

502.174(043)

B23

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І
ГАЗУ

ВАЩУК Вікторія Вадимівна

Вашук

502.174(043)

УДК 66.021.3:615.015.14

023

**УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО
ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВІДХОДАМИ ПОЛІСТИРОЛУ**

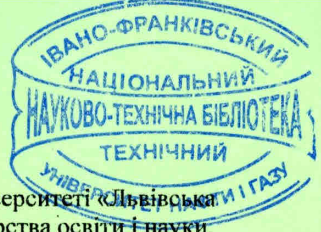
21.06.01 – Екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Івано-Франківськ – 2012



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана

в Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник:

кандидат технічних наук, доцент НАГУРСЬКИЙ Олег Антонович, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування.

Офіційні опоненти:

КРАЙНОВ Ігор Павлович, доктор технічних наук, професор кафедри екологічної безпеки Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління Мінприроди України

ЛАБІЙ Юрій Михайлович, доктор технічних наук, професор кафедри готельно-ресторанної справи Прикарпатського Національного університету ім. В. Стефаника

Захист відбудеться «27» червня 2012 року о 8⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д20.052.05 у Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України за адресою:

76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою:

76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

Автореферат розісланий «20» 11 2012 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05

В.Р. Хомин



АГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогоднішній день найбільш поширеним джерелом забруднення навколишнього середовища, яке контактує з людиною, є пластиковий посуд. Він попадає безпосередньо в навколишнє середовище і збирати його важко. Широке застосування полімерних виробів у побуті, крім позитивного ефекту покращення рівня життя, спричиняє ріст забруднення навколишнього середовища відпрацьованим пластиком. Особливо гостро ця проблема стосується виробів побутового призначення, які після застосування потрапляють до відходів разом з іншими матеріалами різної природи.

Сьогодні полімерні відходи розглядають не тільки як фактор забруднення довкілля, але й як суттєвий потенціал вторинної сировини. Актуальним є застосування полімерних відходів в якості вторинних матеріальних ресурсів. Це стосується, в першу чергу, тих полімерних виробів, які в процесі використання практично не втратили своїх властивостей. До них належать виготовлені з полістиролу пластикова упаковка, одноразовий посуд, тощо – вироби із коротким терміном експлуатації. В середньому, серед побутових відходів частка таких відходів становить близько 10% і щорічно зростає. Дана ситуація не розглядається як комплексна взаємозалежна еколого-економічна та технологічна проблема, для розв'язання якої необхідна реалізація комплексу заходів. Тому актуальним є удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу шляхом застосування їх для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив.

Дисертаційна робота присвячена розробці екологічно безпечної методу переробки відходів полістиролу для отримання капсульованих мінеральних добрив.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку "Масообмін в системах з твердою фазою" кафедри "Прикладної екології та збалансованого природокористування" Національного університету "Львівська політехніка" і виконувалась у відповідності з державною науково-дослідною програмою "Капсулювання мінеральних добрив з метою забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища (номер Державної реєстрації 0108U001392).

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу шляхом створення на їх основі здатної до біодеструкції функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив.

Для досягнення зазначеної мети необхідним було вирішити такі завдання:

- виконати аналіз літератури з проблем управління відходами одноразового посуду з полістиролу та шляхів його утилізації;
- провести моніторинг джерел накопичення полімерних відходів у Львівській області та розрахувати їх потенційну кількість, яка може бути використана в якості вторинних матеріальних ресурсів;
- дослідити процес біологічної деструкції полістиролу та розрахувати можливий ступінь його біологічної деструкції в залежності від вмісту природного полісахариду та вологості ґрунту;

- довести екологічну безпечність функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив на основі полістиролу для ґрунтових мікроорганізмів;

- дослідити та описати кінетику масообміну компонентів капсульованих добрив через полімерну оболонку в залежності від властивостей плівкоутворюючої композиції;

- встановити основні технологічні параметри для капсулювання гранульованого мінерального добрива;

- запропонувати принципові технологічні схеми капсулювання гранульованих мінеральних добрив в періодичному та неперервному режимах.

Об'єкт досліджень – забруднення довкілля відходами полістиролу.

Предмет досліджень – технології утилізації відходів полістиролу шляхом виробництва капсульованих мінеральних добрив.

Методи досліджень включають в себе аналітичні дослідження з використанням сучасної контрольно-вимірювальної апаратури та провідних методик в галузях аналітичної хімії та математичного моделювання хіміко-технологічних процесів. Зокрема, для вимірювання молекулярної маси полістиролу використовувався віскозиметричний метод, для визначення концентрації мінерального добрива (нітроамфоски) у розчині застосовували кондуктометричний метод, для капсулювання мінеральних добрив використовувався циліндричний апарат псевдозрідженого типу періодичної дії. Для побудови графічних залежностей та одержання розв'язків математичних моделей застосовувались комп'ютерні технології.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше науково доведена можливість використання відходів полістиролу як основи екологічно безпечної функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив.

Вперше розроблено статистичну модель біологічного розкладу полістиролу в суміші з природнім полісахаридом, яка дозволяє прогнозувати ступінь деструкції під впливом фізико-хімічних та біологічних чинників середовища.

Вперше отримані теоретичні засади та рівняння для прогнозування кінетики та повного часу вивільнення нітроамфоски, капсульованої сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну.

