

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Rokas Velišauskas**

**Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

**Kaunas, 2015**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**  
**FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

TVIRTINU

Katedros vedėja

prof. dr. Ingrida Ancutienė

**Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės**

Baigiamasis magistro darbas

**Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)**

**Darbą atliko**

Rokas Velišauskas

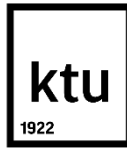
**Vadovas**

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

**Recenzentas**

AB "Lifosa" kokybės  
kontrolės skyriaus viršininkė  
Ina Grinienė

**Kaunas, 2015**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Rokas Velišauskas

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

Baigiamojo darbo „Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2015 m. Gegužės mėn. 19 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Roko Velišausko**, baigiamasis darbas tema „Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

---

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

---

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
Prof. E.Valatka

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

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3  
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. vasario mėn. 12 d.

---

**MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS**

Išduota studentui (-ei) **Rokui Velišauskui**

1. Darbo tema: „Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės“
  2. Darbo tikslas – naudojant degtą dolomitą pagaminti granuliuotą ir mikroelementais praturtintą kalcio magnio fosfatų mišinį bei sukurti principinę technologinę schemą, skirtą pašariniams fosfatams gaminti
- uždaviniai:
1. Nustatyti optimalias kalcio magnio fosfatų gavimo sąlygas ir skaidymo metu gautos pulpos cheminės sudėties priklausomybę nuo jos gavimo būdo;
  2. Ištirti ir įvertinti žaliavų drėgnio įtaką granuliavimo procesui ir granuliuoto produkto savybėms;
  3. Įvertinti skirtingų granuliatorių tinkamumą pašariniams fosfatams gaminti;
  4. Ištirti ir įvertinti kalio ir mikroelementų įtaką kalcio magnio fosfatų granuliavimui bei jų savybėms;
  5. Sukurti principinę technologinę pašarinių fosfatų gavimo schemą.
3. Darbo sudėtinės dalys:
- 3.1. Santrauka
  - 3.2. Turinys
  - 3.3. Įvadas
  - 3.4. Literatūros apžvalga
  - 3.5. Metodinė dalis
  - 3.6. Rezultatai ir jų analizė
  - 3.7. Išvados
  - 3.8. Bibliografinių nuorodų sąrašas
  - 3.9. Autoriaus CV

Užduoties išdavimo data 2015 m. vasario mėn. 10 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 20 d.

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

2015-02-10  
(parašas, data)

Užduotį gavau: Rokas Velišauskas  
(studento vardas, pavardė)

2015-02-10  
(parašas, data)

Velišauskas R. Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / darbo vadovas doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.  
Kaunas, 2015. 68 psl.

## SANTRAUKA

Magistro baigiamojo darbo tema – „Pašarų mineralinių priedų gavimas ir savybės“. Šiame darbe buvo naudojamas gamtinis mineralas – dolomitas, nuosėdinė karbonatinė uoliena, sudaryta iš to paties pavadinimo, mineralo ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) su nedidele dalimi kitų mineralų – kalcito, rečiau gipso, molio mineralų ir geležies oksidų – priemaišų.

Darbe buvo tirta kaitinto dolomito cheminė sąveika su fosforo rūgštimi, vertinant gauto produkto tinkamumą granuliavimo procesui bei pateiktos gamtinio dolomito panaudojimo pašariniams fosfatams gaminti technologinės rekomendacijos. Atliktas kalcio magnio fosfatų granuliavimas būgniniu ir pseudoverdančio sluoksnio granulatoriumi. Taip pat atlikta IR spektro analizė, atominė absorbcinė spektrinė analizė, rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, fosforo pentoksido koncentracijos nustatymas bei kalcio ir magnio oksidų koncentracijų nustatymai.

Granulimetrinė kalcio magnio fosfato sudėtis priklauso nuo pasirinkto granuliavimo būdo ir nuo pradinės granuliuojamos medžiagos drėgmės kiekio. Mažėjant medžiagos drėgmei kartu mažėja stambiausios ( $> 5$  mm) frakcijos kiekis ir didėja kitų frakcijų kiekis: granuliuojant būgniniu granulatoriumi, optimali žaliavų drėgmė, norint gauti didžiausią (56,35 %) produkcinės frakcijos (1 – 3 mm) kiekį žaliavų mišinyje, sudaro nuo 22 % iki 26 %; granuliuojant pseudoverdančio sluoksnio granulatoriumi, optimali žaliavų drėgmė, norint gauti didžiausią (78,32 %) produkcinės frakcijos (0,5 – 2 mm) kiekį žaliavų mišinyje sudaro nuo 2,00 % iki 10,00 %. Galima teigti, kad tarp granulių dydžio ir jų stiprio galioja tiesioginė priklausomybė, mažėjant granulių dydžiui mažėja ir granulių stipris. Kalcio magnio fosfatų sumaišymo su  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ir mikroelementų (Fe, Zn, Cu, Se) sulfatais bei granuliavimo metu, tarp jų nevyksta cheminė sąveika, t. y. nesusidaro nauji cheminiai junginiai. Šių komponentų pridėjimas mažai keičia granuluoto produkto savybes.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, pateiktos technologinės rekomendacijos ir principinė technologinė schema kalcio magnio fosfatams su K ir ME gaminti.

Darbo apimtis puslapiai 68, jį sudaro santrauka, paveikslų ir lentelių sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimo rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, išvados, literatūros sąrašas, priedai ir gyvenimo aprašymas. Darbe yra 27 paveikslai ir 12 lentelių.

Velišauskas R. Mineral Feed Additives Preparation and Properties. Master's Final Work / Supervisor doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Physical and Inorganic Chemistry. Kaunas, 2015. 68 p.

## SUMMARY

The topic of Master's thesis – „Preparation and properties of mineral forage additives”. In this work we used a natural mineral - dolomite, which is a sedimentary carbonate rock composed of the mineral ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) having the same name, and a small number of other mineral impurities - calcite, sometimes plaster, clay minerals and iron oxides.

The paper investigates the chemical interaction of heated dolomite with phosphoric acid, by assessing the suitability of the obtained product for granulation process and the proposed technological recommendations of the use of natural dolomite for the production of forage phosphates. Granulation of calcium magnesium phosphate was carried out by drum and fluidized bed granulator. In addition, the IR spectrum, atomic absorption spectrum and X-ray diffraction analyses were carried out, as well as the concentrations of phosphorus pentoxide, calcium oxide and magnesium oxide were determined.

Granulometric composition of calcium magnesium phosphate depends on the chosen method of granulation and on the starting moisture content of granulated material. Reduction of moisture leads to the decrease in the quantity of the largest ( $> 5$  mm) fraction, and to the increase of other fractions: in order to produce the highest amount (56,35 %) of the product fraction (1 – 3 mm) by using drum granulator, the optimal moisture of raw material is between 22% and 26%; while granulating in a fluidized bed granulator, in order to obtain the highest amount (78.32%) of the product fraction (0.5 - 2 mm), the optimal moisture content of raw materials is from 2 % to 10 %. It can be stated that there is a direct relationship between the particle size and their strength, i.e., the smaller the grain size decreases, the lower the strength of the granules. Mixing of calcium magnesium phosphate with  $\text{K}_2\text{SO}_4$  as well as with the sulfates of microelements (Fe, Zn, Cu, Se) during the granulation process, does not cause a chemical reaction to occur, therefore new chemical compounds are not formed. Addition of these components changes granular properties little.

Based on obtained the results, the technological guidelines and principal technological scheme for the production of calcium magnesium phosphate with K and ME were proposed.

The volume of the work is 68 pages and consists of summary, a list of figures and tables, introduction, literature review, methodology part, results and discussion, technological recommendations, conclusions, references, appendices and CV. The work contains 27 figures and 12 tables.

## TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	7
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	8
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	10
1.1. Granuliavimas .....	10
1.1.1. Granuliavimo mechanizmas .....	10
1.1.2. Granuliuoto produkto savybės .....	11
1.2. Granulatoriai ir jų naudojimo sritys .....	13
1.2.1. Būgninis granulatorius .....	13
1.2.2. Verdančio sluoksnio granulatorius.....	14
1.2.3. Granuliavimo ciklas .....	17
1.3. Pašariniai priedai ir jų klasifikavimas .....	18
1.4. Pašarinių priedų gamyba .....	23
2. METODINĖ DALIS .....	26
2.1. Pradinių medžiagų charakteristika .....	26
2.2. Skaidymo metodika.....	26
2.3. Granuliavimo metodika.....	27
2.4. Analizės metodai .....	28
2.4.1. Cheminės analizės metodai .....	28
2.4.2. Instrumentinės analizės metodai .....	29
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	30
3.1. Dolomito skaidymas fosforo rūgštimi.....	30
3.2. Pašarų priedų granuliavimas naudojant būgninį granuliatorių.....	32
3.3. Pašarų priedų granuliavimas naudojant pseudoverdančio sluoksnio granuliatorių .....	44
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS .....	52
IŠVADOS.....	54
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	55
PRIEDAI.....	57
GYVENIMO APRAŠYMAS.....	68

## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Aglomeracijos proceso aiškinimas.....	10
2 pav. Būgninio granulatoriaus konstrukcija .....	13
3 pav. Medžiagos judėjimo būdai būgniniame granulatoriuje .....	14
4 pav. Verdančio sluoksnio granulatorius .....	15
5 pav. Srautų skverbimosi pro grūdinės įkrovos pseudoverdantį sluoksnį .....	16
6 pav. Procesai vykstantys pseudoverdančio sluoksnio granulatoriuje .....	17
7 pav. Būgninis granulatorius .....	27
8 pav. Pseudoverdančio sluoksnio granulatorius .....	27
9 pav. Produkto, gauto granuliuojant pulpą, kuri skaidymo metu buvo neaušinama, granulimetrinė sudėtis .....	34
10 pav. Produkto, gauto granuliuojant pulpą, kuri skaidymo metu buvo aušinama, granulimetrinė sudėtis .....	34
11 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, kai granuliavimui naudota pulpa, kuri skaidymo metu nebuvo aušinama .....	35
12 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, kai granuliavimui naudota pulpa, kuri skaidymo metu buvo aušinama.....	35
13 pav. Granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo žaliavų drėgmės .....	36
14 pav. Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, esant skirtingam drėgmės kiekiui žaliavų mišinyje (%): .....	37
15 pav. Produktų, gautų granuliuojant su sausu K ir ME mišiniu (Nr. 3) ir su elementų vandeniniu tirpalu (Nr. 4), granulimetrinė sudėtis .....	38
16 pav. Produktų, a – gautų granuliuojant su sausu K ir ME mišiniu (Nr. 3) ir b – su elementų vandeniniu tirpalu (Nr. 4), statiniai stipriai .....	39
17 pav. Granuliuoto produkto, gauto iš karto po skaidymo į pulpą sudėjus K ir ME (bandys Nr. 5), granulimetrinė sudėtis .....	41
18 pav. Granuliuoto produkto, gauto iš karto po skaidymo į pulpą sudėjus K ir ME (bandys Nr. 5), statinis granulių stipris .....	41
19 pav. Būgniniu granulatoriumi sugranuliuotų kalcio magnio fosfatų rentgeno difrakcinės analizės kreivės .....	42
20 pav. Kalcio magnio fosfatų IR spektrai.....	43
21 pav. Granulių masės pokytis dėl sugertos drėgmės.....	44
22 pav. Produkto granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo purškimui sunaudoto tirpalo tūrio, esant skirtingai žaliavų drėgmei .....	48



23 pav. Kalcio magnio fosfatų rentgeno difrakcinės analizės kreivės .....	49
24 pav. Kalcio magnio fosfatų mišinio IR spektrai.....	49
25 pav. Granulių masės pokytis dėl sugertos drėgmės.....	50
26 pav. Dulkėtumo tyrimas. ....	51
27 pav. Principinė technologinė granuliuotų kalcio magnio fosfatų su K ir ME gamybos schema .....	52

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Įvairūs granulatoriai ir jų naudojimo sritys .....	13
2 lentelė. Verdančio sluoksnio granulatoriaus privalumai ir trūkumai .....	15
3 lentelė. Makroelementų poreikis karvėms .....	23
4 lentelė. Mikroelementų poreikis karvėms .....	23
5 lentelė. Degto dolomito charakteristika .....	31
6 lentelė. $P_2O_5$ , CaO ir MgO koncentracijų priklausomybė nuo $H_3PO_4$ koncentracijos, kai degto dolomito skaidymui naudojama 40 % rūgšties perteklius (nuo stochiometrinio), o skaidymo trukmė – 45 min .....	31
7 lentelė. Žaliavų mišinio ir granuliuoto produkto rodikliai .....	33
8 lentelė. Bandinių granuliuotų būgniniu granulatoriumi K ir ME koncentracijos bei pH.....	39
9 lentelė. Žaliavų mišinio ir granuliuoto produkto rodikliai .....	40
10 lentelė. Bandinio, granuliuoto būgniniu granulatoriumi K ir ME koncentracijos bei pH.....	40
11 lentelė. Pseudoverdančio sluoksnio granulatoriaus parametrai, proceso metu .....	45
12 lentelė. K ir ME kocentracijos bei pH bandiniuose, gautuose naudojant pseudoverdančio sluoksnio granuliatorių .....	46

## ĮVADAS

Lietuvos, kaip ir kitų valstybių, gerovę nemaža dalimi lemia žemės gelmėse esančios naudingosios iškasenos. Nors Lietuvoje nėra retųjų ar brangiųjų metalų, deimantų kasyklų ar dujų telkinių, tačiau yra dideli žvyro, smėlio, molio, kalkių, anhidrito ir dolomito klodai. Racionalus turimų išteklių naudojimas – viena iš prioritetinių šalies plėtros sričių, nes savų žaliavų ir išteklių efektyvus, kompleksinis perdirbimas, mažina šalies ūkio priklausomybę nuo užsienio rinkų. Viena iš tokių Lietuvoje esančių, bet nevisapusiškai naudojamų žaliavų yra dolomitas. Tai gamtinis mineralas sudarytas iš kalcio ir magnio karbonatų. Dažniausiai jis naudojamas statybų bei trąšų pramonėje, kelių tiesimo darbuose. Smulkintas dolomitas tiesiogiai naudojamas rūgščioms dirvoms kalkinti arba kaip priedas įvairių trąšų fizikinėms – cheminėms savybėms gerinti. Žinoma, kad apdorojus dolomitą mineralinėmis rūgštimis, gaunami kalcio ir magnio druskų vandeniniai tirpalai, kurie tiesiogiai arba kaip priedai naudojami skystosioms ir granuliuotoms trąšoms gaminti. Iš dolomito galima išgauti kaitrai atsparų magnio oksidą, tinkamą termoizoliaciniam pluoštui ir gumų užpildui gaminti..

Plečiant dolomito naudojimo sritis tikslinga ištirti ir įvertinti jo naudojimo gyvulių pašariniams priedams gaminti galimybes. Šis gamtinis mineralas galėtų sėkmingai pakeisti anksčiau pašarų priedams gaminti naudotas įvairias gyvulių atliekas, kurių perdirbimas sustabdytas norint išvengti pavojingų ligų (pvz., kempinligė), protrūkių. Tai būtų pigi, lengvai iškasama ir ekologiniu požiūriu gana švari vietinė žaliava. Dolomito pagrindu gautas kalcio ir magnio fosfatų mišinys, į kurį galima pridėti ir kitų gyvuliams reikalingų maisto medžiagų, išplėstų ir praturtintų jau esamą pašarinių priedų asortimentą. Nors paprastai gyvulių pašarų priedai būna miltelių arba, kad būtų išvengta dulketumo ir susigulėjimo, smulkių granuliuotų pavidalo, tačiau parinkus tinkamas granuliavimo sąlygas būtų galima gauti įvairius granuliuotus produktus.

**Darbo tikslas:** naudojant degtą dolomitą pagaminti granuliuotą ir mikroelementais praturtintą kalcio magnio fosfatų mišinį bei sukurti principinę technologinę schemą, skirtą pašariniams fosfatams gaminti.

**Darbo uždaviniai:** nustatyti optimalias kalcio magnio fosfatų gavimo sąlygas ir skaidymo metu gautos pulpos cheminės sudėties priklausomybę nuo jos gavimo būdo; ištirti ir įvertinti žaliavų drėgnio įtaką granuliavimo procesui ir granuliuoto produkto savybėms; įvertinti skirtingų granuliatorių tinkamumą pašariniams fosfatams gaminti; ištirti ir įvertinti kalio ir mikroelementų įtaką kalcio magnio fosfatų granuliavimui bei jų savybėms; sukurti principinę technologinę pašarinių fosfatų gavimo schemą.

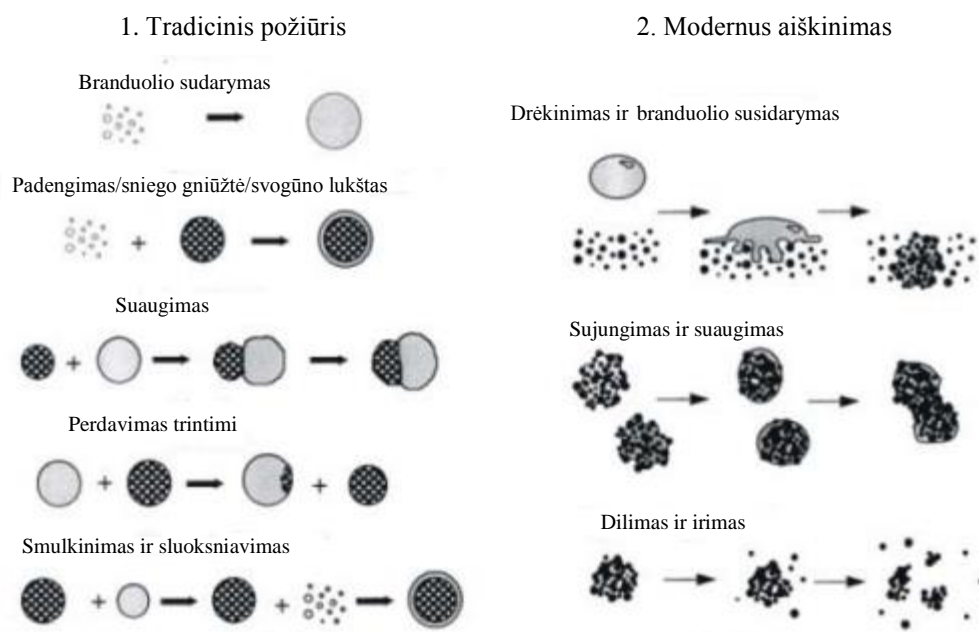
# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Granuliavimas

Granuliavimas – dirbtinis smulkių aglomeratų ir miltelių pavidalo medžiagų virsmo granuluotomis (t.y. beveik vienodomis stambesnėmis dalelėmis – granulėmis) procesas. Daugeliu atvejų granuluoti produktai yra pranašesni už miltelių pavidalo, nes pasižymi geresnėmis fizikinėmis savybėmis: ilgiau išlieka birūs, lengviau sijojami, nedulka, sumažėja produkcijos nuostoliai. Granuliavimas plačiai taikomas maisto, farmacijos, trąšų, metalurgijos, biokuro, polimerų pramonėje tai pat gaminant katalizatorius.

### 1.1.1. Granuliavimo mechanizmas

Pirminė granuliavimo stadija yra aglomeracija – natūralus procesas, kurio metu pavienės smulkiosios dalelės jungiasi į vientisą granulę. Šis procesas plačiai tyrinėjamas, įvairiai aiškinamas ir nuolat tobulinamas. Aglomeracijos proceso aiškinimo palyginimas pateiktas 1 paveiksle [1].



**1 pav.** Aglomeracijos proceso aiškinimas.

1 – Sastry and Fuerstenau, 1973 m., 2 – Ennis and Litster, 1997 m.

Tradicinio požiūrio atveju medžiagų aglomeracijos procese dalyvauja tik sausos medžiagos, todėl jis įmanomas tik esant pakankamai dideliam medžiagų plastiškumui ir pakankamo dydžio adhezijos jėgoms. Kadangi tai sudėtingas procesas, tai kiekviena stadija gali būti aiškinama ir aprašoma atskirai.

- Branduolio sudarymas – vienodos prigimties, bet skirtingo dydžio dalelės jungiasi tarpusavyje sudarydamos mažą pradinę granulę arba branduolį (aglomeratą). Esant šiam mechanizmui, sistemoje mažėja pirminių miltelių pavidalo dalelių skaičius daugėja granulių.
- Padengimas/sniego gniūžtė/svogūno lukštas – smulkios dalelės jungiasi ant susidariusios pradinės granulės paviršiaus. Tai mažina pirminių dalelių skaičių bei masę, tačiau didina pačios granulės masę, kai jų skaičius išlieka pastovus.
- Suaugimas – susidurdamos dvi granulės, suformuoja vieną granulę. Po susidūrimo susidaro hantelio formos tarpinis produktas. Susidūrimas yra sėkmingas tik tuomet, kai tarp granulių veikiančios jėgos sugeba išlaikyti granules kartu t.y. geba sudaryti tarpinį produktą. Suaugimas mažina bendrą granulių skaičių, tačiau nekeičia jų bendros masės.
- Perdavimas trintimi – įvyksta kai medžiaga yra perduodama trinantis granulėms vienai į kitą. Šis mechanizmas labai nežymiai keičia tiek granulių ir smulkių dalelių skaičių tiek jų masę, ir yra iki galo neištirtas.
- Smulkinimas ir sluoksniavimas – šiuo atveju stambesnės granulės smulkina mažesnes į fragmentus, kurie vėliau prilimpa prie stambesniųjų granulių paviršiaus sudarydamos sluoksnius. Mažėja granulių skaičius, daugėja mažų dalelių skaičius, didėja didelių granulių skaičius, tačiau bendra masė išlieka nepakitusi.

Modernaus aiškinimo atveju, aglomeracija vyksta skystai fazei drėkinant sausą medžiagą ir adhezijos bei kohezijos jėgų poveikyje susidarant branduoliams. Toliau branduoliai sąveikauja tarpusavyje ir suauga sudarydami mažiau ar daugiau taisyklingo rutulio formos granulę. Kartu su suaugimo stadija vyksta ir dilimo procesas, kurio metu mažos dalelės atskyla nuo vienu susidariusių brandulių ir vėl susijungia su kitais.

### **1.1.2. Granuliuoto produkto savybės**

Granulės turi būti mechaniškai tvirtos, kad nesideformuotų ar nesitraiškėtų jas sandėliuojant. Geriausia granulių forma yra sferinė, nes tada jos būna mechaniškai stipresnės, mažiau susitrina beriant, turi mažiausią paviršiaus plotą. Granuliavimo metodo parinkimas priklauso nuo

granuliuojamos medžiagos fizikinių ir cheminių savybių. Granulių kokybei turi įtakos šie faktoriai [2]:

- žaliavų rūšis ir jų smulkumas;
- drėgmės kiekis žaliavų mišinyje ir granulėse;
- judėjimo režimas (granuliatoriaus nuolydis ir sukimosi greitis) granuliatoriuje;
- granuliavimo įranga ir metodas;
- rišamosios medžiagos rūšis ir savybės;
- drėkinančio skysčio prigimtis, paviršiaus įtempimas bei dalelių drėgnumas.

