

BIOAKTYVIŲJŲ SKYSTŲJŲ AZOTO-KALCIO-MAGNIO TRĄŠŲ GAVIMAS IR SAVYBĖS

Eglė Didžiulytė¹, Rasa Šlinkšienė², Danguolė Jakimavičiūtė³

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra

El. p. ¹egle.didziulyte@ktu.edu; ²rasa.slinksiene@ktu.lt

Anotacija. Skystosios trąšos – tai įvairūs tirpalai, gaunami mineralinių trąšų gavybos proceso metu arba specialiai sumaišius vandeninius tirpalus, kurie 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 ir 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 gana didelius pokyčius augalų augimo ir vystymosi procesuose. Šios medžiagos didina augalų atsparumą ligoms, kenkėjams ir nepalankioms klimato sąlygoms, skatina geresnį maisto medžiagų pasisavinimą, todėl sumažinamas reikalingas trąšų kiekis ir taip bent iš dalies sprendžiamos ekosistemos tvarumo problemos. Vienos iš tokių bioaktyviųjų medžiagų – aminorūgštys, jos gali būti įterptos į dirvožemį arba užpurkštos ant augalų lapų. Aminorūgštys lengvai absorbuojamos ir tiesiogiai naudojamos baltymų sintezėje, todėl augale greitai pašalinamas maisto medžiagų trūkumas. 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 galimą skystųjų trąšų sudėtį. Šiame darbe dolomitą skaidant azoto rūgštimi, gautą tirpalą neutralizuojant amoniakiniu vandeniu ir pridodant azoto turinčių komponentų, buvo pagamintos skystosios azoto-kalcio-magnio trąšos, kurių efektyvumui padidinti naudotas aminorūgščių koncentratas „Naturamin-WSP“. Laboratorinėmis sąlygomis pagaminti trąšų bandiniai su skirtinga aminorūgščių koncentracija ir nustatytos svarbiausios bioaktyviųjų skystųjų trąšų savybės: cheminė sudėtis, kristalizacijos temperatūra, pH, klampa ir kt.

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

Įvadas

Kiekvienam laukui, kiekvienam augalui, kiekvienai sėklai ar vaisiui visu augalų vegetacijos periodu reikalingos tam tikros maisto medžiagos, kurių pagrindinis šaltinis yra įvairios trąšos (Scherer et al., 2000; Dittmar et al., 2009). Augalų maisto medžiagos 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).

Skystosios trąšos – tai įvairūs tirpalai, gaunami specialiai sumaišius vandeninius tirpalus arba mineralinių trąšų gavybos proceso metu. Tokio tipo trąšose negali būti neištirpusių medžiagų, o būtinos maisto medžiagos parenkamos konkrečiai pagal augalą. Skystosios trąšos plačiai naudojamos augalų pagrindiniam ir papildomam tręšimui

per lapus ir sėkloms apdoroti prieš sėją. Jei naudojamos racionaliai, šios trąšos itin greitai pasisavinamos ir daro mažesnę neigiamą poveikį aplinkai (Paleckienė ir Sviklas, 2012; Achema, 2016; Edmeades, 2002).

Labiausiai augalams reikalingas trąšose esantis cheminis elementas – azotas (N), kuris aptinkamas visose augalo ląstelėse, augaliniuose baltymuose ir chlorofiluose (Department..., 2012). Azotas itin svarbus augalų baltymų sintezei (ši vyksta visu augalo augimo metu) bei siekiant augalui pasisavinti mikroelementus iš dirvožemio ir pasikirstyti po visą augalo struktūrą. Būtent todėl azotas dažnai sudaro didžiąją dalį tiek skystųjų, tiek kietųjų trąšų sudėtyje (Geogiou, 2012). Svarbu paminėti, kad šio cheminio elemento perteklius daro neigiamą įtaką gamtai. Azoto junginiai sukelia vandens telkinių eutrofikaciją, užteršia ne tik paviršinius, bet ir giluminius vandenius, prisideda prie

šiluminio efekto susidarymo. Pavojingiausia aplinkai azoto forma – NO_3^- , nes joje esantį azotą augalai pasisavinama sunkiau. Dėl didesnės azoto koncentracijos dirvoje vyksta intensyvesnė jo migracija visoje biosferoje. 90–98 % iš viso dirvožemio išplaunamo azoto yra būtent nitratų formos, dar viena perteklinio nitratinio azoto dalis virsta kenksmingais nitritais (NO_2^-). Azoto išsiplovimas iš dirvožemio priklauso ne tik nuo naudojamų trąšų koncentracijos ir normos, bet ir nuo žemės dirbimo, kalkinimo, augalų rūšies, granulimetrinės sudėties ir kt. Daugelyje šalių atlikti tyrimai rodo, kad neigiamą azoto pertekliaus poveikį aplinkai galima mažinti pasirenkant sėjomainas su tarpiniais augalais (Adomaitis et al., 2004).

