 % 1 mm ir 30 % 1–2 mm; 5 – 60 % 1 mm ir 40 % 1–2 mm ir drėkinti naudojamo vandens kiekio, kai naudojamas galurginis KE

Norint pagaminti kokybiškas 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšas, kuriose būtų pakankamas prekinės frakcijos kiekis, naudojant KE reikia mažiau drėgmės nei granuliavimui naudojant KCl, t. y. vietoje 10,1 % vandens kiekio pakanka 8,8 %. Tačiau džiovinant tokias trąšas reikalingos didesnės energetinės sąnaudos, nes, išlaikant tokią pačią džiovinimo temperatūrą ir tokią pačią džiovinimo trukmę, trąšose, pagamintose su KE, likusios drėgmės kiekis 2–5 kartus didesnis. Tokia (1–3 %) pagal NPK trąšų reikalavimus produkto drėgmė yra per didelė. Prekinės frakcijos kiekis, naudojant KE, mažiau priklauso nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties negu naudojant KCl, tačiau su KE produkto gaunama mažiau (iki 76,3 %) negu su KCl (iki 90,1 %). Statiniam granulių stipriui kalio žaliavų kilmė didelės įtakos neturi, tačiau naudojant KCl prekinės frakcijos granulių statinis stipris mažiau priklauso nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties ir kinta tolygiau. Lyginant nustatytas granuluoto produkto 10 % tirpalų pH vertes, matyti, kad kalio žaliava naudojant magnio gamybos iš karnalito šalutinį produktą „kalio elektrolitą“ gaunami tirpalai, kurių terpė yra šiek tiek arčiau neutralios (6,16–6,23) negu naudojant galurginį būdu gautą kalio chloridą (pH 5,45–6,19).

Pastebėta, kad esant smulkiausios granulimetrinės sudėties ir 8,8 % drėgmės žaliavų mišiniui gaunamas didžiausias (74,5 %) prekinės frakcijos kiekis ir pakankamai aukštas 5,2 MPa statinis stipris. Esant tos pačios smulkiausios granulimetrinės sudėties ir didžiausios (9,1 %) drėgmės žaliavų mišiniui, gaunamas didžiausias granulių stipris 6,1 MPa, tačiau labai mažas prekinės frakcijos kiekis.

Išvados

1. Atlikus skirtingos kilmės kalio žaliavų instrumentinę analizę nustatyta, kad galurginio būdu gautas KCl yra švari ir termiškai stabili druska, o magnio gamybos iš karnalito šalutiniame produkte „kalio elektrolite“ yra Ca ir Mg kristalhidračių, kurie didesnėje negu 100 °C temperatūroje skyla atpalaiduodami vandenį. Tačiau, kadangi kalcis ir magnis – antrinės augalų maisto medžiagos, tai tokia žaliava gali būti naudojama trąšoms gaminti.
2. Nustatyta, kad 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšose kalio šaltiniu naudojant galurginį KCl, žaliavų mišiniui sudrėkinti naudojant 9,7–10,1 % vandens (nuo sauso mišinio masės), esant bet kokiai žaliavų mišinio granulimetrinei sudėčiai, gaunama 50–80 % prekinės frakcijos, o granulių statinio stiprio vertė svyruoja nuo 5 iki 6 MPa.
3. Nustatyta, kad 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšose kalio šaltiniu naudojant magnio gamybos iš karnalito šalutinį produktą KE, žaliavų mišiniui sudrėkinti naudojant 8,5–8,8 % vandens (nuo sauso mišinio masės), esant bet kokiai žaliavų mišinio granulimetrinei sudėčiai, gaunama 50–80 % prekinės frakcijos, o granulių statinio stiprio vertė svyruoja nuo 5 iki 6 MPa.

4. Norint gauti kokybiškas 10–20–20+S+Mg markės NPK trąšas, kuriose būtų pakankamas prekinės frakcijos kiekis naudojant KE, reikia mažiau drėgmės nei granuliavimui naudojant KCl. Tačiau džiovinant tokias trąšas reikalingos didesnės energetinės sąnaudos, nes abiem atvejais išlaikant tokią pačią džiovinimo temperatūrą ir tokią pačią džiovinimo trukmę, trąšose, pagamintose su KE, likusios drėgmės kiekis yra 1–3 %.
5. Statiniam granulių stipriui kalio žaliavų kilmė didelės įtakos neturi, tačiau naudojant KCl prekinės frakcijos granulių statinis stipris mažiau priklauso nuo žaliavų mišinio granulimetrinės sudėties ir kinta tolygiau.