Удосконалено склад плівкоутворюючої композиції для капсулювання мінеральних добрив із використанням відходів полістиролу та целюлозно-паперового виробництва (гідролізний лігнін).

Дістав подальший розвиток метод зменшення забруднення довкілля відходами полістиролу шляхом створення капсульованих мінеральних добрив.

Практичні значення одержаних результатів. Отримані результати використані при розробці технології виготовлення та застосування у сільськогосподарському виробництві капсульованих полімерними відходами мінеральних добрив.

Аналіз даних експериментальних та дослідних випробувань дав змогу розробити та запропонувати для впровадження мінеральні добрива,

капсульовані плівкою на основі суміші «гідролізний лігнін - вторинний полістирол», на яку отримано патент України на корисну модель. Успішна апробація добрив в Інституті землеробства і тваринництва Західного регіону Національної академії аграрних наук (Оброшино, Львівська обл.), а також в Ботанічному саду Львівського національного університету ім. Івана Франка підтвердила ефективність їх дії та зменшення втрат в навколишнє середовище. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри «Прикладної екології та збалансованого природокористування» Національного університету «Львівська політехніка» у лекційних курсах «Основи промислової екології», «Методологія досліджень та моделювання процесів очищення промислових відходів» та «Інженерна екологія».

Особистий внесок здобувача полягає у критичному аналізі літературних джерел щодо забруднення навколишнього середовища полімерними відходами, способами та методами їх утилізації, визначенні мети і задачі досліджень, підборі і розробці методик досліджень [1, 4], підготовці, плануванні та проведенні експериментальних досліджень [2, 3, 5, 7, 10, 11], обробці отриманих результатів, математичному описі результатів досліджень [6, 9, 12], формулюванні основних положень та висновків, підготовці статей до друку. Постановка задач, обговорення і обґрунтування результатів досліджень проводилися під керівництвом наукового керівника к.т.н., доцента Нагурського Олега Антоновича. За результатами досліджень дисертантом у співавторстві із науковим керівником отримано патент на корисну модель [8].

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на чотирьох міжнародних конференціях: Міжнародна науково-практична Конференція «1-й Всеукраїнський з'їзд екологів» (Вінниця, 2006), XV міжнародная научно-техническая конференция «Экология и здоровье человека, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», (Бердянск, 2007), науково-практична конференція «Екологічна безпека: моніторинг, оцінка ризику, перспективні природоохоронні технології» (Львів, 2007), міжнародна науково-практична конференція «Проблеми екологічної безпеки та якість середовища», (Львів, 2010).

Робота виконувалась на кафедрі прикладної екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка».

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 друкованих праць, в тому числі 7 праць у фахових виданнях, 4 доповіді на міжнародних науково-технічних конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з п'яти розділів, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 171 сторінці машинописного тексту, включаючи 26 таблиць, 34 рисунки та 6 додатків. Список використаної літератури містить 101 вітчизняне та зарубіжне джерело.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, визначено об'єкт, предмет, методи досліджень і задачі, які розв'язуються в роботі, сформульована наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про апробацію, структуру та обсяг роботи, визначені положення, які мають наукове й практичне значення.

У першому розділі викладені результати огляду літературних джерел з проблем управління відходами полімерних матеріалів, зокрема широке застосування виробів із полімерів, особливо галузі матеріалів одноразового використання, обсяги якого постійно зростають. Це призводить, в свою чергу, до утворення великої кількості відходів, стійких до дії факторів навколишнього середовища. Видатними вченими, які займаються управлінням твердими побутовими відходами є: Міщенко В.С., Горлицький Б.О., Бройде З.С., Крайнов І.П., Лабій Ю.М., Коніщева Н.Й., Мальований М.С., Адаменко Я.О., Стадницький Ю.І., Шапарь А.Г., Яковлев Є.О., Бенг О.Й., Петрук В.Г., Улицький В.А., Касімов А.М., Лісиченко Г.В. та ін.

У розділі наводиться аналіз сучасних методів переробки та утилізації відходів полімерних матеріалів. Основну увагу приділено повторному їхньому використанню в якості вторинних матеріальних ресурсів.

Висвітлено стан поводження з побутовими відходами, зокрема із пластиковими, на території Львівської області. Визначено шляхи раціонального використання відходів полістиролу, як цінного компоненту, у технології створення капсульованих мінеральних добрив.

Отримані висновки стали основою для вибору теми дисертації, визначення її мети та задачі, обґрунтування суті проблеми, можливих шляхів і методів її вирішення, що і складає зміст наступних розділів дисертації.

У другому розділі наведено загальну характеристику об'єкту та предмету дослідження. Наведено основні фізико-хімічні характеристики матеріалів, що використовувалися для експериментальних досліджень. Розраховано кількість полімерних відходів, які потенційно можуть бути використані в якості вторинних матеріальних ресурсів у Львівській області, що складає 52,826 тис.т/рік.

Процес біодеструкції полістиролу у суміші із природнім полісахаридом вивчали за зміною молекулярної маси полімеру, яку визначали віскозиметричним методом із використанням віскозиметра Оствальда-Пінкевича.