Skystosioms azoto trąšoms gaminti tinkama žaliava gali būti dolomitas. Tai karbonatinė, vidutinio kietumo uoliena, sudaryta iš kalcio ir magnio karbonatų (cheminė sudėtis – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), turinti iki 25 % kitų mineralų priemaišų, nuo kurių ir priklauso jo spalva (Geology, 2017; Lietuvos..., 2017). Dolomito priedas praturtina trąšas antrinėmis maisto medžiagomis, kalciumu (CaO) ir magniu (MgO). Kalcis būtinas geram šaknų augimui ir lapų vystymuisi, o magnis yra pagrindinis chlorofilo komponentas, gyvybiškai svarbus fotosintezai. Tokiais atvejais, kai dirvoje matomas didelis kalcio ir magnio trūkumas arba padidėjęs dirvos rūgštingumas, gali būti naudojamas smulkintas dolomitas. Tačiau svarbu pabrėžti, kad po ilgo dolomitmilčių vartojimo kalcio ir magnio santykis dirvoje gali išsibalansuoti (Department..., 2012).

Be pagrindinių, antrinių augalų maisto medžiagų ir mikroelementų, trąšose gali būti bioaktyviųjų medžiagų, kurios gerina kitų trąšose arba dirvožemyje esančių maisto medžiagų asimiliaciją augaluose. Taip pat šios medžiagos padidina atsparumą nepalankiems aplinkos veiksniams, atkuria dirvožemio derlingumą ir dirvožemio gerųjų bakterijų balansą, gerina augalų dygimą, didina atsparumą ligoms, iki 30 % sumažina reikalingų trąšų kiekį ir kt. Kaip bioaktyvioji medžiaga gali būti naudojama melasa, durpių ekstraktas, aminorūgštys, humusinė rūgštis ir kitos. Svarbu pabrėžti, kad, kartu su trąšomis naudojant bioaktyvias medžiagas, tausoja gamta, sprendžiamos ekosistemų tvarumo problemos, vystoma žaliosios chemijos kryptis (Begeman, 2016; Biodinamika, 2020).

Gaminant skystąsias trąšas, būtina žinoti keletą svarbių faktų, susijusių su jas sudarančių komponentų tirpumu. Maišant chemines medžiagas, turinčias bendrą joną (pavyzdžiui, kalio nitratą kartu su kalio sulfatu), trąšų tirpumas sumažėja. Tokiu atveju negalima remtis vien tik cheminių medžiagų tirpumo vandenyje duomenimis. Kai kurių cheminių medžiagų nereikėtų maišyti viename rezer-

vuare, nes gali susidaryti netirpi druska, kuri blogina skystųjų trąšų kokybę (pvz., kalcio jonų turinčių trąšų sumaišymas su fosfato arba sulfato jonų turinčiomis trąšomis). Norint išsiaiškinti daugiakomponentinių trąšų sudėtį, reikia atsižvelgti į žaliavų tirpumo priklausomybę nuo temperatūros, pH, koncentracijos ir komponentų tarpusavio tirpumo. Svarbu naudoti tik itin kokybiškas žaliavas, nes priešingu atveju sumažėja skystųjų trąšų stabilumas, gali vykti trąšų kristalizacija arba sluoksniavimasis. Šie pokyčiai gali atsirasti ne iš karto, o tik po kurio laiko, todėl skystųjų trąšų gamintojai turi atlikti jų stabilumo tyrimus (Boles & Jones, 2011; Sviklas et al., 2008).

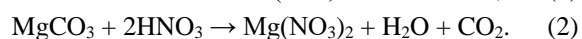
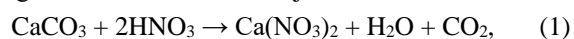
Prognozuojama, kad aplinkai nekenksmingų skystųjų bioaktyviųjų trąšų rinka per ateinančius penkerius metus tik didės. Pagrindiniai veiksniai, kurie lemia šios rinkos didėjimą, yra agroekosistemų tvarumo vystymas, tikslingas ūkininkavimas ir su tuo susijusi didelio efektyvumo trąšų su bioaktyviaisiais priedais ir bakterijomis paklausa (Research..., 2020).

