



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Sudėtinių biriųjų trašų gavimas naudojant kavos tirščius ir kitas organinės kilmės medžiagas

Baigiamasis magistro projektas

Dovilė Ragauskaitė

Projekto autorė

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Sudėtinių biriųjų trašų gavimas naudojant kavos tirščius ir kitas organinės kilmės medžiagas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Dovilė Ragauskaitė

Projekto autorė

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Lekt. Dr. Renata Žvirdauskienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Dovilė Ragauskaitė

Sudėtinių biriųjų trąšų gavimas naudojant kavos tirsčius ir kitas organinės kilmės medžiagas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Dovilė Ragauskaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Ragauskaitė, Dovilė. Sudėtinių biriųjų trąšų gavimas naudojant kavos tirščius ir kitas organinės kilmės medžiagas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: kavos tirščiai, grikių lukštų pelenai, huminės medžiagos, organinės atliekos, granuliavimas, organinės trąšos.

Kaunas, 2021. 65 p.

Santrauka

Magistro baigiamajame projekte „Sudėtinių biriųjų trąšų gavimas naudojant kavos tirščius ir kitas organinės kilmės medžiagas“ analizuojama ir vertinama kavos tirščių bei kitų organinės kilmės priedų fizikinės cheminės savybės siekiant juos panaudoti granuliuotų biriųjų trąšų gamyboje.

Literatūros apžvalgoje išvardinti pagrindiniai dirvožemio parametrai, apžvelgtas humifikacijos procesas bei huminių medžiagų savybės ir jų poveikis augalų augimui. Šiame skyriuje taip pat aprašytos tradicinės bei alternatyvios organinių trąšų žaliavos ir jų cheminė sudėtis. Apžvalgoje pateiktos bei išanalizuotos bioaktyviosios medžiagos ir jų savybės.

Eksperimento metu buvo tiriami skirtingų prekinių ženklų arabika kavos pupelių tirščiai, surinkti ruošiant kavą namuose ir iš Kauno mieste esančių kavinių. Darbe ištirtos pagrindinės tirščių fizikinės savybės, nustatyta kai kurių tirščiuose esančių elementų koncentracija. Išsamesnei pradinių žaliavų analizei buvo panaudoti instrumentinės analizės metodai. Tyrimo metu taip pat buvo ištirta ir aprašyta kavos tirščių priedo įtaka dirvožemio pH vertės kitimui ir rugių augimui.

Ištyrus ir įvertinus kavos tirščių bei kitų organinių priedų savybes ir cheminę sudėtį sukurta receptūra granuliuotoms biriosioms organinėms trąšoms gauti, naudojant įvairias drėkinančias bei rišančiąsias medžiagas. Granuliavimui naudotas laboratorinis būgninis granulatorius. Atsižvelgus į biriosioms trąšoms keliamus reikalavimus, buvo nustatytos gautų granulių fizikinės savybės ir cheminė sudėtis. Be to, trumpai aprašytas ir presuotų trąšų tablečių gamybos būdas.

Paskutiniuose darbo skyriuose pateiktos rekomendacijos bei technologinė schema organinėms trąšoms gaminti ir įvertinti visi darbuotojų saugumo reikalavimai.

Ragauskaitė, Dovilė. Production of Compound Bulk Fertilizers Using Coffee Grounds and Other Substances of Organic Origin. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Rasa Šlinkšienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: coffee grounds, buckwheat hulls ash, humic substances, organic waste, granulation, organic fertilizers.

Kaunas, 2021. 65 p.

Summary

The master's final project “Production of Compound Bulk Fertilizers Using Coffee Grounds and Other Substances of Organic Origin” analyses and evaluates coffee grounds and other organic substances physical and chemical properties and its application in organic fertilizers production.

The first chapter of this project is literature review. It analyses the main soil parameters, describes humification process and humic substances impact on plant growth. The main part of this chapter is composed of a review of traditional and alternative materials used as a soil additive or organic fertilizer.

Four different brands of arabica coffee grounds were used. Coffee grounds were collected at home and in coffee shops located at Kaunas city. To fully analyze coffee grounds, determination of physical properties and chemical analysis were performed. For more detailed research instrumental analysis were used. In addition, evaluation of coffee grounds effect on soil pH value and rye growth were performed.

After detailed research and evaluation of raw materials characteristics and chemical composition, complete organic fertilizer recipe was developed. Granulation process were performed using laboratory drum granulator. Final product properties and composition were determined according to official requirements for organic fertilizers. Moreover, a method to produce fertilizer tablets is also briefly described in this work.

This master's project also provides some technological recommendations and highlights safety and health issues related to the production of the desired grade fertilizer.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Dirvožemio fizikinės ir cheminės savybės	13
1.2. Humusas ir jo frakcijos.....	14
1.3. Tradicinės organinių trąšų žaliavos bei jų apdorojimo būdai.....	15
1.4. Alternatyvios organinių trąšų žaliavos	18
1.5. Augalų augimo biostimuliatoriai	22
2. Tiriamoji dalis.....	24
2.1. Medžiagos ir metodai	24
2.1.1. Fizikinių savybių nustatymas	24
2.1.2. Cheminė analizė	25
2.1.3. Instrumentinė analizė.....	28
2.1.4. Granuliavimas.....	28
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	29
2.2.1. Fizikinės kavos tirščių savybės	29
2.2.2. Kavos tirščių instrumentinė analizė.....	30
2.2.3. Kavos tirščių cheminė sudėtis	32
2.2.4. Kavos tirščių įtaka dirvožemio pH vertei ir grūdinių kultūrų augimui	34
2.2.5. Grikių lukštų pelenų fizikinės savybės ir cheminė sudėtis.....	36
2.2.6. Granuliavimas.....	37
2.2.7. Kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų trąšų tabletės	48
3. Inžinerinė dalis.....	49
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	52
Išvados	54
Literatūros sąrašas	55
Publikacijų sąrašas	63
Priedai.....	64
1 priedas. Kalcio oksido ir magnio oksido koncentracija kavos tirščiuose.....	64
2 priedas. Granuliometrinė sudėtis ir fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 3 % ortofosforo rūgšties tirpale	64
3 priedas. Granuliometrinė sudėtis ir fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 9 % ortofosforo rūgšties tirpale	64
4 priedas. Granuliometrinė sudėtis ir fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 15 % ortofosforo rūgšties tirpale	65
5 priedas. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 40 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale	65

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Skirtingų gyvūnų mėšlo sudėtis	16
1.2 lentelė. Durpių cheminė sudėtis	17
1.3 lentelė. Biomasės pelenų sudėtis.....	18
1.4 lentelė. Nuotekų dumblo cheminė sudėtis	19
1.5 lentelė. <i>C. Vulgaris</i> mineralinė sudėtis	20
1.6 lentelė. Kavos tirščių cheminė sudėtis	22
2.1 lentelė. Kavos tirščių vandeninių tirpalų pH vertės	30
2.2 lentelė. Kavos tirščių dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį.....	30
2.3 lentelė. Mikroelementų koncentracija kavos tirščiuose	33
2.4 lentelė. Kavos tirščių priedo įtaka dirvožemio pH vertei.....	35
2.5 lentelė. Kavos tirščių priedo įtaka rugių (<i>Secale cereale</i> L.) augimui	35
2.6 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą vandenyje.....	38
2.7 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale.....	40
2.8 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale.....	42
2.9 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 20 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale	43
2.10 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 60 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale	45
2.11 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 20 % <i>Chlorella Vulgaris</i> sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį.....	46
2.12 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 40 % <i>Chlorella Vulgaris</i> sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį.....	47
4.1 lentelė. Cheminių medžiagų klasifikacija bei ženklavimas	52

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Sapropeilio granuliavimo technologinė schema.....	17
1.2 pav. Kavamedis ir jo vaisiai	20
2.1 pav. Granuliatoriaus schema	28
2.2 pav. Kavos tirščių higroskopiškumas.....	29
2.3 pav. Kavos tirščių vienalaikės terminės analizės TG ir DSC kreivės	31
2.4 pav. Kavos tirščių XRD ir FTIR analizės kreivės.....	31
2.5 pav. Kavos tirščių SEM nuotraukos.....	32
2.6 pav. Pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracija kavos tirščiuose	32
2.7 pav. Bendros organinės anglies ir huminių medžiagų koncentracija kavos tirščiuose	34
2.8 pav. Grikių lukštų pelenų higroskopiškumas	36
2.9 pav. Produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos vandeninį tirpalą granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis	38
2.10 pav. Produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis.....	39
2.11 pav. Produktas, gautas granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale	40
2.12 pav. Produkto, gauto granuliuojant KT:SP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis.....	41
2.13 pav. Produktas, gautas granuliuojant KT:SP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale	41
2.14 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis	42
2.15 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 20 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis.....	43
2.16 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 60 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis.....	44
2.17 pav. Produktas, gautas granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 60 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale	44
2.18 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 20 % <i>Chlorella Vulgaris</i> sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis.....	45
2.19 pav. Produktas, gautas granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 20 % <i>Chlorella Vulgaris</i> sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį.....	46
2.20 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 40 % <i>Chlorella Vulgaris</i> sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį granulimetrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis.....	47
2.21 pav. 3D spausdintuvu atspausdinta forma ir kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų tabletės	48
3.1 pav. Organinių 0–1,5–13 markės biriųjų trąšų technologinė schema	49

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

KT – kavos tirščiai;

KT1, KT2, KT3, KT4 – skirtingų prekinių ženklų kavos tirščiai;

AMM – augalų maisto medžiagos;

DOM – dirvožemio organinė medžiaga;

DKT – drėgni kavos tirščiai;

GLP – grikių lukštų pelenai;

SP – skalūnų pelenai;

BAO – bendroji organinė anglis;

VTA – vienalaikė terminė analizė

TGA – termogravimetrinė analizė;

DSC – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

XRD – rentgeno difrakcinė analizė;

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija.

Įvadas

Apie 40 % žemės ploto (neskaitant ledynų) yra naudojama žemės ūkio veikloms. Grūdinėms kultūroms auginti naudojama apie 12 % ploto, likusią dalį užima laukai, pievos, ganyklos ir t.t. [1] Pagrindinis žemdirbystės tikslas yra žmonių aprūpinimas maistu. Efektyvių žemdirbystės metodų taikymas bei mineralinių trąšų naudojimas leidžia greitai užauginti didelius augalų derliaus kiekius, tačiau intensyvi, chemizuota žemdirbystė dažnai labai stipriai pakenkia natūraliai ekosistemai: augalų ir gyvūnų populiacijoms, vandens kokybei, įvairioms dirvožemio sistemoms ir pačiam dirvožemiui [2]. Dirvožemio degradacija – dirvos fizikinių, cheminių bei biologinių savybių prastėjimas dėl natūraliai gamtoje vykstančių procesų arba žmonių veiklos sukeltų padarinių. Veiksniai lemiantys dirvožemio savybių blogėjimą yra erozija, organinės anglies (organinės medžiagos) mažėjimas, dirvos druskėjimas, tankėjimas bei užteršimas sunkiaisiais metalais [3]. Mokslo, inovacijų ir technologijų agentūros (MITA) specialistų teigimu 75 % Lietuvos dirvožemio balansuoja ties degradavimo riba. Pasaulyje dėl chemizuotos žemdirbystės per 150 metų buvo prarasta 50 % dirvožemio. Dirvožemio degradaciją labiausiai nulemia humuso kiekio sumažėjimas [4].

Vis didėjantis žmonių susirūpinimas dirvožemio išsaugojimu bei jo kokybės gerinimu, aplinkosauga, bei pačių žmonių sveikata, skatina ieškoti saugesnių, alternatyvių tradicinės žemdirbystės būdų. Vienas iš jų yra ekologinė žemdirbystė. Tai yra žemės apdirbimo metodas, kai augalų auginimui nenaudojama mineralinės trąšos, sintetiniai pesticidai, fungicidai bei herbicidai. Šio augalų auginimo būdo ištakos siekia 1924 metus, kai austrų filosofas R. Steiner'is Lenkijoje surengė aštuonių paskaitų kursą apie ekologinės / organinės žemdirbystės būdus [5]. Research Institute of Organic Agriculture (FiBL) ir Organics International (IFOAM) [6] duomenimis šiuo metu organinė žemdirbystė taikoma 186 pasaulio šalyse ir jai yra naudojama 71,5 milijonai hektarų žemės ūkio paskirties ploto.

Sparčiai didėjant žmonių skaičiui, pasaulis susiduria ir su daugybe kitų iššūkių. Pastarųjų metų eksponentinis populiacijos didėjimas planetoje reikalauja vis daugiau vandens, energijos bei maisto resursų. Siekiant patenkinti visus žmonijos poreikius įvairiose pramonės šakose taikomi netvarūs technologiniai procesai, kurių metu naudojama ne tik neatsinaujinančios medžiagos, gamtiniai išteklių, energijos šaltiniai, bet prisidedama ir prie aplinkos taršos (pvz., šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisija, dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais ir kt.). Toks neatsakingas žmonių elgesys didina atotrūkį tarp aplinkos tvarumo ir ekonominio augimo [7, 8]. Antropogeninė klimato kaita, naudingų išteklių mažėjimas skatina ieškoti vis naujų būdų pakeisti linijinį ekonomikos „imk – gamink – išmesk“ modelį, kurio pagrindas paremtas (ne)atsinaujinančių gamtinių išteklių kasimu, jų perdirbimu į produktą, kurio vartojimo laikui pasibaigus jis paprasčiausiai tampa neperdirbama atlieka [9]. Vienas iš alternatyviausių ir pažangiausių ekonominių modelių yra žiedinė ekonomika.

Urbanizacija glaudžiai susijusi su maisto pramone. Jungtinių Tautų maisto ir žemės ūkio organizacijos (angl. FAO – *The Food and Agriculture Organization of the United Nations*) duomenimis apytiksliai apskaičiuota, jog pasaulyje išmetama 1,3 milijardo tonų maisto (trečdalis visos produkcijos, skirtos žmonių vartojimui) [10]. Prie maistinių atliekų yra priskiriama visos atliekos susidarantios maisto grandinėje: auginimo, derliaus nuėmimo, perdirbimo, sandėliavimo, transportavimo ir vartojimo etapuose [11]. Biologiškai skaidžių organinių atliekų kaupimasis ir jų pašalinimas į sąvartynus sukelia įvairias aplinkosaugines, ekonomines ir socialines problemas [12].

Viena iš tokių maistinių atliekų yra kavos tirščiai. Dideli, tinkamai neapdorotų kavos tirščių kiekiai pašalinus juos į švartyną išskiria anglies dvideginį ir metaną. Šios dujos itin neigiamai veikia aplinką bei skatina šiltnamio efekto didėjimą. Mokslinių tyrimų metu įrodyta, jog kavos tirščiai pasižymi dideliu kaloringumu, be to juose yra gausu įvairių cheminių medžiagų bei junginių, kuriuos būtų galima pritaikyti įvairiose pramonės šakose. Tirščiai gali būti naudojami ne tik energetikos pramonėje, tačiau ir žemės ūkyje – kaip alternatyvios organinės trąšos, gerinančios dirvožemio fizikines ir chemines savybes bei skatinančios augalų augimą [13]. Lietuvoje, antrinio kavos tirščių panaudojimo galimybės vis dar nėra plačiai tyrinėjamos, analizuojamos ar taikomos nei vienoje pramonės šakoje.

Darbo tikslas – sukurti sudėtines biriąsias trąšas naudojant kavos tirščius ir kitas organinės kilmės medžiagas ir ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti dirvožemio, organinių trąšų ir bioaktyvių medžiagų literatūros apžvalgą;
2. parinkti, išanalizuoti ir suderinti žaliavas sudėtinėms trąšoms gaminti;
3. laboratorinėmis sąlygomis pagaminti sudėtines biriąsias trąšas naudojant kavos tirščius ir kitas organinės kilmės medžiagas;
4. nustatyti optimalias tokių trąšų gavimo sąlygas ir ištirti jų savybes;
5. pasiūlyti principinę technologinę schemą šių trąšų gamybai ir pateikti technologines rekomendacijas / skaičiavimus.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Dirvožemio fizikinės ir cheminės savybės

Dirvožemis – sudėtinga fizikinė, cheminė ir biologinė sistema, aprūpinanti augalus vandeniu, deguonimi bei kitomis jų augimui reikalingomis maisto medžiagomis [14]. Dirvožemis yra sudarytas iš penkių pagrindinių komponentų:

1. mineralinės dalies;
2. organinės dalies;
3. vandens;
4. oro ir kitų dujų;
5. didelių ir mažų gyvųjų organizmų.

Priklausomai nuo dirvožemyje esančios organinės medžiagos kiekio, jie gali būti apibūdinami kaip mineraliniai arba organiniai. Mineraliniuose dirvožemiuose organinė medžiaga gali sudaryti iki 30 % [15].

Dirvožemio sudėtis ir savybės nulemia tam tikrų augalų rūšių augimą bei jų prisitaikymą. Dirvos fizikinės savybės yra apibūdinamos tekstūra, struktūra, tankiu, porėtumu, drėgmės kiekiu, temperatūra. Išvardinti faktoriai turi įtakos augalų išsisknijimui, jų augimui, įvairių mikroorganizmų veiklai. Fizikinės dirvožemio savybės taip pat turi įtakos ir kitiems edafiniams veiksniams, tokiems kaip augalų maisto medžiagų įsisavinimas ir dirvos pH vertė [14]. Kietoji dirvožemio dalis daugiausiai yra sudaryta iš amorfinių medžiagų, o organinė medžiaga sudaro tik nedidelę dirvožemio dalį. Mineralinių dalelių dydis ir forma gali būti įvairios, o šiuos parametrus aprašantis terminas yra dirvožemio tekstūra (angl. *texture*). Pirminės dalelės jungiasi į agregatus taip sudarydamos dirvožemio struktūrą (angl. *structure*), kuri taip pat aprašo ir agregatų išsidėstymą. Būtent dirvožemio struktūra daro didžiausią įtaką beveik visiems augalų augimą nulemiantiems faktoriams [16]. Smėlinguose dirvožemiuose vyrauja 0,05–2 mm skersmens dalelės [16, 17]. Tokie dirvožemiai pasižymi maža vandens ir augalų maisto medžiagų sulaikymo talpa, dėl šios priežasties augalų maisto medžiagos yra greitai išplaunamos iš dirvožemio, augalams nespėjus jų pasisavinti. Taip pat, smėlinguose dirvožemiuose nustatomas mažesnis organinės medžiagos kiekis. Molingi dirvožemiai (sudaryti iš <0,002 mm dydžio dalelių) pasižymi didesne augalų maisto medžiagų ir vandens sulaikymo talpa, tačiau prastesne aeracija ir drenažu. Tokio tipo dirvožemiuose yra daugiau organinės medžiagos, be to jie nėra taip stipriai veikiami erozijos kaip smėlingi dirvožemiai [17]. Mineralinė dalis, o ypač geležies kiekis dirvožemyje, nusako ir jo spalvą. Rudai oranžinė ar geltonai ruda spalva vyrauja dirvose, kuriose geležies koncentracija yra didelė. Dirvožemiai, pasižymintys dideliu organinės medžiagos kiekiu, yra rudos ar kartais netgi juodos spalvos [18]. Kita labai svarbi savybė, glaudžiai susijusi su dirvožemio struktūra ir poringumu, yra pralaidumas, kuris apibūdina vandens, maisto medžiagų ir oro pernešimo gebą. Negaunant maisto medžiagų, deguonies ar vandens augalai skursta, sutrinka įvairūs fiziologiniai procesai. Oro sudėtis (pagal tūrį) dirvožemyje yra kitokia negu atmosferoje. Augalų šaknys ir mikroorganizmai naudoja deguonį ir išskiria anglies dvideginį. Dirvožemyje esantis deguonies kiekis lygus 20,95 %, o anglies dvideginio koncentracija yra ženkliai didesnė negu atmosferoje ir siekia 0,25 %. Dirvožemio oro sudėčiai įtakos turi porėtumas, kuris lemia nevienodą oro pasiskirstymą (netolygumą). Oro sudėtis yra dinamiška ir kinta priklausomai nuo drėgmės kiekio, aeracijos laipsnio, metų laiko, gylio, temperatūros, augalo išsisknijimo ir kitų faktorių [17].

Dirvoje vykstantiems procesams, augalų augimui, gyvųjų organizmų veiklai ne mažiau svarbios ir dirvožemio cheminės savybės. Prie cheminių savybių ir parametrų yra priskiriama:

1. cheminė sudėtis (mineralinės ir organinės dalies);
2. dirvožemio dalelių koloidinės savybės;
3. katjonų ir anjonų mainų talpa;
4. dirvos tirpalo reakcija (pH vertė) ir buferinės savybės.

Dirvožemio mineralinė dalis yra sudaryta iš įvairių mineralinių medžiagų, kurių cheminė sudėtis priklauso nuo uolienuų ir mineralų kilmės bei kompozicijos. Organinę dirvožemio medžiagą sudaro šviežios organinės atliekos, visiškai ar iš dalies suirusios augalų ar gyvūnų liekanos bei jų medžiagų apykaitos atliekos, humusas, bakterijos ir kiti mikroorganizmai. Sausoje organinės medžiagos liekanoje randama: anglies, vandenilio, taip pat sieros, fosforo, kalio, azoto, kalcio bei magnio [15].

Molio ir humuso dalelės dėl savo itin mažo skersmens yra vadinamos koloidine frakcija (angl. *colloidal fraction*). Koloidinėmis savybėmis pasižymi dalelės, kurių skersmuo yra mažesnis negu 1 μm, tačiau jos nėra tik itin maži mineralinių uolienuų ar organinės medžiagos fragmentai, jų paviršius taip pat gali turėti elektrinį krūvį. Dėl labai didelio dispersiškumo jos pasižymi ir dideliu paviršiaus plotu, kuris nulemia didelę absorbcinę gebą. Kiekviena dalelė gali prisijungti teigiamai arba neigiamai įkrautą joną (katjoną arba anjoną). Be augalų maisto medžiagų jonų, koloidinės dalelės taip pat jungiasi su vandens molekulėmis, įvairiais metalais, pesticidais bei kitomis organinėmis medžiagomis. Jonai yra absorbuojami ir surišami dirvos koloidų taip, kad augalo šaknys galėtų juos pasisavinti [19].

Dirvožemio pH vertė yra vienas svarbiausių parametrų, turinčių įtakos augalų augimui, dirvožemio mikroorganizmų veiklai, maisto medžiagų pasisavinimui bei jų išplovimui, sunkiųjų metalų kaupimuisi ir net dirvožemio struktūrai [20]. Pagrindinės augalų maisto medžiagos: azotas, fosforas ir kalis optimaliausiai yra pasisavinami, kai dirvožemio terpė yra neutrali. Antrinės augalų maisto medžiagos: kalcis, magnis bei siera yra pasisavinami visame pH intervale. Kaip ir pagrindinių, taip ir antrinių augalų maisto medžiagų prieinamumas augalams didėja, dirvožemio terpei šarmėjant. Mikroelementai: geležis, manganas, boras, varis ir cinkas yra prijami skirtingose terpėse [21]. Itin rūgštinėje ar šarminėje terpėje ne tik prasčiau yra pasisavinamos augalams reikalingos maisto medžiagos, tačiau suprastėja ir mikrobinis aktyvumas. Tai pasireiškia organinės medžiagos irimo proceso sulėtėjimu, o kartais humifikacijos procesas ir visiškai nebevyksta. Žema pH vertė taip pat slopina nitrifikacijos procesą ir azoto fiksaciją [22]. Maksimalus bakterijų, atpalaiduojančių azotą iš organinių medžiagų ar trąšų, aktyvumas pasiekiamas kai pH vertės kinta 5,5–7,0 intervale. Esant žemesnei nei 5 dirvožemio pH vertei, augalų maisto medžiagos yra greičiau išplaunamos iš dirvos, negu pH vertei kintant tarp 5,0 ir 7,5 [21]. Rūgštinėje terpėje greičiau išstumiami ir divalenčio kalcio jonai jungiantys koloidines daleles [22].

1.2. Humusas ir jo frakcijos

Dirvožemio organinė medžiaga, kuri yra organinės anglies šaltinis ir pagrindinis išteklius, dažnai įvardinama kaip dirvos kokybiškumo matas. Nuo organinės medžiagos kiekio dirvoje priklauso fizikinės, cheminės ir ypač biologinės dirvožemio savybės [23, 24, 25]. Augalų ar gyvūnų liekanos, vykstant biologiniams bei cheminiams procesams, yra skaidomos bei veikiamos mikroorganizmų ir enzymų kol pereina į tamsios spalvos, stabilius, organinius junginius – humusą, kuris ir yra pagrindinė, stabili DOM sudedamoji dalis. Šis procesas yra vadinamas humifikacija. Humusas yra

įvairių, didelės molekulinės masės organinių junginių mišinys, sudarytas iš anglies, deguonies, vandenilio, azoto ir kitų elementų. Jame organinė anglis sudaro 40–60 % bendros masės [26]. Humusas pasižymi didele vandens sulaikymo talpa ir gali sugerti 90 % savo masės, būtent dėl šios priežasties daug humuso turintys dirvožemiai ilgiau sulaiko drėgmę. Humuso dalelių paviršius turi neigiamą krūvį, kuris gali pritraukti teigiamą krūvį turinčius elementų jonus (kalcij, magnį, amonį ir kt.), dėl to humusas lėtai atpalaiduoja maisto medžiagas. Kaip ir molio, taip pat ir humuso dalelės sudaro dirvos koloidus, pagerina dirvožemio struktūrą. Dirvožemiuose, pasižyminčiuose dideliu humuso kiekiu, yra daugiau bakterijų ir mikroorganizmų, kurie dalyvauja humifikacijos procese bei pagerina maistinių medžiagų pasisavinimą [27, 28].

Humusas sudarytas iš dviejų pagrindinių medžiagų grupių:

1. huminių medžiagų (huminės ir fulvo rūgštys, humatai);
2. nehuminių medžiagų.

Fulvo rūgštys tirpsta esant bet kokiai pH vertei, o huminės rūgštys – tik šarminėje terpėje. Huminas – didelės molekulinės masės (lyginant su huminėmis ir fulvo r.) natūrali organinių medžiagų frakcija, kuri yra netirpi ne tik vandenyje, bet ir rūgštinėje bei šarminėje terpėje. Būtent tokie šių junginių skirtumai leidžia jas išskirti tarpusavyje.

Dėl didesnės molekulinės masės huminės rūgštys pasižymi didesniu vandenilio, anglies, azoto ir sieros kiekiu negu fulvo rūgštys, tačiau jose yra mažesnis deguonies kiekis [29]. Fulvo rūgštys susiformuoja ankstyvesnėse humuso formavimosi stadijose [23]. Humatai pasižymi labai panašia struktūra kaip ir huminės rūgštys, tačiau dėl itin stiprių ryšių su metalų jonais jie yra netirpūs [29]. Huminės ir fulvo rūgštys skatina augalų augimą, veikia kaip natūralūs augimo hormonai. Šie junginiai skatina sėklų daigumą ir šaknų vystymąsi, gerina augalų maisto medžiagų pasisavinimą.

Kai kurios organinės kilmės medžiagos patekusios į dirvą iškart išskiria junginius, tokius kaip: proteinais, amino rūgštys, polisacharidais. Šie junginiai yra aktyvios lengvai skylančios medžiagos ir vadinami nehumine frakcija (medžiaga), kuri greitai mineralizuojasi. Taip pat, tai yra pagrindinis įvairių mikroorganizmų energijos šaltinis. Karbohidratai ir polisacharidai pagerina dirvožemio struktūrą stipriai surišdami dirvos koloidus sudarančias daleles. Prie lipidų priskiriami riebalai, vašakai ir įvairios dervos. Kai kurie lipidus sudarantys junginiai gali skatinti augalų augimą, o kiti turėti priešingą poveikį [23].

