



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Skystosios azoto kalcio magnio trašos su bioaktyviais priedais

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (kodas 6211EX020)

Danguolė Jakimavičiūtė

Projekto autorė

Doc. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Danguolė Jakimavičiūtė

Skystosios azoto kalcio magnio trąšos su bioaktyviais priedais

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Danguolės Jakimavičiūtės, baigiamasis projektas tema „Skystosios azoto kalcio magnio trąšos su bioaktyviais priedais“ 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. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2020–04–24

2020 m. balandžio mėn. 20 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Skystosios azoto kalcio magnio trąšos su bioaktyviais priedais

Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Darbo tikslas – Skaidant dolomitą azoto rūgštimi pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas su bioaktyvių medžiagų priedu ir ištirti jų savybes.</p> <p>Darbo uždaviniai:</p> <p>Atlikti skystųjų trąšų paskirties, asortimento, gamybos, naudojimo bei poreikio statistikos, gamybos būdų, daugiakomponenčių sistemų tirpumo ir skystųjų trąšų fizikinių cheminių savybių literatūros apžvalgą.</p> <p>Nustatyti optimalias dolomito skaidymo azoto rūgštimi ir neutralizavimo sąlygas skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti.</p> <p>Laboratorinėmis sąlygomis pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas ir ištirti jų savybes.</p> <p>Parinkti bioaktyvias medžiagas ir panaudoti jas skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti bei ištirti trąšų su bioaktyviais priedais savybes.</p> <p>Pasiūlyti principinę technologinę schemą skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti ir pateikti technologines rekomendacijas.</p>
Reikalavimai ir sąlygos	<p>Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.</p>

Vadovė Doc. Rasa Šlinkšienė 2020–03–04
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Danguolė Jakimavičiūtė

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Jakimavičiūtė Danguolė. Skystosios azoto kalcio magnio trąšos su bioaktyviais priedais. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Šlinkšienė, Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: dolomitas, azoto rūgštis, skystosios trąšos, bioaktyviosios medžiagos, durpės, ekstraktas.

Kaunas, 2020. 49 p.

Santrauka

Magistro baigiamajame projekte išnagrinėta skystųjų trąšų gamybos teorija ir technologija, atlikti dolomito skaidymo azoto rūgštimi, gauto tirpalo neutralizavimo amoniakiniu vandeniu ir standartizavimo karbamidu eksperimentiniai tyrimai; sukurtos skystos azoto kalcio magnio trąšos, į kurias pridėtas durpių ekstrakto priedas, ir tokiu būdu sukurtos skystosios azoto kalio kalcio magnio trąšos su bioaktyviais priedais; pateiktos technologinės rekomendacijos tokioms skystosioms trąšoms gaminti.

Literatūros apžvalgoje aptarta skystųjų trąšų paskirtis, gamybos būdai, naudojimas, poreikio statistika. Tiriamojoje dalyje nurodytos naudotos medžiagos, pateikti fizikiniai, cheminiai bei instrumentinės analizės metodai. Šioje dalyje taip pat pateikti eksperimentiniai rezultatai, kurie gauti atlikus ir išanalizavus amoniakinio vandens ir karbamido, kurie buvo dedami į skaidymo tirpalą, ir durpių ekstraktų priedų įtaką skystųjų trąšų fizikinėms cheminėms savybėms. Inžinerinėje dalyje pateikta rekomenduojama skystųjų azoto kalio kalcio magnio su durpių ekstraktu trąšų principinė technologinė schema ir jos aprašas. Projekto pabaigoje pateikta darbuotojų saugos ir sveikatos apžvalga, išvados, naudotos literatūros sąrašas.

Jakimavičiūtė Danguolė. Liquid Nitrogen Calcium Magnesium Fertilizers with Bioactive Additives/ 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): Engineering Sciences, Chemical Engineering

Keywords: dolomite, nitric acid, liquid fertilizers, bioactive substances, peat, extract

Kaunas, 2020. 49 p.

Summary

The Master's Final Thesis has analysed the theory and technology of liquid fertilizer production, experimental studies of dolomite degradation by nitric acid, neutralisation of the received solution by ammonia water and standardisation with urea have been performed. There have been developed liquid nitrogen, calcium, magnesium fertilizers, to which some peat extract has been added. This way, liquid nitrogen, calcium, magnesium fertilizers with bioactive additives have been developed; and technological recommendations have been provided for their production.

The literature review has considered the purpose of liquid fertilizers, methods of the production of these liquid fertilizers. The literature review has considered the purpose of liquid fertilizers, methods of their production, use, and statistics of needs. The investigative part provides the substances and materials used, physical, chemical and instrumental methods of analysis. This part also includes the experimental results, which were obtained after performing the experiments and analysing the influence of ammonia water and urea, which were added to the degradation solution, and additives of peat extracts on the physical and chemical features of liquid fertilizers. The engineering part provides the recommended principal technological scheme of liquid nitrogen, calcium, magnesium fertilizers with peat extract, and its description. The end of the Final Thesis contains a review of employees' safety and health, conclusions, a list of used references.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	7
Paveikslų sąrašas	8
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Augalų augimui reikalingos maisto medžiagos.....	11
1.2. Trąšų klasifikavimas.....	12
1.3. Skystųjų trąšų privalumai ir trūkumai	13
1.4. Skystųjų trąšų naudojimas ir ateities rinkos vystymosi prognozės	14
1.5. Skystųjų trąšų gamybos technologijos	15
1.5.1. Gamyba karštuoju būdu.....	15
1.5.2. Gamyba šaltuoju būdu.....	16
1.6. Daugiakomponenčių druskų tirpumas	18
1.7. Bioaktyviosios medžiagos skystosioms trąšoms gaminti.....	18
1.7.1. Durpių ekstraktas kaip bioaktyvioji medžiaga	20
2. Tiriamoji dalis	21
2.1. Metodinė dalis	21
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	21
2.1.2. Cheminės analizės metodai	21
2.1.3. Instrumentinės analizės metodai.....	23
2.1.4. Fizikinių savybių nustatymo metodai.....	23
2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas	24
2.2.1. Dolomito cheminė charakteristika ir skaidymo metodika.....	24
2.2.2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos pusiausvyra	26
2.2.3. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su durpių ekstraktu gavimas ir įvertinimas.....	33
2.2.4. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos pusiausvyra	35
3. Inžinerinė dalis	42
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	45
4.1. Gamyboje naudojamų žaliavų ir gamybos atliekų savybės, jų poveikis žmogaus organizmui.....	45
4.2. Pagrindiniai reikalavimai saugai gamyboje užtikrinti	45
4.3. Asmeninės apsaugos priemonės	46
Išvados.....	47
Literatūros sąrašas	48

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė CaO ir MgO koncentracijos priklausomybė nuo azoto rūgšties koncentracijos, kai dolomito skaidymui naudojama 40 % rūgšties perteklius (lyginant su stochiometrine), o skaidymo trukmė – 50 min.....	24
2.2 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija Petrašiūnų dolomite	25
2.3 lentelė Kalcio magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų fizikinės cheminės savybės	25
2.4 lentelė. Kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų cheminė sudėtis	26
2.5 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija Šilutės, Ežerėlio ir Didžiojo Tyrulio durpių ekstrakto	34
2.6 lentelė. Azoto, kalcio, magnio ir kalio koncentracija durpių ekstrakto	34
2.7 lentelė. Durpių ekstraktų fizikinės cheminės savybės	35

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Skystųjų trąšų panaudojimas pagal regionus	14
1.2 pav. Skystųjų azoto trąšų karbamido-amonio salietros (KAS) gamybos schema	15
1.3 pav. Skystų kompleksinių trąšų gamybos principinė blokinė schema	17
1.4 pav. Prognozuojamas biologinių trąšų rinkos dydis pasaulyje (2015 – 2026 m.)	19
2.1 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos I tirpalo kristalizacijos kreivė	27
2.2 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos II tirpalo kristalizacijos kreivė	27
2.3 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos III tirpalo kristalizacijos kreivė	28
2.4 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos IV tirpalo kristalizacijos kreivė	28
2.5 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos V tirpalo kristalizacijos kreivė	29
2.6 pav. pH vertės pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 % ...	30
2.7 pav. Tankio pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose, kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 % ...	30
2.8 pav. Klampos pokytis mm/s ² kalcio, magnio azoto tirpaluose, kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 % .	31
2.9 pav. Elektrinio laidumo pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose, kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %	31
2.10 pav. N koncentracijos pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 % .	32
2.11 pav. CaO koncentracijos pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %	32
2.12 pav. MgO koncentracijos pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %	33
2.13 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos I tirpalo kristalizacijos kreivė.....	35
2.14 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos II tirpalo kristalizacijos kreivė.....	36
2.15 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos III tirpalo kristalizacijos kreivė.....	36
2.16 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos IV tirpalo kristalizacijos kreivė.....	36
2.17 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos V tirpalo kristalizacijos kreivė.....	37
2.18 pav. N koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %	37

2.19 pav. K ₂ O koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %	38
2.20 pav. CaO koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %	38
2.21 pav. MgO koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 % .	39
2.22 pav. pH vertės azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %	39
2.23 pav. Tankis azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %	40
2.24 pav. Klampa azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %	40
2.25 pav. Elektrinis laidumas azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 % .	41
3.1 pav. Skystųjų azoto kalio kalcio magnio (16–0–4–4CaO–3MgO) trąšų su durpių ekstraktu principinė blokinė schema (1 t produkto).....	42
3.2 pav. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su durpių ekstraktu principinė technologinė schema...	43

Įvadas

Trąšos – svarbus augalų augimą ir maistines savybes gerinantis cheminis junginys, kurio subalansuotas ir savalaikis naudojimas žemės ūkyje yra būtinas.

Skystųjų trąšų populiarumas pastaraisiais metais labai išaugo. Skystosios trąšos pasižymi įvairiapusio panaudojimo galimybėmis, nes gali būti naudojamos purškiant jas ant augalų paviršiaus, kad galėtų patekti į augalus per lapus, bei purškiant ant dirvos paviršiaus, kad galėtų patekti į augalus per dirvožemį. Skystosios trąšos gali būti naudojamos kartu su irigaciniu vandeniu, taip taupant augalų priežiūros išlaidas ir ūkininkų laiko sąnaudas. Be to, kitas didelis skystųjų trąšų privalumas yra tai, jog jos daro mažesnę poveikį aplinkai ir augalų cheminei sudėčiai. Dėl pastarųjų priežasčių, skystosios trąšos itin dažnai yra siejamos su ekologiškesniais auginimo būdais. Taip pat, galima pastebėti, jog skystosios trąšos yra pažangesnė cheminių trąšų forma, kurios yra naudojamos, kaip efektyvios maistinių medžiagų augalams suteikimo priemonės.

Skystosios trąšos su bioaktyviosiomis medžiagomis yra itin naudingos augalų maitinimosi procese, nes jos aktyvina dirvožemio biologinius ir cheminius procesus. Jose esančios organinės medžiagos daro teigiamą įtaką augalų atsparumui grybinėms ir virusinėms ligoms bei nepalankioms meteorologinėms sąlygoms, didina augalų derlių ir gerina produktų kokybę.

Darbo tikslas – skaidant dolomitą azoto rūgštimi pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas su bioaktyvių medžiagų priedu ir ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti skystųjų trąšų paskirties, asortimento, gamybos, naudojimo bei poreikio statistikos, gamybos būdų, daugiakomponenčių sistemų tirpumo ir skystųjų trąšų fizikinių cheminių savybių literatūros apžvalgą.
2. Nustatyti optimalias dolomito skaidymo azoto rūgštimi ir neutralizavimo sąlygas skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti.
3. Laboratorinėmis sąlygomis pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas ir ištirti jų savybes.
4. Parinkti bioaktyvias medžiagas ir panaudoti jas skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti bei ištirti trąšų su bioaktyviais priedais savybes.
5. Pasiūlyti principinę technologinę schemą skystosioms azoto kalcio magnio su durpių ekstraktu trąšoms gaminti ir pateikti technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Augalų augimui reikalingos maisto medžiagos

Kiekvienam laukui, kiekvienam augalui ir kiekvienai sėklai reikalingos maisto medžiagos. Trąšos vaidina svarbų vaidmenį suteikdamos augalams būtiną maisto medžiagų ir padėdamos auginti stiprius sveikus augalus. [1, 2]

Augalams reikalingų maisto medžiagų skirstymas:

- Pagrindinės augalų maisto medžiagos:

Azotas (N) yra labiausiai augalams reikalingas ir trąšose esantis cheminis elementas. Jis yra itin svarbus augalų baltymų sintezei, kuri intensyviai vyksta visu augalų augimo metu. Be to, azotas yra būtinas mikroelementams iš dirvožemio pasisavinti ir po visą augalo struktūrą išnešioti. Dėl šios priežasties azotas yra svarbiausias tiek skystųjų, tiek kietųjų trąšų sudėtinis elementas [3].

Fosforas (trąšose skaičiuojamas kaip fosforo pentoksidas P_2O_5) svarbus augaluose vykstančiose energijos gamybos reakcijose. Fosforo oksidas dalyvauja fotosintezės, angliavandenių skilimo ir energijos, reikalingos augalams augti, išskyrimo reakcijose [3].

Kalis (trąšose skaičiuojamas kaip kalio oksidas K_2O) suaktyvina procesus augaluose, taip pat padeda pasisavinti kitus augalams svarbius mineralus. Kalis padeda pasisavinti dirvoje esančią drėgmę, taip padidindamas jų atsparumą sausroms. Šio elemento dėka pagreitėja fotosintezė, susidaro daugiau aminorūgščių, gerėja šaknų sistemos vystymasis, vaisių kokybė, aromatas ir spalva, vaisiams suteikiama daugiau saldumo [4].

- Antrinės augalų maisto medžiagos:

Kalcis (trąšose skaičiuojamas kaip kalcio oksidas CaO) reikalingas geram augalų įsišaknijimui, svarbus kaip dirvožemio neutralizatorius. Vykdamas dirvų kalkinimą stiprinamas augalų atsparumas ligoms, mažinamas piktžolių kiekis [6].

Magnis (trąšose skaičiuojamas kaip magnio oksidas MgO) didina augalų atsparumą išorės faktoriams ir ligoms. Taip pat labai reikalingas medžiagų ir energijos apykaitai fermentų veikimui suaktyvinti [6].

Siera (S) kartu su azotu yra reikalinga aminorūgščių, įeinančių į augalų sudėtį, susidarymui. Taip pat siera yra sudėtinė baltymų dalis, todėl yra būtina šiems junginiams pasigaminti. Be to ji svarbus chlorofilo, būtino fotosintezės procesui, gamybos proceso elementas. Sieros trūkumo poveikis toks pat, kaip ir azoto, tačiau pasireiškia augalo vidinėje sandaroje ir išoriškai sunkiai nustatomas. Didelis sieros trūkumas gali būti matomas tik jaunuose augalų lapuose [7].

- Mikroelementinės augalų maisto medžiagos (dažnai vadinamos tiesiog mikroelementai):

Cinkas (Zn) yra būtinas norint gauti pakankamą augalų derlių žemės ūkio sektoriuje, nors jo kiekio (koncentracijos) poreikis augalams yra itin mažas. Cinkas sustiprina chlorofilo gamybos energiją [7].

Varis (Cu) būtinas augalų augimo procesuose, nes būtent ši medžiaga paskatina katalizatorių ir enzymų veikimą, kurie yra būtini cheminėms reakcijoms vykti.

Geležis (Fe) dalyvauja visų augalų, ypač grūdinių, augimo procese.

Manganas (Mn) suteikia atsparumą ligoms, gerina augalų šaknų sistemos vystymąsi, skatina naujų ūglių formavimąsi. Todėl manganas itin reikalingas žiemojantiems augalams. Jis svarbus ir visais kitais augalų augimo tarpsniais, nes padeda iš dirvos pasisavinti azotą.

Molibdenas (Mo) aktyviai dalyvauja augalų sintezės procesuose ir nitratinų enzimų gamyboje.

Boras (B) yra būtinas siekiant užtikrinti efektyvų ir greitą augalų augimą bei vystymąsi. Boro medžiagos trūkumas pirmiausia pasireiškia dar augantiems augalams, tačiau itin didelis boro trūkumas neigiamai paveikia jau užaugusių augalų struktūrą bei maistines savybes. Visų pirma, trūkstant boro mažėja derliaus kiekis. Trūkumas greičiausiai pasireiškia kalkiniame dirvožemyje dėl boro sąveikos su jame esančiu kalciu [8].

Nors azotas yra įvardijamas kaip svarbiausia trąšų sudėtinė dalis ir azoto trąšos yra vienos iš populiariausių, vis dėlto, azoto–kalio arba azoto–fosforo–kalio trąšos yra laikomos pranašesnėmis, nes pernelyg didelis azoto kiekis, nesant kitų maisto medžiagų, negali užtikrinti efektyvaus augalų augimo visą jų vegetacijos laikotarpį. Tręšiant augalus tik azoto trąšomis, tais atvejais, kai nėra pakankamai kalio arba fosforo, augalų audiniuose susidaro nepasisavinto azoto perteklius, dėl to palaiptis gali sutrikti augalo gyvybiniai procesai ir augalai neaugs efektyviai, praras maistines savybes [5].

1.2. Trąšų klasifikavimas

Trąšos yra klasifikuojamos pagal įvairius parametrus:

1. Pagal pagrindinių maisto medžiagų kiekį:
 - Paprastosios trąšos – jose yra viena pagrindinė maisto medžiaga: azotas (N), fosforas (P_2O_5) arba kalis (K_2O);
 - Sudėtinės trąšos – jose yra ne mažiau nei dvi pagrindinės maisto medžiagos, pvz: azotas (N) ir kalis (K_2O).
2. Pagal prigimtį:
 - Neorganinės trąšos – tokios, kuriose maisto medžiagos yra neorganinių druskų pavidalo. Jose nėra anglies turinčių medžiagų, išskyrus karbamidą;
 - Organinės trąšos – jose daugiausia yra augalinės ir (ar) gyvulinės kilmės anglies junginių;
 - Organinės mineralinės trąšos – jose maisto medžiagos yra tiek organinės tiek neorganinės kilmės.
3. Pagal agregatinę būseną:
 - Kietosios trąšos (miltelinės, granuliuotos, priliuotos, gumulinės);
 - Skystosios trąšos, kurios dar skirstomos į tirpalines (skystosios trąšos be kietųjų dalelių) ir suspensines (dviejų fazių trąšos, kuriose kietosios dalelės laikosi pakibusios tirpale) [9].
4. Pagal naudojimo tipą skystosios trąšos gali būti skirstomos į šiuos pogrupius:
 - Trąšos pasisavinamos per dirvožemį,
 - Trąšos pasisavinamos per augalų lapus,
 - Trąšos pasisavinamos per irigacinę sistemą.

5. Pagal fiziologinį poveikį:

- Rūgščios,
- Šarminės,
- Neutralios.