Pagrindinės granuliuoto produkto kokybę apibūdinančios savybės [3]:

- Higroskopiškumas – nusako medžiagų gebėjimą iš oro sugerti drėgmę. Didelis higroskopiškumas padidina granulių susigulėjimą, pablogina jų birumą, granulės praranda stiprį. Higroskopiškumą įvertina higroskopinis taškas, išreiškiamas procentais (%). Vandenyje tirpių druskų higroskopinis taškas ( $h$ ) išreiškiamas vandens garų virš sotaus druskos tirpalo dalinio slėgio ( $p_a$ ) santykiu su oro prisotinto vandens garų slėgiu ( $p$ ), esant tam tikrai temperatūrai:

$$h = \frac{p_a}{p} \cdot 100, \% \quad (1)$$

- Granuliometrinė sudėtis – nusako skirtingų dydžio dalelių kiekį ir santykį. Dalelių dydis nustatomas sijoiant į skirtingo dydžio frakcijas ir išreiškiamas procentais. Sijojimas – mišinio dalelių atskyrimo pagal jų dydį vienu ar keliais sietais procesas. Granulių, praėjusių per tam tikro akučių dydžio sietą, diametras pažymimas su minuso ženklu, o granulių, likusių ant sieto, dydis žymimas su pluso ženklu. Trašų frakcija pažymima viršutine ir žemutine granulių dydžio riba.
- Granulių stipris, kuris nusakomas kaip jėga, reikalinga sutrupinti (sugniuždyti) atskiras daleles. Ši jėga gali būti išreiškiama N/granulei arba MPa.
- Granulių drėgmė – vanduo, pašalintas iš granulių, jas šildant ir naudojant specialią įrangą.
- Segregacija – skirtingas dalelių judėjimas mišinyje dėl skirtingo dydžio, formos ir tankio. Ilgesnį laiką granules laikant tiek palaidas, tiek maišuose, jos išsisluoksniuoja.
- Piltinis laisvai supiltų trašų tankis – medžiagos, laisvai supiltos į konteinerį, tūrio vieneto masė.
- Granulių susigulėjimas – tai sulipusios masės susiformavimas iš atskirų dalelių. Susigulėjimas mažina birumą, transportavimo galimybes. Susigulėjimą nulemia tarpusavyje susijusios kai kurios granulių savybės: granulių stipris, higroskopiškumas,

tirpumas, cheminė sudėtis, drėgmė, granulimetrinė sudėtis, granuliu forma, taip pat saugojimo sąlygos – granuliu sluoksnio storis, meteorologinės aplinkos sąlygos [3].

## 1.2. Granuliatoriai ir jų naudojimo sritys

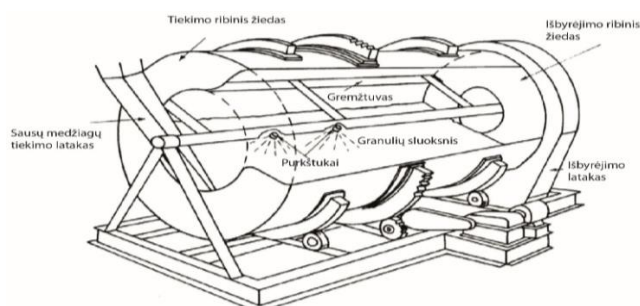
Įvairiose pramonės šakose priklausomai nuo gaminamo produkto ir užduotų jo fizikinių cheminių savybių naudojama daug skirtingų rūšių įrenginių (1 lentelė), skirtų šio proceso vykdymui [1].

**1 lentelė.** Įvairūs granuliatoriai ir jų naudojimo sritys

Granuliatoriai	Naudojimo sritys
Sraigtiniai granuliatoriai	Keramikoje, chemijoje, farmacijoje
Centrifginiai granuliatoriai	Farmacijoje; trąšų pramonėje
Purkštukiniai granuliatoriai (priliacija)	Maisto, dažų, trąšų pramonėje; keramikoje
Presavimo granuliatoriai (ekstruzija, kompaktavimas, tabletavimas)	Farmacijoje; organinėje ir neorganinėje chemijoje; plastiko, metalo, keramikos, trąšų pramonėje; pašarų gamyboje

### 1.2.1. Būgninis granuliatorius

Būgniniai granuliatoriai (2 pav.) yra plačiausiai naudojami trąšų pramonėje tai pat kitose pramonės šakose. Tai didelės talpos ir našumo granuliatoriai. Granuliatorių sudaro besisukantis pasviręs cilindras, kurio sukimosi greitis yra parenkamas toks, jog produkcinių granuliu išeiga būtų didžiausia. Granuliatoriaus pasvirimo kampas gali būti nuo 0 iki 10°. Didesnis kaip 10° pasvirimo kampas užtikrina gerą granuliu judėjimą, tačiau nepasiekiamas reikiamas produkto klasifikavimas ir gaunamos įvairaus dydžio granulės, todėl dažniausiai šis polinkio kampas būna 1–2°. Būgno viduje įrengti kreipiamieji elementai, tolygiai paskirstantys mišinį.

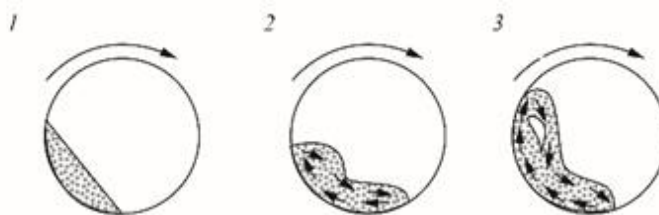


**2 pav.** Būgninio granuliatoriaus konstrukcija

Toje būgno dalyje, kur yra tiekiamas drėkinamasis skystis, turi būti užtikrintas geras dalelių maišymasis. Prilipusių ant aparato sienelių aglomeratų pašalinimui, būgno viduje yra įrengiami

gramdikliai, nors kai kurių medžiagų kaupimasis gali pagerinti granuliavimo procesą. Sumaišytas ir sudrėkintas mišinys gali būti tiesiogiai išpurkštas su vandeniu, tirpalais ar suspensijomis ar išpučiamas su garu. Returo santykis šiuose granuliuojimuose yra nuo 1:3 iki 1:6. Būgno užpildymo granuliuojama medžiaga laipsnis – 20–30 %. Būgno užpildymo laipsnis ir granuliavimo laikas yra kontroliuojami būgno ilgio, kuris būna nuo 2 iki 10 kartų didesnis už būgno skersmenį.

Priklausomai nuo būgno sukimosi greičio – galimi keli medžiagos judėjimo būdai granuliuojimuose (3 pav.).



**3 pav.** Medžiagos judėjimo būdai būginiame granuliuojimuose:

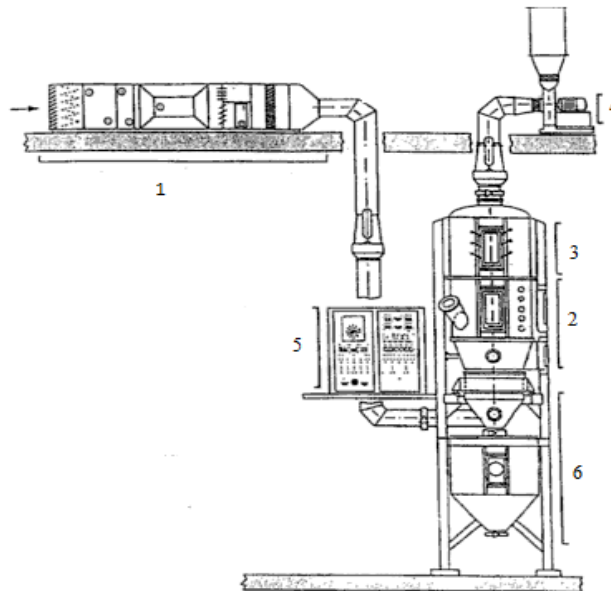
- 1) slydimas
- 2) pakopinis
- 3) banginis

Jeigu būgno sukimosi greitis yra per mažas, medžiaga slysta būgno vidine dalimi nesudarydama pakopinio judėjimo ir medžiaga blogai granuliuojasi, gaunamos prastų savybių granulės, didelis returo santykis lyginant su pradine žaliava. Kai būgno sukimosi greitis yra per didelis, pasireiškia nepageidautinas banginis medžiagos judėjimas. Susidarančios granulės greitai juda būgne, nespėdamos sudaryti produkcinės frakcijos, krisdamos granulės daužosi viena į kitą, todėl mažėja granulių masė. Geriausių savybių produkcinės granulės susidaro esant pakopiniam medžiagos judėjimui. Būgno sukimo greitis parenkamas priklausomai nuo granuliuojamos medžiagos savybių [5].

### 1.2.2. Verdančio sluoksnio granuliuojimas

Verdančio sluoksnio granuliuojimuose medžiagos dalelėms yra suteikiamas judesys priešpriešinio oro srauto arba oro srauto judančio ta pačia kryptimi pagalba. Priešingai nei kituose granuliuojimuose, kuriuose dalelės yra veikiamos mechaninių jėgų poveikyje. Granulės gali būti gaunamos ir iš tirpalų ar suspensijų tuo pat metu jas džiovinant karštų dujų sraute. Taip pat juose galima granulės gauti iš karštų lydalu šalto oro sraute. Šie granuliuojimai plačiai naudojami farmacijos, maisto, trąšų, būtinių chemijos bei kitose pramonės šakose.

Paveiksle 4 yra pateikiama verdančio sluoksnio granuliuojimo konstrukcija. Oro paruošimo bloke oras yra pašildomas arba atšaldomas ir iš jo pašalinama drėgmė. Toks oras yra tiekiamas per granuliavimo kameros apačioje esančią perforuotą pertvarą.



**4 pav.** Verdančio sluoksnio granulatorius: 1 – oro paruošimo blokas, 2 – granuliacijos kamera, 3 – dalelių filtras, 4 – išeinančio oro turbina, 5 – valdymo pultas, 6 – granulų surinktuvas

Tirpalas yra disperguojamas ir išpurškiamas, automatiniu purkštuku, esančiu granuliavimo kameros viršuje arba apačioje, tiesiai į verdantį sluoksnį. Išeinančiame iš granulatoriaus ore esančios dulkės yra sulaikomos rankoviniuose filtruose arba ciklonuose. Kartais granuliavimui naudojamas ne oras, o azotas, norint užkirsti kelią galimam sprogimui dirbant su sprogiomis arba degiomis medžiagomis.

Verdančio sluoksnio granulatoriaus privalumai ir trūkumai pateikti 2 lentelėje [5].

**2 lentelė.** Verdančio sluoksnio granulatoriaus privalumai ir trūkumai

Privalumai	Trūkumai
<p>Didelis tūrinis intensyvumas Nereikalingas papildomas granulų džiovimo etapas Paprasčiausia konstrukcija, kompaktiška įranga Galima lengvai gauti mažiausios frakcijos granules (1 mm) Gaunamos didelio stiprio sluoksnuotos granulės iš tirpalų Geras šilumos ir masės perdavimo santykis</p>	<p>Būtina nuolatinė proceso parametrų kontrolė Brangus oro paruošimas Reikalinga papildoma oro valymo įranga</p>

Sluoksnio pseudoverdančiai būsenai palaikyti darbinis oro srauto greitis ( $w$ ) turi būti intervale  $w_{ps} < w_{iš} < w_{iš}$ , kai  $w_{ps}$  – kritinis greitis, o  $w_{iš}$  – išnešimo arba dalelių laisvo sklaidymo greitis. Darbinio ir pseudovirimo pradžios greičių santykis vadinamas pseudovirimo koeficientu ir šyvimas  $K_{ps}$ :

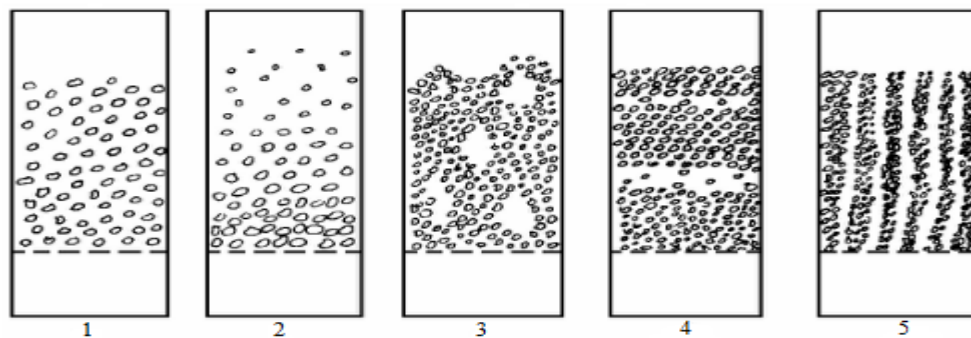
$$K_{ps} = w / w_{ps}. \quad (2)$$



Pseudovirimo koeficientas apibūdina dalelių maišymosi intensyvumą. Kiekvienam konkrečiam procesui nustatoma optimali  $K_{ps}$  vertė, intensyvus dalelių maišymasis pasiekiamas tada, kai  $K_{ps} = 2$ . Reikia pabrėžti, kad pseudoverdančio sluoksnio struktūra priklauso nuo to, koks srautas (skysčio ar dujų) grūdinio sluoksnio daleles pakelia į pseudoverdančią būseną.

Tolyginis pseudoverdantis sluoksnis gaunamas lašų pavidalo skysčių srautui pakeliant daleles į pseudoverdančią būseną (4 pav. 1). Šiuo atveju srauto greičiui viršijus  $w_{ps}$ , susidaro sąlygos sluoksnio aukščiui tolygiai didėti be didesnių sluoksnio viršutinės ribos svyravimų.

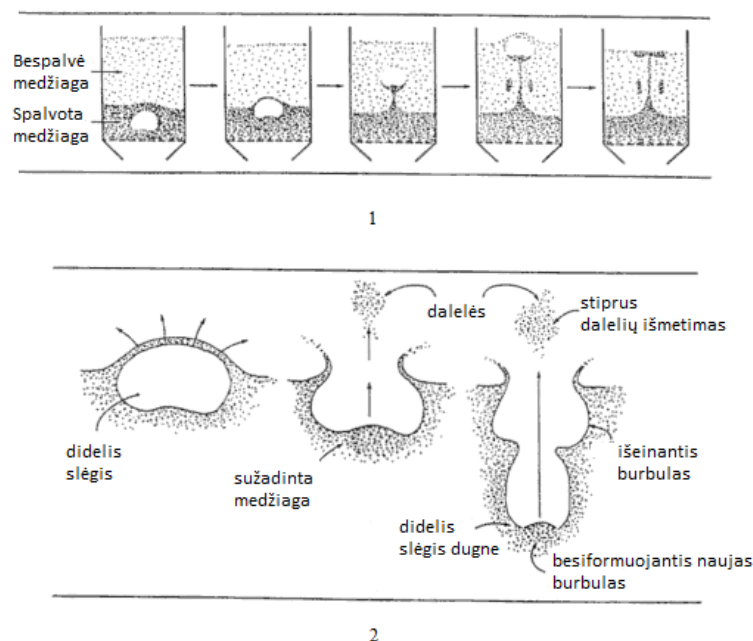
Realių procesų metu pseudoverdantis grūdelių pavidalo medžiagos sluoksnis dažniausiai yra sudaromas dujų srauto. Paprastai gaunamas netolygus pseudoverdantis sluoksnis, kuriam būdingi dideli pseudovirimo skaičiai (4 pav. 2). Tačiau dalis dujų juda ne tik tankia mase, bet ir gana dideliais burbulais (4 pav. 3). Šie burbulai atsiskirdami iš sluoksnio suyra, dėl to sluoksnio aukštis smarkiais svyruoja.



**5 pav.** Srautų skverbimosi pro grūdinės įkrovos pseudoverdančią sluoksnį: 1 – tolygusis skysčio judėjimas, 2 – tolygusis dujų judėjimas, 3 – dujų burbulų judėjimas, 4 – stūmoklinis dujų judėjimas, 5 – judėjimas atvirais pseudoverdančio sluoksnio kanalais

Didėjant dujų greičiui ir  $K_{ps}$ , sluoksnio netolygumas ir burbulų dydis didėja (kai kada jis gali prilygti aparato skersmeniui), tuomet prasideda virš burbulų esančių dalelių sluoksnio stūmoklinis judėjimas (4 pav. 4). Burbulams ištrūkstant iš pseudoverdančio sluoksnio, dalis sluoksnio pametėjama į viršų, todėl dalelės yra išnešamos kartu su dujų srautu. Toks pseudovirimas kartais vadinamas stūmokliniu. Dėl stūmoklinio pseudovirimo pablogėja kontaktas tarp dalelių ir dujų, todėl pablogėja proceso sąlygos. Jeigu į pseudoverdančią būseną pakeliamos smulkios sulipusios medžiagos dalelės, tai, kai srauto greičiai nedaug didesni už  $w_{ps}$ , susidaro per visą sluoksnį einantys atviri kanalai (4 pav. 5), dėl kurių gali būti pažeistas sluoksnio tolygumas. Šiuo atveju daug dujų prateka tokiais kanalais, t. y. dujų srautas peršoka arba aplenkia nepaliesdamas viso sluoksnio dalelių. Didėjant dujų greičiui, šie kanalai dažnai visai išnyksta arba išlieka tik sluoksnyje, esančiame tiesiai virš atraminio paskirstymo tinklelio [6].

Verdančio sluoksnio granuliacijoje vykstantys procesai (5 pav.) priklauso nuo granuliuojamos medžiagos savybių ir nuo proceso parametrų.



**6 pav.** Procesai vykstantys pseudoverdančio sluoksnio granuliacijoje: 1 – medžiagos maišymasis, 2 – medžiagos išnešimas

### 1.2.3. Granuliavimo ciklas

Stambių (produkcijai netinkamų) dalelių smulkinimas ir jų bei per smulkių dalelių grąžinimas į granuliaciją vadinamas granuliavimo ciklu (returu arba reciklu). Returas susidaro dėl skirtingo dydžio (neatitinkančio standartų) granulių susidarymo po granuliaciją. Ir jis gali būti apibūdinamas kaip granuliavimo efektyvumą ribojantis faktorius. Tačiau yra atvejų, ypač būgininiuose granuliacijose, kai returas yra naudingas, t.y.:

- turimose žaliavose skysčio ir kietos medžiagos santykis yra per didelis norint gauti tinkamo dydžio granules;
- reikia sudaryti granuliavimo centrus, norint gauti kokybišką produktą.

Returas naudojamas paprastai tada, kai aglomeruojasi lengvai tirpios druskos arba žaliavos, kuriose yra daug vandens. Tada jis tampa vandens balansą reguliuojančiu faktoriumi. Vandens balansas siejamas su dideliais returo santykiais, ir tai lemia didesnę produkcijos kainą.

Granuliavimo efektyvumas apibūdinamas po granuliaciją išėjusių tinkamų produkcijai granulių masės dalimi procentais. Netinkamos produkcijai granulių masės santykis su reikalaujamo dydžio granulių mase vadinamas returo santykiu. Pavyzdžiui, jei granuliavimo efektyvumas yra 20 %, tai returo santykis yra 4:1.

Taigi, galima teigti, kad returas yra svarbus ir būtinas granuliavimo procese, nes žaliavų mišiniui praėjus vieną kartą pro granuliatorių, dalis susidariusių granulių, neatitinka reikalaujamo dydžio ir turi būti grąžintos, be to returas taip pat generuoja granuliavimo centrus bei stabilizuoja granuliavimo procesą [4].

### 1.3. Pašariniai priedai ir jų klasifikavimas

Pašarai – natūralios, iš dalies apdorotos medžiagos ir produktai bei pašarų priedai, skirti gyvūnų mitybai [7]. Pašarų priedai – medžiagos ar preparatai, gerinantys pašarų virškinimą, skatinantys ūkinės paskirties gyvūnų produktyvumą ir tenkinantys jų mitybos poreikius įvairiais augimo laikotarpiais bei mažinantys žalingą gyvūnų maisto medžiagų apykaitos produktų (ekskrementų) poveikį aplinkai [7].

Remiantis 2003 m. rugsėjo 22 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentu (EB) Nr. 1831/2003 pašarų priedai skirstomi į kategorijas [8].

Technologiniai priedai:

- konservantai, antioksidantai;
- emulsikliai, stabilizatoriai, tirštikliai, standikliai, rišamosios medžiagos, taršos radionuklidais reguliavimo medžiagos;
- birumą gerinančios medžiagos, siloso priedai, denatūruojančios medžiagos;
- pašarų užteršimo mikotoksinais mažinimo medžiagos.

Jusliniai priedai:

- dažikliai – medžiagos, kurios pašarams suteikia spalvą ar ją atkuria;
- kvapieji junginiai – medžiagos, kurių įdėjus į pašarus, pagerėja pašaro aromato ir skonio savybės.

Maistiniai priedai:

- vitaminai, provitaminai ir panašaus poveikio gerai apibrėžtos cheminės sandaros medžiagos;
- mikroelementų junginiai;
- aminorūgštys, jų druskos ir analogai;
- karbamidas ir jo produktai.

Zootechniniai priedai:

- virškinamumą gerinančios medžiagos, t.y. medžiagos, kurios sušertos gyvūnams pagerina pašaro suvirškinamumą, paveikdamos pasirinktas pašarines žaliavas;

- žarnyno floros stabilizatoriai, t.y. mikroorganizmai ar kitos apibrėžtos cheminės sandaros medžiagos, kurios, kai sušeriamos gyvūnams, turi teigiamos įtakos žarnyno florai;
- medžiagos, palankiai veikiančios aplinką;
- kiti zootechniniai priedai.

Kokciostatikai ir histomonastatai – Antibiotikų, išskyrus kokciostatikus ar histomonostatus, neleidžiama naudoti kaip pašarų priedų.

Mineralinės medžiagos – tai neorganiniai elementai ar jų junginiai, kurie lieka sudeginus augalų ar gyvūnų organines medžiagas ir zootechninėje praktikoje yra vadinamos žaliaisiais pelenais. Bendras šių medžiagų kiekis pašaruose turi nemažą reikšmę, nes pašarų organinės medžiagos geriau suvirškinamos ir įsisavinamos, kai racione yra optimalus mineralinių medžiagų kiekis ir tinkamas atskirų mineralinių elementų santykis. Kiekvienas mineralinių medžiagų elementas veikia specifiskai ir negali būti pakeistas kitu [7]. Mineralinės medžiagos būtinos organizmo gyvybinių funkcijų palaikymui. Mineralinės medžiagos palaiko natūralią šarmų-rūgščių pusiausvyrą, greitina augimo ir atsistatymo procesus, išskiria energiją iš maistingųjų medžiagų ir padeda susidaryti naujiems audiniams, taip pat dalyvauja susitraukiant raumenims, dujų apykaitoje, nervų sistemos veikloje, krešant kraujui. Organizme jos yra kaip statybinė medžiaga (kalcis, fosforas), kaip elektrolitai vandens druskų pusiausvyrai palaikyti, įeina į kai kurių fermentų struktūrą ir reguliuoja organizmo medžiagų apykaitą, įeina į organizmo organinių junginių (geležis) ir hemoglobino sudėtį [9]. Yra nustatyta 18 svarbiausių gyvūnams mineralinių elementų, kurie pagal jų reikalingą kiekį racionuose skirstomi į dvi grupes: makroelementai ir mikroelementai [7].