1.3. Tradicinės organinių trąšų žaliavos bei jų apdorojimo būdai

Tradicinėms organinėms trąšoms (taip pat ir dirvožemio gerinimo medžiagoms) yra priskiriama mėšlas, durpės, sapropelis, sideratai, leonarditas. Dėl didelės azoto koncentracijos, augalams tręšti dažnai yra naudojami ir kraujamilčiai, ragų bei kanopų miltai. Tokios organinės kilmės atliekos, prieš įterpiant jas į dirvą, yra kompostuojamos. Gautas kompostas veikia kaip lėto veikimo biotrášos bei dirvožemį gerinančios medžiagos [30, 31].

Mėšlas. Seniausiai ir plačiausiai naudojamos organinės trąšos. Senovės Babilone, Egipte mėšlas pradėtas naudoti prieš 3000 metų. Žmonės pastebėjo, jog ten kur buvo ganomi gyvuliai, grūdinės kultūros augdavo žymiai greičiau bei derliaus kokybė buvo geresnė [32]. Gyvulių mėšlas – kietas, pusiau kietas arba skystas gyvūnų medžiagų apykaitos šalutinis produktas, kuriame gali būti ir kitų medžiagų, tokių kaip šiaudai, kraikas, pašaras. Žemės ūkyje mėšlas plačiai naudojamas kaip augalų maisto medžiagų šaltinis bei dirvožemio fizikines bei chemines savybes gerinanti medžiaga [33].

Į dirvožemį įterptas mėšlas veikia ne tik kaip lėto veikimo azoto trąšos, tačiau pagerina jo struktūrą, aeraciją, padidina humuso kiekį. Šviežias mėšlas pasižymi gana dideliu drėgmės kiekiu (žr. 1.1 lentelę), taip pat jame gali būti įvairių patogenų, ligų, augalų sėklų, būtent dėl to, prieš naudojimą jis turi būti kompostuojamas [34].

1.1 lentelė. Skirtingų gyvūnų mėšlo sudėtis [34]

Mėšlo sudėtis	Šviežias mėšlas					Kompostuotas ir džiovintas mėšlas		
	Galvijų	Avių	Paukščių	Arklių	Kiaulių	Galvijų	Avių	Paukščių
	Kiekis, %							
Azotas	0,5	0,9	0,9	0,5	0,6	2,0	1,9	4,5
Fosforas	0,3	0,5	0,5	0,3	0,5	1,5	1,4	2,7
Kalis	0,5	0,8	0,8	0,6	0,4	2,2	2,9	1,4
Kalcis	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	2,9	3,3	2,9
Magnis	0,1	0,3	0,2	0,12	0,03	0,7	0,8	0,6
Organinė medžiaga	16,7	30,7	30,7	7,0	15,5	69,9	53,9	58,6
Drėgmės kiekis	81,3	64,8	64,8	68,8	77,6	7,9	11,4	9,2

Šviežio ir kompostuoto mėšlo cheminė sudėtis skiriasi. Apdorojus mėšlą sumažėja drėgmės kiekis ir padidėja organinių bei augalų maisto medžiagų koncentracija. Vertinant mėšlo kokybę, svarbiausiu kriterijumi laikoma azoto koncentracija, todėl paukščių mėšlą vartoti yra tikslingiausia [34]. Lietuvoje yra gaminamos granuliuotos organinės trąšos, naudojant mėšlo mišinį su durpėmis arba medžių miltais [35].

Durpės. Organinis paviršinis dirvožemio sluoksnis, sudarytas iš dalies suskaidytų organinės kilmės atliekų. Durpės susidaro užmirkusiose vietose, rūgštinėje terpėje, esant deguonies trūkumui [36, 37]. Apie 80–90 % šviežių durpių masės sudaro vanduo, o likusi dalis yra kieta medžiaga, sudaryta iš organinių ir neorganinių junginių (2–10 % kietos masės). Platų durpių panaudojimo spektrą nulemia jų fizikinės bei cheminės savybės. Durpės gali būti naudojamos kurui, taip pat kaip filtras užterštam vandeniui valyti. Plačiausiai durpės yra naudojamos žemės ūkyje kaip substrato priedas [38, 39]. Tiek fizikinės, tiek cheminės durpių savybės priklauso nuo jų kilmės bei susiskaidymo laipsnio, kuriam didžiausią įtaką turi jose esantys organiniai junginiai [38]. Organinė medžiaga, esanti durpėje, gali būti klasifikuojama kaip šviežios organinės atliekos, iš dalies suskaidytos ir humusas (žr. 1.2 lentelę) [37, 38]. Didėjant susiskaidymo laipsniui, atitinkamai didėja ir anglies, vandenilio, azoto bei sieros koncentracija. Humifikacijos proceso metu durpes sudaranti celiuliozė, hemiceliuliozė, ligninas yra suskaidomi, susidarant naujoms medžiagoms. Dėl savo porėtos struktūros durpės pasižymi didele absorbcine geba, gerai sulaiko vandenį ir augalų maisto medžiagas. Porėta struktūra (poros sudaro nuo 80 iki 90 %) užtikrina ir pastovų deguonies kiekį, kuris yra labai reikalingas augalų šaknims [38].

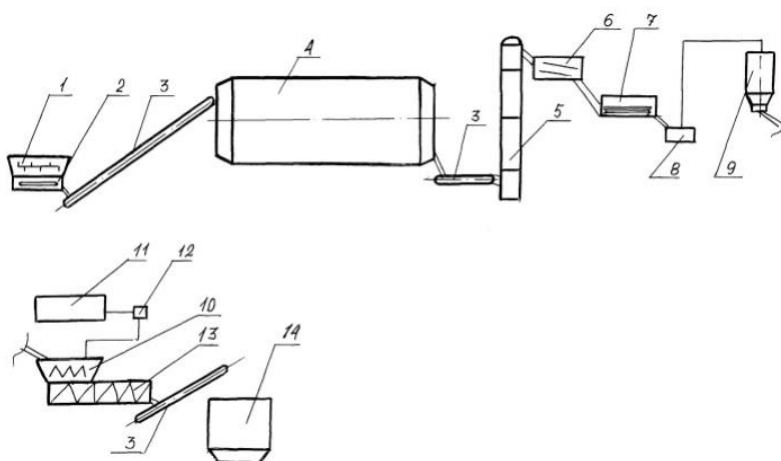
1.2 lentelė. Durpių cheminė sudėtis [38]

Elementas	I laipsnis	II laipsnis	III laipsnis
Koncentracija, %			
Anglis	48–53	56–58	59–63
Vandenilis	50–61	55–61	51–61
Deguonis	40–46	34–39	31–34
Azotas	5–10	8–11	9–19
Siera	1–2	1–3	2–5

Durpės, kaip ir mėšlas, gali būti granuliuojamos vienos ar su kitais priedais [40]. Naujesnis bei efektyvesnis durpių panaudojimo būdas yra jų ekstrakcija kalio arba natrio šarmu, ekstrahuojant jose esančias humines medžiagas. Proceso efektyvumas priklauso nuo pradinės žaliavos, naudojamo ekstrakto bei trukmės [37, 41].

Sapropelis. Pelkėse, po durpių sluoksniu, susidaro kita organinė medžiaga – sapropelis. Tai yra pelkių dumblas, pasižymintis geresne chemine sudėtimi negu durpės. Sapropelio sudėtyje yra daug huminių bei biologiškai aktyvių medžiagų, taip pat azoto. Organinių medžiagų kiekis siekia 77,3 %, celiuliozė sudaro 22,4 %, o huminių ir fulvo rūgščių koncentracija, atitinkamai yra lygi 20,7 % ir 32,7 %. Sausoje sapropelio liekanoje yra ir pagrindinių bei antrinių augalų maisto medžiagų: 2,8 % azoto (N), 0,15 % fosforo (perskaičiuoto į P_2O_5), 0,22 % kalio (perskaičiuoto į K_2O), taip pat 0,7 % kalcio (perskaičiuoto į CaO) ir 0,17 % magnio (perskaičiuoto į MgO) [42]. Šios organinės medžiagos sudėtyje nustatyti ir augalams reikalingi mikroelementai, kurių koncentracijos kinta 0,43–70 $mg \cdot kg^{-1}$ intervale. Kaip ir durpės, taip ir sapropelis pasižymi didele sorbcine geba [42].

Atlikta daug agrocheminių tyrimų, kurių metu buvo vertinamas sapropelio poveikis augalų augimui. Tyrimų metu nustatyta, jog tręšiant juo bulves, derliaus kiekis padidėja daugiau negu du kartus [43]. Siekiant palengvinti įterpimą į dirvą bei dozavimą sapropelis gali būti granuliuojamas. Technologinė linija, organinėms trąšoms iš sapropelio gaminti, nėra sudėtinga ir plačiai taikoma Rusijoje (žr. 1.1 pav.) [44].



1.1 pav. Sapropelio granuliavimo technologinė schema [44]

Sapropelis tiekiamas į trupintuvą (1), kuriame susmulkinamas iki 50–70 mm skersmens dalelių. Susmulkinta medžiaga transporteriu (3) tiekama į būgninę džiovyklą (4), kurioje yra džiovinama

240 °C temperatūroje (siekiant išvengti skilimo), kol drėgmės kiekis yra lygus 12–15 %. Išdžiovintas sapropelis transporteriu (3) tiekiamas į elevatorių (5) iš kurio patenka ant sietų (6). Sietuose atskirtos frakcijos patenka į rutulinį malūną (7), kuriame susmulkinamos iki 40–100 mikronų dydžio. Ciklone (9) yra atskiriamos dulkės, o sapropelis patenka į maišytuvą (10), į kurį taip pat yra tiekiamas kalio humatas ir emulsiklis. Homogeniškas mišinys (18–24 % drėgmės), tiekiamas į ekstruderį (13), iš kurio suformuotos granulės (3 mm skersmens ir 5–6 mm ilgio) patenka į galutinio produkto vagoną (14) [44].

1.4. Alternatyvios organinių trąšų žaliavos

Kasmet organinės kilmės atliekų (kitai vadinamų žaliosiomis atliekomis), susidariusių žemės ūkyje, pramonėje ar tiesiog namų ūkyje, kiekis sparčiai didėja. Tokių atliekų kaupimasis gali tapti potencialiu dirvožemio, vandens ir oro taršos šaltiniu [45]. Tinkamai neapdorotos ir patekusios į sąvartyną organinės kilmės atliekos yra skaidomos mikroorganizmų, kurių veiklai nėra reikalingas deguonis. Procesui vykstant anaerobinėmis sąlygomis į atmosferą yra išskiriamas metanas, kuris yra priskiriamas šiltnamio efektą sukeliančioms dujoms [46]. Nors metano išsiskiria žymiai mažiau negu anglies dvideginio, jis yra 25 kartus pavojingesnis negu CO₂ dujos [47]. Žaliųjų atliekų surinkimas ir tinkamas apdorojimas ne tik sumažina aplinkos taršą, tačiau atitinka ir žiedinės ekonomikos konceptą, kurio pagrindinis principas yra susidariusias atliekas ar šalutinius, nepageidaujamus gamybos produktus paversti antriniam vartojimui tinkamu produktu. Ne išimtis yra ir trąšų pramonė.

Biokuro pelenai. Nuolatos besikaupianti atlieka yra biokuro pelenai, gaunami sudeginus įvairias augalinės kilmės liekanas. Priklausomai nuo augalo rūšies ir net augalo dalies, degimo metu susidaręs produktas pasižymi skirtingomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis ir tai nulemia jo kokybę bei tolimesnį naudojimą. Deginimo krosnies konstrukcija bei proceso temperatūra taip pat turi įtakos pelenų cheminei sudėčiai [48]. Deginant biokurą dėl aukštos proceso temperatūros išsiskiria įvairūs azoto oksidai, taip pat yra suoksiduojama augaluose esanti organinė anglis. Pelenų sudėtyje yra daug kalcio, magnio, fosforo, aliuminio bei šių elementų pėdsakų: geležies, cinko, nikelio, chromo, vario, boro bei sieros. Lietuvoje kaip biokuro šaltinis plačiausiai naudojama mediena ir šiaudai. Vis labiau populiarėja ir lubinų, rapsų, nendrių, saulėgrąžų, kanapių naudojimas biokurui gauti [49]. Pagrindinių augalų (ar jų dalių) pelenų cheminė sudėtis pateikta 1.3 lentelėje [50].

1.3 lentelė. Biomasės pelenų sudėtis [50]

Žaliava	Elemento koncentracija, %						
	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
Rapsų stiebai	5,02	13,20	36,9	2,10	0,67	0,83	1,05
Rugių stiebai	5,11	14,70	10,30	3,25	1,34	4,82	0,72
Kviečių stiebai	6,36	24,00	12,40	5,49	0,72	1,03	0,57
Avižų stiebai	17,42	25,00	10,80	5,07	0,34	0,22	0,18
Grikių stiebai	9,16	33,60	16,50	4,70	0,61	0,77	0,33
Pušų pjuvenos	1,03	3,00	10,80	1,48	2,44	3,44	0,94
Beržo pjuvenos	2,62	6,51	17,90	2,69	0,96	2,89	0,57

Degimo metu susidaro lakieji pelenai (oro valymo įrenginiuose) ir dugno pelenai. Lyginant su dugno pelenais, lakieji pelenai yra švaresni, tačiau esminis skirtumas yra jų cheminė sudėtis [51].

Pelenai gali būti įterpiami į dirvą vieni arba su azoto trąšomis [48]. Siekiant palengvinti naudojimą, pagerinti prekinę išvaizdą ir sumažinti dulketumą pelenai yra granuliuojami. Pirmiausia jie yra frakcionuojami, po to sumaišomi su vandeniu ar kitu tirpalu (priklausomai nuo pageidaujamos cheminės sudėties). Sumaišymo metu į reaktorių yra tiekiamas rišiklis (pvz., saptopelis). Gauta drėgna masė granuliuojama būgniniame granuliatoriuje arba jai suteikiama forma, išspaudžiant per filjerinę užsklandą. Gautos granulės yra džiovinamos ir fasuojamos į maišus [52].

Nuotekų dumblas. Suspensinė medžiaga, surinkta nuotekų valymo įmonėse, nusodinant kietas, vandenyje esančias daleles. Yra išskiriami du pagrindiniai nuotekų dumblo tipai: pirminis (surinktas nusodinimo įrenginiuose pradinėse valymo stadijose) ir antrinis (gautas apdorojus jį mikroorganizmais). Europos komisijos duomenimis 2010 metais 39 % nuotekų dumblo buvo perdirta ir panaudota žemės ūkyje. Prieš dumblui patenkant į dirvožemį jis turi būti biologiškai, termiškai ir chemiškai apdorotas [53]. Siedlce (Lenkija) mieste surinkto dumblo cheminė sudėtis pateikta 1.4 lentelėje [54].

1.4 lentelė. Nuotekų dumblo cheminė sudėtis* [54]

Komponentas	Koncentracija, g·kg ⁻¹	Komponentas	Koncentracija, mg·kg ⁻¹
N	60,50	Cd	1,99
P	31,20	Pb	50,50
K	4,28	Ni	20,60
Ca	39,60	Fe	10850
Mg	8,42	Cu	137,7
C _{org.}	371,00	Zn	1276,8
Organinė medžiaga	640,00	Cr	30,14

*Elementų koncentracijos yra nustatytos sausoje medžiagoje

Nuotekų dumblas pasižymi didele azoto, fosforo bei organinių medžiagų koncentracija, tačiau pagrindinis faktorius, ribojantis jo panaudojimą žemės ūkyje yra didelis sunkiųjų metalų kiekis [55]. Tiesioginis nuotekų dumblo panaudojimas dirvožemio tręšimui yra paprasčiausias ir pigiausias antrinio panaudojimo būdas, tačiau jį apsunkina ne tik didelė sunkiųjų metalų koncentracija, bet ir mažas dumble esančio fosforo tirpumas. Mokslinėje literatūroje aprašomi žaliavos apdoravimo būdai, naudojant įvairias bakterijas, kurios padidintų fosforo tirpumą sudarydamos silpnas organines rūgštis. Taip pat, plačiai yra tyrinėjama ir nuotekų dumblo pelenų (fosforo kiekis sausoje medžiagoje 10–20 %) kaip atsinaujinančios fosforo žaliavos pritaikymo ir panaudojimo galimybes žemės ūkyje [56].

***Chlorella Vulgaris* sp. mikrodumbliai.** Tai sferiniai, vienaląsčiai, eukariotiniai dumbliai, dėl itin didelės maistinės vertės nuo seno naudojami maisto pramonėje bei kaip gyvulių pašaro priedas [57, 58]. *C. Vulgaris* sp. yra atsinaujinantis, vandenyje augantis išteklius, kurių pritaikomumas trąšų, kosmetikos, farmacijos bei energetikos pramonėje yra vis plačiau tyrinėjamas [59].

Mikrodumblių augimo greitis bei jų cheminė sudėtis priklauso nuo maitinamojo tirpalo (terpės) ir aplinkos sąlygų (šviesos, temperatūros) [58]. Proteinų kiekis sausuose dumbliuose sudaro 50–60 % bendros masės, lipidų daugiau negu 13 %, o bendra karbohidratų koncentracija kinta 12–55 % intervale. Dumbliuose gausu vitaminų, antioksidantų bei pigmentų. Pagrindinis *C. Vulgaris* pigmentas yra chlorofilas, sudarantis 1–3 % sausos mikrodumblių masės [60].

Analizuojant mikrodumplių pritaikymą žemės ūkyje svarbu įvertinti neorganinių elementų, būtinų augalų augimui ir vystymuisi, koncentraciją (žr. 1.5 lentelę) [61, 62, 63]. Cheminės dumblių sudėties rezultatai rodo, jog kalio koncentracija siekia $2,07 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$, fosforo – $1,76 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$. Kalcio bei magnio koncentracijos atitinkamai kinta intervale: $0,27\text{--}0,59 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ir $0,34\text{--}0,44 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$.

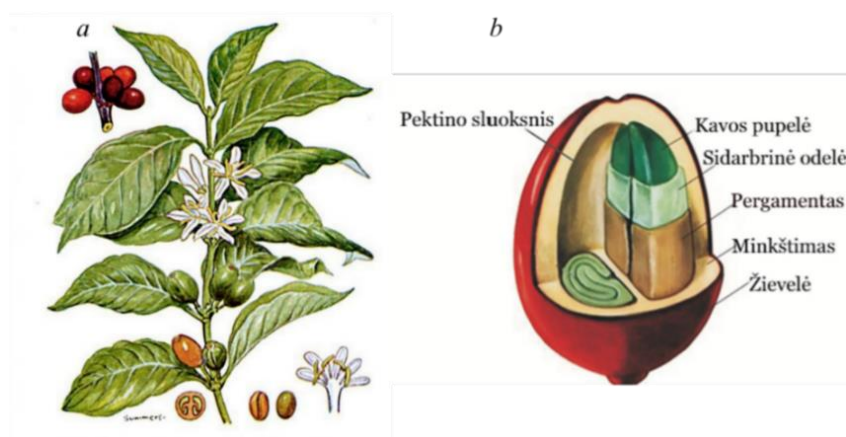
1.5 lentelė. *C. Vulgaris* mineralinė sudėtis [61, 62, 63]

Literatūros šaltinis	Elementas								
	K	P	Ca	Mg	Na	Cu	Zn	Mn	Fe
	Koncentracija, $\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$								
[62]	0,05	1,76	0,59	0,34	1,35	P*	P*	P*	0,26
[63]	2,15	0,96	0,27	0,44	P*	0,19	0,55	0,40	0,68

P* – pėdsakai

Y. Panahi ir kt. mokslininkų tyrimų rezultatų duomenimis vario koncentracija (išreikšta $\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$) siekia 0,19, cinko – 0,55, mangano – 0,40 ir 0,68 geležies [61, 62, 63].

Kava. Tai yra antras pagal populiarumą pasaulyje gėrimas [64]. Plačiausiai paplitusios yra *Coffea arabica* (Arabika) ir *Coffea canephora* (Robusta) kavamedžių rūšys. Arabika kavos pupelės yra geresnės kokybės, būtent šis kriterijus nulemia ir didesnę jų kainą [65]. Kavos gėrimas dėl jame esančio kofeino turi stimuliuojantį poveikį. Taip pat, jame yra gausu ir kitų cheminių junginių, turinčių poveikį žmogaus organizmui. *Coffea arabica* kavamedis ir jo vaisiaus struktūra pateikta 1.2 paveiksle [66, 67].



1.2 pav. Kavamedis ir jo vaisiai: *a* – *Coffea arabica* kavamedžio uogos, žiedai bei lapai; *b* – uogos struktūra [66, 67]

Kavos vaisiai (dažnai vadinami uogomis arba vyšniomis) yra sudaryti iš lygios ir kietos išorinės žievelės, kuri neprinokusi yra žalios spalvos, o uogai sunokus pereina į tamsiai raudoną. Išorinė žievelė dengia minkštimą, kuris yra saldi, pluoštinė, geltonos spalvos medžiaga. Toliau seka permatomas ir tvirtas pektino sluoksnis, atskiriantis minkštimą nuo pergamento. Galiausiai sidabrine odele yra padengta ir pati kavos pupelė [68].

Po kavos uogų derliaus nuėmimo jos gali būti apdorojamos dviem būdais: sausuoju (natūralusis) arba šlapiuoju. Kavamedžio uogų apdirbimo procesas ir jo parametrai turi labai didelę įtaką galutinio

produkto, t.y. kavos gėrimo savybėms. Šlapiuoju būdu atskirtos kavos pupelės pasižymi geresnėmis skoninėmis bei aromatinėmis savybėmis, lyginant su sausuoju būdu apdorotomis pupelėmis.

Įvairiose kavos pupelių apdirbimo stadijose susidaro didelis šalutinių produktų kiekis. Gauti šalutiniai produktai plačiai naudojami maisto pramonėje. Iš žiedų, lapų bei nuolupų yra ruošiamos arbatos, kavos minkštimas naudojamas džemų, sulčių, alkoholinių gėrimų gamyboje. Žalios kavos pupelės priskiriamos maisto papildams, taip pat iš jų yra ruošiamas ir kavos gėrimas (balta kava). Pergamentas pasižymi antioksidacinėmis savybėmis bei yra vartojamas kaip maisto konservantas. Sidabrinėje odelėje yra gausu dietinių skaidulų [69, 70, 71]. Šiame darbe plačiau bus aptariama galutinėje kavos gėrimo ruošimo stadijoje susidariusi atlieka – kavos tirščiai.

Kavos tirščiai. Tarptautinės kavos organizacijos duomenimis 2019–2020 metais pasaulyje buvo suvartota daugiau negu 10 milijardų kilogramų kavos, iš kurių daugiau negu trečdalis yra suvartojama Europoje [72]. Dėl didelio jos vartojimo, kavos pramonėje susidaro didžiulis kiekis atliekų, kurių didelė dalis dažniausiai nėra tinkamai apdorojama. Ruošiant kavos gėrimą, sunaudotam 1 gramui maltos kavos tenka apie 0,91 g tirščių. Mokslininkai plačiai analizuoja kavos tirščių panaudojimą įvairiose pramonės šakose, pvz., biodyzelino bei bioetanolio gamyboje. Dėl didelio kalingumo kavos tirščiai dažnai naudojami kaip kuras [70]. Labai nedaug mokslinių tyrimų atlikta analizuojant kavos tirščių panaudojimą trąšų pramonėje, taip pat nėra daug išsamių tyrimų vertinančių jų poveikį augalams. Keletos atliktų tyrimų metu nustatyta, jog kavoje yra ne tik augalams augti reikalingų elementų, tačiau nustatyta ir junginių, kurie jų augimui daro neigiamą poveikį [73]. Kavos tirščių, kaip ir pačio kavos gėrimo cheminė sudėtis priklauso nuo įvairiausių faktorių. Vienas pagrindinių – ekstrakcijos efektyvumas, kurį lemia kavos pupelių auginimo sąlygos, kokybė, apdoravimo būdas, skrudinimo režimas, sumalimo laipsnis, gėrimo ruošimui naudojamo vandens kokybė, temperatūra, slėgis bei daugelis kitų faktorių. Būtent dėl šių priežasčių, cheminė kavos tirščių sudėtis pateikta įvairiuose šaltiniuose šiek tiek skiriasi [70].

Kavos pupelė yra sudaryta iš netirpių polisacharidų (41–43 % celiuliozės, 5–10 % hemiceliuliozės), tirpių karbohidratų (0,2–0,5 % monosacharidų, 6–9 % oligosacharidų, 3–4 % polisacharidų), rūgščių ir fenolių (2–2,9 % alifatinių rūgščių, 6,7–9,2 % chlorogeninės rūgšties, 1–3 % lignino), 15–18 % lipidų, azoto turinčių junginių (0,2–0,8 % laisvų amino rūgščių, 8,5–12 % proteinų, 0,8–1,4 % kofeino) ir 3–5,4 % neorganinių elementų [74, 75]. Skrudinimo metu pupelėje vyksta oksidacijos, polimerizacijos, Maillard'o bei skilimo reakcijos, kurių metu susiformuoja aromatiniai junginiai (jų kavoje randama daugiau negu 1000) [75]. Iš visų išvardintų junginių, esančių pupelės sudėtyje, tik kofeinas yra termostabilus ir pupelių skrudinimo metu jo koncentracija nesumažėja [74].

Paruošus kavos gėrimą, likusių kavos tirščių cheminė sudėtis taip pat skiriasi. Itin svarbi yra kofeino, chlorogeninės rūgšties bei taninų koncentracija. Būtent šie junginiai daro neigiamą įtaką mikroorganizmų veiklai, taip pat ir kai kurių augalų rūšių augimui, todėl tiesioginis neapdorotų kavos tirščių įterpimas į dirvą gali turėti neigiamų padarinių augalams [73, 76]. Nepaisant nepageidaujamo organinių junginių, esančių kavos tirščiuose, juose gausu ir augalų augimui reikalingų neorganinių elementų (žr. 1.6 lentelę) [77, 78, 79]. F. L. Ballesteros ir kt. autorių tyrimų rezultatai rodo, jog kavos tirščiuose yra ne tik pagrindinių bei antrinių augalų maisto medžiagų, bet ir mikroelementų. Tirščiuose yra gausu azoto ir kalio, šiek tiek mažiau – fosforo, o KT esančio magnio koncentracija yra šiek tiek didesnė negu kalcio [77]. Tirščiuose nustatyti ir nedideli mikroelementų (geležies, vario, mangano, cinko, chromo bei kobalto) bei sunkiųjų metalų kiekiai. Švino koncentracija yra mažesnė negu 1,60 mg·kg⁻¹, o kadmio – 0,15 mg·kg⁻¹ [76, 77, 78].

1.6 lentelė. Kavos tirščių cheminė sudėtis [76, 77, 78]

Elementas	Literatūros šaltinis		
	[76]	[77]	[78]
	Koncentracija		
	mg·kg ⁻¹	mg·100g ⁻¹	g·kg ⁻¹
Azotas	27900	–	–
Fosforas	1800	–	–
Kalis	11700±0,01	258,2±23,66	0,253
Kalcis	1200	37,2±2,89	0,771
Magnis	1900	49,6±3,34	0,178
Siera	1600	–	–
Natris	33,70±8,75	1,1±0,01	0,329
Geležis	52±0,50	0,9±0,02	0,326
Varis	18,66±0,94	1,2±0,19	0,046
Manganas	28,80±0,70	1,8±0,06	0,033
Cinkas	8,40±0,20	0,1±0,03	0,012
Kobaltas	15,18±0,05	–	–
Nikelis	1,23±0,59	–	–
Švinas	<1,60	–	–
Kadmis	<0,15	–	–
Chromas	<0,54	–	–

Portugalijos mokslininkai ištyrė šviežių ir kompostuotų kavos tirščių įtaką salotų (*Lactuca sativa*) augimui. Rezultatai rodo, jog tiek švieži, tiek kompostuoti kavos tirščiai pagerino salotų auginimą, lyginant su kontroliniu bandiniu, tačiau tam labai daug įtakos turėjo KT ir žemių santykis. Geriausi rezultatai buvo gauti kuomet švieži kavos tirščiai sudarė 2,5–5 % nuo bendros mišinio masės, o kompostuoti – 10 %. Naudojant didesnę negu 10 % šviežių tirščių kiekį buvo fiksuojamas augalo augimo sulėtėjimas, dėl padidėjusios fitotoksiškų elementų koncentracijos bei sumažėjusio maisto medžiagų pasisavinimo. Kompostuoti tirščiai (netgi naudojant juos didesniais kiekiais) neturėjo žymaus neigiamo poveikio [73].