1.3. Skystųjų trąšų privalumai ir trūkumai

Skystosios trąšos yra plačiai naudojamos žemės ūkio pramonėje dėl įvairiapusiško panaudojimo galimybių, greito įsiskverbimo į augalus bei mažesnio poveikio aplinkai. Be šių bendrųjų savybių galima išskirti dar keletą skystųjų trąšų naudojimo privalumų [10-12]:

1. Skystosios trąšos pasižymi dideliu efektyvumu augalų derliui ir jo kokybei, jos gali būti naudojamos tiek tręšiant dirvožemį, tiek augalo paviršių. Dėl šios priežasties skystosios trąšos gali būti naudojamos visais augalų auginimo etapais, tiek pasėjus, tiek pradėjus vystytis augalams.
2. Augalai lengvai ir greitai įsisavina maisto medžiagas, patenkančias per skystąsias trąšas. Greitas mikroelementų įsisavinimas įvyksta būtent tuomet, kai trąšos patenka į augalą per jo paviršių, lapus, stiebą.
3. Skystosios trąšos gali būti naudojamos tiek pagrindiniam, tiek papildomam augalų tręšimui skirtingais augalų vystymosi etapais.
4. Šios trąšos gali būti naudojamos maišant jas kartu su insekticidais ir fungicidais, taip užtikrinant ir augalų aprūpinimą maisto medžiagomis, ir įvairiapusišką apsaugą nuo kenkėjų.
5. Skystosios trąšos mažina streso poveikį augalams, kuris yra daug didesnis naudojant granuliuotas trąšas. Skystosios trąšos geriau pasiskirsto per visą augalą, gali būti naudojamos per augalo paviršių, dėl to visų maistinių medžiagų patekimas nėra sukoncentruojamas tik į augalo šaknis.
6. Skystosios trąšos labiau nei biriosios skatina augalų šaknų sistemos augimą ir vystymąsi.
7. Jos yra itin naudingos pramoninėje žemės ūkio veikloje, nes tolygiai paskleidžiamos didelėje teritorijoje, ypač jeigu naudojamos kartu su laistymo vandeniu. Kadangi skystosios trąšos gaminamos iš švarių medžiagų, mažiau sintetinių cheminių medžiagų, kurios gali būti naudojamos kaip priedai biriosiose trąšose, patenka į aplinką.

Išvardinti privalumai leidžia teigti, jog skystosios trąšos daugeliu atvejų yra pranašesnės lyginant jas su granuliuotomis trąšomis. Jų panaudojimas yra įvairiapusiškesnis, yra daroma mažesnė žala aplinkai. Dėl šios priežasties skystųjų trąšų naudojimo apimtys nuolat auga.

Vis dėlto, galima pastebėti, jog kol kas skystųjų trąšų naudojimo potencialas nėra visiškai išnaudojamas dėl tokių šio tipo trąšų trūkumų:

1. Granuliuotosios trąšos yra pigesnės,
2. Skystąsias trąšas yra sunkiau sandėliuoti, transportuoti ir jos užima daugiau vietos,
3. Granuliuotosios trąšos gali būti efektyviau panaudojamos dar prieš daigų auginimo etapą, kuomet jos yra įterpiamos į dirvožemį,
4. Skystosios trąšos pasižymi itin greitu maisto medžiagų pasisavinimu, kuris ne visuomet yra tikslingas, kai tuo tarpu granuliuotų trąšų pasisavinimas, gali būti lengviau kontroliuojamas [13].

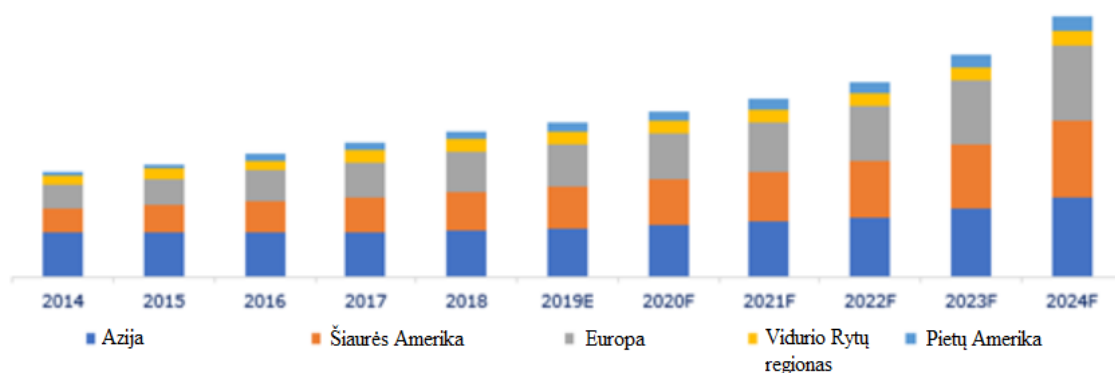
Pasirinkimas kokias trąšas, skystąsias ar biriąsias, tikslinga naudoti, priklauso nuo daugybės įvairių faktorių, pvz., kokiais augalo vystymosi etapais trąšos bus naudojamos, kokio efekto yra siekiama, kokie bus augalai tręšiami, kokios tuo metu yra klimato sąlygos ir t.t. Vis dėlto, galima pastebėti, jog didėjant visuotiniam susirūpinimui ekologiniais klausimais ir neigiama nesubalansuotos intensyvios žemės ūkio veiklos įtaka mus supančiai aplinkai, skystosios trąšos turi didelį pranašumą prieš granuluotąsias dėl jų mažesnio poveikio agro-eko-sistemoms. Yra tikėtina, jog dėl šios priežasties skystųjų trąšų panaudojimo populiarumas ir toliau augs.

1.4. Skystųjų trąšų naudojimas ir ateities rinkos vystymosi prognozės

Vertinant skystųjų trąšų naudojimą, galima pastebėti, jog ši rinka nuolat plečiasi ir skystųjų trąšų naudojimas nuolat didėja.

2018 metais skystųjų trąšų rinka buvo vertinama beveik 9,000 milijonais dolerių. Atlikti rinkos tyrimai taip pat parodo, jog 2019–2024 metų laikotarpiu šios rinkos vertė turėtų augti 3,4 %. Kadangi skystosios trąšos yra naujausi ir techniškai pažangiausi produktai, tiekiantys maisto medžiagas daugeliui žemės ūkio produktų, prognozuojama, jog jų paklausa įvairiose pasaulio šalyse ir toliau augs [14].

Kaip matyti iš 1.1 paveiksle pateiktų duomenų, Azija, Šiaurės Amerika bei Europa yra svarbiausi skystųjų trąšų naudojimo regionai. Vis dėlto, skystųjų trąšų paklausa kituose regionuose taip pat sparčiai didėja, ir per dešimt metų skystųjų trąšų sunaudojimas pasauliniu mastu išaugo beveik dvigubai.



1.1 pav. Skystųjų trąšų panaudojimas pagal regionus [14]

Prognozuojama, jog penkerių metų laikotarpiu Azijos ir Ramiojo vandenyno regione skystųjų trąšų rinka augs greičiausiai. Tai nulems nuolat didėjantis gyventojų skaičius ir didėjančios vyriausybės, o taip pat nacionalinių ir tarptautinių asociacijų skaičius, parama siekiant padidinti grūdų, aliejinių augalų sėklų ir daržovių gamybą. Šios priemonės skirtos siekiant užtikrinti, kad būtų patenkinta sparčiai didėjanti maisto produktų (ypač augalinės kilmės) paklausa.

1.5. Skystųjų trąšų gamybos technologijos

Pagrindiniai du skystųjų trąšų gamybos būdai:

- gamyba karštuoju būdu,
- gamyba šaltuoju būdu.

1.5.1. Gamyba karštuoju būdu

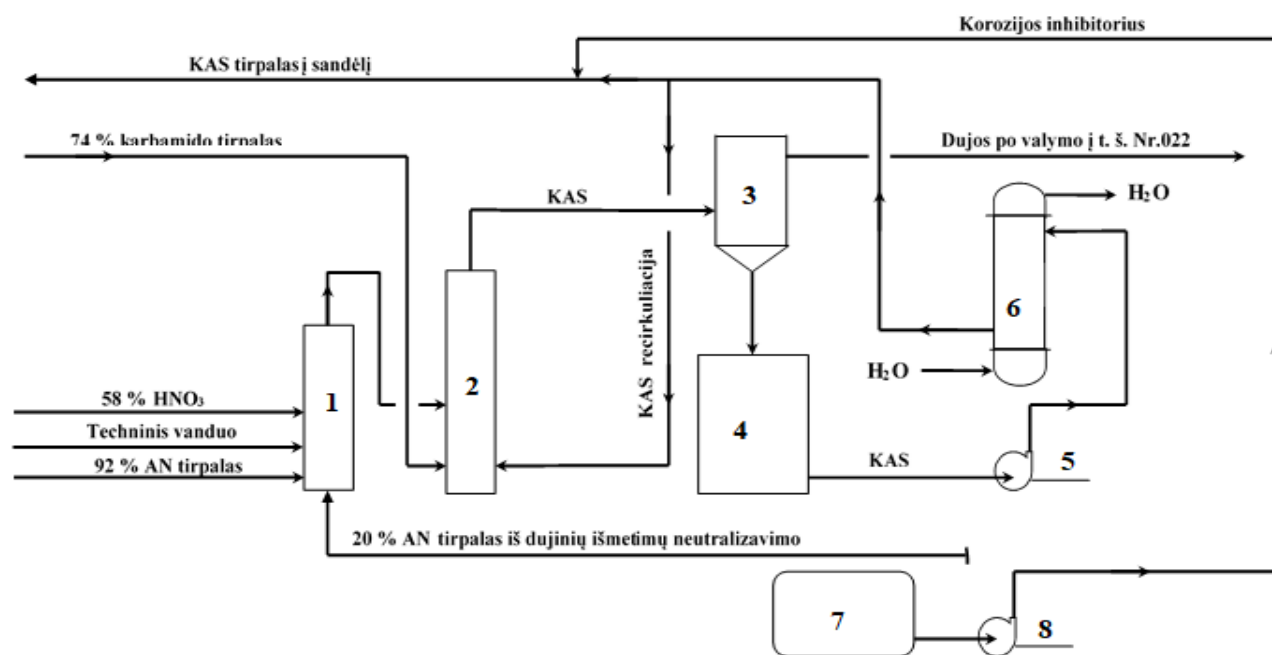
Fosforo rūgšties arba kitos rūgšties neutralizavimas dujiniu amoniaku arba amoniakiniu vandeniu. Neutralizacijos proceso metu išsiskiria šiluma. Pagrindinius tirpalus galima naudoti tręšimui, tačiau dažnai į šiuos pagrindinius tirpalus pridedama papildomų komponentų (kalio nitrato, karbamido, amonio nitrato, ir kt.) [15].

Skystųjų azoto trąšų – karbamido-amonio salietros (KAS) gamyba

Karbamido-amonio salietros gamybos principas: karšti karbamido ir amonio nitrato tirpalai reikiamu santykiu fiziškai sumaišomi. Perteklinis amoniakas neutralizuojamas azoto rūgštimi. Pagrindinės gamybos proceso stadijos:

- Karbamido-amonio salietros gamyba;
- Dujinių išmetimų neutralizavimas;
- Karbamido-amonio salietros sandėliavimas.

Tirpalai maišomi dvejose technologinėse linijose, kurios veikia lygiagrečiai. Technologinės linijos sandara: du nuosekliai sujungti srautiniai sumaišytuvai, separatorius, KAS talpykla, išcentrinis siurblys, tirpalų transportavimo siurbliai.



1.2 pav. Skystųjų azoto trąšų karbamido-amonio salietros (KAS) gamybos schema [16]

- 1, 2 – srautiniai sumaišytuvai; 3 – separatorius; 4 – KAS talpykla; 5 – išcentrinis siurblys;
6 – aušintuvas; 7 – inhibitoriaus talpykla; 8 – siurblys-dozatorius

Šios dvi technologinės linijos turi bendrą inhibitoriaus talpyklą nuo korozijos. Sumaišytuve (1,2) (120–170)°C maišomas amonio nitrato tirpalas su vandeniu ir azoto rūgštimi. Gautas mišinys toliau maišomas su karbamido (80–120) °C tirpalu. Toliau separatoriuje (3) vyksta dujinės fazės (CO₂ ir NH₃) atskyrimas nuo skystosios. KAS tirpalas nukreipiamas į talpyklą (4), o dujų fazė – į dujinių išmetimų skruberių-neutralizatorių. Skruberis – neutralizatorius viršuje laistomas amonio nitrato tirpalu, kuris visada rūgštinamas aušintuve. Į apatinę skruberio dalį patekusi dujinė fazė kartu su amoniako dalimi, kuri yra nesuregavusi, laistoma H₂O, ir išmetama į aplinką. Karbamido-amonio salietros tirpalas iš talpyklos (4) patenka į aušintuvą. Didžioji dalis atvėsusio karbamido-amonio salietros tirpalo skaidoma į recirkuliacinį ir produkcinį produktą. Recirkuliacinis srautas grįžta į srautinį sumaišytuvą, tam, kad būtų palaikomos amonio nitrato ir karbamido tirpalo sumaišymui reikalingos kontaktinės temperatūros. Į produkcinį KAS įvedamas reikiamas korozijos inhibitoriaus kiekis ir nukreipiamas į sandėlį.

Karbamido tirpalo (AUS) gamyba

Karbamido tirpalo gamybos proceso etapai:

- koncentruoto karbamido tirpalo ir bedruskio vandens sumaišymas srautiniame sumaišytuve,
- gauto tirpalo aušinimas
- gauto tirpalo atidavimas į sandėlį

Karbamido tirpalo gamyba vyksta vykdant fizinį sumaišymą – skiedimą. Karbamido tirpalo gamyba vyksta su ne mažesniu, kaip 72% koncentracijos karbamido tirpalu. Sumaišytuve, pagal reikiamą santykį, vyksta koncentruoto karbamido tirpalo su bedruskiu vandeniu sumaišymas. Toliau mišinys patenka į aušintuvą, kuriame atšaldomas su apytakiniu vandeniu. Pagamintas karbamido tirpalas patenka į produkto talpyklą, iš kur atiduodamas į sandėlį.

1.5.2. Gamyba šaltuoju būdu

Šaltojo gamybos būdo metu šiluma neišsiskiria, kadangi komponentai, kurie maišomi nereaguoja tarpusavyje. Šio gamybos būdo metu kenksmingos dujos nesusidaro, taip pat neišskiriami rūgščių garai. Todėl tokia skystųjų trąšų gamyba yra švari ir ekologiška, nereikalaujanti papildomų įrengimų dujinėms atliekoms valyti ar neutralizuoti. [15].

Skystųjų kompleksinių trąšų gamyba

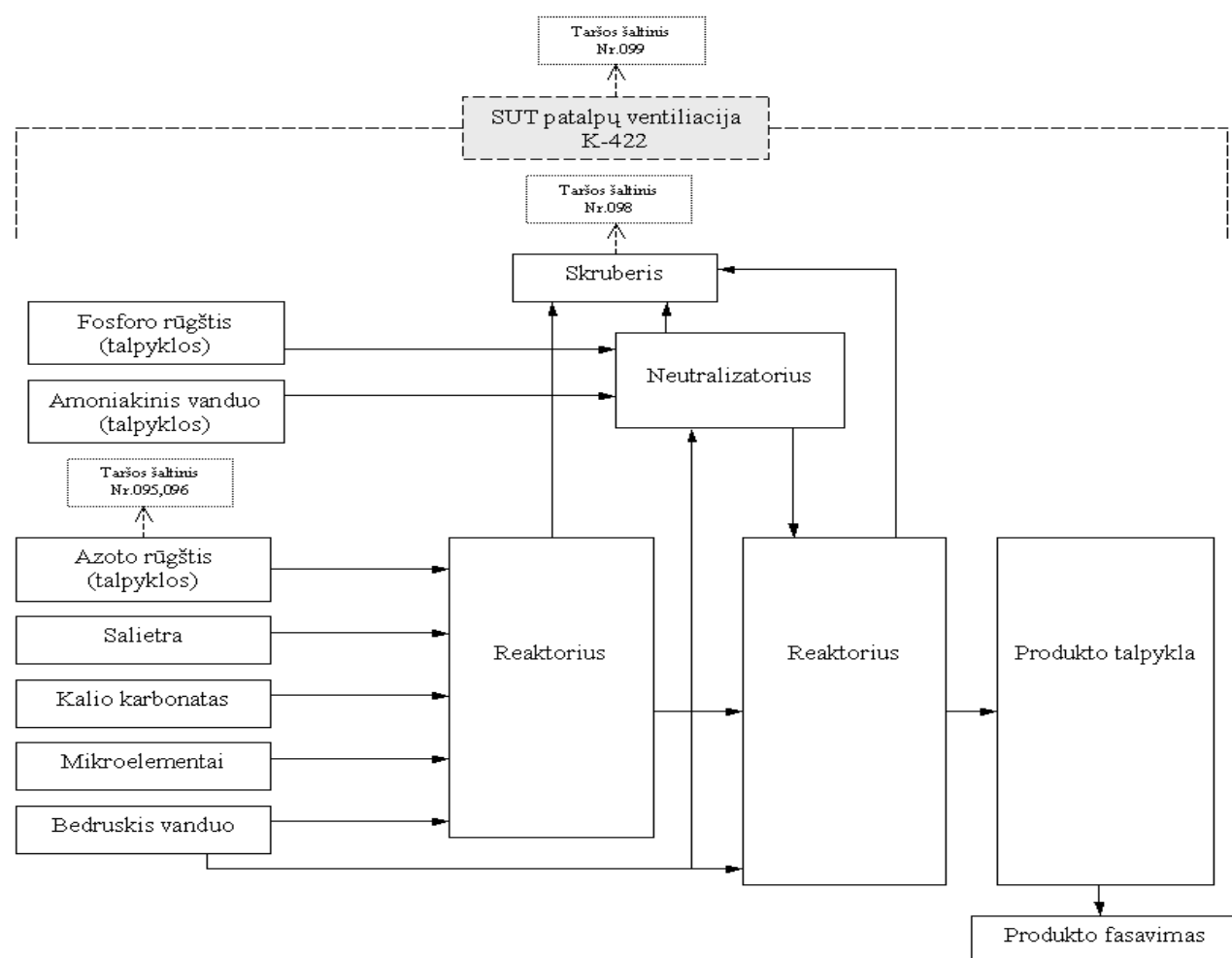
Skystųjų universaliųjų trąšų (SUT) gamybos procesas (1.3 pav.) susideda iš tokių stadijų:

- žaliavų priėmimas;
- kalio nitrato tirpalo gamyba;
- amonio fosfato tirpalo gamyba;
- amonio nitrato tirpalo gamyba;
- mikroelementų tirpalo gamyba;
- tirpalų sumaišymas;
- produkto fasavimas.

Skystų kompleksinių trąšų gamybai naudojamas:

- bedruskis vanduo
- azoto rūgštis
- fosforo rūgštis
- amoniako vanduo

Krovimo darbų atlikimo metu, išsiskiriančios dujos nukreipiamos į dujų valymo sistemą (skruberį). Iš skystų kompleksinių trąšų gamybos įrengimų išsiskiriantys teršalai absorbuojami vandeniui, o išvalytas oras iš dujų valymo sistemos išmetamas į aplinką. Iš talpyklų reikalingas žaliavų kiekis paduodamas į reaktorių ir/arba neutralizatorių. Pirmame reaktoriuje kalio karbonatas ištirpinamas bedruskiame vandenyje reaguoja su azoto rūgštimi, vyksta kalio nitrato gamyba. Neutralizuojant fosforo rūgštį amoniakiniu vandeniu, o susidarancius kristalus tirpinant bedruskiu vandeniu neutralizatoriuje, vyksta amonio fosfatų gamyba. Antrame reaktoriuje vyksta amonio salietros tirpinimas bedruskiu vandeniu, į kurį nepertraukiamai maišant, tiekiami pagaminti kalio nitrato, amonio fosfato ir ištirpinti mikroelementų mišiniai. Pagamintos trąšos tiekiamos į produkto talpyklą, laikomos vieną parą ir fasuojamos. Į gamybines patalpas patekę teršalai, dėl įrengimų nesandarumo, į aplinką išmetami per ventiliacinėje sistemoje esančius ortakius.