Покриття гранул мінерального добрива здійснювалося розчином-плівкоутворювачем в апараті псевдозрідженого стану циліндричного типу періодичної дії. Капсулювання твердих частинок водонерозчинною плівкою різної товщини проводили з 8%-го розчину суміші полістиролу з гідролізієм лігніном. Процес здійснювали за робочої температури 70°C, числі псевдозрідження 2,5-3,0 та інтенсивності зрошення розчином полімеру $13,4 \times 10^{-8} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{кг})$.

Визначення концентрації цільового компоненту в будь-який момент часу при проведенні процесу екстрагування здійснювали кондуктометричним методом, що оснований на вимірюванні електропровідності розчинів.

Дослідження фізіологічної активності мікрофлори ґрунту проводили бактеріоскопічним методом С.М. Виноградського (в модифікації О.Г. Шульгіної).

Польові дослідження впливу капсульованої нітроамофоски проводили із використанням ярої пшениці (сорт рання 93), ярого ячміню (сорт Княжий) та картоплі (Оксамит 99). Схема дослідів включала контроль, еталонний і дослідний варіанти. Для об'єктивної оцінки ефективності дії та господарської ефективності повторність ділянкових дослідів була чотириразовою.

У третьому розділі наведені результати досліджень біологічної деструкції полістиролу у ґрунтовому середовищі та впливу проміжних продуктів розкладу на фізіологічну активність ґрунтових мікроорганізмів, та врожайність с/г культур. Розклад полімерних матеріалів під дією живих організмів розглядається як один із напрямків їх утилізації.

Полістирол представляє собою аліфатичний ланцюг із приєднаним ароматичним кільцем. Деструкцію полістиролу розглядаємо як процес окислення мікроорганізмами у внутрішньому середовищі клітини мікроорганізму за участю ферментів, які продукуються цими ж мікроорганізмами. Окислення органічних речовин до CO_2 і H_2O проходить у декілька стадій за участю ферментів оксигеназ. Схеми окислення ароматичних сполук досить різноманітні. Розпад цих речовин супроводжується розривом кільця, який описується трьома основними схемами. За першою схемою розрив ароматичного кільця відбувається між двома гідроксильованими атомами вуглецю, з утворенням таких проміжних продуктів, як пірокатехін, цис-муконова кислота, б-кетoadипінова кислота, ацетилхоліл, цикл трикарбонних кислот (цикл Кребса або лимонної кислоти). Другий шлях розриву ароматичного кільця - це розрив між гідроксильованим і негідроксильованим атомом вуглецю. У цьому випадку пірокатехін під дією ферменту розпадається на напівальдегід 2-оксі-муконової кислоти, який перетворюється в оцтову, щавелево-оцтову, мурашину кислоту або оцтовий альдегід. Третій шлях характеризується розривом ароматичного кільця між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, який з'єднаний з карбоксильною або іншою кисневмісною групою. Кінцевим продуктом окислення ароматичного кільця є CO_2 і H_2O .

У випадку застосування відходів полістиролу для капсулювання мінеральних добрив процес біодеструкції повинен бути прогнозованим, що дозволить забезпечити вивільнення компонентів із необхідною інтенсивністю. Процес біодеструкції здійснюється мікроорганізмами, життєва активність яких залежить від багатьох, часто випадкових, факторів навколишнього середовища.

В тих випадках, коли інформації про досліджуваний процес недостатньо, або процес дуже складний, що не дозволяє скласти його детерміновану модель, використовуються експериментально-статистичні методи.

Полімерні матеріали, у тому числі і полістирол, важко піддаються біологічному розкладу. При створенні матеріалів, здатних до біодеструкції, до їх складу додають полісахариди. Тому цей параметр є одним із впливових факторів здійснення процесу біодеструкції. Важливими факторами, які впливають на кінетику процесу, є температура і вологість ґрунтового

середовища, які безпосередньо впливають на життєдіяльність організмів-деструкторів. В даній роботі проводили дослідження ступеня розкладу полістиролу в залежності від вмісту природного полісахариду G , (% мас) в полімері та вологості ґрунту W , (% мас). Згідно із розробленим планом проводили 4 досліді за наступних значень факторів: 1 – $G=40$, $W=10$; 2 – $G=40$, $W=20$; 3 – $G=10$, $W=10$; 4 – $G=10$, $W=20$.

На основі експериментальних досліджень, проведених за планом повного факторного експерименту отримали статистичну модель, за допомогою якої можна розрахувати ступінь біодеструкції полістиролу в залежності від вмісту крохмалю G та вологості ґрунту W :

$$y = 0,34G + 0,6W - 3,5 \quad (1)$$

За допомогою даного рівняння можна оцінити ступінь біодеструкції полістиролу в залежності від вмісту полісахариду та вологості ґрунту на протязі 75 днів.

Вище вказані дослідження проводили таким чином, щоб можна було відслідковувати кінетику біодеструкції. Для цього в початковий момент заклали 15 ідентичних взірців полістиролу. Через кожні 15 днів визначали молекулярну масу 3-х взірців. Розраховували середню величину деструкції за певний період часу. Провівши комп'ютерну оптимізацію експериментальних даних, отримали приблизну оцінку ступеня деструкції за півроку (рис. 1), де номер кривої відповідає номеру експерименту. За результатами проведеного аналізу зроблено висновок про повну деструкцію полістиролу в ґрунтовому середовищі до моменту наступного внесення капсульованих добрив.