Darbo tikslas

Skaidant dolomitą azoto rūgštinti, pagaminti skystąsias azoto kalcio magnio trąšas su bioaktyviųjų medžiagų priedu bei ištirti laboratorinėmis sąlygomis pagaminto produkto savybes (kristalizacijos temperatūrą, pH, tankį ir kt.).

Metodika

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



Pagal cheminę sudėtį dolomite, be pagrindinių komponentų, kalcio ir magnio karbonatų, yra priemaišų, todėl skaidyti buvo naudotas didesnis azoto rūgšties kiekis, nei apskaičiuotas pagal (1) ir (2) reakcijų lygtis. Suskaidyto dolomito tirpalas (ST) neutralizuojamas 25 % koncentracijos amoniakiniu vandeniu (Paleckienė ir Šlinkšienė, 2018).

Azoto, kalcio ir magnio koncentracijai nustatyti taikyti cheminės analizės metodai. Azoto koncentracijai nustatyta Kjeldalo metodu. Visuminio azoto koncentracijai nustatyti mineralizatoriuje koncentruota sieros rūgštis vykdomas amidinio azoto skaidymas iki amoniakinio, o naudojant Devardos lydinį nitratinis azotas redukuojamas iki amoniakinio azoto šarminėje aplinkoje. Visas azotas distiliuojamas į boro rūgšties tirpalą, o jo koncentracija

nustatoma titruojant druskos rūgšties tirpalu. Amoniakinio azoto koncentracija nustatoma, jį iš karto distiliuojant į boro rūgšties tirpalą ir titruojant druskos rūgštimi. Visuminio ir amoniakinio azoto kiekis masės dalimis apskaičiuojamas pagal formules (1a) ir (2b) (Lietuvos standartizacijos departamentas, 2009):

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

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

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

Kalcio ir magnio oksidų koncentracija nustatyta kompleksometrinio titravimo metodu, naudojant skirtingus indikatorius. Kalcio oksidų koncentracijai nustatyti tiriamasis tirpalas skiedžiamas vandeniu, maišomas su kalio šarmu ir titruojamas trilono B tirpalu, naudojant kalikonkarsilinės rūgšties indikatorių. Titruojant stebimas tirpalo spalvos pokytis iš violetinės į mėlyną. Magnio oksido koncentracija buvo nustatyta analogiškai, tik vietoje kalio šarmo naudotas amoniako buferinis tirpalas ir tamsiai mėlyno chromogeno indikatorius. Tiriamojo tirpalo spalva pakito iš avietinės į violetinę. CaO ir MgO koncentracijos apskaičiuojama pagal formules (3) ir (4):

$$CaO = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0014 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25}, \quad (3)$$

$$MgO = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0,001 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25}, \quad (4)$$

čia V_1 – trilono B kiekis, sunaudotas kalciumi titruoti, ml; V_2 – trilono B kiekis, sunaudotas kalciumi ir magniumi titruoti, ml; K – trilono B pataisos koeficientas; m – medžiagos masė, g.

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

Vykdamas azoto turinčių medžiagų ($CO(NH_2)_2$, NH_4NO_3) tirpumo daugiakomponentėje sistemoje $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - NH_4OH - H_2O$ tyrimus, buvo nustatoma didžiausia galima šių druskų koncentracija skystojoje fazėje. Pasirinkta druska, didinant jos koncentraciją iki tam tikro procento, buvo tirpinama neutralizuotame dolomito skaidymo tirpale (NST) ir nustatyta mišinio kristalizacijos temperatūra (fiksuojuama pirmojo kristalo atsiradimo ir paskutinio kristalo išnykimo temperatūros). Gautas kristalizacijos temperatūros rezultatas – trijų pasikartojančių bandymų aritmetinis vidurkis.

Tarpinių tirpalų ir galutinio produkto fizikinėms savybėms nustatyti taikyti šie metodai: stikliniu kapiliariniu viskozimetru nustatyta klampa, pH matuokliu „HANNA pH211“ išmatuota vandenilio jonų koncentracija, aerometrais nustatytas tirpalų tankis (Paleckienė ir Šlinkšienė, 2018).