1.5. Augalų augimo biostimuliatoriai

Augalų augimo biostimuliatoriai – terminas, apjungiantis visas medžiagas, kurios yra nepriskiriamos trąšoms, dirvožemio struktūros gerintojams ar pesticidams, ir naudojamos mažais kiekiais skatina augalų augimą, vystymąsi bei atsparumą kritinėms aplinkos sąlygoms. Yra išskiriamos kelios pagrindinės biostimuliatorių kategorijos:

1. huminės ir fulvo rūgštys;
2. amino rūgštys ir kiti azoto turintys junginiai;
3. jūros dumblių ekstraktai ir vaistažoliniai augalai;
4. chitozanas ir biopolimerai;
5. neorganiniai junginiai;
6. bakterijos ir grybai.

Huminės ir fulvo rūgštys yra ne tik dirvožemį gerinančios medžiagos, bet turi ir biostimuliatoriams priskiriamų savybių. Dėl didesnės katijonų mainų talpos dirvožemyje, augalai lengviau pasisavina makro- ir mikroelementus. Didelės molekulinės masės huminės rūgštys padidina pagrindinių metabolizmo fermentų aktyvumą [80, 81].

Amino rūgščių ir peptidų mišiniai gali būti išskiriami iš augalų ir gyvūnų liekanų hidrolizės procesu metu, dalyvaujant procesą katalizuojantiems fermentams. Veikdami fermentus, dalyvaujančius asimiliavimo procesuose, šie junginiai pagerina azoto pasisavinimą ir asimiliavimą. Kai kurios amino rūgštys pasižymi ir chelatinėmis savybėmis, taip augalas yra apsaugomas ne tik nuo žalingo sunkiųjų metalų poveikio, bet ir pagerinamas mikroelementų mobilumas ir prieinamumas augalų šaknims.

Dumbliai jau nuo seno buvo naudojami kaip organinės trąšos, tačiau mokslininkai neseniai išanalizavo jų, kaip augalų augimo biostimuliatorių savybes bei pritaikomumą. Dažniausiai yra naudojami jūros dumblių ekstraktai ar cheminiu būdu išgryninti tam tikri dumbliuose esantys junginiai. Dumblių naudojimas gerina dirvožemio mikroflorą, skatina augimą reguliuojančių bakterijų veiklą. Literatūroje taip pat aprašoma ir hormoninė veikla, turinti įtakos sėklų dygimui, augalo išsišaknijimui ir tolimesniam augimui [80].

Chitozanas – linijinės struktūros polisacharidas, natūraliai išgaunamas iš krevečių ar kitų jūros vėžiagyvių kiautų, veikiant juos natrio šarmo tirpalu. Chitozano naudojimas sumažina abiotinio streso sukeltą pasekmes augalams, skatina fotosintezę [82].

Augalų augimui yra būtinos ne tik pagrindinės, antrinės augalų maisto medžiagos ir mikroelementai, tačiau ir kiti elementai. Mokslininkai išskiria penkis elementus: aliuminį, kobaltą, natrijį, seleną ir silicį, kurie pasižymi augalų augimą stimuliuojančiomis savybėmis. Dirvožemyje ir augaluose jie yra netirpių neorganinių druskų pavidale. Šie neorganiniai junginiai dalyvauja fermentų veikloje bei sintezėje, turi įtakos kitų elementų pasisavinimo efektyvumui, padidina augalo atsparumą kritinėms aplinkos sąlygoms [80].

Augalų augimo biostimuliatoriams yra priskiriami ne tik organiniai ar neorganiniai junginiai, tačiau ir įvairios bakterijos. Jos dalyvauja azoto fiksacijoje, padidina augalų atsparumą sunkiųjų metalų poveikiui, pagerina fosforo ar geležies pasisavinimą [81].

Atsižvelgiant į spartų žmonių skaičiaus didėjimą bei šio reiškinio sukeltą aplinkosauginę problemą, susiduriama ne tik su maisto švaistymo problema, bet kartu ir dirvožemio degradacija. Siekiant užauginti didelį augalų derlių vis dar plačiai naudojamos mineralinės trąšos, kurios yra gaminamos iš neatsinaujinančių gamtinių išteklių, be to joms gauti yra taikomi netvarūs technologiniai procesai. Žiedinė ekonomika – vienas pažangiausių ekonominių modelių, kurio taikymas įvairiose pramonės šakose sumažina susidarančių atliekų kiekį, ir šalutinius ar nepageidaujamus gamybos produktus paverčia antriniam vartojimui tinkamu produktu. Alternatyvių ir atsinaujinančių žaliavų (pvz., biokuro pelenai, nuotekų dumblas, *Chlorella Vulgaris* sp. mikrodumbliai) naudojimas augalams tręsti yra vienas iš būdų sumažinti susidarančių atliekų kiekį. Siekiant ne tik naudoti atsinaujinančias žaliavas, tačiau ir sumažinti maisto atliekų kiekį, augalams tręsti gali būti naudojami buityje / maitinimo sektoriuje surinkti kavos tirščiai. Juose yra augalų augimui būtinų maisto medžiagų, bet ir huminių medžiagų, kurios mažina dirvožemio degradaciją.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

Tyrimams atlikti buvo naudoti keturių skirtingų prekinių ženklų *Coffea arabica* kavos tirščiai (atitinkamai pažymėti: KT1, KT2, KT3, KT4) surinkti 2019–2021 metais. Kavos tirščiai – KT1, KT2 ir KT3 surinkti ruošiant kavą namuose, o KT4 Kauno mieste esančiose *Caif Cafe* kavinėse. Siekiant išvengti nepageidaujamo biologinių procesų ir prailginti sandėliavimo laiką, surinkti tirščiai buvo džiovinami džiovinimo spintoje (60 °C temperatūroje) iki pastovios masės. Cheminei analizei bei fizikinių savybių nustatymui buvo naudojamos ≤ 2 mm skersmens kavos tirščių dalelės.

Grikių lukštų pelenai buvo gauti iš UAB „Ecofrisa“ įmonės, kuri superka ekologiškai užaugintus grūdus ir gamina ekologišką produkciją. Skalūnų pelenų kilmės šalis – Estija. Tyrimams atlikti naudotos ≤ 1 mm skersmens pelenų dalelės.

Chlorella Vulgaris sp. dumblių biomasė buvo užauginta Vytauto Didžiojo universiteto Žemės ūkio akademijoje. Granuliavimo metu kaip drėkinanti ir rišančioji medžiaga buvo naudojama cukraus gamybos atlieka – melasa, gauta iš įmonės UAB „Lietuvos cukrus“ ir UAB „Eurochemicals“ 85 % koncentracijos ortofosforo rūgštis.

Kitos analizės metu naudotos medžiagos (gamintojas, cheminis grynumas / koncentracija): NaOH (UAB „Eurochemicals“, min. 99,0 %), H₃BO₃ (UAB „Eurochemicals“, min. 99,5 %), HCl (UAB „Eurochemicals“, 37,0 %), KCl (UAB „Eurochemicals“, min. 99,9 %), H₂SO₄ (UAB „Eurochemicals“, 98,0 %), HNO₃ (UAB „Eurochemicals“, 65,0 %), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (UAB „Eurochemicals“, min. 99,5 %), NH₄VO₃ („Reachim“, min. 99,0 %), Devardos lydinys („Reachim“), KOH (UAB „Eurochemicals“, min. 85,5 %), Trilonas B („Reachim“, min. 98,5 %), NH₄Cl (UAB „Eurochemicals“, min. 99,0 %), 25 % amoniakinis vanduo („Chempur“, 25,0 %), K₂Cr₂O₇ („Reachim“, min. 99,9 %), D-gliukozė („Reachim“), Na₂SO₄ („Reachim“).

Tiek pradinių žaliavų, tiek granuliuoto produkto savybėms nustatyti buvo panaudoti įvairūs fizikinių savybių nustatymo bei cheminės analizės metodai. Išsamesnė pradinių žaliavų analizė atlikta naudojant instrumentinės analizės metodus. Tyrimo metu analizuotų bandinių fizikinių savybių ir cheminių elementų / junginių koncentracijų nustatymo rezultatai yra pateikti kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis. Naudojant „Microsoft Office“ programų paketo „Excel“ programos „STDEV“ funkciją apskaičiuotas granuliuoto produkto statinio stiprio verčių standartinis nuokrypis. Visi tyrimo metu naudoti metodai plačiau aptarti 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3 ir 2.1.4 skyreliuose.

2.1.1. Fizikinių savybių nustatymas

Drėgmės kiekis. Tyrimo metu drėgmės kiekis buvo nustatytas elektroniniu drėgmės analizatoriumi *KERN MLS 50-3HA160N* (Vokietija).

Higroskopiskumas. Tyrimas buvo atliktas bandinius laikant vandens ir sotaus natrio nitrito tirpalo garų aplinkoje. Darbo metu eksikatoriuje buvo palaikoma 20–25 °C temperatūra. Absorbuotos drėgmės kiekiui nustatyti analizuojami bandiniai buvo sveriami kiekvieną dieną iki pastovios masės, arba iki tol, kol bandiniuose pradėjo vykti įvairūs pokyčiai (atsirado pelėsis, granulės ištižo ir kt.).

Granulimetrinė sudėtis. Pradinių žaliavų dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį ir granuliuoto produkto granulimetrinė sudėtis nustatyta naudojant skirtingo skersmens akučių sietų komplektą.

Gautos frakcijos buvo surenkamos ir sveriamos $\pm 0,001$ g tikslumu elektroninėmis *KERN EW/EG-(N)* (Vokietija) svarstyklėmis. Kiekvienos frakcijos kiekis yra išreikštas masės procentais [83].

Vandeninio jonų koncentracija (pH). Įvairių koncentracijų analizuojamų medžiagų ir granuliuoto produkto vandeninių tirpalų pH vertės buvo nustatytos bandinius tirpinant distiliuotame vandenyje. Gauta suspensija filtruota per 2–3 μm porų skersmens filtrą mėlyna juosta. Kavos tirščių ir žemių mišinio suspensijos pH vertės buvo nustatytos 1 mol·l⁻¹ KCl tirpale pagal LST ISO 10390:2005 standartą [84]. Tyrimo metu buvo paruošta analizuojamo mišinio ir kalio chlorido tirpalo 1:5 (tūrio dalimis) suspensija. Filtrato ir suspensijos pH vertės buvo nustatytos su *HANNA instruments pH 211 microprocessor* pH metru (JAV).

Statinis granuliuotųjų stipris. Matavimams naudotos 2–3 mm ir 3–5 mm dydžio granulės, sudarančios prekinę frakciją. Iš kiekvienos frakcijos buvo atrinkta ne mažiau negu 20 granuliuotųjų (panašių savo dydžiu bei forma). Darbo metu granuliuotųjų stipriui nustatyti naudotas *IPG-2* (Rusija) prietaisas [85].

Skystųjų medžiagų tankis. Pradinių žaliavų tankis, atsižvelgiant į jų agregatinę būseną ir klampą, buvo nustatytas dviem būdais: areometriniu ir piknometriniu. Areometriniu metodu buvo nustatytas įvairių koncentracijų ortofosforo rūgšties bei melasos tirpalo ortofosforo rūgštyje tankis [86]. Antrasis tankio nustatymo metodas – piknometriniu, naudotas klampiųjų skysčių (tiriamu atveju – melasos) tankio nustatymui [87].

Laisvai supiltųjų biriųjų medžiagų piltinis tankis (toliau – piltinis tankis). Tankio nustatymui pirmiausia buvo pasveriamas tuščias cilindras ($\pm 0,001$ g tikslumu) ir po to cilindras su supiltomis granulėmis. Gautas masių skirtumas yra laisvai supiltos medžiagos masė tūrio vienetu [88].

2.1.2. Cheminė analizė

Pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracijų nustatymas. Azoto, fosforo ir kalio koncentracijos buvo nustatytos:

1. tirpaluose, gautuose suskaidžius medžiagas mineraline rūgštimi;
2. tirpaluose, gautuose medžiagas ištirpinus distiliuotame vandenyje.

Tyrimo metu elektroninėmis svarstyklėmis ($\pm 0,001$ g tikslumu) pasvertas bandinio kiekis buvo mineralizuojamas koncentruota sieros rūgštimi *Gerhardt TTA TURBOTHERM* (Vokietija) mineralizatoriuje. Skaidymo / mineralizavimo metu palaikoma ≥ 350 °C temperatūra, proceso trukmė – 1 valanda. Gautas tirpalas buvo skiedžiamas distiliuotu vandeniu matavimo kolboje iki žymos ir filtruojamas per bepelenį 2–3 μm porų skersmens filtrą mėlyna juosta.

Vandeninių tirpalų ruošimui, atitinkamas kiekis medžiagos (pasvertas $\pm 0,001$ g tikslumu) buvo užpiltas karštu distiliuotu vandeniu ir maišomas ne trumpiau negu 1 valandą. Tirpalą atvėsinus iki aplinkos temperatūros, perpilamas į matavimo kolbą ir skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki žymos. Tolesnė tirpalo paruošimo eiga yra analogiška kaip ir skaidant koncentruota sieros rūgštimi. Tyrimo metu augalų maisto medžiagų koncentracijos buvo nustatinėjamos surinktame filtrate.

Azoto nustatymas. Analizė atlikta pagal *Kjeldahl* metodą [89]. Azoto koncentracijos nustatymui bandiniuose buvo naudojamas skaidymo metu surinktas filtratas. Distiliavimas atliktas *Gerhardt VAPODEST 45s* (Vokietija) distiliatoriumi. Pagal druskos rūgšties kiekį, reikalingą titravimui, apskaičiuota azoto koncentracija (2.1 formulė):

$$X_N = \frac{(V - V_o) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 20}, \%; \quad (2.1)$$

čia V – 0,01 N druskos rūgšties tūris, reikalingas analizuojamam bandiniui nutitruoti, ml; V_o – 0,01 N druskos rūgšties tūris, reikalingas tuščiam bandiniui nutitruoti, ml; K – pataisos koeficientas (tikslios HCl koncentracijos apskaičiavimui); m – bandinio masė, g.

Fosforo nustatymas. Medžiagoje esančiam fosforui nustatyti buvo naudojamas spektrofotometrinis metodas [85]. Analizuojamų tirpalų optinis tankis buvo išmatuotas *PG Instruments Limited T70 / T80 UV-VIS* (Vokietija) spektrofotometru (bangos ilgis $\lambda = 450$ nm). Įrenginio fotometrinių tikslumas $\pm 0,002$ Abs. Fosforo (perskaičiuoto į P_2O_5) koncentracijai nustatyti buvo paruošti žinomos koncentracijos etaloniniai tirpalai ir sudarytas gradavimo grafikas. P_2O_5 koncentracija bandinyje, apskaičiuota pagal (2.2) formulę:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000}, \%; \quad (2.2)$$

čia a – P_2O_5 koncentracija, nustatyta iš gradavimo grafiko, $mg \cdot 100 ml^{-1}$; m – analizei naudoto bandinio masė, g; V – analizei naudoto tiriamojo tirpalo tūris, ml.

Amonio citrate tirpaus fosforo nustatymas. Analizuojama medžiaga suberiama į kūginę kolbą, į kurią taip pat įpilama amonio citrato tirpalo. Tiriamasis bandinys buvo termostatuojamas 1 valandą termostate (palaikoma 65 °C temperatūra ir maišoma kas penkias minutes). Atvėsinus gautą suspensiją, ji supilama į matavimo kolbą, praskiedžiama iki žymos, gerai sumaišoma ir filtruojama per bepelenį 2–3 μm porų skersmens filtrą mėlyna juosta (surenkama apie 100 ml filtrato). Tirpaus amonio citrate fosforo kiekis bandiniuose nustatytas naudojant spektrofotometrinių metodą [90].

Kalio nustatymas. Kalio koncentracijos nustatymui bandiniuose buvo naudojamas liepsnos fotometrijos metodas [85]. Spinduliuotės stiprio matavimui naudotas *JENWAY Model PFP7* (Didžioji Britanija) liepsnos fotometras (tikslumas 0,5–3,0 %). Gradavimo grafikui sudaryti naudotas kalio chlorido tirpalas vandenyje (kalio koncentracija yra lygi 0,1 $mg \cdot l^{-1}$). Medžiagoje esančio kalio oksido koncentracija apskaičiuota pagal (2.3) formulę:

$$C_{K_2O} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000}, \%; \quad (2.3)$$

čia a – K_2O koncentracija, nustatyta iš gradavimo grafiko, $mg \cdot ml^{-1}$; m – analizei naudoto bandinio masė, g; V – analizei naudoto tiriamojo tirpalo tūris, ml.

Antrinių augalų maisto medžiagų koncentracijų nustatymas. Tiriamas bandinys buvo užpilamas koncentruota druskos rūgštimi ir kaitinamas ant elektrinės plytelės (skaidymo trukmė – 20 minučių). Atvėsinus, skiedžiamas distiliuotu vandeniu matavimo kolboje iki žymos ir filtruojamas per bepelenį 2–3 μm porų skersmens filtrą mėlyna juosta. Tyrimo metu antrinių augalų maisto medžiagų koncentracijos nustatytos surinktame filtrate.

Kalcio ir magnio nustatymas. Kalcio oksido ir magnio oksido koncentracijų nustatymui buvo naudojamas kompleksometrinių titravimo metodas, kurio esmė yra kalcio ir magnio kompleksų sudarymas su trilonu B [85]. Analizei atlikti naudoti indikatoriai: kalkonkarboksilinės rūgšties indikatorius ir tamsiai mėlynas chromogenas. Kalcio oksido koncentracija bandinyje, pagal nutitruoti reikalingą trilono B tirpalo kiekį, apskaičiuota pagal (2.4) formulę:

$$CaO = \frac{V_1 \cdot k \cdot 0,0014 \cdot 250}{m \cdot V} \cdot 100, \%; \quad (2.4)$$

čia V_1 – trilono B tirpalo tūris reikalingas titravimui, ml; k – trilono B pataisos koeficientas; m – analizei naudotos medžiagos masė, g; V – analizei naudoto tirpalo tūris, ml.

Magnio oksido koncentracijos skaičiavimas atliktas pagal 2.5 formulę:

$$MgO = \frac{(V_2 - V_1) \cdot k \cdot 0,001 \cdot 250}{m \cdot V} \cdot 100, \%; \quad (2.5)$$

čia V_1 – trilono B tirpalo tūris reikalingas kalcio titravimui, ml; V_2 – trilono B tirpalo tūris reikalingas kalcio ir magnio titravimui, ml; k – trilono B pataisos koeficientas; m – analizei naudotos medžiagos kiekis, g; V – analizei naudoto tiriamojo tirpalo tūris, ml.

Mikroelementų ir sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymas. Analizuojamų medžiagų tirpaluose mikroelementai (geležis, manganas, varis, chromas, cinkas) ir sunkieji metalai buvo nustatyti naudojant atominės absorbcijos spektroskopijos (AAS) metodą. Analizė atlikta *Perkin Elmer AANALYST 400* (Didžioji Britanija) spektrometru, kurio matavimo tikslumas $\pm 0,01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Kiekvieno elemento koncentracijai nustatyti buvo paruošti etaloniniai tirpalai ir sudarytas gradavimo grafikas. Cheminių elementų koncentracijos apskaičiuotos pagal (2.6) formulę.

$$C_M = \frac{k \cdot V \cdot 100}{m}, \%; \quad (2.6)$$

čia k – elemento koncentracija, nustatyta iš gradavimo grafiko, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$; V – skiedimui naudotas tūris, l; m – analizei

Anglies koncentracijos ir organinių medžiagų kiekio nustatymas. Tyrimų metu bendrosios organinės anglies koncentracija kavos tirščiuose buvo nustatyta dviem būdais: cheminiu bichromatiniu metodu ir naudojant bendrosios organinės anglies analizatorių [91, 92].

Cheminis bichromatinis metodas. Bandinys užpilamas 0,2 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tirpalu sieros rūgštyje (analizei naudota sieros rūgštis paruoša praskiedus koncentruotą H_2SO_4 vandeniui, santykiu 1:1) ir 30 minučių kaitinamas $160 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje mufelinėje krosnyje. Gautas tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje iki 50 ml žymos ir paliekamas pernakt. Anglies koncentracijai nustatyti tirpalas buvo filtruojamas per bepelenį 2–3 μm porų skersmens filtrą mėlyna juosta. Etaloniniai tirpalai paruošiami naudojant $1 \text{ mgC} \cdot \text{ml}^{-1}$ D-gliukozės tirpalą vandenyje. Į kūgines kolbas įpilama skirtingi kiekiai etaloninio tirpalo ir virinama ant elektrinės plytelės, kol išgaruoja visas vanduo. Tolimesnė etaloninių tirpalų ruošimo eiga yra analogiška kaip ir bandinių su analizuojama medžiaga. Matavimas atliktas *T70/T80 UV-VIS* (Vokietija) spektrofotometru, bangos ilgis – 590 nm. Anglies koncentracija bandiniuose apskaičiuota pagal (2.7) formulę:

$$C_{\text{anglies}} = \frac{a \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 1000}, \%; \quad (2.7)$$

čia a – koncentracija, nustatyta iš gradavimo grafiko, $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$; m – medžiagos masė, g.

Bendrosios organinės anglies nustatymas analizatoriumi. Analizei atlikti naudotas *Shimadzu TOC-L* (Japonija) organinės anglies analizatorius. Eksperimento metu analizuojamas tirpalas $680 \text{ }^\circ\text{C}$

temperatūroje sudeginamas ant platinos katalizatoriaus, o oksidacijos proceso metu išsiskyrusi CO₂ dujų koncentracija nustatoma įrenginyje įmontuotu detektoriumi.

Organinių medžiagų kiekio nustatymas. Analizė atlikta pagal modifikuotą LST EN 13039:2012 standartą [93]. Analizuojami bandiniai buvo išdžiovinti, pasverti $\pm 0,001$ g tikslumu ir sudeginti 900 °C temperatūroje. Pagal masės nuostolį apskaičiuotas organinių medžiagų kiekis bandiniuose.

2.1.3. Instrumentinė analizė

Vienalaikė terminė analizė. Analizė buvo atlikta naudojant *Linseis STA PT1600* (Vokietija) prietaisą, kurio matavimo tikslumas ± 1 %. Darbo metu naudotas platinos tiglis, dujų atmosfera krosnyje – oras, temperatūros didinimo greitis – 15 °C·min⁻¹.

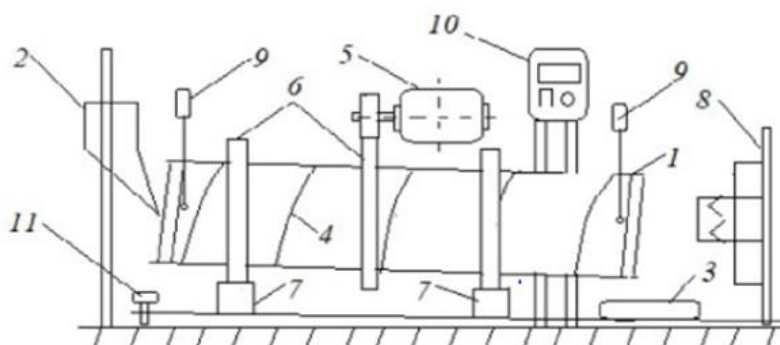
Rentgeno difrakcinė analizė. XRD kreivės buvo užrašytos naudojantis *Bruker ADVANCE D8* (Vokietija) difraktometru, kurio parametrai yra: spinduliuotė – CuK α , anodinė įtampa – 40 mA, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija. Analizuojamų medžiagų FTIR spektras užrašytas 400–4000 cm⁻¹ intervale *Perkin Elmer SPECTRUM GX 2000* (Didžioji Britanija) įrenginiu.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija. Elektroniniu mikroskopu *FEI QUANTA200FEG* (JAV) buvo gautos dalelių paviršiaus nuotraukos (didinimas: 500, 1000, 5000 ir 10000 kartų) ir sudarytas elementų pasiskirstymo žemėlapis.

2.1.4. Granuliavimas

Kavos tirščių granuliavimas, naudojant įvairius organinės / augalinės kilmės priedus (grikių lukštų pelenus, skalūnų pelenus, mikrodumblių suspensiją) buvo atliktas laboratoriniu būgniniu granulatoriumi / džiovykla (žr. 2.1 pav.). Granuliavimo metu, priklausomai nuo pradinių žaliavų mišinio savybių bei terminio stabilumo, buvo palaikoma 50–60 °C arba 70–80 °C temperatūra. Granulatoriaus būgno pasvirimo kampas 3 °, sukimosi greitis – 20 aps·min⁻¹ [85].



2.1 pav. Granulatoriaus schema: 1 – granulatoriaus būgnas; 2 – žaliavų tiekimo anga; 3 – produkto iššyrėjimo anga; 4 – mentelės; 5 – elektros variklis; 6 – krumpliaratis; 7 – atraminis ritinys; 8 – karšto oro tiekimas; 9 – termoporos; 10 – valdymo pultas; 11 – pasvirimo kampo fiksatorius [78]

Pradinio žaliavų mišinio drėkinimui buvo naudojamas distiliuotas vanduo, melasos tirpalas, įvairių koncentracijų ortofosforo rūgštis bei įvairių koncentracijų melasos tirpalas ortofosforo rūgšties vandeniniame tirpale.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

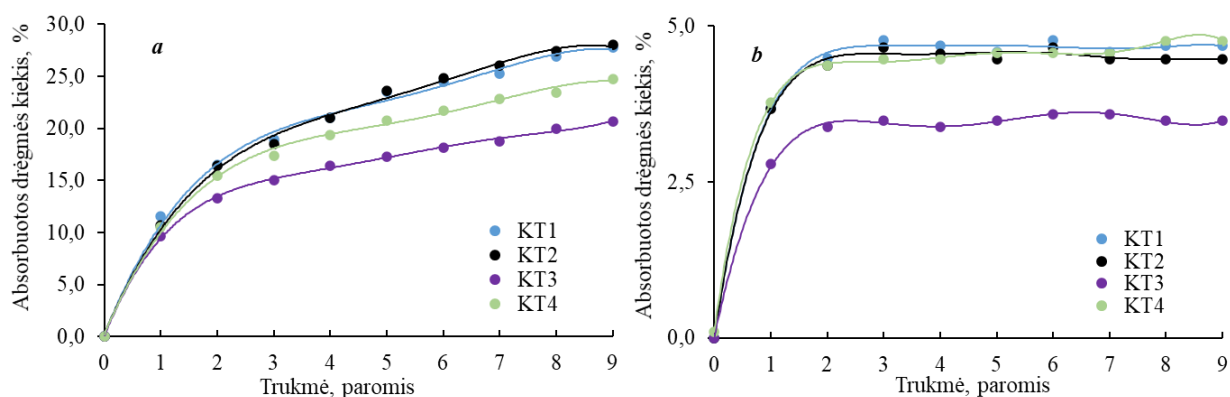
Šiame poskyryje pateikti rinkoje plačiai paplitusių prekinių ženklų kavos tirščių fizikinių savybių ir cheminės sudėties tyrimų rezultatai. Analizuojama bei vertinama KT įtaka dirvožemio pH vertės kitimui bei jų poveikis augalų augimui. Taip pat, apžvelgiamos ir kai kurios grikių lukštų pelenų fizikinės bei cheminės savybės. Gauti abiejų medžiagų tyrimų rezultatai panaudoti granuliuotų biriųjų trąšų receptūros kūrime.