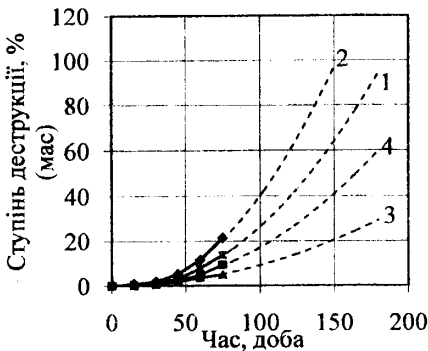


Рис. 1. Оціночні результати ступеня біодеструкції полістиролу на період до 6-ти місяців за умов спланованих експериментів

Отримані теоретичним шляхом дані будуть відрізнятися від реальних в силу багатьох факторів, що впливають на життєдіяльність ґрунтових організмів і які практично неможливо змодельовати у лабораторних умовах.

Процес біодеструкції здійснюється за допомогою певного виду мікроорганізмів, що знаходяться у ґрунтовому середовищі. Проміжні продукти, які синтезуються цими організмами під час розкладу полістиролу можуть здійснювати певний негативний вплив на іншу мікрофлору ґрунту, яка не приймає участі у процесі біодеструкції.

Для дослідження впливу капсульованих мінеральних добрив на мікроорганізми ґрунту визначали чисельність мікроорганізмів у експериментальних взірцях ґрунту, результати яких приведені на рис. 2.

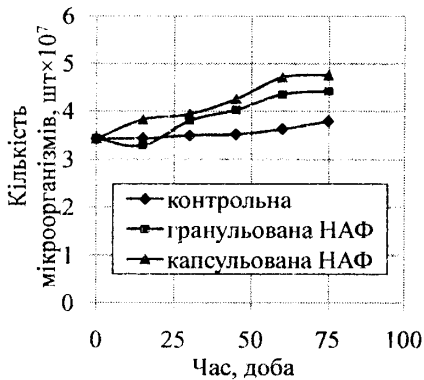


Рис. 2. Динаміка зміни чисельності мікроорганізмів в ґрунті

Дослідження впливу капсульованих мінеральних добрив на агроєкосистеми проводилось спільно з співробітниками Інституту землеробства і тваринництва Західного регіону Української академії аграрних наук. В ході польових досліджень перевіряли комплексний вплив капсульованої нітроамофоски на загальну врожайність та стійкість до захворювань даних культур. Результати досліджень показали відсутність негативного впливу матеріалу оболонки на с/г культури, що підтверджується зростанням, у порівнянні із гранульованими добривами, врожайності та зниженням захворюваності.

У четвертому розділі досліджено технологічні аспекти капсулювання гранульованих мінеральних добрив полімерними оболонками на основі відходів полістиролу. Обґрунтовано доцільність застосування для капсулювання гранульованих добрив методу наплення оболонки в апараті псевдозрідженого шару, який дозволяє досягати максимальної інтенсивності процесу, що є особливо актуальним в умовах великотонажних виробництв, до яких і належить виробництво синтетичних гранульованих мінеральних добрив.

Для проведення процесу капсулювання мінеральних добрив плівками на основі природних дисперсних сорбентів та лігніну необхідно визначити величини основних технологічних параметрів: інтенсивність подачі плівкоутворюючого розчину в шар матеріалу; швидкість, напір і температуру псевдозріджуючого повітря.

Головними складниками опору шару є тертя частинок між собою, між частинками, газом і стінками апарату, розширення шару. У випадку наявності на поверхні частинок рідкої фази додаються ще сили злипання, які можуть мати суттєвий вплив на гідродинаміку процесу капсулювання. Так як процес капсулювання супроводжується складним тепло-масообміном, найбільш точно визначити закономірності гідродинаміки псевдозріджених систем в умовах нанесення покриття можна на основі експериментальних досліджень.

Після додавання добрив кількість мікроорганізмів зростає в порівнянні з контрольним зрізцем. У випадку із гранульованими добривами спостерігається зменшення кількості мікроорганізмів на початковому етапі, що, можливо, пов'язано із активним вивільненням речовин і їх токсичною дією на мікроорганізми (надто висока концентрація). У випадку із капсульованими добривами спостерігається плавне зростання кількості мікроорганізмів, що, пов'язано з відсутністю негативної дії проміжних продуктів розкладу полістиролу на загальну мікрофлору ґрунту.

Експериментальні дослідження проводили в установці циліндричного типу періодичної дії. Температуру повітря під газорозподільчою решіткою підтримували постійною – $75 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Отримані залежності опору шару матеріалу від швидкості псевдозріджуючого повітря за різної інтенсивності зрошення приведені на рис. 3 і описуються формулою (2):

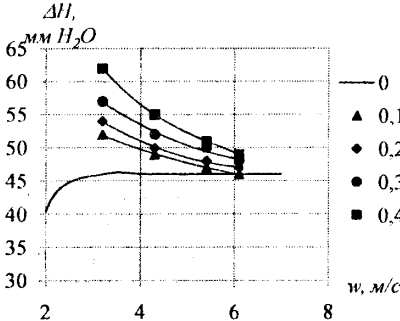


Рис. 3. Залежності втрат напору шару нітроатмосфоски в стані псевдозрідження від швидкості газу за різної витрати рідини (мл/с)

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = f\left(\frac{w_p}{w}\right) \quad (2)$$

де ΔP_p , ΔP_c – опір, відповідно, зрошеного і сухого шару матеріалу, мм H_2O ; w_p – швидкість рідини в шарі, м/с, w – швидкість псевдозріджуючого повітря, м/с.