1.3 pav. Skystų kompleksinių trąšų gamybos principinė blokinė schema [16]

1.6. Daugiakomponenčių druskų tirpumas

Gaminant skystąsias trąšas, būtina žinoti keletą svarbių faktų, susijusių su trąšų tirpumu. Maišant trąšas, turinčias bendrą elementą (pavyzdžiui, kalio nitrata kartu su kalio sulfatu), trąšų tirpumas sumažėja. Tokiu atveju negalima remtis vien tik trąšų tirpumo duomenimis. Tas pats atsitinka, kai tirpimui naudojamas vanduo yra labai turtingas mineralais, pavyzdžiui kalciu, magniu arba sulfatu. Tokiais atvejais atsiranda papildomų cheminių reakcijų, o skaičiavimai tampa sudėtingesni [17].

Kai kurių trąšų nereikėtų maišyti viename rezervuare, nes netirpi druska gali susidaryti labai greitai. Tokio nesuderinamumo pavyzdys yra kalcio turinčių trąšų sumaišymas su fosfato arba sulfato turinčiomis trąšomis [15].

Norint išsiaiškinti daugiakomponenčių trąšų sudėtį, reikia atsižvelgti į žaliavų tirpumo priklausomybę nuo temperatūros, pH, koncentracijos ir komponentų tarpusavio tirpumo. Priemaišos, susidarančios dėl nekokybiškų žaliavų, po kurio laiko sukelia suspensinių trąšų išsisluoksniavimą. Specialiosioms trąšoms su mikroelementais gauti dažniausiai naudojamos aukštos kokybės techninės druskos, kuriose yra viena ar kelios augalų maisto medžiagos [17].

Kaip fosforo žaliava masinėje kompleksinių trąšų gamyboje naudojama ekstrakcinė fosforo rūgštis, o specialiųjų trąšų gamybai naudojama terminė fosforo rūgštis. Labiausiai tinkama žaliava yra amonio fosfatai: amofosas ir diamofosas. Naudojant šiuos komponentus skystosiose trąšose gali padidėti azoto kiekis. Atskirais atvejais galima naudoti terminę fosforo rūgštį, kuri brangesnė už ekstrakcinę fosforo rūgštį, tačiau ji yra gryna, kadangi joje nėra kalcio sulfatų, aliuminio, geležies ar kitų priemaišų, esančių ekstrakcinėje rūgštyje. Šios priemaišos sukelia dar vieną problemą: po kurio laiko skystosios trąšos išsisluoksniuoja, nes netirpūs fosfatai ir gipsas nusėda saugyklų dugne. Ekstrakcinę fosforo rūgštį tiktų naudoti tik toms skystosioms trąšoms gaminti, kurios bus naudojamos lauko augalams, o ne šiltnamių augalams ar gėlėms tręšti arba suspensinėmis trąšoms, kuriose gali būti neištirpusių dalelių [15].

Taigi, yra daug aspektų, kurie lemia daugiakomponenčių sistemų tirpumą. Tačiau tirpumas dažniausiai priklauso nuo sudėties, pH ir temperatūros.

1.7. Bioaktyviosios medžiagos skystosioms trąšoms gaminti

Trąšos yra junginiai, kuriuose yra didelė maistinių medžiagų, reikalingų augalų augimui, koncentracija [18].

Be pagrindinių ir antrinių maisto medžiagų bei makroelementų trąšose dar naudojamos bioaktyviosios medžiagos, kurios gerina kitų trąšose arba dirvožemyje esančių maisto medžiagų asimiliaciją augaluose. Be to naudojant bioaktyvias medžiagas neteršiama aplinka [19].

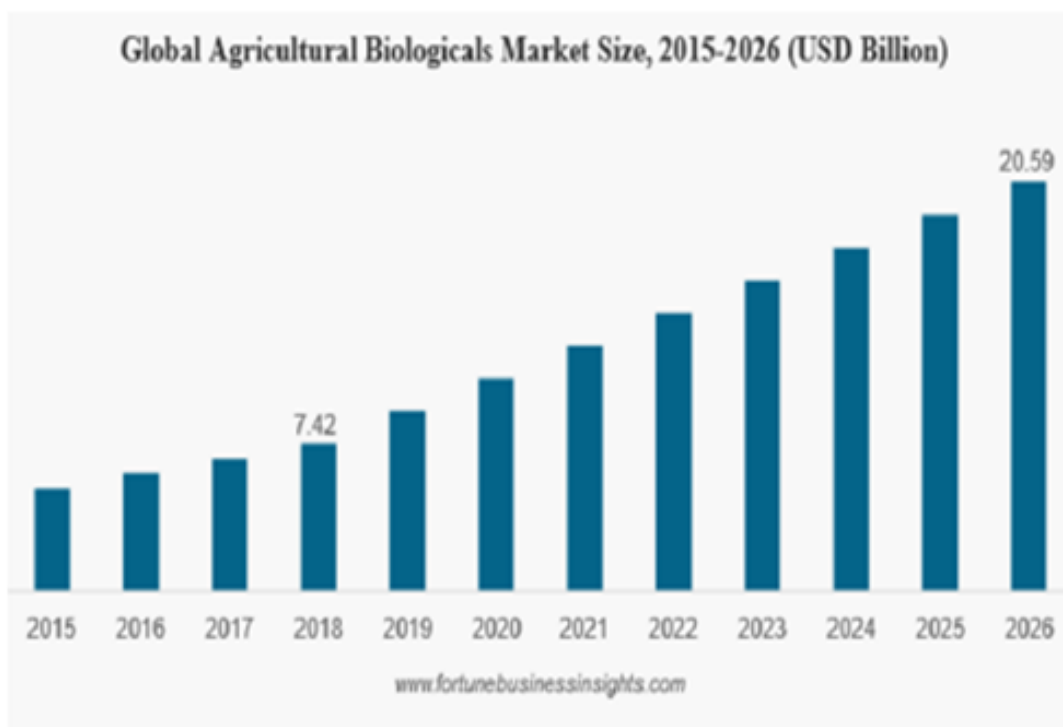
Bioaktyvių medžiagų nauda [20]:

- Svarbios augalų dygimo gerinimui;
- Padidinamas augalų atsparumas nepalankiems aplinkos veiksniams (sausra, šalna);
- Dirvožemio derlingumo atstatymas;
- Daržovių, vaisių, uogų sunokimo pagreitinimas;
- Augalų atsparumo ligoms padidinimas;
- Maisto medžiagų įsisavinimo gerinimas;

- Reikalingų trąšų kiekio sumažinimas;
- Žemės ūkio produktų kokybės gerinimas (didinamas gliukozės kiekis, cukraus kiekis, aliejaus, krakmolo, vitaminų kiekis, gerinama grūdų kokybė, mažinamas nitrato kiekis);
- Dirvožemio fizikinių ir cheminių savybių gerinimas, surišant sunkiuosius metalus ir nuodingus cheminius elementus;
- Humuso kiekio dirvoje didinimas ir dirvožemio derlingumo gerinimas.

Apie 75% Lietuvos dirvožemio yra ant smukimo ribos, tam didelę įtaką daro intensyvi cheminė žemdirbystė. Dėl intensyvios cheminės žemdirbystės dirvožemyje mažėja organinių medžiagų kiekis, didėja sunkiųjų metalų tarša, išsibalansuoja cheminių elementų santykis tarpusavyje. Ūkininkams bei atstovams kurie apima žemės ūkio produkcijos gamybą, perdirbimą ir realizavimą rekomenduotina domėtis moksline veikla susijusia su žemės ūkio sritimi bei atsižvelgti į rekomendacijas iš ekspertų. [21]:

Pastaruosiu metu biologiniai produktai tampa vis populiareni. Naudojant biologinius produktus, padidinamas ūkio produktyvumas sunaudojant mažiau sąnaudų, be to biologiniai produktai yra draugiškesni aplinkai [22].



1.4 pav. Prognozuojamas biologinių trąšų rinkos dydis pasaulyje (2015 – 2026 m.) [22]

1.7.1. Durpių ekstraktas kaip bioaktyvioji medžiaga

Vis dar yra daug įprastų koncentruotų mineralinių trąšų šalininkų, tačiau daugelis pažangesnių trąšų vartotojų vis labiau sutinka, kad natūralūs papildai augalams dažniausiai yra sveikesni. Taip yra bent jau dėl to, kad jie visiškai suskaidomi dirvožemyje dėl jame esančių mikroorganizmų veiklos.

Durpės, dėl jose esančių bioaktyviųjų medžiagų, susidariusių yrant augalams ir gyviems organizmams, jau nuo senovės yra naudojamos kaip dirvos trąšos ir dirvos kokybės gerinimo priemonė. Priklausomai nuo to kokiam dirvos sluoksnyje susidaro durpės, jos yra skirstomos į tris pagrindines grupes:

1. Viršutinės dirvožemio dalies,
2. Vidutinės dirvožemio dalies,
3. Apatinės dirvožemio dalies.

Būtent apatiniame dirvožemio sluoksnyje yra randama daugiausiai bioaktyviųjų medžiagų turinčių durpių, kurios naudojamos dirvožemiui tręšti. Durpės gali būti naudojamos ne tik vienos, bet ir pridedamos į gaminamas mineralines trąšas, nes jos ne tik turi bioaktyviųjų medžiagų, bet ir padeda reguliuoti dirvos rūgštingumą [23].

Taigi, apibendrinant literatūroje pateiktus duomenis galima sakyti, jog skystųjų trąšų panaudojimas ir populiarumas žemės ūkyje sparčiai auga. Didėjant visuotiniam susirūpinimui ekologiniais klausimais ir žemės ūkio veiklos poveikiui natūraliajai aplinkai, skystosios trąšos, kuriose papildomai yra ir bioaktyviųjų medžiagų, turi didelį pranašumą dėl jų mažesnio neigiamo poveikio aplinkai, didesnio efektyvumo, platesnio poveikio. Yra tikėtina, jog dėl šių priežasčių skystųjų trąšų panaudojimo populiarumas ir toliau augs, todėl šio darbo tikslas buvo – azoto rūgštimi skaidant gamtinės kilmės žaliavą dolomitą pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas su bioaktyviųjų medžiagų priedu ir ištirti jų savybes bei pasiūlyti principinę technologinę schemą tokioms skystosioms trąšoms gaminti.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Metodinė dalis

2.1.1. Naudotos medžiagos

Petrašiūnų karjero dolomitas, kurio cheminė sudėtis : CaO- 30,56% , MgO – 19,1%, CaCO₃ – 55% MgCO₃ – 40,11%, kitų elementų – 4,89%

Azoto rūgštis (HNO₃) – 65% koncentracijos , chemiškai švari. Gamintojas – REACHEM (Slovakija)

Amoniakinis vanduo (NH₄NO₃) – 25% koncentracijos, chemiškai švarus.

Karbamidas (CO(NH₂)₂) – chemiškai švarus, granulės, importuotojas – Eurochemicals.

Distiliuotas vanduo – gaminamas laboratorijoje, naudojant vandens distiliatorių.

Devardos lydinys, sutrintas metalinėje grūstuvėje iki dalelių, ne didesnių kaip 1mm.

Natrio hidroksidas , NaOH, grynas analizei, 40 % masės dalies tirpalas.

Druskos rūgštis, HCl, gryna analizei, 36 %. Tirpalas c(HCl) = 0,2 mol/dm³.

Boro rūgštis H₃BO₃, gryna analizei

2.1.2. Cheminės analizės metodai

Visuminio (amoniakinio ir nitratinio) azoto koncentracijos nustatymas Kjeldal'o metodu

Metodo esmė – nitratinis azotas redukuojamas iki amoniakinio azoto šarminėje aplinkoje. Analizės metu naudojamas Devardos lydinys. Visas azotas distiliuojamas į boro rūgšties tirpalą, jo kiekį nustatatomas titruojant druskos rūgšties tirpalu.

Visuminio azoto masės dalis apskaičiuojama pagal formulę:

$$N_v = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%$$

čia: V – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudotos analizuojamo pavyzdžio titravimui, tūris, cm³; V_0 – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo pavyzdžio titravimui, tūris, cm³; K – pataisos koeficientas perskaičiavimui į tikslią druskos rūgšties c(HCl) = 0,2 mol/dm³ koncentraciją; 0,0028 – azoto masė, atitinkanti c(HCl) = 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo 1 cm³, g; m – trašų ėminio masė, g.

Atliekami bent du bandymai. Skirtumas neturi būti didesnis nei 0,3 %. Bandymo rezultatas - atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis

Amoniakinio azoto koncentracijos nustatymas

Metodo esmė – amoniakinis azotas distiliuojamas į boro rūgšties tirpalą, jo kiekis nustatatomas titruojant druskos rūgšties tirpalu.

Formulė amoniakiniam azotui apskaičiuoti:

$$N_{NH_4^+} = \frac{(V-V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%$$

čia: V – 0,2 mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudotos analizuojame pavyzdžio titravimui, tūris, cm³; V_0 – 0,2 mol/dm³ koncentruotos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo pavyzdžio titravimui, tūris, cm³; K – pataisos koeficientas perskaičiavimui į tikslią druskos rūgšties $c(\text{HCl}) = 0,2$ mol/dm³ koncentraciją; 0,0028 – azoto masė, atitinkanti $c(\text{HCl}) = 0,2$ mol/dm³ koncentracijos druskos rūgšties tirpalo 1 cm³, g; m – trąšų ėminio masė, g.

Atliekami du bandymai. Skirtumas neturi būti didesnis nei 0,3 %. Bandymo rezultatas - atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis

Nitratinio azoto nustatymas

Formulė nitratiniam azotui apskaičiuoti:

$$N_{NO_3^-} = N_v - N_{NH_4^+}, \%$$

čia: N_v – visuminio azoto masės dalis, %; $N_{NH_4^+}$ – amoniakinio azoto masės dalis, %.

Kalio koncentracijos nustatymas liepsnos fotometru.

Metodo esmė – tirpalo kurį reikia išanalizuoti, suspausto oro išpurškimu į liepsną, kuris yra sužadavimo šaltinis atomams . Kalis tiriamas pagal 766,5 nm ir 769,9 nm spektro linijų dubletą. Spektro linijų intensyvumas yra proporcingas elemento koncentracijai. Kalis nustatomas 0,5–3,0 % koncentracijos tikslumu. Koncentracijos nustatymui naudojamas gradavimo grafiko metodas. Analizė buvo atliekama naudojantis Flame Photometer Models PFP7 and PFP7/C prietaisu.

Kalio masės dalis (apskaičiuota kaip K₂O) randama pagal formulę:

$$C_{K_2O} = \frac{b_1 \cdot 1,205 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m} \%$$

čia: b – kalio koncentracija analizuojamame bandinyje, nustatyta gradavimo grafiko arba ribojančių tirpalų metodu, mg/cm ; m – analizei paimta bandinio masė, g.

Magnio oksido ir kalcio oksido koncentracijos nustatymas

Metodo esmė – kalcio jonai (indikatorius kalkonkarboksilinė rūgštis) ir magnio jonai (indikatorius tamsiai mėlynas chromogenas), sudaro stabilus ir gerai vandenyje tirpstančius bespalvius kompleksus. Titravimas vyksta su trilono B tirpalu, kuris išstumia kalcio ir magnio jonus iš kompleksinių jų junginių, todėl ekvivalentiniame taške įvyksta tirpalo pasikeitimo spalva.

Kalcio, apskaičiuoto kaip CaO, formulė:

$$CaO = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0014 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%$$

Magnio, apskaičiuoto kaip MgO, formulė:

$$MgO = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0,001 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%$$

čia: V_1 – trilono B ($c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos) tirpalo tūris, sunaudoto kalcio titravimui, cm^3 ; V_2 – trilono B ($c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos) tirpalo tūris, sunaudoto kalcio ir magnio titravimui, cm^3 ; 0,0014 – kalcio, apskaičiuoto kaip CaO, masė, atitinkanti 1 cm^3 trilono B ($c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos) tirpalo; 0,001 – magnio, apskaičiuoto kaip MgO, masė, atitinkanti 1 cm^3 trilono B ($c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos) tirpalo; m – mėginio masė, g.

2.1.3. Instrumentinės analizės metodai

Sunkiųjų metalų ir mikroelementų atominės absorbcinės spektrinės analizės metodas

Atominės absorbcinės spektrinės (AAS) analizės metodo esmė – elektromagnetinės spinduliuotės srauto adsorbcija, kuri vyksta analizuojamos medžiagos atomais. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų analizei buvo naudojamas Perkin Elmer AAnalyst 400 prietaisas. AAS metodu buvo nustatyta švino, kadmio, gyvsidabrio, geležies, chromo, mangano, nikelio, vario, cinko, kobalto koncentracijos. Spinduliuotės šaltinis katodo, kuris yra tuščiaviduris, lempa.

2.1.4. Fizikinių savybių nustatymo metodai

Klampa: buvo matuojama su stikliniu kapiliariniu vizkozimetru (0,56 mm).

Vandenilio jonų koncentracija (pH): buvo matuojama pH-metru HANNA pH211. Atliekami trys bandymai, nukrypimai negali viršyti 0,1 pH.

Tankis: buvo matuojama aerometrais. Matavimo metu naudojami ne mažesni kaip 75 cm^3 specialūs cilindrai.

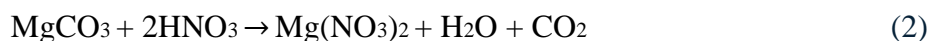
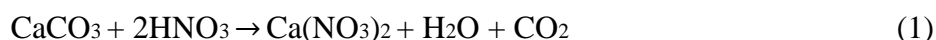
Elektrinis laidumas: buvo nustatomas naudojant INOLAB COND 72.

Kristalizacijos temperatūra: naudotas krioskopinis politerminis metodas. Metodo esmė – žinomos koncentracijos tirpale, nustatoma pirmojo kristalo pasirodymo temperatūra šaldant ir paskutiniojo kristalų išnykimo temperatūra šildant. Eksperimentas kartojamas 5–7 kartus, ir skaičiuojamas atliktų matavimų aritmetinis vidurkis.