Makroelementai – mineraliniai elementai, kurių per dieną gyvūnui reikia nuo vieno gramo iki kelių dešimčių gramų, tai – natris (Na), kalcis (Ca), fosforas (P), magnis (Mg), kalis (K) ir siera (S). Mikroelementai – mineraliniai elementai, kurių per dieną gyvūnui reikia tik mikrogramais ar miligramais, tai – chromas (Cr), kobaltas (Co), varis (Cu), cinkas (Zn), jodas (I), geležis (Fe), manganas (Mn), molibdenas (Mo), selenas (Se), silicis (Si).

Mineraliniai priedai skirstomi į tokius, kuriuose yra daug kalcio, fosforo ir kitus mineralinius priedus. Daug kalcio turintys mineraliniai priedai yra kreida, maltos klintys, gesintos kalkės ir kt. Jie duodami gyvuliams, kai trūksta kalcio ir silpnėja kaulai. Mineraliniai priedai, kuriuose yra fosforo tai – diamonio fosfatas, monoamonio fosfatas, bevandenis dinatrio fosfatas. Jie duodami gyvuliams, kai trūksta fosforo, sumažėja apetitas. Kalcio ir fosforo mineraliniai priedai yra kaulų miltai, trikalčio fosfatas, monokalčio fosfatas, mineralinių medžiagų mišiniai.

Kiti mineraliniai priedai – tai mikroelementų druskos (kobalto chloridas, cinko sulfatas, geležies sulfatas, vario sulfatas, mangano sulfatas, kalio jodidas ir kt.) [10]. Gyvūnų organizmas

su pašarais turi nuolat gauti mineralinių medžiagų, nes iš organizmo jos yra pašalinamos su šlapimu ar kitais būdais. Pavyzdžiui, iš karvės per parą su pienu pašalinama apie 25 g kalcio, 20 g fosforo. Paukščiai mineralinių medžiagų dalį išskiria su kiaušiniais, 56 gramų kiaušinyje yra apie 2 g kalcio ir 0,12 g fosforo. Didžiausią reikšmę gyvūnų mityboje turi Ca, Mg, K, Na, S, Cl ir P [11].

Anijoninės druskos yra mineralinės medžiagos, kurių sudėtyje yra daug anijonų: magnio sulfato, kalcio sulfato, amonio sulfato, kalcio chlorido, amonio chlorido ir magnio chlorido. Anijonų ir katijonų santykis racione turi būti neutralus. Jie turi didelės įtakos medžiagų apykaitos procesams, vykstantiems gyvulio organizme. Svarbiausiais laikomi natrio (Na) ir kalio (K) katijonai bei chloro (Cl) ir sieros (S) anijonai. Manoma, kad kaip tik šie elementai turi didžiausios įtakos rūgštiniam procesams, vykstantiems gyvulio organizme.

Katijonai ir anijonai pašarų davinyje yra apskaičiuojami pagal skirtumą tarp jų – vadinamąjį DCAD rodiklį. Skaičiuojama miliekvivalentais 100 g raciono SM pagal formulę  $(\% \text{Na}/0,023 + \% \text{K}/0,039) - (\% \text{Cl}/0,0355 + \% \text{S}/0,016)$ . Paprastesniu būdu įvertinti, ar raciono DCAD yra neutralus, galima pagal šią formulę:  $(\text{Na} + \text{K}) - (\text{Cl} + \text{S})$ . Sudarant racioną iš pašarų, kuriuose yra skirtingi cheminių elementų, turinčių teigiamus ar neigiamus jonus, kiekiai, galima daryti poveikį organizmo medžiagų apykaitos procesams.

Teigiama, kad pašarų davinys, kuriame yra didesnis anijonų kiekis, padidina kraujo rūgštingumą ir tada išsiskyręs paratiroidinis hormonas skatina greitą kalcio (Ca) rezorbciją iš gyvulio kaulų, o tai apsaugo karves nuo pogimdyminės parėzės ir padidina jų produktyvumą iki 350–500 kg pieno per laktaciją.

Parentant užtrūkusioms karvėms mažai Ca turinčius pašarus – kukurūzų silosą ar cukrinių runkelių griežinius, galima reguliuoti Ca kiekį racione iki 40–60 g per dieną ir taip sumažinti pogimdyminės parėzės pavojų [12].

Kalcis. Gyvūno organizme yra iki 2 % kalcio, didžioji kalcio dalis (98 %) yra netirpių druskų pavidalo, likusi (2 %) yra tirpių junginių pavidalo. Kalcis reikalingas normaliai širdies veiklai, dalyvauja raumenų susitraukimuose, kraujo krešėjime, didina karvių pieningumą, įeina į fermentų sudėtį, kaulų struktūrą. Kalcis geriausiai įsisavinamas, kai jo santykis su fosforu būna 1,5 – 2:1. Kalcio įsisavinimui taip pat turi didelę reikšmę vitaminas D. Mg ir Ca gyvuose organizmuose elgiasi antagonistiškai, jei vartojant maistą į organizmą patenka daugiau Ca jonų, tai iš organizmo pašalinama daugiau Mg jonų ir priešingai. Šis antagonizmas gali sukelti ir dalinę demineralizaciją bei rachitą ar osteomoliaciją [13].

Fosforas. Apie 80 % fosforo randama kauliniame ir dantų audinyje. Jo yra visose organizmo ląstelėse (jis yra DNR sudėtinė dalis). Fosforas gerina apetitą, dalyvauja įvairiose organizmo reakcijose bei procesuose: energijos, baltymų, riebalų, angliavandenių ir vitaminų apykaitoje;

šarmų ir rūgščių pusiausvyros reguliavimo palaikymo procese. Taip pat jis reikalingas kaulų augimo, pieno sintezės, reprodukcijos procesuose. Dėl plataus funkcijų spektro fosforo trūkumas nepasireiškia specifiniais simptomais. Fosforas turi tamprų ryšį su kalciumu. Todėl jo trūkumo požymiai panašūs į kalcio deficito požymius. Be to, fosforą veikia geležis, magnis ir vitaminas D [7].

Magnis. Apie 50 % magnio koncentruojasi kauluose. Kita pusė šio mineralo įeina į raumenų ir fermentų sudėtį. Magnis aktyvuoja baltymų biosintezę, stiprina imuninę sistemą, didina didžiojo prieskrandžio fermentinį aktyvumą. Jis reikalingas raumenims susitraukti. Šio elemento trūkumas sukelia ganyklinę tetaniją (parezę, žolinę karštinę). Liga dažniausiai pasireiškia ganiavos pradžioje, nes jaunoje žolėje daug žalių baltymų ir kalio. Didžiajame prieskrandyje skaidant žaliuosius baltymus susidaro daug amoniako, kuris su kalio pertekliumi trikdo magnio pasisavinimą. Žoliniuose pašaruose ir grūduose magnio nėra daug. Gausus tręšimas azoto ir kalio trąšomis neigiamai veikia magnio pasisavinimą iš žolinių pašarų, todėl ganyklinės parzės profilaktikai reikia naudoti komercinius magnio papildus [11].

Siera yra baltymų ir kitų junginių komponentas. Ji yra sieros turinčių aminorūgščių, vitaminų B1 ir B7 (biotino) sudėtinė dalis. Siera susijusi su azotu. Daug azoto turinčiuose pašaruose yra daug ir sieros. Nustatyta, kad normalus sieros ir azoto santykis racione yra 1:10. Pašaruose sieros trūksta retai, bet gali pasitaikyti tokiu atveju, jei didžiąją žalių baltymų dalį sudaro nebaltyminis azotas. Atrajotojams sieros šaltiniu gali būti ir neorganiniai junginiai (natrio sulfatas, magnio sulfatas ir kt.). Sieros perteklius daro neigiamą įtaką seleno ir vario pasisavinimui bei jų metabolizmui. Galvijai gali apsinuodyti, kai sieros koncentracija didesnė negu 0,4 % raciono sausųjų medžiagų. Apsinuodiję gyvuliai viduriuoja, dėl regėjimo sutrikimo nuolat guli, pasireiškia raumenų spazmai. Reikia žinoti, kad galvijai sieros gali gauti papildomai su vandeniu, nes vandenyje jos koncentracija gali būti didelė. Vanduo gyvuliams girdyti turi būti ištirtas ir atitikti geriamojo vandens kokybės reikalavimus. [13]

Kalis. Mineralas atlieka svarbias funkcijas organizme. Jis yra sudėtinė daugelio fermentų dalis, daro įtaką širdies, skeleto ir kitų raumenų aktyvumui. Palaiko vandens ir rūgščių balansą ir reguliuoja osmosinį slėgį ląstelės viduje ir išorėje. Susijęs su natriu ir magniu. Karvėms kalio trūksta retai. Kai racione trūksta kalio, sumažėja apetitas, sulėtėja jaunų gyvulių augimas, gyvulių oda praranda elastingumą, neblizga plaukai. Kalio perteklius trikdo magnio pasisavinimą ir gali sukelti ganyklinę tetaniją. Kalio trūksta, kai gyvuliai gausiai šeriami koncentratais ir kai dėl aukštos temperatūros smarkiai prakaituoja. [13]

Geležis dalyvauja kraujodaros ir ląstelių kvėpavimo mechanizme. Ji yra kraujo hemoglobino, raumenų mioglobino ir įvairių fermentų sudėtinė dalis. Geležiai pasisavinti reikalingas vitaminas C. Šis mikroelementas sąveikauja su kalciumu, fosforu, variu ir kobaltu. Daug

geležies randama kepenyse ir blužnyje. Piene geležies yra labai mažai. Jos trūkstant, sutrinka eritrocitų gamyba. Karvėms geležies trūksta retai. Jos trūkumą gali sukelti ekstremalios sąlygos - ligos, parazitai, traumos. Geležies dažniausiai trūksta pienu mintantiems veršeliams, nes piene geležies yra mažai, o jos atsargų kepenyse pakanka tik 2 – 3 mėnesiams. Todėl veršelių racione turi būti užtekinai geležies [7].

Varis organizme atlieka daug funkcijų: įeina į daugelio oksidacinių fermentų sudėtį, o jonai veikia kaip katalizatoriai. Varis reikalingas hemoglobino sintezei, energijos apykaitai, plaukų pigmentacijai, ovuliacijai ir imunitetui. Be to, šis mikroelementas aktyvuoja hipofizės veiklą ir taip skatina gyvulio augimą, aktyvuoja gimdos motoriką, dalyvauja vitaminų D ir B1 sintezėje, gerina jų pasisavinimą virškinimo trakte. Vienas iš pirminių vario trūkumo požymių yra pasikeitusi kailio spalva. Plaukai tampa rausvai rudos spalvos, išretėja ar visai išplinka aplink akis ir ausų išorinėje pusėje. Gyvuliai viduriuoja, liesėja, sumažėja primilžiai ir pieno riebumas, išryškėja vystymosi sutrikimai [13].

Cinkas vaidina svarbų vaidmenį daugelyje organizme vykstančių procesų, pavyzdžiui, fermentų sistemų, susijusių su medžiagų apykaita, veikloje, spartina gijimo procesą, gerina atsparumą ligoms. Cinko trūkumas gali sukelti audinių patinimus pėdose bei aplink kanopų nagas, pablogėja pašarų įsisavinimas, todėl ir produktyvumas. Cinko trūkumo simptomai dažnai yra energijos trūkumas (gyvuliai mažiau ėda), šiurkštus kailis ir galimas kraujavimas [14]

Manganas. Yra visuose organuose ir audiniuose, daugiausia – kauluose, kepenyse ir inkstuose. Jis įeina į fermentų sudėtį, dalyvauja baltymų, angliavandenių ir riebalų apykaitoje, reprodukcijos procese, reguliuoja kaulų augimą ir normalų jų formavimąsi. Karvėms mangano trūksta retai. Kai magnio trūksta veršeliams, jų užpakalinės galūnės būna „drambliškos“. Šio mineralo poreikis gali padidėti, kai racione yra daug kalcio ir fosforo. Manganas sąveikauja su kalciumu, fosforu ir geležimi [14].

Selenas. Stiprus antioksidantas, saugantis nuo sunkiųjų metalų kaupimosi, radiacijos. Jis mažina oksidacinių fermentų aktyvumą, ląstelių organoidų membranose esančius lipidus saugo nuo peroksidacijos. Šis mikroelementas stimuliuoja imuninę sistemą, dalyvauja susidarant antikūnams, todėl mažina infekcinių ligų tikimybę, veikia detoksikuojančiai, dalyvauja skydliaukės hormonų susidaryme, didina atsparumą mikotoksinams, sumažina vitamino E poreikį, taip pat normalizuoja žarnų peristaltiką. Be to, nuo seleno priklauso daugiau kaip trisdešimt svarbių funkcijų atliekančių baltymų aktyvumas. Trūkstant seleno pastebimi reprodukcinės sistemos sutrikimai, padažnėja mastitų, nuovalų užsilaikymo atvejų, sulėtėja gyvulių vystymasis ir augimas. Seleno trūkumas dažniau pasitaiko vietovėse su rūgščia dirva. Lietuva yra priskiriama regionui, kurio dirvoje, tuo pačiu ir gyvūnų organizme, trūksta seleno [15].

Skirtingiems gyvūnams paprastai reikalingos skirtingos tam tikrų elementų normos. Pavyzdžiui, karvių pašaruose turi būti pakankamai mineralinių medžiagų ir vitaminų (3 ir 4 lentelės). Natrio ir chloro stygių gyvulio organizme būtina kompensuoti, duodant valgomosios ar laizomosios druskos. Kaip mineralinį pašarą galima naudoti lapuočių medžių pelenus (pvz., beržo pelenuose yra 33,4% kalcio, įvairių mikroelementų: geležies, magnio, mangano, cinko, kobalto, jodo) [16].

**3 lentelė.** Makroelementų poreikis karvėms, g/d.

Primilžis per parą, kg	Pašarų sąnaudos, kg SM/d.	Ca	P	Mg	Na	K	Cl
10	12,5	50	32	18	14	125	32
15	14,5	66	42	22	18	147	41
20	16,0	82	51	25	21	164	50
30	20,0	115	71	32	28	203	67
35	21,5	130	81	33	32	217	75
40	23,0	146	90	34	35	230	83
45	24,5	162	99	36	38	243	91
50	26,0	177	109	37	41	255	98
Užtrūkusios	10,5	34	22	16	10	100	22

**4 lentelė.** Mikroelementų poreikis karvėms

Mikroelementas	Fe	Co	Cu	Mn	Zn	J	Se
Kiekis, mg/kg (SM)	50	0,2	10	50	50	0,5	0,2

SM – sausosios medžiagos

#### 1.4. Pašarinių priedų gamyba

Natūralūs pašarai, tokie kaip kviečiai, miežiai, kukurūzai, sojos ir pupelės yra pirminės maistingosios medžiagos gyvulių racione, tačiau juose yra palyginti nedaug maistingųjų elementų, o fosforas sudaro tik 0,2 – 0,5 %. Dažnai kaip kalcio ir fosforo šaltinis būdavo naudojami pašarai, pagaminti iš kaulų ir žuvų atliekų. Tai apsimoka finansiškai, nes žaliavos yra pigios, o fosfato jose yra daugiau negu natūraliuose pašaruose: 3,0 % – mėsos ir kaulų atliekų pašaruose ir 3,4 % – žuvų atliekose. Taip pat pašarams buvo naudojamas kalcio hidrofosfatas, gaunamas iš kaulų, kurie buvo apdorojami druskos rūgštimi. Šie priedai ilgai buvo naudojami, tačiau visada buvo potenciali galimybė užsikrėsti ligomis, kurios susijusios su fiziologinio pobūdžio medžiagomis, naudojamomis pašarui gaminti. Per šiuos pašarus buvo paplitusi BSE (Bovine Spongiform Encephalopathy) liga, kuri dar vadinama kempinlige. Tai viena iš ligų,



priskiriamų užkrečiamoms spongioforminėms encefalopatijoms (USE). Kaip ir kitas šios grupės ligas, ją sukelia prionas. Kempinligė – chroniška degeneracinė mirtina liga, veikianti užkrėsto gyvūno centrinę nervų sistemą, gyvūnas tampa irzlus, praranda koordinaciją. Ši liga taip pat būdinga avims, ožkoms, elniams, briedžiams, audinėms ir naminėms katėms. Liga pavojinga ir žmonėms. Ja galima užsikrėsti vartojant infekuotų gyvūnų mėsą, ligos simptomai analogiški. Manoma, kad prionai pakito ir įsitvirtino naujoje rūšyje dėl to, kad žolėdžiai gyvūnai buvo šeriami jų racionui nebūdingais gyvulinės kilmės produktais su nevisiškai suardytais baltymais (tarp jų kombinuotaisiais pašarais su perdirbtais avių subproduktais, kaulais ir panašiai.). Tai viena iš pagrindinių priežasčių kodėl ES buvo uždrausta naudoti gyvulinės kilmės medžiagas gyvuliams skirtų pašarų gamyboje, keičiant jas mineralinėmis. Todėl būtina tęsti ir plėtoti esamus tyrimus šitoje perspektyvioje srityje [17].

Siekiant užtikrinti žmonių bei gyvūnų sveikatos apsaugą Europoje labai sugriežtinti reikalavimai perdirbant ir naudojant arba šalinant gyvūninės kilmės šalutinius produktus. Dėl šios priežasties padidėjo neorganinių kalcio ir fosforo šaltinių, tokių kaip kalcio dihidro–ar hidrofosfatų, poreikis. Visi komerciniai kalcio fosfatų pašarai yra dihidro–ir hidrofosfatų mišiniai. Juose būna skirtingas šių dviejų fosfatinių junginių santykis. Pašariniai fosfatai turi tirpti 0,4 % HCl skrandžio rūgštyje. Kenksmingos priemaišos (nepageidaujamos medžiagos) – arsenas, švinas, fluoras, gyvsidabris ir kadmio neturi viršyti leistinų normų: As – 12 ppm, Pb – 15 ppm, F – 500 ppm, Hg – 0,2 ir Cd – 7,5 ppm. Pašariniai fosfatai pirkėjams pateikiami miltelių arba granulių (ne didesniu kaip 4 mm skersmens) pavidalo [18].

Pašarinių fosfatų gamyba paremta įvairių gamtinių mineralų hidroterminiu apdorojimu, sąveikaujant apatitams, fosforitams, dolomitui, kalkakmeniui arba kreidai su fosforo rūgštimi. Šiuose procesuose naudojama dviejų rūšių fosforo rūgštis: terminė ir ekstraktinė. Galutiniai produktai būna mono – ir dikalcio fosfatai. Kadangi komercinės gamyklos naudoja skirtingus perdirbimo procesus ir žaliavas, todėl galutinio produkto sudėtyje būna skirtingas šių dviejų fosfatinių junginių santykis [19].

AB “Lifosa” vienintelė bendrovė šalyje gaminanti pašarinius fosfatus. AB “Lifosa” gaminami pašariniai fosfatai gaminami koncentruotą nufloorintą fosforo rūgštį (fluoro kiekis rūgštyje mažiau 0,18 %) neutralizuojant kalkėmis. Kalcio fosfatų gamybos procesas susideda iš šių stadijų:

- žaliavų sandėliavimas, tiekimas, paruošimas reakcijai;
- fosforo rūgšties neutralizacija kalkėmis, gauto produkto – kalcio fosfatų – granuliavimas;
- kalcio fosfatų džiovinimas, produkto dalelių klasifikavimas;
- kalcio fosfatų tiekimas į sandėlį ir fasavimas.

Monokalčio fosfatas gaminamas koncentruotą nufleurintą fosforo rūgštį neutralizuojant kalkėmis pagal reakcijos lygtį:



Reakcijos metu susidaro klampūs monokalčio ir dikalčio fosfatų mišiniai bei vandens garai, kurie iš pradžių energingai, o vėliau lėtai skiriasi iš reakcijos masės. Reakcija prasideda ir pasibaigia granuliaciniame [20].

Pašarinių fosfatų gamybos technologija ir gamybos stadijos priklauso nuo pradinių žaliavų kilmės ir jų sudėties. Gana plačiai yra taikomi gamtiniai apatitai ir fosforitai pašariniams fosfatams gauti. Ši technologija skiriasi nuo jau minėtos kalčio fosfato gamybos tuo, kad technologiniame procese yra papildoma stadija – apatitų ir fosforitų nufleurinimas. Nufleurinimas vyksta 1450 °C, šios stadijos metu yra pasiekiamas 94 – 96 % nufleurinimo laipsnis. Šis stadija remiasi tokia reakcijos lygtimi:



Nufleurintas apatitas arba fosforitas yra tiekiamas į reakcijos zoną su fosforo rūgštimi, sekančios gamybos stadijos yra analogiškos jau minėtam kalčio fosfatų gamybos procesui [21].

IFA (International Fertilizer Industry Association) duomenimis, 2012 m. pašarinių fosfatų gamybos apimtys siekė apie 120 milijonų tonų per metus. Taip pat atlikta studija pateikė duomenis, kad kiekvienais metais pašarinių fosfatų poreikis didės nuo 1,5 % iki 3 %. Šiuo metu yra daugiau nei 250 įmonių 45 šalyse, kuriose yra gaminami pašariniai fosfatai [22].

## 2. METODINĖ DALIS

### 2.1. Pradinių medžiagų charakteristika

Moksliniams tyrimams buvo naudojamas dolomito dalis (< 0,2 mm frakcija), kuri gaunama susmulkintą dolomitą praplaunant vandeniu ir nusodinant iš vandens sunkiąją dalį. Vidutinė dolomito sudėtis: 24,97 % CaO; 18,91% MgO; 2,46 % R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,65 % SiO<sub>2</sub>; 36,78 % CO<sub>2</sub> [23].

Terminė fosforo rūgštis (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > 85 %).

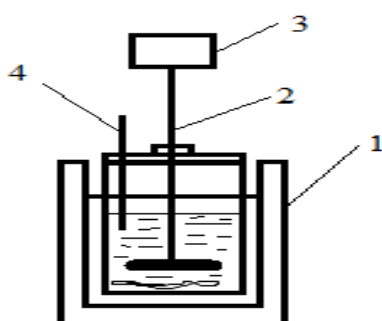
Azoto rūgštis (HNO<sub>3</sub> 66,97 %).

Druskos rūgštis (HCl 35 – 38 %).

Amonio vanadatas (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) (chemiškai švarus); amonio molibdatas ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) (chemiškai švarus); 10 % KOH (chemiškai švarus), kalio sulfatas (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (chemiškai švarus), geležies sulfatas (Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (chemiškai švarus), vario sulfatas (CuSO<sub>4</sub>) (chemiškai švarus), cinko sulfatas (ZnSO<sub>4</sub>) (chemiškai švarus), kalio selenitas (K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) (chemiškai švarus), natrio nitritas (NaNO<sub>2</sub>) (chemiškai švarus), trietanolaminas (chemiškai švarus), amoniakinis buferinis tirpalas (chemiškai švarus), trilonas B (fiksionalas), distiliuotas vanduo, floreksonas ir chromo tamsiai mėlynasis indikatoriai.