Вважаємо залежність $\Delta P_p/\Delta P_c = f(w_p/w)$ експоненційною, яка описується деяким рівнянням виду:

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = A \cdot \exp\left(\frac{w_p}{w} B\right) \quad (3)$$

Значення констант A і B знаходимо провівши відповідну апроксимацію експериментальних даних.

Визначивши залежності констант A і B від швидкості, отримали рівняння для розрахунку зміни гідравлічного опору шару матеріалу в стані псевдозрідження в умовах зрошення в залежності від витрати рідини та швидкості псевдозріджуючого повітря:

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = (-0,003w + 1,008) \exp\left(\frac{w_p}{w} (-3586w + 30708)\right). \quad (4)$$

Інтенсивність подачі плівкоутворюючого розчину в шар визначається швидкістю видалення розчинника з поверхні частинок. Випаровування розчинника із плівкоутворюючої композиції на поверхні частинки відбувається за рахунок процесів дифузії його в об'ємі розчину та масовіддачі від поверхні у середовище повітряного потоку. Оскільки товщина шару розчину на поверхні частинки є малою, лімітуючою стадією приймаємо масовіддачу пари розчинника від поверхні частинки, що описується кінетичним рівнянням:

$$W = \beta F(C_{\text{нас}} - C) \quad (5)$$

де W – кількість розчинника, що випаровується з поверхні частинок, кг/с; F – площа масообміну, м^2 ; β – коефіцієнт масовіддачі пари розчинника від поверхні частинки, м/с; $C_{\text{нас}}$ – концентрація насичення пари розчинника, $\text{кг}/\text{м}^3$; C – середня концентрація пари розчинника у повітряному потоці, $\text{кг}/\text{м}^3$.

У масообміні процесу приймає участь лише певна частка поверхні матеріалу, за виключення максимальної подачі розчину, що є недоцільним у

реальних умовах. Визначити дійсне значення величини F можна за тепловими показниками процесу виходячи із аналогії тепло- та масообміну. Для цього проводили експериментальні дослідження, результати яких приведені на рис. 4.

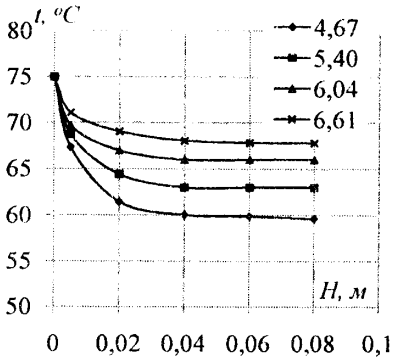


Рис. 4. Розподіл температури повітря по висоті шару дисперсного матеріалу за різної швидкості повітря, (м/с)

Площу тепло- та масообміну можна розрахувати із рівняння тепловіддачі. Для цього визначали значення коефіцієнту тепловіддачі α за рівнянням:

$$\ln \frac{t - t_{mm}}{t_n - t_{mm}} = - \frac{\chi}{V_c \rho c} h \quad (6)$$

де t_n – початкова температура повітря на вході в апарат, °C; V_c – витрата повітря, м³/с; ρ – густина повітря, кг/м³; c – теплосмність повітря, Дж/(кг×K); h – біжуча висота шару частинок, м;

$$\chi = \frac{\alpha \beta M (1 - \varepsilon)}{\rho_s d_0 H_0 (1 - \varepsilon_0)} \quad (7)$$

де M – маса частинок, кг; ρ_s – густина матеріалу частинок, кг/м³; d_0 – діаметр частинок, м; H_0 – висота шару матеріалу у нерухомому шарі, м; ε_0 – величина газомісту в нерухомому стані; ε – величина газомісту в рухомому стані.

Також будували графіки залежності $\ln((t-t_{mm})/(t_n-t_{mm}))=f(h)$, зображені на рис. 5, при цьому тангенс кута нахилу прямої дорівнює $-\chi/V_c \rho c$

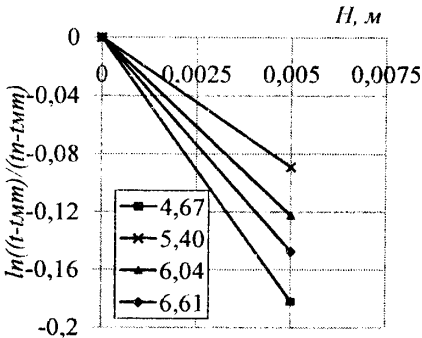


Рис. 5. Графічні залежності для визначення коефіцієнту тепловіддачі

За допомогою рівняння (7) визначаємо значення коефіцієнту тепловіддачі від псевдозріджуючого повітря до поверхні частинки. В результаті узагальнення експериментальних результатів отримали рівняння в критеріальному вигляді, за допомогою якого можна розраховувати коефіцієнт тепловіддачі в залежності від гідродинамічних умов процесу:

$$Nu_e = 0,037 \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (8)$$

Визначивши значення коефіцієнту тепловіддачі з рівняння тепловіддачі

розрахували площу теплообміну, а відтак – коефіцієнти масовіддачі (табл. 1).

