



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Amino rūgščių naudojimas skystųjų trąšų kokybei gerinti

Baigiamasis magistro projektas

Eglė Didžiulytė

Projekto autorė

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Amino rūgščių naudojimas skystųjų trąšų kokybei gerinti

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Eglė Didžiulytė

Projekto autorė

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Vadovė

Doc. dr. Rasa Paleckienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Eglė Didžiulytė

Amino rūgščių naudojimas skystųjų trąšų kokybei gerinti

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi 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 mokėjusi;
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Eglė Didžiulytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys
Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2021-04-15

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja prof. dr. I. Ancutienė
2021 m. kovo mėn. 03 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Amino rūgščių naudojimas skystųjų trąšų kokybei gerinti

Darbo tikslas ir
uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti ir įvertinti aminorūgščių įtaką skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti literatūros apžvalgą apie skystųjų trąšų poreikį, paskirtį, fizikines chemines savybes, jų gamybos teorinius pagrindus, būdus ir technologijas;
2. parinkti dolomito skaidymo azoto rūgštimi, neutralizavimo ir standartizavimo sąlygas skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti;
3. laboratorinėmis sąlygomis pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas ir ištirti jų cheminę sudėtį ir savybes;
4. ištirti amino rūgščių poveikį skystųjų azoto kalcio magnio trąšų cheminei sudėčiai ir savybėms;
5. pasiūlyti principinę technologinę schemą skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms su amino rūgštimis gaminti ir pateikti technologines rekomendacijas.

Reikalavimai ir
sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Doc. Rasa Šlinkšienė

2021-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

Užduotį gavau:

Eglė Didžiulytė

2021-02-01

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Eglė Didžiulytė. Amino rūgščių naudojimas skystųjų trąšų kokybei gerinti. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: skystosios trąšos, aminorūgštys, dolomitas, kristalizacijos temperatūra.

Kaunas, 2021. 62 p.

Santrauka

Šiame magistro baigiamajame projekte pateikiama bioaktyviųjų skystųjų trąšų gamybos technologija.

Skystosios trąšos – tai įvairūs tirpalai, gaunami mineralinių trąšų gavybos proceso metu arba specialiai sumaišius vandeninius tirpalus, kurie savo sudėtyje neturi neištirpusių medžiagų. Šiose trąšose maisto medžiagų santykis parenkamas konkrečiai pagal augalų mitybos biologines savybes ir fiziologinius poreikius. Didelę įtaką augalo augimui ir vystymuisi turi hormoninė sistema, veikianti ląstelėje, audinyje bei visame augale. Norint pakeisti augalo augimą ir vystymąsi tam tikra linkme, naudojami augimo reguliatoriai, kurie pakeičia augalo hormonus bei jų kiekį skirtingose augalo dalyse. Tai biologiškai aktyvios medžiagos, kurių net labai nedideli kiekiai sukelia pakankamai didelius pokyčius augalų augimo ir vystymosi procesuose. Šios medžiagos didina augalų atsparumą ligoms, kenkėjams ir nepalankioms klimato sąlygoms, taip pat skatina geresnį maisto medžiagų pasisavinimą, todėl sumažinamas reikalingas trąšų kiekis ir taip bent dalinai sprendžiamos ekosistemos tvarumo problemos. Vienos iš tokių bioaktyviųjų medžiagų – aminorūgštys, gali būti įterpiamos į dirvožemį arba vykdomas jų purškimas ant augalų lapų. Aminorūgštys lengvai absorbuojamos ir tiesiogiai naudojamos baltymų sintezėje, todėl greitai pašalinamas maisto medžiagų trūkumas augale. Skystųjų trąšų gamybos technologijoje, parenkant jų cheminę sudėtį, labai svarbus rodiklis yra druskų tarpusavio suderinamumas ir tirpumas, o viena iš pagrindinių skystąsias trąšas apibūdinančių savybių – kristalizacijos temperatūra. Atliekant įvairių druskų sistemų tirpumo tyrimus, pagal sočiųjų tirpalų, besikristalizuojančių 0 °C temperatūroje, koncentraciją, galima nustatyti skystųjų trąšų sudėtį.

Šio baigiamojo projekto tikslas – ištirti ir įvertinti aminorūgščių įtaką skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms. Projekto objektas – bioaktyviosios skystosios azoto kalcio magnio trąšos. Šiame darbe pateikiama literatūros apžvalga apie skystųjų trąšų poreikį, paskirtį, fizikines chemines savybes, jų gamybos teorinius pagrindus, būdus ir technologijas. Laboratorinėmis sąlygomis buvo pagamintos skystosios azoto kalcio magnio trąšos, kai dolomitas buvo skaidomas azoto rūgštimi, gautas tirpalas neutralizuojamas amoniakiniu vandeniu ir pridedama azoto turinčių komponentų. Šių trąšų efektyvumui padidinti naudotas aminorūgščių koncentratas „Naturamin-WSP“. Pagaminti trąšų bandiniai su skirtinga aminorūgščių koncentracija ir nustatytos svarbiausios bioaktyviųjų skystųjų trąšų savybės: cheminė sudėtis, kristalizacijos temperatūra, pH, klampa ir kitos. Inžinerinėje dalyje pateikta rekomenduojama bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gamybos technologija bei maišyklės skaičiavimai. Baigiamojo projekto pabaigoje pateikta darbuotojų sauga ir sveikata, suformuluotos išvados, atitinkančios projekto pradžioje suformuluotus uždavinius.

Eglė Didžiulytė. Use of Amino Acids to Improve the Quality of Liquid Fertilizers. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Rasa Šlinkšienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Engineering sciences, Chemical Engineering.

Keywords: liquid fertilizers, amino acids, dolomite, crystallization temperature.

Kaunas, 2021. 62.

Summary

This master's final degree project presents the production technology of bioactive liquid fertilizers.

Liquid fertilizers are various solutions that are produced during the extraction process of mineral fertilizers or by mixing aqueous solutions which do not contain undissolved substances. In these fertilizers, the nutrient ratio is chosen specifically according to the biological properties and physiological needs of plant nutrition. The hormonal system, which acts on the cell, tissue, and whole plant, has a great impact on the growth and development of a plant. In order to change plant growth and development in a certain direction, growth regulators that alter plant hormones and their levels in different parts of the plant are used. These are biologically active substances whose even very small amounts cause sufficiently large changes in the processes of plant growth and development. These substances increase the resistance of plants to diseases, pests and adverse climatic conditions, as well as stimulate better absorption of nutrients. For this reason, the required amount of fertilizer is reduced and at the same time, it contributes to addressing ecosystem sustainability issues. One of such bioactive substances which are amino acids can be incorporated into the soil or sprayed on the leaves. Amino acids are easily absorbed and used directly in protein synthesis, thus quickly eliminating nutrient deficiencies in the plant. In the production technology of liquid fertilizers, the compatibility and solubility of salts is a very important indicator when choosing the chemical composition of liquid fertilizers, and one of the main characteristics of liquid fertilizers is the crystallization temperature. When conducting solubility studies of various salt systems, the composition of liquid fertilizer can be determined according to the concentration of saturated solutions that crystallize at 0 °C.

This final project aims to investigate and evaluate the influence of amino acids on liquid nitrogen calcium magnesium fertilizers. The object of the project is bioactive liquid nitrogen calcium magnesium fertilizers. This project presents a literature review on the need, purpose, physicochemical properties of liquid fertilizers, the theoretical basis, methods and technologies of their production. Under laboratory conditions, liquid nitrogen calcium magnesium fertilizers were prepared by decomposing dolomite with nitric acid, neutralizing the resulting solution with ammonia water, and adding nitrogen-containing components. In order to increase the efficiency of these fertilizers, the amino acid concentrate *Naturamin-WSP* was used. Fertilizer samples with different amino acid concentrations were prepared and the most important properties of bioactive liquid fertilizers were determined. These are chemical composition, crystallization temperature, pH, viscosity, etc. The engineering part presents the recommended bioactive liquid nitrogen calcium magnesium fertilizer production technology and the calculations of a mixer. At the end of the final project, the information on the safety and health of workers is provided, and conclusions that correspond to the objectives formulated at the beginning of the project are reached.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Pagrindinės ir antrinės maisto medžiagos	13
1.1.1. Pagrindinės maisto medžiagos (makroelementai)	13
1.1.2. Antrinės maisto medžiagos.....	13
1.2. Bioaktyviosios medžiagos	14
1.2.1. Aminorūgštys	14
1.2.2. Bioaktyvi huminė rūgštis.....	14
1.2.3. Melasa.....	14
1.2.4. Paviršiaus aktyviosios medžiagos	14
1.3. Skystųjų trąšų savybės.....	15
1.4. Skystųjų trąšų žaliavos ir gamybos technologijos.....	16
1.4.1. Skystųjų trąšų žaliavos	16
1.4.2. Skystųjų trąšų gamybos technologijos	16
1.5. Skystųjų trąšų komponentų tirpumo politermės.....	19
1.5.1. Dvikomponentės sistemos	19
1.5.2. Trikomponentės sistemos	20
1.6. Skystųjų trąšų tendencijos, asortimentas	21
2. Tiriamoji dalis	24
2.1. Metodinė dalis	24
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.1.2. Naudotos metodikos	24
2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas	27
2.2.1. Dolomito skaidymo sąlygų nustatymas.....	27
2.2.2. Dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo neutralizacija	31
2.2.3. Neutralizuotų dolomito skaidymo tirpalų standartizavimas, tirpumo politermės	32
2.2.4. Aminorūgščių „Nutaramin-WSP“ koncentrato tirpumo politermės.....	41
3. Inžinerinė dalis	51
3.1. Biokatyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gamybos technologija.....	51
3.2. Maišyklės skaičiavimai	53
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	56
4.1. Naudojamų žaliavų pavojai	56
4.2. Pagrindiniai reikalavimai, užtikrinantys saugią gamybą.....	57
4.3. Apsaugos priemonės.....	57
Išvados	58
Literatūros sąrašas	59
Priedai	61
1 Priedas. Pažyma dėl straipsnio pateikimo	61
Publikacijos darbo tema	62

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Skystųjų trąšų asortimentas ūkiui	22
2.1 lentelė. Skaidymo trukmės ir kalcio, magnio oksidų koncentracijos	27
2.2 lentelė. Dolomito skaidymo tirpalų cheminė sudėtis, kai naudojamas skirtingas azoto rūgšties perteklius	29
2.3 lentelė. Tirpalų, gautų dolomitą skaidant azoto rūgštimi, fizikinės cheminės savybės.....	29
2.4 lentelė. Dolomito skaidymo tirpalų cheminė sudėtis, esant prailgintai skaidymo trukmei.....	30
2.5 lentelė. Dolomito skaidymo tirpalų fizikinės cheminės savybės, esant prailgintai skaidymo trukmei.....	30
2.6 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija dolomito skaidymo tirpale.....	31
2.7 lentelė. Neutralizuoto dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo fizikinės cheminės savybės...	32

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Karbamido-amonio salietros (KAS) gamybos principinė technologinė schema.....	18
1.2 pav. SKT gamybos principinė schema	18
1.3 pav. Skystųjų trąšų gavimas naudojant chemijos pramonės atliekas [24].....	19
1.4 pav. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermė.....	20
1.5 pav. $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermė	20
1.6 pav. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermė	21
1.7 pav. Skystųjų trąšų rinkos augimas ateityje [26].....	21
1.8 pav. Skystųjų trąšų rinkos dalyviai.....	22
2.1 pav. CaO ir MgO koncentracijos kitimas, esant skirtingai skaidymo trukmei.....	28
2.2 pav. Reakcijos laipsnio kitimas, esant skirtingai skaidymo trukmei.....	28
2.3 pav. Neutralizuotų skaidytų tirpalų cheminė sudėtis.....	31
2.4 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (I tirpalas) tirpumo politermė.....	33
2.5 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (II tirpalas) tirpumo politermė	33
2.6 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (III tirpalas) tirpumo politermė.....	34
2.7 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (IV tirpalas) tirpumo politermė.....	35
2.8 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (III tirpalas) tirpumo politermė.....	36
2.9 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (IV tirpalas) tirpumo politermė.....	36
2.10 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (V tirpalas) tirpumo politermė	37
2.11 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (VI tirpalas) tirpumo politermė	37
2.12 pav. N (visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio) koncentracijos skystosiose azoto kalcio magnio trąšose	38
2.13 pav. CaO ir MgO koncentracijos skystosiose azoto kalcio magnio trąšose	39
2.14 pav. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų pH vertės.....	40
2.15 pav. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų kinematinės klamos	40
2.16 pav. Tankio kitimas skystosiose azoto kalcio magnio trąšose.....	41
2.17 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (III tirpalas) tirpumo politermė.....	42
2.18 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (IV tirpalas) tirpumo politermė.....	42
2.19 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (V tirpalas) tirpumo politermė	43
2.20 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (VI tirpalas) tirpumo politermė	44
2.21 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (VII tirpalas) tirpumo politermė	45
2.22 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (VIII tirpalas) tirpumo politermė	45

2.23 pav. N (visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio) koncentracijos bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose	46
2.24 pav. CaO ir MgO koncentracijos bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose	47
2.25 pav. pH verčių kitimas bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose.....	47
2.26 pav. Kinematinės klampos kitimas bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose .	48
2.27 pav. Biokatyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų tankiai	49
3.1 pav. Bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gamybos technologinė schema.....	52
4.1 pav. Azoto rūgšties ženklėjimas	56
4.2 pav. Azoto dioksido ženklėjimas.....	57

Santrumpų sąrašas

SKT – skystosios kompleksinės trąšos;

ND – nesuskaidytas dolomitas;

KT – kristalizacijos temperatūra;

ARK – amino rūgščių koncentratas.

Ivadas

Kiekvienam laukui, kiekvienam augalui, kiekvienai sėklai ar vaisiui visu augalų vegetacijos periodu reikalingos tam tikros maisto medžiagos, kurių pagrindinis šaltinis yra įvairios trąšos. Augalų maisto medžiagos skirstomos į tris grupes: pagrindinės maisto medžiagos, antrinės maisto medžiagos ir mikroelementai. Labiausiai augalams reikalingas trąšose esantis cheminis elementas – azotas (N), kuris aptinkamas visose augalo ląstelėse, augaliniuose baltymuose bei chlorofiluose. Azotas itin svarbus augalų baltymų sintezei (ši vyksta visu augalo augimo metu) bei siekiant augalui pasisavinti mikroelementus iš dirvožemio ir paskirstyti po visą augalo struktūrą. Būtent todėl azotas dažnai sudaro didžiąją dalį tiek skystųjų, tiek kietųjų trąšų sudėties. Skystosioms azoto trąšoms gaminti tinkama žaliava gali būti dolomitas. Tai karbonatinė, vidutinio kietumo uoliena, sudaryta iš kalcio ir magnio karbonatų (cheminė sudėtis – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), šis priedas praturtina trąšas antrinėmis maisto medžiagomis, kalciumu (CaO) ir magniu (MgO). Be pagrindinių, antrinių augalų maisto medžiagų ir mikroelementų, trąšų sudėtyje gali būti bioaktyviosios medžiagos, kurios gerina kitų trąšose arba dirvožemyje esančių maisto medžiagų asimiliaciją augaluose. Svarbu pabrėžti, kad kartu su trąšomis naudojant bioaktyvias medžiagas tausojama gamta, sprendžiamos ekosistemų tvarumo problemos, vystoma žaliosios chemijos kryptis. Prognozuojama, kad aplinkai draugiškų bioaktyviųjų skystųjų trąšų rinka per ateinančius penkis metus tik didės. Pagrindiniai veiksniai, kurie lemia šios rinkos didėjimą – agroekosistemų tvarumo vystymas, tikslingas ūkininkavimas ir su tuo susijusi didelio efektyvumo trąšų su bioaktyviais priedais ir bakterijomis paklausa.

Darbo tikslas – ištirti ir įvertinti aminorūgščių įtaką skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti literatūros apžvalgą apie skystųjų trąšų poreikį, paskirtį, fizikines chemines savybes, jų gamybos teorinius pagrindus, būdus ir technologijas;
2. parinkti dolomito skaidymo azoto rūgštimi, neutralizavimo ir standartizavimo sąlygas skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti;
3. laboratorinėmis sąlygomis pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas ir ištirti jų cheminę sudėtį ir savybes;
4. ištirti amino rūgščių poveikį skystųjų azoto kalcio magnio trąšų cheminei sudėčiai ir savybėms;
5. pasiūlyti principinę technologinę schemą skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms su amino rūgštimis gaminti ir pateikti technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Pagrindinės ir antrinės maisto medžiagos

Cheminiai elementai, būtini augalams augti, vadinami augalų maisto medžiagomis, kurios skirstomos į tris grupes: pagrindinės maisto medžiagos (azotas, fosforas, kalis), antrinės maisto medžiagos (kalcis, magnis, natris, siera), ir mikroelementai (boras, cinkas, geležis, kobaltas, manganas, molibdenas, varis). Visi išvardinti elementai dalyvauja augalų medžiagų ir energijos apykaitos procesuose, svarbūs augalų augimui ir vystymuisi bei visiems augaluose vykstantiems procesams. Augalams tinkamai augti reikia 14 būtinų maisto medžiagų, iš kurių makroelementai azotas (N), fosforas (P), kalis (K) ir kristalai kalcis (Ca), magnis (Mg) ir siera (S) augalų audiniuose nustatomi gana dideliais kiekiais. Augalų mitybos cikle taip pat labai svarbūs ir mikroelementai, tačiau augalams jų būtini kiekiai nėra dideli [1–3].

1.1.1. Pagrindinės maisto medžiagos (makroelementai)

Azotas (N) – pagrindinis augalų augimo elementas, kuris randamas visose augalų ląstelėse, augaliniuose baltymuose bei chlorofiluose. Priklausomai nuo dirvožemio sąlygų ir augalų rūšies, azotas gali būti pasisavinamas skirtingomis formomis. Augalai pritaikyti augti, kai pH vertė žema, paprastai azotą pasisavina NH^{4+} formos, esant aukštesnei pH vertei, vyrauja NO_3^- pavidalu [4, 5].

Fosforas (P_2O_5) – padeda pernešti energiją iš saulės šviesos į augalus, taip pat stimuliuoja ankstyvą šaknų ir augalų augimą bei pagreitina augalo brandą. Paprastai augalai fosforą iš neutralaus ar šarminio dirvožemio pasisavina hidrofosfatų (HPO_4^-) pavidalu, tačiau tokio fosforo kiekiai labai maži, todėl pagrindinis fosforo šaltinis – trąšos [1, 4].

Kalis (K_2O) – padidina augalų gyvybingumą ir atsparumą ligoms, padeda formuoti ir cirkuliuoti augaluose esančius krakmolus, cukrus ir aliejus bei pagerina subrendusių vaisių kokybę. Kalio dirvožemyje randama labai mažai. Pagrindinis šio elemento šaltiniais tampa kalio chloridas (KCl) dėl ypač nedidelės kainos, o jeigu Cl^- augalams netinka, naudojamas kalio sulfatas (K_2SO_4) [4].

1.1.2. Antrinės maisto medžiagos

Kalcis (CaO) – būtinas geram šaknų augimui ir lapų vystymuisi. Dažnu atveju rūgščiuose dirvožemiuose pastebimas kalcio trūkumas, todėl kaip kalcio šaltiniai gali būti naudojamos kalkės, gipsas, dolomitas ar superfosfatas. Dolomitą tikslinga naudoti, kai pastebimas ne tik kalcio, bet ir magnio trūkumas, tačiau svarbu pabrėžti, kad po ilgo dolomito vartojimo kalcio ir magnio santykis išsibalansuos. Superfosfatas dažniau vartojamas, kai reikalingas ir kalcis, ir fosforas.

Magnis (MgO) – pagrindinis chlorofilo komponentas, gyvybiškai svarbus fotosintezei. Trūkumas dažniausiai fiksuojamas rūgščiuose dirvose bei gausiai naudojant kalio trąšas. Siekiant suteikti augalui tinkamą kiekį magnio, naudojamas magnio oksidas (MgO) arba magnio sulfatas (MgSO_4) [4].

Natris (Na) – didina šakniavaisių cukringumą ir cukraus išeigą, gali pakeisti iki 30 % kalio poreikio. Dirvožemyje natris būna labai nestabilus, todėl yra lengvai išplaunamas, būtent dėl šios priežasties natrio aptinkama mažai, ypač lengvesnės granulometrinės sudėties dirvožemyje [1].

Siera (S) – aminorūgščių sudedamoji dalis, augaliniuose baltymuose dalyvauja augalų energijos gamybos procesuose. Šio elemento trūkumas nėra labai didelė problema dirvožemyje, kuriame yra

daug organinių junginių, tačiau svarbu pabrėžti, kad siera gali būti lengvai išplaunama. Superfosfatas, gipsas, elementinė siera, amoniako sulfatas tai pagrindiniai sieros šaltiniai [4].

1.2. Bioaktyviosios medžiagos

Didelę įtaką augalo augimui ir vystymuisi turi jo hormoninė sistema, veikianti ląstelėje, audinyje bei visame augale. Norint pakeisti augalo augimą ir vystymąsi tam tikra linkme, naudojami augimo reguliatoriai, kurie pakeičia augalo hormonus bei jų kiekį skirtingose augalo dalyse. Augimo reguliatoriai tai biologiškai aktyvios medžiagos, kurių net labai nedideli kiekiai sukelia pakankamai didelius pokyčius augalų augimo ir vystymosi procesuose. Biologiškai aktyvios medžiagos didina augalų atsparumą ligoms, kenkėjams ir nepalankioms klimato sąlygoms, taip pat skatina maisto medžiagų geresnį pasisavinimą, todėl sumažinamas reikalingas trąšų kiekis. Dėl šių išvardintų teigiamų savybių vis dažniau į trąšų sudėtį įtraukiamos įvairios bioaktyviosios medžiagos [6–8].

1.2.1. Aminorūgštys

Atlikus daugybę tyrimų, nustatyta, kad aminorūgštys daro teigiamą įtaką augalo kvėpavimo, fotosintezės, medžiagų apykaitos procesams, taip pat pagreitina baltymų sintezę, taip paskatina augalo augimą bei derliaus formavimąsi. Aminorūgštys gali būti įterpiamos į dirvožemį arba vykdomas jų purškimas ant lapų, kai greitai pašalinamas maisto medžiagų trūkumas augale, nes aminorūgštys lengvai absorbuojamos ir tiesiogiai naudojamos baltymų sintezėje. Jų naudojimas padeda padidinti chlorofilo koncentraciją augale, tokiu būdu padidinamas fotosintezės laipsnis. Aminorūgštys labai svarbios mikroelementų įsisavinimui, nes padeda lengviau absorbuoti ir transportuoti juos visame augalo viduje [8, 9].

1.2.2. Bioaktyvi huminė rūgštis

Augimo stimulatorius gaminamas iš leonarditų (savo sudėtyje turi didelį kiekį huminių ir fulvo rūgščių) bei mikroelementų. Naudojant bioaktyvią huminę rūgštį gerinama augalų fermentų veikla, augimas ir derlingumas, sėklų sudygimo bei šaknų sistemos vystymosi greitis, pagerinamas naudojamų trąšų efektyvumas. Taip pat gerinama dirvožemio struktūra: jo mikrobiologinis aktyvumas, vandens įsisavinimas bei mažinamas herbicidų likutis, toksinės medžiagos. Ši bioaktyvi medžiaga suderinama su daugeliu įprastinių trąšų [10].

1.2.3. Melasa

Melasos sudėtyje gausu skruzdžių, pieno, acto rūgščių, pektininių medžiagų, invertuoto cukraus, betaino ir glutamino rūgščių, todėl ji puikiai gali būti naudojama kaip natūrali biologiškai aktyvi medžiaga. Joje gausu augalų mitybai reikalingų maisto medžiagų (mikroelementų, antrinių maisto medžiagų, taip pat didelė sacharozės, fermentuojamų sacharidų ir rafinozės koncentracija). Melasa didina NPK trąšų pasisavinimą, iš dalies sterilizuoja dirvą ir padidina azoto fiksaciją joje. Paprastos cheminės trąšos mažina dirvožemio derlingumą bei kelia didelę grėsmę agroekologijai, tačiau naudojant melasą ir organines trąšas kartu šių problemų galima išvengti [11, 12].

1.2.4. Paviršiaus aktyviosios medžiagos

Pagalbinės medžiagos, kurios vadinamos purškimo modifikatoriais arba paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis, keičia naudojamų skystųjų trąšų fizikines ir chemines savybes. Taip purškiamas tirpalas geriau prilimpa prie augalo paviršiaus, sumažėja jo nuslydimo nuo lapų ir pasklidimo

aplinkoje tikimybė, pagerėja įsiskverbimas į augalą. Dėl naudojamos paviršių aktyvuojančios medžiagos pasiekiami maksimali nauda iš kiekvieno skystųjų trąšų lašo, didėja trąšų skverbimasis per augalo lapų plaukelius, vaškinį sluoksnį ar kitas lapo paviršiaus struktūras, nevyksta purškiamų trąšų nuosėdų kristalizacija, lėtėja išdžiūvimas ir daugiau išlaikoma drėgmės, taip pat mažėja pesticidų kiekis, kurio yra dirvožemyje [13].