### 2.2. Skaidymo metodika

Prieš skaidymą dolomitas buvo malamas 10 minučių, esant 900 aps./min greičiui vibraciniu diskiniu malūnu “Pulverisette 9”. Sumaltas mišinys buvo frakcionuojamas elektrine purtykle “Retsch AS 200”, su sietais pintomis akutėmis, kurių skersmuo nuo 0,2 mm iki 5 mm. Atrinkta frakcija (< 0,2 mm) buvo skaidoma termostate (6 pav.), kuriama palaikoma pastovi 12 °C temperatūra. Reaguojančių medžiagų sąveikai pagerinti, pulpa buvo maišoma elektrine maišykle. Apskaičiuotas dolomito kiekis į fosforo rūgštį buvo dedamas porcijomis, visas dolomito kiekis buvo sudedamas per 45 min. Sudėjus reikalingą dolomito kiekį, pulpa buvo paliekama brandintis 24 valandoms.



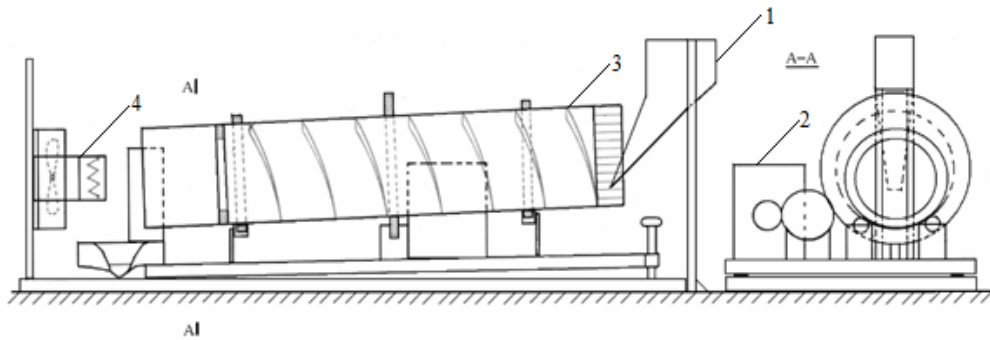
6 pav. Skaidymo įrenginys:

- 1 – termostatas;
- 2 – stiklinė mentelinė maišyklė;
- 3 – reguliuojama elektrinė pavara;
- 4 – kontrolinis termometras

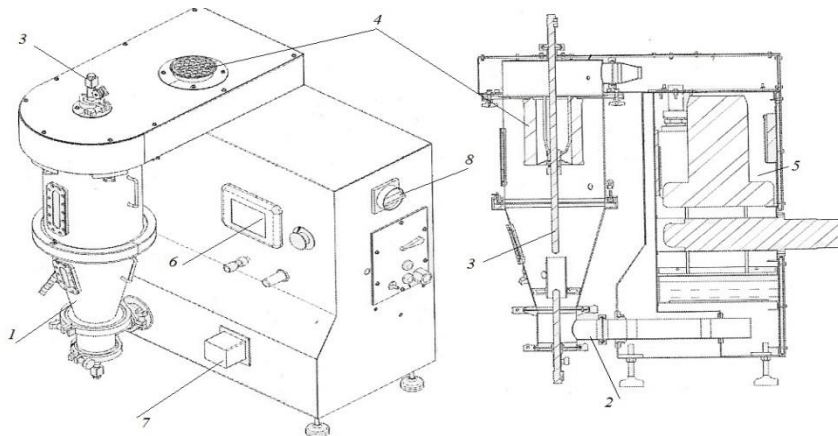
### 2.3. Granuliavimo metodika

Skaidymo metu gautas kalcio fosfatas buvo granuliuojamas dviem skirtingais granulatoriais: būgniu granulatoriumi – džiovykla (7 pav.) ir pseudo verdančio sluoksnio granulatoriumi (8 pav.). Kalcio fosfatas buvo granuliuojamas, esant įvairiam jo drėgmės kiekiui. Taip pat į jį buvo dedami mikroelementai. Mikroelementai buvo dedami pagal apskaičiuota normą tenkančia fosfato daliai, norit pasiekti pagal pašarų priedams keliamus reikalavimus mikroelementų koncentraciją kalcio fosfate. Mikroelementai į kalcio fosfatą dedami sausi ir druskų tirpalo pavidale.

Prieš granuliavimą buvo atliekamos žaliavos, o po granuliavimo produkto analizė, kurių metu buvo nustatoma  $P_2O_5$ , CaO ir MgO koncentracija, drėgmės kiekis, pH, produkto granuliometrinė sudėtis, granulių stipris, granulioto produkto piltinis tankis, granulių drėgmės absorbcija.



**7 pav.** Būgninis granulatorius. 1 – bunkeris, 2 – elektrinis variklis, 3 – būgninio granulatoriaus korpusas, 4 – karšto oro ventiliatorius



**8 pav.** Pseudoverdančio sluoksnio granulatorius: 1 – granuliavimo kamera, 2 – oro tiekimas, 3 – skystosios fazės purkštukas, 4 – filtrai, 5 – valdymo blokas, 6 – parametrų reguliavimo ekranas, 7 – peristaltinis siurblys, 8 – įjungimas/išjungimas

## 2.4. Analizės metodai

### 2.4.1. Cheminės analizės metodai

Kalcio ir magnio oksidų koncentracijos nustatymui naudojamas kompleksonometrinio titravimo metodas. Indikatoriai – floreksonas ir chromo tamsiai mėlynasis [24].

Fosforo koncentracija nustatyta geltono fosforo – molibdeno – vanadžio komplekso fotokolorimetriniu metodu. Komplekso optinis tankis matuojamas fotokolorimetru T70/T80 UV-VIS, esant bangos ilgiui  $\lambda = 450$  nm. 10 mm kiuvetės, santykinė paklaida  $\pm 1\%$  [25].

Anglies dioksido kiekis nustatytas kalcimetru, matuojant dujų tūrį, kuris išsiskiria dolomito sąveikos su druskos rūgštimi metu [26].

Mikroelementų kiekis kalcio fosfate nustatytas atominės absorbcinės spektrofotometrijos metodu, naudojant Aanalyst 200 „Perkin Elmer“. Bandinių atomizacijai naudota acetileno ir oro liepsna, prietaiso kalibravimui naudoti standartiniai analizuojamų elementų tirpalai [27].

Granulių drėgmės nustatymas. Elektrinis drėgmės analizatorius „KERN MLS“. Temperatūros intervalas nuo 25 °C iki 160 °C [28].

Kalio koncentracija nustatyta naudojant vieno kanalo liepsnos emisijos fotometrą „PFP7“. „PFP7“, skirtas kasdieniniam Na, K, Ca, Ba nustatymui. K nustatymo parametrai:  $\lambda - 766$  nm, liepsnos spalva violetinė [29].

Granuliuotas kalcio magnio fosfatai frakcionuotas *RETSCH* firmos pintais sietais (DIN-ISO 3310/1), o frakcijos kiekis (%) nustatytas sveriant elektroninėmis svarstyklėmis *WPS 210/C KERN ABJ* (svarstyklių tikslumas 0,001 g) [30].

Prekinės frakcijos (3 mm ir 5 mm) granulių stipriui nustatyti buvo naudojamas granulių stiprio matuoklis *IPG-2*, kurio didžiausia galia 200 N/gran. Stipris nustatytas traiškant 10 granulių ir pagal intervalinį įvertį, skaičiuojant aritmetinį vidurkį [31].

Laisvai supiltų ir sutankintų kalcio magnio fosfatų granulių piltinis tankis nustatytas pagal standartinę metodiką [32].

#### 2.4.2. Instrumentinės analizės metodai

Rentgenografinė analizė atlikta rentgeno difraktometru *D8 Advance*, kuriame yra: Cu  $K_{\alpha}$  spinduliuote, Ni filtras, detektoriaus žingsinis –  $6^{\circ}\text{min}^{-1}$ ; įtampa  $U = 40\text{ kV}$ ; srovės stiprumas  $I = 40\text{ mA}$ ; sukimo kampas  $2\theta = 3 - 70^{\circ}$ . Medžiagos indentifikuotos naudojantis kompiuterine searchmach duomenų baze ir lyginant su etaloninių medžiagų rentnogramomis [33].

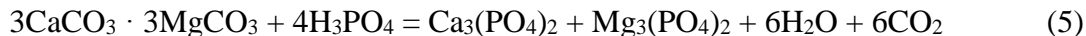
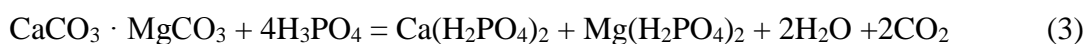
IR spektrai užrašyti firmos „*Perkin Elmer*“ FT-IR spektrometru *Spectrum GX*. Bandinys gamintas presuojant tabletes iš tiriamos medžiagos ir optiškai gryno išdžiovinto KBr. Tabletė paruošiama sumaišant 1 mg tiriamos medžiagos ir 200 mg kalio bromido [34].

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Lietuva nėra turtinga tokiomis naudingomis iškasenomis, kaip brangieji ar kitokie metalai, nafta ar dujos, tačiau joje daug įvairių mineralų (molio, smėlio, žvyro, dolomito, klinčių ir kt.), kurių visapusiškas naudojimas yra viena iš prioritetinių pramonės ir žemės ūkio vystymo kryptių [35]. Yra žinomi būdai kaip dolomitas gali būti naudojamas kelių tiesimui, skystosioms trąšoms gaminti [36], geležies ir plieno gamyboje [37], labai gryno MgO išgavimui iš dolomito [38]. Tačiau tikslinga būtų jį naudoti ir pašarų priedams gaminti.

#### 3.1. Dolomito skaidymas fosforo rūgštimi

Terminiškai neapdorotam ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ir  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje iškaitintam ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ ) dolomitui saveikaujant su fosforo rūgštimi, priklausomai nuo jų stochiometrinio santykio galima gauti įvairių junginių. Dolomito ir fosforo rūgšties sąveiką aprašoma šiomis lygtimis:



Esant skirtingiems dolomito ir rūgšties stochiometriniais santykiams yra gaunami skirtingi produktai, t.y. kalcio ir magio dihidrofosfatai (3, 6), kalcio ir magio hidrofosfatai (4, 7), kalcio ir magio fosfatai (5, 8). Visi šie fosfatai pasižymi skirtingu tirpumu vandenyje (v.t.), o tai sąlygoja skirtingą pasisavinimą, kuris yra viena svarbiausių produkcinių pašarinių fosfatų charakteristika. Bendra kalcio fosfatų tirpumo vandenyje eilė:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Analogiška tirpumo priklausomybė ir magio fosfatų atveju. Todėl tirpiausi ir lengviausiai pasisavinami yra kalcio ir magio dihidrofosfatai. Tačiau visi išvardinti fosfatai tirpūs 0,4 % HCl tirpale (skrandžio rūgštyje), todėl jie gali būti pašaruose pagal ES pašarinių priedų direktyvas [8].

Norint įvertinti šio gamtinio mineralo tinkamumą pašarams gaminti, buvo nustatyta dolomite esančių kalcio ir magio oksidų, mikroelementų ir sunkiųjų metalų kiekiai, kurie pateikiami 5 lentelėje.

### 5 lentelė. Degto dolomito charakteristika

Frakcija, mm	Degtas dolomitas (1000 °C ir 30 min)											
	CaO, %	MgO, %	CO <sub>2</sub> , %	Fe, %	Mn, %	Cu, %	Zn, %	Mo, %	Ni, %	Pb, %	Cd, %	Se, %
<0,2	32,98	28,13	9,65	0,06	2,88·10 <sup>-2</sup>	1,14·10 <sup>-6</sup>	5,13·10 <sup>-2</sup>	1,99·10 <sup>-4</sup>	3,05·10 <sup>-4</sup>	1,84·10 <sup>-4</sup>	1,58·10 <sup>-6</sup>	1<10 <sup>-4</sup>

Pagal gautus analizės duomenys matyti, kad dolomite esančių ir mikroelementams priskiriamų Fe, Mo, Mn, Cu koncentracijos atitinka pašarams reikalingus mikroelementų normas, o sunkiųjų metalų tokių kaip Pb, Cd aptinkama tik milijoninės dalys, kurios atitinka ES pašarinių priedų direktyvas [8].

Degto dolomito skaidymui buvo naudojama skirtingos koncentracijos (30, 35, 40, 50 %) fosforo rūgštis. Siekiant produkte gauti labiausiai tirpius fosfatus, skaidymas buvo vykdomas pagal 6 lygtį, naudojant 40 % rūgšties perteklių pagal stochiometriją. Skaidymui naudojamo dolomito kiekis buvo toks pats, tačiau keičiant fosforo rūgšties koncentraciją, buvo siekiama gauti skaidymo produktą su minimaliu drėgmės kiekiu. Bendra skaidymo trukmė 45 min, o temperatūra palaikoma pastovi ir lygi 20 °C.

Gautuose skaidymo mišiniuose buvo analizuojamas pasigaminusio vandenyje ir skrandžio rūgštyje tirpaus fosforo pentoksido (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CaO ir MgO koncentracijos ir pulpos pH. Gauti rezultatai pateikiami 6 lentelėje.

**6 lentelė.** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO ir MgO koncentracijų priklausomybė nuo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracijos, kai degto dolomito skaidymui naudojama 40 % rūgšties perteklius (nuo stochiometrinio), o skaidymo trukmė – 45 min

Parametras	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %			
	30	35	40	50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	tirpaus vandenyje			
	13,12	13,85	14,58	13,67
	tirpaus 0,4 % HCl tirpale			
	68,75	74,46	85,14	84,20
CaO, %	25,84	27,45	32,34	33,58
MgO, %	17,29	19,34	24,87	25,30
pH	5,50	5,30	5,05	4,40

Iš 6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad vandenyje ir 0,4 % HCl tirpale tirpaus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koncentracija didėja, didėjant fosforo rūgšties koncentracijai. Produkte didėja ne tik P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bet taip pat CaO ir MgO koncentracijos. Didžiausios P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO ir MgO koncentracijos gaunamos,



kai degto dolomito skaidymui buvo naudojama 50 %  $H_3PO_4$ , tačiau šiomis sąlygomis gauti kalcio ir magnio fosfatai pasižymėjo prastesnėmis fizikinėmis savybėmis. Esant 50 %  $H_3PO_4$  koncentracijai, gautoje pulpoje buvo laisvos nesureagavusios  $H_3PO_4$ . Toks kalcio magnio fosfatų mišinys pasižymėjo didele klampa, buvo lipnus, tāsus ir šlapias, todėl netinkamas granuliuoti. Jis taip pat neatitiko pašariniams priedams keliamų reikalavimų, nes pagaminto produkto pH vertė nustatyta mažesnė nei leidžiama pagal pH normą. Kai skaidymui naudojama 30 % ir 35 %  $H_3PO_4$ , gautų produktu pH vertės atitinka reikalavimus, tačiau gaunami CaO ir MgO kiekiai yra mažesni, nei naudojant 40 %  $H_3PO_4$ . Be to, tokiomis sąlygomis gaunami kalcio magnio fosfatai pasižymi dideliu drėgniu, kas yra nepageidautina, nes reikalingos papildomos produkto apdirbimo stadijos prieš granuliavimą (filtravimas, džiovinimas, smulkinimas).

### **3.2. Pašarų priedų granuliavimas naudojant būgninį granuliatorių**

Įvertinus gautus duomenis, tolimesniems tyrimams buvo pasirinktos tokios kalcio magnio fosfato gamybos sąlygos: fosforo rūgšties koncentracija 40 %, skaidymo trukmė 45 min., 40 %  $H_3PO_4$  perteklius pagal stochiometriją. Šiomis sąlygomis gaunamo kalcio magnio fosfatų mišinyje nustatytos didžiausios  $P_2O_5$ , CaO ir MgO koncentracijos, taip pat gauto produkto pH vertės atitinka pašariniams priedams keliamus reikalavimus. Po skaidymo gautos pulpos drėgmė ir konsistencija tinkama granuliavimui. Norint gauti kokybišką produktą, kalcio magnio fosfatai buvo granuliuojami įvairiomis sąlygomis.

Pasirinktomis kalcio magnio fosfato gamybos sąlygomis, skaidymas buvo atliekamas dviem būdais:

Pirmuoju atveju (Nr. 1) – netermostatuojant, kai pulpa gauna į  $H_3PO_4$  rūgštį po truputi pilant dolomitą ir pastoviai maišant, visas dolomitas sudedamas per 45 min. Aplinkos temperatūra svyravo intervale nuo 18 iki 22 °C. Dėl intensyvios degto dolomito su fosforo rūgštimi egzoterminės reakcijos, reakcijos inde pulpos temperatūra padidėjo iki 110 °C, pulpa smarkiai putojo, kartu su purslais iš indo buvo išmetamas į orą nedidelis kiekis nesureagavusio dolomito. Tokiu būdu gauti kalcio magnio fosfatai pilkos spalvos, pasižymi dideliu lipnumu bei dideliu drėgniu (30,77 %).

Antruoju atveju (Nr. 2) pulpa aušinama termostate, kuriame buvo palaikoma 12 °C temperatūra, reakcijos inde pulpos temperatūra svyravo 45–55 °C temperatūros intervale. Apskaičiuotas dolomito kiekis buvo sudedamas per 45 min. Sudėjus apie 80 % degto dolomito, reakcijos pulpa sustingsta, nutraukus aušinimą, dėl egzoterminės reakcijos tarp dolomito ir fosforo rūgšties, pultos temperatūra pakyla ir pulpa vėl suskystėja. Tokiu būdu gautas kalcio fosfatas pasižymi rausva spalva, drėgmės kiekis būna iki 23 %.

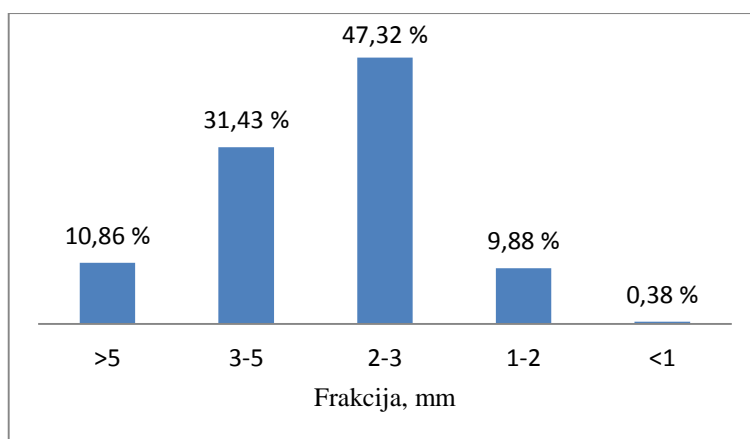
Abiem skaidymo būdais gauti kalcio magnio fosfatai buvo granuliuojami būgniniu granulatoriumi, palaikant tas pačias granuliavimo sąlygas. Darbe skaidymo mišinio (pulpos) ir granuliuotų produktų cheminė analizė, gauti duomenys pateikiami 7 lentelėje. Taip pat atliktas sąlygu kartojimas, gauti rezultatai pateikiami 1 priede.

**7 lentelė.** Žaliavų mišinio ir granuluoto produkto rodikliai

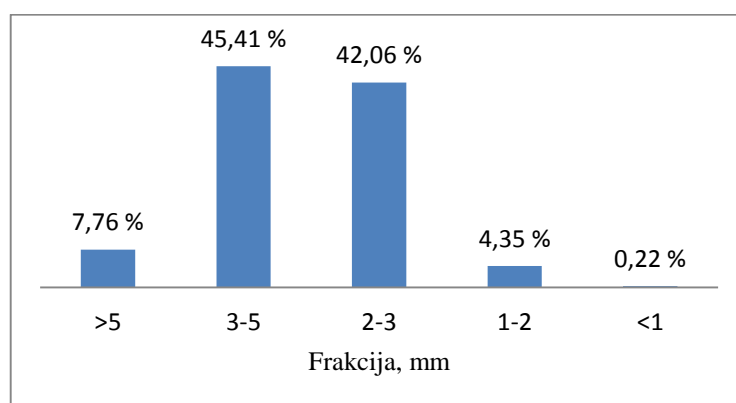
Skaidymo sąlygos	Rodikliai								
	Skaidymo mišinys				Granuluotas produktas				
	pH	Drėgmė, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (tirpus vandenyje)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (0,4 % HCl tirpale)	pH	Drėgmė, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (tirpus vandenyje)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (0,4 % HCl tirpale)	Piliniai tankiai, kg/m <sup>3</sup>
Nr. 1	4,05	30,77	16,00	68,75	4,25	10,71	17,25	72,59	603,36
Nr. 2	4,35	22,48	9,00	63,75	4,55	7,43	12,20	72,50	815,68

Iš 7 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad tiek Nr. 1 ir Nr. 2 skaidymo atveju, galutiniame produkte susidaro vienodos (72,50 %) koncentracijos P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tirpaus 0,4 % HCl tirpale. Tačiau priklausomai nuo skaidymo sąlygų skiriasi vandenyje tirpaus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koncentracijos. Tai galima sieti su temperatūros įtaka reakcijos metu susidarantiems produktams ir jų santykiams. Taip pat matyti, kad priklausomai nuo skaidymo sąlygų skiriasi žaliavų mišinio drėgniu. Nr. 1 atveju žaliavos drėgmė – 30,77 %, o Nr. 2 drėgmė – 22,48 %. Atsižvelgiant į pašariniams priedams keliamus reikalavimus, Nr. 1 būdu pagaminto kalcio fosfato pH yra per mažą ir toks kalcio magnio fosfatai yra per rūgštūs. Nustatyta, kad granuluoto produkto pH vertės yra didesnės nei žaliavų. Taip pat iš 7 lentelės duomenų matyti, kad po granuliavimo padidėja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koncentracijos. Tai leidžia daryti prielaidą, kad pasibaigus reakcijai, skaidymo produktas dar kurį laiką „bręsta“.

Skaidymo produktą (pulpa), gautą Nr. 1 ir Nr. 2 sąlygomis, sugranuliuavus naudojant būgninį granuliatorių, granuliuotų kalcio magnio fosfatų granulimetrinė sudėtis pateikiama 9 ir 10 paveiksluose, granuliuotų stipris 11 ir 12 paveiksluose bei 2 priede.