2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Dolomito cheminė charakteristika ir skaidymo metodika

Dolomito skaidymo azoto rūgštimi proceso metu vyksta pagrindinės reakcijos:



Remiantis anksčiau Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje atliktais tyrimais, dolomito skaidymui buvo naudojamos skirtingos koncentracijos (35, 40, 45 %) azoto rūgštis. Skaidymas buvo vykdomas kambario, t. y. 20–25 °C temperatūroje. Kadangi pagal cheminę sudėtį dolomite be pagrindinių komponentų, kalcio ir magnio karbonatų, yra priemaišų, skaidymui buvo naudotas didesnis rūgšties kiekis, nei apskaičiuotas, pagal (1) ir (2) reakcijų lygtis. Buvo naudotas 120 % ir 140 % azoto rūgšties perteklius pagal stochiometriją. Buvo nustatyta, kad naudojant 140 % rūgšties normą, reakcija vyksta greičiau ir skaidymo trukmė yra 50 min. Dolomito skaidymo azoto rūgštimi temperatūra padidėjo iki 40–50 °C, o skaidymo metu skyrėsi ne tik CO₂, bet taip pat ir rusvos NO₂ dujos. Skaidymo metu (esant 140 % azoto rūgšties normai lyginant su stochiometrine) gauti rezultatai pateikti 2.1 lentelėje. Iš rezultatų matyti, kad didžiausios CaO ir MgO koncentracijos buvo gautos, kai dolomito skaidymo procese buvo naudojama 45 % azoto rūgštis,

2.1 lentelė CaO ir MgO koncentracijos priklausomybė nuo azoto rūgšties koncentracijos, kai dolomito skaidymui naudojama 40 % rūgšties perteklius (lyginant su stochiometrine), o skaidymo trukmė – 50 min.

Koncentracija, % (masės)	HNO ₃ %		
	35	40	45
CaO	28,72	29,04	30,95
MgO	18,90	19,07	19,16
CaCO ₃	51,70	52,27	55,71
MgCO ₃	39,69	40,05	40,24
Kiti elementai	8,61	7,68	4,05

Remiantis gautais rezultatais buvo pasirinktos tokios Petrašiūnų dolomito skaidymo azoto rūgštimi sąlygos:

- dolomitas (<0,25 mm frakcija);
- 45 % HNO₃;
- reakcijos trukmė – 50 min;
- azoto rūgšties norma 140% (lyginant su stochiometrine).

Norint dolomitą naudoti skystosioms trąšoms gaminti, svarbu žinoti ar po dolomito skaidymo azoto rūgštimi, gautuose tirpaluose nėra per didelė sunkiųjų metalų (tokių kaip kadmio, švinas) ar kitų augalams kenksmingų priemaišų (geležies ir aliuminio oksidų). Taip pat, norint išsamiai įvertinti gautų skaidymo tirpalų cheminę sudėtį, svarbu žinoti ir juose esančių mikroelementų koncentraciją. Todėl, naudojant AAS metodą, buvo nustatytos sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracijos Petrašiūnų dolomite ir gauti rezultatai pateikti 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija Petrašiūnų dolomite

Komponentai	Fe ₂ O ₃	Pb	Cd	Cu	Mn	Zn	Mo	Cr	Ni	Co
Koncentracija, mg/g	–	–	0,00003	–	0,00452	0,00004	–	–	–	–

Iš 2.2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad dolomite visiškai nenustatyta geležies oksido švino, vario, molibdeno, chromo, nikelio ir kobalto. Visai nedidelis kiekis yra sunkiojo metalo kadmio, ir šiek tiek yra mangano bei cinko mikroelementų, kurie yra naudingi augalams, tačiau jų koncentracija nėra pakankama, kad būtų galima deklaruoti kaip mikroelementus pagal trąšų reglamento nustatytas normas.

Pagal gautus duomenis galima teigti, kad dolomitą galima naudoti skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti, tačiau skaidymo tirpalai yra labai rūgštūs, todėl reikia atlikti jų neutralizavimą. Šiam procesui buvo pasirinktas 25 % amoniakinis vanduo.

Po dolomito suskaidymo azoto rūgštimi, jos pertekliaus neutralizavimo amoniakiniu vandeniu ir nuosėdų atskyrimo (filtravimo), gaunamas vandeninis kalcio, magnio ir amonio nitratų tirpalas (skystosios azoto kalcio magnio trąšos). Neutralizavimui naudojant skirtingą amoniakinio vandens kiekį buvo pagaminti aštuoni skirtingi tirpalai su skirtingomis pH vertėmis. Buvo ištirtos šių tirpalų fizikinės cheminės savybės (2.3 lentelė) bei nustatyta visų skystųjų trąšų bandinių cheminė sudėtis (2.4 lentelė).

2.3 lentelė Kalcio magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų fizikinės cheminės savybės

Bandinio nr.	Amoniakinio vandens kiekis, %	pH	Tankis, g/cm ³	Dinaminė klampa, mm/s ²	Elektrinis laidumas, mS/cm ³
1	11,6	4,15	1,364	2,395	138,4
2	11,8	4,50	1,364	2,390	137,8
3	12,4	4,85	1,363	2,322	136,1
4	12,4	4,95	1,360	2,311	133,3
5	12,9	5,10	1,360	2,282	135,8
6	13,1	5,40	1,356	2,270	132,6
7	13,2	5,50	1,350	2,268	130,7
8	16,2	6,95	1,340	2,195	128,6

Iš 2.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad didėjant kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų pH, t. y. įmaišant į skaidymo tirpalą vis didesnę amoniakinio vandens kiekį (nuo 93,7 ml į 808 ml skaidymo tirpalo iki 130,9 ml į 808 ml skaidymo tirpalo), tiriamųjų tirpalų tankis, klampa ir elektrinis laidumas po truputį mažėjo. Kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų tankis didėjant tirpalo pH vertei mažėjo nuo 1,364 g/cm³ iki 1,340 g/cm³, dinaminė klampa mažėjo nuo 2,395 mm/s² iki 2,195 mm/s², o elektrinis laidumas – nuo 1,384 mS/cm³ iki 1,286 mS/cm³.

2.4 lentelė. Kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų cheminė sudėtis

Bandinio nr.	Koncentracija, %					
	CaO	MgO	CaCO ₃ +MgCO ₃	Visuminis azotas (N _v)	Amoniakinis azotas (N _{NH₄⁺})	Nitratinis azotas (N _{NO₃⁻})
1	6,1	4	19,4	9,9	2,9	7
2	5,9	3,9	18,6	9,9	2,7	7,2
3	5,8	3,8	18,4	10,0	2,5	7,5
4	5,7	3,8	18,2	10,1	2,4	7,7
5	5,7	3,8	18,2	10,3	2,4	7,9
6	5,6	3,7	17,9	10,5	2,4	8,1
7	5,6	3,6	17,6	10,8	2,3	8,5
8	5,6	3,5	17,1	10,8	2,3	8,5

Analizuojant 2.4 lentelėje pateiktus cheminės sudėties duomenis matyti, kad didžiausia CaO ir MgO koncentracija tirpaluose išlieka tuomet, kai yra mažiausia kalcio magnio ir amonio nitratų vandeninio tirpalo pH vertė, t. y. kai dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalui neutralizuoti naudojamas mažiausias amoniakinio vandens kiekis.

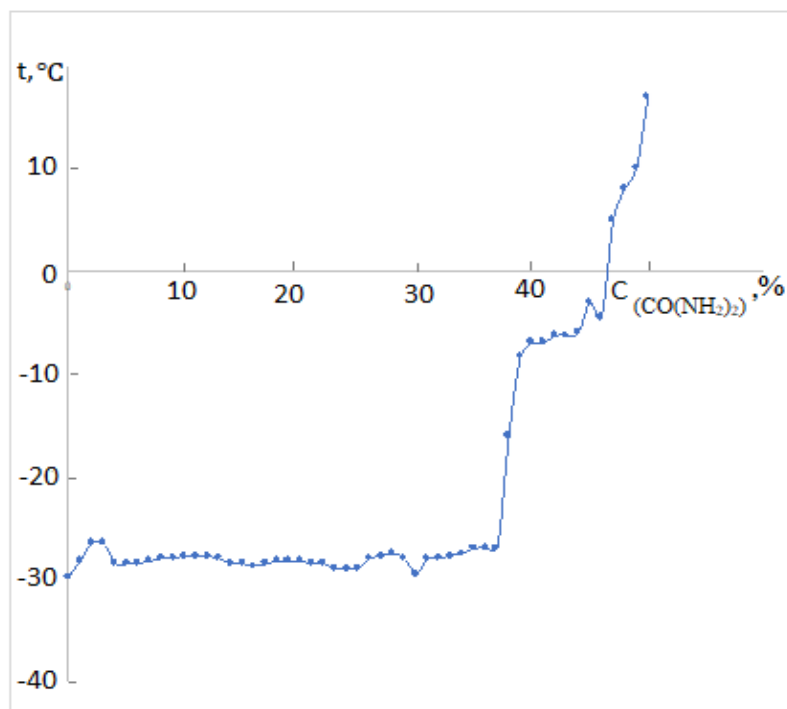
Kadangi kalcio ir magnio kiekis nėra didelis ir ribojamas dolomito sudėties, tolimesniems tyrimas buvo pasirinkti penki kalcio magnio ir amonio nitratų vandeniniai tirpalai, kuriuose buvo didžiausia CaO ir MgO koncentracija (1–5 bandiniai, toliau I–V bandiniai).

2.2.2. Ca(NO₃)₂ – Mg(NO₃) – NH₄NO₃ - (CO(NH₂)₂) – H₂O sistemos pusiausvyra

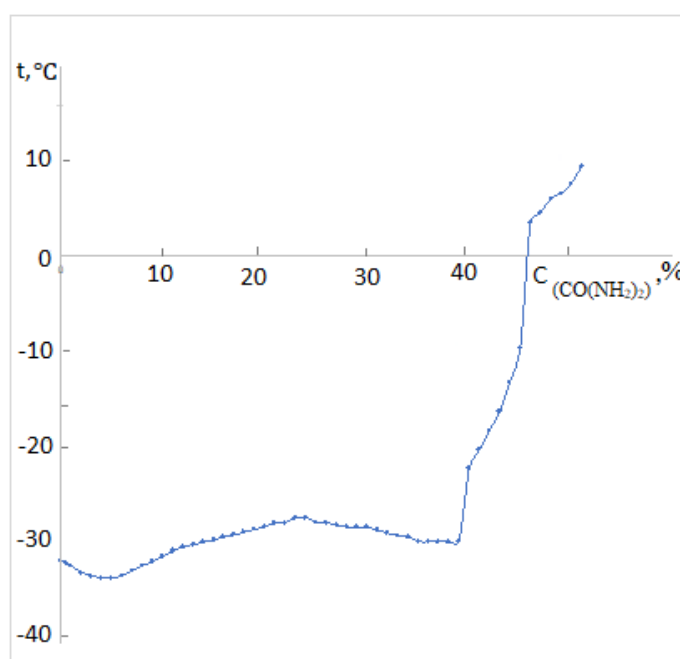
Siekiant pasiekti maksimaliai didelę ne tik kalcio ir magnio, bet taip pat ir azoto koncentraciją, toliau tiriamieji kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeniniai tirpalai buvo standartizuojami (t. y. didinamas azoto kiekis pridėdant į juos azoto turinčio komponento). Standartizavimui pasirinktas koncentruotas azoto komponentas – karbamidas, su kuriuo tikimasi pasiekti kuo didesnę azoto koncentraciją ir kuriamose trąšose turėti visų trijų pavidalų (amoniakinį, nitratinį ir amidinį) azotą. Azoto formų įvairovė skystosiose trąšose leistų užtikrinti, kad augalai azotą pasisavintų per ilgesnį laikotarpį, taip prailgėtų trąšų veikimo laikas ir pagerėtų augalų aprūpinimas šia maisto medžiaga.

Yra žinoma, kad skystųjų trąšų sudėtis apibūdinama sočiųjų tirpalų, kurie kristalizuojasi 0°C temperatūroje, koncentracija. Todėl buvo vykdomi druskų tirpumo (arba kitaip – tirpalų kristalizacijos temperatūros nustatymo) tyrimai, į pasirinktus (I–V bandiniai) kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninius tirpalus pridėdant nuo 0 iki 50 % karbamido.

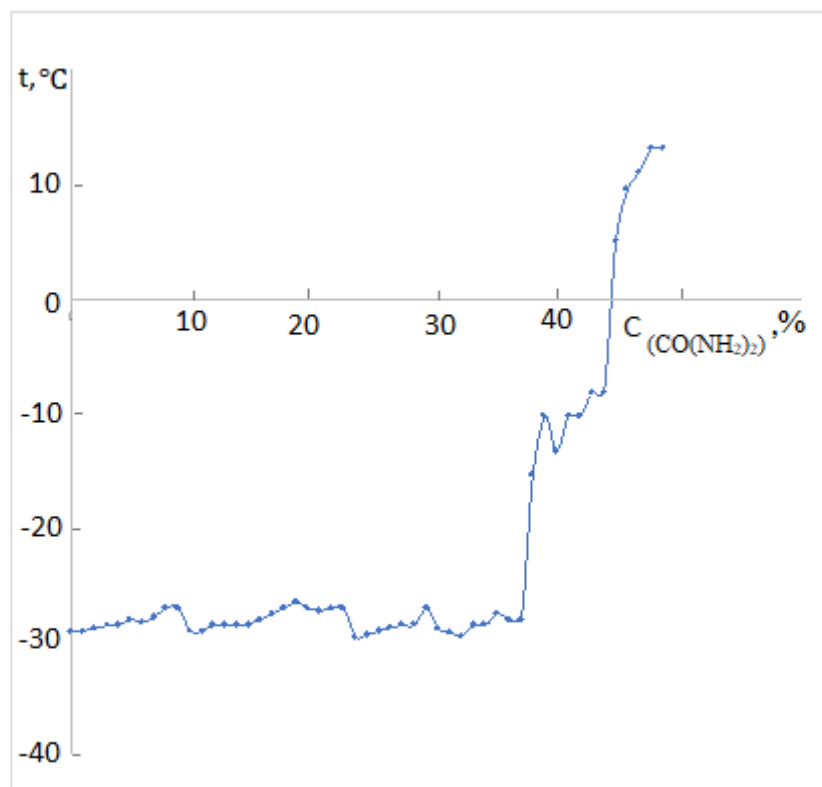
Kaip šaldymo agentas buvo naudojamas žemą temperatūrą palaikantis, sauso ledo ir etilo alkoholio mišinys, kadangi kristalizacijos sužadinimui, reikėjo didelio (iki -47%) pirminio peršaldymo. Gautų kristalizacijos kreivių grafinis vaizdas pateiktas 2.1– 2.5 paveiksluose.



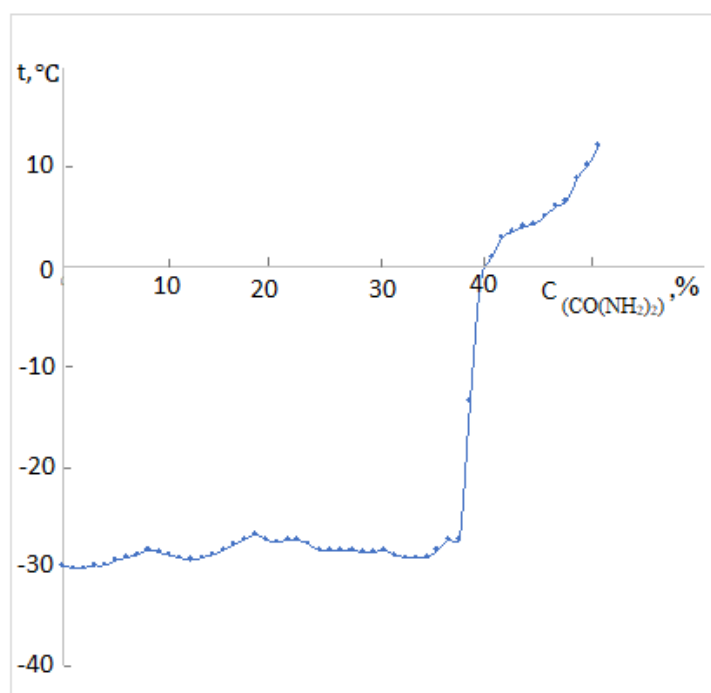
2.1 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos I tirpalo kristalizacijos kreivė



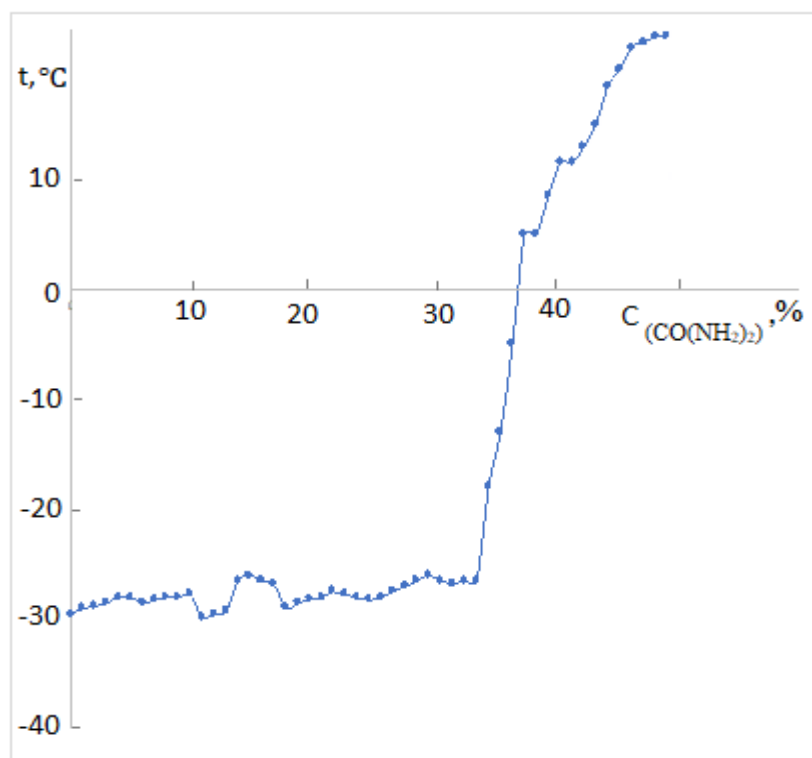
2.2 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos II tirpalo kristalizacijos kreivė



2.3 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos III tirpalo kristalizacijos kreivė



2.4 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos IV tirpalo kristalizacijos kreivė

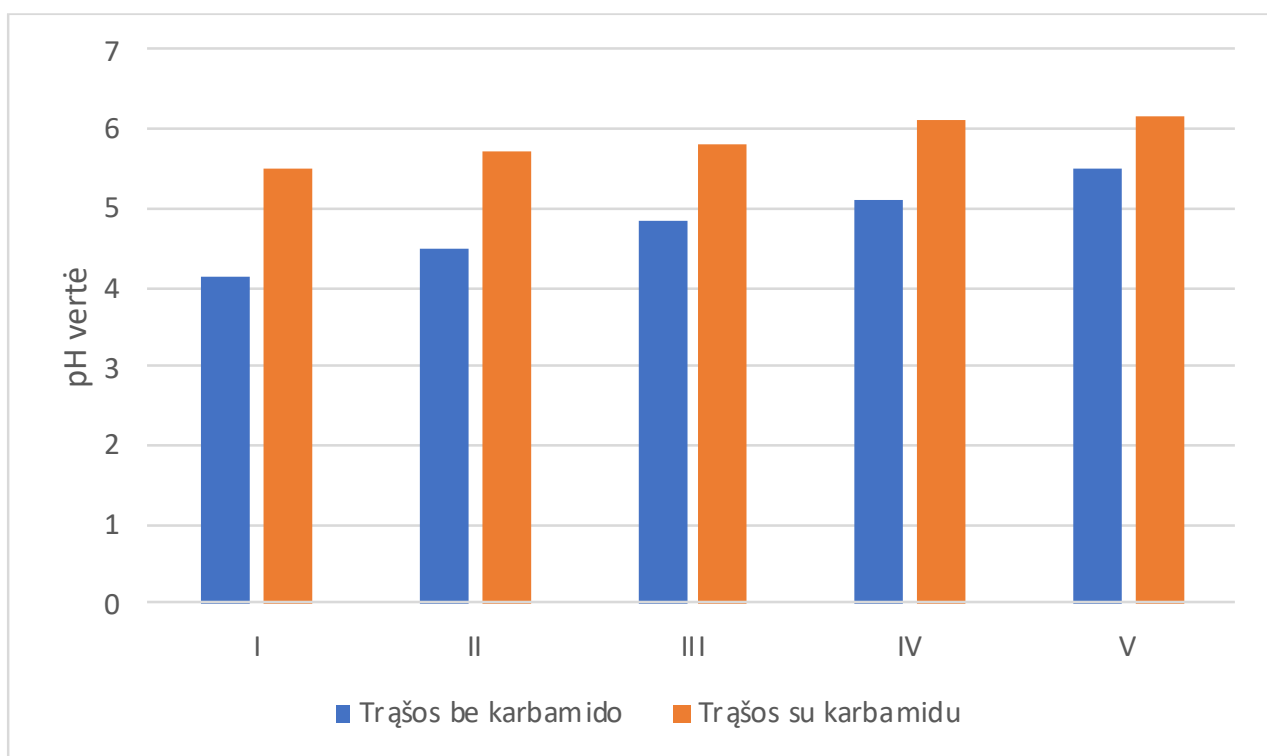


2.5 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{H}_2\text{O}$ sistemos V tirpalo kristalizacijos kreivė