Rezultatai ir jų analizė

Tiriamajam darbui buvo pasirinktas Petrašiūnų karjero dolomitas. Remiantis anksčiau Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje atliktais tyrimais, dolomitui skaidyti naudojama skirtingos koncentracijos (35, 40, 45 %) azoto rūgštis. Pasirinktas 140 % azoto rūgšties perteklius pagal cheminės reakcijos stochiometriją, nes, naudojant būtent tokį rūgšties perteklių, cheminė reakcija vyksta gana greitai, skaidymo procesas trunka iki 50 min. Pasibaigus skaidymo procesui, kai naudojama 140 % azoto rūgšties norma bei skirtingos azoto rūgšties koncentracijos, nustatytos kalcio ir magnio oksidų koncentracijos pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. CaO ir MgO koncentracijos priklausomybė nuo azoto rūgšties koncentracijos

| Koncentracija, % (masės) | HNO ₃ , % | | |
|-----------------------------|----------------------|-------|-------|
| | 35 | 40 | 45 |
| CaO | 28,72 | 29,04 | 30,95 |
| MgO | 18,90 | 19,07 | 19,16 |
| Kiti elementai | 8,61 | 7,68 | 4,05 |

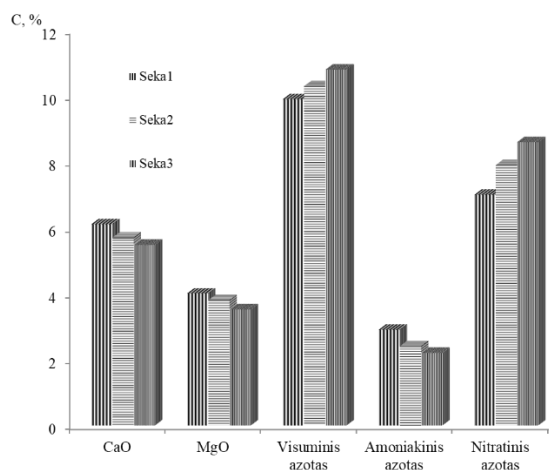
Remiantis gautais rezultatais tolesniems tyrimams pasirinkta 45 % azoto rūgšties koncentracija.

Norint dolomitą naudoti skystosioms trąšoms gaminti, svarbu žinoti, ar po dolomito skaidymo azoto rūgštimi, gautuose ST nėra per didelis sunkiųjų metalų (kadmio, švino) ar kitų augalams kenksmingų priemaišų (geležies ir aliuminio oksidų) kiekis. Taip pat norint išsamiai įvertinti gautų ST cheminę sudėtį, svarbu žinoti ir juose esančių mikroelementų koncentraciją. Todėl, taikant AAS metodą, buvo nustatytos sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracijos azoto rūgštimi skaidyto dolomito tirpale, o gauti rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų koncentracija dolomite

| Cheminis elementas | Cd | Mn | Zn | Fe ₂ O ₃ , Pb, Cu, Mo, Cr, Ni, Co |
|--------------------|---------|---------|---------|---|
| Konc., mg/g | 0,00003 | 0,00452 | 0,00004 | – |

Gauti ST labai rūgštūs ir negali būti tiesiogiai naudojami kaip skystosios trąšos, todėl atlikta tirpalų neutralizacija amoniakiniu vandeniu, procesui naudojant skirtingą jo tūrį. Taip buvo siekiama gauti skirtingų pH verčių tirpalus, kurie toliau buvo naudojami skystosioms azoto-kalcio-magnio trąšoms gaminti. Buvo pagaminti trijų skirtingų pH verčių tirpalai, ištirta jų cheminė sudėtis (1 paveikslas), nustatytos fizikinės ir cheminės savybės (3 lentelė).



1 paveikslas. NST cheminė sudėtis

Iš 1 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didžiausia CaO ir MgO koncentracija fiksuojama, kai tirpalui neutralizuoti naudojamas mažiausias amoniakinio vandens kiekis (t. y. kai pH vertė mažiausia). Azoto didžiausia koncentracija nustatoma, kai tirpalui neutralizuoti naudojamas didžiausias amoniakinio vandens kiekis (pH 6,1). Šie rezultatai paaiškinami tuo, kad neutralizuojant amoniakiniu vandeniu papildomai įterpiama azoto.