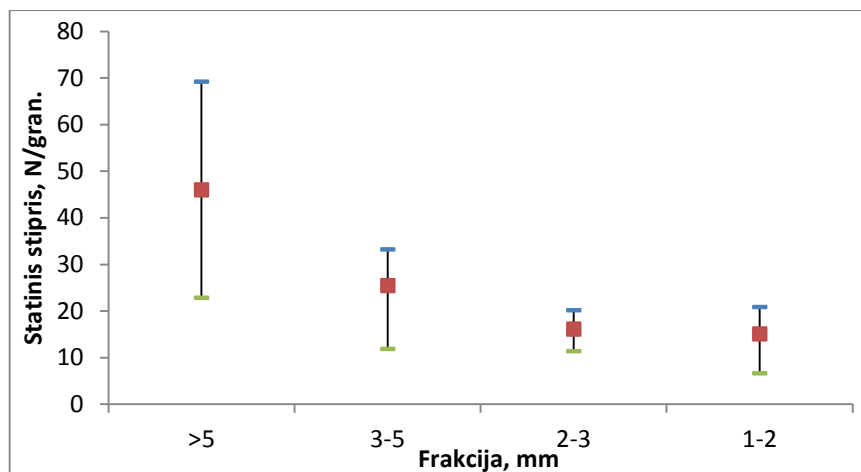
**9 pav.** Produkto, gauto granuliuojant pulpą, kuri skaidymo metu buvo neaušinama, granulimetrinė sudėtis



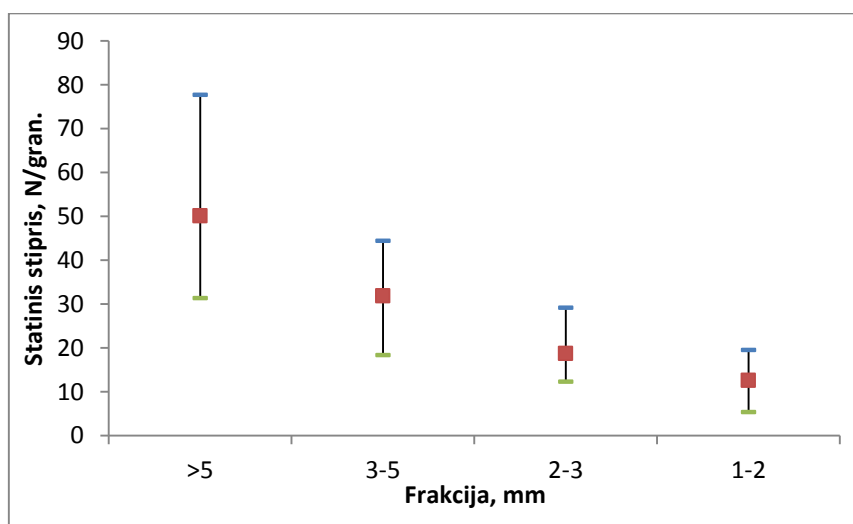
**10 pav.** Produkto, gauto granuliuojant pulpą, kuri skaidymo metu buvo aušinama, granulimetrinė sudėtis

Iš 9 ir 10 paveikslų matyti, kad nepriklausomai nuo pulpos gavimo sąlygų (Nr. 1 ar Nr. 2) granuliavimo metu susidaro įvairaus dydžio granulės. Dalelių dydis svyruoja plačiame intervale, nuo didžiausios frakcijos, kuri yra didesnė nei 5 mm iki smulkiausios frakcijos, kuri yra mažesnė nei 1 mm. Taip pat nepriklausomai nuo granuliavimui ruošiamos pulpos sąlygų granulimetrinė sudėtis yra panaši, nes didžiausią dalį 2–3 mm granulės. Nr. 1 ir Nr. 2 atvejais didesnės nei 5 mm frakcijos susidarė, atitinkamai 10,86 % ir 7,76 %. Ši frakcija yra ne produkcinė, ji turi būti nukreipiama smulkinti, todėl jos susidarymas yra nepageidautina. Frakcija, kurioje dalelių dydis < 1 mm, gali būti naudojama kaip returas, granuliavimo procesui gerinti.

Norint nustatyti granulių dydžio įtaką jų stiprumui, buvo atlikti statinio stiprio matavimai atskiroje frakcijoje (11 pav. ir 12 pav. bei 3 priede ).



**11 pav.** Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, kai granuliavimui naudota pulpa, kuri skaidymo metu buvo neaušinama



**12 pav.** Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, kai granuliavimui naudota pulpa, kuri skaidymo metu buvo aušinama

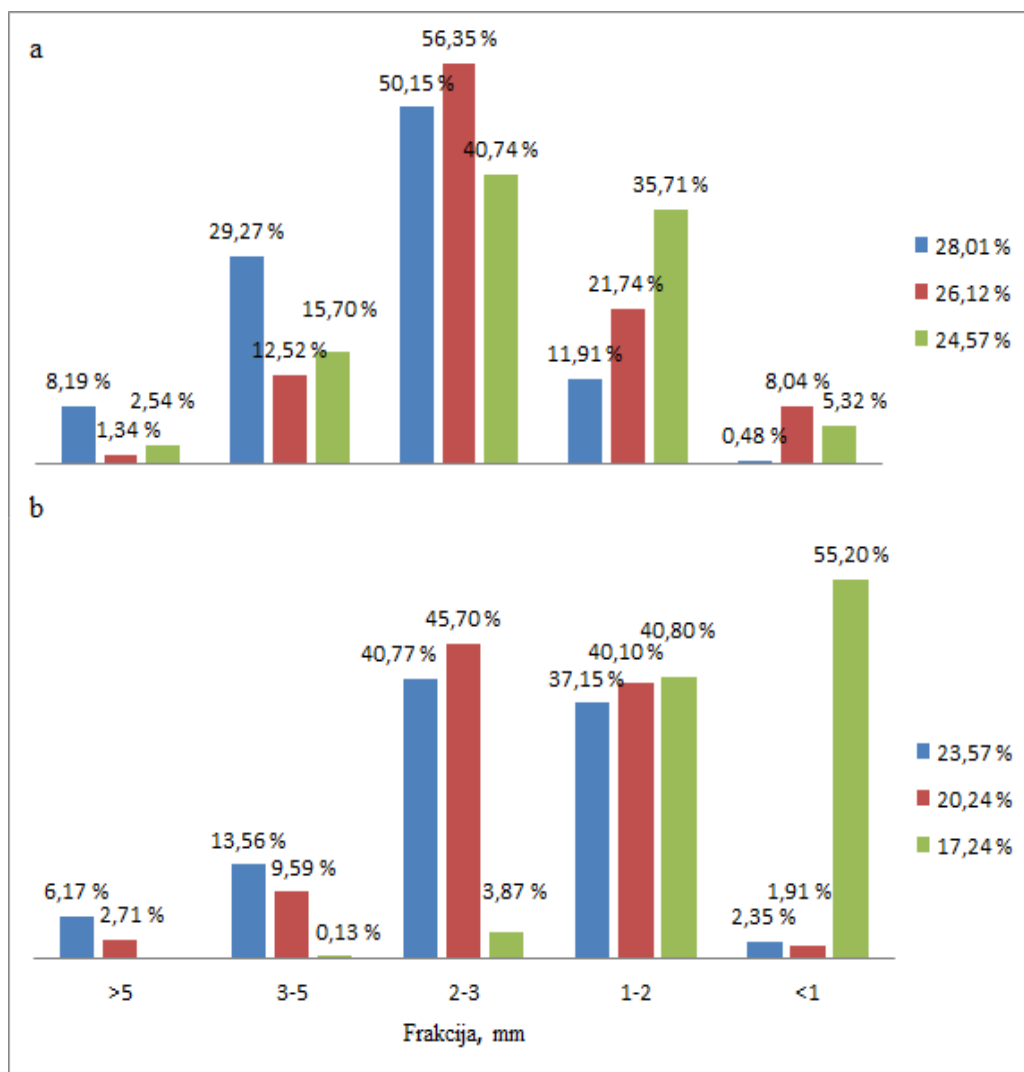
Iš pateiktų 11 ir 12 paveikslų matyti, kad didžiausias stipris yra frakcijoje, kurioje dalelės >5 mm, o mažiausio stiprumo granulės frakcijoje, kurią sudaro yra >1 mm granulės. Galima teigti, kad tarp granulių dydžio ir jų stiprio galioja tiesioginė priklausomybė. Frakcijos, kuriose granulės <1 mm stipris nebuvo nustatinėjamas, nes granulės per mažos.

Norint patvirtinti gautus rezultatus, buvo atliktas skaidymo sąlygų Nr. 1 ir Nr. 2 pakartojimas. Rezultatai buvo patvirtinti, o gauti duomenys pateikiami 1 priede.

Įvertinus analizės rezultatus, tolimesniems tyrimams buvo pasirinktos Nr. 2 skaidymo sąlygos. Tokiomis sąlygomis pagaminti kalcio magnio fosfatai buvo granuliuojami būgniniu granulatoriumi, esant skirtingam drėgmės kiekiui: 28,01 %; 26,12 %; 24,57 %; 23,57 %;

20,24 %; 17,24 % ir analizuojama drėgmės įtaka granulimetrinei sudėčiai bei granulių stipriui. Gauti rezultatai pateikiami 13 ir 14 paveiksluose bei 4 ir 5 prieduose.

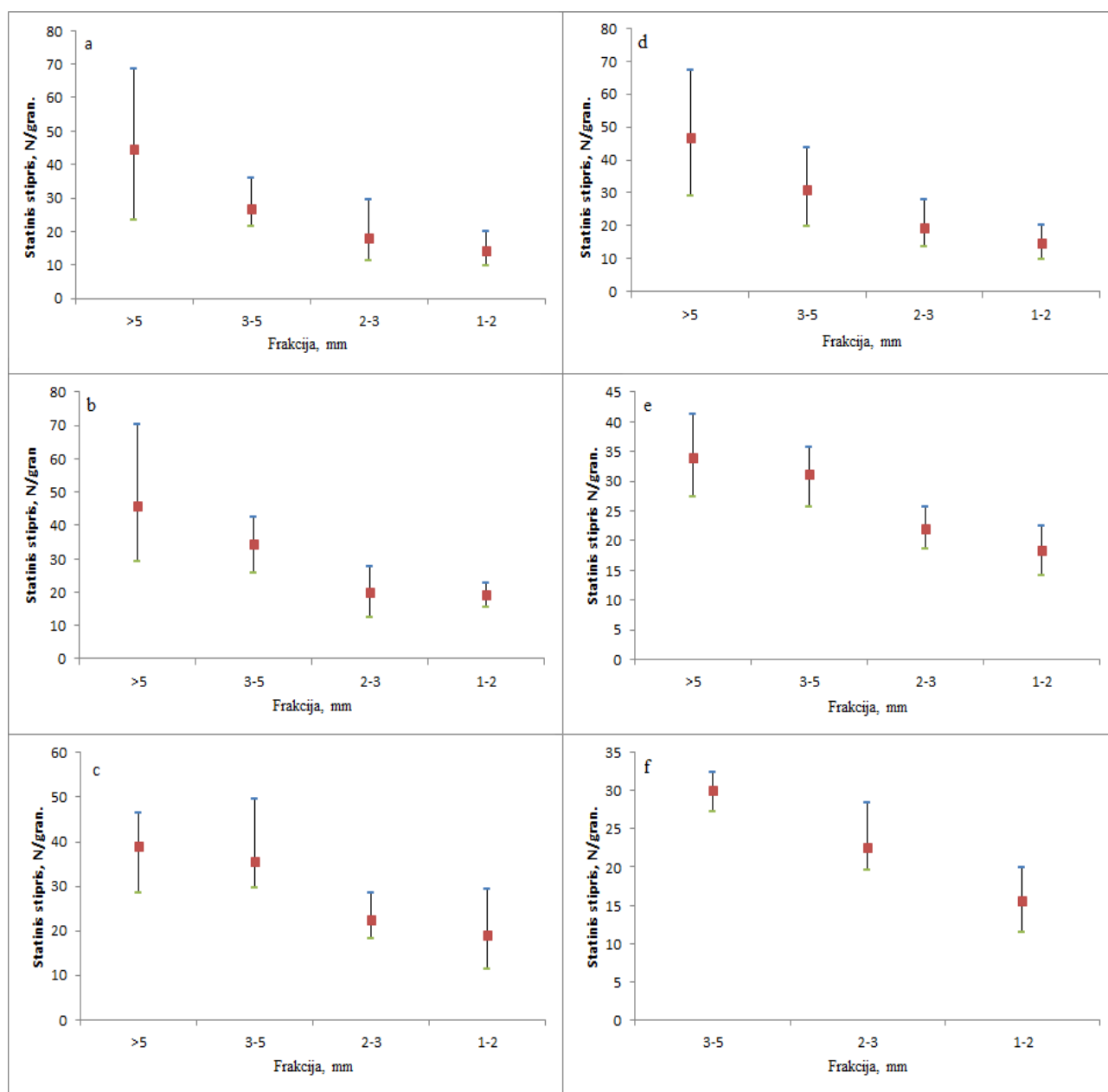
Iš 13 a ir 13 b paveiksluose pateiktų duomenų matyti, kad granulimetrinė sudėtis priklauso nuo pradinės granuluojamos medžiagos drėgmės kiekio. Mažėjant medžiagos drėgmei mažėja stambiausios (> 5 mm) frakcijos kiekis, kartu didėjant kitų frakcijų kiekiams. Esant medžiagos drėgmei 17,24 % jau nesusidaro 5 mm frakcija, tačiau susidaro labai didelis (55,20 %) smulčiausios (> 1 mm) frakcijos kiekis.



**13 pav.** Granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo žaliavų drėgmės

Kai žaliavų mišinyje drėgmės mažiau nei 15 %, tokia medžiaga netinkama granuluoti būgniniu granulatoriumi, nes yra per sausa, dideli medžiagos nuostoliai dėl šilumos srauto bei mažėja prekinės frakcijos išeiga. Tokio proceso metu susidaro smulkios, mažo stiprio granulės. Apibendrinant gautus duomenis galima teigti, kad optimali žaliavų drėgmė, norint gauti didžiausią prekinės frakcijos kiekį svyruoja nuo 22 % iki 26 %.

14 a – 14 f paveiksluose pateikiami duomenys patvirtina anksčiau nustatytą granulių stiprio priklausomybę nuo jų dydžio.



**14 pav.** Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, esant skirtingam drėgmės kiekiui žaliavų mišinyje (%): a – 28,01; b – 26,12; c – 24,57; d – 23,57; e – 20,24; f – 17,24

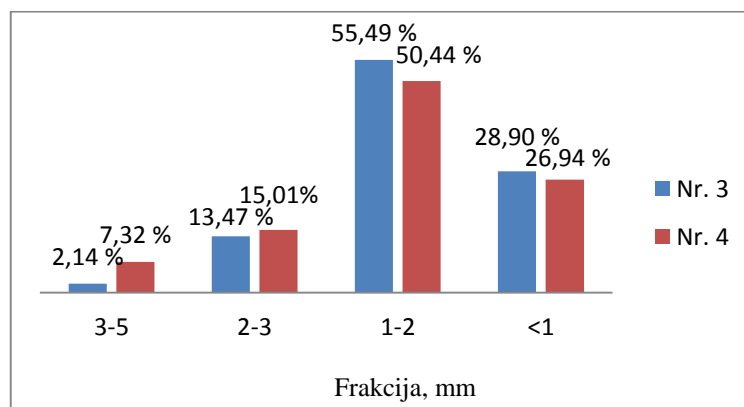
Galima teigti, kad nepriklausomai nuo žaliavos mišinio drėgmės, didžiausio stiprio granulės gaunamos stambiausiose frakcijose t.y. kai jų skersmuo > 5 mm arba yra tarp 3–5 mm. Mažėjant granulių dydžiui mažėja ir granulių stipris. Taip pat iš 14 a – 14 f paveikslų matyti, kad mažėja statinis granulių stipris mažėjant žaliavų mišinio drėgniui.

Lyginant frakcijas, kuriose dalelių dydis 3–5 mm, statinis granulių stipris kai drėgmės kiekis žaliavų mišinyje yra 28,01 %, 23,57 %, 20, 24 %, 17,24 % didžiausia statinio stiprio vertė nesiekia 40 N/gran., o kai drėgmė yra 26,12 % ir 24,57 %, statinio stiprio vertė padidėja iki 50 N/gran.

Nustačius optimalią žaliavų mišinio drėgmę, reikalingą kokybiškam produktui gauti, buvo bandoma kalcio magnio fosfatų mišinį praturtinti gyvulių organizmui būtinais elementais, kurių dolomite yra permažai. Buvo dedamas kalis (K) ir mikroelementai: cinkas (Zn), varis (Cu), geležis (Fe), Selenas (Se). Kalis, cinkas, varis, geležis į kalcio fosfatą buvo dedami sulfatinės druskos, o selenas – kalio selenitinės druskos pavidalo.

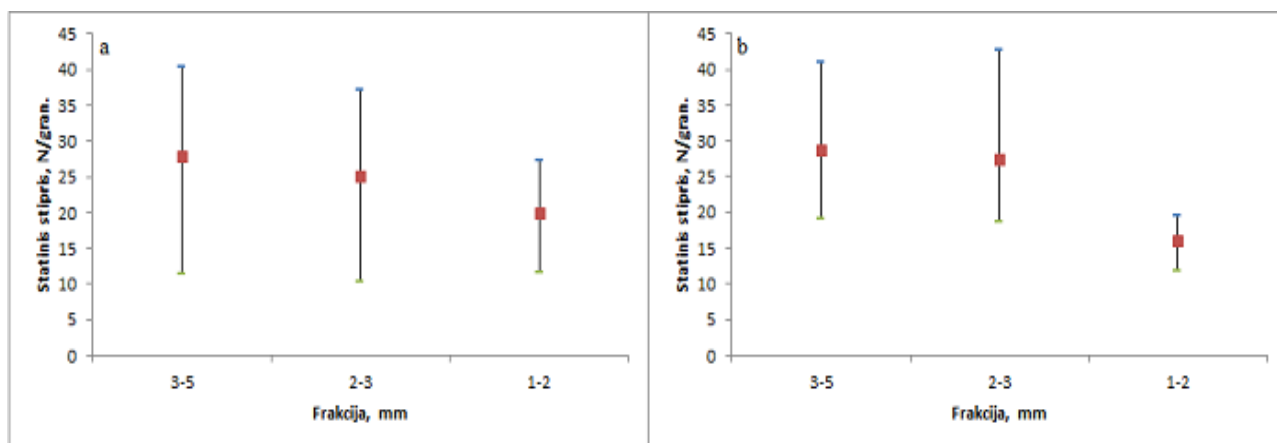
Kalis (K) ir mikroelementai (ME) pagal reagentą [8] apskaičiuotomis normomis į kalcio fosfatą buvo dedami sausi arba ištirpinti atitinkame kiekyje vandens, taip gaunant mikroelementų tirpalą. Sumaišius K ir ME su kalcio magnio fosfatais, mišinys buvo granuliuojamas būgniniu granuliatoriumi.

Pirmiausia granuliavimo metu į kalcio magnio fosfatus K ir ME buvo įvesti sausos būsenos. Prieš granuliavimą žaliavų drėgmė 22,14 %, po granuliavimo granulių drėgmė – 5,30 % (bandinys Nr. 3). Po to granuliavimo metu kalcio ir magnio fosfatų mišinys buvo drėkinamas K ir ME tirpalu. Prieš granuliavimą medžiagos drėgmė 17,32 %, po granuliavimo granulių drėgmė – 2,45 % (bandinys Nr. 4). Atlikus granuliuotų produktų granulimetrinės sudėties, statinio stiprio ir cheminės sudėties analizę, gauti rezultatai pateikiami 15, 16 paveiksluose ir 8 lentelėje bei 6 ir 7 prieduose.



**15 pav.** Produktų, gautų granuliuojant su sausu K ir ME mišiniu (Nr. 3) ir su elementų vandeniniu tirpalu (Nr. 4), granulimetrinė sudėtis

Gauti duomenys leidžia teigti, kad kalio ir mikroelementų įdėjimas į kalcio magnio fosfatus turi teigiamos įtakos granulimetrinei sudėčiai. Lyginant su prieš tai granulimetrinės sudėties duomenimis, esant panašiam drėgmės kiekiui, bet be K ir ME (5 pav.), šiuo atveju (15 pav.), nesusidaro stambiausia (> 5 mm) frakcija, taip pat ženkliai sumažėja 3–5 mm frakcijos kiekis, tuo pačiu didėja prekinių 2–3 mm ir 1–2 mm frakcijų kiekis. Tačiau šiuo atveju kelis kartus padidėja ir smulkiausios (< 1 mm) frakcijos kiekis.



**16 pav.** Produktų, a – gautų granuliuojant su sausu K ir ME mišiniu (Nr. 3) ir b – su elementų vandeniniu tirpalu (Nr. 4), statiniai stipriai

Iš 16 a ir 16 b paveiksluose pateiktų statinio stiprio duomenų matyti, kad K ir ME pridėjimas į kalcio magnio fosfatus neturi įtakos susidarančių granulių stipriui. Lyginant statinio stiprio vertes granulių, kurios buvo gautos nenaudojant K ir ME matyti, kad gaunami panašūs granulių stiprio duomenys. Granulių stipris nepriklauso ir nuo to, koku būdu į kalcio magnio fosfatų mišinį buvo pridėta K ir ME.

8 lentelėje pateikti duomenys, kurie gauti cheminės analizės metodais atlikus kalio ir mikroelementų koncentracijos nustatymą granuliuotuose produktuose, kai K ir ME įdedami į žaliavų mišinį skirtingais būdais. Nustatytų K ir ME koncentracijų paklaida lyginant su praktiškai į kalcio magnio fosfatų mišinį įdėtu šių komponentų (K ir ME) kiekiu svyruoja kelių procentų ribose ir beveik atitinka pašarinių priedų reglamente pateikiamus leistinus nuokrypius ( $\pm 2,5\%$ ) nuo normos. Tokius nukrypimus galima sieti su granuliavimo metu netolygiai pasiskirstančiais K ir ME kalcio magnio fosfatuose, taip pat paklaidos gaunamos analizių metu, tačiau tikėtina, kad naudojant tokį produktą kaip gyvulių pašarų priedą K ir ME trūkumas nebus juntamas.

**8 lentelė.** Bandinių granuliuotų būgniniu granuliatoriumi K ir ME koncentracijos bei pH

Granuliavimas	Mikroelementai, mg/kg				K, %	pH
	Fe	Zn	Cu	Se		
Nr. 3	45,59	30,21	5,17	0,12	3,50	4,85
Nr. 4	51,36	33,45	7,28	0,11	2,95	4,90

Cheminės analizės metu nustatyta seleno koncentracija: 0,12 mg/kg ir 0,11 mg/kg. Didžiausia leistina seleno koncentracija pašariniuose prieduose yra 0,30 mg/kg. Se koncentraciją būtina nuolat



sekti ir kontroliuoti, nes viršijus 0,40 mg/kg seleno ribą, gyviems organizmams pasireiškia šio elemento toksinis poveikis.

ME įdėjimas į kalcio magnio fosfatus didina mišinio pH vertę nuo 4,55 iki 4,90 lyginat su produktu, kuris pagamintas be K ir ME.

Norint parinkti geriausias granuliavimo ir K bei ME pridėjimo sąlygas buvo įdedami tiesiai į kalcio magnio fosfato pulpą ir paliekami kartu „brandintis“ 24 h. Toks kalcio magnio fosfatų mišinys buvo granuliuojamas būgniniu granuliatoriumi (bandinys Nr. 5), o gauti rezultatai pateikiami 9 lentelėje.