1.3. Skystųjų trąšų savybės

Skystosios trąšos – įvairūs tirpalai, kurie gaunami mineralinių trąšų gavybos proceso metu arba specialiai sumaišius vandeninius tirpalus, kurie savo sudėtyje neturi neištirpusių medžiagų. Šiose trąšose maisto medžiagų santykis parenkamas konkrečiai pagal augalų mitybos biologines savybes ir fiziologinius poreikius. Gaminamos ir naudojamos pagrindiniam ir papildomam tręšimui, tręšimui per lapus, sėkloms apdoroti prieš sėją [1].

Nepriklausomai nuo grupės, visos trąšos pasižymi tik joms vienoms būdingomis savybėmis ir tai leidžia konkrečios markės trąšoms išsiskirti iš visų kitų. Tačiau siekiant apibūdinti bet kokias trąšas, būtina nustatyti pagrindinius rodiklius:

- maisto elementų (N, P₂O₅, K₂O) koncentraciją;
- spalvą;
- trąšų pH;
- reikalingas laikymo sąlygos ir maksimalų sandėliavimo laikotarpį;
- galimybę maišyti kartu su pesticidais ir herbicidais, kitomis trąšomis;
- dirvožemio, substrato ar pasėlių cheminę sudėtį, kuriuose rekomenduojama naudoti konkrečias trąšas.

Išskiriamos ir kelios savybės, skirtos tik konkrečių grupių trąšoms apibūdinti. Analizuojant skystąsias trąšas, taip pat nustatomas tirpalo drumstumas, esdinimas, tankis, klampa bei skystųjų trąšų kristalizacijos temperatūra [14].

Viena iš pagrindinių savybių, apibūdinanti skystąsias trąšas – kristalizacijos temperatūra. Druskų ir tirpalo pusiausvyra turi didelę reikšmę cheminių medžiagų technologijoje. Remiantis trąšas sudarančių komponentų tirpumo pusiausvyros duomenimis, gali būti prognozuojami medžiagų kristalizacijos procesai bei nustatomos skystųjų trąšų savybės (sudėtis, gamybos ir laikymo sąlygos). Atliekant sistemų tirpumo tyrimą, pagal sočiųjų tirpalų, besikristalizuojančių 0 °C temperatūroje, koncentraciją, galima nustatyti skystųjų trąšų markę.

Gamybos metu siekiant gauti skaidrias ir stabilias trąšas, norint išvengti druskų išsikristalizavimo, būtina nuosekliai ir tiksliai dozuoti komponentus ir vandenį, tam tikra seka. Taip pat skystųjų trąšų laikymo ir transportavimo sąlygos labai priklauso nuo klimato, todėl svarbu atsižvelgti ir į tai.

Skystųjų trąšų savybių gerinimui gali būti naudojami įvairūs stabilizatoriai (dažniausiai tai vandenyje tirpūs organiniai junginiai), kurie neleidžia tirpalams susidrumsti ir kristalizuotis (pvz., polivinilo ar etilo alkoholis, kurio į skystąsias trąšas gali būti pridėta 0,005–0,5 %). Siekiant išvengti susidrumstimo ir nuosėdų susidarymo bei korozijos lėtinimui, naudojami įvairūs inhibitoriai [15].

Skystąsias trąšas lyginant su biriomis, pastebima daugybė privalumų:

- vienodžiau įterpiamos į dirvą;

- nesusiguli;
- skystų trąšų gamyba reikalauja mažiau investicijų;
- paprastesnė technologija, gaminant skystąsias trąšas šaltuoju būdu;
- skystosios trąšos gali būti naudojamos su irigaciniu vandeniu [16].

Svarbus yra skystųjų trąšų transportavimo ir sandėliavimo klausimas, todėl pastaruoju metu kuriamos įvairios, naujos kartos skystųjų trąšų talpyklos, viena iš jų – „Flexitank“ talpykla. Ji pagaminta iš tvirto, bet tuo pačiu minkšto bei lengvo polipropileno audinio. Šios talpyklos privalumai – lankstumas ir lengvas svoris. Neužpildyta „Flexitank“ talpykla gali būti lengvai transportuojama sulankstyta ir padėta ant paletės, o užpildyti galima iškart transporto priemonėje, taip pat skirta trąšų sandėliavimui tiek lauke, tiek sandėlyje. Talpyklai priimtinas temperatūrų intervalas nuo –20 °C iki 80 °C, galimas trąšų laikymas tiek laikinas, tiek nuolatinis [17].

1.4. Skystųjų trąšų žaliavos ir gamybos technologijos

1.4.1. Skystųjų trąšų žaliavos

Skystosioms trąšoms gaminti gali būti naudojamos įvairios druskos bei trąšos, kurios savo sudėtyje neturi sunkiųjų metalų ar fluoro. Naudojant tam tikras trąšas būtina atkreipti dėmesį į esančius kondicionavimo priedus: kalcio ir magnio druskas, paviršiaus aktyviausias medžiagas. Tai svarbu, nes jos gali sumažinti kitų komponentų tirpumą bei tam tikrais atvejais sudaryti nuosėdas.

Siekiant pagaminti skystąsias azoto trąšas, kaip žaliavos gali būti naudojama amonio salietra, karbamidas, amonio sulfatas, amoniakas ar amoniakinis vanduo. Naudojant skirtingas žaliavas skystųjų trąšų gamyboje, gali būti nustatomas amoniakinis, nitratinis arba amidinis azotas [16].

Skystosioms trąšoms gaminti tinkama žaliava gali būti dolomitas. Tai karbonatinė, vidutinio kietumo uoliena, sudaryta iš kalcio ir magnio karbonatų (cheminė sudėtis – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), priklausomai nuo radavietės, savo sudėtyje turinti iki 25 % kitų mineralų priemaišų, nuo kurių ir priklauso jo spalva. Dolomitas praturtina skystąsias trąšas antrinėmis maisto medžiagomis, kalciumu (CaO) ir magniumu (MgO), kai dirvoje pastebimas jų trūkumas [18–20].

Gamybos metu labai svarbu pasirinkti ir naudoti tik tokias druskas, kurių tarpusavio tirpumas vandenyje yra geras, nes tai lemia skystųjų trąšų maisto medžiagų kiekį ir santykį. Geriausia trąšų gamyboje naudoti vandenyje tirpius junginius, kuriuose nustatomas tik labai nedidelis maisto medžiagų kiekis, kurių augalai nepasisavina [16].

1.4.2. Skystųjų trąšų gamybos technologijos

Skystosios trąšos gali būti gaminamos naudojant labai įvairias technologijas. Pats paprasčiausias būdas, tai atskirų trąšų dalių sumaišymas bei jų palaikymas tam tikrą laiką. Tokių trąšų gamyboje dažnai naudojami mikrobiologiniai preparatai ar sacharozė. Tačiau šiuo metu kokybiškiausios skystosios organinės trąšos gaminamos naudojant įvairias kavitacijos technologijas. 2016 metais buvo sukurti trąšų gamybos prototipai, siekiant išsiaiškinti, kokią įtaką trąšų kokybei daro gamybos technologijos. Tyrimo metu buvo naudojamos dvi skirtingos technologijos: šarminė hidrolizė naudojant kalio šarmą bei kavitacinė technologija ir įranga. Atlikus bandymus buvo įvertintos skystųjų organinių trąšų prototipų cheminės sudėties rodiklių reikšmės ir nustatyta, kad naudojant šarminę hidrolizę, trąšų pH rodiklio reikšmė buvo kur kas didesnė, lyginant su gauta, kai buvo naudojama tik kavitacinė technologija. Šiuo konkrečiu atveju naudojamos technologijos turėjo

esminę įtaką antrinių maisto medžiagų kiekiui skystosiose trąšose, todėl labai svarbu pasirinkti tinkamą gamybos technologiją visų trąšų gamybos metu.

Lietuvoje skystosios organinės trąšos pradėtos naudoti nuo 2004 metų ir buvo populiariausios ekologinės gamybos ūkiuose kaip priemonė, skirta augalų aprūpinimui svarbiausiomis maisto medžiagomis jų vegetacijos metu [21].

1.4.2.1. Biojodis

Biojodis – tai iš biohumuso vandeninio ekstrakto pagamintas preparatas, praturtintas biologiškai aktyviu jodu, biotransformatoriumi ir mikroelementais. Bendrai šis produktas apsaugo augalų dygimo metu nuo ligų, o bioaktyvi medžiaga (aktyvintas jodas) skatina šaknų augimą, maisto medžiagų pasisavinimą, taip pat veikia kaip sterilizatorius. Biojodžio sudedamosios dalys – vandeninis biohumuso ekstraktas, biotransformatorius ir biologiškai aktyvus jodas. Šių skystųjų organinių trąšų gamyba gana paprasta, prieš naudojimą sumaišomos visos sudedamosios dalys ir gautas mišinys palaikomas 24 valandas. Ištyrus šio preparato cheminę sudėtį nustatyta, kad pagrindą sudaro organinės medžiagos 5–8 %, o azoto yra 0,85–1,5 %, fosforo – 0,82–1,5 %, kalio 0,15–0,7 %, biologiškai aktyvaus jodo fiksuojamas 0,10–0,75 mg l⁻¹ kiekis. Biojodžio tirpalu gali būti purškiami augalai arba apveliamos sėklos [22].

Taip pat skystosios trąšos gali būti gaminamos naudojant įvairius technologinius agregatus. Tam tikros schemos ir gamybos aprašymai pateikiami toliau.

1.4.2.2. Karbamido tirpalo (AUS) gamyba

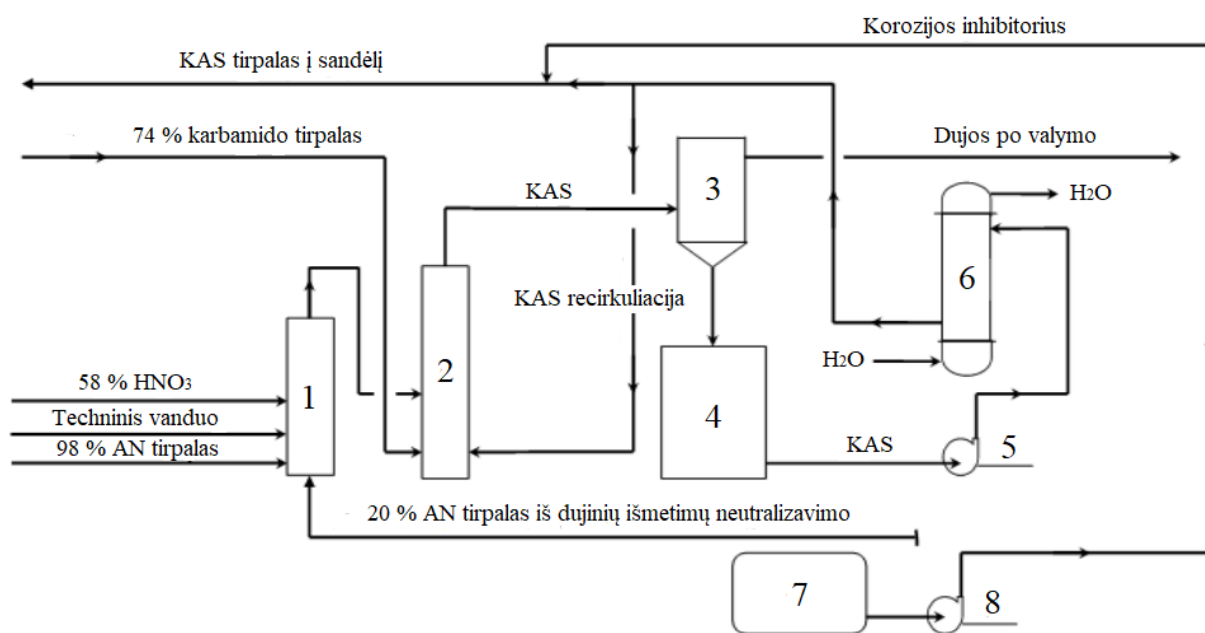
Periodinis gamybos procesas vykdomas trimis etapais: koncentruoto karbamido tirpalo ir bedruskio vandens sumaišymas srautiniame sumaišytuve, gauto tirpalo aušinimas, sukauptas specialiose talpyklose (atidavimas vartotojams). Karbamido tirpalo gamyba vykdoma naudojant fizikinį sumaišymo-skiedimo procesą, kurio metu naudojamas ne mažesnės nei 72 % koncentracijos karbamido tirpalas, kuris dažniausiai tiekiamas iš karbamido gamybos įrenginio. Pagal nustatytą santykį, maišytuve, kuriame įrengta nerūdijančio plieno įkrova, sumaišomas koncentruotas karbamido tirpalas su bedruskiu vandeniu. Gautas mišinys tiekiamas į aušintuvą, kuriame naudojamas apytakinis vanduo ir tirpalas atvėsinamas iki 15–30 °C temperatūros. Gautas tirpalas savitaka nukreipiamas į karbamido tirpalo talpyklą, kurioje gali būti laikomas tam tikrą laiką arba iš karto atiduodamas vartotojams.

1.4.2.3. Karbamido-amonio salietros (KAS) gamyba

Nepertraukiamo KAS gamybos proceso principas – fizinis karšto karbamido ir amonio nitrato sumaišymas tam tikru reikiamu santykiu, kai gaunamas perteklinis amoniako kiekis neutralizuojamas azoto rūgštimi. Principinė karbamido-amonio salietros gamybos technologinė schema pateikiama 1.1 paveiksle.

KAS gamyboje naudojami tirpalai sumaišomi dviejose, lygiagrečiai veikiančiose technologinėse linijose. Vieną liniją sudaro du nuosekliai sujungti srautiniai maišytuvai, separatorius, KAS talpyklos, vėsinimo, tirpalų transportavimo siurbliai, taip pat sumontuota korozijos inhibitoriaus talpykla, kuri skirta abiem technologinėms linijoms. Maišytuve vykdomas amonio nitrato tirpalo, kurio temperatūra 120–170 °C, sumaišymas su vandeniu ir azoto rūgštimi. Gautas mišinys kitame maišytuve sumaišomas su 80–120 °C temperatūros karbamido tirpalu. Toliau separatoriuje

vykdomas CO₂ ir NH₃ dujų atskyrimas nuo skystosios fazės. Dujinė fazė nukreipiama į skruberį-neutralizatorių, kurio viršutinėje dalyje laistomas atvėsintas šaldytuve, nuolat rūgštinamas amonio nitrato tirpalas su nesureagavusia amoniako dalimi. Dujinė fazė patenka į skruberio apatinę dalį, prateka per kasetines lėkštes, kuriose laistoma vandeniu ir per žvakę išleidžiama į aplinkos orą. Separatoriuje atskirta skysta fazė nukreipiama į KAS tirpalo talpyklą, o iš jos tiekiami į šaldytuvą. Atvėsintas KAS tirpalas skaidomas į recirkuliacinį (gražinamas į maišytuvą amonio nitrato bei karbamido tirpalo sumaišymo temperatūros palaikymui) ir pagrindinį (produkcinį), kuris prisotinamas reikiamu korozijos inhibitoriaus kiekiu ir nukreipiamas vamzdynu į sandėlį [23].

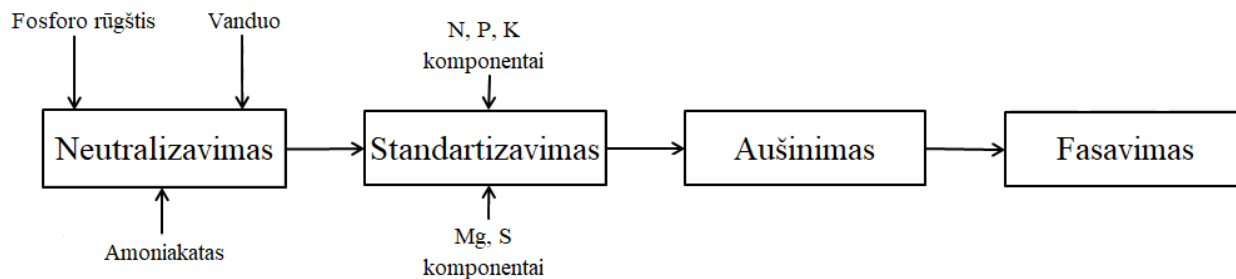


1.1 pav. Karbamido-amonio salietros (KAS) gamybos principinė technologinė schema

1, 2 – srautiniai maišytuvai (4 vnt.); 3 – separatorius (2 vnt.); 4 – KAS talpykla (2 vnt.); 5 – išcentrinis siurblys (4 vnt.); 6 – šaldytuvas (2 vnt.); 7 – inhibitoriaus talpykla (1 vnt.); 8 – siurblys dozatorius (4 vnt.)

1.4.2.4. Skystųjų kompleksinių trąšų gamyba iš amoniakato ir fosforo rūgšties

Skystųjų kompleksinių trąšų (SKT) gamyboje gali būti naudojami skirtingos sudėties amoniakatai. Jų sudėtis parenkama pagal tai, kokios medžiagos reikalingos tam tikroms kompleksinėms trąšoms pagaminti. Amoniakato sudėtyje paprastai būna: amoniakas, amonio nitratas ir vanduo, tačiau siekiant didesnės azoto koncentracijos trąšose, į amoniakato sudėtį gali būti įvedamas ir karbamidas. Principinė SKT gamyba pateikiama 1.2 paveiksle.

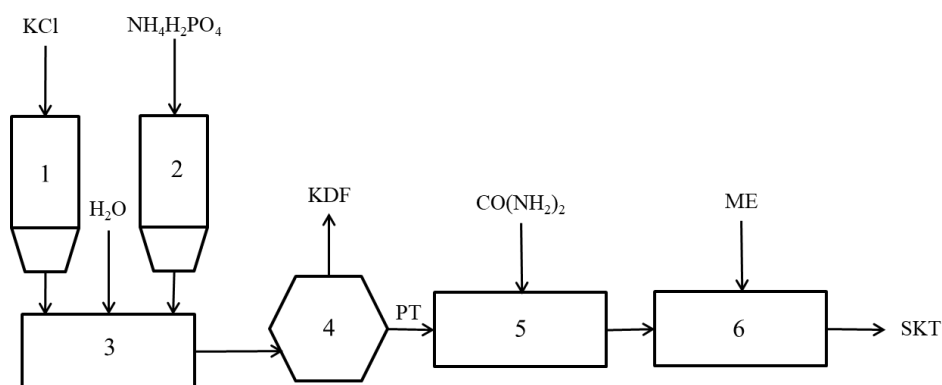


1.2 pav. SKT gamybos principinė schema

Siekiant gauti SKT, amoniakaitai yra neutralizuojami fosforo rūgštimi. Tokių trąšų gamyba analogiška tradicinei gamybos technologijai, kai amoniakas arba amoniakinis vanduo neutralizuojamas fosforo rūgštimi, gali būti naudojami net tie patys gamybos įrenginiai [16].

1.4.2.5. Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas naudojant chemijos pramonės atliekas

Chemijos pramonėje įvairių produktų gamybos metu gaunamos atliekos, kuriose dažnu atveju būna pagrindinių augalų maisto medžiagų, jas galima panaudoti naujų skystųjų trąšų gamyboje. Vykdamas kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją, susidaro kietoji fazė, kurioje yra kalio dihidrofosfatų kristalų ir skystoji fazė. Kadangi susidariusiose fazėse aptinkamas pagrindinių augalų maisto medžiagų tam tikras kiekis, jos naudojamos skystųjų trąšų gamybai. Skystojoje fazėje fiksuojama tik labai nedidelė azoto koncentracija, 1,2–1,45 %. Siekiant padidinti turimoje fazėje azoto koncentraciją, pridedama iki 10 % karbamido (kiekis priklauso nuo to, kokios markės trąšas norime gauti). Ištyrus visus skystosioms trąšoms gaminti svarbius parametrus: kristalizacijos temperatūrą, klampą, tankį, pH, agrocheminį įvertinimą, nustatyta, kad konversijos metu susidariusios atliekos tinkamos skystųjų trąšų gamybai (1.3 paveikslas).



1.3 pav. Skystųjų trąšų gavimas naudojant chemijos pramonės atliekas [24]

1, 2 – žaliavų dozatoriai; 3 – konversijos reaktorius; 4 – filtras; 5 – reaktorius; 6 – standartizatorius

SKT gamyba pradeda nuo žaliavų, kalio chlorido, amonio dihidrofosfato ir vandens tiekimo į reaktorių (3), kuriame ištirpinamos druskos ir vykdoma konversijos reakcija. Įvykus reakcijai, filtre (4) atskiriamas pokristalizacinis tirpalas, kuris tiekiamas į reaktorių (5), į kurį taip pat dozuojamas nustatytas karbamido kiekis. Pagaminamos SKT tiekiamos į standartizatorių (6), kuriame, esant poreikiui, trąšos gali būti praturtintos pageidaujama mikroelementais. Gautos trąšos tiekiamos į pakavimo skyrių ir į sandėlį [24].

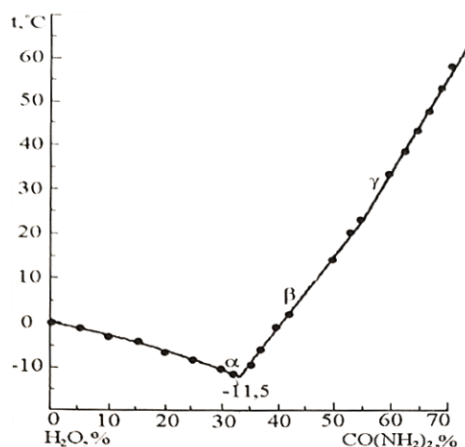
1.5. Skystųjų trąšų komponentų tirpumo politermės

Skystųjų trąšų kristalizacijos temperatūrą lemia trąšų sudėtinųjų komponentų tirpumas vandenyje, dėl šios priežasties tiriamas naudojamų druskų tirpumas maksimaliai koncentracijai nustatyti.

1.5.1. Dvikomponentės sistemos

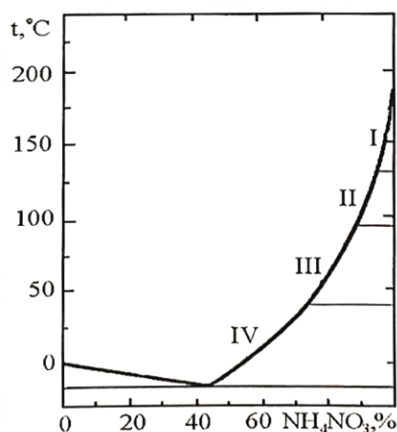
Azoto koncentracijai didinti gali būti papildomai pridedama karbamido ir amonio nitrato, todėl reikia žinoti šių druskų tirpumą dvikomponentėse sistemose.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermėje (1.4 pav.) eutektinis taškas fiksuojamas esant $-11,5^\circ\text{C}$ temperatūrai ir 32,8 % karbamido koncentracijai. Karbamido kristalizacijos kreivės dešinėje politermės šakoje yra du lūžio taškai: pirmasis $+1,3^\circ\text{C}$ temperatūroje, kai karbamido koncentracija – 40,9 %, antrasis $+22,4^\circ\text{C}$ temperatūroje, kai karbamido koncentracija – 53,6 %. Šių lūžių atsiradimo priežastis – modifikacijų perėjimai.



1.4 pav. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermė

$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos eutektiniame taške fiksuojama 42,2 % amonio nitrato koncentracija, esant $-16,9^\circ\text{C}$ temperatūrai (1.5 pav.). Kairioji politermės dalis yra ledo, o dešinioji – amonio nitrato kristalizacijos kreivės. Amonio nitrato kristalizacijos dalyje fiksuojami trys lūžio taškai, kurie atitinka modifikacijų perėjimus, esant tam tikroms temperatūroms (I→II, esant $125,8^\circ\text{C}$; II→III, esant $84,2^\circ\text{C}$; III→IV, esant $32,2^\circ\text{C}$) [25].