2.2.1. Fizikinės kavos tirščių savybės

Drėgmės kiekis. Ištyrus ir įvertinus gautus rezultatus, galima teigti, jog pradinė kavos tirščių drėgmė priklauso nuo kavos gėrimo ruošimo būdo. Didesnis drėgmės kiekis (74,3–74,7 %) buvo nustatytas KT1 ir KT2. Šie kavos tirščiai buvo surinkti kavos gėrimą ruošiant puodelyje, kavą užpylus verdančiu vandeniu ir jame likusius tirščius dekantuojant. Tirščiuose, surinktuose iš kavos gėrimo ruošimo aparatų (KT3 ir KT4), drėgmės kiekis kinta 52,0–67,1 % intervale.

Kavos tirščius išdžiovinus džiovinimo spintoje iki pastovios masės jų galutinė drėgmė yra labai panaši ir kinta 5,5–7,2 % intervale.

Higroskopiškumas. Kaip matyti iš rezultatų (žr. 2.2 pav. a) maksimalus absorbuotos drėgmės kiekis kavos tirščiuose pasiektas per 9 dienas, po to tirščiai pradėjo pelyti. Atsižvelgiant į tyrimo rezultatus, galima teigti, kad didžiausia vandens garų sugertimi pasižymi KT2 (28,0 %), o mažiausia – KT3 (20,7 %).



2.2 pav. Kavos tirščių higroskopiškumas: a – H₂O garų aplinkoje; b – NaNO₂ tirpalo garų aplinkoje

Kavos tirščius laikant natrio nitrito tirpalo garų aplinkoje absorbuotos drėgmės kiekis yra ženkliai mažesnis ir kinta 3,5–4,8 % intervale (žr. 2.2 pav. b). Paveiksle matomi nežymūs sugertos drėgmės kiekio svyravimai aiškinami temperatūros ir santykinės drėgmės pokyčiais eksikatoriuje.

Vandeninių tirpalų pH. Įvairių koncentracijų vandeninių tirpalų pH vertės buvo nustatytos tirščius užpylus 22 °C ir 100 °C temperatūros distiliuotu vandeniu (žr. 2.1 lentelę). Visų analizuotų kavos

tirščių vandeninių tirpalų pH vertės yra panašios ir kinta intervale 5,2–6,2. Vertinant tyrimo metu naudoto vandens temperatūrą, matyti, jog ji neturi didelės įtakos.

2.1 lentelė. Kavos tirščių vandeninių tirpalų pH vertės

Tirpalo koncentracija, %	Vandens temperatūra, °C							
	22				100			
	KT1	KT2	KT3	KT4	KT1	KT2	KT3	KT4
	pH							
2	5,9	6,2	5,8	5,8	5,6	6,0	5,8	5,8
10	5,6	5,8	5,4	5,6	5,4	5,9	5,8	5,5
20	5,6	5,8	5,2	5,3	5,4	5,9	5,6	5,4

Iš 2.1 lentelėje pateiktų duomenų akivaizdu, jog didinant tirpalo koncentraciją visų rūšių KT vandeninių tirpalų pH vertės tolygiai mažėja.

Dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį. Kavos tirščiai yra sudaryti iš skirtingo skersmens dalelių, kurių dydžiui daugiausiai įtakos turi malimui naudojamas įrenginys bei jo parametrai. Dalelių pasiskirstymo pagal skersmenį palyginimui buvo ištirti visų keturių prekinių ženklų KT. Iš gautų duomenų (žr. 2.2 lentelę) matyti, jog visais atvejais vyraujantis dalelių skersmuo kinta 200–500 μm intervale ir sudaro 62,9–79,0 % bendros masės.

2.2 lentelė. Kavos tirščių dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį

Medžiaga	Dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį, %				
	<200 μm	200–500 μm	500–1000 μm	1–2 mm	>2 mm
KT1	1,7	64,6	29,6	2,9	1,2
KT2	1,1	62,9	31,9	2,2	1,9
KT3	1,4	79,0	14,5	3,8	1,3
KT4	5,4	69,0	17,2	5,9	2,5

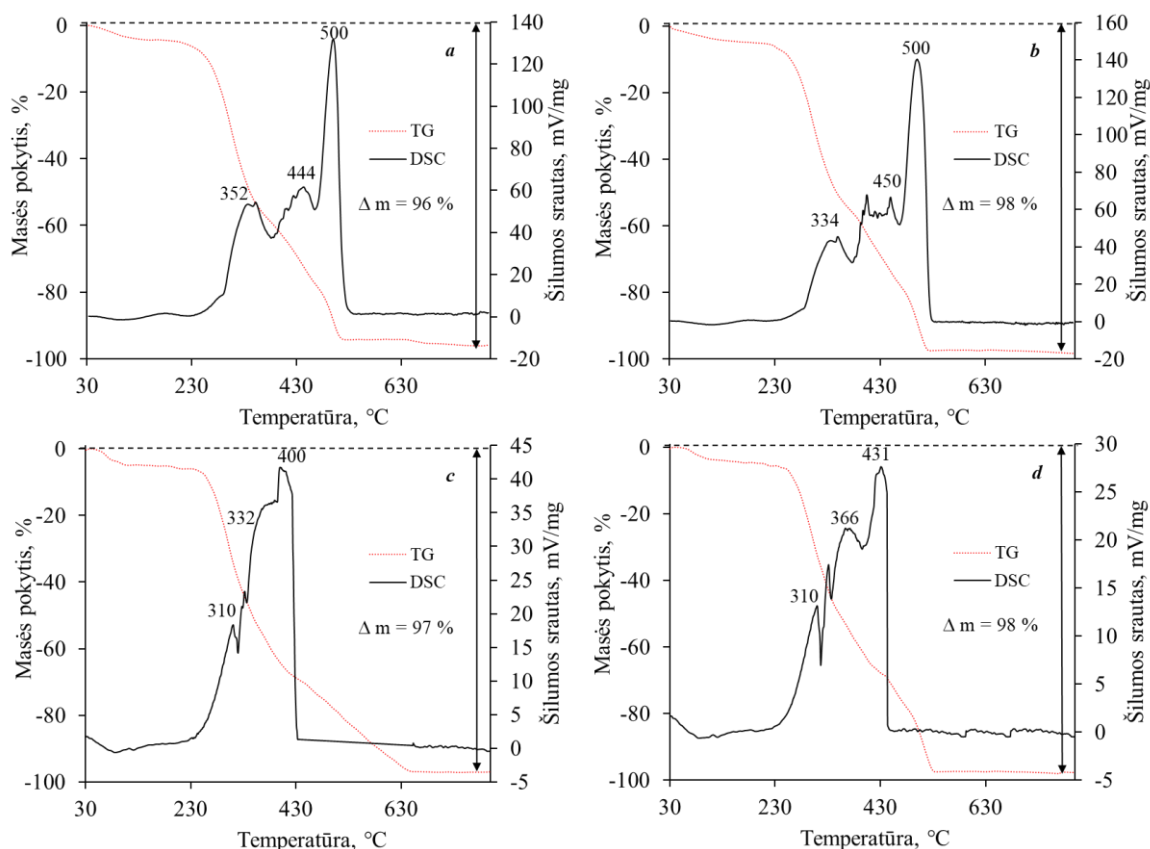
Didžiausiu 200–500 μm skersmens dalelių kiekiu pasižymi KT3 (79,0 %), mažiausiu – KT2 (62,9 %). Antra pagal dydį yra 500–1000 μm frakcija, kuri sudaro 14,5–31,9 % bendros masės. Smulkausios frakcijos (<200 μm) kiekis visuose tirščiuose yra panašus ir sudaro 1,1–1,7 %, išskyrus KT4 tirščius (5,4 %).

Piltinis tankis. Darbe tirtų kavos tirščių piltinis tankis kinta 284,7–407,8 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ intervale. Didžiausiu piltiniu tankiu pasižymi KT2, o mažiausiu KT3.

2.2.2. Kavos tirščių instrumentinė analizė

Vienalaikė terminė analizė. Analizė atlikta 30–800 °C temperatūros intervale (žr. 2.3 pav.). Kaitinant kavos tirščius vyksta trys egzoterminiai virsmai, išsiskiriant lakiems organiniams junginiams, kol tirščiai beveik visiškai sudega pasiekus didesnę negu 400 °C temperatūrą. Pirmasis egzoterminis virsmas, vykstantis 70–100 °C temperatūros intervale, priskiriamas medžiagoje esančios drėgmės išgarinimui (masės nuostolis yra labai nežymus ir siekia 7 %, o gautas rezultatas koreliuoja su drėgmės kiekio nustatymo duomenimis). Pasiekus 300 °C temperatūrą, vyksta antrasis terminis virsmas, siejamas su depolimerizacija bei polisacharidų skilimu. Šio virsmo metu netenkama

apie 45 % bandinio masės [77]. Trečioje terminio virsmo stadijoje (320–500 °C temperatūros intervale) dėl galutinio organinių junginių skilimo, netenkama 40 % likusios bandinio masės.

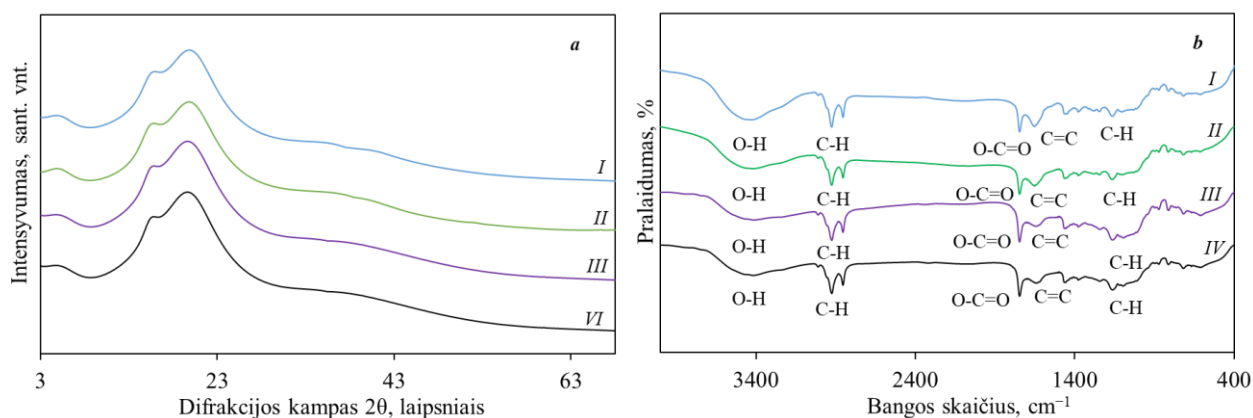


2.3 pav. Kavos tirščių viena laikės terminės analizės TG ir DSC kreivės: *a* – KT1; *b* – KT2; *c* – KT3; *d* – KT4

Kaip matyti iš paveikslo, visais atvejais, analizuojamiems tirščiams visiškai sudegus masės nuostolis siekia 96–98 %.

Rentgeno difrakcinė analizė ir Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija.

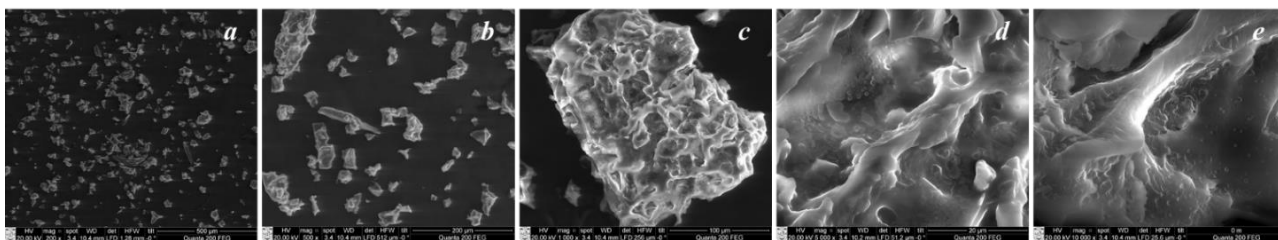
Iš gautų rentgeno difrakcinės analizės rezultatų (žr. 2.4 pav. *a*) matyti, jog kavos tirščiuose nėra intensyvių kristalinių medžiagoms būdingų smailių. Įvertinus gautus rezultatus daroma išvada, kad kavos tirščiai yra amorfinė medžiaga.



2.4 pav. Kavos tirščių XRD (*a*) ir FTIR (*b*) analizės kreivės: *I* – KT1; *II* – KT2; *III* – KT3; *IV* – KT4

Paveiksle (žr. 2.4 pav. *b*) pateiktos kavos tirščių FTIR spektroskopijos kreivės, užrašytos 400–4000 cm^{-1} intervale. Kaip matyti iš rezultatų, visų analizuotų kavos tirščių IR spektrai yra identiški. Intensyviausia smailė, esanti 3677–3000 cm^{-1} srityje priskiriama O–H grupei. Simetriniai ir asimetriniai C–H grupės virpesiai priskiriami kitoms didelio intensyvumo smailėms, esančioms nuo 2924 cm^{-1} iki 2854 cm^{-1} dažnių ribose. Taip pat, nustatyta ir trigliceriduose esanti karbonilo (C=O) grupė 1804–1683 cm^{-1} intervale [95]. Dvigubo C=C ryšio buvimą patvirtina mažiau intensyvios smailės, esančios 1505–1381 cm^{-1} bangos ilgio intervale. Smailės esančios nuo 1465 cm^{-1} iki 1244 cm^{-1} yra priskiriamos C–H ryšiams [77].

Skenuojanti elektroninė mikroskopija. Kavos tirščių paviršiaus SEM nuotraukos (žr. 2.5 pav.) leidžia teigti, kad KT dalelės yra ne tik skirtingo dydžio, bet ir formų, o jų paviršius nėra lygus.

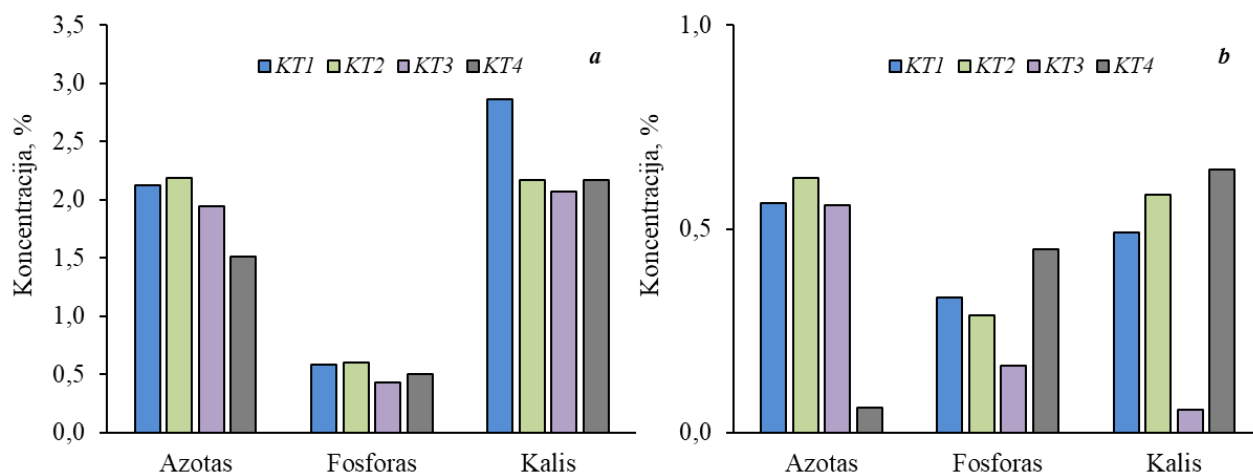


2.5 pav. Kavos tirščių SEM nuotraukos padidinus: *a* – 200 kartų; *b* – 500 kartų; *c* – 1000 kartų; *d* – 5000 kartų; *e* – 10000 kartų

Tirščiai pasižymi labai dideliu porėtumu, yra erdvinės struktūros, todėl turi didelį paviršiaus plotą. Didelis porėtumas taip pat lemia ir didelę absorbcinę gebą.

2.2.3. Kavos tirščių cheminė sudėtis

Pagrindinės augalų maisto medžiagos. Analizės metu pagrindinių augalų maisto medžiagų (azoto, fosforo, kalio) koncentracijos buvo nustatytos vandenyje ir mineralinėse rūgštyse tirpiose formose (žr. 2.6 pav.).



2.6 pav. Pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracija kavos tirščiuose: *a* – sieros rūgšties tirpale; *b* – vandenyje. Kalio ir fosforo kiekis yra perskaičiuotas į K_2O ir P_2O_5

Sieros rūgštimi skaidytuose bandiniuose azoto koncentracija kinta intervale 1,5–2,2 %. Mažiausia azoto koncentracija nustatyta KT4 kavos tirščiuose, o didžiausia – KT2. Distiliuotame vandenyje

koncentracijų vertės kinta 0,1–0,6 % ribose. Kaip ir suskaidžius sieros rūgštimi, taip ir vandeniui, didžiausias azoto kiekis nustatytas KT2 tirščiuose, o mažiausias – KT4. Fosforo (perskaičiuoto į P₂O₅) koncentracija kavos tirščiuose yra labai maža ir nesiekia 1 %. Priešingai nei azoto, fosforo koncentracija kavos tirščius tirpinant vandenyje ar skaidant mineraline rūgštimi yra labai panaši, tai reiškia, jog visas KT esantis fosforas yra tirpus vandenyje. Sieros rūgšties tirpale kalio (perskaičiuoto į K₂O) koncentracija KT1 tirščiuose siekia 2,8 %, o likusiuose tirščiuose kinta 2,1–2,2 % ribose. Vandeniniuose KT tirpaluose kalio koncentracija yra mažesnė. Atsižvelgiant į gautus rezultatus ir 2019 m. birželio 5 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentą (ES) 2019/1009, galima teigti, kad nustatytos AMM koncentracijų vertės yra pakankamos, kad kavos tirščiai galėtų būti priskiriami organinės trąšoms [96].

Antrinės augalų maisto medžiagos. Augalams ne mažiau yra svarbios ir antrinės augalų maisto medžiagos: kalcis, magnis ir siera. Pastarosios kavos tirščiuose nustatyta nebuvo. Visuose bandiniuose nustatytas magnio oksido kiekis yra didesnis negu kalcio oksido (žr. 1 priedą). Magnio oksido koncentracijų intervalas: 0,4–0,5 %. Didžiausia MgO koncentracija nustatyta KT3 tirščiuose, mažiausia – KT4. Kalcio oksido koncentracija (visais analizuojamais atvejais) yra 2 kartus mažesnė negu magnio ir siekia 0,2 %. Kaip ir magnio oksido, taip ir kalcio, didžiausia koncentracija buvo nustatyta KT3, o mažiausia KT4 tirščiuose.

Mikroelementai ir sunkieji metalai. Siekiant užauginti kokybišką augalų derlių, juos labai svarbu aprūpinti ne tik pagrindinėmis bei antrinėmis augalų maisto medžiagomis, bet ir mikroelementais. Taip pat, būtina įvertinti ir neigiamą poveikį turinčių sunkiųjų metalų koncentraciją. Dalis jų gali kauptis dirvožemyje ir augaluose bei neleisti jiems įsisavinti augalų maisto medžiagų.

Iš pateiktų rezultatų (žr. 2.3 lentelę) matyti, kad tirpių vandenyje mikroelementų kavos tirščiuose nėra, tačiau buvo nustatytas nedidelis švino kiekis, kurio koncentracija kinta 3,8–6,3 mg·kg⁻¹ intervale. Kavos tirščius suskaidžius sieros rūgštimi, tirpaluose esančių ME ir sunkiųjų metalų koncentracijos yra didesnės negu vandenyje.

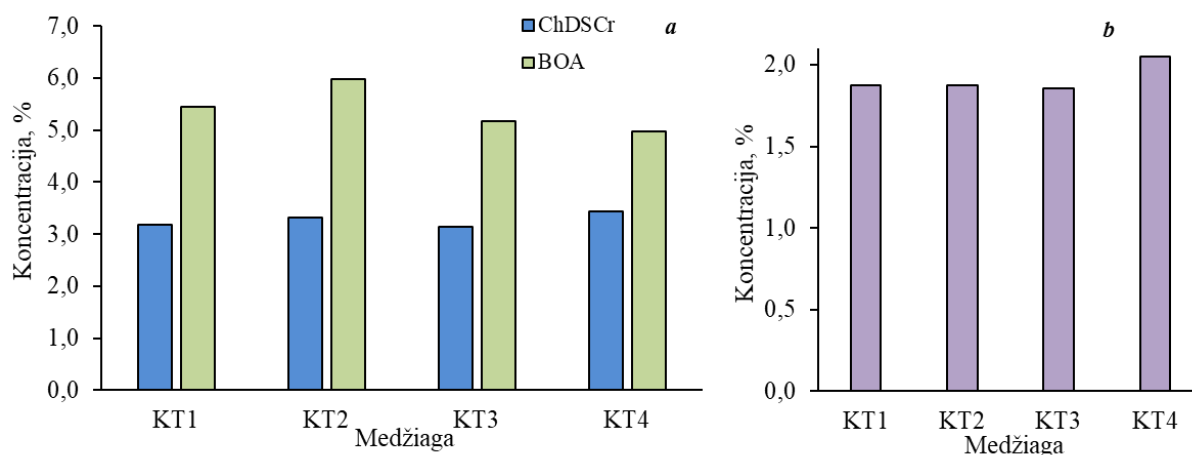
2.3 lentelė. Mikroelementų koncentracija kavos tirščiuose

Elementas	Koncentracija, mg·kg ⁻¹							
	H ₂ O				H ₂ SO ₄			
	KT1	KT2	KT3	KT4	KT1	KT2	KT3	KT4
Fe	–	–	–	–	103,2	101,9	95,4	177,0
Mn	–	–	0,5	–	16,4	14,0	15,8	16,7
Cu	–	–	–	–	6,3	6,8	–	–
Cr	–	–	–	–	7,3	8,0	7,2	3,9
Zn	–	–	–	–	30,3	73,4	23,6	37,9
Pb	5,4	3,8	–	6,3	7,8	6,8	6,3	6,4

Daugiausiai kavos tirščiuose buvo nustatyta geležies. Šio elemento koncentracija siekia 177,0 mg·kg⁻¹ (KT4). Likusių elementų koncentracijos yra šiek tiek didesnės už minimalią įrenginio nustatymo ribą. Labai svarbu paminėti tai, jog nei vandeniniuose tirpaluose, nei suskaidžius kavos tirščius mineraline rūgštimi, nikelio rasta nebuvo.

Bendroji organinė anglis ir huminės medžiagos. Anglies koncentracija tirščiuose priklauso nuo kavos pupelių skrudinimo temperatūros ir proceso trukmės [97]. Bendrosios organinės anglies koncentracija visuose kavos tirščiuose nustatius cheminiu bichromatiniu metodu yra didesnė negu 3 % (žr. 2.7 a pav.). Didžiausia koncentracija – 3,4 %, nustatyta KT4 tirščiuose.

Rezultatai gauti anglies koncentraciją įvertinus bendrosios organinės anglies analizatoriumi šiek tiek skiriasi. Didžiausia anglies koncentracija pasižymi KT2 tirščiai (gautas rezultatas yra lygus 6,0 %), o mažiausia – KT4. Koncentracijų skirtumas tarp abiejų metodų gali būti aiškinamas tuo, jog atliekant eksperimentą pirmuoju metodu oksidavimo procesas įvyko nevisiškai.



2.7 pav. Bendros organinės anglies (a) ir huminių medžiagų (b) koncentracija kavos tirščiuose

Huminių medžiagų, esančių kavos tirščiuose, koncentracijos nustatymui buvo paruošti KT ekstraktai 0,1 M koncentracijos natrio šarmo tirpale. Iš rezultatų (žr. 2.7 b pav.) matyti, jog įvairių huminių medžiagų koncentracija tirščiuose siekia beveik 2,0 %. Didžiausia huminių medžiagų, tirpių natrio šarmo tirpale, koncentracija pasižymi KT4 tirščiai.

Organinių medžiagų kiekis. Bandinius sudeginus 900 °C temperatūroje, gauti organinių medžiagų kiekio nustatymo rezultatai yra lygūs: KT1 – 98,8 %, KT2 – 98,6 %, KT3 – 98,1 % ir KT4 – 99,3 %.

2.2.4. Kavos tirščių įtaka dirvožemio pH vertei ir grūdinių kultūrų augimui

Siekiant panaudoti kavos tirščius kaip dirvožemio gerinimo ar augalų augimą skatinančią medžiagą buvo nustatyta tirščių įtaka dirvožemio pH vertės kitimui, taip pat įvertinta KT įtaka grūdinių kultūros augimui. Agrocheminiam vertinimui atlikti buvo naudojama <7 mm skersmens dydžio žemių dalelės. Analizei naudotų žemių cheminė sudėtis: 0,30 % N; 0,02 % P₂O₅; 0,03 % K₂O, pradinė drėgmė – 2,3 %.

Kavos tirščių įtaka dirvožemio pH vertės kitimui. Tyrimams atlikti buvo paruoši penki mišiniai, su skirtingu kavos tirščių ir žemių santykiu. Atitinkamai po 10 ir 20 dienų pH vertės buvo išmatuotos vandenyje ir 1 mol·l⁻¹ koncentracijos kalio chlorido tirpale (žr. 2.4 lentelę). Po 10 dienų (lyginant su kontroliniu bandiniu), suspensijos pH vertės vandenyje nežymiai sumažėjo. Didėjant kavos tirščių kiekiui mišinyje, suspensija – rūgštėja, o mišinio sudaryto iš 50 % kavos tirščių pH vertė siekia 6,7. Matavimus atlikus 1 mol·l⁻¹ koncentracijos kalio chlorido tirpale, suspensijų pH vertės yra šiek tiek mažesnės negu vandenyje ir kinta 6,1–6,9 intervale. Po 20 dienų gauti rezultatai beveik nepasikeitė,

tiek matuojant vandenyje, tiek ir kalio chlorido tirpale. Gauti minimalūs skirtumai gali būti aiškinami prietaiso matavimo paklaida arba nevysiškai homogenizuotu žemių ir kavos tirščių mišiniu.

2.4 lentelė. Kavos tirščių priedo įtaka dirvožemio pH vertei

Eksperimento trukmė	pH					pH _{KCl}				
	Kontrolė									
	7,6					7				
	Kavos tirščių kiekis (v/v, %) mišinyje									
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
10 dienų	7,3	7,0	6,9	6,9	6,7	6,9	6,8	6,3	6,2	6,1
20 dienų	7,3	7,1	6,9	6,8	6,8	6,9	6,8	6,6	6,4	6,1

Apibendrinant rezultatus, galima teigti, jog tirtomis sąlygomis kavos tirščiai nežymiai sumažino dirvožemio pH vertę.

Kavos tirščių įtaka grūdinių kultūrų augimui. Šiame darbe taip pat atliktas mikrovegetacinis agrocheminis tyrimas, kurio metu buvo įvertinta kavos tirščių priedo įtaka rugių (*Secale cereale* L.) augimui.

Naudojant skirtingą kavos tirščių ir žemių santykį paruošta rugių auginimo terpė. Lygiagrečiai paruoštas ir tuščias bandinys be kavos tirščių priedo (kontrolė). Eksperimentui atlikti iš viso buvo išbrinkinti ir pasodinti 135 rugių grūdai (po 27 grūdus į atskirus daiginimo indus, užpildytus skirtingos sudėties auginimo terpe). Tokiu būdu buvo atliktas skirtingų KT priedų įtakos įvertinimas. Rugiai buvo auginami 12 dienų. Užauginti rugiai buvo nupjaunami, pasveriami, taip pat išmatuotas kiekvieno stiebo ilgis bei nustatytas lapelių skaičius. Kaip matyti iš rezultatų (žr. 2.5 lentelę), kavos tirščių priedas turi neigiamą įtaką rugių augimui. Tiek pirmo, tiek antro eksperimento metu, kontrolinių bandinių stiebo masė, lapelių skaičius bei stiebo ilgis buvo didesni, lyginant su parametru vertėmis, gautomis rugius auginant su KT priedu.