**9 lentelė.** Žaliavų mišinio ir granuluoto produkto rodikliai

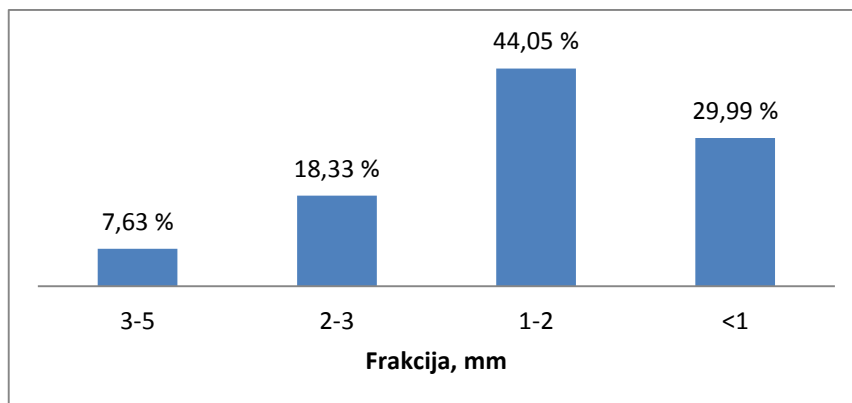
Bandinys	Žaliava				Produktas				
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (tirpus vandenyje)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (0,4 % HCl tirpale)	Drėgmė, %	pH	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (tirpus vandenyje)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (0,4 % HCl tirpale)	pH	Drėgmė, %	Piltnis tankis, kg/m <sup>3</sup>
Nr. 5	22,20	50,30	22,23	4,70	24,60	55,50	4,85	8,01	645,15

Iš 9 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad K ir ME įdėjimas į pulpą turėjo įtakos kalcio magnio fosfato sudėčiai. Lyginant su anksčiau atliktais bandymais šiuo atveju susidaro skirtingas santykis tarp vandenyje tirpių ir 0,4 % HCl tirpale tirpių kalcio magnio fosfatų. Šiuo būdu gautame produkte taip pat buvo nustatyta K ir ME koncentracija, ir gauti rezultatai pateikti 10 lentelėje.

**10 lentelė.** Bandinio, granuluoto būgniniu granuliatoriumi K ir ME koncentracijos bei pH

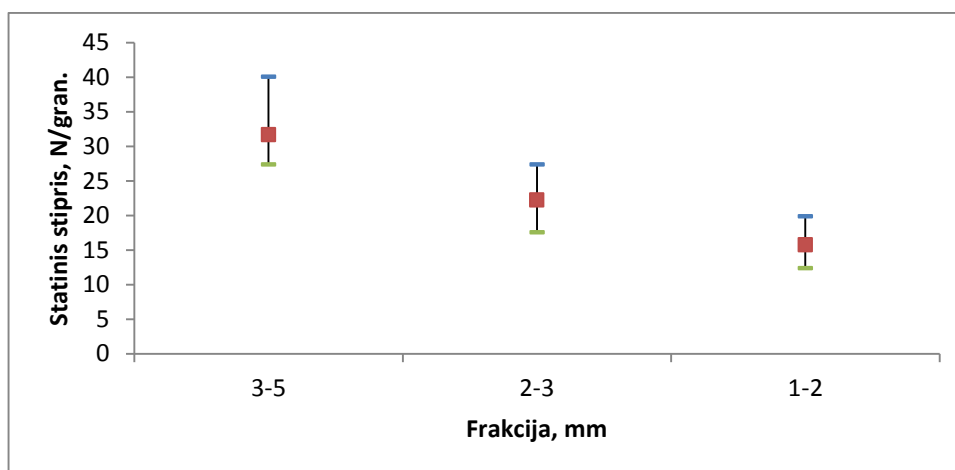
Bandinys	Mikroelementai, mg/kg				K, %	pH
	Fe	Zn	Cu	Se		
Nr. 5	44,56	31,95	6,44	0,15	3,60	4,85

K ir ME koncentracijos, kurios buvo nustatytos cheminės metodais būdu atitinka praktiškai įdėtus jų kiekius. Galima teigti, kad esant skirtingam kalio ir mikroelementų pridėjimo į kalcio magnio fosfatus būdai, granuliavimo proceso metu gauti produktai pasižymi panašiomis savybėmis fizikinėmis savybėmis (17 ir 18 pav. bei 7 ir 8 prieduose).



**17 pav.** Granuliuoto produkto, gauto iš karto po skaidymo į pulpą sudėjus K ir ME (bandys Nr. 5), granulimetrinė sudėtis

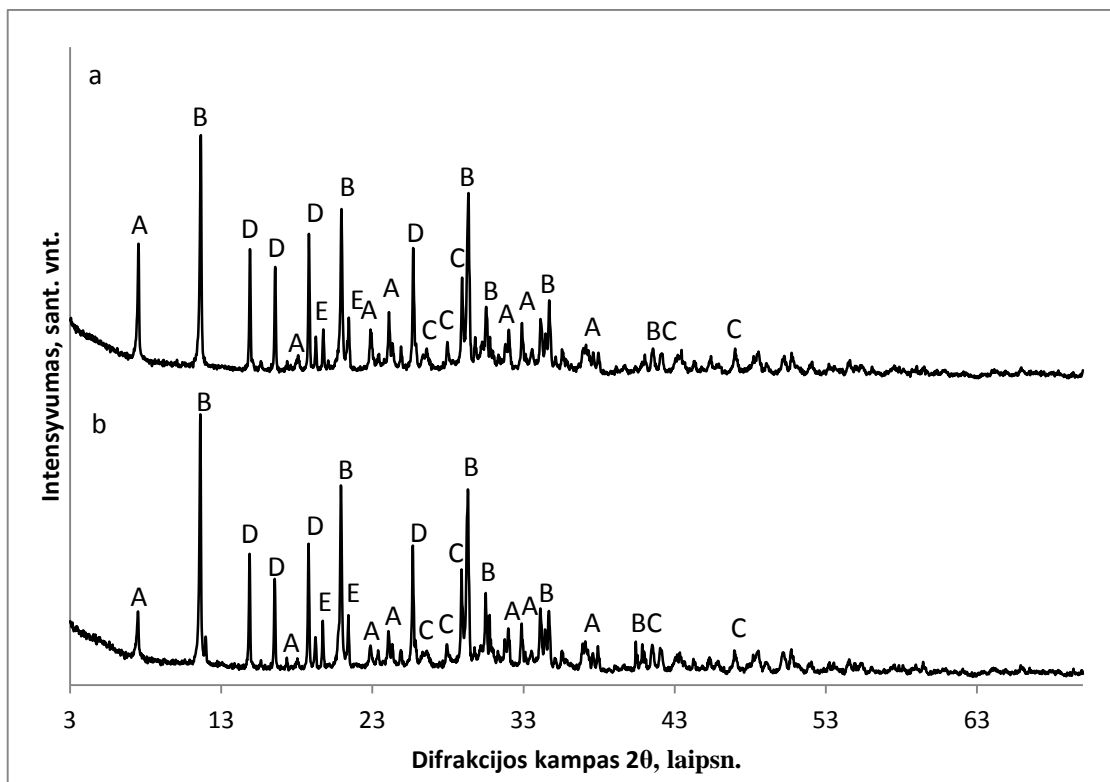
17 paveiksle pateikta granulimetrinė sudėtis yra panaši lyginat su kitų granuliuotų produktų sudėtimi (Nr. 3 ir Nr. 4). Čia taip pat nesusidaro stambiausia (> 5 mm) frakcija, didžiausias kiekis (44,05 %) susidaro prekinės 1–2 mm frakcijos, taip daug (29,99 %) smulkiosios (< 1 mm) frakcijos.



**18 pav.** Granuliuoto produkto, gauto iš karto po skaidymo į pulpą sudėjus K ir ME (bandys Nr. 5), statinis granulių stipris

Iš 18 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad patvirtinama ankstesnių tyrimų rezultatai. Didžiausiu granulių stipriu pasižymi didžiausia frakcija, o granulių stipris mažėja kartu su granulių dydžiu.

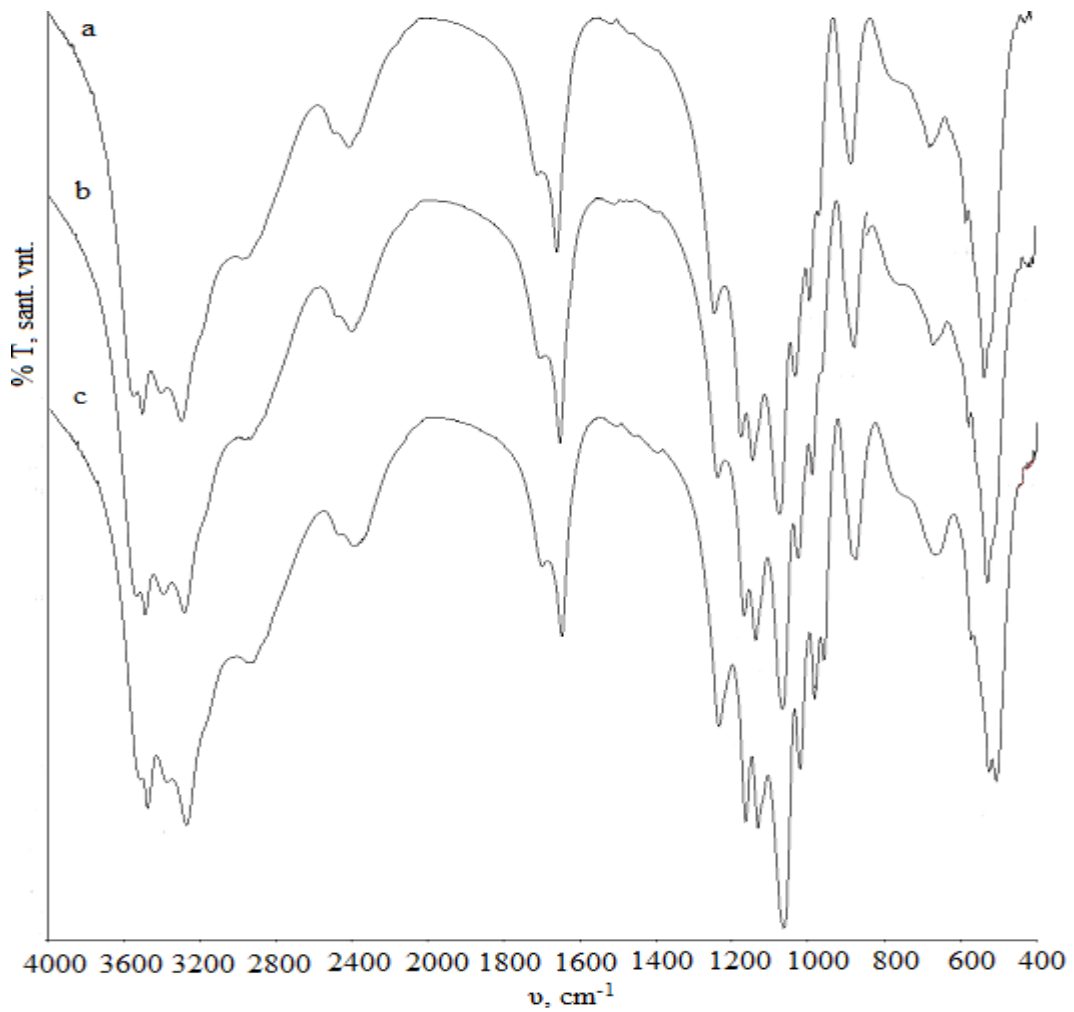
Norint įsitikinti, kad tarp pulpą sudarančių kalcio ir magnio fosfatų bei kalio ir mikroelementų sulfatų nevyko cheminė reakcija ir nesusidarė nauji cheminiai junginiai buvo atlikta granuliuotų produktų rentgeno difrakcinė (19 pav. ) ir IR spektrinė (20 pav.) analizė.



**19 pav.** Būgniniu granulatoriumi sugranuliuotų kalcio magnio fosfatų rentgeno difrakcinės analizės kreivės: a – kalcio magnio fosfatai su sausais K ir ME, b – kalcio magnio fosfatai su K ir ME tirpalu. A –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , B –  $\text{CaHPO}_4$ , C –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , D –  $\text{MgHPO}_4$ , E –  $\text{K}_2\text{SO}_4$

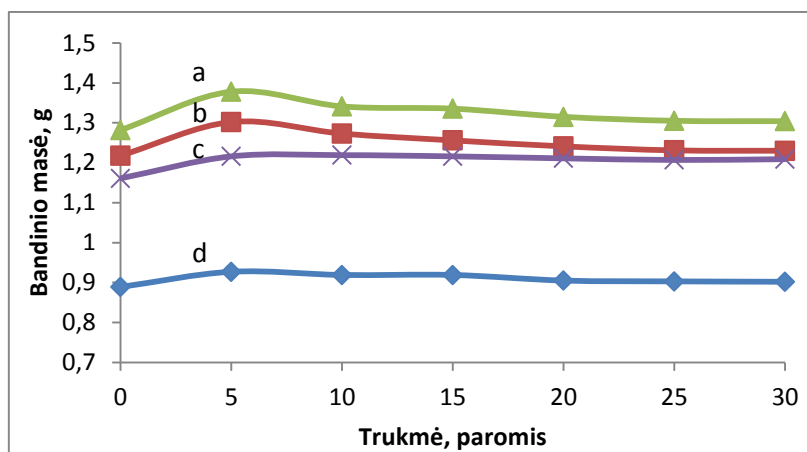
Rentgeno difrakcinės analizės kreivėse buvo identifikuoti tokie junginiai:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Šios analizės metu nepavyko identifikuoti mikroelementų sulfatų, kurių koncentracijos buvo labai mažos.

Iš 20 paveiksle pateiktų IR spektro kreivių identifikuojami virpesių dažniai, kurie būdingi: vandeniui  $3279,32 - 3391,06 \text{ cm}^{-1}$  dažnių intervale;  $\text{M}_2 - \text{OH}_2$   $1600,30 - 1720,00 \text{ cm}^{-1}$  (M – metalas) srityje,  $\text{PO}_4^{3-}$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  intervaluose nuo  $986,87 - 1235,98 \text{ cm}^{-1}$  ir  $526,70 - 576,62 \text{ cm}^{-1}$ . Sulfato jonas kalcio magnio fosfatuose atsiranda pridedant kalio ir mikroelementų, kurie yra naudojami sulfato druskų pavidalo.



**20 pav.** Kalcio magnio fosfatų IR spektrai: a – ngranuluotas kalcio magnio fosfatų mišinys, b – būgniniu granulatoriumi granuluoti kalcio magnio fosfatai su sausais K ir ME, c – būgniniu granulatoriumi granuluoti kalcio magnio fosfatai su K ir ME tirpalu

Norint įvertinti granuluoto produkto higroskopiškumą buvo nustatytas per 30 dienų adsorbuotas drėgmės kiekis. Granulės buvo laikomos eksikatoriuje virš sotaus natrio nitrito tirpalo, kai temperatūra – 21 °C, o santykinė oro drėgmė – 73 %. Gauti rezultatai pateikiami 21 paveiksle.



**21 pav.** Granulių masės pokytis dėl sugertos drėgmės: a – granuluotas kalcio magnio fosfatų mišinys (Nr. 2), b – produktas, gautas kalcio magnio fosfatų granuluojant su sausu K ir ME mišiniu (Nr. 3), c – negranuluotas kalcio magnio fosfatų mišinys, d – produktas, gautas kalcio magnio fosfatų granuluojant su K ir ME vandeniniu tirpalu (Nr. 4)

21 paveiksle matyti, kad per 5 pirmąsias dienas, granulės adsorbuoja didžiausią drėgmės kiekį o vėliau granulių drėgmė tolygiai mažėja ir galiausiai (nuo 20 iki 30 dienos) pasiekia pusiausvyrą, nusistovi pastovi granulių masė. Išanalizavus gautus masės pokyčio rezultatus, nustatyta, kad granulių masė eksperimento metu padidėjo nuo 1,40 % iki 1,60 %. Nei sausų, nei tirpalo pavidalo kalio ir mikroelementų druskų pridėjimas į kalcio magnio fosfatų mišinį neturėjo įtakos jo higroskopiškumui. Apibendrinant galima teigti, kad nepriklausomai nuo pradinės drėgmės būgniniu granulatoriumi sugranuluotos kalcio magnio fosfatų granulės (su K ir ME ar be jų) yra mažai higroskopiškos ir jų saugojimui nereikalingos ypatingos sąlygos.

### 3.3. Pašarų priedų granuliavimas naudojant pseudoverdančio sluoksnio granulatorių

Skirtingai nei trąšų pramonėje, maisto ir pašarų pramonėje granuluoti produktai dažniausiai būna smulkesnės granuliometrijos, t. y. po miltelių granuliavimo vyrauja 1–3 mm skersmens dalelės, kalcio magnio fosfatų granuliavimui naudotas ne tik būgninis, bet ir pseudoverdančio sluoksnio granulatorius. Tokie granulatoriai dažniausiai naudojami maisto ir farmacijos pramonėje, kai reikia gauti granuluotą ir nedulkantį produktą.

Vykdam tyrimus kalcio magnio fosfatai buvo granuluojami pseudoverdančio sluoksnio sistema: granulatoriumi – džiovykla, kuriame sausos žaliavos buvo apipurškiamos K ir ME vandeniu tirpalu. Kadangi į pašarus kalio dedama daugiau, norint pasiekti reikiamą kalio

koncentraciją (iki 10 %), jis kai kuriais atvejais buvo dedamas sausas kartu su granuliuojama žaliava, o visas mišinys apipurškiamas likusių ME tirpalu.

Pseudoverdančio sluoksnio granulatoriaus parametrai, kuriems esant vyko procesas pateikiami 11 lentelėje. Priklausomai nuo pradinės žaliavos drėgmės parenkamas oro tiekimo greitis, kuris buvo 30 m<sup>3</sup>/h arba 40 m<sup>3</sup>/h. Oro greitis 30 m<sup>3</sup>/h naudojamas, esant medžiagos drėgmei yra iki 10 %, o 40 m<sup>3</sup>/h – medžiagos drėgmė yra didesnė kaip 10 %.

Po bandinių granuliavimo buvo tiriamos gauto produkto savybės (pH, granulimetrinė sudėtis ir kt.) ir nustatomas K ir ME kiekiai produkte (12 lentelė ir 22 a – 22 d pav. bei 9 priede).

Esant vienodai žaliavų drėgmei priklausomai nuo granuliavimo metu sunaudoto tirpalo tūrio skiriasi granuluoto produkto drėgnis, pvz., kai žaliavų drėgmė buvo didžiausia – 15,50 %, granulių drėgmės kiekis buvo: 15,84 % (bandinys Nr. 4), 13,27 % (bandinys Nr. 5) ir 13,98 % (bandinys Nr. 6). Matyti, kad bandiniuose Nr. 5 ir Nr. 6, kai granuliavimo metu sunaudotas nedidelis (11–18 g) tirpalo kiekis, granulės gaunamos sausesnės nei pradinė žaliava. Tais atvejais, kai žaliavų drėgmė buvo maža (2,53 % arba 4,20 %), po granuliavimo produkto drėgmė gaunama didesnė.

**11 lentelė.** Pseudoverdančio sluoksnio granulatoriaus parametrai, proceso metu

Bandinio nr.	Oro tiekimo debitasm <sup>3</sup> /h	Tiekiamo oro temp., °C	Tirpalo purškimo greitis, g/min,	Sluoksnio temp., °C	Sunaudoto tirpalo tūris, g	Purkštuko žymuo, mm	Žaliavos drėgmė, %	Granulių drėgmė, %	Piltinis tankis, kg/m <sup>3</sup>
Nr. 1	40	50	5	20	32	120	15,50	15,84	867,58
Nr. 2	40	50	5	20	18	120	15,50	13,27	810,76
Nr. 3	40	50	5	20	11	120	15,50	13,98	805,72
Nr. 4	30	50	5	20	35	180	7,12	12,26	877,17
Nr. 5	30	50	5	20	28	180	7,12	11,24	861,42
Nr. 6	30	50	5	20	25	180	7,12	10,80	845,12
Nr. 7	30	50	5	20	33	120	4,20	10,62	866,98
Nr. 8	30	50	5	20	22	120	4,20	9,03	834,55
Nr. 9	30	50	5	20	28	120	4,20	9,86	858,34
Nr. 10	30	50	5	20	31	120	2,53	7,82	872,10
Nr. 11	30	50	5	20	43	120	2,53	8,74	885,06
Nr. 12	30	50	5	20	100	120	2,53	12,56	924,43

Nustatyta, kad tarp piltinio tankio ir granuliavimui sunaudoto tirpalo tūrio galioja tiesioginė priklausomybė, granulių piltinis tankis didėja, didėjant sunaudoto tirpalo tūriui. Granuliavimo metu

sunaudojus 11 g tirpalo granulių piltinis tankis 805,72 kg/m<sup>3</sup>, o sunaudojus 100 g tirpalo – 924,43 kg/m<sup>3</sup>.

**12 lentelė.** K ir ME kcentracijos bei pH bandiniuose, gautuose naudojant pseudoverdančio sluoksnio granuliatorių

Bandinio nr.	Fe, mg/kg	Zn, mg/kg	Cu, mg/kg	Se, mg/kg	K, %	pH
Nr. 1	16,59	3,75	0,96	0,11	3,50	4,90
Nr. 2	15,43	2,91	1,10	0,09	2,95	4,90
Nr. 3	13,36	1,95	0,86	0,07	3,27	4,85
Nr. 4	15,69	2,39	0,86	0,10	2,78	4,90
Nr. 5	11,29	1,30	0,61	0,05	1,89	4,90
Nr. 6	9,23	0,83	0,39	0,01	1,28	4,90
Nr. 7	14,98	2,44	1,02	0,09	9,67	4,85
Nr. 8	13,20	1,84	0,94	0,12	9,89	4,90
Nr. 9	14,89	2,15	1,20	0,13	9,78	4,90
Nr. 10	15,61	2,25	1,14	0,11	9,40	4,90
Nr. 11	19,38	4,51	1,59	0,19	9,45	4,85
Nr. 12	57,34	36,98	8,54	0,15	9,84	4,80

Iš 12 lentelėje pateiktų duomenų galima spręsti, kad mikroelementų kiekis produkte iš dalies priklauso nuo granuliavimo metu sunaudoto mikroelementų tirpalo tūrio, nes daugeliu atveju, didėjant sunaudoto tirpalo tūriui kartu didėja mikroelementų koncentracija. Bandiniuose nuo Nr. 1 iki Nr. 6 K ir ME buvo išpurkšti tirpalo pavidalo, sekančiuose bandiniuose nuo Nr. 7 iki Nr. 12 mikroelementai buvo išpurkšti tirpalo pavidalo, o kalis dedamas sausas kartu su granuliuojama medžiaga. Visų bandinių pH vertės yra panašios ir svyruoja ribose nuo 4,80 – 4,90.