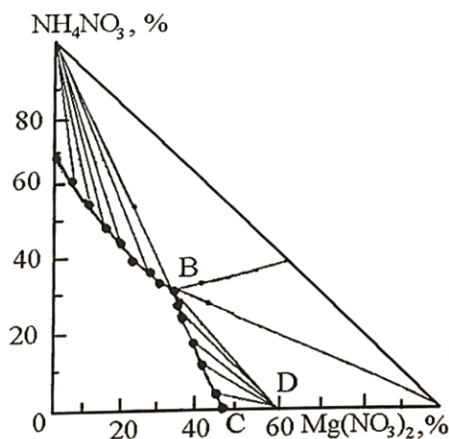
1.5 pav. $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermė

1.5.2. Trikomponentės sistemos

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistema ištirta izoterminiu būdu bei aprašyta įvairiuose literatūros šaltiniuose. Sistemos tirtos temperatūros intervalas nuo 0°C iki $+75^\circ\text{C}$, joje kristalizuojasi įvairios

druskos ir kristalhidračiai (NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

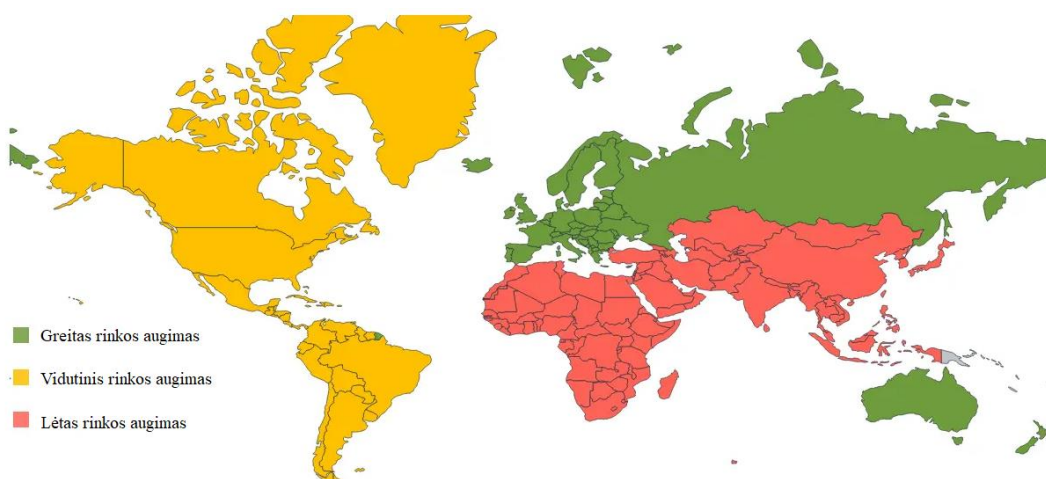
1.6 paveiksle pateikta $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos tirpumo politermė, kuriose duomenys pateikti 0–25 °C temperatūroje. Kristalizacijos metu susidaro kietosios fazės (NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$).



1.6 pav. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemos politermė

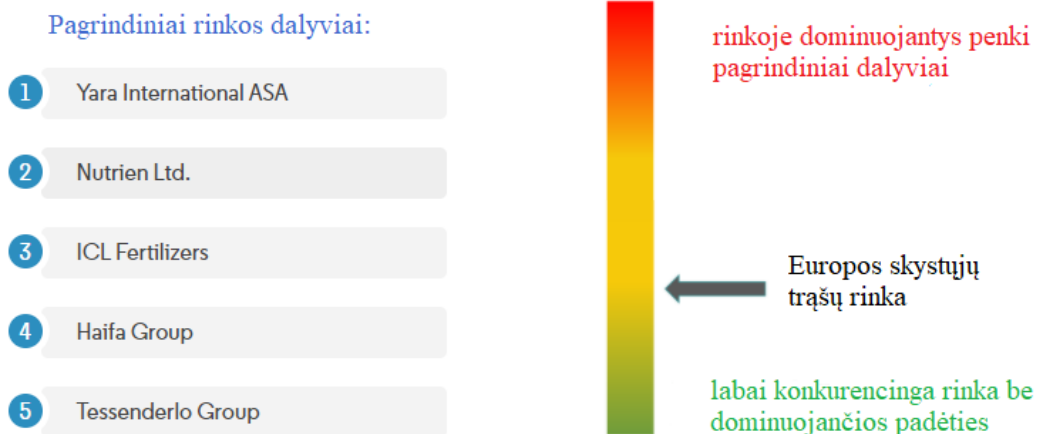
1.6. Skystųjų trąšų tendencijos, asortimentas

Didžiausia skystųjų trąšų rinka vyrauja Azijos ir Ramiojo vandenyno regionuose, kuriems tenka 38,4 % visos pasaulio rinkos. Prognozuojama, kad būtent šiuose regionuose skystųjų trąšų rinka ir toliau sparčiai augs (1.7 pav.). 46,5 % regionui tenkančios rinkos užima Kinija, o Australijai tenka mažiausias procentas.



1.7 pav. Skystųjų trąšų rinkos augimas ateityje [26]

Pasaulinė skystųjų trąšų rinka yra šiek tiek susiskaldžiusi, vadovauja didžiausios šios rinkos įmonės: „Yara International“, „Nutrien Ltd“, „Haifa Chemicals“ ir kitos (1.8 pav.) [26].



1.8 pav. Skystųjų trąšų rinkos dalyviai

Šios įmonės sutelkia dėmesį į įrengimų plėtrą bei naujų produktų kūrimą, tokiu būdu siekdamas stabiliai įsitvirtinti visoje rinkoje, pavyzdžiui, įmonė „Borealis L.A.T“ 2018 metais išleido žemės ūkio įrankį „NutriGuide“, kuriuo ūkininkas galėtų optimizuoti trąšų naudojimą, įskaitant ir skystąsias trąšas. Mažesnės įmonės „Rural Liquid Fertilizers“ ir „Nutri-Tech Solutions“ taip pat yra rinkos dalyvės, tačiau užima kiek mažesnę rinkos dalį. Čia vyrauja didžiausia konkurencija, o dominavimas rinkoje neįmanomas [26, 27].

Lietuvoje platų skystųjų trąšų asortimentą turi UAB „Agrochema“. Įmonė siūlo kokybiškas trąšas ir taip užsitikrina lyderio pozicijas Lietuvos skystųjų trąšų rinkoje, į kurią pateikia daugiau kaip 95 % skystųjų trąšų. „Agrochema“ siūlo net 11 skirtingų skystųjų trąšų ūkiui ir 12 sodui.

Ūkiui skirtos skystosios trąšos: Lietuviškasis KAS-32, Lyderis (7 skirtingos sudėties), amonio polifosfatas, amonio tiosulfatas (2 skirtingos markės). 1.1 lentelėje pateikiamos UAB „Agrochema“ siūlomos skystosios trąšos ūkiui bei jų sudėtis.

1.1 lentelė. Skystųjų trąšų asortimentas ūkiui

Skystos trąšos ūkiui	Visuminio azoto (N) kiekis, %	Sieros (S) kiekis, %	Fosforo (P ₂ O ₅) kiekis, %	Kalio (K ₂ O) kiekis, %
Lietuviškasis KAS-32	32			
Lyderis 30 + S2,5	30	2,5		
Lyderis 27 + S6	27	6		
Lyderis 25 + S3	25	3		
Lyderis 9-9-9	9		9	9
Lyderis 19-3-5	19		3	5
Lyderis 6-20-5	6		20	5
Lyderis 4-10-12	4		10	12
Amonio polifosfatas (NP11-37)	11		37	
Amonio tiosulfatas (N12+S26)	12	26		
Amonio tiosulfatas (N11,5+S24,5)	11,5	24,5		

Sodui skirtos skystosios trąšos: mikroelementų tirpalas daigams, žydinčioms gėlėms, lapiniams ir dekoratyviniams augalams, spygliuočiams ir papartiniams augalams, kaktusams ir sukulentams, vijokliniams augalams, rožėms, pelargonijoms ir begonijoms, gėlėms ir dekoratyviniams augalams, gėlių pražydinimui, daržovėms. Šios trąšos praturtintos pagrindinėmis maisto medžiagomis ir nedideliais kiekiais mikroelementų (pvz., daržovėms skirtų skystųjų trąšų sudėtis, %: suminis azotas (N) – 5,0±0, fosforo pentoksidas (P₂O₅) – 3,0±0,3, kalio oksidas (K₂O) – 7,0±0,7, magnio oksidas (MgO) – 0,3–0,5. Mikroelementai, mg/l: boras (B) – 94±23, cinkas (Zn) – 105±23, kobaltas (Co) – 23±6, manganas (Mn) – 164±35, molibdenas (Mo) – 59±12, varis (Cu) – 117±23) [28].

Prognozuojama, kad skystųjų trąšų rinka per ateinančius penkis metus tik didės. 2020 metais šios rinkos vertė siekė 2,4 mlrd. JAV dolerių, o tikimasi, kad iki 2025 metų sieks net 3,0 mlrd. Auganti didelio efektyvumo trąšų paklausa, tikslingas ūkininkavimas, didėjantis aplinkosaugos klausimas, tai veiksniai, kurie lemia tokį šios rinkos vertės padidėjimą. Tačiau atsižvelgiant į dabartinę situaciją visame pasaulyje, manoma, kad vyraujančios COVID-19 pandemijos protrūkis paveiks pasaulinę skystųjų trąšų pramonę. Dėl nustatytų blokavimų tiekimo grandinė sutriko daugelyje valstybių. Nepaisant apribojimų, daugeliui bendrovių pavyksta vykdyti pardavimus ir stengiamasi visą dėmesį sutelkti į ateities planų vykdymą [29].

Įvertinus pateiktą informaciją, buvo suformuotas šio darbo tikslas – ištirti ir įvertinti aminorūgščių įtaką skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms.

2. Tiriemoji dalis

2.1. Metodinė dalis

2.1.1. Naudotos medžiagos

Atliekant visus tyrimus buvo naudojamos šios medžiagos:

- Petrašiūnų karjero dolomitas (degtas (<0,25 mm frakcija), nedegtas (2–3,15 mm frakcija), nedegtas smulkintas (<0,25 mm frakcija));
- azoto rūgštis (HNO₃) – chemiškai gryna, 65 % koncentracijos, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- amoniakinis vanduo (NH₃ · H₂O) – chemiškai grynus, 25 % koncentracijos, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- karbamidas (CO(NH₂)₂) – chemiškai švarus, importuotojas – UAB „Labochema“;
- amonio nitratas (NH₄NO₃) – chemiškai grynus, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- kalio nitratas (KNO₃) – chemiškai grynus, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentratas – gamintojas – „Daymsa“, Ispanija;
- natrio hidroksido tirpalas (NaOH) – chemiškai grynus, 40 % koncentracijos, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- boro rūgštis (H₃BO₃) – chemiškai gryna, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- druskos rūgšties tirpalas (HCl) – 0,1N fiksanas, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- Devardos lydinys;
- sieros rūgštis (H₂SO₄) – chemiškai gryna, 96 % koncentracijos, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- kalio šarmo tirpalas (KOH) – chemiškai grynus, 2 mol/dm³, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- kalkonkarboksilinės rūgšties indikatorius;
- amonio chloridas (NH₄Cl) – chemiškai grynus, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- tamsiai mėlyno chromogeno indikatorius;
- trilonas B (H₂C₁₀H₁₂O₈N₂ · 2H₂O) – chemiškai grynus, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- kalio chloridas (KCl) – chemiškai grynus, importuotojas – UAB „Eurochemicals“;
- sausas ledas;
- žemės ūkio kilmės etilo alkoholis – gamintojas – UAB „Stumbras“;
- distiliuotas vanduo (H₂O) – distiliuojamas laboratorijoje, naudojamas distiliatorius Qasel-3.

2.1.2. Naudotos metodikos

2.1.2.1. Dolomito skaidymas

Dolomito skaidomo azoto rūgštimi procesas vykdomas traukos spintoje, aplinkos temperatūroje (t. y. 20–25 °C). Dolomito skaidymo azoto rūgštimi metu vyksta šios dvi pagrindinės cheminės reakcijos:



Pagal stochiometriją buvo apskaičiuojamas reikalingas azoto rūgštis kiekis, tačiau pagal cheminę sudėtį dolomite be pagrindinių komponentų, kalcio ir magnio karbonatų, yra priemaišų, todėl tam tikrais atvejais skaidymui buvo naudotas didesnis azoto rūgštis kiekis, nei apskaičiuotas pagal (1) ir (2) reakcijų lygtis [15].

2.1.2.2. Cheminės analizės metodai

Azoto, kalio, kalcio ir magnio koncentracijai nustatyti naudoti cheminės analizės metodai. Azoto koncentracija nustatyta Kjeldal'o metodu. Visuminio azoto koncentracijos nustatymui mineralizatoriuje, koncentruota sieros rūgštimi, vykdomas amidinio azoto skaidymas iki amoniakinio, o naudojant Devardos lydinį nitratinis azotas redukuojamas iki amoniakinio azoto šarminėje aplinkoje. Visas azotas distiliuojamas į boro rūgštis tirpalą, o jo kiekis nustatomas titruojant druskos rūgštis tirpalu. Amoniakinio azoto koncentracija nustatoma, kai amoniakinis azotas iš karto distiliuojamas į boro rūgštis tirpalą ir jo kiekis titruojamas druskos rūgštimi. Visuminio ir amoniakinio azoto kiekis masės dalimis apskaičiuojamas pagal formules (1) ir (2) [30]:

$$N_V = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \% \quad (1)$$

$$N_{NH_3^+} = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \% \quad (2)$$

čia: V – druskos rūgštis tirpalo tūris, sunaudotas analizuojamojo tirpalo titravimui, ml; V_0 – druskos rūgštis tirpalo tūris, sunaudotas tuščiojo tirpalo titravimui, ml; K – pataisos koeficientas; m – trąšų bandinio masė, g.

Kalio koncentracija buvo nustatyta liepsnos fotometriniu metodu, analizuojamą tirpalą įpurškiant į liepsną, kuri yra atomų sužadavimo šaltinis. Koncentracijos nustatymui buvo sudaromas gradavimo grafikas, naudojant „Flame Photometer Models PFP7“ aparatą. Kalio masės dalis (perskaičiuota kaip K_2O) apskaičiuojama pagal (3) formulę:

$$C_{K_2O} = \frac{b_1 \cdot 1,205 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 2} \cdot 100, \% \quad (3)$$

čia: b_1 – kalio koncentracija analizuojamame bandinyje, nustatyta gradavimo grafiko, mg/ml; m – analizei paimta bandinio masė, g.

Kalcio ir magnio oksidų koncentracija nustatyta kompleksonometrinio titravimo metodu, naudojant skirtingus indikatorius. Kalcio oksidų koncentracijos nustatymui į kūginę kolbą buvo įpilama 25 ml tiriamojo tirpalo, 60–70 ml H_2O , 10 ml KOH (2 mol/dm^3) bei įberiamas nedidelis kiekis kalkonkarboksilinės rūgštis indikatoriaus. Toliau buvo vykdomas titravimas trilono B tirpalu ir stebimas spalvos pokytis iš violetinės į mėlyną. Magnio oksidai buvo nustatyti analogiškai, tik vietoje kalio šarmo naudotas amoniako buferinis tirpalas ir tamsiai mėlyno chromogeno indikatorius. Spalvos perėjimas buvo iš avietinės į violetinę. CaO ir MgO koncentracijos apskaičiuojama pagal formules (4) ir (5):

$$\text{CaO} = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0014 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25}, \% \quad (4)$$

$$\text{MgO} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0,001 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25}, \% \quad (5)$$

čia: V_1 – trilono B kiekis sunaudotas kalcio titravimui, ml; V_2 – trilono B kiekis sunaudotas kalcio ir magnio titravimui, ml; K – trilono B pataisos koeficientas; m – medžiagos masė, g.

2.1.2.3. Instrumentinės analizės metodai

Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracijos nustatytos naudojant „Perkin Elmer Analyst 400“ prietaisą, kai elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija vyksta analizuojamos medžiagos atomais. AAS metodu nustatytos švino, kadmio, geležies, chromo, mangano, nikelio, vario, cinko, kobalto koncentracijos.

2.1.2.4. Fizikinių savybių nustatymo metodai

Vykdamas azoto turinčių medžiagų ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4NO_3 , KNO_3) tirpumo daugiakomponentėje sistemoje $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ tyrimus, buvo nustatoma (skystojoje fazėje) didžiausia galima šių druskų koncentracija. Pasirinkta druska (didinant jos koncentraciją iki tam tikro procento) tirpinama neutralizuotame skaidytame tirpale ir atliekamas mišinio kristalizacijos temperatūros nustatymas (fiksuoja pirmojo kristalo atsiradimo bei paskutinio kristalo išnykimo temperatūros). Gautas kristalizacijos temperatūros rezultatas – trijų pasikartojančių bandymų aritmetinis vidurkis.

Šaldomieji mišiniai:

- žemoms temperatūroms pasiekti naudojamas druskos (NaCl) ir ledo mišinys, pasiekama temperatūra iki $-21,2$ °C;
- ypač žemoms temperatūroms pasiekti naudojamas spiritas ir sausas ledas (CO_2 dujos leidžiamos į specialų indą), pasiekama temperatūra iki -50 °C.

Tarpinių tirpalų ir galutinių produktų fizikinėms savybėms nustatyti naudoti šie metodai: stikliniu kapiliariniu viskozimetru nustatyta klampa, pH-metru „HANNA pH211“ išmatuota vandenilio jonų koncentracija, aerometrais nustatytas tirpalų tankis [15].

2.1.2.5. Statistinių duomenų apdorojimas

Atliekant mokslinį tyrimą, būtina surinkti duomenis, atlikti jų analizę, kuri leistų atsakyti į tyrimo metu nagrinėjamus klausimus, svarbu pasirinkti tinkamą statistinį metodą, skirtą duomenų analizei atlikti bei teisingai interpretuoti tyrimo metu gautus rezultatus. Siekiant tinkamai atlikti tyrimo metu gautų rezultatų analizę ir gauti matematiškai patikimas priklausomybes, turi būti atsižvelgta į tam tikras sąlygas (tarp tyrimo rezultatų turi būti stochastinis nepriklausomumas bei rezultatai turi būti pasiskirstę pagal normalųjį dėsnį). Gautų eksperimento duomenų analizė iš esmės yra matematinis uždavinys, kurio tikslas nustatyti sąryšį tarp gautų duomenų ir tiriamojo reiškinio ypatybių. Tyrimo metu gauti rezultatai turi būti pastovūs, o jeigu gaunamas ryškiai išsiskiriantis rezultatas, vykdomas jo atmetimas. Atliekant bet kokius tyrimus, gautas rezultatas – trijų pasikartojančių bandymų aritmetinis vidurkis, o grafikuose rezultatai pateikiami su $p < 0,05$ reikšmingumu [31, 32].

2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Dolomito skaidymo sąlygų nustatymas

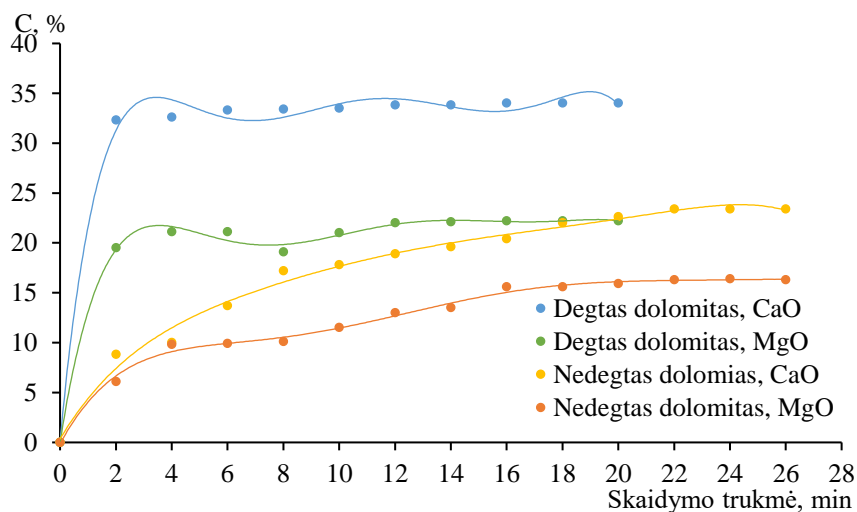
Tiriamajame darbe buvo naudotas degtas ir nedegtas (2–3,15 mm dydžio dalelės) Petrašiūnų karjero dolomitas. Šis buvo skaidomas skirtingos koncentracijos (20–50 %) azoto rūgštimi, siekiant nustatyti rūgšties koncentraciją, kuriai esant procesas vyksta greičiausiai. Skaidymo proceso trukmei nustatyti buvo naudojama 1 g degto arba nedegto dolomito, užpilto 50 ml įvairios koncentracijos azoto rūgšties. Rūgštis perteklius leido eliminuoti difuzijos stadiją ir stebėti tik skaidymo procesą. Skaidymo metu skyrėsi ne tik CO₂, bet ir rusvos NO₂ dujos. Reakcijos pabaiga fiksuojama, kai stebint vizualiai nesiskiria jokios dujos (2.1 lentelė). Reakcijos mišinys buvo nuolat maišomas ir fiksuojamas temperatūros kitimas – nuo aplinkos temperatūros (20–25 °C) pakilo iki 45–50 °C. Pasibaigus skaidymo procesui visuose skaidymo tirpaluose buvo nustatyta kalcio ir magnio oksidų koncentracija. Gauti rezultatai parodė, kad naudojant didesnės koncentracijos azoto rūgštį po truputį ilgėja skaidymo trukmė ir nežymiai didėja kalcio ir magnio oksidų koncentracija. Šie du parametrai skiriasi degto ir nedegto dolomito atveju, gauti rezultatai pateikiami 2.1 lentelėje. Skaidant degtą dolomitą, procesas intensyviai (skiriantis dujoms) vyksta nuo 10 iki 15 minučių ir kalcio oksido koncentracija didėja nuo 36,6 % iki 41,0 %, o magnio oksido – nuo 26,5 % iki 29,7 %. Degto dolomito skaidymas, išskirtinai ilgai – 21 minutes., vyksta kai naudojama labai praskiesta (20 %) azoto rūgštis. Norint palyginti kaip skiriasi dolomito skaidymo trukmė priklausomai nuo dolomito apdorojimo (degtas ar nedegtas, bet smulkintas iki 2–3,15 mm dydžio dalelių), tos pačios koncentracijos azoto rūgštimi buvo skaidomas ir nedegtas dolomitas. Nedegto dolomito skaidymas vyksta beveik 4 kartus ilgiau, t. y., 59–66 minutes, o kalcio ir magnio oksidų koncentracija yra mažesnė atitinkamai – 30,1–32,1 % CaO ir 17,8–20,4 % MgO. Reikia pažymėti, kad naudojant 37–38 % koncentracijos rūgštį, nustatyta dolomito skaidymo trukmė yra tik 44–45 minutės.

2.1 lentelė. Skaidymo trukmės ir kalcio, magnio oksidų koncentracijos

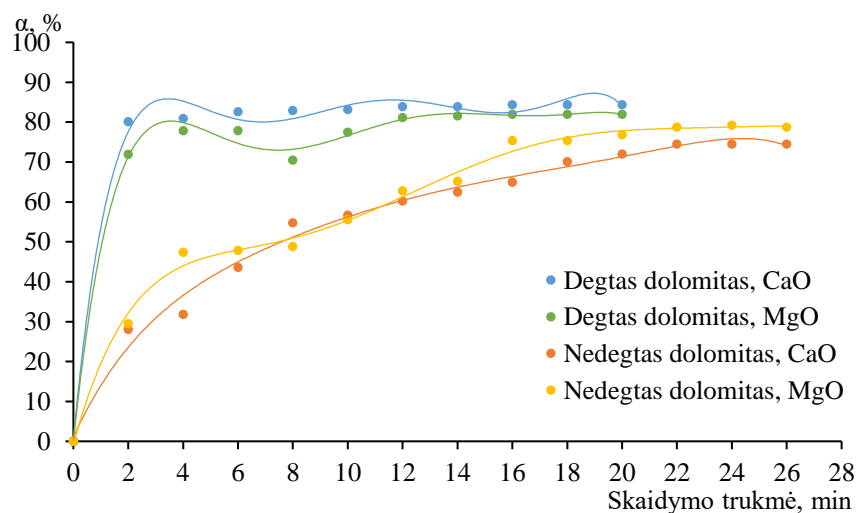
Degtas dolomitas				Nedegtas dolomitas			
C _{HNO₃} , %	Skaidymo trukmė, min.	CaO, %	MgO, %	C _{HNO₃} , %	Skaidymo trukmė, min.	CaO, %	MgO, %
20	21	36,6	26,0	20	59	30,3	17,8
33	10	39,6	26,5	34	58	30,1	19,2
34	10	40,3	27,1	35	51	30,4	19,3
35	12	39,7	27,1	36	46	30,8	19,3
36	12	39,8	27,1	37	44	31,4	20,7
40	13	40,0	29,2	38	45	31,2	18,9
45	13	40,8	27,4	40	52	31,4	19,8
50	15	41,0	29,7	45	58	31,4	19,8
				50	66	32,1	20,4

Norint gauti skaidymo proceso kinetikos kreives, buvo pasirinktos tam tikros azoto rūgšties koncentracijos (34 % degtam ir 37 % nedegtam dolomitui) ir tiriamas kalcio ir magnio oksidų koncentracijos pokytis per laiką. Reikalingas azoto rūgšties kiekis (100 % pagal stochiometriją)

apskaičiuotas pagal vykstančias chemines reakcijos lygtis (1) ir (2). Bandinys CaO ir MgO koncentracijų nustatymui iš skaidymo mišinio buvo imamas kas 2 minutes, kol oksidų koncentracija nebekito. Gauti rezultatai pateikti 2.1 ir 2.2 paveiksluose.