2.5 lentelė. Kavos tirščių priedo įtaka rugių (*Secale cereale* L.) augimui

Kavos tirščių kiekis mišinyje, %	I eksperimentas			II eksperimentas		
	Stiebo masė, g	Lapelių skaičius, vnt	Stiebo ilgis, cm	Stiebo masė, g	Lapelių skaičius, vnt	Stiebo ilgis, cm
Kontrolė	0,11±0,04	2,41±0,64	20,64±6,41	0,09±0,02	2,00±0,00	16,17±3,61
4	0,09±0,03	1,77±0,42	14,21±2,21	0,07±0,03	1,90±0,32	12,96±3,98
8	0,08±0,09	1,77±0,42	12,86±2,43	0,06±0,02	1,91±0,28	12,69±3,82
12	0,07±0,02	1,80±0,40	13,54±2,45	0,06±0,02	1,92±0,28	12,34±2,84
16	0,07±0,02	1,81±0,39	14,41±2,11	0,05±0,03	1,81±0,40	10,82±3,96

Išanalizavus gautus duomenis, galima teigti, jog didinant kavos tirščių kiekį (nuo 4 % iki 16 %) gauti rezultatai kinta labai neženkliai. Kavos tirščiai pasižymi gana dideliu porėtumu ir absorbcine geba ir rugių auginimo metu buvo pastebėta, kad naudojant didesnę KT priedo kiekį, daiginimo indelyje esantis žemių ir tirščių mišinys išdžiūdavo lėčiau negu kontroliniai bandiniai. Apibendrinant eksperimento rezultatus galima daryti išvadą, jog kavos tirščių priedas (tirtomis sąlygomis) turi

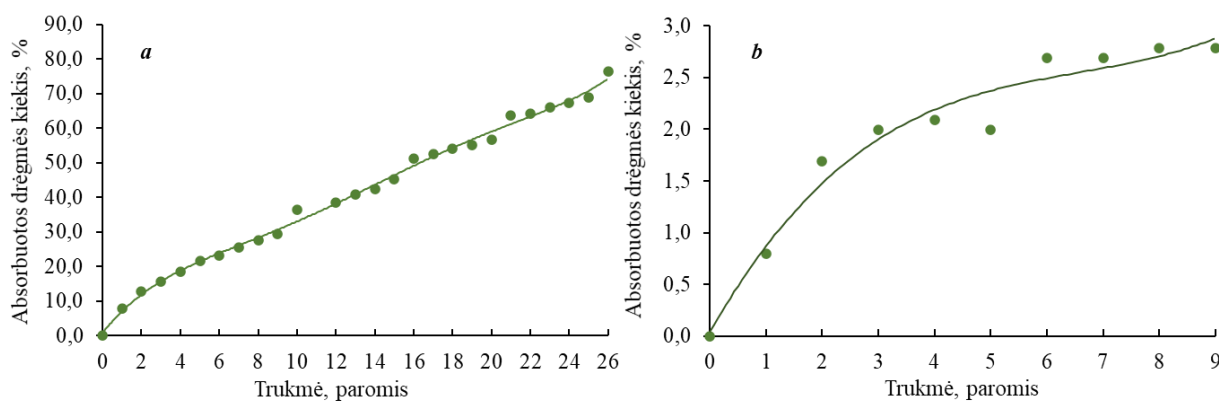
neigiamą įtaką *Secale cereale* L. augimui, tačiau, labai svarbu pabrėžti, tai, jog laistymui reikalingas vandens kiekis, didinant KT kiekį mišinyje yra mažesnis.

2.2.5. Grikių lukštų pelenu fizikinės savybės ir cheminė sudėtis

Drėgmė, piltnis tankis ir vandeninio tirpalo pH vertė. Šiame darbe tyrimams naudotų grikių lukštų pelenu drėgmė siekė 4,1 %, piltnis tankis – $310,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, o 10 % tirpalo pH vertė lygi 10,7.

Dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį. Ištyrus grikių lukštų pelenu dalelių pasiskirstymą pagal skersmenį, buvo nustatyta, jog pelenuose vyrauja $<200 \mu\text{m}$ skersmens dalelės (54,1 %). Šiek tiek mažiau nustatyta 200–500 μm dydžio frakcijos, ji sudarė 38,0 % bendros tiriamojo bandinio masės. Dalelių, kurių skersmuo kinta nuo 500 μm iki 1000 μm , buvo nustatyta 5,3 %, o likusį kiekį (2,6 %) sudarė didesnės negu 1 mm skersmens dydžio dalelės.

Higroskopiškumas. Ištyrus ir įvertinus grikių lukštų pelenu higroskopiškumą (žr. 2.8 pav.), matyti, jog maksimali sugertis buvo (77,7 %) pasiekta laikant pelenus virš vandens garų 26 paras, o virš natrio nitrito tirpalo garų – 9 paras. Didžiausias absorbuotos drėgmės kiekis natrio nitrito garų aplinkoje yra lygus 2,8 %.



2.8 pav. Grikių lukštų pelenu higroskopiškumas: a – H₂O garų aplinkoje; b – NaNO₂ tirpalo garų aplinkoje

Grikių lukštų cheminė sudėtis. Tyrimo metu buvo analizuojama grikių lukštų pelenu cheminė sudėtis. Nustatyta pagrindinių, antrinių augalų maisto medžiagų bei mikroelementų ir sunkiųjų metalų koncentracija. Azoto koncentracija tirtuose bandiniuose nustatyta nebuvo, nes grikių lukštų biomasė yra deginama aukštoje temperatūroje. Šio proceso metu visas medžiagoje esantis azotas pašalinama oksidų pavidalu. Kitų pagrindinių augalų maisto medžiagų: kalio ir fosforo (perskaičiuotų į K₂O bei P₂O₅) koncentracijos pelenuose yra didelės. Tirpaus mineralinėje rūgštyje kalio oksido kiekis yra 37,5 %, o vandenyje – 20,5 %. Fosforo oksido koncentracija mineralinėje rūgštyje yra lygi 9,8 %, o amonio citrate 2,6 %. Priešingai nei kalis, fosforas esantis pelenuose nėra lengvai prieinamas augalams (vandenyje tirpaus fosforo koncentracija siekia 0,1 %). Tyrimo metu nustatyta kalcio oksido koncentracija analizuojamoje medžiagoje lygi 13,1 %, o magnio – 17,7 %. Tirpių vandenyje antrinių augalų maisto medžiagų koncentracijos yra mažos ir nesudaro 1 %. Grikių lukštų pelenuose buvo nustatyta sunkiųjų metalų: švino ir kadmio. Vandenyje švino nenustatyta, o mineralinės rūgšties tirpale jo koncentracija lygi 2,9 mg·kg⁻¹. Kadmio buvo rasta tiek vandeniniame, tiek mineralinės rūgšties tirpale (atitinkamai: 0,1 mg·kg⁻¹ ir 5,1 mg·kg⁻¹). Tirtomis sąlygomis nikelio grikių lukštų pelenuose nustatyta nebuvo.

Atominės absorbcinės spektrinės analizės metodu, grikių lukštų pelenuose nustatyti šie mikroelementai bei jų koncentracijos: geležis ($1116,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), varis (koncentracija vandenyje – $3,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ir $367,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ rūgšties tirpale), bei sieros rūgštyje tirpus manganas ($462,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ir chromas ($38,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Pagal 2019 m. birželio 5 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentą (ES) 2019/1009 grikių lukštų pelenuose, esančių mikroelementų ir sunkiųjų metalų koncentracijos (leidžiamos organinėse trąšose) neviršija normatyvuose nurodytų normų [97].

2.2.6. Granuliavimas

Kavos tirščių granuliavimas. Ištyrus kavos tirščių fizikines savybes, cheminę sudėtį ir įvertinus kavos gėrimo ruošimo būdą (įrenginį) bei surinkimo sąlygas granuliavimo procesui atlikti buvo naudojami džiovavimo spintoje išdžiovinti KT4 tirščiai. Pirmiausia, kavos tirščiai buvo granuliuojami $70\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje be jokių papildomų priedų, o tirščių drėkinimui buvo naudojamas vanduo. Granuliavimo metu granulės nesusidarė, KT buvo išpučiami iš granulatoriaus karšto oro srautu.

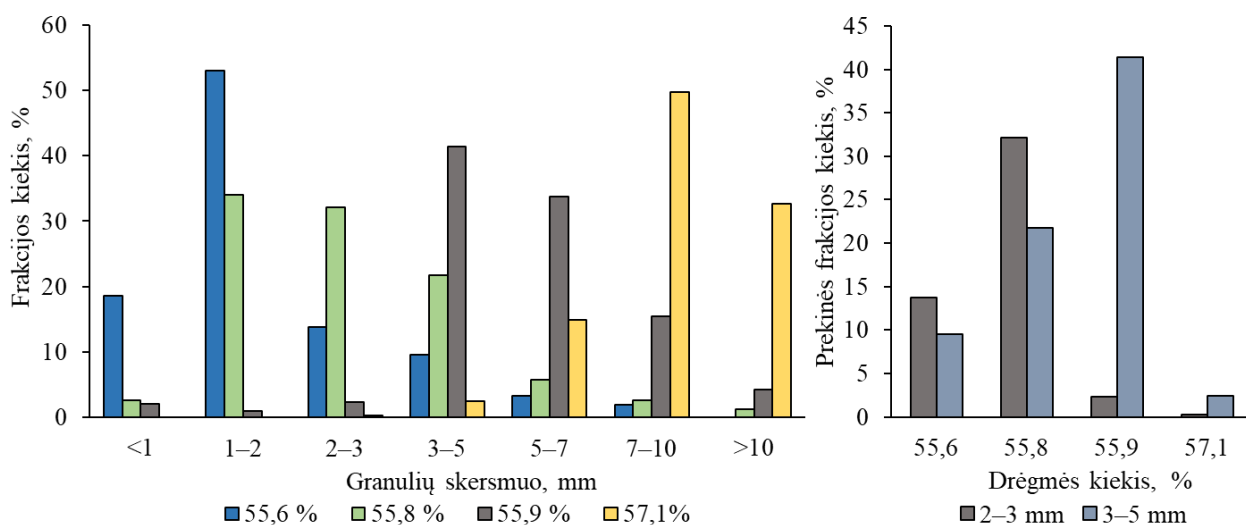
Toliau tyrimas buvo tęsiamas kavos tirščius drėkinant 1 % ortofosforo rūgšties tirpalu vandenyje. Gautas rezultatas analogiškas ankstesniam. Atsižvelgiant į gautus KT granuliavimo rezultatus, matyti, jog kavos tirščiai nėra plastiška, lengvai besigranuliuojanti medžiaga, kad ją būtų galima granuliuoti be jokių papildomų priedų.

Kavos tirščių granuliavimas su grikių lukštų pelenais. Tęsiant tyrimus kavos tirščiai buvo sumaišyti su grikių lukštų pelenais (KT:GLP santykis lygus 1:1). Tokiu būdu yra padidinamas granuliuojamo mišinio plastiškumas. Pradinių žaliavų mišinio drėkinimui naudotas 1 % ortofosforo rūgšties tirpalas vandenyje. Granuliuojant tokios sudėties žaliavų mišinį granulės nesusidarė. Kaip ir granuliuojant vienus KT, taip ir šio bandymo metu sausos medžiagos buvo išpučiamos iš granulatoriaus karšto oro srautu. Atsižvelgus į gautus rezultatus, buvo pasirinkta naudoti kitą drėkinančią ir rišančiąją medžiagą – melasą. Šios cukraus pramonės atliekos naudojimas padidina organinių / bioaktyviųjų medžiagų kiekį galutiniame produkte. Buvo paruošti 10 % ir 15 % koncentracijos vandeniniai melasos tirpalai. Pradinių sausų medžiagų santykis nebuvo pakeistas. Naudojant abiejų koncentracijų tirpalus granulės susidarė ir produktas buvo išdžiovintas iki pastovios masės $80 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Frakcionavimo metu, dėl mažo granulių statinio stiprio jos sutrupėjo. Siekiant įvertinti melasos priedo įtaką kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų mišinio granuliavimui, toliau buvo tęsti tyrimai mišinio drėkinimui naudojant 20 % ir 40 % melasos vandeninį tirpalą. Pradinių medžiagų santykis ir kiti proceso parametrai nebuvo pakeisti. Naudojant tokios koncentracijos melasos tirpalus gauti rezultatai yra analogiški prieš tai aprašytiems. Granulimetrinė sudėtis bei granulių fizikinės savybės nebuvo nustatytos, nes gautas produktas neatitiko granuliuotoms trąšoms keliamų reikalavimų.

Atlikti tyrimai parodė, jog lygiomis dalimis sumaišius kavos tirščius su grikių lukštų pelenais ir drėkinimui naudojant 1 % ortofosforo rūgšties tirpalą vandenyje bei įvairių koncentracijų melasos tirpalus vandenyje, tinkamomis fizikinėmis savybėmis pasižymintis granuliuotas produktas nesusidaro.

Kita granuliavimo bandinių serija buvo paruošta sumaišius KT su GLP santykiu 2:3, mišinio drėkinimui naudotas 40 % melasos vandeninis tirpalas. Granuliavimas atliktas $70\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Gauto produkto statinis stipris buvo mažesnis už prietaiso nustatymo ribą, taip pat dalis granulių sutrupėjo jas frakcionuojant. Tokiomis sąlygomis gautų granulių 10 % vandeninio tirpalo pH vertė lygi 10,6. Toliau tyrimas buvo tęsiamas kavos tirščius sumaišius su grikių lukštų

pelenais santykiu 1:4 (tokios sudėties sauso žaliavų mišinio drėgmė – 7,1 %). Granuliavimo metu mišinys buvo drėkinamas 40 % melasos tirpalu vandenyje. Gautos granulės buvo džiovinamos, frakcionuojamos, taip pat nustatytas prekinės frakcijos kiekis mišiniuose (žr. 2.9 pav.).



2.9 pav. Produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos vandeninį tirpalą: *a* – granulimetrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

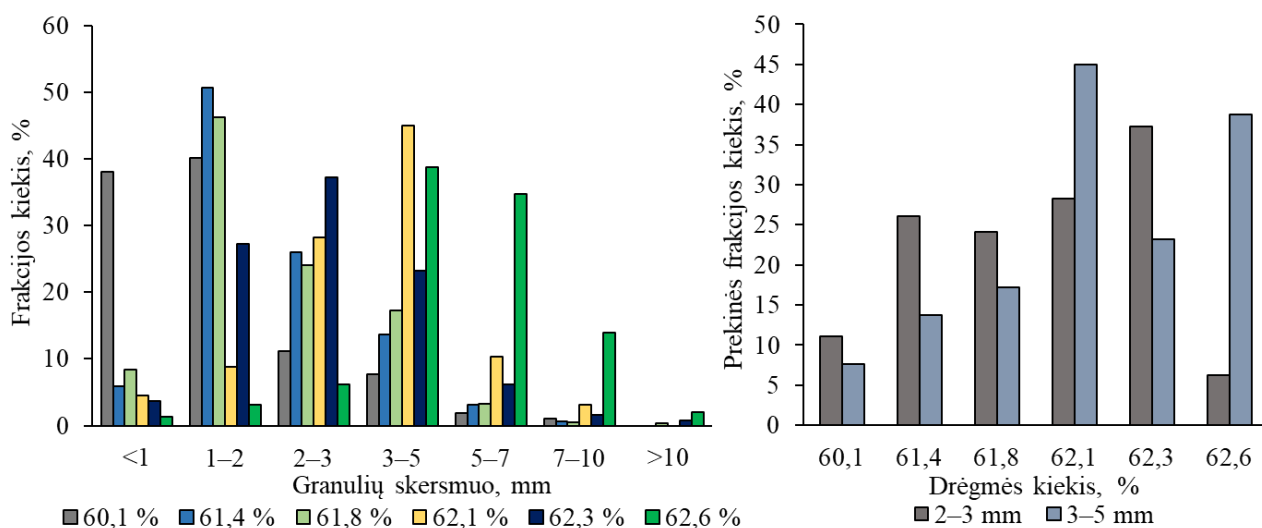
Iš gautų rezultatų matyti, jog didinant drėkiklio kiekį susidarantių granulių skersmuo didėja. Granuliuojant 55,8 % drėgmės mišinį buvo gautas didžiausias prekinės frakcijos kiekis – 53,9 %. Šiame mišinyje 2–3 mm ir 3–5 mm skersmens dalelių pasiskirstymas atitinkamai yra lygus 32,1 % ir 21,8 %. Šiek tiek mažiau prekinės frakcijos (43,0 %) susidarė granuliuojant mišinį su 55,9 % drėgmės kiekiu ir jame vyravo 3–5 mm skersmens granulės. Darbo metu buvo nustatyta ir prekinę frakciją sudarantių granulių fizikinės savybės (žr. 2.6 lentelę). Gauti rezultatai rodo, jog granulių statinio stiprio vertės ($5,5\text{--}6,7\text{ N}\cdot\text{granulei}^{-1}$) yra nedaug didesnės už minimalią prietaiso nustatymo vertę. Visų mišinių piltinio granulių tankio vertės yra labai panašios ir kinta $441,8\text{--}444,3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ribose. Dėl mišinio sudėtyje esančio didelio pelenų kiekio, gautas produktas pasižymėjo itin šarminėmis savybėmis (vandeninių tirpalų pH vertė lygi 10,7).

2.6 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą vandenyje

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuliuoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	10 % tirpalo pH	Stipris, $\text{N}\cdot\text{granulei}^{-1}$	
				2–3 mm	3–5 mm
55,6	3,7	442,0	10,7	$6,7\pm 1,7$	$6,5\pm 1,5$
55,8	4,3	444,3	10,7	$6,0\pm 1,0$	$6,0\pm 0,9$
55,9	5,6	441,8	10,7	$6,5\pm 0,9$	$5,5\pm 0,5$
57,1	Nesusidarė pakankamas prekinės frakcijos kiekis				

Granuliuojant 57,1 % drėgmės mišinį, didžioji dalis gautų granulių buvo didesnio negu 5 mm skersmens, todėl fizikinės savybės nebuvo nustatytos. Atliktas fizikinių savybių nustatymo tyrimas parodė, jog granuliuotas produktas pasižymi stipriai šarminėmis savybėmis ir tokios gautų trąšų pH

vertės nėra tinkamos augalams tręšti. Siekiant sumažinti granulioto produkto pH vertę buvo pakeista drėkinanti bei rišančioji medžiaga. Sauso žaliavų mišinio, kurio santykis yra KT:GLP = 1:4, drėkinimui buvo paruoštas 40 % melasos tirpalas 3 % ortofosforo rūgšties vandeniniame tirpale (žr. 2 priedą). Tokiu būdu yra neutralizuojama dalis mišinyje esančių pelenų ir produktas papildomas viena iš augalų augimui būtinų maisto medžiagų – fosforu. Lyginant su rezultatais, gautais nenaudojant ortofosforo rūgšties, matyti, kad šiek tiek padidėjo granulių stipris, taip pat akivaizdu, jog papildomas rūgšties kiekis mišinyje sumažino vandeninio tirpalo pH vertę. Tęsiant eksperimentą, sauso žaliavų mišinio (KT:GLP = 1:4) drėkinimui buvo paruošti ir granuliavimo metu naudojami tokie tirpalai: 40 % melasos tirpalas 9 % vandeniniame ortofosforo rūgšties tirpale bei 40 % melasos tirpalas 15 % vandeniniame ortofosforo rūgšties tirpale (žr. 3 ir 4 priedus). Granuliometrinė sudėtis ir gautų granulių fizikinių savybių vertės yra panašios kaip ir granuliuojant mišinius, kurių drėkinimui buvo naudojama 3 % ortofosforo rūgšties koncentracija. Kita granuliavimo bandinių serija, buvo paruošta naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale. Tyrimui atlikti paruošti šeši granuliavimo mišiniai su skirtingu drėgmės kiekiu (žr. 2.10 pav.).



2.10 pav. Produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – granuliometrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

Iki pastovios masės išdžiovinto produkto granuliometrinės sudėties nustatymo rezultatai rodo (žr. 2.10 *a* pav.), jog didžiausias prekinės frakcijos kiekis (>73,0 % bendros mišinio masės) buvo gautas granuliuojant mišinį su 62,1 % drėgmės kiekiu. Tokiomis sąlygomis gautame produkte 3–5 mm dydžio dalelės sudaro 45,0 %, šiek tiek mažesnio skersmens (2–3 mm) granulės sudaro likusius 28,0 %. Taip pat, iš gautų rezultatų akivaizdu, jog granuliuojant mišinį su mažiausiu drėgmės kiekiu (60,1 %) galutinį produktą sudarė daugiausiai smulkios dalelės (<1 mm bei 1–2 mm skersmens), toliau didinant drėgmės kiekį mišiniuose, granulių skersmuo didėja. Atsižvelgiant į biriosioms trąšoms keliamus fizikinių savybių reikalavimus, tirtomis sąlygomis geriausiomis fizikinėmis savybėmis pasižymėjo granulės, gautos granuliuojant 62,3 % drėgmės mišinį (žr. 2.7 lentelę). Tokio mišinio prekinės frakcijos drėgmės kiekis siekia 4,2 %, piltinis tankis yra lygus 476,9 kg·m⁻³, vandeninio tirpalo pH vertė – 10,6, o maksimali vidutinė granulių stiprio vertė yra 12,4±2,4 N·granulei⁻¹. Ištyrus bei įvertinus kitų granuliavimui naudotų mišinių savybių rezultatus, matyti jog drėgmės kiekis kinta 3,8–4,7 % intervale, be to didinant drėgmės kiekį, tolygiai didėja ir piltinio tankio vertės (369,2–500,4 kg·m⁻³). Lyginant šios granuliavimo serijos (KT:GLP santykis

lygus 1:4, drėkiklis – 40 % melasos tirpalas 21 % ortofosforo rūgšties tirpale) rezultatus su prieš tai aprašytais (žr. 2.6 lentelę bei 2, 3 ir 4 priedus), galima teigti, jog didinant naudojamos ortofosforo rūgšties koncentraciją nuo 3 % iki 21 % nežymiai padidėjo gautų granulių statinio stiprio vidutinė vertė, tačiau vandeninių tirpalų pH (10,6–10,7) išliko toks pat.

2.7 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuliuoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	10 % tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
				2–3 mm	3–5 mm
60,1	4,7	369,2	10,7	9,0±2,5	10,6±3,3
61,4	4,1	444,9	10,6	9,7±2,4	10,8±2,1
61,8	4,4	423,9	10,7	9,3±1,1	9,9±2,7
62,1	3,7	475,8	10,6	9,5±2,5	9,8±3,5
62,3	4,2	476,9	10,6	11,1±2,3	12,4±2,4
62,6	3,8	500,4	10,6	10,5±2,8	9,5±3,2

Vertinant gautų granulių prekinę išvaizdą (žr. 2.11 pav.) matyti, jog granulės nepasizymi lygiu paviršiumi, taip pat neturi taisyklingos sferinės formos.

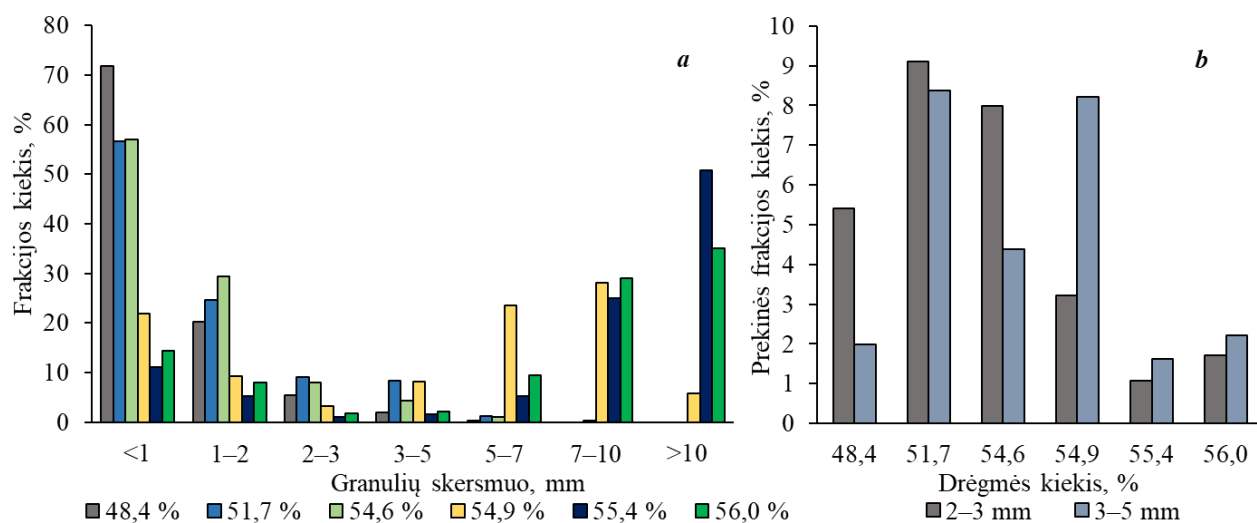


2.11 pav. Produktas, gautas granuliuojant KT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – dalelių dydis 2–3 mm; *b* – dalelių dydis 3–5 mm

Atliktų tyrimų metu nustatyta, jog kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų granuliavimo procesui ir gauto produkto fizikinėms savybėms naudojamos ortofosforo rūgšties koncentracija neturi daug įtakos. Siekiant padidinti fosforo koncentraciją galutiniame produkte, kitoms granuliavimo mišinių serijoms drėkinti buvo pasirinkta naudoti 40 % melasos tirpalą 21 % fosforo rūgštyje.

Kavos tirščių granuliavimas su skalūnų pelenais. Prieš tai aprašytą granuliavimo procesą metu gautos granulės neatitiko biriosioms trąšoms keliamų reikalavimų, todėl granuliuoto produkto fizikinėms savybėms pagerinti buvo paruoštos šešios granuliavimo bandinių serijos, grikių lukštų pelenus pakeitus skalūnų pelenais. Sausų žaliavų mišinio santykis lygus KT:SP = 1:4, o drėgmė – 2,9 %. Atlikto tyrimo metu paaiškėjo, kad kavos tirščių ir skalūnų pelenų mišinys nėra plastiškas ir jame veikiančios adhezijos ir kohezijos jėgos nėra pakankamai stiprios granulėms susidaryti (žr. 2.12 pav.). Granulių frakcionavimo metu, dėl mažo granulių statinio stiprio didelė dalis jų sutrupėjo. Kaip matyti iš granulimetrinės sudėties rezultatų, daugiausia susidarė smulkaus produkto (<1 mm ir 1–2 mm dydžio frakcijos). Didžiausias prekinės frakcijos kiekis (>17,0 %) gautas

granuliuojant 51,7 % drėgmės mišinį. Gauto produkto 10 % vandeninių tirpalų pH vertės kito nuo 11,7 iki 12,6, o kitos fizikinės savybės nebuvo nustatytos.



2.12 pav. Produkto, gauto granuliuojant KT:SP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – granuliometrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

Vertinant gautų granulių išvaizdą, matyti, kad granulės nepasižymi lygiu paviršiumi bei sferine forma, taip pat turi daug įtrūkimų (žr. 2.13 pav.).