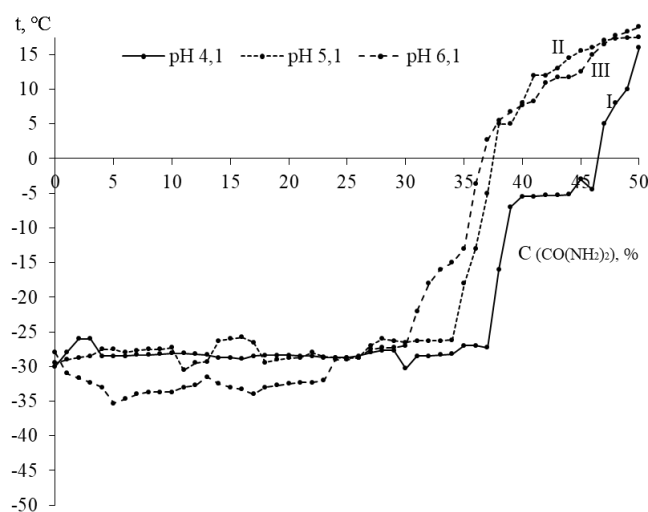
3 lentelė. NST fizikinės ir cheminės savybės

| Bandinio Nr. | pH | Amoniakinio vandens kiekis, % | Tankis, g/cm ³ | Kinematinė klampa, mm ² /s | Kristalizacijos temperatūra, °C |
|--------------|-----|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| I | 4,1 | 11,6 | 1,364 | 2,40 | -30,0 |
| II | 5,1 | 12,9 | 1,360 | 2,28 | -29,5 |
| III | 6,1 | 13,9 | 1,351 | 4,31 | -28,0 |

Skystosiose trąšose stengiamasi pasiekti maksimaliai didelę azoto koncentraciją, todėl visi trys tirpalai buvo standartizuojami pridėdant 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 asimiliuos per ilgesnį laikotarpį. Pailgėjęs trąšų veikimo laikas ne tik pagerintų augalų aprūpinimą šia pagrindine maisto medžiaga, bet ir sumažintų jo išsiplovimą iš dirvožemio, todėl turėtų teigiamą ekologinį efektą.

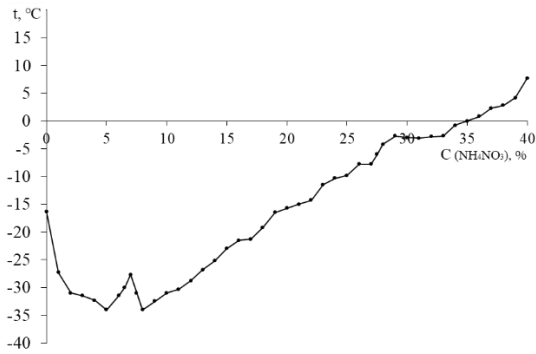
Yra žinoma, kad skystųjų trąšų sudėtis apibūdinama sočiųjų tirpalų, kurie kristalizuojasi 0 °C temperatūroje, koncentracija. Dėl šios priežasties buvo vykdomi karbamido tirpumo NST tyrimai. Į visus tris (skirtingų pH verčių) tirpalus buvo dedama iki 50 % karbamido. Gautos karbamido tirpumo NST politermės pateiktos 2 paveiksle.

Iš 2 paveikslo matyti, kad, esant didžiausiai NST pH vertei (pH 6,1), pridėto karbamido kiekis, esant 0 °C temperatūrai, yra mažiausias (35 %). Norint įdėti kuo daugiau karbamido, reikia palaikyti kuo žemesnę NST pH vertę, nes, esant rūgštesnei terpei, didėja karbamido tirpumas.



2 paveikslas. Karbamido tirpumo NST politermės

Siekiant išsamiai ištirti skystųjų azoto-kalcio-magnio trąšų cheminės sudėties kitimus, toliau buvo vykdomi druskų tirpumo tyrimai. Į NST su 35 % karbamido papildomai dedama iki 40 % amonio nitrato ir nustatyta, kad, esant 0 °C temperatūrai, į šį tirpalą galima pridėti 35 % amonio nitrato. Reikia pažymėti, kad tokios sudėties tirpalai žemoje temperatūroje tampa labai klampūs ir sunkiai kristalizuojasi (3 paveikslas).



3 paveikslas. Amonio nitrato tirpumo NST (su 35 % karbamido priedu) politermė

Kaip pasikeičia NST, į kurį pridėta karbamido ir amonio nitrato, cheminė sudėtis ir fizikinės cheminės savybės, lyginant su NST, kuriame yra tik karbamidas, galima matyti iš duomenų, pateiktų 4 lentelėje.