2.1 pav. CaO ir MgO koncentracijos kitimas, esant skirtingai skaidymo trukmei



2.2 pav. Reakcijos laipsnio kitimas, esant skirtingai skaidymo trukmei

Iš 2.1 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad degto dolomito su 34 % koncentracijos rūgštimi reakcija pradžioje vyksta labai greitai ir jau per pirmąsias 2 minutes suskaidomas beveik visas dolomitas, o po 16 minučių nustoja keistis ir yra 34,0 % CaO ir 22,2 % MgO. Skaidant nedegtą dolomitą procesas vyksta daug lėčiau, nes per pirmąsias 2 minutes skaidymo tirpale yra tik 8,8 % CaO ir 6,1 % MgO. Nedegto dolomito skaidymas 37 % koncentracijos azoto rūgštimi pasibaigia po 22 minučių, kai nusistovi oksidų koncentracijos: 23,4 % CaO ir 16,4 % MgO. Šiomis sąlygomis nustatytos kalcio ir magnio oksidų koncentracijos yra mažesnės lyginant su rezultatais, kurie pateikti 2.1 lentelėje. 2.2 paveiksle pateiktas dolomito skaidymo azoto rūgštimi skilimo laipsnio pokytis priklauso nuo skaidymo trukmės. Degto dolomito skilimo laipsnis jau per pirmąsias 2 minutes tampa beveik maksimalus, o nedegtas dolomitas skyla palaipsniui, aukščiausias skilimo laipsnis nustatomas tik po 24 minučių.

Siekiant gauti maksimalų dolomito suskaidymo laipsnį, toliau reakcija buvo vykdoma esant 120, 130 ir 140 % normai pagal stochiometriją ir prailgintai skaidymo trukmei (naudojamos tos pačios azoto rūgšties koncentracijos: 34 % degtam, 37 % nedegtam dolomitui). Šiomis sąlygomis gauti rezultatai pateikiami 2.2 lentelėje. Visiškai pasibaigus dujų skylimuisi buvo fiksuojama skaidymosi trukmė, atliekamas kalcio, magnio oksidų ir azoto koncentracijų nustatymas. Matyti, kad esant didesniam azoto rūgšties pertekliui skaidymo trukmė trumpiausia, o kalcio ir magnio oksidų koncentracijos didžiausios. Šis dėsniumas galioja tiek degto, tiek ir nedegto dolomito skaidymo atveju.

2.2 lentelė. Dolomito skaidymo tirpalų cheminė sudėtis, kai naudojamas skirtingas azoto rūgšties perteklius

Azoto rūgšties perteklius, %	Degtas dolomitas				Nedegtas dolomitas			
	Skaidymo trukmė, min.	CaO, %	MgO, %	N, %	Skaidymo trukmė, min.	CaO, %	MgO, %	N, %
20	90	31,0	17,5	1,5	282	22,6	14,1	1,1
30	28	33,2	19,2	1,9	187	23,5	14,2	1,5
40	18	33,7	20,0	2,1	138	24,0	15,0	1,8

Buvo gauti šeši skirtingi dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalai. Siekiant išsiaiškinti, kokią įtaką šiems tirpalams daro skirtingas azoto rūgšties perteklius, nustatytos fizikinės cheminės savybės: kinematinė klampa bei tirpalų tankis. Iš 2.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad skirtingas azoto rūgšties perteklius neturėjo labai didelės reikšmės tirpalų kinematinei klampai, nes vertės skiriasi tik labai nežymiai, tačiau skaidymo tirpalų tankis mažėja, kai rūgšties perteklius didėja. Prieš atliekant fizikinių cheminių savybių nustatymus, skaidytas tirpalas buvo filtruojamas, gautos nuosėdos džiovinamos ir sveriamos. Tiek atliekant degto dolomito skaidymą, tiek nedegto, gaunama, kad didžiausia nesuskaidyto dolomito nuosėdų dalis (ND) liko, kai buvo naudojamas mažiausias azoto rūgšties perteklius (20 %). Tikėtina, kad didėjant rūgšties pertekliui suskaidomi ne tik lengvai reaguojantys kalcio ir magnio karbonatai, bet ir kitos dolomite esančios sunkiau skaidomos priemonės.

2.3 lentelė. Tirpalų, gautų dolomitą skaidant azoto rūgštimi, fizikinės cheminės savybės

Azoto rūgšties perteklius, %	Degtas dolomitas			Nedegtas dolomitas		
	Kinematinė klampa, mm ² /s	Tankis, g/cm ³	ND, %	Kinematinė klampa, mm ² /s	Tankis, g/cm ³	ND, %
20	3,0	1,360	13,3	2,9	1,378	19,3
30	2,9	1,344	11,4	2,7	1,364	18,9
40	3,1	1,342	8,4	2,6	1,355	17,7

Vis dėlto, net ir naudojant didžiausią azoto rūgšties perteklių (40 %), kalcio ir magnio oksidų koncentracijos nėra pakankamai aukštos, lyginant su pirmojo skaidymo metu (1 g dolomito ir 50 ml rūgšties) gautais rezultatais. Atsižvelgiant į nustatytas skaidymo trukmes 2.2 lentelėje, visi šeši tirpalai dar kartą buvo skaidomi ilginant proceso trukmę. Degtas dolomitas ilgiausiai (90 min.) skaidėsi, kai buvo naudojamas 20 % azoto rūgšties perteklius, todėl toliau buvo vykdomas šio dolomito skaidymas, esant skirtingam rūgšties pertekliui ir pasirinkus 100 minučių reakcijos

trukmę. Nedeptas dolomitas taip pat ilgiausiai skaidėsi, esant 20 % pertekliui (282 min.), todėl šis dolomitas, esant skirtingam rūgšties pertekliui, buvo skaidomas 300 minučių.

Atlikus skaidymus buvo nustatyta tirpalų cheminė sudėtis. Iš gautų ir 2.4 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad kalcio ir magnio oksidų koncentracijos padidėjo ir yra artimesnės 2.1 lentelėje gautiems duomenims. Didžiausios šių oksidų koncentracijos buvo nustatytos, kai azoto rūgšties perteklius – 40 %. Lyginant azoto koncentracijas su 2.2 lentelėje pateiktomis, matomas nežymus pamažėjimas, kuris neturi labai didelės reikšmės.

2.4 lentelė. Dolomito skaidymo tirpalų cheminė sudėtis, esant prailgintai skaidymo trukmei

Azoto rūgšties perteklius, %	Degtas dolomitas				Nedeptas dolomitas			
	Skaidymo trukmė, min.	CaO, %	MgO, %	N, %	Skaidymo trukmė, min.	CaO, %	MgO, %	N, %
20	100	33,1	18,3	1,3	300	23,2	14,2	1,0
30	100	34,5	19,5	1,5	300	24,1	14,7	1,3
40	100	37,4	21,2	1,9	300	26,7	15,3	1,5

Buvo nustatytos šių tirpalų fizikinės cheminės savybės, kurių skaitinės vertės pateiktos 2.5 lentelėje. Kinematinės klamos bei tankio nustatytos vertės, lyginant su vertėmis esančiomis 2.3 lentelėje, pakito nežymiai, todėl galima teigti, kad prailginta dolomito skaidymo trukmė neturėjo įtakos skaidymo tirpalų fizikinėms cheminėms savybėms. Po filtravimo buvo gautos nuosėdos, kurių kiekis truputį sumažėjo, taigi galima daryti išvadą, kad kai buvo prailginta skaidymo trukmė, dolomito skaidymo azoto rūgštimi procesas vyko efektyviau.

2.5 lentelė. Dolomito skaidymo tirpalų fizikinės cheminės savybės, esant prailgintai skaidymo trukmei

Azoto rūgšties perteklius, %	Degtas dolomitas			Nedeptas dolomitas		
	Kinematinė klampa, mm ² /s	Tankis, g/cm ³	ND, %	Kinematinė klampa, mm ² /s	Tankis, g/cm ³	ND, %
20	3,0	1,384	12,9	3,3	1,365	19,1
30	3,3	1,384	11,1	3,0	1,361	18,5
40	3,5	1,377	8,0	2,7	1,354	17,6

Skystosioms trąšoms gaminti svarbu pasirinkti tokias proceso sąlygas, kad dolomito skaidymo trukmė nebūtų labai ilga ir skaidymo tirpale būtų pasiekama kiek galima didesnė kalcio ir magnio oksidų koncentracija. Iš gautų tirpalų rezultatų matyti, kad norint pasiekti didesnę dolomito skaidymo laipsnį reikėtų naudoti degtą dolomitą, tačiau paprastai dolomitas degamas gana aukštoje temperatūroje (~900 °C) ir tam reikalingos didelės energijos sąnaudos. Dėl šios priežasties ir įvertinus anksčiau Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje atliktų tyrimų rezultatus [33], buvo pasirinktas nedeptas smulkintas (<0,25 mm frakcija) dolomitas ir atliktas jo skaidymas 45 % koncentracijos azoto rūgštimi ir naudojant 140 % normą pagal stochiometriją. Skaidymo trukmė – 50 minučių. Buvo nustatyta šiomis sąlygomis gauto Petrašiūnų dolomito skaidymo tirpalo cheminė sudėtis: CaO – 32,7 %, MgO – 17,4 %, N – 2,0 %, taip pat ištirtos fizikinės cheminės savybės: kinematinė klampa – 3,6 mm²/s, tankis – 1,369 g/cm³. Lyginant šiuos rezultatus su prieš tai gautais

(2.4 lentelė), matyti, kad Petrašiūnų karjero dolomito cheminė sudėtis, kalcio ir magnio oksidų atžvilgiu, yra geresnė nei nedegto (2–3,15 mm frakcija), tačiau prastesnė nei degto dolomito atveju.

Gaminant skystąsias trąšas iš dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo, svarbu žinoti šiame tirpale esančių sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentraciją. Dėl šios priežasties AAS metodu buvo ištirta švino, kadmio, geležies, chromo, mangano, nikelio, vario, cinko, kobalto koncentracija Petrašiūnų karjero dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpale ir gauti rezultatai pateikti 2.6 lentelėje.

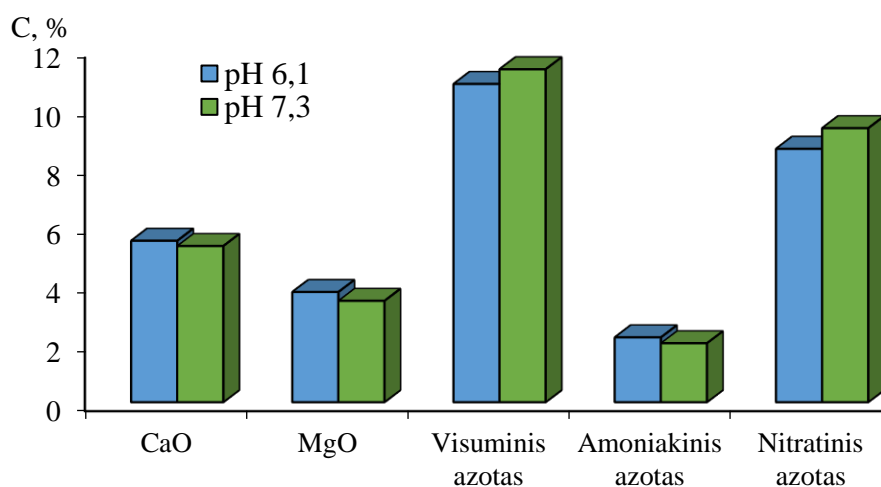
2.6 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija dolomito skaidymo tirpale

Cheminis elementas	Cu	Fe	Co	Mn	Cr	Ni	Pb	Cd	Zn
Koncentracija, mg/g	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	–	$2,5 \cdot 10^{-4}$	–	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Pagal 2.6 lentelėje pateiktus duomenis, matyti, kad nikelio ir kadmio tirpale neaptikta. Tyrimo metu nustatyti mikroelementai: varis, geležis, manganas, kobaltas ir cinkas. Šių cheminių elementų koncentracija tirpale yra labai maža ir pagal nustatytas normas negali būti deklaruojama kaip mikroelementai. Sunkieji metalai: chromas ir švinas aptinkami skaidymo tirpale, tačiau kiekiai taip yra labai maži ir neviršija leistinų normų [34].

2.2.2. Dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo neutralizacija

Dolomito skaidymo tirpaluose yra labai mažai azoto ir dėl naudojamo rūgšties pertekliaus tirpalai yra labai rūgštūs, todėl negali būti tiesiogiai naudojami kaip skystosios trąšos. Norint padidinti azoto koncentraciją ir neutralizuoti skaidymo tirpalus, buvo vykdoma tirpalų sąveika su 25 % koncentracijos amoniakiniu vandeniu, procesui naudojant skirtingą jo tūrį. Siekiant išvengti amoniako nuostolių neutralizacijos metu, amoniakinis vanduo buvo tiekiamas per vamzdelį į reakcijos mišinio dugną, leidžiamas labai lėtai ir nuolat maišoma. Skirtingas neutralizavimui sunaudoto amoniakinio vandens tūris leido pagaminti skirtingų pH verčių tirpalus, kurie toliau buvo naudojami skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti. Buvo pagaminti dviejų skirtingų pH verčių (6,1 ir 7,3) tirpalai, ištirta jų cheminė sudėtis (2.3 pav.) ir nustatytos fizikinės cheminės savybės (2.7 lentelė).



2.3 pav. Neutralizuotų skaidytų tirpalų cheminė sudėtis

Iš 2.3 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didesnė CaO ir MgO koncentracija nustatyta, kai tirpalui neutralizuoti naudojamas mažesnis amoniakinio vandens kiekis (t. y., kai pH vertė 6,1). Didesnė visuminio azoto koncentracija nustatyta, kai tirpalui neutralizuoti buvo sunaudotas didesnis amoniakinio vandens kiekis, o tirpalo po neutralizavimo pH vertė buvo 7,3. Šie rezultatai yra paaiškinami tuo, kad neutralizuojant amoniakiniu vandeniu papildomai pridedama azoto, o bendras mišinio tūris padidėja.

2.7 lentelė. Neutralizuoto dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo fizikinės cheminės savybės

Bandinio nr.	pH	Amoniakinio vandens kiekis, %	Tankis, g/cm ³	Kinematinė klampa, mm/s ²	Kristalizacijos temperatūra, °C
I	6,1	13,9	1,351	4,3	-28,0
II	7,3	15,6	1,355	4,2	-30,0

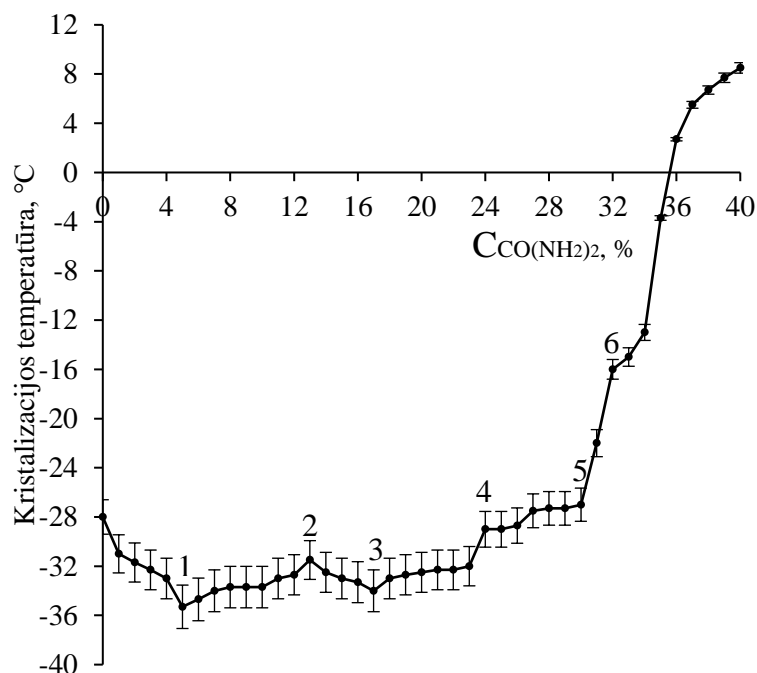
Analizuojant 2.7 lentelėje pateiktus duomenis labai svarbu pažymėti, kad neutralizuotų dolomito skaidymo tirpalų kristalizacijos temperatūra yra labai žema (siekia -28 °C arba -30 °C), todėl tokie tirpalai ilgą laiką išlieka stabilūs bei gali būti koncentruojami pridedant kitų druskų.

2.2.3. Neutralizuotų dolomito skaidymo tirpalų standartizavimas, tirpumo politermės

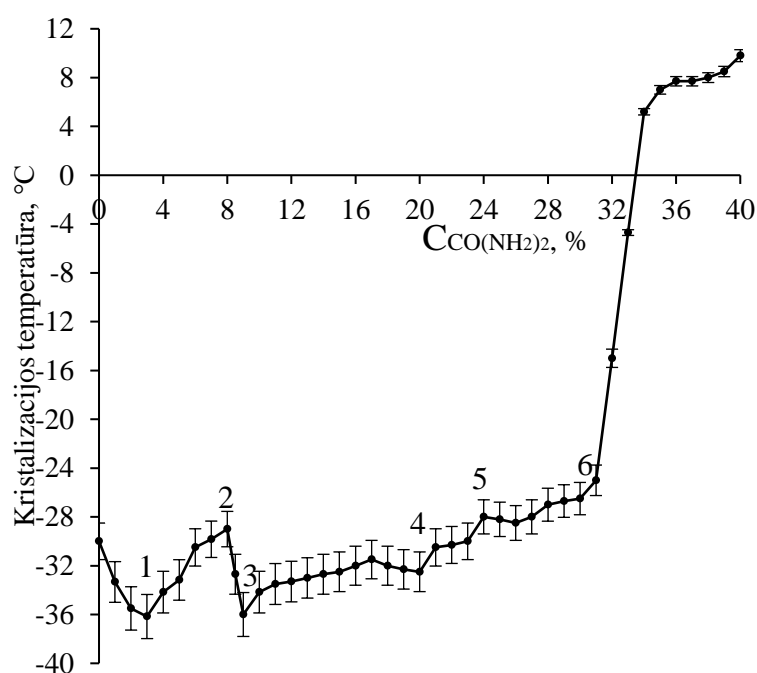
Skystosiose trąšose stengiamasi pasiekti maksimaliai didelę maisto medžiagų koncentraciją. Skaidant dolomitą azoto rūgštimi, siekiama pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, šiuo atveju buvo didinama azoto koncentracija. Abu skirtingos pH vertės tirpalai buvo standartizuojami pridedant azoto turinčių komponentų. Pirmuoju atveju buvo naudojamas karbamidas, nes jame yra didžiausia azoto koncentracija. Taip pat svarbu tai, kad pridėjus karbamido, trąšose bus visos trys azoto formos (amoniakinis, nitratinis ir amidinis) ir dėl skirtingo jų pasisavinimo greičio augalai azotą asmiliuotų per ilgesnį laikotarpį. Pailgėjęs trąšų veikimo laikas ne tik pagerintų augalų aprūpinimą šia pagrindine maisto medžiaga, bet ir sumažintų azoto iššiplovimą iš dirvožemio, todėl turėtų teigiamą ekologinį efektą.

Yra žinoma, kad skystųjų trąšų sudėtis apibūdinama sočiųjų tirpalų, kurie kristalizuojasi 0 °C temperatūroje, koncentracija. Dėl šios priežasties buvo vykdomi karbamido tirpumo neutralizuotuose dolomito skaidymo tirpaluose tyrimai. Į du (skirtingų pH verčių) tirpalus buvo dedama iki 40 % karbamido. Gautos karbamido tirpumo neutralizuotuose dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpaluose politermės pateiktos 2.4 ir 2.5 paveiksluose.

Iš 2.4 paveiksle pateiktos kreivės matyti, kad kai karbamidas buvo dedamas į amoniakiniu vandeniu neutralizuotą dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalą, kurio pH vertė 6,1, buvo įdėta iki 40 % karbamido. Gauta politermė labai sudėtinga, nes joje matomi šeši lūžio taškai (1 (-35,3 °C); 2 (-31,5 °C); 3 (-34 °C); 4 (-29 °C); 5 (-27 °C); 6 (-16 °C)), kurie siejami su skirtingos sudėties kristalinės fazės susidarymu, esant atitinkamai tirpalo sudėčiai ir temperatūrai. Pagal kreivės pobūdį nustatyta, kad esant 0 °C temperatūrai į neutralizuotą skaidymo tirpalą galima įdėti 35 % karbamido. Žemiausia kristalizacijos temperatūra pasiekama 1 lūžio taške, ir yra -35,3 °C.



2.4 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (I tirpalas) tirpumo politermė



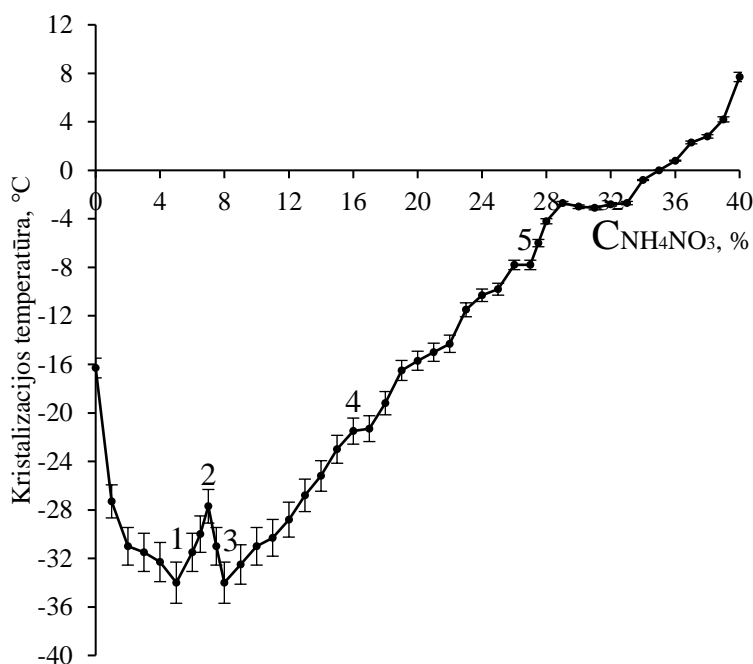
2.5 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (II tirpalas) tirpumo politermė

2.5 paveiksle pateiktoje politermėje taip pat matoma šeši mažiau ar daugiau akcentuoti lūžio taškai, kurie taip pat gali būti siejami su skirtingos sudėties kristalinės fazės susidarymu. Žemiausia kristalizacijos temperatūra nustatyta 1 ir 3 lūžio taškuose, ir yra -36°C , kitų lūžio taškų temperatūros: 2 (-29°C); 4 ($-32,5^\circ\text{C}$); 5 (-28°C); 6 (-25°C). Esant 0°C temperatūrai, į šį dolomito skaidymo tirpalą, kurio pH vertė 7,3, pridamas mažesnis (33 %) karbamido kiekis. Iš gautų rezultatų galima daryti prielaidą, kad esant mažesnei pH vertei į neutralizuotą skaidymo tirpalą galima įdėti daugiau karbamido, nes rūgštesnėje terpėje didėja karbamido tirpumas. Lyginant

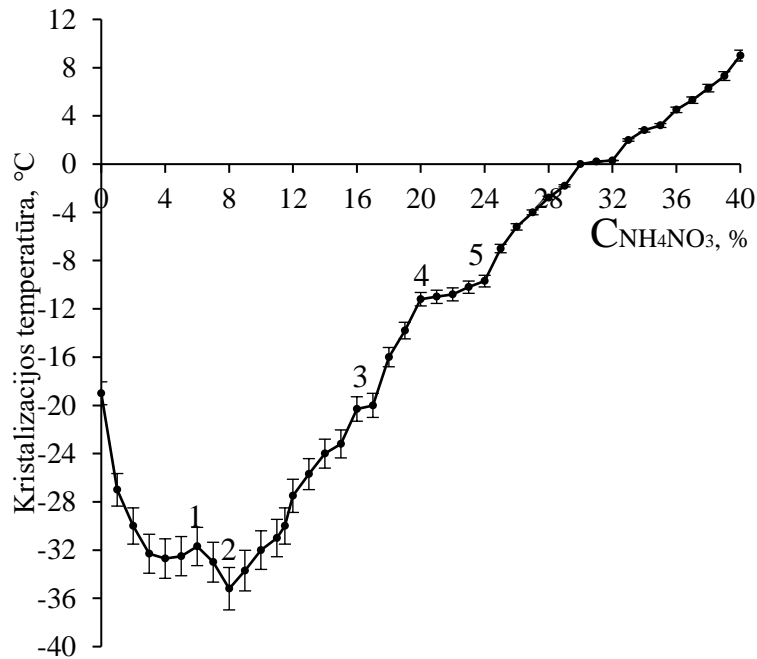
abu tirpalus, ištirpusio karbamido kiekis skiriasi labai nežymiai, todėl tolimesni tyrimai buvo vykdomi, kai į abu tirpalus įterpiamas vienodas karbamido kiekis (35 %).

Siekiant išsamiai ištirti skystųjų azoto kalcio magnio trąšų cheminės sudėties kitimus ir pasiekti didžiausią galimą azoto koncentraciją skystosiose trąšose, toliau buvo vykdomi kitų druskų tirpumo tyrimai. Amonio nitrato tirpumo neutralizuotuose skaidymo tirpaluose su karbamidu politermės pateiktos 2.6 ir 2.7 paveiksluose. Į neutralizuotus skaidymo tirpalus, kuriuose yra 35 % karbamido ir atitinkamai 6,1 ir 7,3 pH vertės, papildomai buvo dedama iki 40 % amonio nitrato. Nustatyta, kad esant 0 °C temperatūrai į III (neutralizuotas (pH 6,1) dolomito skaidymo tirpalas su 35 % karbamido) tirpalą galima pridėti 35 %, o į IV tirpalą (neutralizuotas (pH 7,3) dolomito skaidymo tirpalas su 35 % karbamido) – 30 % amonio nitrato. Kreivėse matomi 5 lūžio taškai, esant žemoms temperatūroms, taškai yra ryškiai išreikšti, tačiau kylant temperatūrai matomi tik labai nežymūs lūžio taškai. III tirpale esančių lūžio taškų temperatūros: 1 (–34 °C); 2 (–28 °C); 3 (–34 °C); 4 (–22 °C); 5 (–8 °C), o IV tirpale: 1 (–31,7 °C); 2 (–35,2 °C); 3 (–20,3 °C); 4 (–11,2 °C); 5 (–9,7 °C). Reikia pastebėti, kad tokios sudėties tirpalai žemoje temperatūroje tampa labai klampūs ir sunkiai kristalizuojasi.