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів тепло- та масовіддачі процесу капсулювання нітроамофоски

$w, \text{ м/с}$	4,67	5,40	6,04	6,61
$\alpha, \text{ Вт/(м}^2 \times \text{К)}$	264,7	303,5	346,2	341,7
$\beta, \text{ м/с}$	0,24	0,27	0,30	0,31

Витрату плівкоутворювача визначасмо з рівняння (5) в залежності від величини коефіцієнту масовіддачі. В якості робочої витрати використовували значення на 20% менше від максимальної величини. На основі проведених досліджень розраховані основні технологічні параметри для капсулювання 1 кг гранульованої нітроамофоски: напір псевдозріджуючого повітря, мм Н₂O – 150; швидкість псевдозріджуючого повітря, м/с – 6,1; витрата плівкоутворювача, 10⁴ кг/(с×кг) – 2,14; температура повітря на вході в апарат, °С – 70; час капсулювання для покриття в кількості: 10 % мас – 97,0 хв; 20 % мас – 194,0 хв.

Приведені технологічні параметри, отримані для апарату періодичної дії циліндричного типу, є оціночними. В процесі вдосконалення технології капсулювання із застосуванням апаратів, розпилюючих пристроїв інших типів дані величини потребують уточнення в залежності від технічних характеристик обладнання.

Капсулювання мінеральних добрив призводить до зниження їх розчинності та збільшення, відповідно, тривалості дії. Такі зміни властивостей обумовлені нанесеною оболонкою, яка створює додатковий опір дифузії компоненту в середовище розчинника. Визначення проникності плівкоутворюючої композиції можна проводити декількома методами. Найбільш точними є величини, отримані на основі експериментальних результатів кінетики вивільнення. В такому випадку дослідження проводиться із покриттям, отриманим в реальних умовах капсулювання, що дає змогу врахувати вплив на властивості полімеру технологічних параметрів – температури формування плівки та механічної взаємодії частинок в стані псевдозрідження.

Дослідження кінетики вивільнення проводили з частинками гранульованої нітроамофоски, капсульованої сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну. З метою вивчення впливу гідролізного лігніну на проникність оболонки використовували плівкоутворюючі суміші із різним його вмістом. Капсулювання проводили в апараті псевдозрідженого стану циліндричного типу періодичної дії. Покриття наносили із розчину вуглецю чотирихлористого. Дослідження проводили з одиночними частинками. Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 6, 7.

Згідно приведених результатів (рис. 6, 7) залежність $M_t/M_o = f(\tau)$ апроксимується прямою лінією. Провівши комп'ютерну обробку отриманих даних, отримали рівняння розрахунку частки вивільненої нітроамофоски з капсульованої частинки в залежності від частки покриття (9) та вмісту гідролізного лігніну (10):

$$\frac{M_t}{M_o} = (-0,01 \ln(\zeta_n) - 0,029)\tau \quad (9) \quad \frac{M_t}{M_o} = (0,564 \zeta_n - 0,027)\tau \quad (10)$$

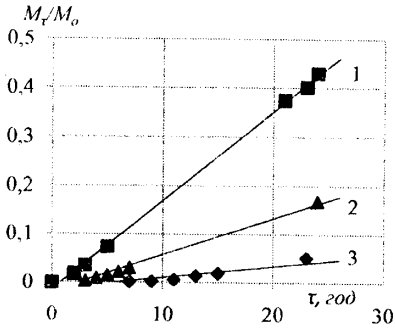


Рис. 6. Кінетика вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за умов різної частки покриття ζ_n : 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12

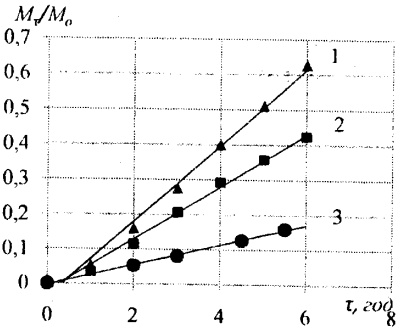


Рис. 7. Кінетика вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за умов різної частки гідролізного лігніну в плівкоутворювачі ζ_n : 1 – 0,24; 2 – 0,18; 3 – 0,10

За рівняннями (9) і (10) проводили розрахунок кінетики вивільнення нітроамофоски та порівнювали із експериментальними значеннями (рис. 8, 9).

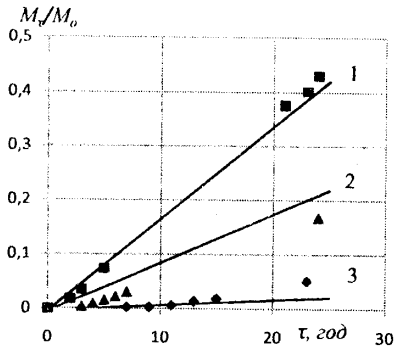


Рис. 8. Порівняння розрахованих (лінії) та експериментальних (точки) даних процесу вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за різної частки покриття ζ_n : 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12

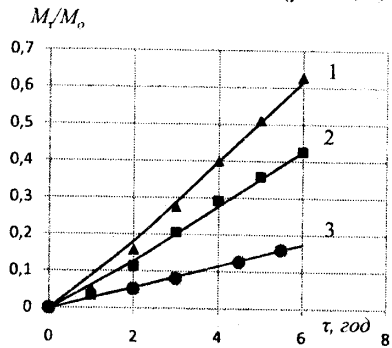


Рис. 9. Порівняння розрахованих (лінії) та експериментальних (точки) даних процесу вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі ζ_n : 1 – 0,24; 2 – 0,18; 3 – 0,10

Відносна похибка між розрахованими і експериментальними значеннями лежить в межах $1,7 \div 22,9\%$. Отримані залежності (9) і (10) можуть використовуватися для прогнозування кінетики вивільнення нітроамофоски із

капсульованих частинок, покритих оболонкою із суміші полістиролу та гідролізного лігніну.