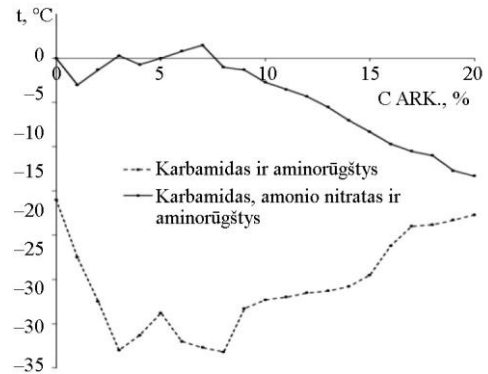
4 lentelė. NST tik su karbamidu ir NST su karbamidu ir amonio nitratu, cheminė sudėtis, fizikinės ir cheminės savybės

| Rodiklis | Tik su CO(NH ₂) ₂ | Su CO(NH ₂) ₂ ir NH ₄ NO ₃ |
|--------------------------------|--|---|
| Visuminis azotas, % | 14,01 | 13,34 |
| CaO, % | 3,76 | 2,40 |
| MgO, % | 2,25 | 1,50 |
| Krist. temp., °C | -16,0 | 0,0 |
| pH | 6,4 | 6,5 |
| Tankis, g/cm ³ | 1,325 | 1,368 |
| Kin. klamp., mm/s ² | 4,53 | 4,75 |

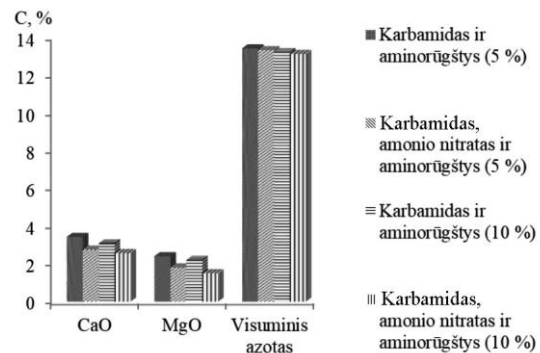
Į karbamidu praturintą NST papildomai pridėjus 35 % amonio nitrato, gaunamos skystosios trąšos, kuriose fiksuojamas nedidelis visuminio azoto koncentracijos sumažėjimas. Tai galima paaiškinti mažesne azoto koncentracija amonio nitrato nei karbamide (karbamido koncentracija yra 46 % N, o amonio nitrato – 35 %). Nustatyta, kad pridėjus amonio nitrato, skystosiose trąšose taip pat sąlygiškai (padidėjus bendrai trąšų masei) sumažėja ir kalcio bei magnio koncentracijos.

Įvertinant tai, kad nesubalansuotas koncentruotų trąšų naudojimas lemia dirvožemyje esančių ir dirvožemio derlingumą veikiančių mikroorganizmų kiekio mažėjimą. Siekiant pagaminti kuo efektyvesnes aplinkai nekenksmingas 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 (ARK). Norint nustatyti galimą ARK koncentraciją skystosiose azoto-kalcio-magnio trąšose, buvo atlikti šios

bioaktyviosios medžiagos tirpumo tyrimai. ARK buvo dedamas į NST, kuriame buvo tik 35 % karbamido, bei į NST, kuriame buvo 35 % karbamido ir 35 % amonio nitrato. Šių tirpalų tirpumo politermės pateiktos 4 paveiksle.



4 paveikslas. ARK tirpumo skystosiose azoto-kalcio-magnio trąšose politermės



5 paveikslas. Skystųjų azoto-kalcio-magnio trąšų su aminorūgštimis cheminė sudėtis

Iš 5 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad CaO ir MgO koncentracijos skystosiose azoto, kalcio, magnio trąšose svyruoja labai mažai, tačiau truputį didesnė yra su 5 % aminorūgščių priedu. Visuminio azoto kiekio priklausomybė nuo pridėto ARK kiekio yra analogiška – šiek tiek nežymiai mažesnė azoto koncentracija nustatyta tirpaluose, kuriuose pridėta 10 % ARK.