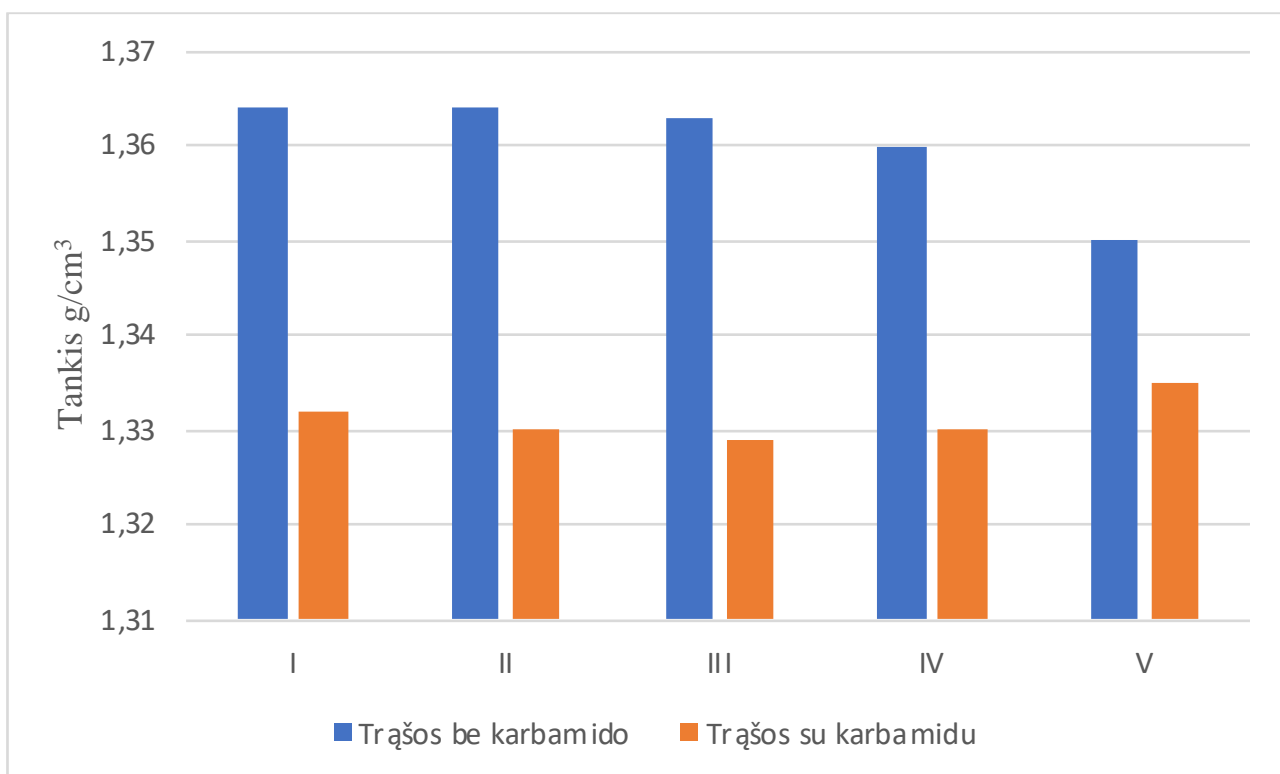
Tirtame koncentracijų intervale tirpalų kristalizacijos temperatūra kinta plačiose ribose, t. y. nuo $-33\text{ }^\circ\text{C}$ iki $+23\text{ }^\circ\text{C}$. Kristalizacijos kreivės $30\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale turi vieną žymų lūžio tašką, kuriame vyksta fazių pokytis. Kiti kristalizacijos kreivėse matomi lūžio taškai (arba nukrypimai nuo kreivės) gali būti priskirti matavimo paklaidoms. Tačiau tvirtai tokią prielaidą galima būtų patvirtinti arba paneigti tik atlikus tirpalų, esančių prieš tašką ir po jo, iškristalizuotos kietosios fazės cheminę analizę. Karbamido koncentracija, kuriai esant tirpalas kristalizuojasi $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kiekviename tirpale po truputį mažėja didėjant amoniakinio vandens koncentracijai skaidymo tirpale, ir yra: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %.

Taigi, galima teigti kad nėra tikslinga labai didinti dolomito skaidymo azoto rūgštimi mišiniui neutralizuoti naudojamo amoniakinio vandens kiekį, nes didėjant kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninių tirpalų pH, papildomai pridedama karbamido koncentracija, kuriai esant tirpalas kristalizuojasi $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, mažėja. Tačiau galimybė į neutralizuotą dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalą pridėti karbamido, ir taip padidinti azoto koncentraciją, yra teigiama skystųjų trąšų savybė.

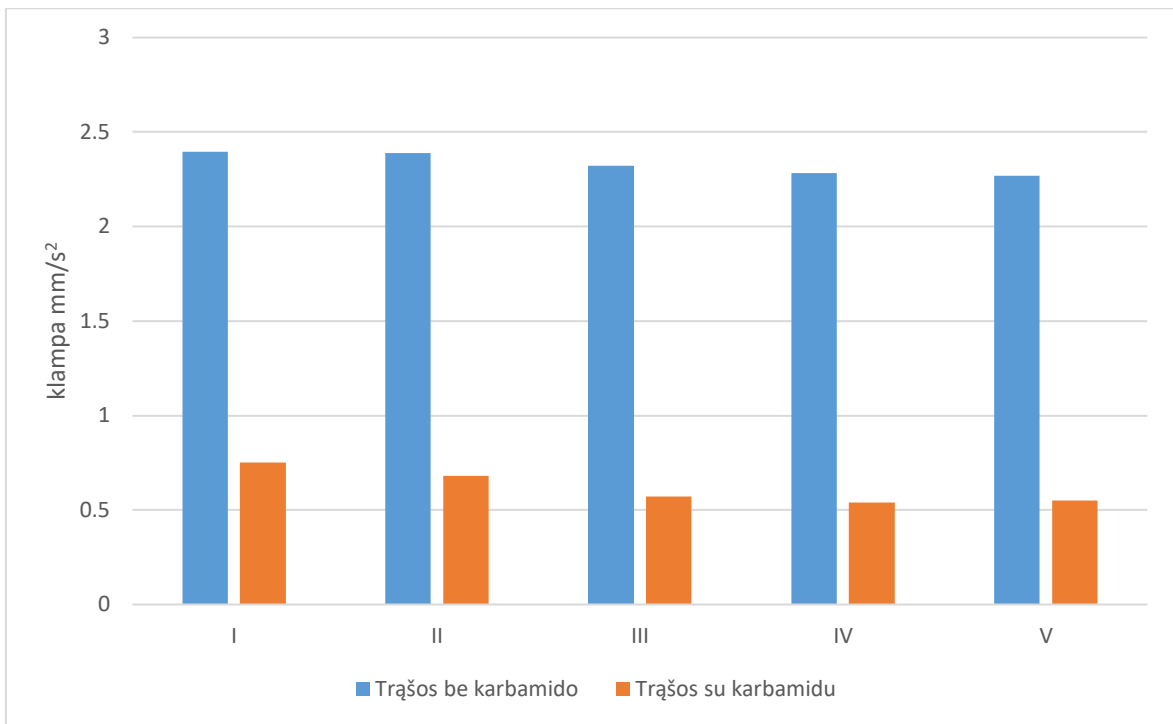
Tęsiant eksperimentą buvo tiriama ir visų augalų maisto medžiagų, t. y. N, CaO ir MgO koncentracija tirpaluose, į kuriuos buvo pridėta papildomas kiekis karbamido bei lyginamos fizikinės cheminės savybės (klampa, tankis, elektrinis laidumas) su tomis pačiomis savybėmis tirpalų, kuriuose nėra karbamido. Šie duomenys pateikti 2.6 2.12 paveiksluose.



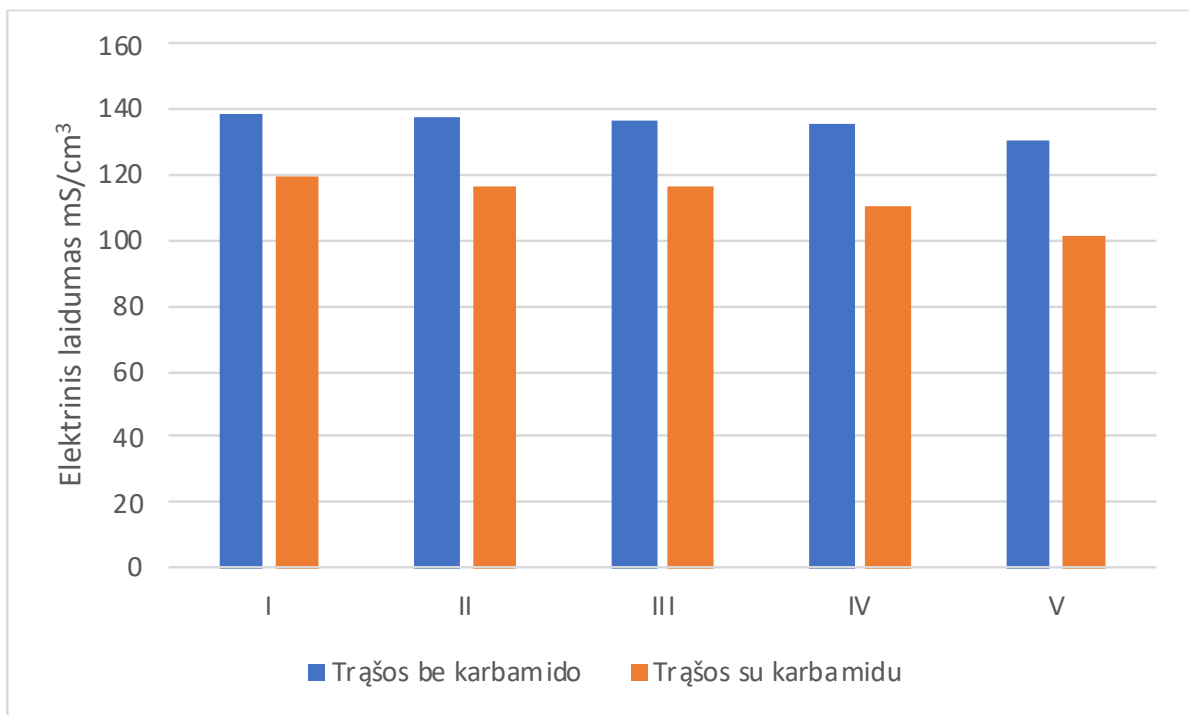
2.6 pav. pH vertės pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %



2.7 pav. Tankio pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose, kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %

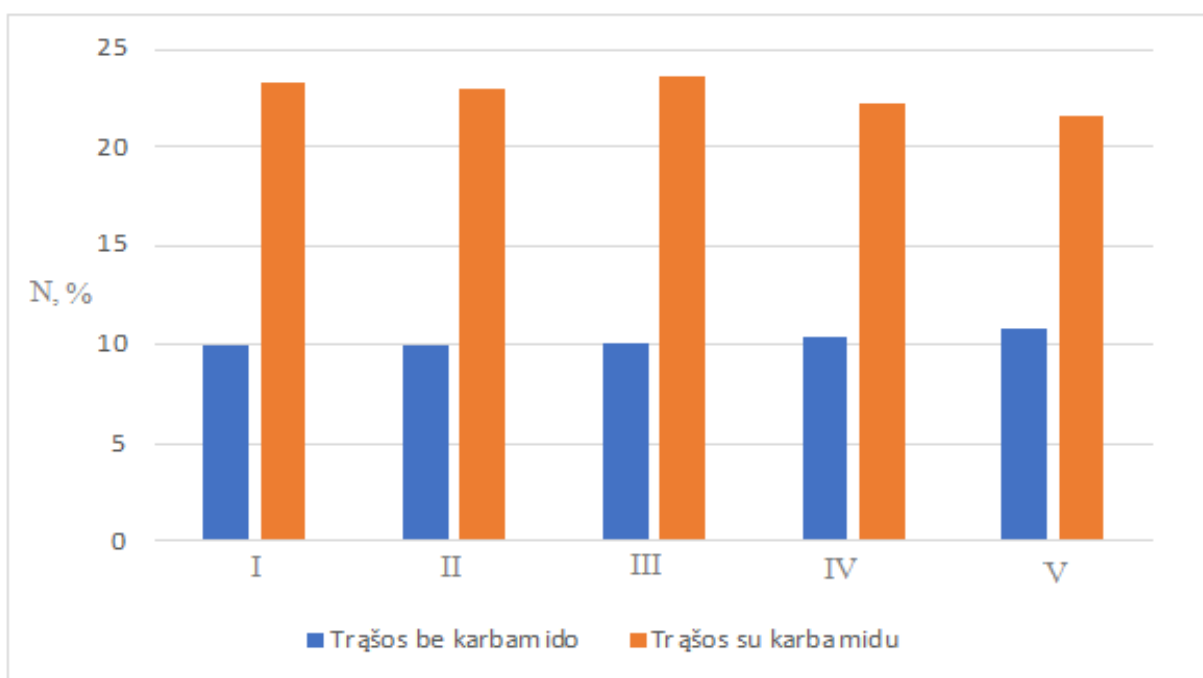


2.8 pav. Klampos pokytis mm/s² kalcio, magnio azoto tirpaluose, kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %

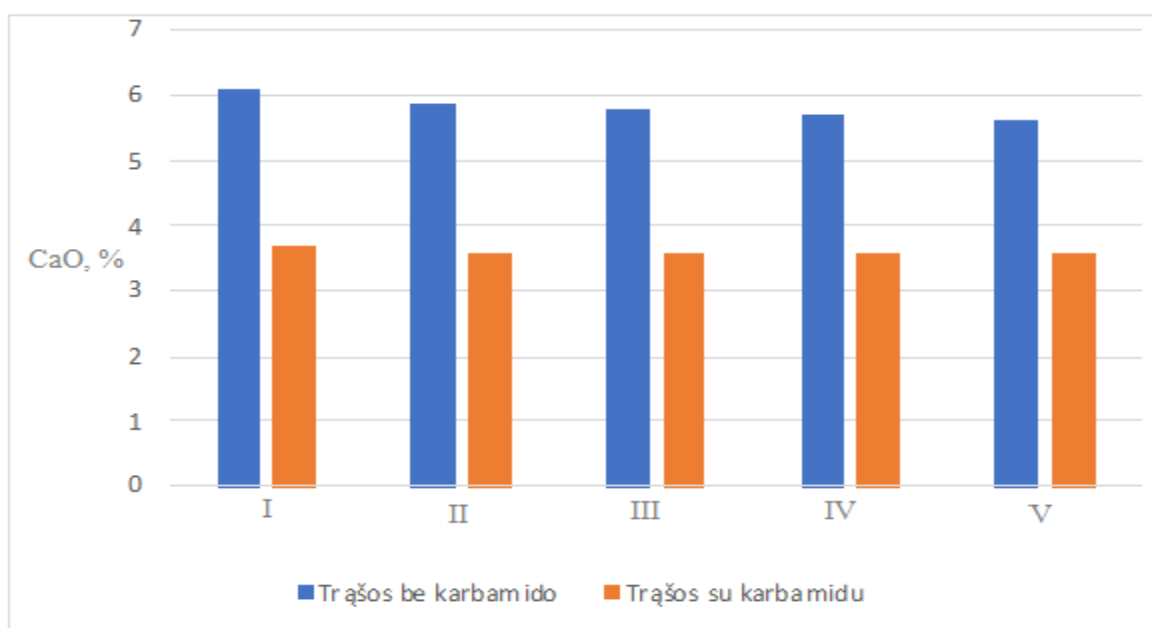


2.9 pav. Elektrinio laidumo pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose, kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %

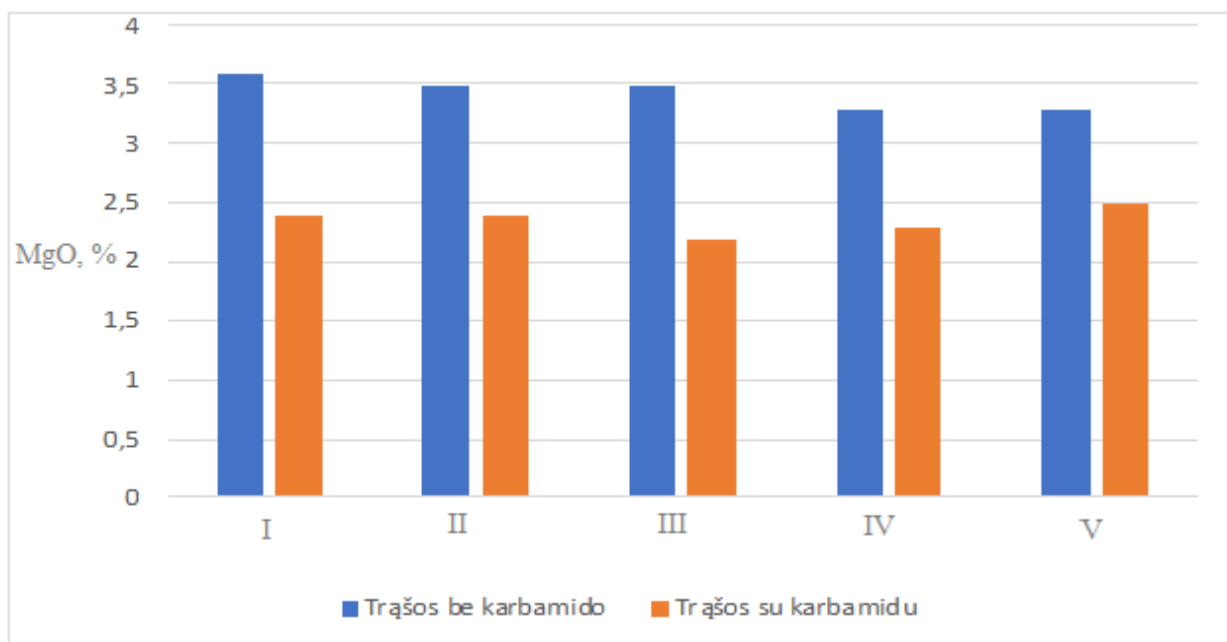
Iš 2.6 – 2.9 paveiksluose pateiktų duomenų matyti, kad standartizavus (t. y. pridėjus į juos karbamido) kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninius tirpalus, pH vertės pakilo, o tankis, klampa bei elektrinis laidumas sumažėjo. Tokia pati šių dydžių tendencija buvo nustatyta ir vykdant skaidymo tirpalo neutralizavimą amoniakiniu vandeniu.