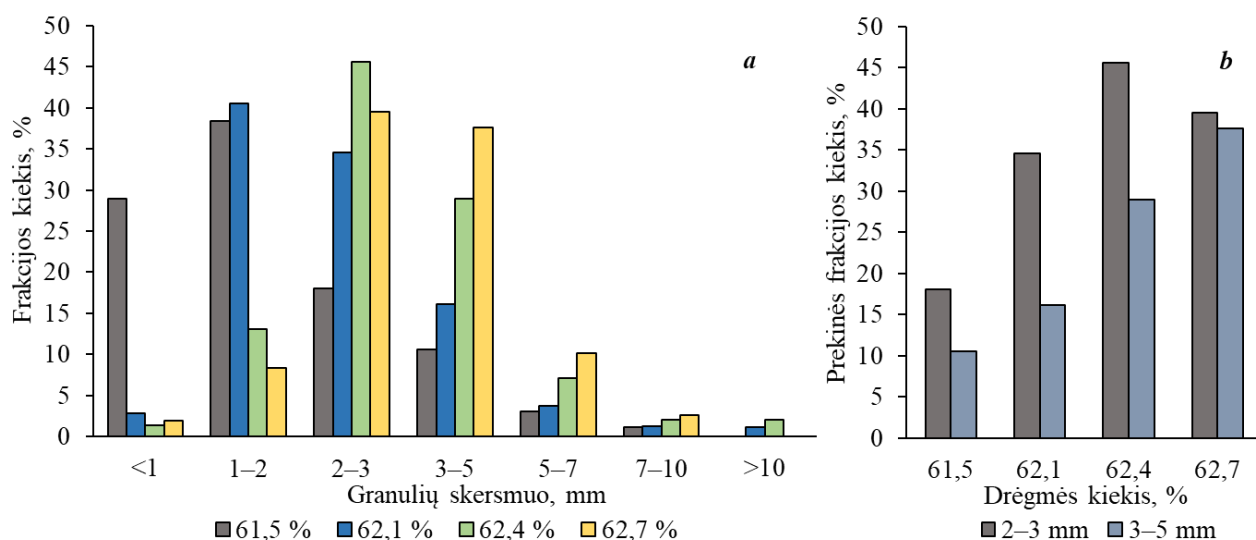


2.13 pav. Produktas, gautas granuliuojant KT:SP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – dalelių dydis 2–3 mm; *b* – dalelių dydis 3–5 mm

Apibendrinant tyrimo metu gautus rezultatus galima teigti, jog drėkiklio kiekis, reikalingas pradiniam mišiniui sudrėkinti buvo mažesnis negu naudojant grikių lukštų pelenus, tačiau skalūnų pelenai nėra tinkamas kavos tirščių granuliavimo priedas, todėl tolimesni tyrimai naudojant skalūnus nebuvo tęsiami.

Drėgnų kavos tirščių granuliavimas su grikių lukštų pelenais. Tirščių sandėliavimo sąlygoms supaprastinti bei džiovimui reikalingos energijos kiekiui ir jos kaštams sumažinti, granuliavimas buvo vykdomas naudojant drėgnus kavos tirščius (iš kavinių surinktų tirščių drėgmės kiekis siekė 52,0 %). Tyrimui atlikti buvo paruošti keturi žaliavų mišiniai, kuriuose KT:GLP santykis lygus 1:4, o sauso mišinio drėgmė – 11,8 %. Drėkinimui naudotas 40 % melasos tirpalas 21 % ortofosforo rūgšties tirpale. Išdžiovintų granulių granuliometrinė sudėtis ir prekinės frakcijos kiekis pateiktas 2.14 paveiksle. Didžiausiais prekinės frakcijos kiekis (daugiau negu 77 %) susidarė granuliuojant 62,7 % drėgmės mišinį. Tokiomis sąlygomis gautų granulių prekinėje frakcijoje yra tolygiai

pasiskirstę tiek 2–3 mm, tiek 3–5 mm dalelės (~38,0 % kiekvienos frakcijos). Mažesnis prekinės frakcijos kiekis (74,5 %) susidarė granuliuojant 62,4 % mišinį.



2.14 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – granulimetrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

Nustatius produkto fizikines savybes (žr. 2.8 lentelę), matyti, kad išdžiovintų iki pastovios masės granulių drėgmė kinta 3,2–4,0 % intervale, piltinis tankis kinta ribose nuo 433,8 kg·m⁻³ iki 514,0 kg·m⁻³, o statinio stiprio vertės lygios 7,0–10,2 N·granulei⁻¹. Šiuos fizikinių savybių rezultatus lyginant su išdžiovintų KT granuliavimo rezultatais matyti, jog vandeninių tirpalų pH vertės išliko panašios, t. y. stipriai šarminės.

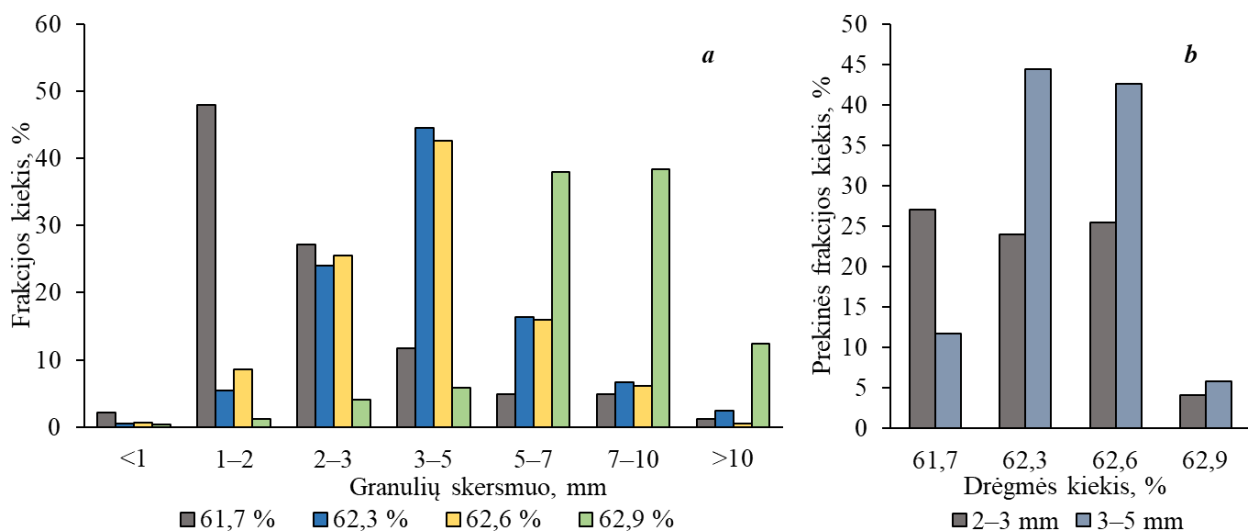
2.8 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuliuoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
				2–3 mm	3–5 mm
61,5	4,0	433,8	10,6	8,0±1,9	10,2±2,1
62,1	3,2	494,1	10,6	7,2±1,7	7,4±1,3
62,4	3,5	492,4	10,6	7,0±1,6	7,1±2,1
62,7	3,9	514,0	10,9	8,9±2,4	9,2±2,3

Ši granuliavimo serija patvirtino, jog naudojant DKT, dėl didelės pradinės tirščių drėgmės granulėms susidaryti reikalingas drėkinančios ir rišančiosios medžiagos kiekis yra mažesnis, lyginant su rezultatais gautais naudojant sausus kavos tirščius.

Drėgnų kavos tirščių granuliavimas su grikių lukštų pelenais ir returu. Kiekvieno granuliavimo proceso metu susidaro netinkamo dydžio: <2 mm ir >5 mm skersmens dalelės vadinamos returu. Gautas granules išdžiovinus iki pastovios masės, atlikus jų frakcionavimą bei atskyrus prekinę frakciją, likusios netinkamo dydžio dalelės buvo surinktos, susmulkintos iki mažesnio negu 1 mm skersmens dydžio ir naudotos kaip returas tolimesniuose tyrimuose. Pirmiausia bandymas buvo

atliktas kavos tirščius ir grikių lukštų pelenus (santykiu 1:4) sumaišius su 20 % returo (nuo bendros pradinio žaliavų mišinio masės). Kitos sąlygos (temperatūra, drėkiklis) nebuvo pakeistos. Iš granuliavimo rezultatų matyti (žr. 2.15 pav.), jog panašūs prekinės frakcijos kiekiai (apie 68 %) gauti naudojant mišinius, kuriuose drėgmės kiekis yra lygus 62,3 % ir 62,6 %. Aprašytais sąlygomis prekinėse frakcijose vyrauja 3–5 mm skersmens granulės. Granuliuojant mišinį su 61,7 % drėgmės kiekiu, didelė dalis susidariusių granulių yra mažesnio negu 2 mm skersmens, o 62,9 % drėgmės mišinyje – atvirkščiai, vyraujančios dalelės yra didesnio negu 5 mm skersmens dydžio.



2.15 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 20 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – granulimetrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

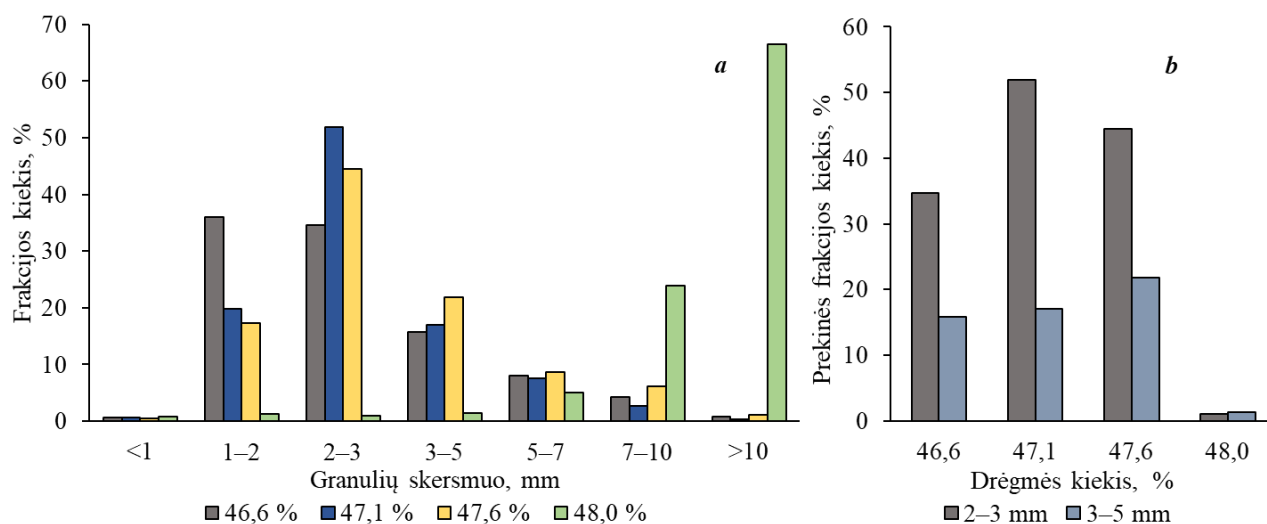
Fizikinių savybių nustatymo rezultatai (žr. 2.9 lentelę) parodė, jog naudojant 20 % returo, vandeninių tirpalų vertės kinta intervale 10,4–10,5, gautų granulių statinis stipris siekia $13,6 \pm 2,3$ N·granulei⁻¹, o piltinio tankio vertė – $588,0$ kg·m⁻³.

2.9 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 20 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuliuoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
				2–3 mm	3–5 mm
61,7	4,0	556,8	10,4	12,3±1,8	10,8±3,0
62,3	3,6	570,1	10,4	13,1±2,9	13,2±3,2
62,6	3,1	547,0	10,4	12,5±2,3	13,6±2,3
62,9	3,3	588,0	10,5	12,2±2,6	11,8±2,1

Lyginant su granuliavimo rezultatais, gautais nenaudojant returo, galima daryti išvadą, jog įvedus papildomą kiekį produkto į pradinių žaliavų mišinį ne tik sumažėja tirpalo pH vertė, tačiau padidėja ir jėga, reikalinga granulei sutraiškyti. Toliau analizuojant bei vertinant returo įtaką gauto produkto granulimetrinei sudėčiai ir fizikinėms savybėms, buvo paruošta bandinių serija, kuriuose returas sudarė 40 % bendros pradinių žaliavų mišinio masės (žr. 5 priedą). Gauti granulimetrinės sudėties

rezultatai parodė, jog didžiausias prekinės frakcijos kiekis (68,8 %) buvo gautas granuliuojant mišinį su 54,5 % drėgmės ir jame vyraavo 2–3 mm skersmens granules (51,9 %). Iš gautų rezultatų matyti, jog į pradinį mišinį įdėjus 40 % returo susidariusių granulių stiprio vertės kinta nuo $9,6 \pm 3,0 \text{ N} \cdot \text{granulėi}^{-1}$ iki $12,8 \pm 2,2 \text{ N} \cdot \text{granulėi}^{-1}$. Vandeninių tirpalų pH vertės svyruoja tarp 10,2 ir 10,3 ir yra šiek tiek mažesnės negu mišinio granuliavimui naudojant 20 % returo. Tęsiant tyrimus, į pradinį žaliavų mišinį buvo pridėta 60 % returo, kiti proceso parametrai nebuvo pakeisti (žr. 2.16 pav.).



2.16 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 60 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – granuliuometrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

Kaip matyti iš paveiksle pateiktų rezultatų, daugiausia prekinės frakcijos – 69,0 % (vyraujančių granulių skersmuo 2–3 mm) susidarė granuliuojant 47,1 % drėgmės mišinį. Taip pat, aprašytais sąlygomis gautame mišinyje, smulkaus (<1 mm skersmens) frakcijos beveik nesusidarė. Šio eksperimento metu gautos granulės (žr. 2.17 pav.) yra sferinės formos ir turi lygų paviršių.



2.17 pav. Produktas, gautas granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 60 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale: *a* – dalelių dydis 2–3 mm; *b* – dalelių dydis 3–5 mm

Ištyrus ir įvertinus granuliuoto produkto fizikinių savybių pokytį (žr. 2.10 lentelę), nustatyta, jog galutinio produkto statinis granulių stipris iš esmės nepakito, lyginant su prieš tai gautais rezultatais. Didžiausias piltinis prekinės frakcijos granulių tankis siekia $555,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Labai svarbu akcentuoti tai, jog naudojant 60 % returo priedą granulės pasižymi silpnesnėmis šarminėmis savybėmis ir pH vertės kinta 8,1–8,6 intervale.

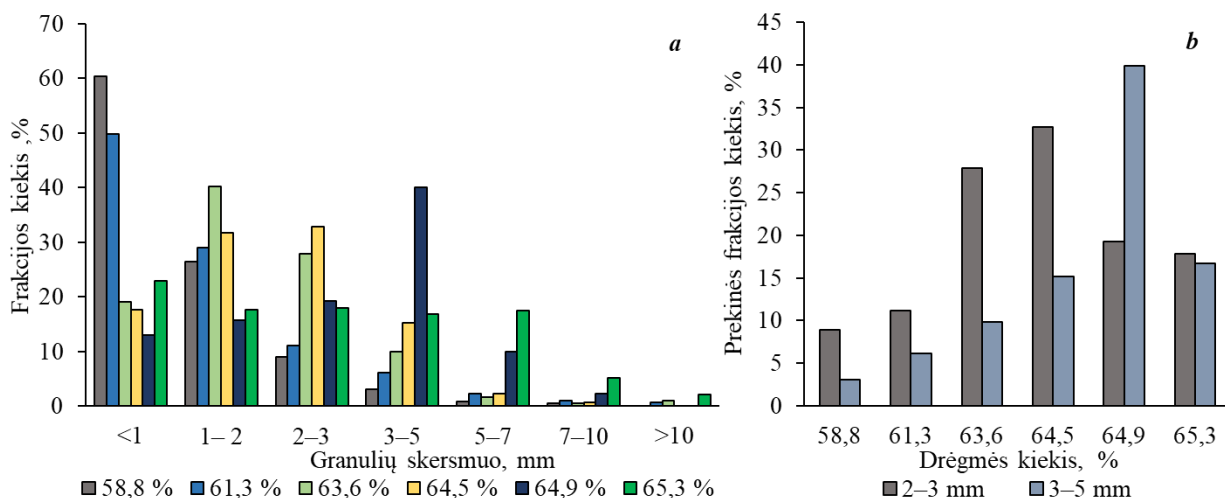
2.10 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 60 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuliuoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
				2–3 mm	3–5 mm
46,6	4,4	555,2	8,6	10,2±2,9	10,7±2,1
47,1	4,5	524,4	8,3	10,1±2,6	9,0±1,9
47,6	4,6	544,8	8,1	10,1±2,2	10,4±2,1
48,0	Nesusidarė pakankamas prekinės frakcijos kiekis				

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima teigti, jog papildomas returo priedas sumažina susidarančių netinkamo dydžio (<2 mm ir >5 mm) dalelių kiekį. Tokiu būdu yra sumažinami produkto gavimo bei džiovavimo kaštai (didinant returo kiekį, reikalingas drėkinančios medžiagos kiekis tolygiai mažėja, o tai trumpina produkto džiovavimo trukmę), be to, sudaromos sąlygos, leidžiančios vykdyti beatliekį technologinį procesą, atitinkantį pagrindinius žiedinės ekonomikos principus. Taip pat, tirtomis sąlygomis nustatyta, jog returas pagerino ir gauto produkto fizikines savybės.

Produkto cheminė sudėtis. Tyrimo metu buvo nustatyta pagrindinių augalų maisto medžiagų: azoto, fosforo bei kalio koncentracija gautose trąšose (returo kiekis 60 %, DKT:GLP santykis 1:4, drėkinančioji medžiaga – 40 % melasos tirpalas 21 % ortofosforo rūgšties tirpale). Atlikus cheminę analizę, nustatyta, kad granuliuotame produkte augalams lengvai pasisavinamo fosforo (perskaičiavus į P₂O₅) kiekis yra lygus 1,5 %, o kalio (perskaičiavus į K₂O) – 13,0 %. Elementų, tirpių mineralinėje rūgštyje koncentracijos yra didesnės. Azoto koncentracija siekia beveik procentą, fosforo 17,6 % (perskaičiavus į P₂O₅), o kalio (perskaičiavus į K₂O) koncentracija yra lygi 18,0 %.

Drėgnų kavos tirščių granuliavimas su grikių lukštų pelenais ir *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės priedu. Toliau tęsiant tyrimus buvo analizuojama ir vertinama organinės kilmės priedo – *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės įtaka biriųjų organinių trąšų granuliavimo procesui bei galutinio produkto fizikinėms ir cheminėms savybėms (žr. 2.18 pav.).



2.18 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 20 % *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį: a – granulometrinė sudėtis; b – prekinės frakcijos kiekis

Tyrimui atlikti buvo paruošta serija granuliavimo bandinių, sudarytų iš 20 % dumblių biomasės (pradinė drėgmė – 84,6 %) ir DKT:GLP santykiu 1:4. Naudojant dumblių priedą, pradinio žaliavų mišinio drėgmė siekė 30,3 %, todėl jo drėkinimui reikalingas drėkinančios medžiagos (šiuo atveju – vandens) kiekis buvo mažesnis. Atsižvelgiant į dumblių cheminę sudėtį bei terminį stabilumą, granuliavimas atliktas 50–60 °C temperatūroje. Iš 2.18 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, jog granuliuojant DKT ir GLP mišinį su dumbliais susidarė didesnis kiekis smulkaus produkto, o ≥ 5 mm dydžio dalelės sudarė tik nedidelę produkto bendros masės dalį. Maksimalus prekinės frakcijos kiekis (59,0 %) buvo gautas granuliuojant 64,9 % drėgmės mišinį ir jame vyravo 3–5 mm skersmens dydžio dalelės. Vertinant 20 % dumblių priedo įtaką gauto granuluoto produkto fizikinėms savybėms (žr. 2.11 lentelę), matyti, jog išdžiovinto iki pastovios masės produkto drėgmės kiekis kinta 4,1–4,7 % ribose. Taip pat, labai svarbu akcentuoti tai, jog gautų granuliuotų piltinis tankis ($326,8$ – $389,8$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) yra mažesnis, negu granuliuojant mišinius be dumblių biomasės. Vandeningų tirpalų pH vertės stipriai šarminės (10,5–10,6), o gautų granuliuotų stipris mažesnis negu prietaiso matavimo riba.

2.11 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 20 % *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuluoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	10 % tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
				2–3 mm	3–5 mm
58,8	4,5	326,8	10,5	Granulių statinio stiprio vertės mažesnės už įrenginio nustatymo ribą	
61,3	4,3	342,6	10,6		
63,6	4,1	385,3	10,7		
64,5	4,2	373,2	10,6		
64,9	4,3	356,2	10,6		
65,3	4,7	389,8	10,6		

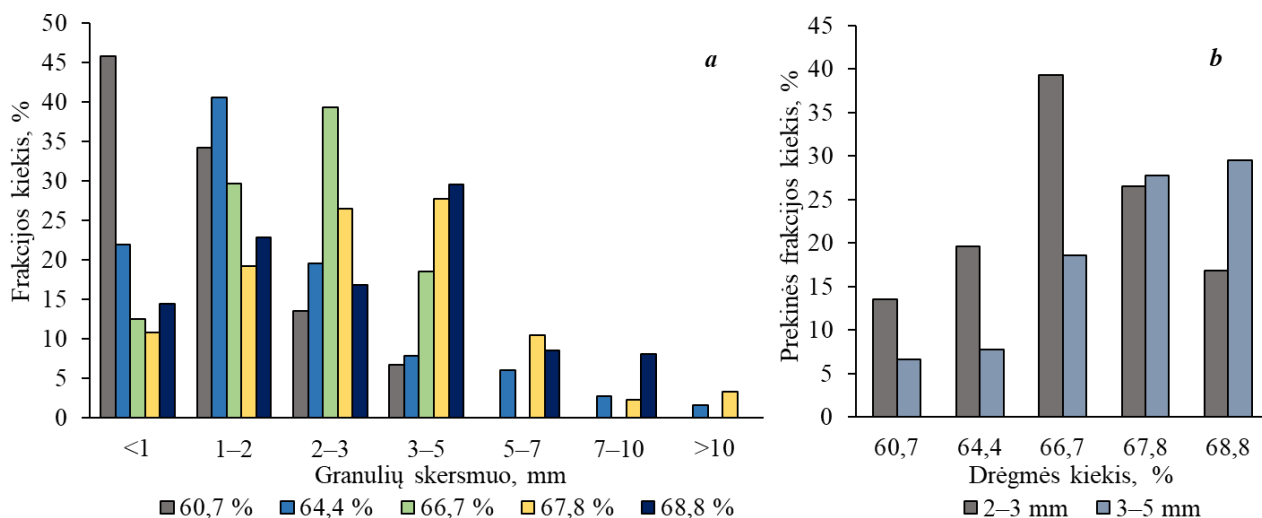
Prekinės frakcijos išvaizda produkto, gauto granuliuojant kavos tirščių ir grikių lukštų mišinį su 20 % dumblių biomasės priedu, pateikta 2.19 paveiksle.



2.19 pav. Produktas, gautas granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 20 % *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį: *a* – dalelių dydis 2–3 mm; *b* – dalelių dydis 3–5 mm

Kaip matyti iš paveikslo, gautos granulės nėra taisyklingos sferinės formos, tačiau turi lygų paviršių. Daroma prielaida, jog granulėse matomi žali dumblių gumulėliai, galėjo atsirasti dėl netolygaus pradinio žaliavų mišinio homogenizavimo.

Toliau buvo tęsti tyrimai naudojant 40 % *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės priedą. Mišinio drėgmė prieš granuliavimą siekė 41,3 %, todėl drėkinimui reikalingas vandens kiekis buvo dar mažesnis negu granuliuojant su 20 % dumblių priedu. Kitos eksperimento sąlygos nebuvo pakeistos. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų (žr. 2.20 pav.), kaip ir su 20 % dumblių kiekiu mišinyje, taip ir su 40 %, daugiausiai susidarė smulkaus produkto.



2.20 pav. Produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 santykiu su 40 % *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį: *a* – granulimetrinė sudėtis; *b* – prekinės frakcijos kiekis

Mišinyje, kuriame drėgmės kiekis prieš granuliavimą buvo lygus 66,7 % susidarė didžiausias kiekis prekinės frakcijos – 58,0 %. Toliau didinant drėgmės kiekį prekinės frakcijos granulių tolygiai mažėjo, o jų skersmuo didėjo. Lyginant su rezultatais, gautais granuliavimui naudojant 20 % dumblių, didžiausias gautas prekinės frakcijos kiekis yra toks pat (58,0–59,0 %). Iš 2.12 lentelėje pateiktų duomenų galima daryti išvadą, jog didesnis dumblių biomasės priedo kiekis nepagerino gauto produkto fizikinių savybių.

2.12 lentelė. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 40 % *Chlorella Vulgaris* sp. dumblių biomasės, drėkinimui naudojant distiliuotą vandenį

Drėgmė mišinyje prieš granuliavimą, %	Granuliuoto produkto fizikinės savybės				
	Drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
				2–3 mm	3–5 mm
60,7	3,9	329,6	10,6	Granulių statinio stiprio vertės mažesnės už įrenginio nustatymo ribą	
64,4	4,0	337,1	10,7		
66,7	4,5	345,8	10,7		
67,8	4,7	319,5	10,6		
68,8	4,6	301,8	10,6		

Drėgmės, piltinio tankio bei tirpalų pH vertės išliko panašios kaip ir granuliuojant mišinį su 20 % dumblių, be to, ir šio bandymo metu gautų granulių stipris buvo mažesnis negu įrenginio nustatymo riba.

Produkto cheminė sudėtis. Ištyrus ir įvertinus gautų trąšų (40 % dumblių biomasės, KT:GLP santykis lygus 1:4, drėkinimui naudotas distiliuotas vanduo) cheminę sudėtį, nustatyta, jog sumažinus pelenų kiekį mišinyje fosforo ir kalio koncentracija taip pat sumažėjo, lyginant su duomenimis gautais granuliuojant mišinį, kurio sudėtis: 60 % returo, DKT:GLP santykis lygus 1:4, drėkinanti ir rišančioji medžiaga 40 % melasos tirpalas 21 % ortofosforo rūgšties tirpale. Šio bandymo metu gautose trąšose tirpaus vandenyje kalio (perskaičius į K_2O) koncentracija siekia 10,7 %, o fosforo (perskaičius į P_2O_5) 0,2 %. Mineralinėje rūgštyje tirpaus fosforo bei kalio (perskaičius į P_2O_5 ir K_2O) koncentracijos, atitinkamai lygios: 7,6 % ir 17,0%.

2.2.7. Kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų trąšų tabletės

Lietuvoje plačiai paplitusios lėto veikimo, įvairių formų (pvz., lazdelės, tabletės) presuotos trąšos ir jos dažniausiai yra naudojamos kambariniams augalams tręšti.

Kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų tabletėms gauti buvo naudojama 3D spausdintuvu atspausdinta forma (ekstruderis) (žr. 2.21 a pav.). Tabletės suformuotos naudojant drėgnus kavos tirščius ir grikių lukštų pelenus (santykiu 1:4). Mišinio drėkinimui buvo naudojamas vanduo. Prieš presavimą, elektroniniu drėgmės analizatoriumi nustatyta drėgmė buvo lygi 38,7 %. Gautos organinių trąšų tabletės pateiktos 2.21 paveiksle.