Nustačius pagamintų bioaktyviųjų skystųjų azoto kalcio magnio trąšų savybes, matyti, kad ARK skirtingos koncentracijos (5 % ir 10 %) pridėjimas praktiškai nekeičia pH vertės. Naudojamos aminorūgštys nedaro labai didelės įtakos skystųjų azoto-kalcio-magnio trąšų tankiui, tačiau gana stipriai didina kinematinę klampą (5 lentelė). Šiuos fizikinių savybių kitimus būtina įvertinti projektuojant skystųjų trąšų gamybos technologiją ir parenkant įrenginius (pvz., siurblius, maišykles ir t. t.). Analogiški tyrimai buvo atlikti skystąsias trąšas palaikius 2 mėnesius, tačiau pokyčių neužfiksuota.

5 lentelė. Bioaktyviųjų skystųjų azoto-kalcio-magnio trąšų fizinės ir cheminės savybės

| Bandinys | pH | Tankis, g/cm ³ | Kinematinė klampa, mm/s ² | Kristalizacijos temperatūra, °C |
|---|-----|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| CO(NH ₂) ₂ , ARK (5 %) | 4,9 | 1,343 | 5,2 | -28,8 |
| CO(NH ₂) ₂ , NH ₄ NO ₃ , ARK (5 %) | 5,0 | 1,377 | 6,26 | 0,0 |
| CO(NH ₂) ₂ , ARK (10 %) | 4,8 | 1,346 | 6,68 | -27,3 |
| CO(NH ₂) ₂ , NH ₄ NO ₃ , ARK(10 %) | 4,9 | 1,380 | 7,24 | -2,7 |

Apibendrinant galima teigti, kad ARK „Naturamin-WSP“ kiekis neturi didelės reikšmės pagrindinės medžiagos (azoto) ir antrinių medžiagų (kalcio ir magnio) koncentracijoms, tačiau didesnis bioaktyviųjų medžiagų kiekis truputį mažina augalų maisto medžiagų koncentracijas. Pastebėti pokyčiai nėra esminiai ir reikšmingai nekeičia skystųjų azoto-kalcio-magnio trąšų cheminės sudėties ir savybių. Įvertinus visus tyrimo rezultatus galima teigti, jog Petrašiūnų dolomitą skaidant 45 % azoto rūgštimi, o gautą skaidymo tirpalą neutralizuojant 25 % koncentracijos amoniakiniu vandeniu, galima pagaminti skystąsias azoto-kalcio-magnio trąšas. Jas standartizavus, pridėdant 35 % karbamido arba 35 % karbamido ir 35 % amonio nitrato (ir taip padidinus azoto koncentraciją), taip pat pridėjus aminorūgščių koncentratą (5–10 %), gaunamos bioaktyviosios azoto kalcio magnio trąšos, kuriose yra 13,1–13,4 % N, 2,6–3,4 % CaO, 1,5–2,4 % MgO, o jų kristalizacijos temperatūra atitinka skystosioms trąšoms keliamus reikalavimus ir yra nuo 0 °C iki –28,8 °C.

Išvados

1. Petrašiūnų dolomitui skaidyti naudojant 45 % koncentracijos azoto rūgštį ir 40 % jos perteklių pagal cheminės reakcijos stochiometriją, cheminė reakcija vyksta greitai ir per 50 minučių, pasiekiamos didžiausios kalcio ir magnio oksidų koncentracijos tirpale.

2. Skaidymo tirpalus neutralizuojant 25 % koncentracijos amoniakiniu vandeniu, pasiekiamas silpnai rūgštinis tirpalo terpė (pH 4,1–6,1) ir padidėja visuminio azoto koncentracija.

3. Į neutralizuotus dolomito skaidymo tirpalus pridėjus azoto turinčių komponentų (karbamido ir amonio nitrato) gaunamos skystosios azoto-kalcio-magnio trąšos,

kuriose yra 13,3–14,0 % N, 2,4–3,8 % CaO ir 1,5–2,3 % MgO, o jų kristalizacijos temperatūra nuo 0 °C iki –16 °C.

4. Į skystąsias azoto kalcio magnio trąšas pridėjus 5 % arba 10 % aminorūgščių koncentratą „Naturamin-WSP“, gaunamos stabilios bioaktyviosios skystosios azoto, kalcio, magnio trąšos, kuriose yra 13,1–13,4 % N, 2,6–3,4 % CaO, 1,5–2,4 % MgO, o jų kristalizacijos temperatūra nuo 0 °C iki –28,8 °C.