2.10 pav. N koncentracijos pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %



2.11 pav. CaO koncentracijos pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %



2.12 pav. MgO koncentracijos pokytis kalcio, magnio azoto tirpaluose kai karbamido koncentracija buvo: I bandinyje 47 %; II bandinyje 46 %; III bandinyje 46 %; IV bandinyje 40 %; V bandinyje 38 %

Iš 2.10–2.12 paveiksluose pateiktų duomenų matyti, kad standartizavus kalcio, magnio ir amonio nitratų vandeninius tirpalus t. y. pridėjus į juos karbamido, azoto koncentracija padidėja, tačiau santykinai sumažėja CaO ir MgO koncentracijos.

Apibendrinant galima teigti, kad dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalą neutralizavus 25 % koncentracijos amoniako vandeniniu tirpalu, nufiltravus ir pridėjus karbamido, galima pagaminti skystąsias azoto, kalcio magnio trąšas, kuriose būtų 21,5–23,2 % N; 3,6–3,7 % CaO ir 2,2–2,5 % MgO.

2.2.3. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su durpių ekstraktu gavimas ir įvertinimas

Kadangi Lietuvoje kaip ir visame pasaulyje siekiama gaminti kuo efektyvesnes trąšas, o vienas iš būdų efektyvinti trąšose esančių maisto medžiagų pasisavinimą yra bioaktyviųjų medžiagų naudojimas, į skystąsias azoto, kalcio, magnio trąšas, kaip bioaktyvatorius, buvo dedamas durpių ekstraktas.

Durpių ekstraktui gaminti buvo pasirinktos trijų skirtingų vietovių durpės:

- UAB „Didysis Tyrulis“,
- UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė.
- UAB „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlis

Remiantis fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje anksčiau vykdytais ekstraktų gavimo iš lietuviškų durpių (esant skirtingoms ekstrakcijos sąlygoms) tyrimais, buvo pasirinktos tokios ekstrakcijos proceso vykdymo sąlygos:

- durpių frakcija < 2 mm;
- durpių : ekstrahento santykis 1:20;
- ekstrahentas 0,5N KOH;
- ekstrakcijos laikas – 4 h;
- ekstrakcija vykdoma maišant magnetine maišykle.

Po 4 h ekstrakcijos maišant gauti ekstraktai buvo nufiltruoti ir nustatyta juose esančių sunkiųjų metalų, mikroelementų (2.5 lentelė); azoto, kalcio, magnio ir kalio koncentracija (2.6 lentelė) bei ekstraktų fizikinės cheminės savybės, kurios pateiktos 2.7 lentelėje.

2.5 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija Šilutės, Ežerėlio ir Didžiojo Tyrulio durpių ekstrakte

Durpių ekstraktas	Koncentracija, mg/g									
	Fe ₂ O ₃	Pb	Cd	Cu	Mn	Zn	Mo	Cr	Ni	Co
UAB „Didysis Tyrulis“	0,00117	0,00005	0,00001	0,00019	0,00009	0,00010	–	0,00002	0,00256	–
UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė	0,00388	0,00014	–	0,00002	0,00012	0,00014	–	–	0,00334	–
UAB „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlis	0,00077	–	0,00008	–	0,00006	0,00026	–	–	0,00377	–

Iš 2.5 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad durpių ekstraktuose mikroelementų koncentracija nežymiai skiriasi. Visuose telkiniuose buvo nustatyta panaši Mn, Zn koncentracija. Labiausiai išsiskyrė geležies koncentracija, kuri didžiausia „Klasmann-Deilmann“ Šilutė durpių ekstrakte, ir yra 0,00388 mg/g, o mažiausia „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlis, ir yra 0,00077 mg/g. Sunkiųjų metalų Pb rasta UAB „Didysis Tyrulis“ ir UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė, Cd – UAB „Didysis Tyrulis“ ir UAB „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlis, o Ni rasta visuose durpių ekstraktuose.

2.6 lentelė. Azoto, kalcio, magnio ir kalio koncentracija durpių ekstrakte

Durpių ekstraktas	UAB „Didysis Tyrulis“	UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė	UAB „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlis
Azotas (N _v), %	–	–	–
K ₂ O koncentracija, %	22,59	25,82	21,12
CaO, %	0,07	0,03	0,10
MgO, %	0,02	0,07	–

Kaip matyti iš 2.6 lentelės duomenų, ištyrus pagrindinių (azoto ir kalio), bei antrinių (kalcio ir magnio) maisto medžiagų koncentraciją nustatyta, kad pagamintuose durpių ekstraktuose nerasta azoto, labai mažas kiekis kalcio ir magnio (daugiausia CaO yra UAB „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlio durpių ekstrakte, tačiau jame visai nerasta MgO. Didžiausias MgO kiekis nustatytas UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė durpių ekstrakte), o kalio koncentracija svyruoja ribose 21,12 – 25,82 %.

2.7 lentelė. Durpių ekstraktų fizikinės cheminės savybės

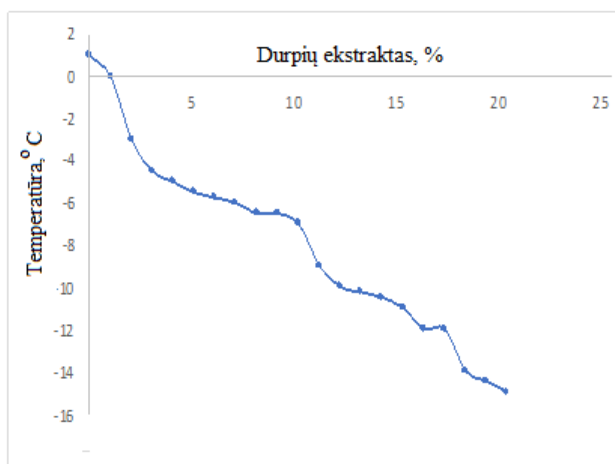
Bandinys	pH	Elektrinis laidumas, mS/cm ³	Tankis, g/cm ³	Klampa, mm/s ²
UAB „Didysis Tyrulis“	13,27	48,2	1,018	1,400
UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė	13,67	41,9	1,018	1,420
UAB „Klasmann-Deilmann“ Ežerėlis	13,27	35,3	1,022	1,459

Iš 2.7 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad pagaminti durpių ekstraktai pasižymi stipriai šarminėje terpėje (pH 13,27–13,67), mažesniu elektriniu laidumu (35,3–48,2 mS/cm³), tankiu (1,018–1,022 g/cm³) ir klampa (1,400–1,459 mm/s²) lyginant su skystosiomis azoto kalcio magnio trąšomis.

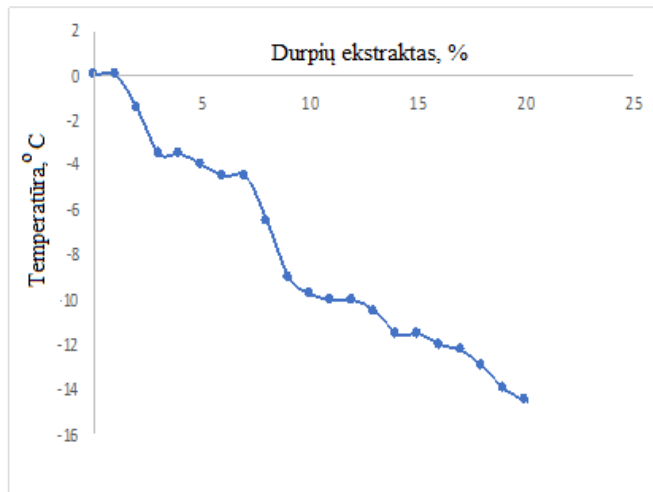
Tolimesniems tyrimams dėl didžiausio geležies (0,00388 %), kalio (25,82%) bei MgO (0,07%) kiekio buvo naudojamas UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutė durpių ekstraktas.

2.2.4. Ca(NO₃)₂ – Mg(NO₃)₂ – NH₄NO₃ – (CO(NH₂)₂) – durpių ekstrakto - H₂O sistemos pusiausvyra

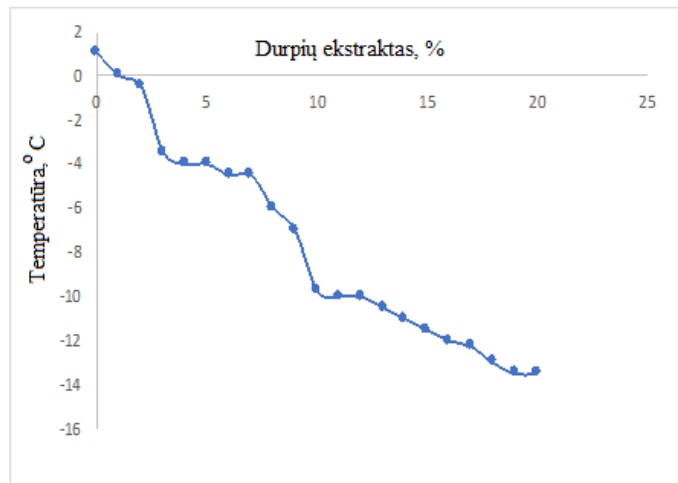
Siekiant išsiaiškinti durpių ekstrakto įtaką sukurtų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų kristalizacijos temperatūrai ir kitoms fizikinėms cheminėms savybėms, į skystąsias trąšas buvo dedama nuo 1 % iki 20 % durpių ekstrakto. Gautų kristalizacijos kreivių grafinis vaizdas pateiktas 2.13–2.1 paveiksluose.



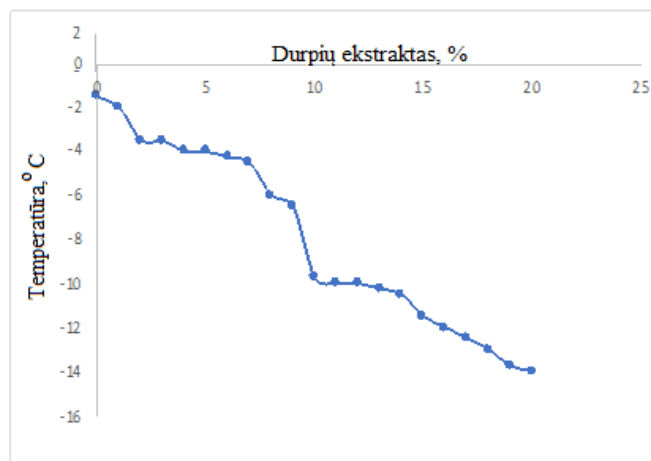
2.13 pav. Ca(NO₃)₂ – Mg(NO₃)₂ – NH₄NO₃ – (CO(NH₂)₂) – durpių ekstraktas – H₂O sistemos I tirpalo kristalizacijos kreivė



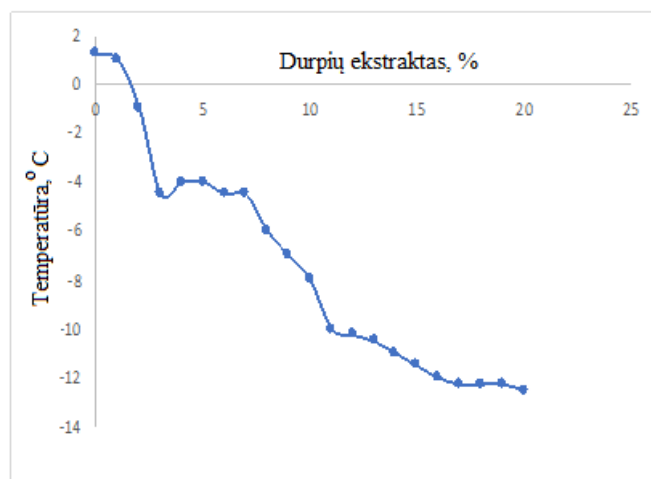
2.14 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ – durpių ekstraktas – H_2O sistemos II tirpalo kristalizacijos kreivė



2.15 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ – durpių ekstraktas – H_2O sistemos III tirpalo kristalizacijos kreivė



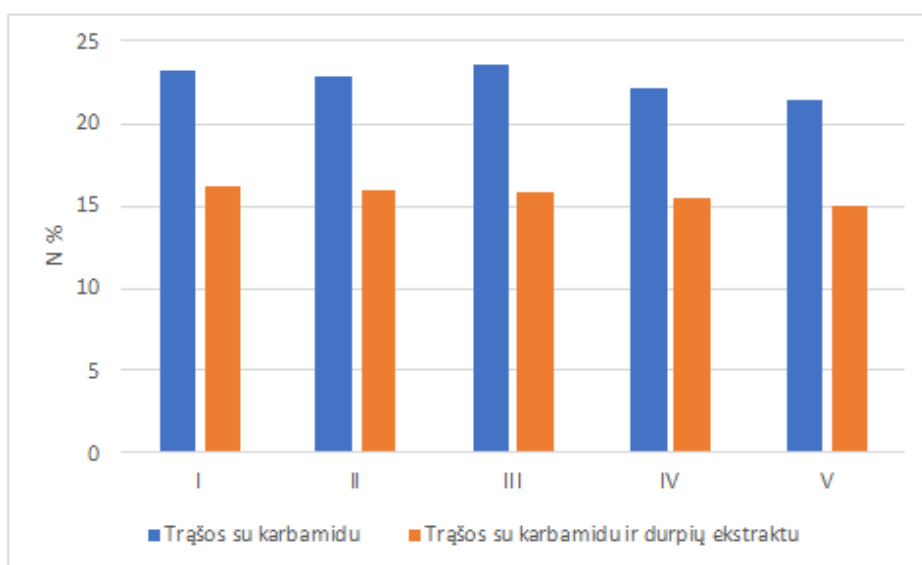
2.16 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ – durpių ekstraktas – H_2O sistemos IV tirpalo kristalizacijos kreivė



2.17 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) - \text{durpių ekstraktas} - \text{H}_2\text{O}$ sistemos V tirpalo kristalizacijos kreivė

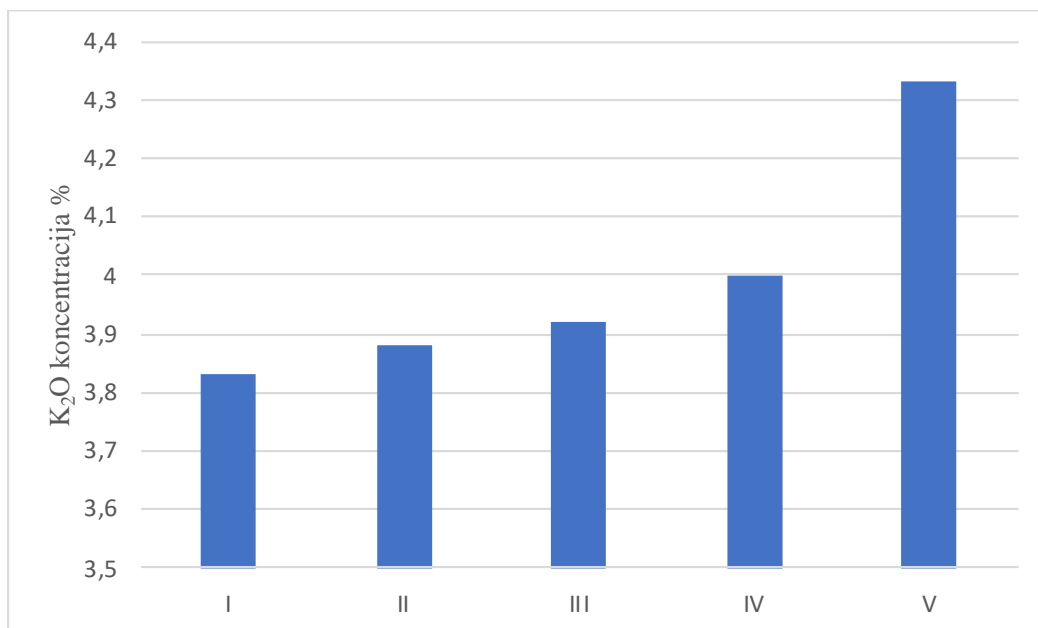
Tirtame koncentracijų intervale tirpalų kristalizacijos temperatūra kinta plačiose ribose, t. y. nuo 1,5 °C iki –15 °C. Kaip matyti iš gautų kristalizacijos kreivių (2.13–2.17 pav.) didinant durpių ekstrakto koncentraciją skystosiose azoto kalcio magnio trąšose, jų kristalizacijos temperatūra mažėja. Tokią durpių ekstrakto įtaką galima būtų paaiškinti durpių ekstrakto esančių fulvo ir humino rūgščių kompleksometriniu poveikiu. Tikėtina, kad šios organinės rūgštys sujungia trąšose esančias medžiagas į stabilius kompleksus, taip sumažinant jonų koncentraciją tirpale, o tuo pačiu ir kristalizacijos temperatūrą. Kadangi remiantis literatūros ir katedroje vykdomų tyrimų duomenimis bioaktyviųjų medžiagų koncentracija trąšose neturi būti didelė (iki 10–20 %), tai tolimesnis durpių ekstrakto koncentracijos didinimas nebuvo vykdomas.

Tęsiant eksperimentą buvo ištirta visų augalų maisto medžiagų, t. y. N, K_2O , CaO ir MgO koncentracija trąšose (2.18–2.21 pav.) bei nustatytos skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su 20 % bioaktyviosios medžiagos priedu fizikinės cheminės savybės (2.22–2.25 pav.).



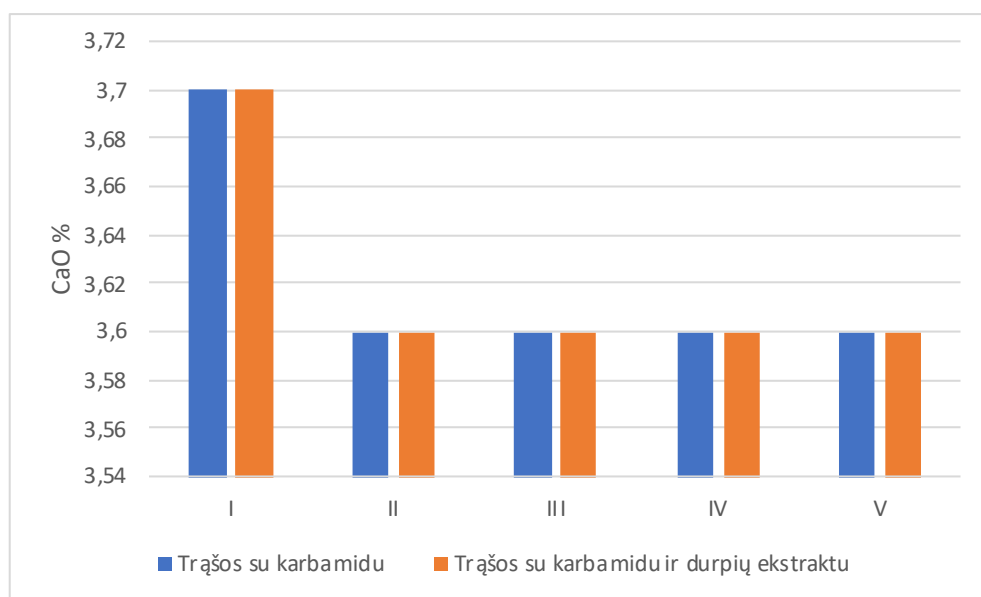
2.18 pav. N koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %

Lyginant azoto koncentraciją azoto kalcio magnio trąšose be bioaktyviosios medžiagos ir su 20 % durpių ekstrakto priedu (2.18 pav.) matyti, kad pridėjus į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas ekstrakto, azoto koncentracija sumažėja nuo 21,5% –23,2 % iki 15,1–16,1 %.