У п'ятому розділі розглянуто технологічну схему застосування полімерних відходів для виробництва капсульованих мінеральних добрив, яку можна умовно поділити на три етапи:

- 1) підготовка сировини;
- 2) приготування плівкоутворюючого розчину;
- 3) капсулювання добрив.

Так як планується використовувати відпрацьований пластик, який входить до складу твердих побутових відходів, то на етапі підготовки сировини необхідним є передбачення можливості збору та сортування відходів. Для зменшення трудоемності даної стадії найбільш доцільним є створення умов у сфері застосування даного пластику для його селективного збирання. З цією метою можна встановлювати спеціальні контейнери для окремого збирання полістирольної пластикової упаковки, одноразового посуду пінопласту (за прикладом селективного збирання ПЕТФ-пляшок, скла, паперу). Реалізація такого підходу дала б змогу звести до мінімуму втрати цінного матеріалу та суттєво зменшити затрати на початковій стадії переробки відходів.

Інший компонент плівкоутворюючої композиції – гідролізний лігнін є промисловим відходом целюлозо-паперового виробництва. Застосування його у виробництві капсульованих мінеральних добрив передбачає лише транспортування до місця переробки.

Подальша переробка зібраної вторинної сировини здійснюється безпосередньо на місці виробництва капсульованих добрив. Після доставки необхідно передбачити миття зібраних пластикових відходів для видалення органічних речовин (залишків їжі та напоїв) та паперу. Після миття відходи подаються на сушіння, так як вуглець чотирихлористий практично не змішується з водою. Останньою стадією підготовки сировини є подрібнення пластику. Гідролізний лігнін, що використовується як ініціатор біодеструкції полімеру, утворюється на виробництві у вигляді висококонцентрованої пастоподібної маси і не потребує додаткової підготовки перед приготуванням плівкоутворюючої композиції. Нанесення покриття на частинки дисперсного матеріалу здійснюється шляхом напилення плівкоутворювача на поверхню частинки за допомогою форсунок. Тому необхідним є отримання плівкоутворюючої композиції в рідкому агрегатному стані. В дисертаційній роботі на основі порівняльного аналізу в якості розчинника полістиролу вибраний вуглець чотирихлористий, так як він є найменш токсичним, негорючим і незаймистим розчинником.

Розроблена полімерна композиція для покриття мінеральних добрив, на яку отримано патент України. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив складається із розчинника - вуглецю чотирихлористого, полімеру, здатного до біодеструкції – вторинного полістиролу у вигляді відходів одноразового посуду та пакувальної тари, ініціатору біодеструкції – гідролізного лігніну у вигляді відходів целюлозо-паперового виробництва, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: вуглець чотирихлористий: 90,7-96,0; вторинний

полістирол: 3,1-7,6; гідролізний лігнін: 0,9-1,7. Приготування плівкоутворюючої композиції полягає у розчиненні компонентів у вуглєці чотирьохлористому.

Для капсулювання нітроамфоски пропонується використовувати апарати псевдозрідженого типу. Капсулювання мінеральних добрив доцільно проводити в апараті псевдозрідженого стану неперервної дії у випадку великотонажного виробництва і в апараті періодичної дії - порівняно невеликі партії. Технологічна схема установки для капсулювання гранульованих синтетичних мінеральних добрив із застосуванням апарату неперервної дії наведена на рис. 10.

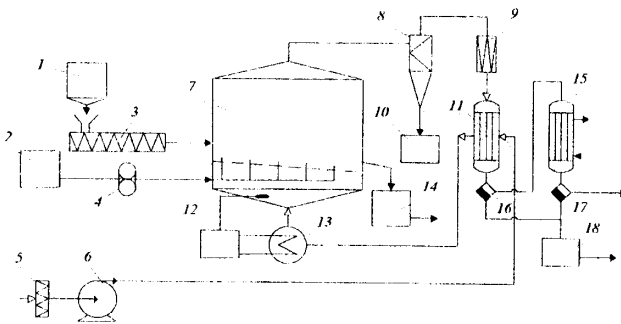


Рис. 10. Технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив в апараті псевдозрідженого стану неперервної дії:

1-бункер вихідного добрива; 2-ємність із плівкоутворюючим розчином; 3-шнековий дозатор; 4-насос-дозатор для подачі плівкоутворювача; 5-фільтр; 6-газодувка; 7-апарат ПШ; 8-циклон; 9-рукавний фільтр; 10-бункер вловлених пилоподібних часток; 11-теплообмінник-рекуператор; 12-блок електронного регулювання температури; 13-електрокалорифер; 14-бункер капсульованих добрив; 15-конденсатор; 16, 17-конденсатовідвідник; 18-ємність регенованого розчинника

Капсулювання невеликих партій дисперсних матеріалів пропонується проводити в установці періодичної дії, схема якої приведена на рис. 11.