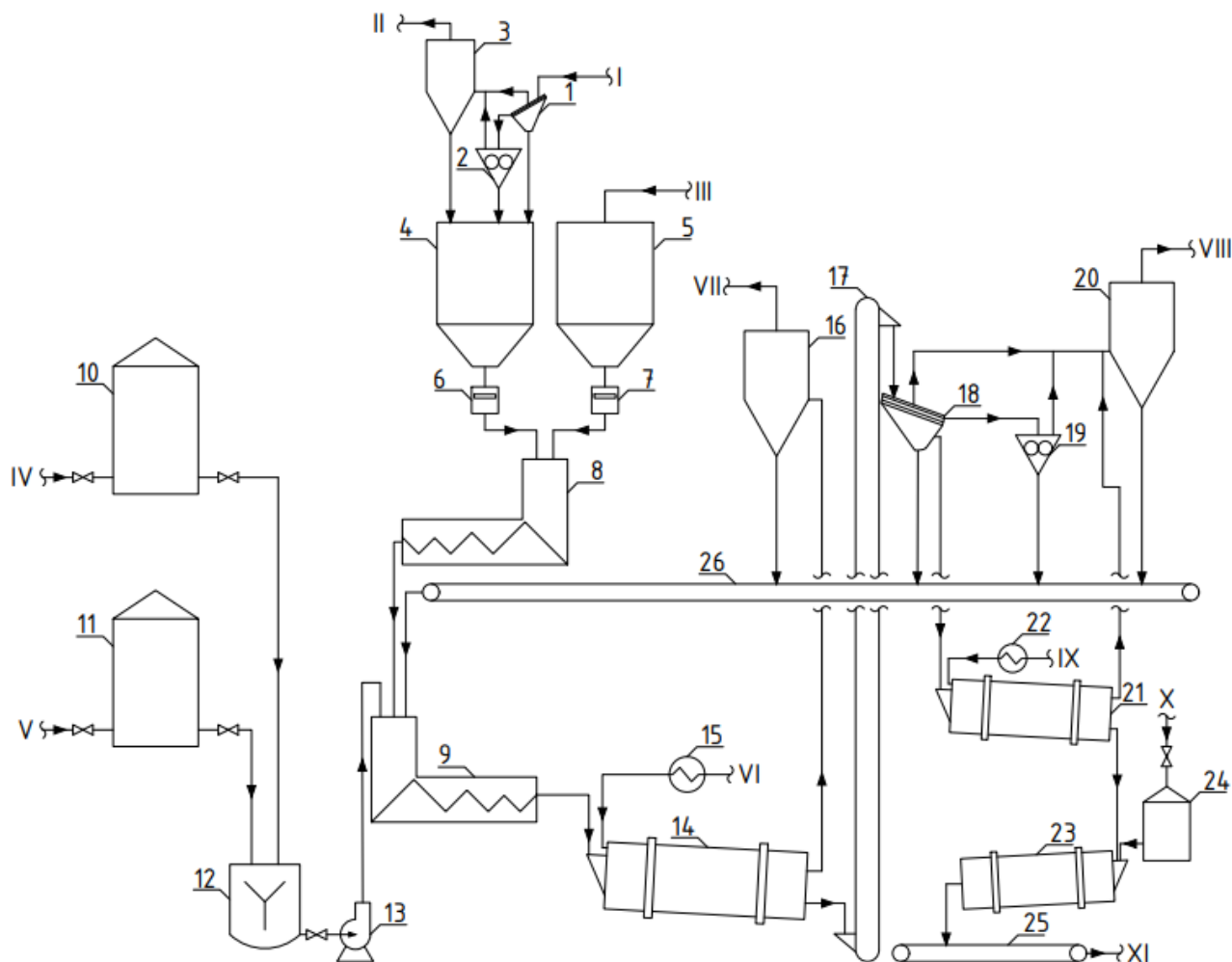
2.21 pav. 3D spausdintuvu atspausdinta forma (ekstruderis) (a) ir kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų tabletės (b ir c)

Priešingai negu granuliuavimo metu, presuotoms trąšų tabletėms gauti reikalingas drėkinančios ir rišančiosios medžiagos kiekis buvo mažesnis. Taip pat, gamybos proceso bei sandėliavimo metu tabletės neprarado savo formos.

Atsižvelgus į pradinių žaliavų fizikines chemines savybes galima prognozuoti, kad gautas tablečių pavidalo trąšas padengus specialiomis polimerinėmis medžiagomis, būtų užtikrinamas ilgesnis jų veikimo laikas bei tolygesnis augalų maisto medžiagų atpalaidavimas į dirvožemį. Tokio pobūdžio tyrimai, siekiant sukurti optimaliausiomis fizikinėmis / cheminėmis savybėmis pasižyminčias organinės kilmės presuotas trąšas ir parinkti tinkamą tablečių dangą galėtų būti tęsiami tolimesniuose etapuose.

3. Inžinerinė dalis

Tyrimo metu buvo pagamintos organinės biriosios kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų trąšos, kurių markė yra 0–1,5–13. Tokioms granuliuotoms trąšoms gauti, pradinis žaliavų mišinys buvo sudarytas iš DKT ir GLP santykiu 1:4 ir 60 % returo, drėkinimui naudotas 40 % melasos tirpalas 21 % ortofosforo rūgšties vandeniniame tirpale. Remiantis literatūroje pateiktais organinių trąšų granuliavimo būdais bei laboratorijoje atliktais eksperimentiniais tyrimais buvo sudaryta organinių biriųjų trąšų gamybos technologinė schema (žr. 3.1 pav.).



3.1 pav. Organinių 0–1,5–13 markės biriųjų trąšų technologinė schema: I – grikių lukštų pelenai; II, VII, VIII – išvalytas oras; III – drėgni kavos tirščiai; IV – melasa; V – 21 % ortofosforo rūgšties vandeninis tirpalas; VI, IX – oras iš atmosferos; X – kondicionavimo priedas; XI – produktas į sandėlį; 1, 18 – sietai; 2, 19 – trupintuvai; 3, 16, 20 – ciklonai; 4 – grikių lukštų pelenų talpa; 5 – kavos tirščių talpa; 6, 7 – svarstyklės; 8 – sumaišymo / sutankinimo sraigtas; 9 – sumaišytuvas; 10 – melasos talpa; 11 – ortofosforo rūgšties talpa; 12 – talpa su maišykle; 13 – išcentrinis siurblys; 14 – būgninis granuliatorius; 15, 22 – pašildytuvai; 17 – elevatorius; 21 – būgninė džiovykla; 23 – kondicionavimo būgnas; 24 – kondicionavimo priedo talpa; 25, 26 – juostiniai transporteriai

Technologinės schemos aprašymas. Grikių lukštų pelenai (I) tiekiami į sietus (1), kuriuose yra atskiriama stambaus dydžio frakcija, tiekiami į trupintuvą (2). Dulkėtas oras nuo sietų ir trupintuvo patenka į cikloną (3). Ciklone išvalytas oras (II) išleidžiamas į atmosferą. Smulkaus dydžio frakcija iš trupintuvo (2), sietų (1) bei dalelės, atskirtos ciklone (3), patenka į GLP talpą (4). Drėgni kavos tirščiai (III) tiekiami į DKT talpyklą (5). Svarstyklėmis / dozatoriumi (6), (7) pasvertas reikalingas kiekis GLP ir DKT tiekiamas į sumaišymo / sutankinimo sraigta (8). Melasa (IV) ir 21 % ortofosforo rūgšties vandeninis tirpalas (V) iš talpų (10) ir (11) yra tiekiami į talpą su maišykle (12) ir išcentrinio siurbliu (13) patenka į sumaišytuvą (9), į kurią taip pat yra tiekiamas DKT ir GLP mišinys. Gerai sumaišyta žaliavų masė tiekiami į būgninį granuliatorių (14). Į granuliatorių taip pat yra tiekiamas karštas oras (VI) iš pašildytuvo (15) (arba garai – įvertinant žaliavų mišinio drėgmę). Proceso metu užterštas oras yra išvalomas ciklone (16) ir pašalinamas į atmosferą (VII). Granuliuotas produktas elevatoriumi (17) tiekiamas į sietus (18). Didesnė negu 5 mm skersmens dydžio frakcija patenka į trupintuvą (19), o smulkesnė (<2 mm) ant juostinio transporterio (26). Sietuose atskirta prekinė frakcija (2–5 mm skersmens granulės) džiovinama būgninėje džiovykloje (21). Džiovinimui naudojamas karštas oras (IX) iš pašildytuvo (22). Išdžiovintas produktas tiekiamas į kondicionavimo būgną (23), kuriame yra padengiamas įvairiomis organinėmis medžiagomis / kondicionuojančiais priedais (X) (pvz., vašku, kuris yra tiekiamas iš talpos (24)). Galutinis produktas (XI) juostiniu transporteriu (25) tiekiamas į fasavimo skyrių, o po to – į sandėlį. Dulkės nuo sietų (18), trupintuvo (19) ir užterštas karštas oras iš džiovyklos (21) tiekiami į cikloną (20). Išvalytas oras (VIII) išleidžiamas į atmosferą. Smulkios dalelės iš ciklonų (16), (20), sietų (18) ir trupintuvo (19), juostiniu transporteriu (26) tiekiamos į sumaišytuvą (9) kaip returas.

Būgninio granulatoriaus skaičiavimai. Temperatūra granulatoriaus pakrovimo angoje $T_1 = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ir išbyrėjimo angoje $T_2 = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta t = T_2 - T_1$). Užsiduotas produkto našumas $G_{gal} = 100\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$, pradinio žaliavų mišinio (tiekiamo į granuliatorių) drėgmės kiekis $W_1 = 60\%$, išbyrančio iš granulatoriaus produkto drėgmės kiekis $W_2 = 25\%$. Froude skaičius $Fr = 0,023$.

Pagrindinių granulatoriaus parametrų skaičiavimo eiga:

1. *Skaičiuojama šilumnešio temperatūra:*

$$A_F = 0,49 \cdot \Delta t + 200 = 0,49 \cdot (80 - 70) + 200 = 204,9\text{ }^\circ\text{C}$$

2. *Apskaičiuojama išgarinamos drėgmės kiekis:*

$$G_0 = \frac{G_{gal} \cdot (W_1 - W_2)}{100 - W_1} = \frac{100 \cdot (60 - 25)}{100 - 25} = 46,7\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$$

3. *Granulatoriaus plotis:*

$$D = \sqrt{\frac{G_0}{0,785 \cdot A_F}} = \sqrt{\frac{46,7}{0,785 \cdot 204,9}} = 0,55 \approx 0,6\text{ m}$$

Priimama, kad granulatoriaus plotis $D = 1\text{ m}$

4. Būgno apsisukimų skaičius (greitis):

$$n = \frac{60}{\pi} \sqrt{\frac{Fr \cdot g}{D}} = \frac{60}{\pi} \sqrt{\frac{0,023 \cdot 9,8}{1}} = 9,1 \text{ aps} \cdot \text{min}^{-1}$$

5. Granulatoriaus ilgis parenkamas pagal literatūroje nurodytą rekomenduojamą granulatoriaus būgno skersmens ir ilgio santykį:

Granulatoriaus ilgis tuomet yra lygus $L_c = 4 \text{ m}$

Skaičiavimų apibendrinimas ir granulatoriaus parametrai. Granuliuojant 0–1,5–13 markės organines trąšas (kai užsiduotas produkto našumas yra $G = 100 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$) reikalingas būgninis granulatorius, kurio skersmuo yra lygus 1 m, o ilgis – 4 m [98, 99, 100].

Rekomendacijos. Tokio tipo technologinė schema gali būti naudojama bet kokių organinės / augalinės kilmės medžiagų granuliavimui. Taikant tokią technologiją pramoninės gamybos metu būtina atsižvelgti į pradinių žaliavų savybes (dulkėtumą, pradinį drėgmės kiekį) ir organizuojant jų tiekimą parinkti tinkamus dozatorius, svarstyklės bei valymo įrenginius. Tiriamomis sąlygomis įvertinus, kad kavos tirščių tiekimas iš surinkimo punktų gali būti netolygus, reikia užtikrinti visas sąlygas periodinei arba mažo našumo gamybai organizuoti. Aprašytos markės organinėms trąšoms gauti, pavojinga žmogui pradinė žaliava yra grikių lukštų pelenai ir dėl jų didelio dulkėtumo būtina parinkti ne tik tinkamus oro valymo įrenginius bei sumontuoti juos tinkamose vietose, bet ir aprūpinti darbuotojus visomis apsaugos priemonėmis.

Tirtomis sąlygomis gautos trąšos nepasižymėjo itin didele statinio stiprio verte, todėl jų kondicionavimo metu reikėtų parinkti ne tik higroskopiškumą mažinančias dangas, bet ir tokias, kurios padidintų granulių stiprį. Gautas granuluotas produktas turėtų būti sandėliuojamas gerai vėdinamoje, mažos santykinės drėgmės aplinkoje.

Atsižvelgus į laboratorinėmis sąlygomis gautus rezultatus / produktą, rekomenduojama atlikti tolimesnius tyrimus bei įvertinti presuotų (tablečių formos) kavos tirščių su grikių lukštų pelenais trąšų gamybos galimybes.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Nustatytomis sąlygomis projektuojant gamybos liniją, biriosioms organinės kilmės trašoms gaminti, yra naudojamos augalinės ir organinės kilmės atliekos bei neorganinės cheminės medžiagos. Pagrindinės proceso metu naudojamos žaliavos ir trumpa jų charakteristika:

Biomasės pelenai – kieta, baltos / pilkos, bekvapė medžiaga, gaunama įvairių pramonės procesų metu aukštoje temperatūroje deginant augalinės kilmės medžiagas. Pelenai pasižymi itin šarminėmis savybėmis [101].



Melasa – tamsiai rudos / juodos spalvos, klampus skystis, susidarantis kaip šalutinis produktas perdirbant cukrinius runkelius į cukrų. Nepasižymi itin rūgštinėmis savybėmis (pH vertė siekia 5,1), chemiškai stabili. Melasa nėra klasifikuojama kaip sveikatai pavojinga ar toksiška medžiaga [102].

Kavos tirščiai – kieta, tamsios rudos spalvos, aromatinėmis savybėmis pasižyminti medžiaga, susidaranti galutiniame kavos gėrimo ruošimo etape. Nėra klasifikuojama kaip kenksminga ar pavojinga sveikatai medžiaga.

Ortofosforo rūgštis – neorganinė, kieta, kristalinė medžiaga. Tirpinant ją vandenyje sudaro bespalvį, bekvapį skystį. Pramoniniu būdu dažniausiai yra gaminama 85 % vandeninis tirpalas (tankis – 1,685 g·cm⁻³). Plačiai naudojama maisto, metalų apdirbimo, trašų pramonėje. Tiriamomis sąlygomis buvo naudojama 21 % ortofosforo rūgšties tirpalas vandenyje [103].

Visos išvardintos medžiagos nėra priskiriamos kaip itin kenksmingos ar pavojingos žmogui, tačiau netinkamos jų eksploatavimo, sandėliavimo ar transportavimo sąlygos gali sukelti pavojų žmogaus sveikatai bei padaryti žalos gamtai. Darbe naudojamų medžiagų CAS registracijos numeris, klasifikacija bei ženklavimas pagal Lietuvos nuostatas pateiktas 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Cheminių medžiagų klasifikacija bei ženklavimas [101, 102, 103]

Medžiagos pavadinimas / CAS numeris	Klasifikacija / ženklavimas pagal Lietuvos nuostatas		
	Piktograma	Pareiškimas apie pavojus	
Biomasės pelenai CAS numeris: 68131-74-8		Signalinis žodis Pavojus	Pavojingumo frazės Dirgina odą (H315) Sukelia smarkų akių dirginimą (H319) Gali dirginti kvėpavimo takus (H335) Gali sukelti vėžį (H350) Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (H372)
Melasa CAS numeris: 8052-35-5	–	–	–
Kavos tirščiai CAS numeris: 68916-18-7	–	–	–
21 % ortofosforo rūgšties tirpalas vandenyje CAS numeris: 7664-38-2; 7732-18-5		Pavojus	Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis (H314)

Prieš dirbant su bet kuria chemine medžiaga privaloma susipažinti su visais saugumo reikalavimais. Įvertinant biomasės pelenų pavojingumą, darbo metu būtina naudoti asmenines apsaugos priemones (akinius bei pirštines) bei dėvėti specialius darbo drabužius. Dėl itin smulkių dalelių, pelenai labai lengvai sklinda patalpoje, būtent dėl šios priežasties privaloma dėvėti respiratorių. Taip pat, atsižvelgiant į dulketumą, pelenus reikia sandėliuoti gerai vėdinamoje, sausoje patalpoje ar sandariuose maišuose. Darbo metu būtina įvertinti ir tai, jog sudrėkę pelenai pasižymi itin korozinėmis savybėmis (pH vertė siekia 13). Pelenams patekus į akis nedelsiant reikia jas plauti po tekančiu vandeniu, kelias minutes. Jei asmuo dėvi kontaktinius lęšius būtina juos išsiimti ir plauti toliau. Pelenams patekus ant odos, rekomenduojama ją plauti vandeniu bei muilu. Jeigu asmuo darbo metu įkvėpė biomasės pelenų, privaloma jį išvesti į gerai vėdinamą patalpą arba į lauką. Jei turėjus kontaktą su pelenais asmuo jaučiasi blogai ar pasireiškia kiti nepageidaujami simptomai būtina kreiptis į gydytoją [101, 102, 103].

Dirbant su ortofosforo rūgštimi taip pat privaloma dėvėti visas prieš tai įvardintas apsaugos priemones, be to, po kiekvieno sąlyčio su rūgšties talpomis rekomenduojama plauti rankas. Rūgščiai patekus į akis ar užtiškus ant rankos – nedelsiant plauti vandeniu kelias minutes. Ant odos patekusi rūgštis gali sukelti paraudimą ar nudegimą. Apsinuodijus gali pasireikšti pykinimas, vėmimas, galvos svaigimas / skausmas [103].

Atsižvelgiant į pradinių žaliavų chemines bei fizikines savybes bei aprašytais sąlygomis gaminant trąšas, gamybos proceso metu būtina atsižvelgti kitus kenksmingus faktorius, tokius kaip:

1. besisukantys mechanizmai, įrenginių detalės;
2. įkaitę įrenginių paviršiai;
3. karštas oras bei vandens garai;
4. patalpos užterštumas dulkėmis;
5. triukšmas;
6. elektros prietaisai.

Siekiant išvengti nelaimingų atsitikimų prieš atliekant darbą būtina susipažinti su bendromis nuostatomis, saugumo reikalavimais bei privaloma jų laikytis viso darbo metu.

Išvados

1. Atlikus literatūros apžvalgą ekologiškoms sudėtinėms PK trąšoms gaminti parinktos žaliavos: kavos tirščiai, grikių lukštų pelenai, melasa, *Chlorella Vulgaris* sp. mikrodumbliai.
2. Atlikus pasirinktų žaliavų (kavos tirščių, grikių lukštų pelenų) fizikinių savybių ir cheminės sudėties analizę nustatyta, kad:
 - 2.1. pradinė KT drėgmė kinta nuo 52,0 % iki 74,7 %; vandens garų aplinkoje absorbuotas tirščių drėgmės kiekis yra 20,7–28,0 %, o natrio nitrito tirpalo garų aplinkoje – 3,5–4,8 %; tirščių, 10 ir 20 % tirpalų pH vertės kinta 5,2–6,2 intervale; juose vyrauja 200–500 μm dydžio dalelės, sudarančios 63–78 % bendros masės; piltinis kavos tirščių tankis lygus 284,7–407,8 kg·m⁻³.
 - 2.2. kavos tirščiai yra amorfinė, porėtos struktūros medžiaga, kuri yra stabili iki ~300 °C ir visiškai sudega pasiekus didesnę negu 400 °C temperatūrą (masės nuostolis siekia 96–98 %); tirščiuose identifikuotos organinėms medžiagoms būdingos funkcinės grupės: O–H, C–H, C=O, C=C.
 - 2.3. augalų maisto medžiagų koncentracijos kavos tirščiuose: 1,5–2,2 % N, <1 % P₂O₅, 2,1–2,8 % K₂O, 0,4–0,5 % MgO, 0,2 % CaO; bendrosios organinės anglies koncentracija lygi 3,1–6,1 %, huminių medžiagų – 2 % ir 98,1–99,3 % organinės medžiagos.
 - 2.4. grikių lukštų pelenų drėgmė 4,1 %; piltinis tankis – 310,6 kg·m⁻³; 10 % tirpalo pH vertė lygi 10,7; juose vyrauja <200 μm skersmens dalelės (54,1 %); pelenuose yra 0,1–9,8 % P₂O₅, 20,5–37,5 % K₂O, 17,7 % MgO ir 13,1 % CaO; 1116,1 mg·kg⁻¹ Fe, 3,7–367,9 mg·kg⁻¹ Cu; 462,6 mg·kg⁻¹ Mn; 38,5 mg·kg⁻¹ Cr; 2,9 mg·kg⁻¹ Pb; 0,1–5,1 mg·kg⁻¹ Cd.
3. Keičiant pradinių žaliavų santykį, drėkinančios / rišančios medžiagos sudėtį ir koncentraciją bei kitų priedų (returo, dumblių) kiekį mišinyje, nustatytos optimalios sąlygos granuliuotoms trąšoms gauti: DKT ir GLP santykis 1:4, 60 % returo priedas, drėkinimas 40 % melasos tirpalu 21 % ortofosforo rūgšties vandeniniame tirpale, temperatūra granuliatoriuje 70–80 °C.
4. Nustatytais sąlygomis gautos granuliuotos sudėtinės trąšos, kuriose pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracija yra lygi 1,5 % P₂O₅ ir 13,0 % K₂O. Fizikinės šių trąšų savybės: 4,4–4,6 % drėgmės; piltinis tankis lygus 524,4–555,2 kg·m⁻³; 10 % tirpalo pH vertės 8,1–8,6; statinis granulių stipris 9,0–10,7 N·granulei⁻¹.
5. Pateiktos rekomendacijos ir technologinė schema sudėtinėms (0–1,5–13 markės) trąšoms iš kavos tirščių ir grikių lukštų pelenų gaminti. Taip pat, apžvelgti darbuotojų saugumo užtikrinimo reikalavimai.

Literatūros sąrašas

1. LORENZ, K. and R. LAL. Environmental Impact of Organic Agriculture. *Advances in Agronomy* [interaktyvus]. 2016, (139), 99–152 [žiūrėta 2021-04-04]. doi: 10.1016/bs.agron.2016.05.003
2. PARIKH, S. J. and B. R. JAMES. Soil: The Foundation of Agriculture. *Nature Education Knowledge* [interaktyvus]. 2012, 3(10):2 [žiūrėta 2021-04-04]. Prieiga per: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/soil-the-foundation-of-agriculture-84224268/>
3. NUNES, F. C., L. de JESUS ALVES, C. C. N. de CARVALHO, E. GROSS, T. de MARCHI SOARES and M. N. V. PRASAD. Soil as a complex ecological system for meeting food and nutritional security. *Climate Change and Soil Interactions* [interaktyvus]. 2020, 229–269 [žiūrėta 2021-04-04]. doi: 10.1016/b978-0-12-818032-7.00009-6
4. MOKSLO, INOVACIJŲ IR TECHNOLOGIJŲ AGENTŪRA. Dirvožemio gelbėjimo planas – mokslininkų rankose [interaktyvus]. 2019, MITA [žiūrėta 2021-04-04]. Prieiga per: <https://mita.lrv.lt/lt/naujienos/dirvozemio-gelbejimo-planas-mokslininku-rankose>
5. PAULL, John. Attending the First Organic Agriculture Course: Rudolf Steiner's Agriculture Course at Koberwitz, 1924. *European Journal of Social Sciences* [interaktyvus]. 2011, 21 (1) [žiūrėta 2021-04-01]. Prieiga per: <https://orgprints.org/id/eprint/18809/1/Paull2011KoberwitzEJSS.pdf>
6. RESEARCH INSTITUTE OF ORGANIC AGRICULTURE (FiBL) and IFOAM – ORGANICS INTERNATIONAL. The 21st edition of The World of Organic Agriculture [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-04-06]. Prieiga per: <https://www.fibl.org/de/shop/5011-organic-world-2020.html>
7. NIZAMI, A. S., M. REHAN, M. WAQAS, M. NAQVI, O. K. OUDA, K. SHAHZAD and D. PANT. Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2017, 241, 1101–1117 [žiūrėta 2021-03-30]. doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.097
8. K. CHOJNACKA, K. MOUSTAKAS and A. WITEK-KROWIAK. Bio-based fertilizers: a practical approach towards circular economy. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2020, 295 [žiūrėta 2021-03-31]. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122223
9. EUROPOS PARLAMENTAS. Žiedinė ekonomika: kas tai ir kodėl ji svarbi? [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-03-30]. Prieiga per: <https://www.europarl.europa.eu/news/lt/headlines/economy/20151201STO05603/ziedine-ekonomika-kas-tai-ir-kodel-ji-svarbi>
10. THE FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO) [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-03-31]. Prieiga per: <http://www.fao.org/platform-food-loss-waste/flw-data/en/>
11. GOOSSENS, Y., A. WEGNER and T. SCHMIDT. Sustainability Assessment of Food Waste Prevention Measures: Review of Existing Evaluation Practices. *Frontiers in Sustainable Food Systems* [interaktyvus]. 2019, 3 [žiūrėta 2021-03-30]. doi: 10.3389/fsufs.2019.00090
12. SHARHOLY, M., K. AHMAD, M. GAUHAR and R. TRIVEDI. Municipal solid waste management in Indian cities – A review. *Waste management* [interaktyvus]. 2008, 28. 459-67 [žiūrėta 2021-03-30]. doi: 10.1016/j.wasman.2007.02.008.
13. CAMPOS-VEGA, R., G. LOARCA-PINA, H. A. VERGARA-CASTANEDA and B. D. OOMAH. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in*

- Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2015, 45 (1), 24–36 [žiūrėta 2021-04-01]. doi: 10.1016/j.tifs.2015.04.012
14. BROUWER, Roy. Soil physical condition and plant growth. *AIBS Bulletin* [interaktyvus]. 1952, 2 (3) [žiūrėta 2021-01-04]. doi:10.1093/aibsbulletin/2.3.10-j
 15. BALASUBRAMANIAN, Aditya. Chemical Properties of Soils. *University of Mysore*. 2017.
 16. BRADY, Nyle C. The Nature and Properties of Soils. *Macmillan Publishing Company New York* [interaktyvus]. New York, 1990 [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/nj/home/?cid=nrcs141p2_018993
 17. PHOGAT, V.K., V.S. TOMAR, R. DAHIYA. Soil Physical Properties. *Soil Science: An Introduction*. 2015, 135–171 [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/297737054_Soil_Physical_Properties
 18. ROWE, John Wilkinson Foster. Forensic Applications. *Encyclopedia of Soils in the Environment* [interaktyvus]. 2005, 67–72 [žiūrėta 2021-01-04]. doi:10.1016/b0-12-348530-4/00495-1
 19. BRADY, N.C. and W. RAYMOND. Soil colloids: Seat of soil chemical and physical acidity. 2007, 311–358 [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/309630422_Soil_colloids_Seat_of_soil_chemical_and_physical_acidity
 20. PERRY, Leonard. pH for the Garden. *Department of Plant and Soil Science* [interaktyvus]. University of Vermont Extension, 2003 [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: <http://pss.uvm.edu/ppp/pubs/oh34.htm>
 21. ATUCHA, Amaya. Adjusting Soil pH for Cranberry Production. *Cranberry Crop Management Journal* [interaktyvus]. 2020, 33 (1) [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: <https://wood.extension.wisc.edu/files/2020/05/CCMJ-2020-Issue-1.pdf>
 22. SMITH, J.L. and J.W. DORAN. Measurement and use of pH and electrical conductivity for soil quality analysis. In *Methods for assessing soil quality. Soil Science Society of America Special Publication* [interaktyvus]. 1996, (49), 169–182 [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: http://soilquality.org/indicators/soil_ph.html
 23. BOT, A. and J. BENITES. The importance of soil organic matter. Key to drought-resistant soil and sustained food production. Food and Agriculture Organization of the United Nations [interaktyvus]. Roma, 2005 [žiūrėta 2021-01-04]. Prieiga per: <http://www.fao.org/3/a0100e/a0100e05.htm>
 24. FAGERIA, N. K. Role of Soil Organic Matter in Maintaining Sustainability of Cropping Systems. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [interaktyvus]. 2012, 43 (16), 2063–2113 [žiūrėta 2021-01-04]. doi: [10.1080/00103624.2012.697234](https://doi.org/10.1080/00103624.2012.697234)
 25. LEHMANN, J. and M. KLEBER. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* [interaktyvus]. 2015, 528, 60–68 [žiūrėta 2021-01-08] [žiūrėta 2021-01-04]. doi: [10.1038/nature16069](https://doi.org/10.1038/nature16069)
 26. ANDREUX, F. (1996). *Humus in World Soils*. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems, 45–100. doi:10.1016/b978-044481516-3/50003-7
 27. Agrivi. Intensive Farming vs. Humus in Soil [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-01-12]. Prieiga per: <https://blog.agrivi.com/post/intensive-farming-vs-humus-in-soil>
 28. CANELLAS, L. P., F. L. OLIVARES, N. O. AGUIAR, D. L. JONES, A. NEBBIOSO, P. MAZZEI and A. PICCOLO. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Scientia*