Kaip matyti iš 2.6 ir 2.7 paveiksluose pateiktų kreivių, jų pobūdis yra iš dalies panašus, kaip ir tais atvejais, kai į neutralizuotą dolomito skaidymo tirpalą buvo dedamas karbamidas (2.4 ir 2.5 pav.). Iš kalcio, magnio, amoniakinio vandens ir amonio nitrato sudaryti tirpalai yra linkę stipriai persišaldyti, o jų kristalizacijos temperatūra yra žema. Pagal kristalizacijos temperatūros priklausomybę nuo amonio nitrato koncentracijos tirpale (2.6 ir 2.7 pav.), matyti, kad dedant 3–10 % amonio nitrato, kristalizacijos temperatūra svyruoja tarp –28 °C ir –35,2 °C, o po to nuosekliai didėja. Dedant karbamidą (2.4 ir 2.5 pav.) žema temperatūra išsilaiko labai placiame koncentracijų intervale (iki 31 %), o po to staigiai didėja ir tampa teigiama. Kreivėse matomi 2 arba 3 ryškiai išreikšti lūžio taškai ir keletas nežymių taškų (4 ir 5 lūžio taškai).



2.6 pav. $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - NH_4OH - CO(NH_2)_2 - NH_4NO_3 - H_2O$ (III tirpalas) tirpumo politermė



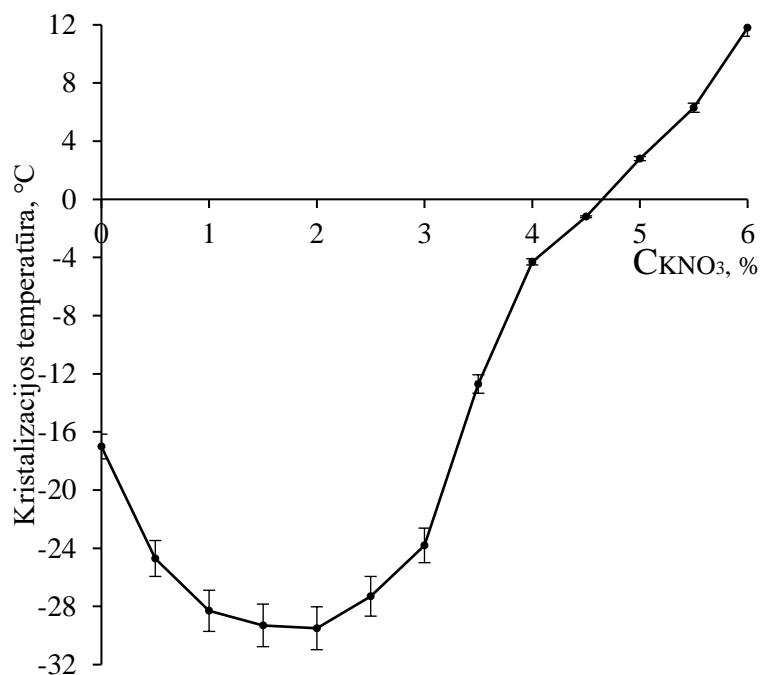
2.7 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (IV tirpalas) tirpumo politermė

Eksperimentinio tyrimo rezultatai, kurie pateikti 2.4–2.7 paveiksluose leidžia teigti, kad dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus neutralizavus amoniakiniu vandeniu ir standartizavus pridėdant karbamido arba karbamido ir amonio nitrato, galima pagaminti koncentruotas skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, kuriose būtų: 33–35 % karbamido, 30–35 % amonio nitrato.

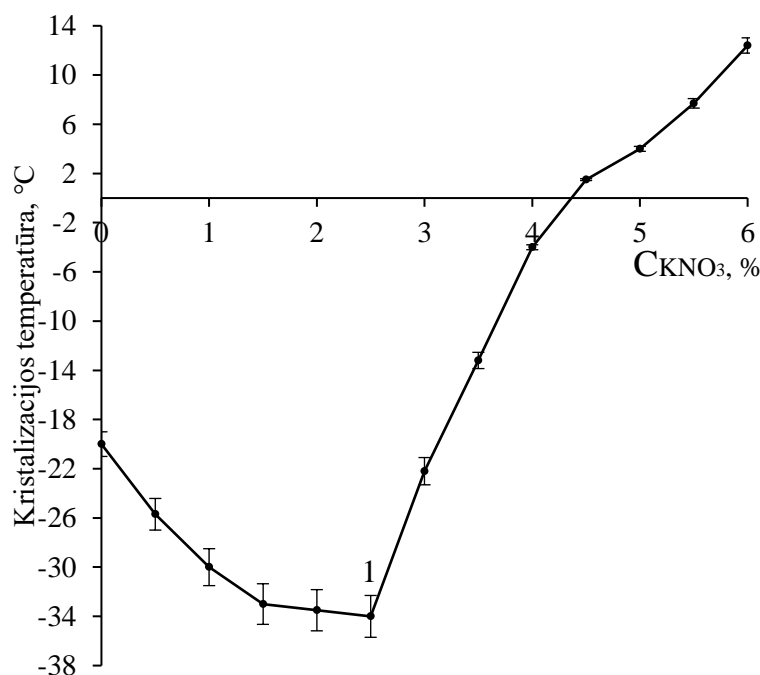
Kuriant ir gaminant tiek biriąsias, tiek skystąsias trąšas dažniausiai siekiama, kad jose būtų visos augalams reikalingos maisto medžiagos. Dėl šios priežasties į dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo pagrindu sukurtas skystąsias azoto kalcio magnio trąšas buvo bandoma pridėti kalio turinčios druskos – kalio nitrato, taip ne tik padidinti azoto koncentraciją, bet pridėti ir kitos pagrindinės maisto medžiagos. Buvo atlikti kalio nitrato tirpumo sistemoje, sudarytoje iš $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; NH_4OH ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; ir H_2O , tyrimai.

2.8 paveiksle pateikiama kalio nitrato tirpumo politermė, gauta vykdant tyrimus neutralizuotame iki pH 6,1 dolomito skaidymo tirpale, kuriame yra 35 % karbamido (III tirpalas). Paveiksle matyti, kad 0 °C temperatūroje besikristalizuojančiame tirpale gali būti įdėta tik 4,7 % kalio nitrato. Kreivėje nėra ryšiai išreikšto lūžio taško, o žemiausia –29,5 °C kristalizacijos temperatūra nustatyta tirpale, kuriame yra 2 % kalio nitrato.

2.9 paveiksle taip pat pateikiama kalio nitrato druskos tirpumo neutralizuotame dolomito skaidymo tirpale, kuriame yra 35 % karbamido, politermė. Šiuo atveju, kai tirpalo pH vertė yra 7,3 (IV tirpalas), įdedamas kalio nitrato kiekis dar truputį mažesnis (4,4 %). Kreivė turi klasikinės paprasčiausios dvikomponentės sistemos vaizdą, t. y., sudaryta iš dviejų politermės šakų ir vieno lūžio taško, charakterizuojamo 2,5 % kalio nitrato koncentracija ir –34 °C temperatūra. Daroma išvada, kad kalio nitratas nėra pakankamai gerai tirpstanti druska skaidytame neutralizuotame tirpale su 35 % karbamido, o didesnė tirpalo pH vertė tik mažina šios druskos tirpumą.



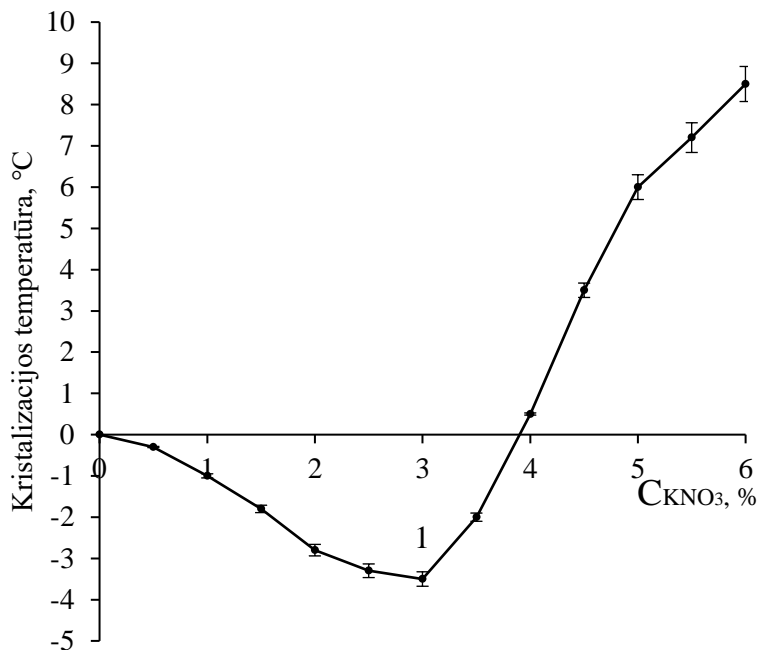
2.8 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (III tirpalas) tirpumo politermė



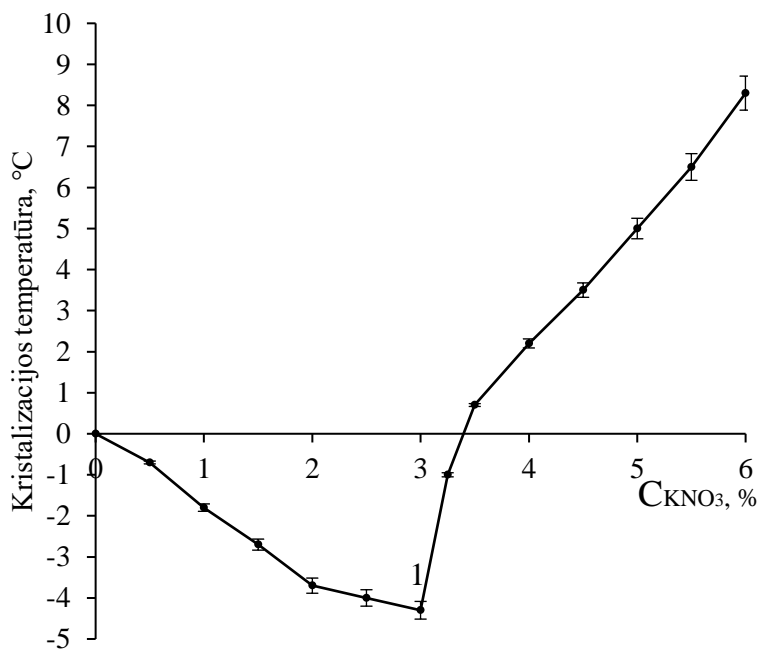
2.9 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (IV tirpalas) tirpumo politermė

Kalio nitratas buvo dedamas ir į neutralizuotus (iki pH 6,1 bei pH 7,3) dolomito skaidymo azoto rūgštinti tirpalus, kurie standartizuoti pridėdant karbamido ir amonio nitrato (V ir VI tirpalai) ir nustatoma tokių tirpalų kristalizacijos temperatūra. Tyrimo metu gautos politermės pateiktos 2.10 ir 2.11 paveiksluose. Lyginant su 2.8 ir 2.9 paveikslais, kreivės taip pat turi tik po vieną lūžio tašką, kai į tirpalą pridėta 3 % kalio nitrato. Šią sudėtį atitinkanti kristalizacijos temperatūra yra neigiama: $-3,5\text{ }^\circ\text{C}$, kai tirpalo pH 6,1 (2.10 pav.) ir $-4,3\text{ }^\circ\text{C}$, kai tirpalo pH 7,3 (2.11 pav.). Tyrimo metu nustatyta, kad esant $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, kalio nitrato druskos įterpiama mažiau lyginant su 2.8 ir 2.9

paveiksluose pateiktais duomenimis. Galima daryti išvadą, kad tirpale esantis amonio nitratas mažina kalio nitrato tirpumą, V tirpale, 0 °C temperatūroje, fiksuojamas 3,9 % kalio nitrato kiekis, o VI tirpale tik 3,3 %.



2.10 pav. $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - NH_4OH - CO(NH_2)_2 - NH_4NO_3 - KNO_3 - H_2O$ (V tirpalas) tirpumo politermė



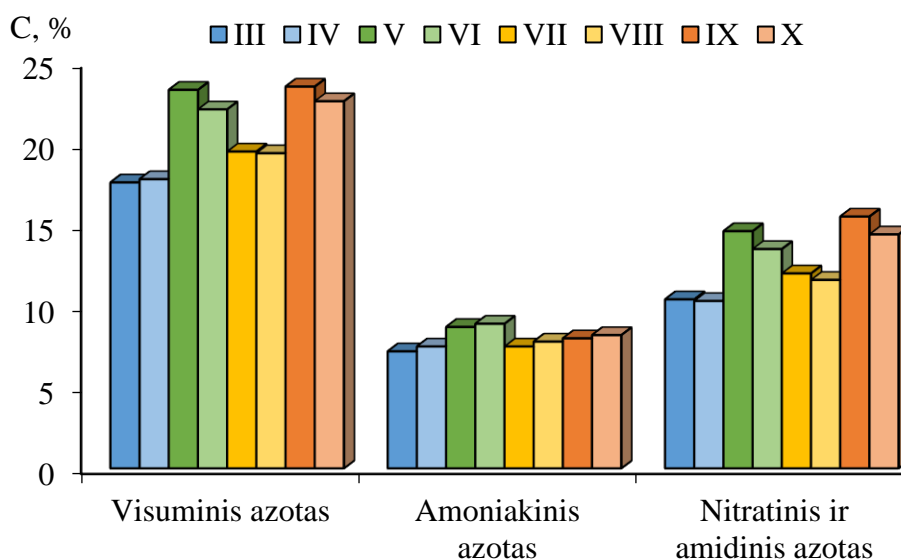
2.11 pav. $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - NH_4OH - CO(NH_2)_2 - NH_4NO_3 - KNO_3 - H_2O$ (VI tirpalas) tirpumo politermė

Apibendrinant galima teigti, jog dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus neutralizavus amoniakiniu vandeniu ir standartizavus (pridedant karbamido arba karbamido ir amonio nitrato arba

karbamido ir kalio nitrato, arba karbamido, amonio nitrato ir kalio nitrato) galima pagaminti koncentruotas skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, kuriose būtų skirtingos azoto, kalio, kalcio ir magnio koncentracijos

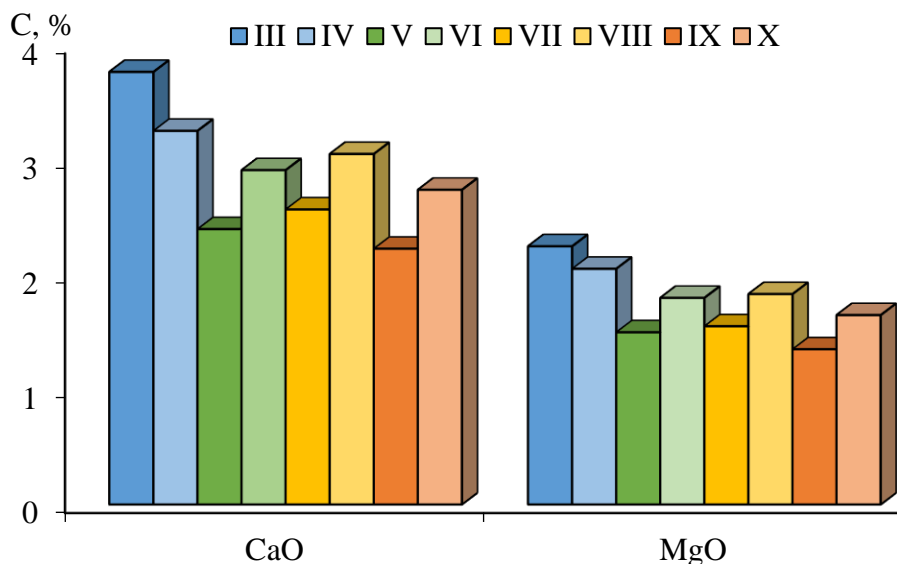
Pagal druskų tirpumo politermes buvo parinkta 0 °C temperatūrą atitinkanti skystųjų trąšų cheminė sudėtis ir pagamintos skirtingų markių skystosios trąšos. Į neutralizuotus (pH 6,1 ir pH 7,3) dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus įdėtas vienodas kiekis (35 %) karbamido ir atitinkamas procentas amonio nitrato ir kalio nitrato. Gaunami 8 skirtingi produktai, kuriuos sudaro: III tirpalas – 35 % karbamido, pH 6,1; IV – 35 % karbamido, pH 7,3; V – 35 % karbamido ir 35 % amonio nitrato, pH 6,1; VI – 35 % karbamido ir 30 % amonio nitrato, pH 7,3; VII – 35 % karbamido ir 4,7 % kalio nitrato, pH 6,1; VIII – 35 % karbamido ir 4,4 % kalio nitrato, pH 7,3; IX – 35 % karbamido, 35 % amonio nitrato ir 3,9 % kalio nitrato, pH 6,1; X – 35 % karbamido, 30 % amonio nitrato ir 3,3 % kalio nitrato, pH 7,3. Analizuojant gautus produktus, buvo nustatytos tirpaluose esančių augalų maisto medžiagų (N, K₂O, CaO, MgO) koncentracijos (2.12 ir 2.13 pav.), kai į neutralizuotus skaidytus tirpalus buvo pridėama karbamido, amonio nitrato ir kalio nitrato. Taip pat ištirtos svarbiausios šių tirpalų fizikinės cheminės savybės.

Visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio azoto koncentracijų kitimas, kai į tirpalus buvo įdėtas atitinkamas procentas naudojamų priedų, matomas 2.12 paveiksle. Skirtingos neutralizuotų dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalų pH vertės neturi labai didelės įtakos azoto koncentracijai. Buvo nustatyta, kad azoto koncentracija didėja, kai įterpiamas didesnis azoto turinčių komponentų kiekis. Didžiausia visuminio azoto koncentracija fiksuojama V ir IX tirpaluose ir atitinkamai yra 23,3 % ir 23,5 %, taip pat šiuose tirpaluose nustatyta ir didžiausia nitratinio bei amidinio azoto koncentracija (14,6 % ir 15,5 %). Amoniakinio azoto koncentracija tirpaluose kinta labai nežymiai, tačiau truputį didesnė nustatyta VI tirpale – 8,9 %.



2.12 pav. N (visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio) koncentracijos skystosiose azoto kalcio magnio trąšose

2.13 paveiksle, kuriame pateikiami kalcio ir magnio oksidų koncentracijų kitimo duomenys, matoma, kad į tirpalus įdėjus daugiau azoto turinčių komponentų, padidėja tirpalo tūris ir sumažėja kalcio ir magnio koncentracijos.



2.13 pav. CaO ir MgO koncentracijos skystosiose azoto kalcio magnio trąšose

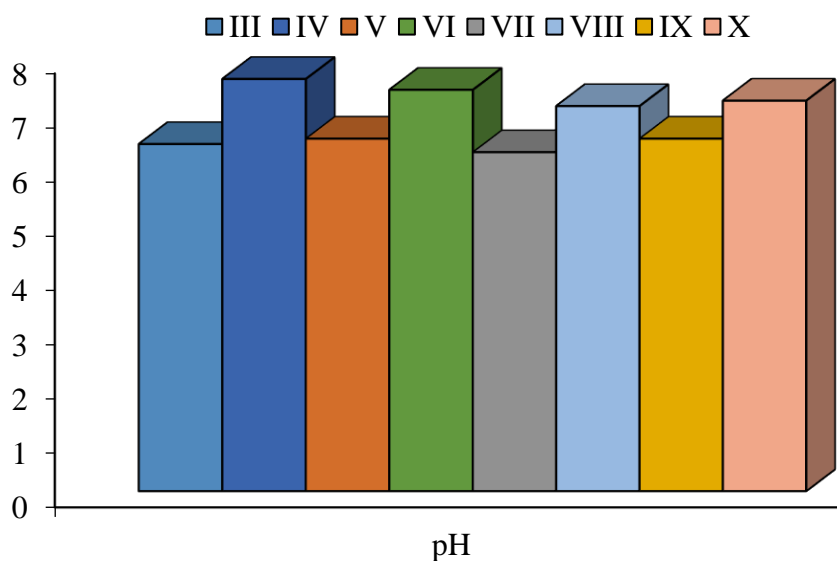
Atliekant kalio nitrato tirpumo neutralizuotame skaidymo tirpale tyrimus buvo nustatyta, kad į tirpalus galima įterpti nuo 3,3 % iki 4,7 % kalio nitrato, todėl buvo atliekamas kalio oksido kiekio nustatymas liepsnos fotometriniu metodu. Nustatyta, kad tirpaluose kalio oksido aptinkama nuo 0,924 % iki 1,498 %. Šis kiekis mažesnis nei nurodoma trąšų reglamente [34] (turėtų būti ne mažiau 1,5 %), todėl negalima deklaruoti, kad šiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose yra ir kalio. Nepriklausomai nuo to, kad kalio nitratas nepraturtino skystųjų trąšų augalų pagrindine maisto medžiaga – kaliu, ši druska toliau buvo naudojama eksperimento metu, nes trąšoms suteikia papildomą azoto kiekį.

Įvertinant visus tirpumo rezultatus dolomitą skaidant azoto rūgštimi, gautą tirpalą neutralizuojant amoniakiniu vandeniu bei standartizavimui naudojant karbamidą, karbamidą ir amonio nitratą, karbamidą ir kalio nitratą arba karbamidą, amonio nitratą ir kalio nitratą buvo pagamintos 8 skirtingos skystosios azoto kalcio magnio trąšos, kurių cheminė sudėtis ir kristalizacijos temperatūra (KT) yra:

- III – 17,6 % N, 3,8 % CaO, 2,2 % MgO, –16 °C KT;
- IV – 17,8 % N, 3,3 % CaO, 2,1 % MgO, –17 °C KT;
- V – 23,3 % N, 2,4 % CaO, 1,5 % MgO, 0 °C KT;
- VI – 22,1 % N, 2,9 % CaO, 1,8 % MgO, 0 °C KT;
- VII – 19,5 % N, 2,6 % CaO, 1,6 % MgO, 0 °C KT;
- VIII – 19,4 % N, 3,1 % CaO, 1,8 % MgO, 0 °C KT;
- IX – 23,5 % N, 2,2 % CaO, 1,4 % MgO, 0 °C KT;
- X – 22,6 % N, 2,7 % CaO, 1,6 % MgO, 0 °C KT.

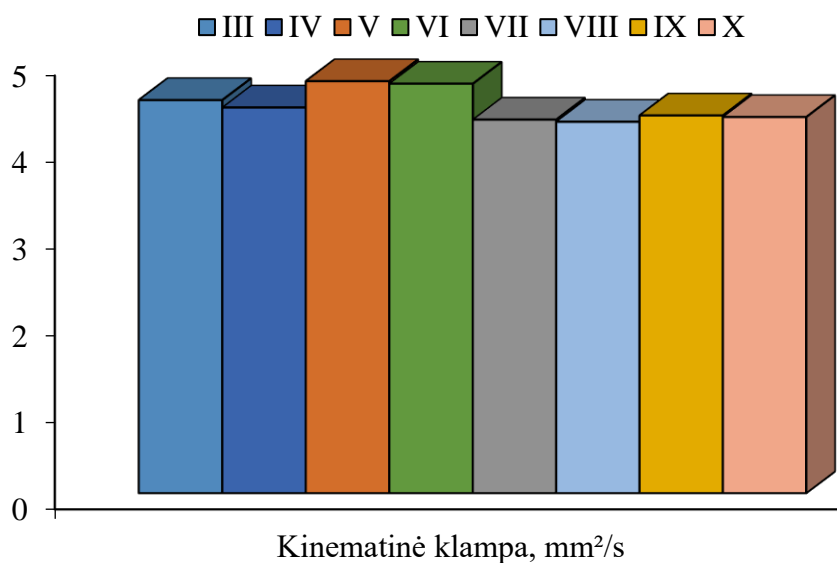
Taip pat buvo ištirtos jų pagrindinės fizikinės cheminės savybės. Buvo nustatytos visų gautų produktų pH vertės, kurios pateiktos 2.14 paveiksle. Eksperimento pradžioje, skaidymo azoto rūgštimi tirpalai buvo neutralizuoti iki 6,1 ir 7,3 pH verčių (I ir II tirpalai), įterpus į šiuos tirpalus azoto turinčius komponentus, pH vertės truputį pakito. Į neutralizuotus dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus įdėjus karbamido, pH vertė pakilo (III tirpalo pH 6,4, o IV – pH 7,6). Vėliau buvo

dedami amonio nitratas ir kalio nitratas, kurie truputį keitė pH vertes lyginant su III ir IV tirpalų vertėmis, tačiau pokytis fiksuojamas labai nežymus.