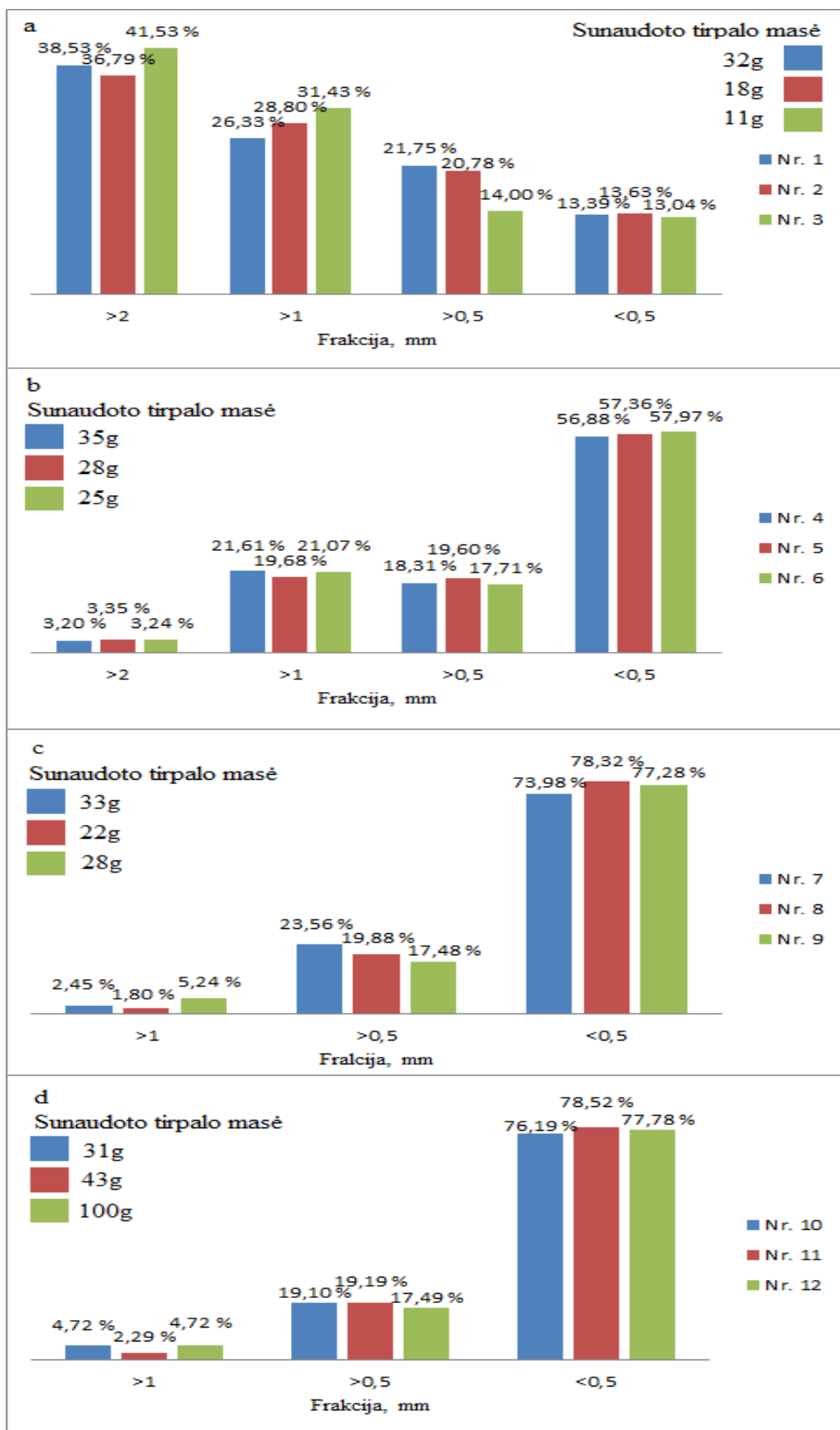
Bandinyje Nr. 12 buvo išpurkštas 100 g tirpalo, kuriame buvo ištirpintas apskaičiuotas mikroelementų kiekis reikalingas pagal normas užsiduotai koncentracijai pašarų priede pasiekti. Atlikta mikroelementų analizė parodė, kad jų koncentracijos atitinka įdėtus K ir ME kiekius. Pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi gautų produktų granulimetrinės sudėties duomenys pateikiami 22 a – 22 d paveiksle.

Granuliuojant kalcio magnio fosfatus su K ir ME pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi, gaunamos smulkesnės frakcijos produktas lyginant su būgniniu granuliatoriumi sugranuliuotu produktu. Šio granuliavimo metu nesusidaro > 5 mm ir 3–5 mm frakcijos, didžiausią dalį sudaro 0,5–1 mm ir < 0,5 mm dydžio dalelės. Iš paveiksluose 22 a – 22 d pateiktų duomenų galima spręsti, kad granulimetrinė sudėtis priklauso nuo kelto faktorių tai – granuliuojamos medžiagos drėgmės, granuliavimo metu sunaudoto tirpalo tūrio ir galutinės granulių drėgmės, kuri savo ruožtu priklauso nuo tiekiamo oro srauto.

22 a paveiksle pateikiama granulimetrinė produkto sudėtis, kai pradinių medžiagų drėgmė yra didžiausia ir siekia 15,50 % (bandiniai Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3). Atitinkamai ir granulių drėgmė šių produktų yra didžiausia (nuo 13,27 % iki 15,84 %), todėl susidaro didžiausi 2–3 mm (iki 41,58 %) ir 1–2 mm (iki 31,43 %) dalelių kiekiai. Kai žaliavų mišinio drėgmė yra 7,12 % (22 b pav.) didžiausios (> 2 mm) frakcijos susidaro mažiausiai (3,20–3,35 %), o mažiausios frakcijos (< 0,5 mm) frakcijos dalelių – daugiausiai (56,88–57,97 %). Kitais atvejais, kai žaliavų mišinio drėgmė yra 2,53 % arba 4,20 % (bandiniai Nr.7–Nr.12), produkto granulių drėgmė svyruoja nuo 7,82 % iki 12,56 %, 2 – 3 mm frakcijos nesusidaro visai (22 c ir 22 d pav.), tačiau labai padidėja (iki 73,98–78,52 %) smulkiausių (< 0,5 mm dydžio) granulių kiekis. Tuo tarpu prekinės frakcijos (> 1 mm ir 0,5–1 mm) kartu tesudaro 21,48–26,01 %.

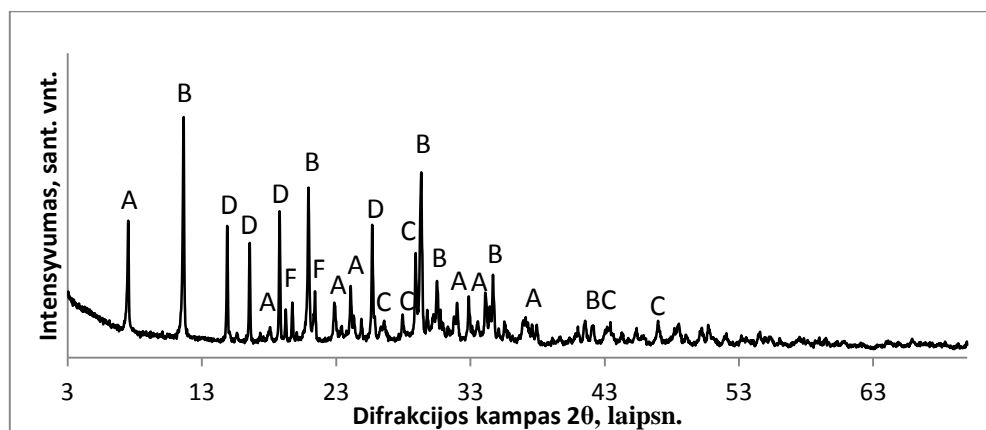
Apibendrinant galima teigti, kad norint gauti didelį prekinės frakcijos kiekį labai svarbu parinkti optimalią žaliavų mišinio drėgmę ir optimalų skysto komponento kiekį.



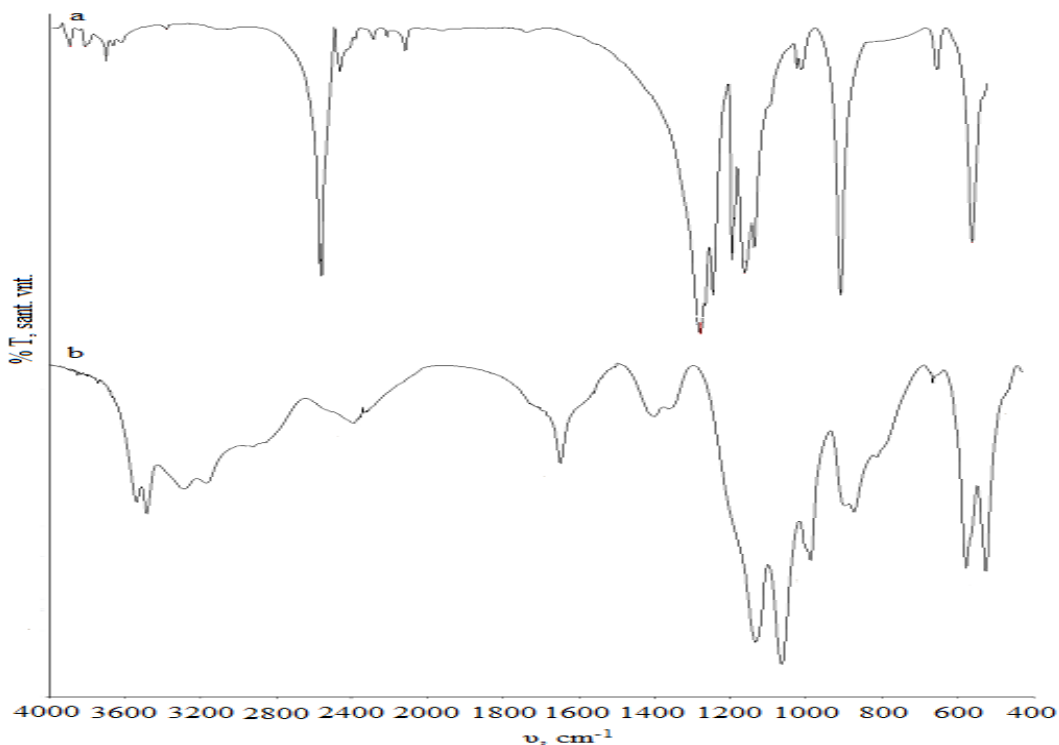


22 pav. Produkto granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo purškimo sunaudoto tirpalo masė, esant skirtingai žaliavų drėgmei: a – 15,50 %, b – 7,12 %, c – 4,20 %, d – 2,53 %

Norint patvirtinti duomenis, gautus analizuojant būgniniu granuliatoriumi sugrąnuliuotą produktą, t. y., kad sumaišymo ir granuliavimo metu tarp komponentų (kalcio magnio fosfatų,  $K_2SO_4$  ir ME sulfatų) nevyksta cheminė reakcija ir nesusidaro kokie nors nauji cheminiai junginiai buvo atlikta rentgeno difrakcinė analizė (23 pav.) ir užrašyti IR spektrai (24 pav.). Rentgeno difrakcinės analizės kreivėse buvo identifikuoti tokie junginiai:  $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $CaHPO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $MgHPO_4$ ,  $K_2SO_4$ .



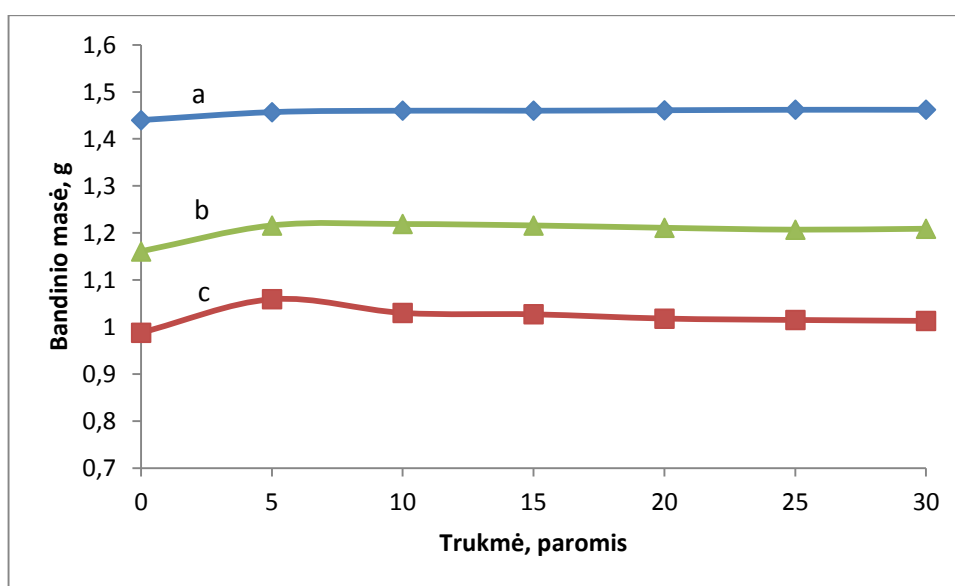
**23 pav.** Kalcio magnio fosfatų rentgeno difrakcinės analizės kreivės: pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi sugrąnuliuotas kalcio magnio fosfatų mišinys (Nr. 6). A –  $Ca(H_2PO_4)_2$ , B –  $CaHPO_4$ , C –  $Ca_3(PO_4)_2$ , D –  $MgHPO_4$ , E –  $K_2SO_4$



**24 pav.** Kalcio magnio fosfatų mišinio IR spektrai: a – negrąnuliuotas kalcio magnio fosfatų mišinys, b – pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriuje sugrąnuliuoti kalcio magnio fosfatai su kaliumi ir mikroelementų tirpalu

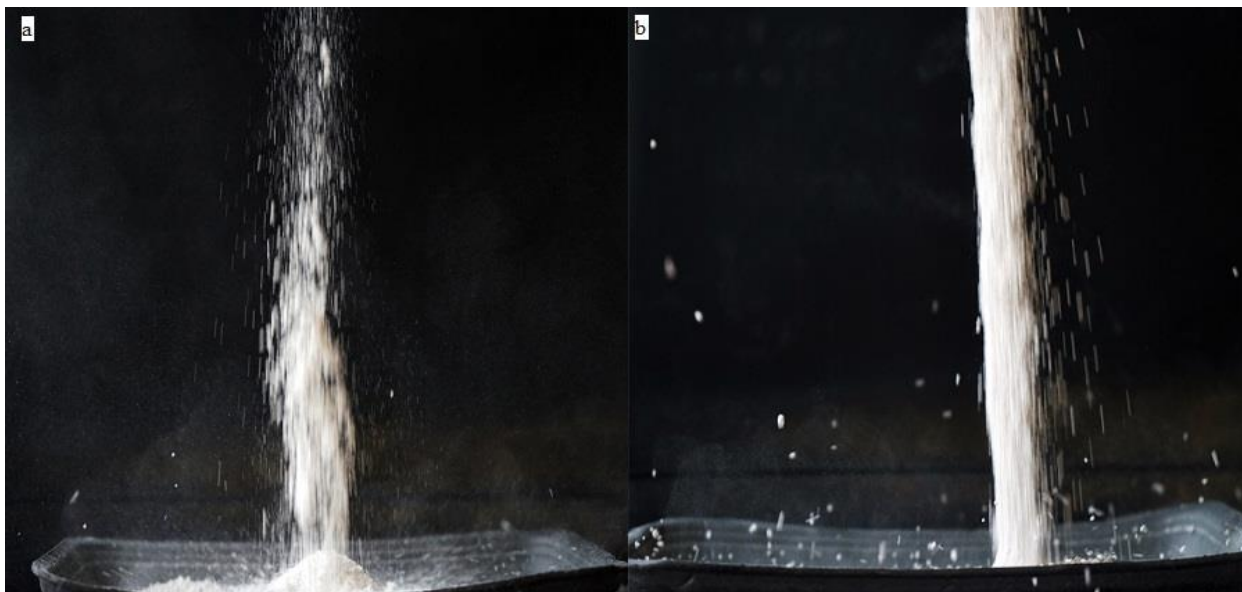
Iš 24 paveiksle pateiktų IR spektrų matyti, kad naudojant  $K_2SO_4$  ir ME sulfatų tirpalą gaunama analogiškas kreivės kaip ir kalcio magnio fosfatų gautų granuliuojant būgniniu granuliatoriumi atveju, šios kreivės praktiškai nesiskiria nuo ankstesnių kreivių. Čia taip pat matyti virpesiai tokių pat dažnių srityse, kurie priskirtini:  $3279,32 - 3391,06 \text{ cm}^{-1}$  (vandeniui);  $1600,30 - 1720,00 \text{ cm}^{-1}$   $M-OH_2$  (M – metalas), intervaluose nuo  $986,87 - 1235,98 \text{ cm}^{-1}$  ir  $526,70 - 576,62 \text{ cm}^{-1} - PO_4^{3-}$  ir  $SO_4^{2-}$ .

Atlikti pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi sugranuliuotų granulių drėgmės adsorbcijos tyrimai, kurių rezultatai pateikti 25 paveiksle. Matyti, kad kaip ir būgninio granulatoriaus atveju, didžiausią drėgmės kiekį granulės absorbuoja per 5 pirmąsias dienas, o toliau granulių masė mažėja ir galiausiai nusistovi pusiausvyra. Eksperimento metu granulių masė padidėdavo nuo 1,40 % iki 1,60 %. Galima teigti, kad pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi sugranuliuotas kalcio magnio fosfatų mišinys yra mažai higroskopiškas.



**25 pav.** Granulių masės pokytis dėl sugertos drėgmės: a – pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi sugranuliuotas kalcio magnio fosfatų mišinys (Nr. 6); b – ngranuliuotas kalcio magnio fosfatų mišinys; c – pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi granuliuotas kalcio magnio fosfatų mišinys (Nr. 12)

Norint visapusiškai ištirti granuliuoto produkto savybes ir įvertinti granuliavimo efektyvumą, buvo atliekamas dulkėtumo tyrimas. Šio tyrimo metu buvo lyginamas žaliavų mišinio ir produkto granuliuoto pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi polinkis dulkėti produktui byrant. Eksperimento metu abu bandiniai buvo pilami per stove įtvirtintą piltuvėlį ir fotokamera fiksuojamas, pylimo metu išsiskiriančių dulkių kiekis. Rezultatai pateikiami 26 paveiksle.

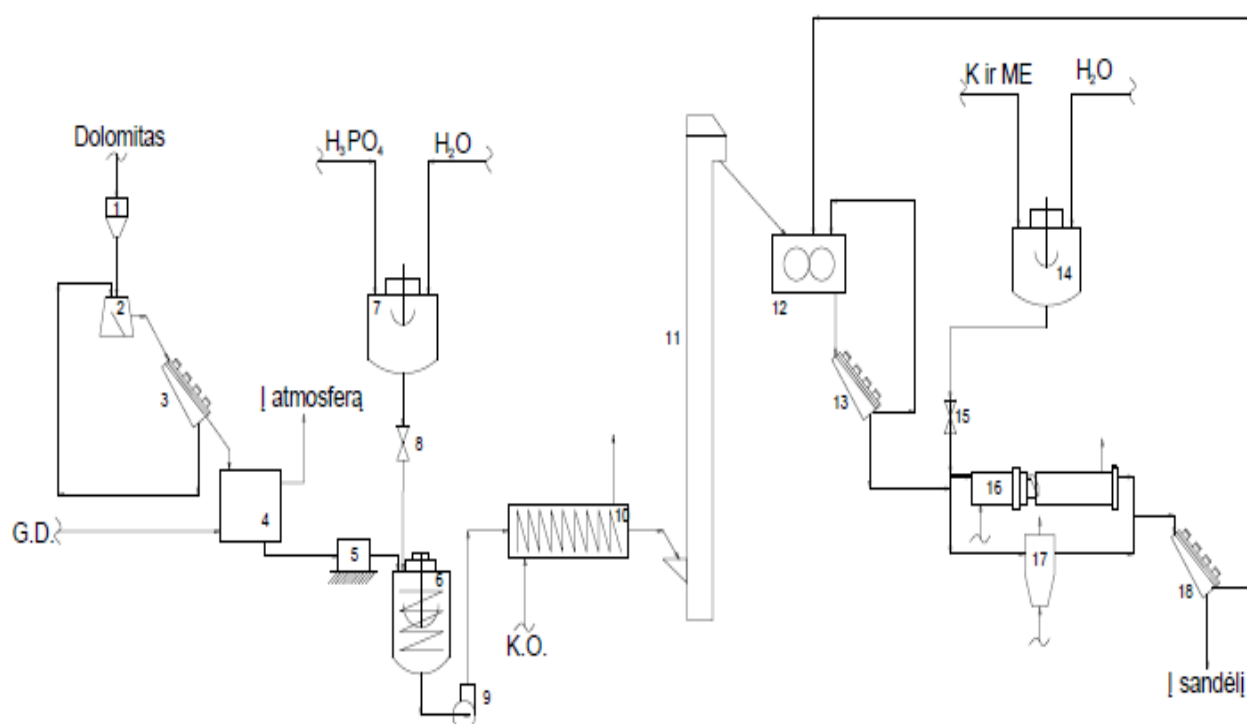


**26 pav.** Dulkėtumo tyrimas. a – negranuluotas kalcio magnio fosfatų mišinys, b – pseudoverdančio sluoksnio granuliatoriumi sugranuluotas kalcio magnio fosfatų mišinys

Iš 26 paveikslo matyti, kad pilant negranuluotą kalcio magnio fosfatų mišinį išsiskiria žymiai daugiau dulkių nei pilant granuluotą produktą. Ši produkto savybė palengvina produkto transportavimą, saugojimą ir naudojimą, nes sumažėja produkcijos nuostoliai, sandėliuose nereikalingos papildomos brangios valymo sistemos bei produktas tampa patogesnis galutiniam vartotojui.

## 4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Įvertinus mokslinio tiriamojo darbo metu gautus rezultatus t. y.: nustčius optimalias iškaitinto dolomito sąveikos su fosforo rūgštimi, gautų kalcio magnio fosfatų mišinio brandinimo ir granuliavimo sąlygas bei granuluoto produkto kokybinius rodiklius, galima pagaminti mineralinius pašarų priedus galvijams. Tokia kalcio magnio fosfatų gamybos technologija būtų nesudėtinga, nes pasaulyje paplitę įvairių medžiagų gamybos būdai, kuriuose naudojami cikliniai, periodinio veikimo reaktoriai–maišyklės ir granulatoriai. Supaprastinta technologinė schema, pritaikyta granuluotų kalcio magnio fosfatų gamybai su kaliu ir mikroelementais pateikiama 27 paveiksle.



**27 pav.** Principinė technologinė granuluotų kalcio magnio fosfatų su K ir ME gamybos schema: 1 – bunkeris; 2 – žiauninis malūnas; 3, 13, 18 – sietai; 4 – krosnis; 5 – svarstyklės; 6 – reaktorius-maišyklė; 7 – rūgšties sumaišytuvas; 8, 15 – sklendės; 9 – siurblys; 10 – džiovykla-maišyklė; 11 – kaušinis elevatorius; 12 – valcinis malūnas; 14 – K ir ME tirpalo sumaišytuvas; 16 – būgninis granulatorius; 17 – pseudoverdančio sluoksnio granulatorius

Pagrindiniai šios schemos aparatai – periodinio veikimo reaktorius – maišyklė ir priklausomai nuo reikalingų produkto kokybės rodiklių bei nuo to priklausančio pasirinkto granuliavimo būdo – būgninis arba pseudoverdančio sluoksnio granulatorius.