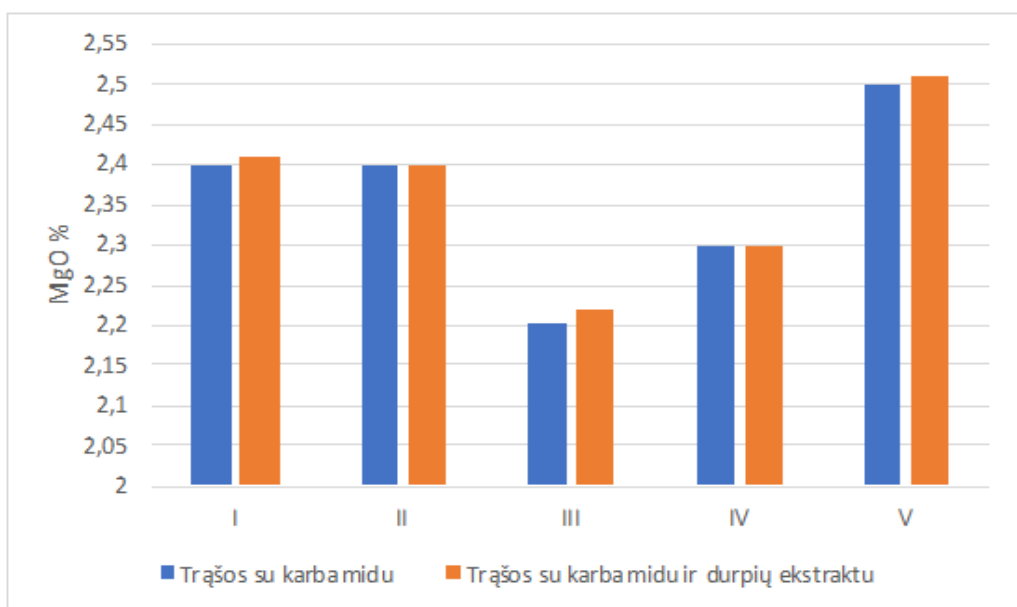


2.19 pav. K₂O koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %

Iš 2.19 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad pridėjus į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas 20 % durpių ekstrakto, K₂O koncentracija svyruoja apie 4 %, ir kinta ribose 3,8–4,3 %. Iš pateiktos diagramos, taip pat galima pastebėti, kad kalio koncentracija ir atvirkščiai proporcinga pridedamam karbamido kiekiui.

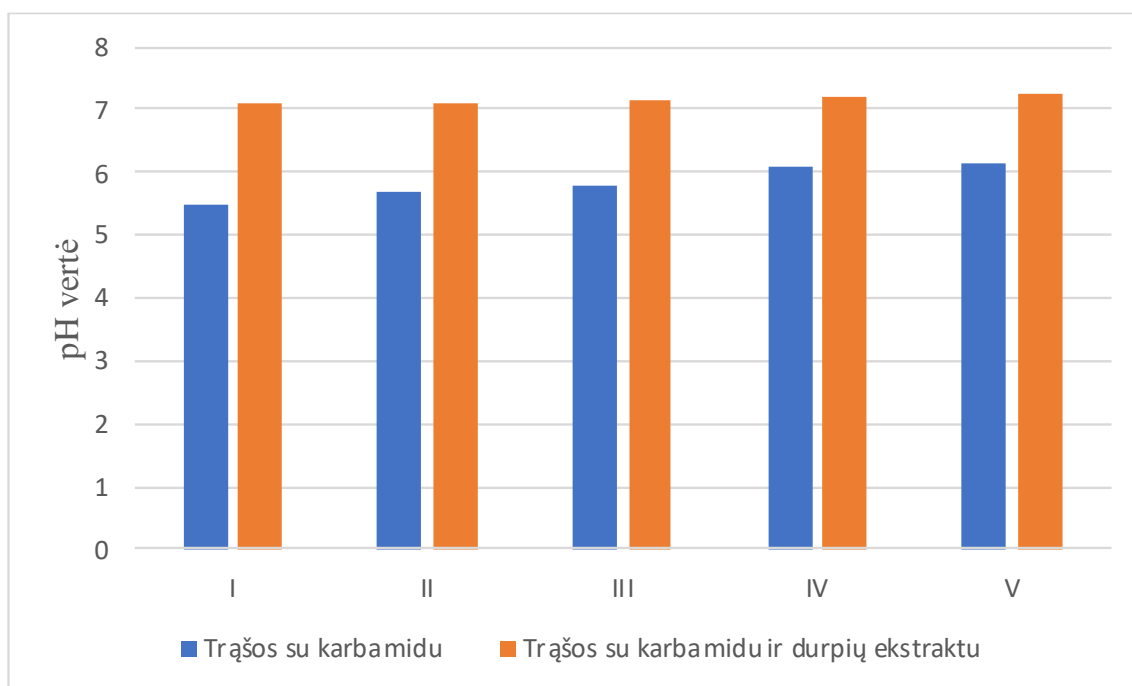


2.20 pav. CaO koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %



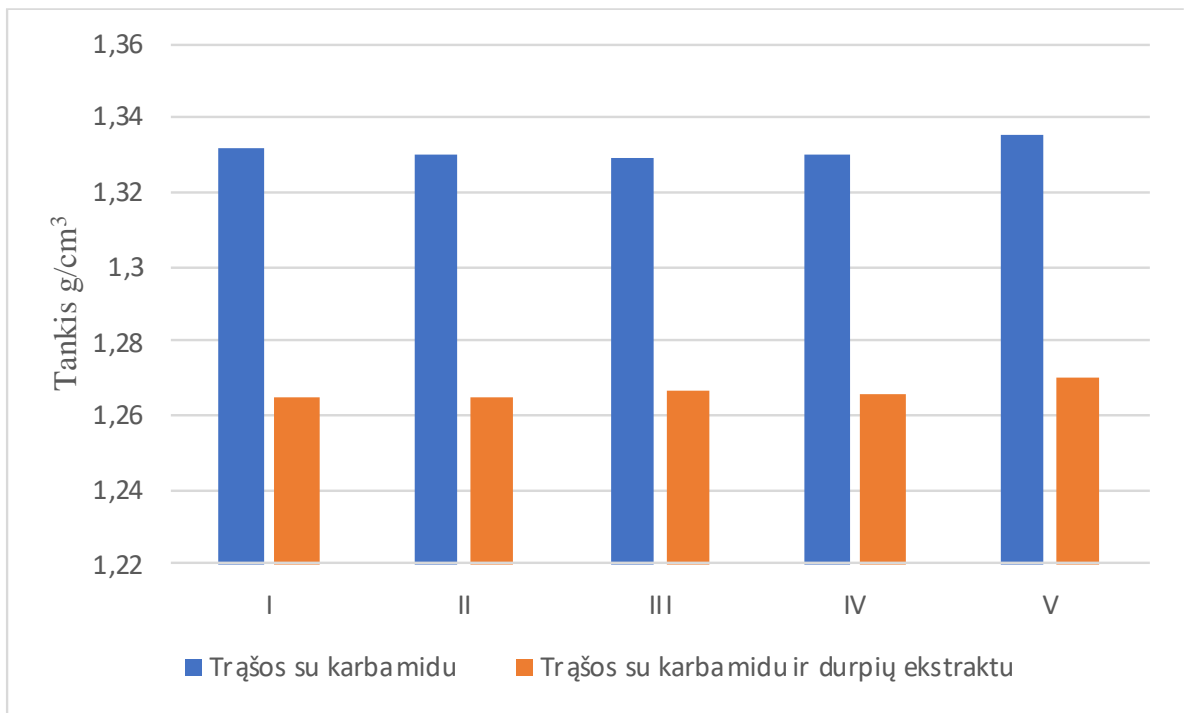
2.21 pav. MgO koncentracija azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %

Iš 2.20 ir 2.21 paveiksluose esančių diagramų matyti pridėjus 20 % durpių ekstrakto kalcio ir magnio koncentracija (skirtingai nei azoto) praktiškai nesikeičia.

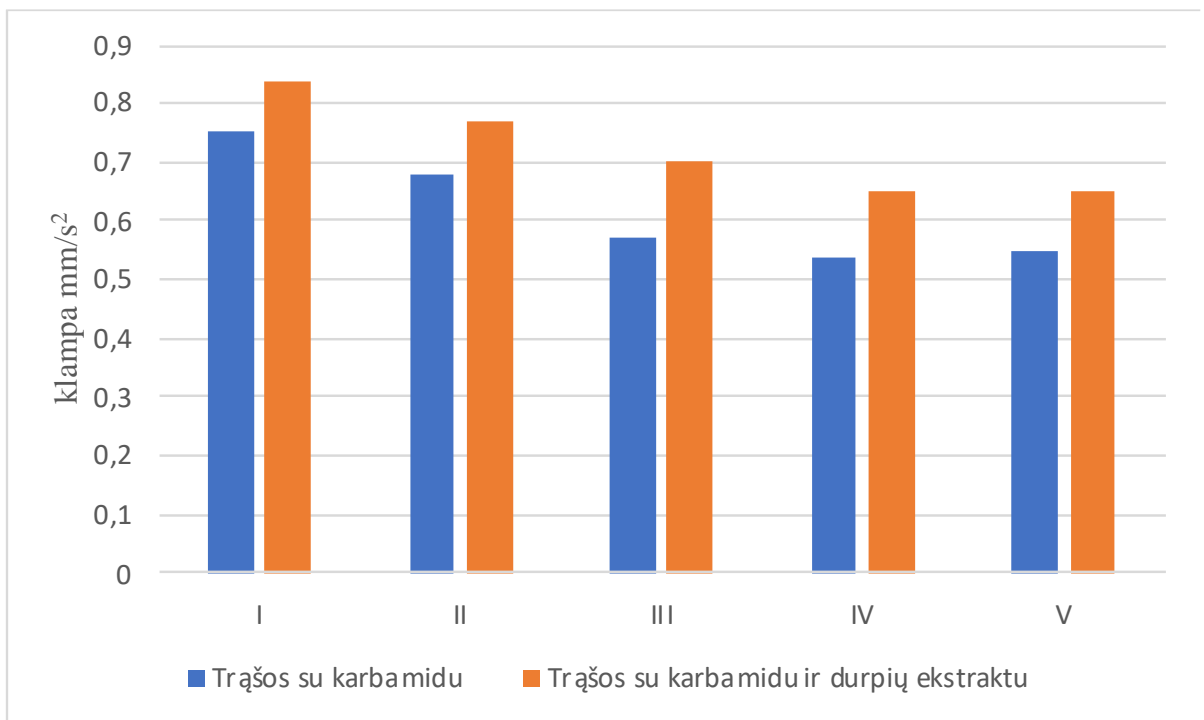


2.22 pav. pH vertės azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %

I skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, standartizuotas skirtingu karbamido kiekiu, pridėjus 20 % durpių ekstrakto, pH vertės padidėja nuo 5,5–6,1 iki 7,0–7,2 (2.22 pav.), ir trąšos tampa lengvai šarminės, ypač tinkančios rūgščiam dirvožemiui.

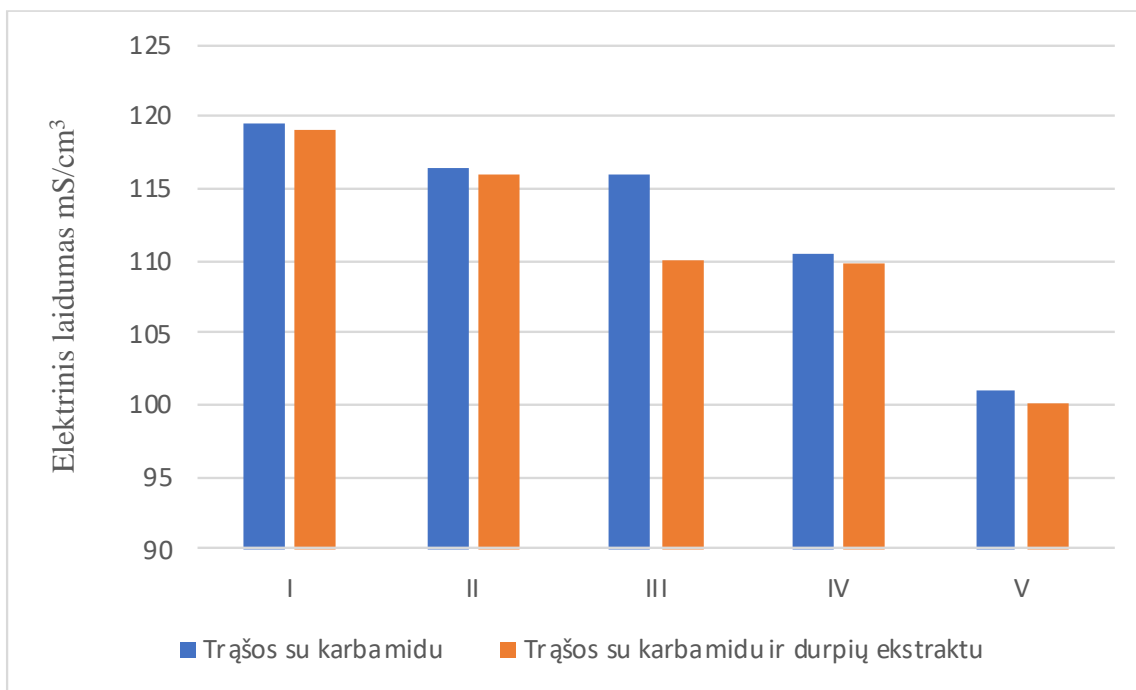


2.23 pav. Tankis azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %



2.24 pav. Klampa azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %

Skystųjų trąšų tankis su bioaktyvia medžiaga sumažėja lyginant su trąšomis be durpių ekstrakto ir kinta intervaluose atitinkamai nuo 1,265 g/cm³ – 1,270 g/cm³ iki 1,332–1,335 g/cm³ (2.23 pav.), o klampa padidėja nuo 0,55–0,75 mm/s² iki 0,65–0,84 mm/s² (2.21 pav.).



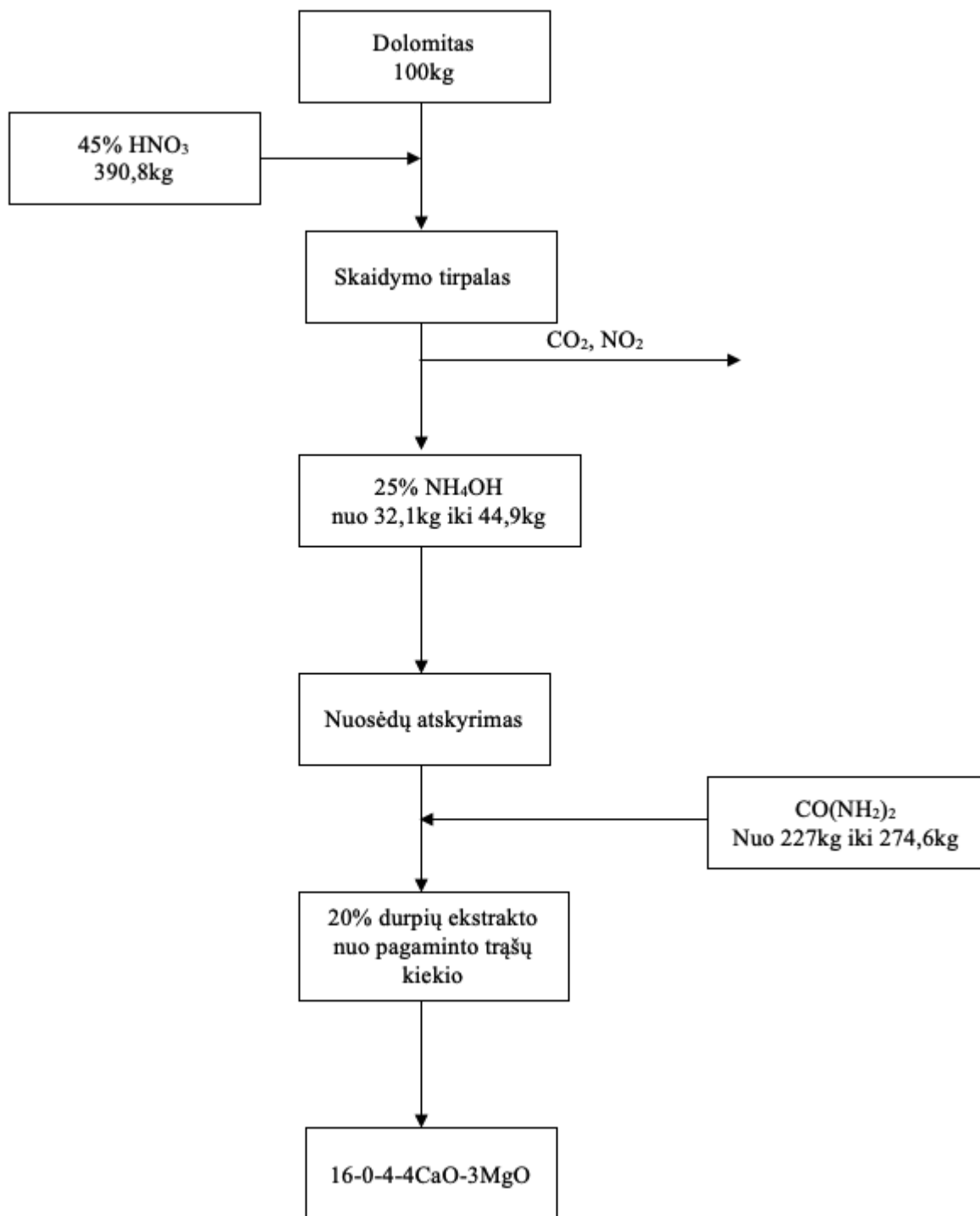
2.25 pav. Elektrinis laidumas azoto kalcio magnio skystosiose trąšose su 20 % durpių ekstrakto priedu, kai karbamido koncentracija buvo: I – 47 %; II – 46 %; III – 46 %; IV – 40 %; V – 38 %

Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų elektrinis laidumas pridedant 20 % durpių ekstrakto kinta nežymiai ir svyruoja ribose 100,–119,4 mS/cm³.

Apibendrinant galima teigti, kad dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalą neutralizavus amoniako 25 % koncentracijos vandeniniu tirpalu, nufiltravus, pridėjus 38–47 % karbamido bei 20 % durpių ekstrakto, galima pagaminti skystąsias azoto kalio kalcio magnio trąšas, kuriose būtų 15,1–16,1 % N; 3,83–4,33 % K₂O; 3,6–3,7 % CaO, ir 2,2–2,5 % MgO. Tokių skystųjų trąšų markę galima būtų užrašyti: NK+Ca+MgO arba tiksliau, 16 –0–4–4CaO–3MgO.