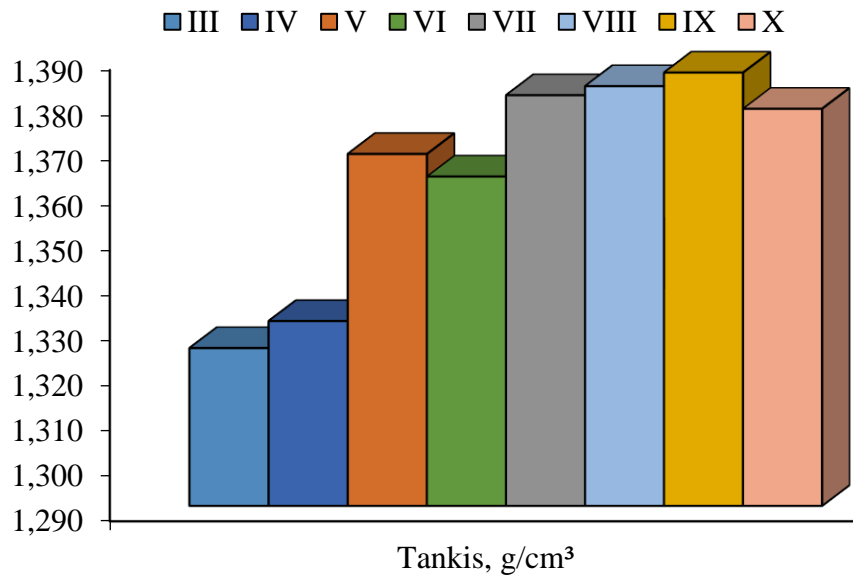
2.14 pav. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų pH vertės

2.15 paveiksle pateikta skystųjų azoto kalcio magnio trąšų kinematinės klampos priklausomybė nuo bandinių cheminės sudėties. Į abu tirpalus įdėjus karbamido ir amonio nitrato druskos, kinematinės klamos buvo gautos didesnės (V tirpalo – 4,749 mm/s², VI tirpalo – 4,720 mm/s²), negu kai įdedamas tik karbamidas (III tirpalo – 4,532 mm/s², IV tirpalo – 4,446 mm/s²). Tirpalų, kurių sudėtyje buvo kalio nitrato druskos, kinematinės klamos vertės truputį mažesnės, tačiau labai panašios (VII–X tirpalų kinematinė klampa svyruoja 4,282–4,354 mm/s² ribose).



2.15 pav. Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų kinematinės klamos

Taip pat buvo tiriamas skystųjų azoto kalcio magnio trąšų tankis, kurio pokyčiai matomi 2.16 paveiksle.



2.16 pav. Tankio kitimas skystosiose azoto kalčio magnio trąšose

Skaidant dolomitą azoto rūgštimi ir neutralizavus amoniakiniu vandeniu, kai naudojamas skirtingas jo tūris, buvo gauti tirpalai I ir II, kurių nustatyti tankiai buvo $1,351 \text{ g/cm}^3$ (I) ir $1,355 \text{ g/cm}^3$ (II). Į šiuos tirpalus įdėjus karbamido (35 %), buvo nustatyti III ir IV tirpalų tankiai, kurie lyginant su I ir II tirpalu yra šiek tiek mažesni (III – $1,325 \text{ g/cm}^3$, IV – $1,331 \text{ g/cm}^3$), taigi galima daryti išvadą, kad karbamidas mažina dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo tankį. Tirpalų, kurių sudėtyje buvo ne tik karbamido, bet ir amonio nitrato bei kalio nitrato, tankis padidėjo, lyginant su I–IV tirpalais, didesnis tankis nustatytas IX tirpale – $1,386 \text{ g/cm}^3$, o kitų tirpalų tankiai: V – $1,368 \text{ g/cm}^3$; VI – $1,363 \text{ g/cm}^3$; VII – $1,381 \text{ g/cm}^3$; VIII – $1,383 \text{ g/cm}^3$; X – $1,378 \text{ g/cm}^3$.

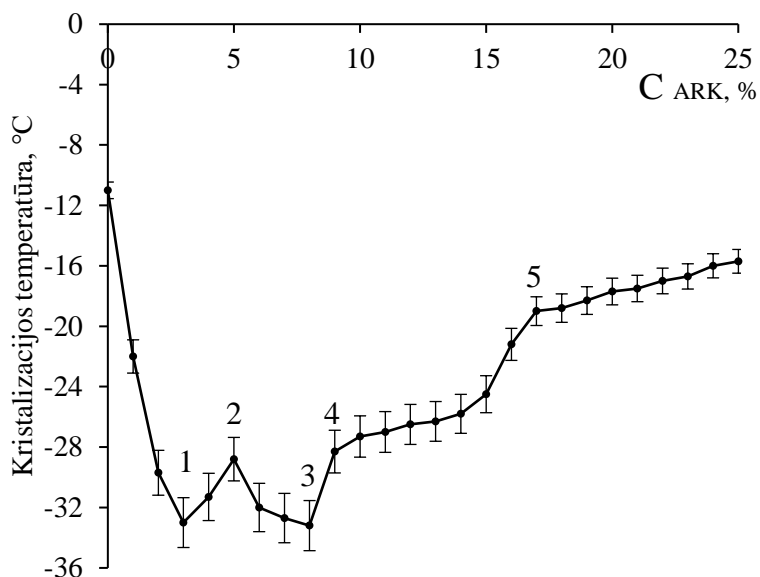
2.2.4. Aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentrato tirpumo politermės

Įvertinant tai, kad nesubalansuotas koncentruotų trąšų naudojimas lemia dirvožemyje esančių ir dirvožemio derlingumą veikiančių mikroorganizmų kiekio mažėjimą, ir tuo pačiu siekiant pagaminti kuo efektyvesnes aplinkai draugiškas trąšas, į jas buvo dedamos bioaktyviosios medžiagos. Net nedideli šių medžiagų kiekiai sukelia didelius teigiamus pokyčius augalų augimo ir vystymosi procesuose. Tyrimo metu kaip bioaktyvioji medžiaga buvo pasirinktas aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentratas.

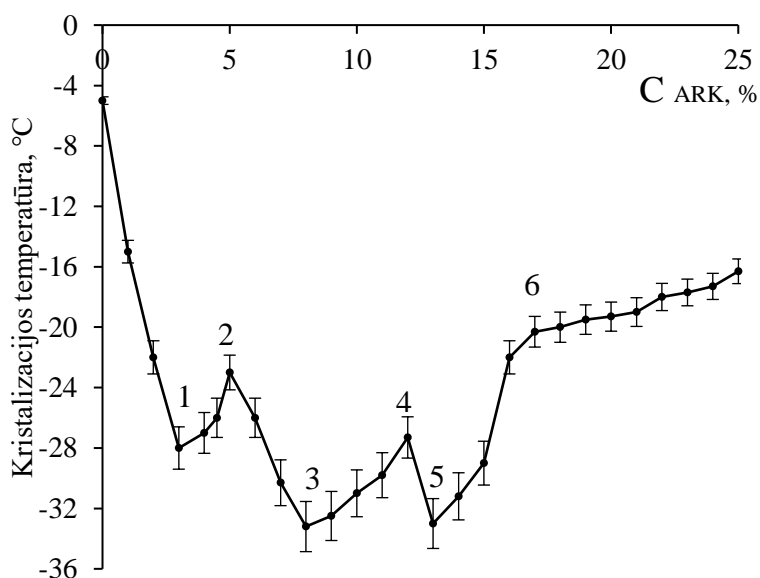
Skystųjų trąšų sudėtis apibūdinama sočiųjų tirpalų, kurie kristalizuojasi $0 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, koncentracija, dėl šios priežasties buvo vykdomi tirpumo neutralizuotuose dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpaluose su karbamido, karbamido ir amonio nitrato arba karbamido ir kalio nitrato priedais (III–VIII tirpalai), tyrimai. Į neutralizuotus dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus (skirtingų pH verčių), kurie buvo standartizuojami naudojant tik karbamidą, buvo dedama iki 25 % aminorūgščių koncentrato. Gautos aminorūgščių koncentrato tirpumo III ir IV tirpaluose politermės, kurios matomos 2.17 ir 2.18 paveiksluose.

Iš 2.17 paveiksle pateiktos kreivės matyti, kad aminorūgščių koncentratas buvo dedamas į amoniakiniu vandeniu neutralizuotą dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalą, kurio pH vertė 6,1 ir kuriame yra 35 % karbamido. Tyrimo metu buvo įdėta iki 25 % aminorūgščių koncentrato ir gauta

politermė, kurioje matomi penki ryškiai išreikšti lūžio taškai (1 (–33 °C); 2 (–28,8 °C); 3 (–33,2 °C); 4 (–28,3 °C); 5 (–19 °C)), kurie siejami su skirtingos sudėties kristalinės fazės susidarymu, esant atitinkamai tirpalo sudėčiai ir temperatūrai. 2.17 paveiksle nustatytos kristalizacijos temperatūros yra tik neigiamos, daroma išvada, kad aminorūgščių koncentratas mažina tirpalo kristalizacijos temperatūrą. Pateiktoje politermėje matoma, kad temperatūros pradeda didėti, kai įdedama 9 % bioaktyviosios medžiagos, tačiau iki 25 % aminorūgščių koncentracijos temperatūra pakyla tik per 12 °C ir išlieka labai žema (įdėjus 25 % aminorūgšties koncentrato (ARK), kristalizacijos temperatūra yra –15,7 °C). Bioaktyviosios medžiagos į skystąsias trąšas dedamos tik nedideliais kiekiais (iki 20 %), todėl tyrimai buvo nutraukti, nors ir nebuvo pasiekta 0 °C temperatūros riba.



2.17 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (III tirpalas) tirpumo politermė

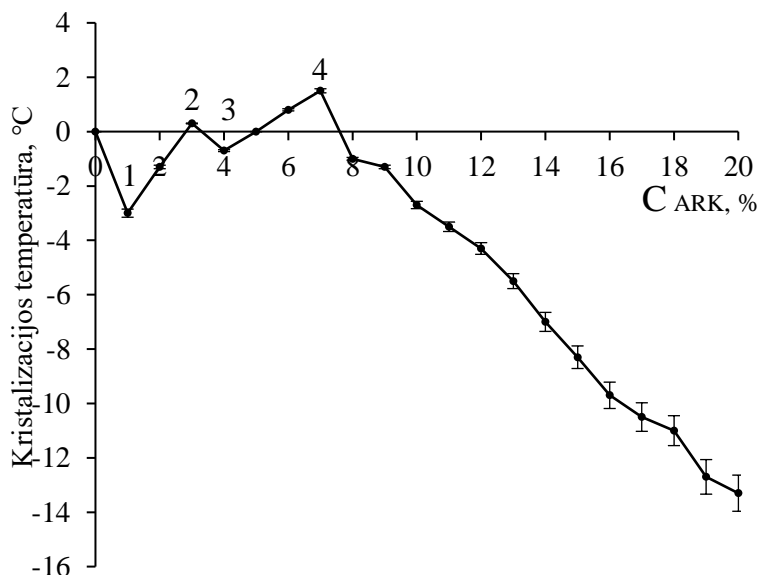


2.18 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (IV tirpalas) tirpumo politermė

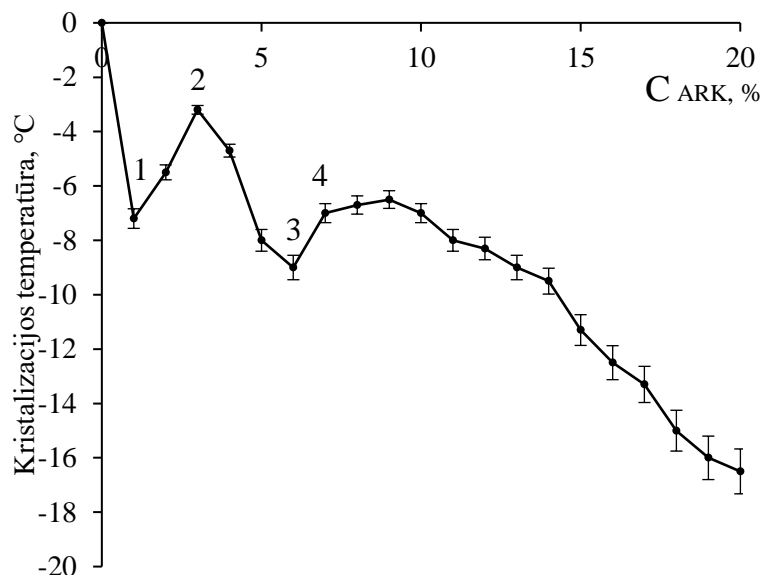
2.18 paveiksle pateiktoje politermėje, aminorūgščių koncentratas buvo dedamas į neutralizuotą (pH 7,3) skaidytą azoto rūgštimi tirpalą su 35 % karbamido. Tyrimo metu buvo gauta kreivė,

kurioje matomi šeši lūžio taškai, pirmieji penki taškai išreikšti labai ryškiai, jų kristalizacijos temperatūros: 1 (–28 °C); 2 (–23 °C); 3 (–33,2 °C); 4 (–27,3 °C); 5 (–33 °C). Šeštasis taškas akcentuojamas mažiau, nustatyta šio taško kristalizacijos temperatūra yra –20,3 °C. Ši politermė, kaip ir 2.17 paveiksle pateikta, egzistuoja tik neigiamoje temperatūroje, esant 25 % aminorūgščių koncentrato koncentracijai, pasiekiamo –16,3 °C temperatūra. Iš gautų rezultatų galima daryti prielaidą, kad nepriklausomai nuo pH vertės, aminorūgščių koncentratas mažina neutralizuotų skaidymo azoto rūgštimi su 35 % karbamido tirpalų kristalizacijos temperatūrą. 2.17 ir 2.18 pav. matoma, kad kristalizacijos temperatūra pradeda kilti nuo 9 % (2.17 pav.) ir 13 % (2.18 pav.) aminorūgščių koncentrato kiekio, tačiau temperatūra kyla labai lėtai.

Siekiant išsamiai ištirti skystųjų azoto kalcio magnio trąšų cheminės sudėties kitimus, naudojant aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentratą, toliau buvo vykdomi šio priedo tirpumo tyrimai skirtingose tirpaluose. Aminorūgščių koncentrato tirpumo neutralizuotuose skaidymo azoto rūgštimi tirpaluose su karbamidu ir amonio nitratu politermės pateiktos 2.19 ir 2.20 paveiksluose. Į neutralizuotus skaidymo azoto rūgštimi tirpalus (pH 6,1 ir pH 7,3) su 35 % karbamido, 35 % amonio nitrato (V tirpalas) ir 35 % karbamido, 30 % amonio nitrato (VI tirpalas), papildomai buvo dedama iki 20 % aminorūgščių koncentrato. Nustatyta, kad esant 0 °C temperatūrai į V tirpalą galima pridėti 5 % ir 7,6 %. Į VI tirpalą dedant aminorūgščių koncentratą, gaunama kreivė, kuri egzistuoja tik neigiamoje temperatūroje ir nekerta 0 °C ribos. Lyginant politermes, kai į tirpalus dedamas ne tik karbamidas, bet ir amonio nitratas (2.19 ir 2.20 pav.) su politermėmis, kai į tirpalus buvo dedamas tik karbamidas (2.17 ir 2.18 pav.), matyti, kad nuo 4 lūžio taško (7 % aminorūgščių koncentrato) bioaktyvioji medžiaga tik mažina kristalizacijos temperatūrą, esant 20 % aminorūgščių koncentrato kiekiui, kristalizacijos temperatūra yra –13,3 °C (žemiausia kristalizacijos temperatūra politermėje) (2.19 pav.). VI tirpale kristalizacijos temperatūra pradeda mažėti, kai į tirpalą įdėta 9 % aminorūgšties koncentrato (kristalizacijos temperatūra yra –6,5 °C), esant 20 % kiekiui, pasiekiamo žemiausia kristalizacijos temperatūra, –16,5 °C (2.20 pav.).



2.19 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (V tirpalas) tirpumo politermė



2.20 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (VI tirpalas) tirpumo politermė

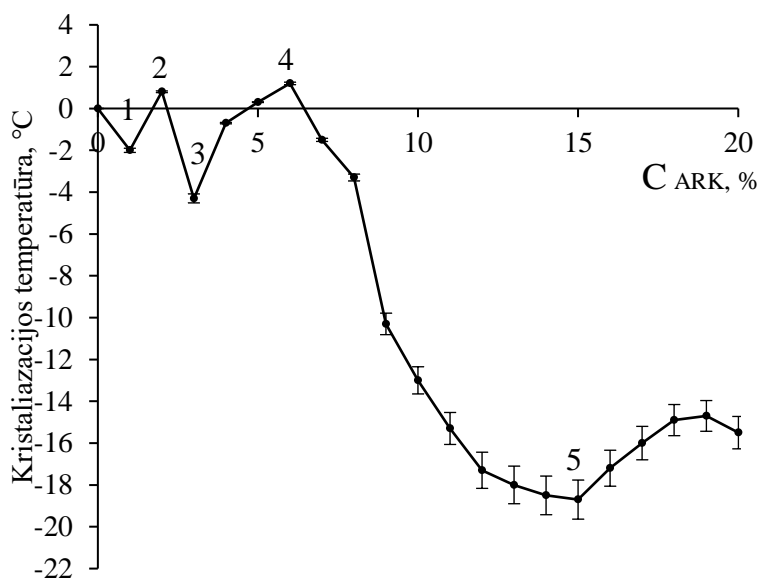
Kreivėse matomi keturi lūžio taškai, visi išreikšti labai ryškiai. V tirpale nustatytų lūžio taškų kristalizacijos temperatūros: 1 ($-3\text{ }^\circ\text{C}$); 2 ($+0,3\text{ }^\circ\text{C}$); 3 ($-0,7\text{ }^\circ\text{C}$); 4 ($+1,5\text{ }^\circ\text{C}$) (2.19 pav.), o VI tirpale – 1 ($-7,2\text{ }^\circ\text{C}$); 2 ($-3,2\text{ }^\circ\text{C}$); 3 ($-9\text{ }^\circ\text{C}$); 4 ($-7\text{ }^\circ\text{C}$) (2.20 pav.). Svarbu akcentuoti, kad vykdant kristalizacijos temperatūros nustatymą, tirpalai tampa ypatingai klampūs ir sunkiai kristalizuojasi, esanti aminorūgščių koncentrato spalva dar labiau pasunkina kristalizacijos temperatūros nustatymą.

Atliekant kalio nitrato tirpumo tyrimus, skirtingų pH verčių, neutralizuotose dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpaluose, kai juose papildomai buvo įdėtas karbamidas arba karbamidas ir amonio nitratas, buvo gauta, kad esant tik karbamido priedui į tirpalus galima įterpti truputį daugiau kalio nitrato druskos, nei tuomet, kai buvo naudojamas ir karbamidas, ir amonio nitratas. Dėl šios priežasties aminorūgščių koncentratas buvo dedamas į neutralizuotus (pH 6,1 ir pH 7,3) dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus su 35 % karbamido bei atitinkamai 4,7 % ir 4,4 % kalio nitrato druskos (VII ir VIII tirpalai).

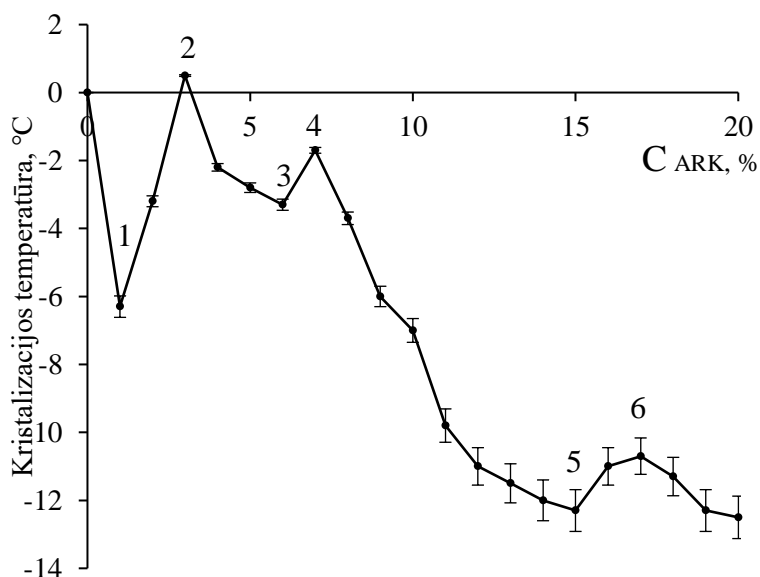
2.21 paveiksle pateikiama aminorūgščių koncentrato tirpumo politermė, gauta vykdant tyrimus neutralizuotame iki pH 6,1 dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpale, kuriame yra 35 % karbamido ir 4,7 % kalio nitrato. Paveiksle matyti, kad $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje besikristalizuojančiame tirpale gali būti įdėta 1,8 %, 4,9 % ir 6,5 % aminorūgščių koncentrato. Kreivėje matomi penki ryškiai išreikšti lūžio taškai, kurių kristalizacijos temperatūros: 1 ($-2\text{ }^\circ\text{C}$); 2 ($+0,8\text{ }^\circ\text{C}$); 3 ($-4,3\text{ }^\circ\text{C}$); 4 ($+1,2\text{ }^\circ\text{C}$); 5 ($-18,7\text{ }^\circ\text{C}$). Nuo 4 iki 5 lūžio taško, kreivėje matyti ryškus temperatūros mažėjimas (4 taške nustatyta aukščiausia, o 5 taške žemiausia kristalizacijos temperatūra, kai atitinkamai yra 6 % ir 15 % aminorūgščių koncentrato kiekis).