Gamtinis neapdorotas dolomitas tiekiamas į bunkerį, iš kurio transporteriu patenka į žiauninį malūną, kuriame malamas iki  $< 0,2$  mm dydžio dalelių ir tiekiamas į sijotuvą ir frakcionuojamas. Iš sijotuvo stambi frakcija grąžinama į malūną papildomam malimui. Sumaltas dolomitas krosnyje kaitinamas 30 minučių  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Į periodinio veikimo reaktorių–maišyklę tiekama iki 40 % praskiesta fosforo rūgštis ir reikiamas kiekis tinkamos frakcijos iškaitintas dolomitas. Dėl reaktoriuje–maišyklėje skaidymo metu vykstančios egzoterminės reakcijos išsiskirianti šiluma yra pašalinama „vandens marškiniiais“ ir taip skaidymo pulpa reaktoriuje aušinama kol baigiasi reakcija. Toliau gautas kalcio magnio fosfatų mišinys siurbliu transportuojamas į džiovyklą–maišyklę, kurioje paliekamas (24 valandas) džiūti ir „brandintis“. Kaušiniu elevatoriumi kalcio magnio fosfatų mišinys tiekiamas į valcinį malūną, kuriame malamas iki  $< 0,2$  mm dydžio dalelių ir tiekiamas į sijotuvą ir frakcionuojamas. Stambi frakcija grąžinama į malūną papildomam malimui. Reikiamos frakcijos kalcio magnio fosfatai tiekiami į būgninį arba pseudoverdančio sluoksnio granuliatorių, kuriuose mišinys granuliuojamas apipurškiant kalio ir mikroelementų tirpalu. Granuluotas produktas tiekiamas į sijotuvą, frakcionuojamas, atskiriama prekinė 1–3 mm frakcija gauta granuluojant būgniniu granulatoriumi ir prekinė frakcija 0,5 – 1 mm gauta granuluotas produktas pseudoverdančio sluoksnio granulatoriumi, o stambi frakcija grąžinama pakartotinam malimui ir granuliavimui. Granuluotas kalcio magnio fosfato su K ir ME fasuojamos ir tiekiamos pardavimui.

Naudojant kokią technologinę schemą ir išlaikant optimalius iškaitinto dolomito sąveikos su fosforo rūgštimi, gautų kalcio magnio fosfatų mišinio brandinimo ir granuliavimo parametrus galima gauti granuluotą, atitinkantį pašarų priedams keliamus reikalavimus, kalcio magnio fosfatų mišinį praturtintą kaliumi ir mikroelementais (Fe, Cu, Zn, Se).

## IŠVADOS

1. Optimalios pašarinių fosfatų gavimo sąlygos, kuriomis gaunama didžiausia vandenyje ir 0,4 % HCl tirpale tirpių kalcio ir magnio fosfatų koncentracija (12,20 %  $P_2O_5$  tirpaus vandenyje ir 72,50 %  $P_2O_5$  tirpaus 0,4 % HCl) yra: 40 %  $H_3PO_4$  koncentracija; 40 % rūgšties perteklius (nuo stochiometrinės normos); 45 min skaidymo trukmė; 24 valandų skaidymo pulpos „brandinimas“.
2. Skaidymo pulpoje yra 12,20  $P_2O_5$  tirpaus vandenyje ir 72,50 %  $P_2O_5$  tirpaus 0,4 % HCl tirpale, 32,34 % CaO ir 24,87 % MgO, o santykis tarp  $P_2O_5$ :CaO:MgO yra 2,63:1:0,76. Pulpos 5 % tirpalo pH = 5,05 ir tai atitinka pašarų priedams keliamus reikalavimus.
3. Granulimetrinė produkto sudėtis priklauso nuo pasirinkto granuliavimo būdo ir nuo pradinės granuliuojamos medžiagos drėgmės kiekio. Mažėjant medžiagos drėgmei kartu mažėja stambiausios (> 5 mm) frakcijos kiekis ir didėja kitų frakcijų kiekis:
  - 3.1. Granuliuojant būgniniu granuliatoriumi, optimali žaliavų drėgmė, norint gauti didžiausią (56,35 % ) produkcinės frakcijos (1 – 3 mm) kiekį žaliavų mišinyje, sudaro nuo 22 % iki 26 %;
  - 3.1. Granuliuojant pseudoverdančio sluoksniu granuliatoriumi, optimali žaliavų drėgmė, norint gauti didžiausią (78,32 %) produkcinės frakcijos (0,5 - 2 mm) kiekį žaliavų mišinyje sudaro nuo 2,00 % iki 10,00 %.
4. Galima teigti, kad tarp granuliuojamo dydžio ir jų stiprio galioja tiesioginė priklausomybė, mažėjant granuliuojamo dydžiui mažėja ir granuliuojamo stipris.
5. Kalcio magnio fosfatų sumaišymo su  $K_2SO_4$  ir mikroelementų (Fe, Zn, Cu, Se) sulfatais bei granuliavimo metu, tarp jų nevyksta cheminė sąveika, t. y. nesusidaro nauji cheminiai junginiai. Šių komponentų pridėjimas mažai keičia granuluoto produkto savybes.
6. Įvertinant gautus rezultatus, pateiktos rekomendacijos ir principinė technologinė schema, skirta granuluotiems pašarų priedams (kalcio magnio fosfatams) su kalium ir mikroelementais (Fe, Zn, Cu, Se) gaminti.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. R. P. J Sochon and A. D. Salman Particle growth and agglomeration processes. Chemical engineering and chemical process technology, Vol. 2, 2008, p 4 – 5.
2. Bryan J. Ennis Particle growth processes and properties. Theory of granulation: an engineering perspective, 2009, Nr. 3, p. 10 – 11.
3. Europos Parlamento ir Tarybos reglamenttas (EB) Nr. 2003/2003 dėl trąšų. Briuselis: europos komisija, 2003 m. [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: [http://www3.lrs.lt/pls/inter1/dokpaieska.dok\\_priedas?p\\_id=7290](http://www3.lrs.lt/pls/inter1/dokpaieska.dok_priedas?p_id=7290)
4. Granuliavimo technika ir technologijos [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://bi.tbzmed.ac.ir/Portals/0/BI-2015-5-1/8-BI-2015-5-1.pdf>
5. J. Litster and B. Ennis The science and engineering of granulation. Particle technology series – Kluwer academic publishers, 2004, p. 185 – 210.
6. Balandis, A. Kantautas, B. Leskauskas, G. Vaickelionis, Z. Valančius Pseudoverdančio sluoksnio hidrodinamika. Chemijos inžinerija Nr. 1, KTU, Kaunas, 2006, p. 127 – 130.
7. LVA Gyvulininkystės institutas Zootechniko žinynas [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: [http://www.lgi.lt/files/info/Zootechniko\\_zinynas.pdf](http://www.lgi.lt/files/info/Zootechniko_zinynas.pdf)
8. Europos Parlamento ir Tarybos reglamenttas (EB) Nr. 1831/2003 pašarų priedai. Briuselis: europos komisija, 2003 m. [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://vmvt.lt/lt/gyvunu.sveikata/pasaru.kontrolė/pasaru.priedai/>
9. E. Ochiai Bioinorganic chemistry. Amsterdam, 2006, p. 356.
10. V. Juraitis, J. Kulpys Pašarai, Vilnius, 1995, p. 13.
11. J. Kulpys, J. Starkus Gyvulių šėrimo pagrindai. Vilnius, 1990, p. 28 – 35.
12. Kalio poreikis priklauso nuo galvijų rūšies [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://manoukis.lt/mano-ukis-zurnalas/gyvulininkyste/2099-kalis-labai-produktyviu-karviu-rationuose>
13. Mineralinių medžiagų svarba rūšies [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://manoukis.lt/mano-ukis-zurnalas/gyvulininkyste/2673-mineraliniu-medziagu-svarba-karvems>
14. Mikroelementų įtaka karvių reprodukcijai, produktyvumui ir sveikatingumui [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://www.agrozinios.lt/portal/categories/126/1/0/1/article/11732/mikroelementu-itaka-karviu-reprodukcijai-produktyvumui-ir-sveikatingumui>
15. KNZ – druskos, mineralų, mikroelementų ir vitaminų laižalai gyvuliams [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://www.pienoukis.lt/knz-druskos-mineralu-mikroelementu-ir-vitaminu-laizalai-gyvuliams/>
16. Pašarų reikšmė ir galvijų šėrimas [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://www.pienoukis.lt/pasaru-reikme-ir-galviju-serimas>
17. BSE (Bovine Spongiform Encephalopathy, or Mad Cow Disease) [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <http://www.cdc.gov/ncidod/dvrd/bse/>
18. R. Šlinkšienė, R. Paleckienė, R. Velišauskas Kalcio fosfato gavimo būdai. Kaunas. 2013.



19. R. Šlinkšienė, R. Paleckienė, A. M. Sviklas Defekato naudojimas pašariniams fosfatams gauti. *Cheminė technologija* Nr. 4, 2012.
20. AB "Lifosa" Technologijos reglamentas TR-07-02:2012. Kėdainiai, 2012.
21. M. Gollinger, Z. Kowalski Environmental and Economic Assessment of Feed Phosphate Technology Modernization. Krakow, 1998.
22. Animal Feeds: Phosphate Supplements [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <https://www.ihs.com/products/animal-feeds-phosphate-chemical-economics-handbook.html>
23. Matulis Lietuvos dolomitas. LPPM leidinys Vilnius, 1994, p. 218.
24. Основы аналитической химии. Под. ред. Ю. А. Золотова. Москва, Высшая школа, 2001, 464 с.
25. Regulation (ES) LST EN ISO 6869:2003. Animal feeding stuffs - Determination of the contents of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc. 2003-03-01.D. Mickevičius Cheminės analizės metodai 1 dalis. Vilnius, 1998, p. 408.
26. Pozin K. Rukovodstvo k praktičestim zaniatija po tehnologiji neorganitcheskih vestchtv. Leningrad, 1980.
27. Mickevičius D. Cheminės analizės metodai 1 dalis. Vilnius. 1998. P. 408
28. 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.
29. Dukštienė N., Dabrilaitė – Kudžmienė G., Paleckienė R. Fizikocheminės analizės laboratoriniai darbai. Kaunas, 2011
30. LR standartas LST EN 1235:2002. Kietosios trąšos. Trąšų granulimetrinės sudėties nustatymas sijoiant
31. LR standartas LST CR 12333:2006. Trąšos. Trąšų granuliu stiprio nustatymas
32. Jasinskas, A., Zvicevičius, E. Biomasės gamybos inžinerija. Laboratorinių darbų metodiniai patarimai Žemės ūkio inžinerijos fakulteto magistrantams. Akademija, 2008. – 44 p.
33. R. Šiaučiūnas, K. Baltakys, A. Baltušnikas Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Kaunas, 2007, p. 244.
34. K. Nakamoto Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moscow, 1991, p. 523.
35. Lietuvos geologijos tarnyba [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internetą: <https://www.lgt.lt/index.php?lang=lt>
36. Kaminskas A., Kunskaitė L., Valužienė B. Cheminė technologija. Kaunas. 1999. Nr. 3. P. 17 – 21
37. British Geological survey Dolomite. England. 2006.
38. Nr. 3459. LR. 1996.

## PRIEDAI

### 1 priedas

Žaliavų mišinio ir granuluoto produkto rodikliai (kartojimas)

Skaidymo sąlygos	Rodikliai								
	Žaliavų mišinys				Granuluotas produktas				
	pH	Drėgmė, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (tirpus vandenyje)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (0,4 % HCl tirpale)	pH	Drėgmė, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (tirpus vandenyje)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % (0,4 % HCl tirpale)	Piltiniai tankiai, kg/m <sup>3</sup>
Nr. 1	4,05	28,94	15,55	67,35	4,25	9,34	16,65	73,20	608,36
Nr. 2	4,25	23,27	10,60	65,75	4,55	6,94	13,35	73,50	825,68

## 2 priedas

Produkto, gauto granuliuojant pulpa, kuri skaidymo metu buvo neaušinama, granulimetrinė sudėtis

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
>5	13,21	8,19
3-5	47,23	29,27
2-5	80,94	50,15
1-2	19,22	11,91
<1	0,78	0,48

Produkto, gauto granuliuojant pulpa, kuri skaidymo metu buvo aušinama, granulimetrinė sudėtis

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
>5	9,54	6,17
3-5	77,38	50,08
2-5	62,99	40,77
1-2	4,06	2,63
<1	0,54	0,35

### 3 priedas

Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, kai granuliavimui naudota pulpa, kuri skaidymo metu buvo neaušinama

Frakcija, mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	22,90	11,90	20,20	20,60
2	48,80	23,90	16,50	13,50
3	53,40	24,50	18,30	19,40
4	44,30	23,30	20,20	6,70
5	30,10	25,30	11,70	11,30
6	42,60	33,30	20,20	20,90
7	53,10	26,60	11,40	15,40
8	69,30	31,40	12,70	16,30
9	43,60	30,10	14,80	10,50
10	52,10	24,60	15,80	16,50

Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, kai granuliavimui naudota pulpa, kuri skaidymo metu buvo aušinama

Frakcija, mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	41,80	38,80	17,30	5,40
2	47,80	35,80	14,50	8,10
3	77,80	41,20	21,40	17,60
4	31,40	33,80	29,20	14,80
5	44,70	28,80	18,30	11,10
6	37,40	31,40	20,80	5,40
7	60,10	44,50	22,60	17,70
8	39,40	24,50	17,60	13,80
9	75,40	21,40	12,40	12,70
10	45,60	18,40	13,60	19,60

## Granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo žaliavų drėgmės

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Žaliavos drėgmė 28,01 %		
>5	13,21	8,19
3-5	47,23	29,27
2-5	80,94	50,15
1-2	19,22	11,91
<1	0,78	0,48
Žaliavos drėgmė 26,12%		
>5	1,39	1,34
3-5	12,95	12,52
2-5	58,27	56,35
1-2	22,48	21,74
<1	8,31	8,04
Žaliavos drėgmė 24,57 %		
>5	2,54	2,54
3-5	15,67	15,70
2-5	40,67	40,74
1-2	35,64	35,70
<1	5,31	5,32
Žaliavos drėgmė 23,57%		
>5	2,98	2,71
3-5	10,56	9,59
2-5	50,32	45,70
1-2	44,15	40,10
<1	2,10	1,91
Žaliavos drėgmė 20,24%		
>5	9,53	6,17
3-5	77,38	13,56
2-5	62,99	40,77
1-2	4,06	37,15
<1	0,54	2,35
Žaliavos drėgmė 17,24 %		
>5	-	-
3-5	0,14	0,13
2-5	4,25	3,87
1-2	44,75	40,80
<1	60,55	55,20

## 5 priedas

Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, esant skirtingam drėgmės kiekiui žaliavų mišinyje

Žaliavos drėgmė 28,01 %

Frakcija,mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	23,2	22,6	29,6	20,1
2	45,9	23,9	17,6	12,4
3	65,3	28,6	21,2	17,1
4	45,2	22,2	24,4	10,1
5	31,1	23,4	13,3	9,6
6	39,6	31,9	20,7	18,5
7	49,1	28,1	15,3	13,2
8	68,4	30,2	11,2	14,7
9	36,6	35,7	12,3	11,1
10	43,1	21,4	13,9	15,5

Žaliavos drėgmė 26,12%

Frakcija,mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	42,30	38,10	19,50	15,60
2	39,50	40,30	22,60	17,40
3	66,40	39,70	27,70	19,50
4	29,00	32,90	24,50	20,50
5	39,30	31,50	17,50	22,50
6	38,60	32,20	21,60	18,90
7	55,20	42,60	22,20	21,50
8	35,60	25,60	16,30	15,60
9	70,30	33,50	14,50	18,90
10	41,00	27,50	12,20	21,30

Žaliavos drėgmė 24,57 %

Frakcija,mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	35,60	33,70	18,30	11,50
2	38,30	49,60	25,60	15,80
3	28,50	38,90	23,50	18,60
4	40,80	31,20	27,20	29,30
5	33,60	29,60	19,30	22,50
6	39,50	32,20	20,50	19,40
7	46,50	41,60	22,70	22,50
8	42,60	29,60	20,10	14,90
9	40,30	37,60	20,70	17,10
10	44,60	32,90	28,50	18,80

## 5 priedo tęsinys

Granulių statinio stiprio priklausomybė nuo jų dydžio, esant skirtingam drėgmės kiekiui žaliavų mišinyje

Žaliavos drėgmė 23,57%

Frakcija,mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	40,4	35,3	18,5	10,1
2	43,5	36,2	16,8	14,5
3	64,8	40,1	23,8	16,6
4	29,2	32,4	27,9	17,3
5	43,5	25,6	14,4	12,1
6	39,8	30,4	24,8	9,9
7	56,1	43,5	22,5	19,3
8	40,4	23,5	18,3	12,5
9	67,3	24,4	14,4	16,2
10	44,2	19,7	13,8	20,2

Žaliavos drėgmė 20,24%

Frakcija,mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	32,60	35,60	21,49	18,90
2	36,50	26,50	18,70	16,00
3	41,30	33,30	21,70	14,20
4	38,20	31,60	25,60	22,50
5	35,30	25,60	20,40	19,10
6	32,80	33,30	18,70	18,50
7	29,50	30,20	24,50	21,70
8	36,10	31,70	22,20	18,50
9	28,90	32,40	23,50	17,70
10	27,40	32,60	22,90	16,30

Žaliavos drėgmė 17,24 %

Frakcija,mm Bandinys	>5	3-5	2-3	1-2
	Statinis stipris, N/gran.			
1	-	31,50	20,10	11,50
2	-	27,40	19,60	16,70
3	-	30,00	25,60	12,50
4	-	32,40	24,30	17,40
5	-	27,30	22,80	12,40
6	-	31,70	19,50	15,60
7	-	31,00	23,90	19,90
8	-	28,90	21,20	14,60
9	-	31,40	28,40	18,60
10	-	29,80	19,60	16,40

**6 priedas**

Produktų, gautų granuliuojant su sausu K ir ME mišiniu (Nr. 3) ir su elementų vandeniniu tirpalu (Nr. 4), granulimetrinė sudėtis

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Nr. 3		
3-5	2,27	2,14
2-5	14,28	13,47
1-2	58,85	55,49
<1	30,65	28,90
Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Nr. 4		
3-5	7,48	7,32
2-5	15,63	15,01
1-2	51,48	50,44
<1	27,50	26,93



**7 priedas**

Produkto, gautų granuliuojant į pulpą sudėtus K ir ME, granulimetrinė sudėtis

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
3-5	8,56	7,63
2-5	20,58	18,33
1-2	49,45	44,05
<1	33,67	29,99

**8 priedas**

Produkto, gautų granuliuojant į pulpą sudėtus K ir ME, statinis granulių stipris

Frakcija, mm Bandinys	3-5	2-3	1-2
1	31,5	22,1	12,5
2	27,4	17,6	17,6
3	35,6	23,6	12,5
4	28,9	25,1	17,4
5	40,1	21,5	12,4
6	31,4	20,5	15,6
7	31,8	22,8	19,9
8	28,9	24,2	14,6
9	31,4	27,4	18,6
10	29,8	17,6	16,4

9 priedas

Granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo žaliavų drėgmės

a – 15,50 %, b – 7,12 %, c – 4,20 %, d – 2,53 %

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Žaliavos drėgmė 15,50 %		
>2	59,49	38,53
1-2	40,65	26,33
0,5-1	33,58	21,75
<0,5	20,67	13,39
Žaliavos drėgmė 15,50 %		
>2	68,43	36,79
1-2	53,56	28,80
0,5-1	38,65	20,78
<0,5	25,34	13,63
Žaliavos drėgmė 15,50 %		
>2	71,02	41,53
1-2	53,76	31,43
0,5-1	23,94	14,00
<0,5	22,3	13,04

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Žaliavos drėgmė 7,12 %		
>2	10,61	3,20
1-2	71,76	21,61
0,5-1	60,81	18,31
<0,5	188,85	56,88
Žaliavos drėgmė 7,12 %		
>2	6,2	3,35
1-2	36,42	19,68
0,5-1	36,27	19,60
<0,5	106,14	57,36
Žaliavos drėgmė 7,12 %		
>2	6,27	3,24
1-2	40,73	21,07
0,5-1	34,24	17,71
<0,5	112,06	57,97

**9 priedo tęsinys**

Granulimetrinės sudėties priklausomybė nuo žaliavų drėgmės

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Žaliavos drėgmė 4,20 %		
>1	3,56	2,45
0,5-1	34,18	23,56
<0,5	107,33	73,98
Žaliavos drėgmė 4,20 %		
>1	3,68	1,80
0,5-1	40,56	19,88
<0,5	159,79	78,32
Žaliavos drėgmė 4,20 %		
>1	10,57	5,24
0,5-1	35,25	17,48
<0,5	155,81	77,28

Frakcija, mm	Masė, g	Sudėtis, %
Žaliavos drėgmė 2,53 %		
>1	9,71	4,72
0,5-1	39,32	19,10
<0,5	156,86	76,19
Žaliavos drėgmė 2,53 %		
>1	4,87	2,29
0,5-1	40,80	19,19
<0,5	166,95	78,52
Žaliavos drėgmė 2,53 %		
>1	8,98	4,72
0,5-1	33,26	17,49
<0,5	147,89	77,78

# GYVENIMO APRAŠYMAS

## CURRICULUM VITAE

<b>Vardas / Pavardė</b>		Rokas Velišauskas
<b>Gimimo data</b>		1990 – 07 – 09
<b>Adresas</b>		S. Žukausko g. 14–9, Kaunas
<b>Telefonas</b>		867810965
<b>El. Paštas</b>		rokas.velisauskas@gmail.com
<b>Šeimyninė padėtis</b>		Nevedęs
<b>Užsienio kalbos</b>		Anglų – gerai Rusų – pagrindai
<b>Išsilavinimas</b>	1997 – 2005 m.	Josvainių vidurinė mokykla
	2005 – 2009 m.	Kėdainių šviesioji gimnazija
	2009 – 2013 m.	Kauno Technologijos Universitetas Cheminės technologijos fakultetas Taikomosios chemijos bakalauras
	2013 – iki dabar	Kauno Technologijos Universitetas Cheminės technologijos fakultetas Chemijos inžinerijos magistro studijos
<b>Publikacijos bakalauro darbo tema:</b>		
Šlinkšienė R., Paleckienė R., Velišauskas R. // Methods for production of calcium phosphate. Respublikinė konferencija “Chemistry and chemical technology of inorganic materials“. ISSN2029 – 9222. Kaunas. 2013. P. 64 – 70		
<b>Darbo patirtis</b>	2014 – iki dabar	UAB “VITERA Baltic“ Chemikas – technologas