Literatūra

1. **Bruulsema T. W., Heffer P., Welch M. R., Cakmak I., Moran K.** Fertilizing crops to improve human health: A scientific review. IPNI, IFA, 2012, 290 p.
2. **ABC guide to mineral fertilizers.** A basic handbook on fertilizers and their use. <http://www.scribd.com/doc/76525057/17991-ABC-Guide-to-Mineral-Fertilizer>.
3. **Paleckienė R., Sviklas A. M.** Trąšų agrochemija, KTU Cheminės technologijos fakultetas, UAB TEV, 2012, 152 p. <http://dx.doi.org/10.5755/e01.9786094331312>
4. **Leggo P. J.** Enhancing the growth of plants on coal waste using a biological fertilizer // *International Journal of Environment and Resource (IJER)*. 2013. Vol. 2. N 3. P. 59–66.
5. United States environmental protection agency. Solid waste and emergency response. Waste-derived fertilizers. 1997. <http://www.epa.gov/osw/hazard/recycling/fertiliz/fertiliz.pdf>
6. **Miserque O.** Handbook of solid fertiliser blending: code of good practice for quality. Second edition. European fertiliser blenders association, 2005.
7. The fertilizer encyclopedia. Gowardner V. Chief editor. USA. 2009. 861 p.
8. **Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R.** Sudėtinės trąšos, Vilniaus pedagoginis universitetas, 2008, 197 p.
9. **Medbery J. L., Nielsson F. T.** Fundamentals of granulation. // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983. Vol. 22 (2). P. 291–296. <http://dx.doi.org/10.1021/i300010a025>
10. http://www.neuhaus-neotec.de/partikel_ws/en/wirbelschicht/agglomeration
11. **Uchic M. D., Dimiduk D. M., Florando J. N., Nix W. D.** Sample dimensions influence strength and crystal plasticity // *Science*. 2004. Vol. 305. N 5686. P. 986–989. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1098993>
12. **Gao H., Huang Y., Nix W. D., Hutchinson J. W.** Mechanism-based strain gradient plasticity—I. Theory // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. Vol. 47, N 6. 1999. P. 1239–1263. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-5096\(98\)00103-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-5096(98)00103-3)
13. **Antonyuk S., Heinrich S., Tomas J., Deen N. G., Van Buijtenen M. S., Kuipers J. A. M.** Energy absorption during compression and impact of dry elastic-plastic spherical granules // *Granular Matter*. 2010. Vol. 12. N 1. P. 15–47. <http://dx.doi.org/10.1007/s10035-009-0161-3>
14. **Šiaučius R., Baltakys K., Baltušnikas A.** Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Kaunas, Vitae Litera, 2007, 244 p.
15. **Paleckienė R., Sviklas A. M., Šlinkšienė R., Štreimikis V.** Processing of rape straw ash into compound fertilizers using sugar factory waste // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2012, Vol. 21. N 4. P. 993–999.
16. Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 Relating to Fertilizers. Official Journal. 304-1, 2003.
17. CEN REPORT. Fertilizers—Crushing strength determination on fertilizer grains. LST CR 1233:2006.
18. **Šlinkšienė R., Baliutavičius V.** Kai kurių granuliavimo parametrų įtaka NPK trąšų savybėms // *Cheminė technologija*. 2012. Vol. 59. N 1. P. 31–39. <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.59.1.1527>
19. <http://webmineral.com/data/Carnallite>
20. **Antonyuk, S., Palis, S., Heinrich, S.** Breakage behaviour of agglomerates and crystals by static loading and impact // *Powder Technology*. 2011. Vol. 206. N 1–2. P. 88–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.025>

R. Šlinkšienė, O. Brigaitytė

INFLUENCE OF POTASSIUM RAW MATERIALS ON THE BULK FERTILIZER MAKING PROCESS AND ON THE PRODUCT PROPERTIES

Summary

In this work, different sources of potassium materials were used for 10-20-20 + S + Mg fertilizer granulation. It was found that both the raw material KCl and magnesium from carnallite production by-products (KE) can be used for fertilizer making. With both potassium raw materials, upon selecting certain granulation process parameters, it is possible to make a high-quality product. To produce a high quality 10-20-20 + S + Mg NPK fertilizer which would be a marketable fraction, using KE requires less moisture than granulation using KCl. If the water content with KCl is 10.1 %, with a sufficient KE it is 8.8 %. However, the drying of fertilizers requires higher energy costs, as maintaining the same drying temperature and the same drying time, the fertilizer produced with KE, the remaining moisture content is 1–3 %, and this is a too high moisture for a fertilizer. The marketable fraction produced using KE is less dependent on raw material mixture granulometric composition than with KCl. The origin potassium raw materials has no significant influence on the static strength of granules.

Keywords: solid bulk fertilizer, potassium chloride, static strength, granulometric composition