2.22 paveiksle taip pat pateikiama aminorūgščių koncentrato tirpumo neutralizuotame (pH 7,3) dolomito skaidymo tirpale, kuriame yra 35 % karbamido ir 4,4 % kalio nitrato, politermė. Paveiksle matyti, kad $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, tirpale gali būti įdėta 3 % aminorūgščių koncentrato. Kreivėje matomi net šeši ryškiai išreikšti lūžio taškai, kurių kristalizacijos temperatūros: 1 ($-6,3\text{ }^\circ\text{C}$); 2 ($+0,5\text{ }^\circ\text{C}$); 3 ($-3,3\text{ }^\circ\text{C}$); 4 ($-1,7\text{ }^\circ\text{C}$); 5 ($-12,3\text{ }^\circ\text{C}$); 6 ($-10,7\text{ }^\circ\text{C}$). Nuo 4 iki 5 lūžio taško kreivėje

matome ryškų temperatūros mažėjimą, nuo 6 lūžio taško kristalizacijos temperatūra taip pat mažėja, o esant 20 % aminorūgščių koncentrato kiekiui, nustatyta žemiausia kreivėje esanti kristalizacijos temperatūra, $-12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



2.21 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (VII tirpalas) tirpumo politermė

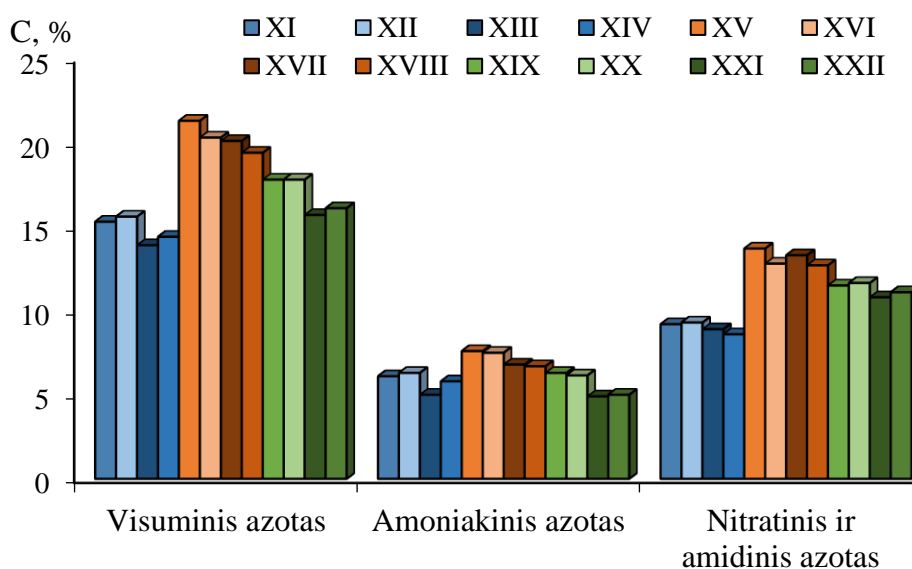


2.22 pav. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KNO}_3 - \text{ARK} - \text{H}_2\text{O}$ (VIII tirpalas) tirpumo politermė

Pagal aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentrato tirpumo politermes buvo parinkta $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir žemesnę temperatūrą atitinkanti bioaktyviųjų skystųjų trąšų cheminė sudėtis. Remiantis literatūra ir Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje atliktais tyrimais, žinoma, kad bioaktyviųjų medžiagų kiekis trąšose neturi būti didesnis nei 10–20 %, todėl tolimesniems tyrimams buvo pasirinktos 5 % ir 10 % aminorūgščių koncentrato koncentracijos. Atliekant tyrimus su dvejomis skirtingomis aminorūgščių koncentrato koncentracijomis, galėsime geriau įvertinti, kokią įtaką ši bioaktyvioji medžiaga darys pagamintoms skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms. Buvo pagamintos skirtingų

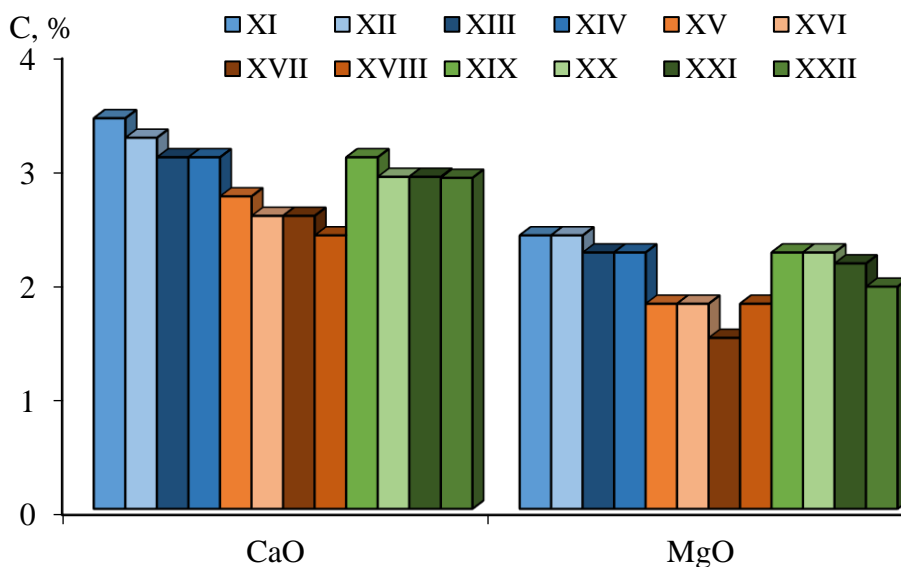
cheminių sudėčių bioaktyviosios skystosios azoto kalcio magnio trąšos, kai į neutralizuotus (pH 6,1 ir pH 7,3) dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalus įdėtas vienodas kiekis (35 %) karbamido ir atitinkamas procentas amonio nitrato (35 % ir 30 %) arba kalio nitrato (4,7 % ir 4,4 %) bei aminorūgščių koncentrato (5 % ir 10 %). Gauta 12 skirtingų produktų, kuriuos sudaro: XI – 35 % karbamido, 5 % aminorūgščių koncentrato, pH 6,1; XII – 35 % karbamido, 5 % aminorūgščių koncentrato, pH 7,3; XIII – 35 % karbamido, 10 % aminorūgščių koncentrato, pH 6,1; XIV – 35 % karbamido, 10 % aminorūgščių koncentrato, pH 7,3; XV – 35 % karbamido, 35 % amonio nitrato, 5 % aminorūgščių koncentrato, pH 6,1; XVI – 35 % karbamido, 30 % amonio nitrato, 5 % aminorūgščių koncentrato, pH 7,3; XVII – 35 % karbamido, 35 % amonio nitrato, 10 % aminorūgščių koncentrato, pH 6,1; XVIII – 35 % karbamido, 30 % amonio nitrato, 10 % aminorūgščių koncentrato, pH 7,3; XIX – 35 % karbamido, 4,7 % kalio nitrato, 5 % aminorūgščių koncentrato, pH 6,1; XX – 35 % karbamido, 4,4 % kalio nitrato, 5 % aminorūgščių koncentrato, pH 7,3; XXI – 35 % karbamido 4,7 % kalio nitrato, 10 % aminorūgščių koncentrato, pH 6,1; XXII – 35 % karbamido, 4,4 % kalio nitrato, 10 % aminorūgščių koncentrato, pH 7,3. Analizuojant gautus produktus buvo nustatytos tirpaluose esančių augalų maisto medžiagų (N, CaO, MgO) koncentracijos (2.23 ir 2.24 pav.), kai į skaidytus tirpalus buvo pridėdama aminorūgščių koncentrato. Taip pat ištirtos svarbiausios šių tirpalų fizikinės cheminės savybės (2.25–2.27 pav.).

Visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio azoto koncentracijų kitimas, kai į tirpalus buvo įdėtas atitinkamas procentas aminorūgščių koncentrato, matomas 2.23 paveiksle. Skirtingos neutralizuotų dolomito skaidymo tirpalų pH vertės (6,1 ir 7,3) nedaro didelės įtakos azoto koncentracijai (skiriasi labai nežymiai). Azoto koncentracijas lyginant su 2.12 paveiksle pateiktais duomenimis, matomas koncentracijos sumažėjimas, nes dedant atitinkamą kiekį aminorūgščių koncentrato, buvo didinamas tirpalų tūris. Nustatyta, kad azoto koncentracija didesnė, kai įterpiamas mažesnis bioaktyviosios medžiagos kiekis. Didžiausia visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio azoto koncentracija nustatyta XV tirpale – 21,3 % (neutralizuotas (pH 6,1) dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalas su 35 % karbamido, 35 % amonio nitrato ir 5 % aminorūgšties koncentrato).



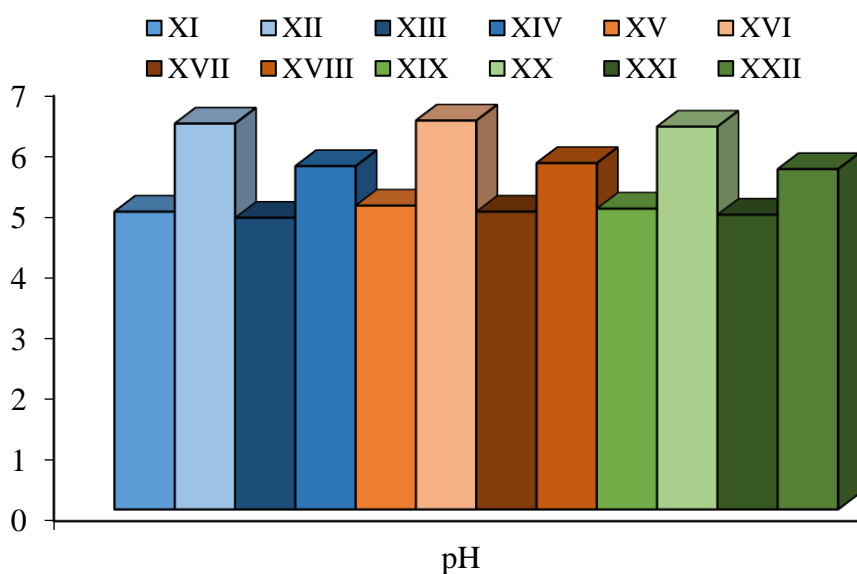
2.23 pav. N (visuminio, amoniakinio, nitratinio ir amidinio) koncentracijos bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose

2.24 paveiksle pateiktas kalcio ir magnio oksidų koncentracijų kitimas, kai į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas buvo įdedama 5 % ir 10 % aminorūgščių koncentrato koncentracija. Nustatyta, kad įterpus aminorūgščių koncentratą į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, kalcio ir magnio oksidų koncentracijos mažėja, tačiau šios bioaktyvios medžiagos kiekis neturi labai didelės įtakos tirtų oksidų koncentracijoms. Žinoma, esant didesniai bioaktyviosios medžiagos kiekiui koncentracijos mažėja, tačiau skirtumas labai minimalus. Didžiausia kalcio oksido koncentracija nustatyta XI tirpale (3,4 %), o magnio oksidų daugiausiai koncentracija – XI ir XII tirpaluose (2,4 %).



2.24 pav. CaO ir MgO koncentracijos bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose

Buvo nustatytos visų gautų bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų pH vertės, kurios vaizduojamos 2.25 paveiksle.



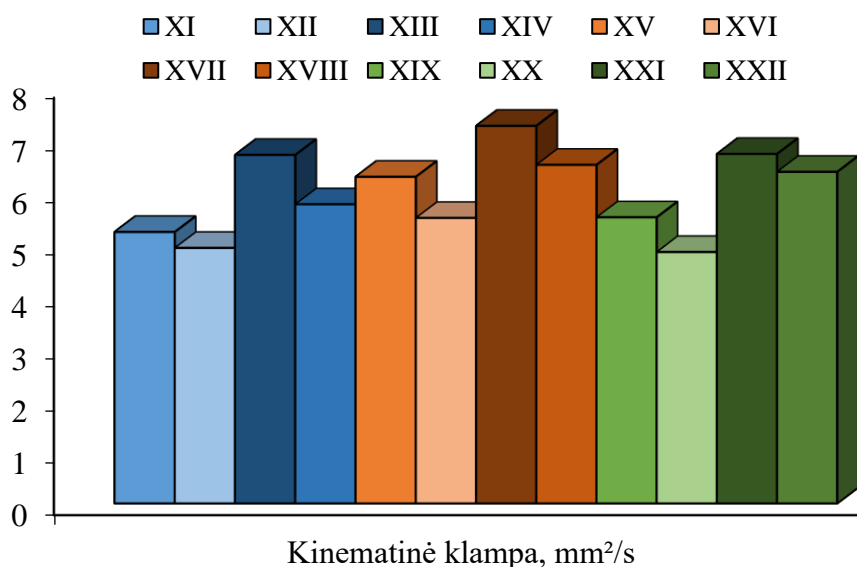
2.25 pav. pH verčių kitimas bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose

Eksperimento pradžioje skaidymo azoto rūgštimi tirpalai buvo neutralizuoti iki 6,1 ir 7,3 pH verčių (I ir II tirpalai), vykdant tirpalų standartizavimą, pH vertės truputį pakilo, tačiau labai nežymiai

(2.14 pav.) Į neutralizuotus dolomito skaidymo azoto rūgštimi bei standartizuotus tirpalus įdėjus aminorūgščių koncentrato, pH vertė sumažėjo, o bioaktyviosios medžiagos koncentracija turėjo tik labai mažą įtaką.

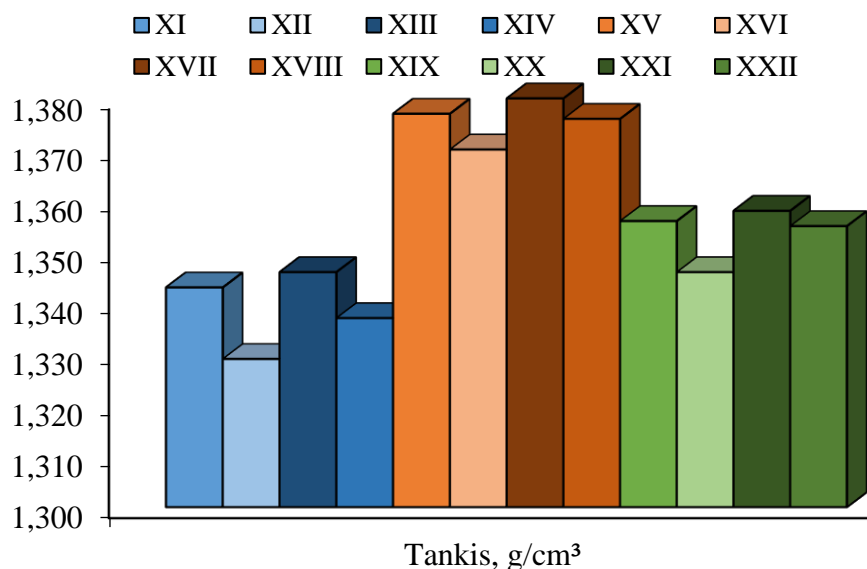
Atlikus tyrimus su neutralizuotu iki pH 6,1, dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalu (I tirpalas) ir įdėjus atitinkamus kiekius azoto turinčių priedų, taip pat 5 % ir 10 % aminorūgšties koncentrato, gauta, kad didesnis kiekis bioaktyviosios medžiagos, pH vertę sumažino tik 0,1 (XI pH 4,9, o XII pH 4,8; XV pH 5, o XVII pH 4,9; XIX pH 4,95, o XXI pH 4,85), lyginant su bioaktyviosiomis skystosiomis azoto kalcio magnio trąšomis, kuriose buvo 5 %. Skirtinga aminorūgšties koncentrato koncentracija labiau pakeitė pH vertes, kai buvo dedamos į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, kurių dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalas buvo neutralizuotas iki pH 7,3. Didesnė aminorūgšties koncentrato koncentracija sumažino pH vertes 0,7 (XII pH 6,35, o XIV pH 5,65; XVI pH 6,4, o XVIII pH 5,7; XX pH 6,3, o XXII pH 5,4).

2.26 paveiksle vaizduojamos bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų kinematinės klampos. Naudojamas aminorūgšties koncentratas stipriai didina trąšų kinematinės klampas, o įterpiant mažesnę kiekį bioaktyviosios medžiagos, nustatyta didesnė vertė, negu kai įterpiamas didesnis medžiagos kiekis. Projektuojant bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gamybos technologiją, būtina atsižvelgti į šį rodiklį parenkant naudojamus įrenginius (pvz. siurblius, maišykles ir t. t.).



2.26 pav. Kinematinės klampos kitimas bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose

Taip pat buvo tiriamas bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų tankis, kurio kitimai vaizduojami 2.27 paveiksle. Skaidant dolomitą azoto rūgštimi ir neutralizavus amoniakiniu vandeniu, kai naudojamas skirtingas jo tūris, į šiuos tirpalus įdėjus karbamido (35 %), amonio nitrato (35 % ir 30 %) arba kalio nitrato (4,7 % ir 4,4 %) gauti tirpalai, į kuriuos dedamas aminorūgšties koncentratas. Lyginant tankius su 2.16 paveiksle pateiktais duomenimis, matoma, kad aminorūgšties koncentratas didina produktų tankius, kai dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalas buvo neutralizuotas iki pH 6,1, o neutralizavus iki pH 7,3, gautų bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų tankiai mažėja. Aminorūgščių koncentrato didesnė koncentracija (10 %) didina trąšų tankius, tačiau kitimas nėra labai ryškus.



2.27 pav. Biokatyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų tankiai

Ištyrus bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų chemines sudėtis ir fizikines chemines savybes, galime teigti, kad aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentrato kiekis neturi didelės reikšmės pagrindinės augalų maisto medžiagos (azoto) ir antrinių maisto medžiagų (kalcio ir magnio) koncentracijoms. Didesnis bioaktyviųjų medžiagų kiekis truputį mažina augalų maisto medžiagų koncentracijas, nes taip pat didėja trąšų tūris. Pastebėti pokyčiai nėra esminiai ir reikšmingai nekeičia skystųjų azoto kalcio magnio trąšų cheminės sudėties ir savybių.

Tyrimo pradžioje buvo vykdomas dolomito skaidymas 45 % koncentracijos azoto rūgštimi (140 % azoto rūgšties norma), tirpalas neutralizuojamas 25 % koncentracijos amoniakiniu vandeniu ir standartizuojamas karbamido, amonio nitrato arba kalio nitrato pagalba (taip buvo padidinta azoto koncentracija). Pagamintos 8 skirtingos skystosios azoto kalcio magnio trąšos, iš kurių pasirinktos 6, kuriose buvo vykdomi aminorūgšties koncentrato tirpumo tyrimai. Pasirinktos dvi skirtingos bioaktyviosios medžiagos koncentracijos (5 % ir 10 %), buvo pagaminta 12 skirtingų markių bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų (X–XII), kurių scheminė sudėtis ir kristalizacijos temperatūra yra:

- XI – 15,3 % N, 3,4 % CaO, 2,4 % MgO, –28,8 °C KT;
- XII – 15,6 % N, 3,3 % CaO, 2,4 % MgO, –23 °C KT;
- XIII – 13,9 % N, 3,1 % CaO, 2,2 % MgO, –27,3 °C KT;
- XIV – 14,4 % N, 3,1 % CaO, 2,2 % MgO, –31 °C KT;
- XV – 21,3 % N, 2,7 % CaO, 1,8 % MgO, 0 °C KT;
- XVI – 20,3 % N, 2,6 % CaO, 1,8 % MgO, –8 °C KT;
- XVII – 20,1 % N, 2,6 % CaO, 1,5 % MgO, –2,7 °C KT;
- XVIII – 19,4 % N, 2,4 % CaO, 1,8 % MgO, –7 °C KT;
- XIX – 17,8 % N, 3,1 % CaO, 2,2 % MgO, +0,3 °C KT;
- XX – 17,8 % N, 2,9 % CaO, 2,2 % MgO, –2,8 °C KT;
- XXI – 15,7 % N, 2,9 % CaO, 2,2 % MgO, –13 °C KT;
- XXII – 16,1 % N, 2,9 % CaO, 1,9 % MgO, –7 °C KT.

Gamintos bioaktyviosios skystosios azoto kalcio magnio trąšos buvo laikomos 2 mėnesius ir analogiškai nustatyta trąšų cheminės sudėtis ir fizikinės cheminės savybės, tačiau pokyčiai nebuvo užfiksuoti.

Tiriamąjį darbo metu buvo pagaminta 10 skystųjų azoto kalcio magnio ir 12 bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų. Atsižvelgiant į trąšų cheminę sudėtį ir fizines chemines savybes buvo išrinktos dvi geriausios trąšos, viena skystoji azoto kalcio magnio (V) ir viena bioaktyvioji skystoji azoto kalcio magnio (XV) trąšos. Dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalai buvo neutralizuoti iki pH 6,1, o standartizavimui naudotas karbamidas (35 %) ir amonio nitratas (35 %), į bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų sudėtį papildomai įdėta 5 % aminorūgščių koncentrato koncentracija. Šias trąšas atitinkamai sudaro: 23,3 % N, 2,4 % CaO, 1,5 % MgO ir 21,3 % N, 2,7 % CaO, 1,8 % MgO, o kristalizacijos temperatūra yra 0 °C.

3. Inžinerinė dalis

3.1. Biokatyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gamybos technologija

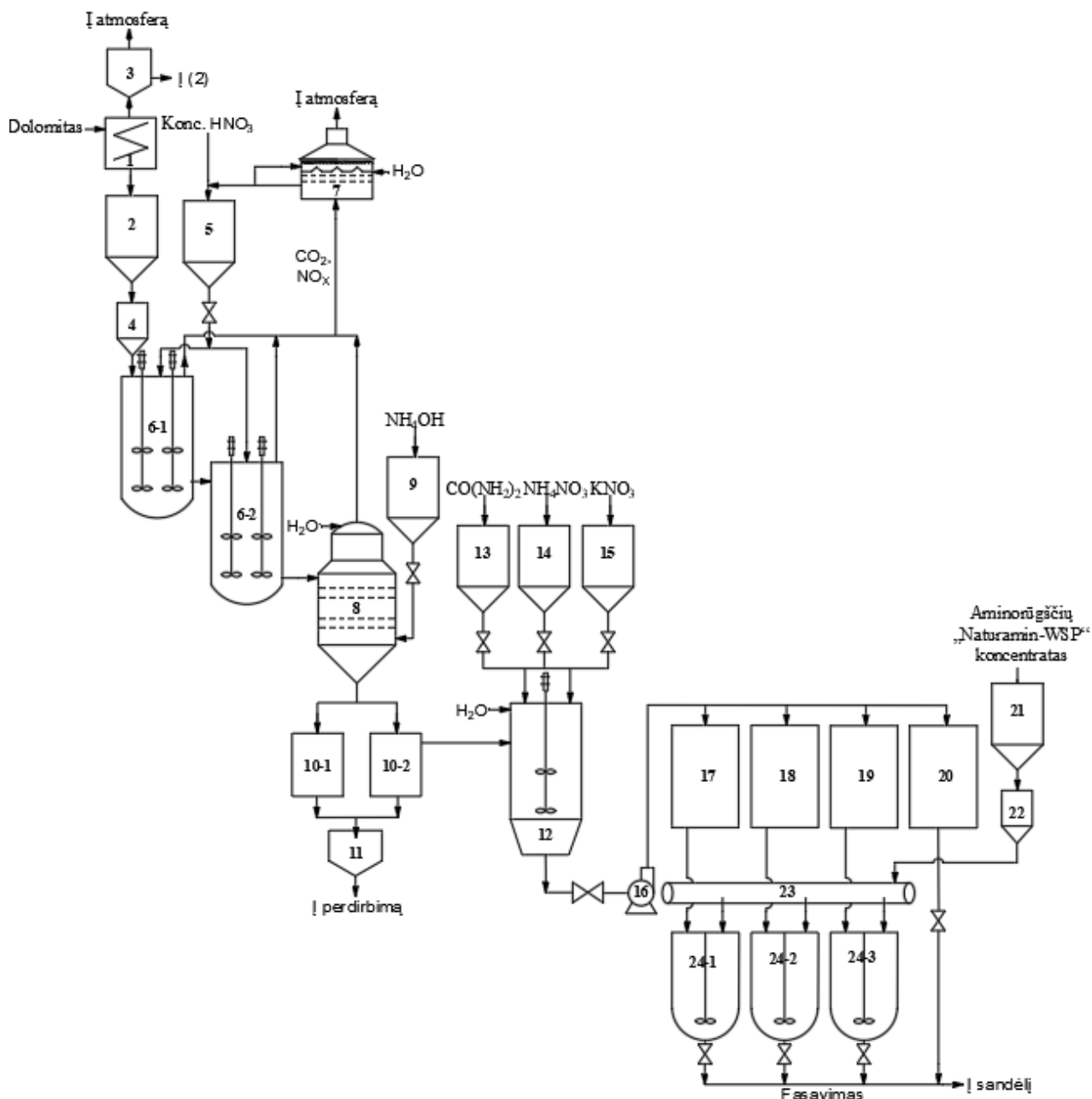
Gaminant bioaktyviąsias skystąsias azoto kalcio magnio trąšas, technologinį gamybos procesą sudaro šios pagrindinės stadijos:

- žaliavų paruošimas;
- dolomito skaidymas azoto rūgštimi;
- skaidyto tirpalo neutralizavimas amoniakiniu vandeniu;
- tirpalo filtravimas;
- neutralizuoto dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo standartizavimas;
- aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentrato pridėjimas;
- skystųjų azoto kalcio magnio bei bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų fasavimas.

Pagrindines stadijas apjungianti skystųjų azoto kalcio magnio ir bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų technologinė schema pateikta 3.1 paveiksle.

Petrašiūnų karjero dolomitas tiekiamas į žiauninį trupintuvą (1), kuriame smulkinamas iki <0,25 mm frakcijos. Gautos tinkamo dydžio dolomito dalelės tiekiamos į dolomito bunkerį (2), o smulkinimo metu susidariusios dulkės nukreipiamos į cikloną (3). Čia atskiriamos smulčiausios dolomito dalelės, kurios gražinamos į dolomito bunkerį (2), iš kurio per dozatorių (4) dolomitas tiekiamas į reaktorių (6–1). Azoto rūgšties talpykloje (5) laikoma 45 % koncentracijos azoto rūgštis, kuri gaunama koncentruotą rūgštį skiedžiant vandeniu iš skruberio (7) ir paskirstoma į reaktorius (6–1/2). Dolomito skaidymas azoto rūgštimi vykdomas, naudojant du vienodus reaktorius, taip siekiant susilpninti dujų išsiskyrimą, kai į kiekvieną reaktorių tiekama 50 % reikiamo azoto rūgšties kiekio. Dolomito skaidymo azoto rūgštimi reakcijos pradžioje skiriasi rudos NO_x dujos, visos reakcijos metu taip pat skiriasi CO₂ dujos. Skaidymo reakcijos metu išsiskyrusios dujos nukreipiamos į skruberį (7), iš kurio išvalytos išleidžiamos į atmosferą. Gaunama labai rūgšti dolomito skaidymo azoto rūgštimi suspensija, kuri negali būti tiesiogiai naudojama kaip skystosios trąšos, dėl šios priežasties vykdoma šio suspensijos neutralizacija. Į neutralizatorių (8) tiekama dolomito skaidymo azoto rūgštimi suspensija ir vykdoma jos neutralizacija, kai naudojamas 25 % koncentracijos amoniakinis vanduo, kuris tiekiamas iš amoniakinio vandens talpyklos (9). Vykdamas suspensijos neutralizaciją, gaunamas tirpalas, kuriame gausu nuosėdų, dėl šios priežasties vykdomas tirpalo filtravimas, šiam procesui naudojami du filtrai (10–1/2). Gautos šlapios nuosėdos nukreipiamos į šlamo duobę (11), o perfiltruotas, neutralizuotas dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalas tiekiamas į standartizatorių (12), kuriame siekiama kaip įmanoma labiau padidinti azoto koncentraciją tirpale. Standartizavimas vykdomas naudojant tris skirtingus, savo sudėtyje azoto turinčius priedus: karbamidą, amonio nitrata ir kalio nitrata. Priedai atitinkamai tiekiami iš: karbamido bunkerio (13), amonio nitrato bunkerio (14) arba kalio nitrato bunkerio (15). Pasirenkamos keturios skirtingos priedų įdėjimo kombinacijos, kai į neutralizuotą dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalą įdedamas karbamidas, karbamidas ir amonio nitratas, karbamidas ir kalio nitratas, karbamidas, amonio nitratas ir kalio nitratas. Pagaminamos keturių skirtingų koncentracijų skystosios azoto kalcio magnio trąšos, kurios išcentrinu siurbliu (16) tiekiamos į atitinkamas talpyklas (17, 18, 19, 20). Iš aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentrato bunkerio (21) koncentratas patenka į dozavimo įrenginį (22) ir reikiamas šio priedo kiekis tiekiamas ant transporterio (23), nuo kurio paskirstomas į tris skirtingas talpas su maišykle (24–1/2/3). Į šias

talpas taip pat tiekiamos trąšos iš skystųjų azoto kalcio magnio trąšų talpyklų (17, 18, 19). Gaunamos bioaktyviosios skystosios azoto kalcio magnio trąšos, kurios fasuojamos ir tiekiamos į sandėlį.