Literatūra

- Achema. (2016). *Skystųjų trąšų naudotojo vadovas*. <https://www.agrochema.lt>
- Adomaitis, T., Vaišvila, Z., Mažvila, J., Grickevičienė, S. ir Eitminavičius, L. (2004). Azoto junginių (NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻) koncentracija lizimetrų vandenyje skirtingai tręštuose smėlingų priemolių dirvožemiuose. *Zemdirbystė: mokslo darbai*, 4(88), 21–33.
- Begeman, S. (2016). *Pros and cons of granular and liquid fertilizers*. <https://www.thedailyscoop.com/news/retail-industry/pros-and-cons-granular-and-liquid-fertilizers>
- Biodinamika. (2020). *Produktai*. <http://www.biodinamika.lt/lt/produktai-9>
- Boles, J. L., & Jones, T. M. (2011). *Production of urea-ammonium nitrate suspension fertilizer*. <https://patents.google.com/patent/US4439223A/en>
- Department of Primary Industries. (2012). *Plant nutrients in the soil*. <https://www.dpi.nsw.gov.au/agriculture/soils/improvement/plant-nutrients>
- Dittmar, H., Drach, M., Vosskamp, R., Trenkel, M. E., Gutscher, R., & Steffens, G. (2009). *Fertilizers, 2 types: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.n10_n01
- Edmeades, D. C. (2002). The effects of liquid fertilizers derived from natural products on crop, pasture and animal production: a review. *Australian Journal of Agricultural Research*, 53, 965–976. <https://doi.org/10.1071/AR01176>
- Geogiou, D. (2012). Cotton-textile wastewater management: investigating different treatment methods. *Water Environment Research*, 84(1), 54–64. <https://doi.org/10.2175/106143011X13203357278381>
- Geology. (2017). *Dolomite*. <https://geology.com/minerals/dolomite.shtml>
- Lietuvos geologijos tarnybos, Žemės gelmių išteklių skyrius. (2017). *Dolomito gavyba 2017 metais*. https://igt.lt/images/Prane%C3%85%EF%A3%BCimai_spaudai_2018/Dolomito_gavyba_2018-01-30.doc
- Lietuvos standartizacijos departamentas. (2009). *LST EN 15476:2009. Trąšos. Nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymas pagal Devardą*. Vilnius.
- Paleckienė, R. ir Sviklas, A. M. (2012). *Trąšų agrochemija: metodinė priemonė*. KTU Cheminės technologijos fakultetas. <https://doi.org/10.5755/e01.9786094331312>
- Paleckienė, R. ir Šlinkšienė, R. (2018). *Trąšos. Gavimas ir analizė: mokomoji knyga*. Technologija. <https://doi.org/10.5755/e01.9786090214701>
- Research and markets. (2020). <https://www.researchandmarkets.com/>

Scherer, H. W., Mengel, K., Dittmar, H., Drach, M., Vosskamp, R., Trenkel, M. E., Gutser, R., Steffens, G., Czikkely, V., Niedermaier, T., Hähndel, R., Prün, H., Ullrich, K. H., Mühlfeld, H., Werner, W., Kluge, G., Kuhlmann, F., Steinhauser, H., Brändlein, W., & Kummer, K.-F. (2000). *Fertilizers: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley.

https://doi.org/10.1002/14356007.a10_323

Sviklas, A. M., Paleckienė, R. ir Šlinkšienė, R. (2008). *Sudėtinės trąšos: vadovėlis*. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla.

THE EXTRACTION OF BIOACTIVE LIQUID NITROGEN CALCIUM MAGNESIUM FERTILIZERS AND THEIR PROPERTIES

E. Didžiulytė, R. Šlinkšienė, D. Jakimavičiūtė

Summary

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 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 promote better absorption of nutrients; for this reason, reducing the amount of fertilizer required. One of such bioactive substances, which are amino acids, can be incorporated into the soil or sprayed on the leaves. In this way, the nutrient deficiency in the plant is quickly eliminated, as the amino acids are easily absorbed and used directly in protein synthesis. One of the main properties of liquid fertilizers is the crystallization temperature. In chemical technology, the balance of salts and solution is very important. 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. In this work, liquid nitrogen calcium magnesium fertilizers were produced by dissolving dolomite with nitric acid, then neutralizing the resulting solution with ammonia water and adding nitrogen-containing components. To increase the efficiency of these fertilizers, the amino acid concentrate Naturamin-WSP was used. Under laboratory conditions, 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.

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