3. Inžinerinė dalis

Remiantis gautais rezultatais buvo sudaryta blokinė skystųjų NK+Ca+MgO trąšų gamybos blokinė schema ir apskaičiuoti medžiagų kiekiai, reikalingi 1 t skystųjų 16-0-4-4CaO-3MgO trąšų pagaminti (3.1 pav.).

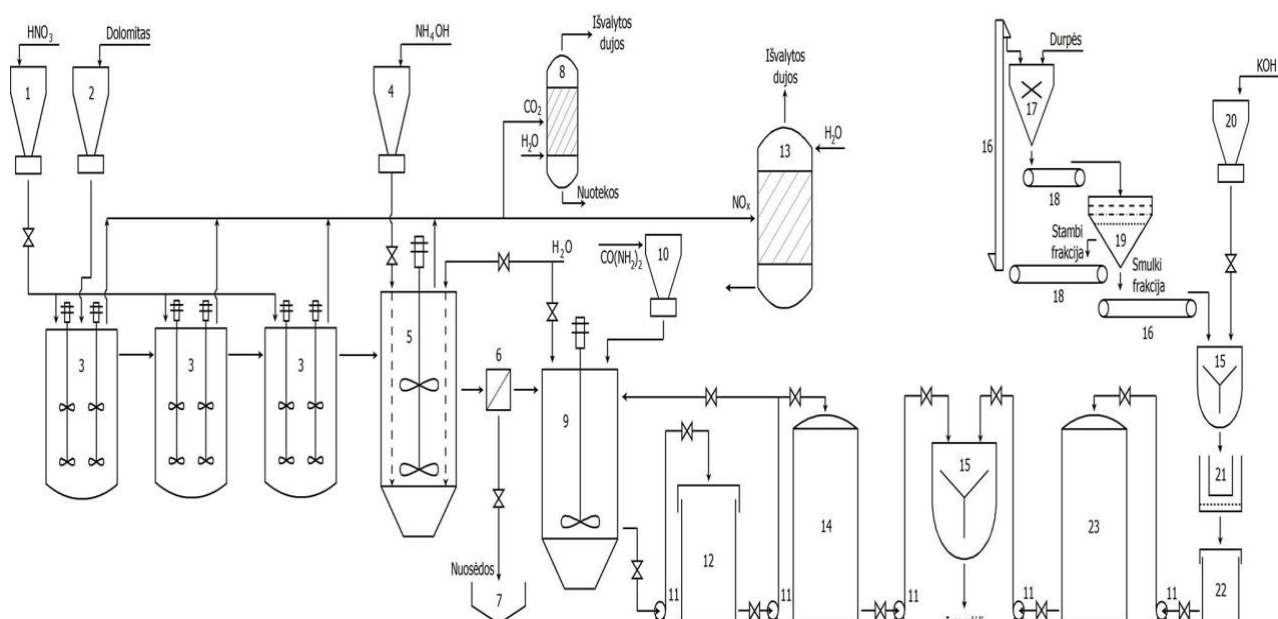


3.1 pav. Skystųjų azoto kalio kalcio magnio (16-0-4-4CaO-3MgO) trąšų su durpių ekstraktu principinė blokinė schema (1 t produkto)

Skystųjų azoto kalio kalcio magnio trąšų iš dolomito gamyboje galima išskirti tokias gamybos stadijas:

- dolomito skaidymas azoto rūgštimi,
- rūgštaus tirpalo neutralizavimas,
- neutralizuoto tirpalo filtravimas,
- tirpalo standartizavimas,
- durpių ekstrakcija,
- durpių pridėjimas į skystąsias trąšas,
- skystųjų trąšų homogenizavimas,
- skystųjų azoto kalio kalcio magnio trąšų su bioaktyviais priedais fasavimas.

Šias stadijas apjungianti principinė technologinė schema pateikta 3.2 paveiksle.



3.2 pav. Skystųjų azoto kalio kalcio magnio trąšų su durpių ekstraktu principinė technologinė schema: 1 – azoto rūgšties talpykla; 2 – dolomito bunkeris; 3 – reaktoriai; 4 – amoniakinio vandens talpykla; 5 – neutralizatorius; 6 – filtras; 7 – šlamo duobė; 8 – skruberis; 9 – standartizatorius; 10 – karbamido bunkeris; 11 – išcentrinis siurblys; 12 – tarpinis indas; 13 – įkrautinis absorberis; 14 – skystųjų azoto kalio kalcio magnio trąšų talpykla; 15 – talpa su maišykle; 16 – elevatorius; 17 – smulkintuvas; 18 – transporteris; 19 – sietas; 20 – kalio šarmo tirpalo talpykla; 21 – centrifuga su filtru; 22 – tarpinė ekstrakto talpykla; 23 – ekstrakto talpykla

Dolomitas (<0,25 mm frakcija) iš bunkerio (2) ir 45 % koncentracijos azoto rūgštis iš talpyklos (1) tiekiami reaktorių (3). Skaidant dolomitą 45 % koncentracijos azoto rūgštimi išsiskiria anglies dioksidas (CO₂), kuris būtų valomas skruberyje laistant vandeniu arba monoetanolamino tirpalu (8) ir NO_x, (daugiausia išsiskiria NO₂), kuris būtų valomas įkrautiniame absorberyje (13) laistant cirkuliaciniu vandeniu ir vėliau gautą tirpalą grąžinant į technologinę liniją. Kad proceso režimas būtų sušvelnintas naudojami trys reaktoriai, į kiekvieną iš jų dalimis leidžiant 45 % koncentracijos azoto rūgštį. Į pirmąjį reaktorių įleidžiama 40 % nuo reikiamo kiekio azoto rūgšties, į antrąjį reaktorių – 30 %, o į trečiąjį – 30 %. Šis rūgštus tirpalas, kurį sudaro kalcio ir magnio nitratai bei nesureagavusi

azoto rūgštis teikiama į neutralizatorių (5), į kurią iš talpyklos (4) yra tiekiamas amoniakinis vanduo (25 %). Neutralizuotas tirpalas yra nufiltruojamas (6) nuosėdas atskiriant į šlamo duobę (7), filtratas patenka į standartizatorių (9), į kurią iš bunkerio (10) beriamas reikiamas kiekis karbamido. Skystosios azoto kalcio magnio trąšos per tarpinį indą (12) gali būti grąžinamos atgal į standartizatorių (9), norint greičiau ištirpinti karbamidą arba į skystųjų azoto kalcio magnio trąšų talpyklą (14).

Reikalingas kiekis durpių tiekiamas į smulkintuvą (17) o iš jo transporteriu (18) transportuojamos į sietą (19) sijojimui. Smulki frakcija (<0,2 mm) suberiama į talpą su maišykle (15), o stambioji frakcija sugrąžinama į smulkintuvą (17) smulkinimui. Į talpą su maišykle (15), iš talpyklos (20) tiekiamas 0,5N KOH tirpalas. Maišyklėje vyksta ekstrakcijos procesas, kuris trunka - 4 h. Durpių ekstraktas savaiminiu tekėjimu patenka į filtruojančią centrifugą (21), kuriame nufiltruojamas į tarpinį indą (22), iš kurio patenka į ekstrakto talpyklą (23).

Iš ekstrakto talpyklos (23) ekstraktas dozuojamas į talpą su maišykle (15), kur taip pat tiekiamos jau pagamintos skystosios azoto kalcio magnio trąšos iš talpyklos (14). Durpių ekstraktui susimaišius su skystosiomis azoto kalcio magnio trąšomis produktas tiekiamas į sandėlį.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata – visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba, kad ji būtų kiek įmanoma sumažinta.

Kiekvienam darbuotojui privaloma sudaryti saugias ir sveikatai nekenksmingas darbo sąlygas, neatsižvelgiant į įmonėje vykdomą veiklos rūšį, darbuotojų kiekį, darbo vietą, darbo aplinką, darbo pobūdį, darbo dienos ar darbo pamainos trukmę, darbuotojo pilietybę, rasę, tautybę, lytį, seksualinę orientaciją, amžių, socialinę kilmę, politinius ar religinius įsitikinimus. Darbdavio pareiga pasirūpinti, kad būtų sudarytos darbuotojams saugios ir sveikatai nekenksmingos darbo sąlygos su visais darbe susijusiais aspektais. Darbuotojų saugos ir sveikatos priemonės įmonėje finansuoja darbdavys [25].

4.1. Gamyboje naudojamų žaliavų ir gamybos atliekų savybės, jų poveikis žmogaus organizmui

- *Azoto rūgštis* – cheminė formulė HNO_3 – bespalvis, ore garuojantis skystis. Virimo temperatūra $86\text{ }^\circ\text{C}$, lydymosi temperatūra – $41,62\text{ }^\circ\text{C}$, tankis $1,51\text{ kg/l}$, garai 2,2 karto sunkesni už orą. Azoto rūgštis ore išskiria labai toksišką azoto oksidą, drėgnoje aplinkoje vėl virstanti į azoto rūgštį. Gerai tirpsta vandenyje. Azoto rūgštis yra labai stiprus oksidatorius, ardo organines medžiagas, gali sukelti drabužių, medienos uždegimą.

- *Azoto oksidai* – cheminė formulė NO_x . Esant įprastai temperatūrai, azoto oksidai yra gelsvai rudos spalvos (kuo tamsesnė, tuo didesnė koncentracija) nedegios, nesprogios, nuodingos dujos. Poveikis organizmui kinta priklausomai nuo įvairių azoto oksidų kiekio dujų mišinyje. Azoto oksidams susilietus su drėgnu plaučių paviršiumi, susidaro azoto rūgštis, o tai sukelia plaučių edemą, apsinuodijus azoto oksidais, kraujyje susidaro nitratai ir nitritai. Nitritai betarpiškai veikia arteriją, išplečia kraujotakos indus ir mažina kraujospūdį. Todėl žmogus apsinuodijimą azoto oksidais pajunta tik po ilgo laiko, kada medicininė pagalba tampa neefektyvi.

- *Amoniakas (amoniakinis vanduo)* – amoniako cheminė formulė NH_3 . Normaliomis sąlygomis amoniakas yra aštraus kvapo, degios dujos su oru sudarančius sprogius mišinius. Geras tirpumas vandenyje ($89,9\text{ g/100 ml}$ $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje), ištirpus vandenyje susidaro amoniakinis vanduo (silpnas šarmas, nes amoniakas reaguodamas su vandeniu, sudaro hidroksido jonus). Žmogui yra pavojus užtrokšti, stiprus poveikis kvapo receptoriams, odos dirginimas [24].

4.2. Pagrindiniai reikalavimai saugai gamyboje užtikrinti

Norint išvengti sprogimo, gaisro, personalo apsinuodijimo, sužeidimų, uždusimų, nudegimų pavojaus, o taip pat, sudaryti tinkamas sanitarines ir higienos sąlygas, gamyboje būtina laikytis šių reikalavimų:

- Agregatų leidimo ir stabdymo operacijas atlikti griežtai laikantis jų eksploataavimo instrukcijose nurodytos tvarkos.
- Reguliariai tikrinti įrenginių, vamzdynų ir jų armatūros hermetiškumą, vibracija, tvirtinimus ir nedelsiant šalinti pastebėtus gedimus.
- Laikantis mechanizmų eksploataavimo taisyklių, nedirbti su techniškai netvarkingomis darbo priemonėmis.
- Stebėti gamybinių patalpų oro būklę, kad kenksmingų medžiagų koncentracija neviršytų ribinių verčių.
- Visi saugos įtaisai ir kontrolės matavimo prietaisai turi būti tvarkingi ir periodiškai tikrinami.
- Judančios ir besisukančios siurblių, ventiliatorių, elektros variklių dalys turi būti su tvarkingais aptvarais ir apsaugomis.
- Darbo vietose turi būti normalus apšvietimas.
- Gamybinėse patalpose alyvą įrengimų tempimui laikyti ne didesnės kaip 20 litrų talpos metalinėje taroje.
- Draudžiama remontuoti įrengimus jų nesustabdžius arba esant slėgiui, neišjungus elektros įtampos.
- Dirbant aukštyje virš 1,3 m nuo žemės paviršiaus naudoti aptvertus pastolius, kopėčias ir saugos diržus. Jie turi būti patikrinti.
- Draudžiama naudoti netvarkingus įrankius arba juos naudoti ne pagal paskirtį.

4.3. Asmeninės apsaugos priemonės

- Darbuotojai darbo zonoje turi būti užsidėję šalną ant galvos.
- Apsaugai nuo dolomito dulkių naudoti respiratorius.
- Dirbant su amoniaku, rūgštimis ir kitomis chemiškai aktyviomis medžiagomis kvėpavimo takų, veido ir akių apsaugai naudoti filtruojančias dujokaukes, rankų apsaugai – gumines pirštines.
- Vietose kur triukšmo lygis viršija sanitarines normas, klausos organų apsaugai naudoti ausines arba triukšmą mažinančius įdėklus, kamščius.
- Rankų ir kojų apsaugai nuo mechaninio ar cheminio poveikio naudoti darbo pirštines ir batus pagal atliekamų darbų pobūdį, dirbant su rūgštimis guminius batus, gumines pirštines ir prijuostas.

Išvados

1. Nustatytos Petrašiūnų dolomito skaidymo azoto rūgštimi sąlygos: temperatūra – 20–25 °C, azoto rūgštis koncentracija – 45 %, reakcijos trukmė – 50 min, azoto rūgštis norma – 140 % (lyginant su stochiometrine), dolomito frakcija – 0,25 mm.
2. Skaidant Petrašiūnų dolomitą azoto rūgštimi, tirpalą neutralizavus amoniako vandeniniu tirpalu (25 %), nufiltravus ir pridėjus (38–47 %) karbamido, galima pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, kuriose būtų 21,5–23,2 % N; 3,6–3,7 % CaO ir 2,2–2,5 % MgO. Tokių trąšų markė būtų 22–0–0–4CaO–3MgO, pH ~6, o kristalizacijos temperatūra 3 °C .
3. Į 22–0–0–4CaO–3MgO markės trąšas pridėjus 20 % UAB „Klasmann-Deilmann“ Šilutės durpių ekstrakto, skystųjų trąšų markė yra 16–0–4–4CaO–3MgO, pH~7, o kristalizacijos temperatūra –14 °C.
4. Pasiūlyta principinė technologinė schema skystosioms azoto kalio kalcio magnio trąšoms su bioaktyvių medžiagų priedu (durpių ekstraktu) gaminti.

Literatūros sąrašas

1. Heinrich W. 2000. Fertilizers., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.
2. Heinrich D., Drach M ir kt., 2009., Fertilizers, 2. Types., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
3. Geogiou D. (2012). Cotton-Textile Wastewater Management: Investigating Different Treatment Methods. Water Environment Research 84(1):54-64
4. AgPro (2016). Pros and Cons of Granular and Liquid Fertilizers
5. Lesing S, Aungoolprasert O (2016) Efcacy of high quality organic fertilizer on growth and yield of Chinese kale. J Sci Technol 24(2):320–332
6. Trašos: gavimas ir analizė. Autorius : Rasa Paleckienė, Rasa Šlinkšienė; Leidėjas: Technologija; Metai: 2018
7. Cropnutrition (2016). Micronutrients. [žiūrėta 2020 02 20]. Prieiga per internetą: <https://www.cropnutrition.com/nutrient-management/micronutrients>
8. Linasagro (2017). Mikroelementai – aukštesniam pasėlių derlingumui. [žiūrėta 2020 01 21]. Prieiga per internetą: <https://www.linasagro.lt/mikroelementai-aukstesniam-paseliu-derlingumui>
9. Benton J., 2012. Inorganic Chemical Fertilisers and Their Properties. Plant Nutrition and Soil Fertility Manual, Second Edition. CRC Press, ISBN 978-1-4398-1609-7.
10. Achema (2016). Skystųjų trąšų naudotojo vadovas. [žiūrėta 2020 01 21]. Prieiga per internetą: <https://www.agrochema.lt/wp-content/uploads/2016/08/Agrochemos-katalogas-lyderis1.pdf>
11. Edmeades DC (2002) The effects of liquid fertilizers derived from natural products on crop, pasture, and animal production: a review. Australian Journal of Agricultural Research 53: 965–976.
12. Achema (2016). Skystųjų trąšų naudotojo vadovas.
13. AgPro (2016). Pros and Cons of Granular and Liquid Fertilizers [žiūrėta 2020 01 21]. Prieiga per internetą: <https://www.agprofessional.com/article/pros-and-cons-granular-and-liquid-fertilizers>
14. Allied Market Research (2017). Liquid Fertilizers Market by Type (Potash, Micronutrients, Phosphorous, and Nitrogen), Production Process (Organic and Synthetic), Mode of Application (Soil, Fertigation, Foliar, and Others), and Crop (Oil Seeds & Pulses, Fruits & Vegetables, Grains & Cereals, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2017-2023.
15. Sviklas A.M.; Paleckienė R.; Šlinkšienė R. Sudėtinės trąšos. Vadovėlis. Vilnius: pedagoginio universiteto leidykla, 2008
16. AB „Achema“ paraiška taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimui pakeisti
17. Jeffrey L., ir kt., (2011). Production of urea-ammonium nitrate suspension fertilizer.
18. Dziadek, K. ir kt., (2016). Basic chemical composition and bioactive compounds content in selected cultivars of buckwheat whole seeds, dehulled seeds and hulls. J. Cereal Sci. 69, 1–8 p.
19. Agpro. Pros and Cons of Granular and Liquid Fertilizers [žiūrėta 2020 01 02]. Prieiga per internetą: <https://www.agprofessional.com/article/pros-and-cons-granular-and-liquid-fertilizers>
20. Biodinamika, 2020. [žiūrėta 2020 05 02]. Prieiga per internetą: <http://www.biodinamika.lt/lt/produktai-9>
21. MITA. 2019. *Dirvožemio gelbėjimo planas – mokslininkų rankose*. [žiūrėta 2020 05 02]. Prieiga per internetą: <https://mita.lrv.lt/lt/naujienos/dirvozemio-gelbejimo-planas-mokslininku-rankose>

22. Sinkevičienė J. Pekarskas J. 2019. *The effect of bioproducts on organically grown winter Wheat*. Žemės ūkio mokslai. T 26. Nr. 1. P. 13–21. [žiūrėta 2020 01 02]. Prieiga per internetą: <https://www.lmaleidykla.lt/ojs/index.php/zemesukiomokslai/article/view/3965/2764>
23. Parlino (2020). Peat as a fertilizer. [žiūrėta 2020 05 22]. Prieiga per internetą: <https://parlini.ru/en/torf-kak-udobrenie-ispolzovanie-torfa-dlya-udobreniya-torf-cennoe.html>
24. Berchem. [žiūrėta 2020 05 22]. Prieiga per internetą: Prieiga per internetą: <https://berchem.lt/chemines-medziagos>
25. Lietuvos respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija. Prieiga per internetą: [Phttps://socmin.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/darbo-rinka-uzimtumas/darbuotoju-sauga-ir-sveikata](https://socmin.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/darbo-rinka-uzimtumas/darbuotoju-sauga-ir-sveikata)