3.1 pav. Bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gamybos technologinė schema

1 – žiauninis trupintuvas; 2 – dolomito bunkeris; 3 – ciklonas; 4 – dozavimo įrenginys 5 – azoto rūgšties talpykla; 6 – reaktorius (2 vnt.); 7 – skruberis; 8 – neutralizatorius; 9 – amoniakinio vandens talpykla; 10 – filtras (2 vnt.); 11 – šlamo duobė; 12 – standartizatorius; 13 – karbamido bunkeris; 14 – amonio nitrato bunkeris; 15 – kalio nitrato bunkeris; 16 – išcentrinis siurblys; 17 – skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su karbamido priedu talpykla; 18 – skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su karbamido ir amonio nitrato priedais talpykla; 19 – skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su karbamido ir kalio nitrato priedais talpykla; 20 – skystųjų azoto kalcio magnio trąšų su karbamido, amonio nitrato ir kalio nitrato priedais talpykla; 21 – aminorūgščių „Naturamin-WSP“ koncentrato bunkeris; 22 – dozavimo įrenginys; 23 – transporteris; 24 – talpa su maišykle (3 vnt.).

3.2. Maišyklės skaičiavimai

Gaminant bioaktyviausias skystąsias azoto kalcio magnio trąšas buvo naudojamas standartizatorius, kuriame turi būti maišyklė. Pagrindinis maišyklės tikslas – gauti maksimaliai gera skirtingų komponentų fazių sąlyčio paviršių ir gautas mišinys privalo būti vienalytis. Šis tikslas turi būti pasiekiamas mažiausiomis energijos sąnaudomis, privaloma parinkti tinkamą maišymo būdą, naudojamą aparatą, maišymo trukmę bei intensyvumą. Maišyklės parametrai apskaičiuojami pagal standartinę metodiką, parenkami dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo parametrai [36, 37].

Pradiniai duomenys:

- dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo tankis – $\rho = 1369 \text{ kg/m}^3$;
- dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo dinaminė klampa – $\mu = 4,89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;
- maišyklės apsisukimų skaičius $n = 2 \text{ s}^{-1}$;
- maišyklės menčių skersmenys: $d_1 = 550 \text{ mm}$, $d_2 = 480 \text{ mm}$;
- naudingumo koeficientas – $\eta = 0,95$;
- menčių plieno įtempimai – $\sigma = 200 \text{ N/mm}^2$.

1. Nustatomas reaktoriaus skersmuo (d_M):

$$D_M = 0,7 \cdot D, \text{ m}; \quad (1)$$

čia: D – reaktoriaus skersmuo, m

$D_M = 0,7 \cdot 1,7 = 1,19 \text{ m}$, pagal standartą priimame, kad reaktoriaus skersmuo 1 metras.

2. Apskaičiuojamas Reinoldso kriterijus (R_e):

$$R_e = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu}; \quad (2)$$

čia: ρ – dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo tankis, kg/m^3 ; n – maišyklės apsisukimų skaičius, s^{-1} ; d_M – reaktoriaus skersmuo, m; μ – dolomito skaidymo azoto rūgštimi tirpalo klampa, $\text{mPa}\cdot\text{s}$

$$R_e = \frac{1369 \cdot 2 \cdot 1^2}{4,89} = 560,22.$$

3. Apskaičiuojamas naudojamos maišyklės galingumas (N):

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \text{ kW}; \quad (3)$$

čia: K_N – galingumo kriterijus iš monogramos

$N = 0,5 \cdot 1369 \cdot 2^3 \cdot 1^5 = 5,48 \text{ kW}$, pagal standartą parenkamas maišyklės galingumas, kuris yra 5,0 kW.

4. Apskaičiuojamas variklio galingumas (N_{var}):

$$N_{var} = \frac{N + N_t}{\eta}, \text{ kW}; \quad (4)$$

$$N_T = 0,18 \cdot N = 0,18 \cdot 5,0 = 0,9 \text{ kW};$$

čia: η – naudingumo koeficientas – 0,95

$$N_{var} = \frac{5,0 + 0,9}{0,95} = 6,21 \text{ kW}.$$

5. Apskaičiuojamas mentelių jėgų pasipriešinimas (r_{01} ir r_{02}):

$$r_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{R^4 - r^4}{R^3 - r^3}, \text{ mm}; \quad (5)$$

čia: R – mentelių spindulys, mm; r – ašies dalis, ant kurios tvirtinasi mentelė, mm

Pirmųjų mentelių jėgų pasipriešinimas:

$$r_{01} = \frac{3}{4} \cdot \frac{275^4 - 27,5^4}{275^3 - 27,5^3} = 206,44 \text{ mm};$$

Antrųjų mentelių jėgų pasipriešinimas:

$$r_{02} = \frac{3}{4} \cdot \frac{240^4 - 24^4}{240^3 - 24^3} = 180,16 \text{ mm}.$$

6. Apskaičiuojamos jėgos, veikiančios menteles (P_1 ir P_2):

$$P = \frac{M}{r_0 \cdot z}, \text{ N}; \quad (6)$$

$$M = 9760000 \cdot \frac{N}{n} = 9760000 \cdot \frac{5,0}{2} = 24400000 \text{ N} \cdot \text{mm};$$

čia: M – sukimosi momentas ant ašies, N·mm; z – menčių skaičius ant ašies

Jėga, veikianti pirmąsias menteles:

$$P_1 = \frac{24400000}{206,44 \cdot 3} = 39398,05 \text{ N};$$

Jėga, veikianti antrąsias menteles:

$$P_2 = \frac{24400000}{180,16 \cdot 3} = 45145,06 \text{ N}.$$

7. Apskaičiuojamas menčių išlinkimo momentas ($M_{i\text{isl}1}$ ir $M_{i\text{isl}2}$):

$$M_{i\text{isl}} = P (r_0 - r), \text{ N} \cdot \text{mm}; \quad (7)$$

Pirmųjų mentelių išlinkimo momentas:

$$M_{i\text{isl}1} = 39398,05 \cdot (206,44 - 27,5) = 7049887,07 \text{ N} \cdot \text{mm};$$

Antrųjų mentelių išlinkimo momentas:

$$M_{i\text{isl}2} = 45145,06 \cdot (180,16 - 24) = 7049852,57 \text{ N} \cdot \text{mm}.$$

8. Apskaičiuojamas menčių pasipriešinimo momentas (W_1 ir W_2):

$$W = \frac{M_{i\text{isl}}}{[\sigma]}, \text{ mm}^3; \quad (8)$$

Pirmųjų mentelių pasipriešinimo momentas:

$$W_1 = \frac{7049887,07}{200} = 35249,44 \text{ mm}^3;$$

Antrųjų mentelių pasipriešinimo momentas:

$$W_2 = \frac{7049852,57}{200} = 35249,26 \text{ mm}^3.$$

9. Apskaičiuojami mentelių storiai (s_1 ir s_2):

$$s = \sqrt{\frac{6 \cdot W}{b}}, \text{ mm}; \quad (9)$$

čia: b – mentelės plotis, mm

Pirmųjų mentelių storis:

$$s_1 = \sqrt{\frac{6 \cdot 35249,44}{275}} = 27,73 \text{ mm};$$

Antrųjų mentelių storis:

$$s_2 = \sqrt{\frac{6 \cdot 35249,26}{240}} = 29,68 \text{ mm}.$$

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Cheminės medžiagos, esančios darbo vietoje, gali kelti riziką darbuotojų saugai ir sveikatai dėl tokių priežasčių:

- cheminių medžiagų kenksmingos savybės (fizikinės cheminės, toksikologinės);
- jų temperatūros ar slėgio;
- savybės išstumti atmosferos deguonį;
- būvio, kuriame cheminės medžiagos yra darbo vietoje.

Norint nustatyti, kokius pavojus gali kelti darbo vietoje esančios cheminės medžiagos, būtina žinoti naudojamų medžiagų kenksmingąsias savybes. Vadovaujantis Europos direktyvomis visos talpos, kuriose yra pavojingos cheminės medžiagos, turi būti paženklintos pagal nustatytą modelį.

Siekiant užtikrinti darbuotojų saugą ir sveikatą, rekomenduojama imtis visų priemonių, kad darbo vietoje esantys rizikos veiksniai būtų pašalinti arba bent jau sumažinti. Įmonė privalo remtis rizikos šalinimo arba sumažinimo principais, kurie yra:

- tinkamas darbo vietos projektavimas;
- aprūpinimas tinkama įranga, kai darbo metu susiduriama su cheminiais veiksniais;
- esant tikimybei, kad darbuotojai bus paveikti cheminiais veiksniais, privalomas darbuotojų sumažinimas iki minimalaus skaičiaus;
- turi būti kaip įmanoma labiau sumažinamas poveikio intensyvumas ir trukmė;
- aprūpinimas tinkamomis higienos priemonėmis;
- tam tikros gamybos metu, procesų taikymas privalo būti teisingas;
- svarbu, kad nuolat būtų vykdomas darbuotojų informavimas ir mokymas [38].

4.1. Naudojamų žaliavų pavojai

- Azoto rūgštis (HNO_3) – tyrimo metu buvo naudojama 65 % koncentracijos azoto rūgštis, kuri priskiriama šioms pavojingumo klasėms: oksiduojantysis skystis, metalų koroziją sukelti medžiaga, įkvėpus toksiška, sukelia odos dirginimą bei ėsdinimą, smarkų akių dirginimą ar pažeidimus. Apie šiuos pavojus įspėja piktogramos, kurios pateikiamos 4.1 paveiksle. Azoto rūgščiai patekus ant odos, nedelsiant turi būti nuvelkami užteršti drabužiai, o pažeista oda plaunama tekančiu vandeniu. Tokiais atvejais, kai azoto rūgštis patenka į akis, akys turi būti plaunamos po tekančiu vandeniu kelias minutes, taip pat svarbu skubiai kreiptis į gydytoją [39].



4.1 pav. Azoto rūgšties ženklavimas

- Azoto dioksidas (NO_2) – dolomito skaidymo azoto rūgštimi metu skyrėsi NO_2 dujos, kurių įkvėpus gali pasireikšti ūmus toksiškumas, taip pat ši medžiaga sukelia odos ėsdinimą bei smarkų akių pažeidimą. Šiai cheminei medžiagai priskiriami pavojų ženklavimai pateikiami 4.2 paveiksle. Įkvėpus šių dujų, būtina kuo greičiau pasišalinti į nepaveiktą patalpą ar atvirą erdvę, esant galimybei kvėpuoti naudojant autonominį aparatą. Įvykus sąlyčiui su oda ar akimis, kuo skubiau plauti pažeistą vietą mažiausiai 15 minučių [40].



4.2 pav. Azoto dioksido ženklavimas

- Sieros rūgštis (H_2SO_4) – metalų koroziją sukianti medžiaga, patekus ant odos sukelia smarkų nudegimą, gali stipriai pažeisti akis. Tokiais atvejais, kai cheminė medžiaga praryjama, plauti burną, tačiau neskatinėti vėmimo. Patekus į akis, akys plaunamos, atmerkiamos ir po tekančiu vandeniu vėl plaunamos ne trumpiau kaip 10 minučių. Patekus ant odos, pašalinti visus užterštus drabužius bei plauti odą po tekančiu vandeniu. Visais atvejais būtina kreiptis į gydytoją [41].

4.2. Pagrindiniai reikalavimai, užtikrinantys saugią gamybą

Siekiant užtikrinti žmonių saugumą darbo vietoje, privaloma laikytis šių nurodymų:

- pavojingas chemines medžiagas privalu laikyti saugiai užrakintas, atokiau nuo degių medžiagų;
- chemines medžiagas laikyti tik gamintojo pakuotėje;
- pavojingų medžiagų sandėlys privalo būti gerai ventiliuojamas;
- parinkti optimalią sandėliavimo temperatūrą, kadangi šiluma gali sukelti pakuočių sprogimą;
- gamybos įrenginiai turi būti naudojami laikantis nurodytos tvarkos;
- gamyboje svarbu naudoti tik tvarkingus įrenginius;
- įrengti saugos prietaisai turi būti tvarkingi ir nuolat tikrinama jų būklė;
- privalo būti pasirūpinta gesinimo priemonėmis: vandens purškimo, putomis, sausais gesinimo milteliais.

4.3. Apsaugos priemonės

Dirbant su cheminėmis medžiagomis, darbo vietoje privalu naudoti apsaugines priemones:

- būtina mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti darbo drabužius, naudoti veido, o ypač akių apsaugines priemones;
- darbo zonoje privalu nešioti šalną;
- dirbant su šdinančiomis medžiagomis privalu mūvėti gumines pirštines;
- dirbant su dujomis dėvėti pirmo tipo cheminės apsaugos kombinezoną, kuris nepraleidžia dujų;
- esant didesniai nei nustatyta triukšmo lygiui, naudoti ausines arba triukšmą mažinančias priemones [39–41].

Išvados

1. Atlikus skystųjų trąšų fizikinių cheminių savybių, gamybos būdų ir technologinių procesų poreikio literatūros apžvalgą, galima teigti, kad skystųjų trąšų asortimentas yra labai įvairus, jos plačiai naudojamos visame pasaulyje ir prognozuojama, kad ateityje skystųjų trąšų poreikis ir sunaudojami kiekiai tik didės.
2. Petrašiūnų dolomito skaidymui naudojant 45 % koncentracijos azoto rūgštį ir 40 % jos perteklių pagal cheminės reakcijos stochiometriją, cheminė reakcija vyksta greitai ir per 50 minučių pasiekiamas didžiausias dolomito suskaidymo laipsnis (80 %). Skaidymo tirpalus neutralizuojant 25 % koncentracijos amoniakiniu vandeniu ir pridėdant į juos azoto turinčių komponentų (karbamido, amonio nitrato ir kalio nitrato) gaunami 6,1 ir 7,3 pH tirpalai su padidinta azoto koncentracija (atitinkamai 10,8 % ir 11,3 %).
3. Buvo pagaminta 10 skirtingų kompozicijų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų, ištirta jų cheminė sudėtis ir fizikinės cheminės savybės. Didžiausia maisto medžiagų koncentracija, t. y., 23,3 % N, 2,4 % CaO, 1,5 % MgO, nustatyta trąšose, kurios pagamintos neutralizuotus skaidymo tirpalus standartizuojant karbamidu ir amonio nitratu, o kristalizacijos temperatūra atitinka skystosioms trąšoms keliamus reikalavimus ir yra 0 °C.
4. Į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas pridėjus 5 % arba 10 % aminorūgščių koncentrato „Naturamin-WSP“ buvo gautos stabilios bioaktyviosios skystosios azoto kalcio magnio trąšos, ištirta jų cheminė sudėtis bei fizikinės cheminės savybės. Didžiausia maisto medžiagų koncentracija bioaktyviosiose skystosiose azoto kalcio magnio trąšose su aminorūgštimis yra 21,3 % N, 2,7 % CaO, 1,8 % MgO, kristalizacijos temperatūra – 0 °C, o aminorūgščių priedo trąšose yra 5 %.
5. Inžinerinėje dalyje pateikiama technologinė schema, kurioje pagrindinės stadijos yra: žaliavų paruošimas, dolomito skaidymas, neutralizavimas, filtravimas, standartizavimas, koncentrato pridėjimas, fasavimas ir ji rekomenduojama įvairių markių bioaktyviosioms skystosioms azoto kalcio magnio trąšoms gaminti.

Literatūros sąrašas

1. Paleckienė, Rasa ir Sviklas, Alfredas Martynas. *Trąšų agrochemija: metodinė priemonė*. KTU: Cheminės technologijos fakultetas, 2012. e-ISBN 9786094331312.
2. Maathuis, F. J. *Physiological functions of mineral macronutrients*. 2009. *Current Opinion in Plant Biology*. 12(3), 250–258.
3. Sviklas, A. M. ir kt. *Fosforo trąšos: vadovėlis*. Kaunas: Technologija, 2006. ISBN 9955250364.
4. *Department of Primary Industries* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2021-01-18]. Prieiga per: <https://www.dpi.nsw.gov.au/>.
5. Marschner, Horst. *Mineral nutrition of higher plants: third edition*. London: Academic Press, 2012. ISBN 9780123849052.
6. Jakienė, E. ir Venskutonis, V. *Augimo reguliatoriai augalininkystėje*. Akademija, 2008.
7. Паников В. Д., Минев В. Г. *Почва, климат, удобрение и урожай*. Москва, 1977.
8. Dromantienė, R. ir kt. *Trąšų su aminorūgštimis įtaka žeminių kviečių derliui ir grūdų technologinėms savybėms*. Akademija, 2009. ISSN 13923196.
9. Kandil, A. A. and other. *Role of humic acid and amino acids in limiting loss of nitrogen fertilizer and increasing productivity of some wheat cultivars grown under newly reclaimed sandy soil*. *International Journal of Advanced Research in Biological Sciences*, 2016. 3(4):123–136. ISSN 23488069.
10. Humitech. *The benefits of humic acids in industrial applications* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2021-01-21]. Prieiga per: <https://www.humintech.com>.
11. Navickaitė, G. ir kt. *Melasoje esančių fiziologiškai aktyvių medžiagų sąveika su karbamide*. Cheminė technologija, 2010. Nr. 2(55). ISSN 13921231.
12. Pyakurel, P., Dahal, B. R., Rijal, S. *Effect of molasses and organic fertilizer in soil fertility and yield of spinach in khotang, Nepal*. 2019. 7(1):49–53. ISSN (Online): 2091-2609.
13. Agrochemija. *Purškimo skiedinių priedai ir jų skirstymas* [interaktyvus]. Akademija: Aleksandro Stulginskio akademija, 2014 [žiūrėta 2021-01-19]. Prieiga per: <http://www.agroakademija.lt/>.
14. Gat fertilizers. *Properties of solid and liquid fertilizers*, [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2021-01-23]. Prieiga per: <https://gatfertilizers.com/properties-of-solid-and-liquid-fertilizers/>.
15. Paleckienė, R., Šlinkšienė, R. *Trąšos. Gavimas ir analizė: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2018. ISBN 9786090214718.
16. Sviklas, Alfredas Martynas ir kt. *Sudėtinės trąšos: vadovėlis*. Vilnius: Vilniaus pedagoginis universitetas, 2012. ISBN 9789955203155.
17. Labaronne citaf. *Our flexible solutions for liquid fertiser storage* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2021-01-23]. Prieiga per: <https://www.labaronne-citaf.com/>.
18. *Geology* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2021-02-17]. Prieiga per: <https://geology.com/>.
19. Lietuvos geologijos tarnybos, Žemės gelmių išteklių skyrius. *Dolomito gavyba*. 2017 metais.
20. Department of primary industries. *Plant nutrients in the soil* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2021-01-18]. Prieiga per: <https://www.dpi.nsw.gov.au/>.
21. Pekarskas, J. *Žaliavų ir technologijų įtaka skystų organinių trąšų kokybei*. Kaunas: Aleksandro Stulginskio universitetas, 2018. ISSN 18221823.
22. Pekarskas, J. *Biologinių preparatų Biojodžio ir „Biokal 1“ įtaka ekologiškai auginamoms morkoms*. Kaunas: Lietuvos žemės ūkio universiteto mokslo darbas, 2008. 27(4).
23. *Achema*. 2003. Instrukcija Nr. T-121-10. 113 p.

24. Jančaitienė, K. ir Šlinkšienė, R. *Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas naudojant kalio dihidrofosfato gamybos atliekas*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017. ISSN 13921231.
25. Šlikšienė, R. *Skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gavimas iš dolomito: daktaro disertacija*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 1999.
26. Mordor intelligence. *Liquid fertilizers market – growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts (2021–2026)* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-01-24]. Prieiga per: <https://www.mordorintelligence.com/>.
27. Mordor Intelligence. *Europe liquid fertilizer market – growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts (2021–2026)* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-01-25] Prieiga per: <https://www.mordorintelligence.com/>.
28. *Agrochema* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-01-24]. Prieiga per: <https://www.agrochema.lt>.
29. *Research and markets* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-01-26]. Prieiga per: <https://www.researchandmarkets.com/>.
30. LST EN 15476:2009. Trąšos. *Nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymas pagal Devardą*.
31. Martinėnas, B. *Eksperimento duomenų statistinė analizė: mokomoji knyga, 2-asis pataisytas ir pildytas leidimas*. Vilnius: technika, 2004. ISBN 9986055296.
32. Закс Л. *Статистическое оценивание*. Пер. с нем. / Под. ред. Ю. П. Адлера, В.Г. Горского. Москва: Статистика, 1976.-598с.
33. Gudinskaitė, G. ir kt. *Influence of peat extract on the properties of liquid fertilizers // Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania: abstract book*. Vilnius : Vilnius University Press, 2021, P6-40. ISBN 9786090705902. p. 408.
34. Reglamentai. *Europos parlamento ir tarnybos reglamentas (ES) 2019/1009*. Europos sąjungos oficialus leidinys, 2019. 170/1.
35. Воронцов, К.Б . *Химические реакторы: учебное пособие*. Москва: Издательство Эдитус, 2017. ISBN 9785000585849.
36. Balandis A. ir kt. *Chemijos inžinerija: I knyga*. Kaunas : Technologija, 2006, 468 p.
37. Технологическое оборудование отрасли. *Методика расчета лопастных мешалок* [interaktyvus]. Čiuvašų Respublika [žiūrėta 2015 03 25]. Prieiga per internetą: <https://chhmt.org.ru/>.
38. Valstybinė darbo inspekcija. *Praktiniai nurodymai dėl darbuotojų, kurie gali būti veikiami cheminių veiksnių darbo vietoje, saugos ir sveikatos*. Vilnius: UAB „Pozicija“.
39. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), 2016. *Azoto rūgštis*.
40. Saugos duomenų lapas pagal (EB) Reglamentas Nr. 1907/2006 (REACH) IV/V Priedo sąrašą, 2013. *Azoto dioksidas*.
41. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr 1907/2006 (REACH), 2015. *Sieros rūgštis*.

Priedai

1 Priedas. Pažyma dėl straipsnio pateikimo



**VILNIUS
TECH**

Aplinkos apsaugos ir
vandens inžinerijos
katedra

Viešoji įstaiga, Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, tel.: (8 5) 274 5000, (8 5) 274 5030, faks. (8 5) 270 0112, el. p. vilniustech@vilniustech.lt

Duomenys kaupiami ir saugomi Juridinių asmenų registre, kodas 111950243, PVM mokėtojo kodas LT119502413

Katedros duomenys: Saulėtekio al. 11, SRK-II 306 kab., LT-10223 Vilnius, tel. (8 5) 274 4724, el. p.

apav@vilniustech.lt

Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius Lithuania, phone: +370 5 274 5000, +370 5 274 5030, fax: +370 5 270 0112, e-mail:

vilniustech@vilniustech.lt

Department: Saulėtekio al. 11, SRK-II room 306, LT-10223 Vilnius, Lithuania, phone: +370 5 274 4724, e-mail: apav@vilniustech.lt

Asmeniškai prašant

Į

Nr.

DĖL STRAIPSNIO PATEIKIMO

2021-05-25

Pažymime, kad Eglės Didžiulytės, Rasos Šlinkšienės, Danguolės Jakimavičiūtės straipsnis „Bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gavimas ir savybės“ yra priimtas po recenzijų ir bus publikuojamas Vilnius Tech organizuotos 24-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos "Mokslas - Lietuvos ateitis" teminės konferencijos Aplinkos apsaugos inžinerija vykusios 2021 m. kovo 19 d. Vilniuje: straipsnių rinkinyje įtrauktame į tarptautinę duomenų bazę *Index Copernicus*.

Konferencijos mokslinio komiteto pirmininkė

Doc. Dr. Vaida Šerevičienė

Vaida Šerevičienė, vaida.sereviciene@vilniustech.lt

Publikacijos darbo tema

1. [T2; LT; OA] **Didžiulytė, Eglė**. Bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gavimas ir savybės // Aplinkos apsaugos inžinerija: 24-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas - Lietuvos ateitis“ straipsnių rinkinys, 2021 m. kovo 19 d. Vilnius : Vilnius Tech Aplinkos inžinerijos fakultetas. 2021, 7, p. 1-2.
2. Didžiulytė Eglė; Šlinkšienė, Rasa; Jakimavičiūtė, Danguolė. Bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų gavimas ir savybės. 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 rinkinyje įtrauktas į tarptautinę duomenų bazę Index Copernicus. (Straipsnis yra priimtas po recenzijų ir bus publikuojamas, žr. priedą).