- Horticulturae* [interaktyvus]. 2015, 196, 15–27 [žiūrėta 2021-01-12]. doi:10.1016/j.scienta.2015.09.013
29. J. S. GAFFNEY, N. A. MARLEY and S. B. CLARK. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment. *Humic and Fulvic Acids* [interaktyvus]. 1996, 2–16 [žiūrėta 2021-01-12]. doi:10.1021/bk-1996-0651.ch001
 30. MORTIER, N., F. VELGHE and S. VERSTICHEL. Organic Recycling of Agricultural Waste Today. *Biotransformation of Agricultural Waste and By-Products* [interaktyvus]. 2016, 69–124 [žiūrėta 2021-01-12]. doi:10.1016/b978-0-12-803622-8.00004-5
 31. SKEIVIENĖ, Ona. *Gėlių auginimas*. Vilnius: Mokslas, 1978.
 32. THE FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO) [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-01-31]. Prieiga per: <http://www.fao.org/country-showcase/item-detail/en/c/1287824/>
 33. SHOBER, A. L., J. T. SIMS and R. O. MAGUIRE. Manure Management. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* [interaktyvus]. 2014 [žiūrėta 2021-01-12]. doi:10.1016/b978-0-12-409548-9.09115-6
 34. ECOCHEM. Manure is a natural organic fertilizer [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-01-12]. Prieiga per: http://www.ecochem.com/manure_lagoon.html
 35. ZALATORIUS, Vytautas. Ar koncentruotos, granuliuotos organinės trąšos didina daržovių derlių ir gerina dirvožemį? [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2021-01-20] Prieiga per: <http://www.agroakademija.lt/Straipsniai/StraipPerziura?StraipsnisID=12370&TemaID=7>
 36. INTERNATIONAL PEATLAND SOCIETY. What is peat? [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-01-20]. Prieiga per: <https://peatlands.org/peat/peat/>
 37. SAITO, B. and M. M. SECKLER. Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2014, 31 (3), 675–682 [žiūrėta 2021-01-20]. doi:10.1590/0104-6632.20140313s00002512
 38. KITIR, N., E. YILDIRIM, Ü. ŞAHIN, M. TURAN, M. EKINCI, S. ORS, H. ÜNLÜ. Peat Use in Horticulture. *Peat* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2021-01-20]. doi:10.5772/intechopen.79171
 39. COUPAL, B. and J.M. LALANCETTE. The treatment of waste waters with peat moss. *Water Research* [interaktyvus]. 1976, 10 (12), 1071–1076 [žiūrėta 2021-01-20]. doi:10.1016/0043-1354(76)90038-5
 40. TORFOGUMAT (RU). Autorius (-ai): Olchovskis Eduardas VASILIEVICHIOUS. Rusijos Federacija, RU2602609C2. Rusijos federacijos intelektinio turto federacinė paslauga [žiūrėta 2021-01-24]. Prieiga per: <https://russianpatents.com/patent/260/2602609.html>
 41. MUTER, O., B. LIMANE, S. STRIKAUSKA and M. KLAVINS. Effect of humic-rich peat extract on plant growth and microbial activity in contaminated soil. *RTU, Material Science and Applied Chemistry* [interaktyvus]. 2015, vol. 32 [žiūrėta 2021-01-24]. doi: 10.1515/msac-2015-0012
 42. AGAFONOVA, L., I. ALSINA, G. SOKOLOV, S. KOVRIK, N. BAMBALOV, J. APSE and M. RAK. New Kinds of Sapropel and Peat Based Fertilizers. Environment. Technology. Resources. *Proceedings of the International Scientific and Practical Conference* [interaktyvus]. 2015, 2 (271) [žiūrėta 2021-01-24] . doi: 20. 10.17770/etr2015vol2.271.
 43. BAKŠIENĖ E. ir D. DAUGVILIENĖ. Ežerų sapropelis – tręšimui. *Mano ūkis*, 4, 40–43.
 44. RUSSIANPATENTS. Method for producing of fertilizer from sapropel [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-01-24]. Prieiga per: <https://russianpatents.com/patent/224/2245309.html>

45. AHMAD, R., M. ARSHAD, A. KHALID and Z. A. ZAHIR. Effectiveness of Organic-/Bio-Fertilizer Supplemented with Chemical Fertilizers for Improving Soil Water Retention, Aggregate Stability, Growth and Nutrient Uptake of Maize (*Zea mays*L.). *Journal of Sustainable Agriculture* [interaktyvus]. 2008, 31(4), 57–77 [žiūrėta 2021-01-24]. doi:10.1300/j064v31n04_05
46. GOVERNMENT OF WESTERN AUSTRALIA. Composting to avoid methane production. *Department of Primary Industries and Regional Development*. Australia, 2018.
47. De URZEDO, D. I., M. P. FRANCO, L. M. PITOMBO and J. B. do CARMO. Effects of organic and inorganic fertilizers on greenhouse gas (GHG) emissions in tropical forestry. *Forest Ecology and Management* [interaktyvus]. 2013, 310, 37–44 [žiūrėta 2021-01-24]. doi:10.1016/j.foreco.2013.08.018
48. INSAM, H. and B.A. KNAPP (Red.). *Recycling of Biomass Ashes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg London New York, 2011.
49. POVILAITIS, V., A. KRYŽEVIČIENĖ, S. LAZAUSKAS. Augalų biomasė – žaliava biokurui. *Mano ūkis*. 2006, 11.
50. KRASZKIEWICZ, A., M. KACHEL and I. NIEDZIOLKA. The chemical composition of ash from the plant biomass in terms of indicators of assess slagging and pollution of surface heating equipment. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2017, 26, 6383–6389.
51. LANZERSTORFER, Christof. Chemical composition and properties of ashes from combustion plants using Miscanthus as fuel. *Journal of Environmental Sciences* [interaktyvus]. 2017, 54, 178–183 [žiūrėta 2021-01-24]. doi: 10.1016/j.jes.2016.03.032
52. VINCEVICA-GAILE, Z., K. STANKEVICA, K. IRTISEVA, A. SHISHKIN, V. OBUKA, S. CELMA, M. KLAVINS. Granulation of fly ash and biochar with organic lake sediments – A way to sustainable utilization of waste from bioenergy production. *Biomass and Bioenergy* [interaktyvus]. 2019, 125, 23–33 [žiūrėta 2021-01-29]. doi:10.1016/j.biombioe.2019.04.004
53. LAMASTRA, L., N. A. SUCIU and M. TREVISIAN. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* [interaktyvus]. 2018, 5 (1) [žiūrėta 2021-01-29]. doi:10.1186/s40538-018-0122-3
54. KUZIEMSKA, B., S. KALEMBASA and W. WIEREMIEJ. Distribution of nickel in fractions extracted with the BCR procedure from nickel – contaminated soil. *Journal of Elemntology* [interaktyvus]. 2012, 19 [žiūrėta 2021-01-29]. doi:10.5601/jelem.2014.19.3.702.
55. SANCHEZ, C.H., A. GUTIERREZ, J.M. GALINDO, D. GONZALEZ-WELLER, C. RUBIO, C. REVERT, A. BURGOS, A. HARDISSON. Heavy Metal Content in Sewage Sludge: A Management Strategy for an Ocean Island. *Rev. salud ambient*. 2017, 17 (1), 3–9 [žiūrėta 2021-01-29].
56. JASTRZĘBSKA, M., and M. K. KOSTRZEWSKA. Using an Environment-Friendly Fertiliser from Sewage Sludge Ash with the Addition of *Bacillus megaterium*. *Minerals* [interaktyvus]. 2019, 9 (7), 423 [žiūrėta 2021-01-29]. doi:10.3390/min9070423
57. SYDNEY, E. B., A. C. N. SYDNEY, J. C. de CARVALHO and C. R. SOCCOL. Potential carbon fixation of industrially important microalgae. *Biofuels from Algae* [interaktyvus]. 2019, 67–88 [žiūrėta 2021-01-29]. doi:10.1016/b978-0-444-64192-2.00004-4
58. WILD, K. J., A. TRAUTMANN, M. KATZENMEYER, H. STEINGAß, C. POSTEN and M. RODEHUTSCORD. Chemical composition and nutritional characteristics for ruminants of the microalgae *Chlorella vulgaris* obtained using different cultivation conditions. *Algal Research* [interaktyvus]. 2019, 38, 101385 [žiūrėta 2021-01-29]. doi: 10.1016/j.algal.2018.101385

59. DINESHKUMAR, R., N. RAJENDRAN, P. JAYASINGAM and P. SAMPATHKUMAR. Cultivation and Chemical Composition of Microalgae *Chlorella vulgaris* and its Antibacterial Activity against Human Pathogens. *Journal of Aquaculture & Marine Biology* [interaktyvus]. 2017, 5: 0019 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.15406/jamb.2017.05.00119.
60. KHOLIF, A. E. and O. A. OLAFADEHAN. *Chlorella vulgaris* microalgae in ruminant nutrition: a review of the chemical composition and nutritive value. *Annals of Animal Science* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: [10.2478/aoas-2020-0117](https://doi.org/10.2478/aoas-2020-0117)
61. SAFI, C., B. ZEBIB, O. MERAH, P.Y. PONTALIER and C. VACA-GARCIA. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2014, 35, 265–278 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1016/j.rser.2014.04.007
62. TOKUSOGLU, O. and M. K. UUNAL. Biomass Nutrient Profiles of Three Microalgae: *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris*, and *Isochrysis galbana*. *Journal of Food Science* [interaktyvus]. 2003, 68 (4), 1144–1148 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb09615.x
63. PANAHI, Y., B. PISHGOO, H. R. JALALIAN, E. MOHAMMADI, H. R. TAGHIPOUR, A. SAHEBKAR and E. ABOLHASANI. Investigation of the effects of *Chlorella vulgaris* as an adjunctive therapy for dyslipidemia: Results of a randomised open-label clinical trial. *Nutrition & Dietetics* [interaktyvus]. 2012, 69 (1), 13–19 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1111/j.1747-0080.2011.01569.x
64. NĘDZAREK, A., A. TORZ, B. KARAKIEWICZ, J.S. CLARK, M. LASZCZYNSKA, A. KALETA, G. ADLER. Concentrations of heavy metals (Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb) in coffee. *Acta Biochim Pol* [interaktyvus]. 2013,60 (4), 623-627.
65. MARTIN, M. J., F. PABLOS and A. G. GONZALEZ. Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. *Talanta* [interaktyvus]. 1998, 46 (6), 1259–1264 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1016/s0039-9140(97)00409-8
66. ESSENCE. Coffee: the journey from the seed to your cup [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2021-02-01]. Prieiga per: <https://essense.coffee/en/coffee-the-journey-from-the-seed-to-your-cup/>
67. PLANTGROWER. [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-02-01]. Prieiga per: <https://www.plantgrower.org/coffee-arabic.html>
68. ESQUIVEL, P. and V. M. JIMENEZ. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International* [interaktyvus]. 2012, 46 (2), 488–495 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1016/j.foodres.2011.05.028
69. MURTHY, P. S. and M. MADHAVA-NAIDU. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling* [interaktyvus]. 2012, 66, 45–58 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.005
70. BLINOVA, L., M. SIROTIK, A. BARTOŠOVA and M. SOLDAN. Review: Utilization of Waste from Coffee Production. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology* [interaktyvus]. 2017, 25 (40), 91–101 [žiūrėta 2021-02-01]. doi:10.1515/rput-2017-0011
71. KLINGEL, T., J. I. KREMER, V. GOTTSTEIN, T. RAJCIC de REZENDE, S. SCHWARZ and D. W. LACHENMEIER. A Review of Coffee By-Products Including Leaf, Flower, Cherry, Husk, Silver Skin, and Spent Grounds as Novel Foods within the European Union. *Foods* [interaktyvus]. 2020 9 (5), 665 [žiūrėta 2021-02-01]. doi:10.3390/foods9050665

72. INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Coffee Market Report [interaktyvus]. London, 2021 [žiūrėta 2021-02-01]. Prieiga per: <http://www.ico.org/prices/po-production.pdf>
73. GOMES, T., J. A. PEREIRA, E. RAMALHOSA, S. CASAL, P. BAPTISA. Effect of fresh and composted spent coffee grounds on lettuce growth, photosynthetic pigments and mineral composition. *In VII Congreso Ibérico de Agroingeniería y Ciencias Hortícolas*, Madrid, 2013.
74. MUSSATTO, S. I., E. M. S. MACHADO, S. MARTINS and J. A. TEIXEIRA. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology* [interaktyvus]. 2011, 4 (5), 661–672 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1007/s11947-011-0565-z
75. CHU, Yi-Fang. (Red.). Coffee: Emerging Health Benefits and Disease Prevention. *Wiley-Blackwell*. 2012
76. BATISH, D. R., H. P. SINGH, M. KAUR, R. K. KOHLI and S. S. YADAV. Caffeine affects adventitious rooting and causes biochemical changes in the hypocotyl cuttings of mung bean (*Phaseolus aureus* Roxb.). *Acta Physiologiae Plantarum* [interaktyvus]. 2008, 30 (3), 401–405 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1007/s11738-007-0132-4
77. BALLESTEROS, L., J. TEIXEIRA, S. MUSSATTO. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology* [interaktyvus]. 2014, 7 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1007/s11947-014-1349-z.
78. SCULLY, D., A. JAISWAL and N. ABU-GHANNAM. An Investigation into Spent Coffee Waste as a Renewable Source of Bioactive Compounds and Industrially Important Sugars. *Bioengineering* [interaktyvus]. 2016, 3 (4), 33 [žiūrėta 2021-02-09]. doi:10.3390/bioengineering3040033
79. PUJOL, D., C. LIU, J. GOMINHO, M. À. OLIVELLA, N. FIOL, I. VILLAESCUSA and H. PEREIRA. The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2013, 50, 423–429 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.07.056
80. Du JARDIN, Patrick. Plant biostimulants: Definition, concept, main categories and regulation. *Scientia Horticulturae* [interaktyvus]. 2015, 196, 3–14 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1016/j.scienta.2015.09.021
81. HALPERN, M., A. BAR-TAL, M. OFEK, D. MINZ, T. MULLER, and U. YERMIYAHU. The Use of Biostimulants for Enhancing Nutrient Uptake. *Advances in Agronomy* [interaktyvus]. 2015, 141–174 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1016/bs.agron.2014.10.001
82. HIDANGMAYUM, A., P. DWIVEDI, D. KATIYAR and A. HEMANTARANJAN. Application of chitosan on plant responses with special reference to abiotic stress. *Physiology and Molecular Biology of Plants* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2021-02-12]. doi: 10.1007/s12298-018-0633-1
83. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 1236:2002]. Kietosios trąšos. Trąšų granulimetrinės sudėties nustatymas sijojan.
84. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST ISO 10390:2005]. Dirvožemio kokybė. pH nustatymas (tapatus ISO 10390:2005).
85. ŠLINKŠIENĖ, R. ir R. PALECKIENĖ. *Trąšos. Gavimas ir analizė*. Kaunas: Technologija, 2018. ISBN 9786090214718
86. PAULAUSKIENĖ, Aurelija. *Maisto chemija. Laboratorinių darbų aprašas*. Akademija: Aleksandro Stulginskio Universitetas, 2012.
87. MOALEŞ, D., A. ŞPAC, M. PRISECARU, E. BUTNARU. Determining the concentration of alcohol from the natural distillates. *Scientific Study & Research – Biology* [interaktyvus]. 2010,

- 63–71 [žiūrėta 2021-02-12]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/299627007_DETERMINING_THE_CONCENTRATION_OF_ALCOHOL_FROM_THE_NATURAL_DISTILLATES
88. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 1235:2002/A1:2005]. Trašos. Laisvai supiltų trašų piltinio tankio nustatymas.
89. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 15476:2009]. Trašos. Nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymas pagal Devardą.
90. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 2003/2003 2003 m. spalio 13 d. dėl trašų. [žiūrėta 2021-02-16]. Prieiga per: <https://op.europa.eu/lt/publication-detail/-/publication/a2896cb1-1be2-4b67-85d2-a77ef284e61f/language-lt>
91. ŠLEPETIENĖ, A., I. LIAUDANSKIENĖ, J. ŠLEPETYS. Dirvožemio organinės medžiagos ir humuso nustatymo metodai. *Žemdirbystė*. 2006, 93 (2), 25–39.
92. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 1484:2000]. Vandens tyrimas. Nurodymai, kaip nustatyti bendrąją organinę anglį (TOC) ir ištirpusią organinę anglį (DOC).
93. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 13039:2012]. Dirvožemio gerinimo medžiagos ir auginimo terpės. Organinių medžiagų ir pelenų kiekio nustatymas
94. LIAUDANSKIENE, I., A. ŠLEPETIENĖ, A. VELYKIS and A. SATKUS. Distribution of organic carbon in humic and granulodensimetric fractions of soil as influenced by tillage and crop rotation. *Estonian Journal of Ecology* [interaktyvus]. 2013, 62 [žiūrėta 2021-02-19]. doi: 10.3176/eco.2013.1.05.
95. CHOU W., C. WANG, K. HUANG, Y. CHANG, C. SHU. Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *International journal of physical sciences* [interaktyvus]. 2012, 7 (16), 2445–2454 [žiūrėta 2021-03-03]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/234022561_Investigation_of_indium_ions_removal_from_aqueous_solutions_using_spent_coffee_grounds
96. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (ES). 2019 m. birželio 5 d. 2019/1009, kuriuo nustatomos ES tręšiamųjų produktų tiekimo rinkai taisyklės ir iš dalies keičiami reglamentai (EB) Nr. 1069/2009 ir (EB) Nr. 1107/2009 bei panaikinamas Reglamentas (EB) Nr. 2003/2003 [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2021-03-20]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX:32019R1009>
97. WANG X. and L. T. LIM. Effect of Roasting Conditions on Carbon Dioxide Degassing Behavior in Coffee. *Food Research International* [interaktyvus]. 2014, 69, 144–151 [žiūrėta 2021-03-21]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996914000337>
98. KONONOVAS, Aleksejus. Kompleksinių trašų technologijos pagrindai. Maskva: Chemija, 1988. ISBN 5-7245-0066-3
99. KYBARTIENĖ, N., V. VALANČIENĖ, Z. VALANČIUS. Silikatų pramonės įrenginių šiluminiai skaičiavimai. Metodiniai nurodymai. Kaunas: Technologija, 2013. ISBN 978-609-02-1048-2
100. ZINOVIEVNA LYUBOV, Alpert. Chemijos gamyklų projektavimo pagrindai. Maskva, 1989. ISBN 5060005089
101. Pelenų saugos duomenų lapas [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-03-14]. Prieiga per: <https://flyash.com/wp-content/uploads/2018/09/SDS-Fly-Ash-All-Types-18-0731.pdf>

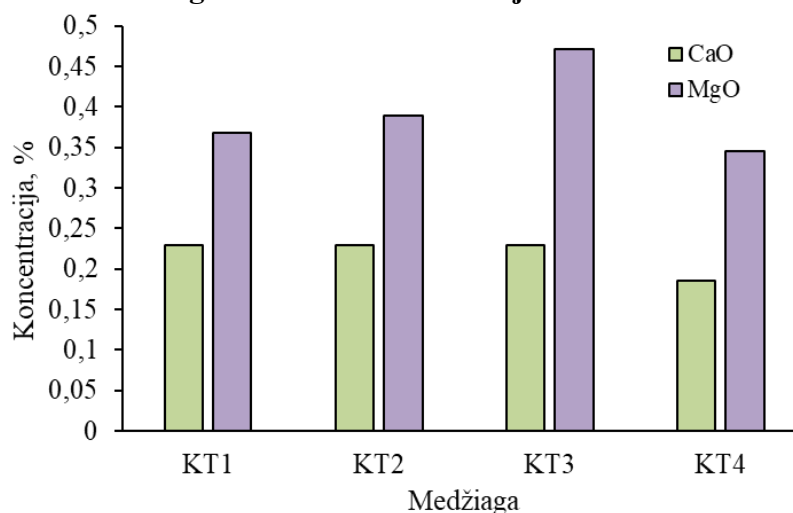
102. Melasos saugos duomenų lapas [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-03-14]. Prieiga per: http://www.btps.ca/documents/general/Blackstrap_Molasses_MSDS.pdf
103. Fosforo rūgtšies saugos duomenų lapas [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-03-14]. Prieiga per: https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-o/S25470B.pdf

Publikacijų sąrašas

1. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Kavos tirščių cheminės sudėties bei savybių analizė ir vertinimas. Respublikinės studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2019“ pranešimų medžiaga = Proceedings of the national scientific students' conference "Chemistry and chemical technology 2019". Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2019. ISBN 9786090701768. p. 240-244.
2. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Determination of the chemical composition of used coffee grounds. Open Readings 2020: 63rd international conference for students of physics and natural sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2020, P1-51. ISBN 9786090703779. p. 155. [M.kr.: T 005] 4. [P2c; LT]
3. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Kavos tirščių panaudojimo organinėms trąšoms gaminti galimybės. *Žemės ūkio mokslai*. Vilnius : Lietuvos mokslų akademijos leidykla. ISSN 1392-0200. eISSN 2424-4120. 2020, t. 27, Nr. 2, p. 141-148. DOI: 10.6001/zemesukiomokslai.v27i2.4336. [Index Copernicus; CAB Abstracts] [M.kr.: T 005]
4. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Fly ashes physical properties and chemical composition. Advanced materials and technologies: book of abstracts of 22nd international conference - school, 24-28 August 2020, Palanga, Lithuania. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN 1822-7759. 2020, A-P4, p. 28. [M.kr.: T 005] 3. [T2; LT]
5. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Kavos tirščių ir pelenų naudojimas dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms gerinti. 9-oji jaunųjų mokslininkų konferencija "Jaunieji mokslininkai – žemės ūkio pažangai": pranešimų tezės: [2020 m. lapkričio 12 d.]. Lietuvos mokslų akademijos Žemės ūkio ir miškų mokslų skyrius. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija, 2020. eISBN 9789986080770. p. 22. [M.kr.: T 005]
6. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Biriųjų trąšų gavimas, naudojant įvairias organinės kilmės atliekas. Vilnius Tech 24-oje jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“. Vilnius: VGTU Aplinkos apsaugos inžinerijos katedra 2021-03-19.
7. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Biriųjų trąšų gavimas, naudojant įvairias organinės kilmės atliekas. Vilnius Tech organizuotos 24-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos "Mokslas – Lietuvos ateitis" teminės konferencijos Aplinkos apsaugos inžinerija: pranešimų tezės: [2021 m. kovo 19 d.]. Vilnius. Straipsnių rinkinys įtrauktas į tarptautinę duomenų bazę Index Copernicus. (Straipsnis yra priimtas po recenzijų ir bus publikuojamas).
8. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Kavos tirščiai – bioaktyviųjų sudėtinių trąšų komponentas ir dirvos gerintojas. Studentų moksliniai tyrimai 2020/2021: konferencijos pranešimų santraukos. Vilnius : Lietuvos mokslo taryba, 2021 (Tyrimo santrauka priimta ir bus publikuojama konferencijos pranešimų leidinyje).
9. RAGAUSKAITĖ, Dovilė ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. Coffee grounds for soil and plants. Technorama 2021: from vision to innovation! : [2021 m. gegužės 28 d.]: innovation catalogue. [Kaunas] : KTU. 2021.

Priedai

1 priedas. Kalcio oksido ir magnio oksido koncentracija kavos tirščiuose



2 priedas. Granulimetrinė sudėtis ir fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 3 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmės kiekis, %	Produkto granulimetrinė sudėtis							Prekinės frakcijos fizikinės savybės				
	Granulių skersmuo, mm							Išdžiovinto produkto drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % vandeninio tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
	<1	1–2	2–3	3–5	5–7	7–10	>10				2–3 mm	3–5 mm
	Frakcijos kiekis, %											
53,5	39,6	35,8	10,6	8,1	3,3	2,2	0,4	4,1	431,8	10,6	9,4±2,7	8,2±3,3
54,1	37,6	32,1	11,8	9,8	4,8	3,5	0,4	3,4	444,7	10,7	10,5±4,0	10,8±3,6
55,2	1,8	10,5	35,0	29,0	15,4	5,2	3,1	4,3	457,5	10,7	8,3±2,9	11,5±3,7
56,0	12,5	53,0	15,1	11,1	4,7	2,6	0,9	3,9	469,0	10,6	6,8±1,8	9,2±1,2

3 priedas. Granulimetrinė sudėtis ir fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 9 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmės kiekis, %	Produkto granulimetrinė sudėtis							Prekinės frakcijos fizikinės savybės				
	Granulių skersmuo, mm							Išdžiovinto produkto drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % vandeninio tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹	
	<1	1–2	2–3	3–5	5–7	7–10	>10				2–3 mm	3–5 mm
	Frakcijos kiekis, %											
60,5	13,0	46,6	16,9	15,4	5,2	2,2	0,6	3,6	458,6	10,6	10,2±3,5	10,5±4,0
61,2	8,1	48,1	21,6	15,5	5,1	1,7	–	4,0	457,3	10,6	9,3±3,3	10,1±4,5
61,7	2,9	18,4	37,6	26,4	8,6	4,0	2,1	4,3	472,9	10,5	11,8±3,4	10,9±3,5
62,2	1,6	5,9	14,1	51,4	16,4	7,1	3,5	3,4	462,3	10,5	9,6±2,8	11,7±1,6
62,4	1,2	5,6	9,1	45,2	22,9	12,0	3,9	3,5	462,9	10,5	11,7±2,4	9,0±2,8

4 priedas. Granulimetrinė sudėtis ir fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant KT:GLP = 1:4, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 15 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmės kiekis, %	Produkto granulimetrinė sudėtis							Prekinės frakcijos fizikinės savybės					
	Granulių skersmuo, mm							Išdžiovinto produkto drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % vandeninio tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹		
	<1	1–2	2–3	3–5	5–7	7–10	>10				2–3 mm	3–5 mm	
	Frakcijos kiekis, %												
57,7	58,4	25,1	8,5	5,7	1,9	0,3	–	3,6	381,9	10,7	7,7±2,3	10,4±3,0	
59,4	20,8	49,4	13,7	10,6	3,3	2,1	–	4,3	431,9	10,7	7,9±1,9	8,5±2,0	
61,2	3,4	20,5	44,5	20	8,2	2,3	1,1	3,5	477,0	10,7	9,1±2,7	10,7±2,4	
62,2	2,7	3,0	4,2	29,0	37,6	16,6	6,9	3,9	461,8	10,7	8,7±2,5	9,3±2,3	

5 priedas. Fizikinės savybės produkto, gauto granuliuojant DKT:GLP = 1:4 su 40 % returo, drėkinimui naudojant 40 % melasos tirpalą 21 % ortofosforo rūgšties tirpale

Drėgmės kiekis, %	Produkto granulimetrinė sudėtis							Prekinės frakcijos fizikinės savybės					
	Granulių skersmuo, mm							Išdžiovinto produkto drėgmė, %	Piltinis tankis, kg·m ⁻³	10 % vandeninio tirpalo pH	Stipris, N·granulei ⁻¹		
	<1	1–2	2–3	3–5	5–7	7–10	>10				2–3 mm	3–5 mm	
	Frakcijos kiekis, %												
54,1	2,8	52,9	25,1	14,3	3,6	1,2	–	3,1	556,8	10,2	11,5±1,6	12,5±1,6	
54,5	0,9	23,9	51,9	16,9	3,9	2,4	–	2,7	549,5	10,3	9,6±3,0	12,0±3,2	
54,9	0,4	1,1	9,0	51,3	27,5	9,0	1,6	3,0	508,3	10,3	12,8±2,2	11,4±3,5	
55,2	0,3	2,0	2,1	4,4	23,2	53,2	14,8	3,6	514,5	10,2	Nesusidarė pakankamas prekinės frakcijos kiekis		