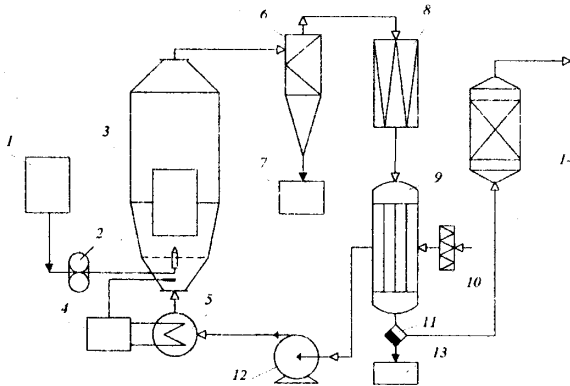


Рис. 11. Технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив в апараті періодичної дії:

- 1 – сміть із плівкоутворюючим розчином; 2 – насос-дозатор; 3 – апарат ІІІІ;
4 – електронний блок регулювання температури; 5 – електрокалорифер; 6 – циклон;
7 – збірник тловидних часток; 8 – рукавий фільтр; 9 – теплообмінник-рекуператор;
10 – матерчатий фільтр; 11 – конденсатовідвідник; 12 – відцентрова газодувка;
13 – збірник конденсату; 14 – адсорбер*

Обидві схеми передбачають очищення відпрацьованого повітря від парів вуглецю чотирихлористого з можливістю його повторного використання в технологічному процесі. Також з метою зниження енергетичних затрат на утилізацію полістиролу в схемах передбачено рекуперацію тепла відпрацьованого повітря.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних джерел показав, що ефективно зменшення забруднення довкілля полімерними відходами, зокрема одноразовим пластиковим посудом, можливе за рахунок виробництва з цих відходів капсульованих мінеральних добрив.

2. Кількість полімерних відходів, які потенційно можуть бути використані для отримання капсульованих мінеральних добрив у Львівській області складає 52,826 тис.т./рік.

3. Прогнозування ступеня біодеструкції полістиролу за певний період здійснюється на підставі статистичної математичної моделі і залежить від вмісту природнього полісахариду та вологості ґрунту, і очікується в межах 30÷100%.

4. Дослідним шляхом доведена екологічна безпечність функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив на основі полістиролу для ґрунтових мікроорганізмів та с/г культур.

5. Удосконалено склад полімерної композиції для капсулювання добрив, що здатна до біологічного розкладу в ґрунті. Це дало змогу ефективного

використання полімерних відходів в якості оболонки, що, в свою чергу, призвело до зменшення вартості капсульованих мінеральних добрив. Покривну композицію було запатентовано.

6. Отримано аналітичні рівняння для теоретичного прогнозування кінетики та повного часу вивільнення нітроамофоски, капсульованої сумішню полістиролу та гідролізного лігніну.

7. Встановлено основні технологічні параметри процесу капсулювання гранульованої нітроамофоски в апараті псевдозрідженого стану в розрахунку на 1 кг добрив: напір псевдозріджуючого повітря, мм H_2O – 150; швидкість псевдозріджуючого повітря, м/с – 8,1; витрата плівкоутворювача, 10^4 кг/(с×кг) – 2,14; температура повітря на вході в апарат, °С – 70; час капсулювання для покриття в кількості: 10 % мас – 97,0 хв; 20 % мас – 194,0 хв.

8. Розроблено принципові технологічні схеми для неперервного та періодичного капсулювання гранульованих мінеральних добрив. Обґрунтовано вибір апаратів псевдозрідженого шару.

Основні умовні позначення

X_{ji} – нормалізоване значення j -го фактору; x_{ji} – натуральне значення j -го фактора; x_j^* – середнє арифметичне діапазону зміни j -го фактора; Δx_j – крок зміни j -го фактора; k – число регульованих факторів; y – функція відгуку; x_1, x_2 – регульовані фактори; b_0, b_1, b_j – коефіцієнти регресії; N – кількість дослідів; D_y – дисперсія відтворюваності дослідів; l – кількість значимих коефіцієнтів в рівнянні регресії; y_{pi} – розрахункове значення відгуку, визначене за рівнянням регресії; y_{ei} – значення відгуку, визначене експериментальним шляхом; M_t – маса нітроамофоски, яка вивільнилася з капсульованої частинки в будь-який момент часу розчинення, кг; M_0 – початкова маса капсульованої частинки нітроамофоски, кг; τ – час розчинення, с.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Ващук В.В. Методика дослідження процесу біодеструкції полістиролу / В.В. Ващук, О.А. Нагурський, О.Р. Попович, Я.М. Захарко // Вісник НУ Львівська політехніка Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – №590. – С.243-245. *(створення алгоритму дослідження процесу біодеструкції полістиролу)*.

2. Нагурський О.А. Дослідження кінетики біодеструкції відходів полістиролу в присутності природних полісахаридів / О.А. Нагурський, В.В. Ващук // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 49-52. *(проведення експериментальних досліджень, обговорення та аналіз отриманих результатів)*.

3. Ващук В.В. Моніторинг джерел накопичення використаної пластикової тари як вторинної сировини (на прикладі Львівської області) / В.В.Ващук, О.А. Нагурський // Вісник НУ Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 261-264. *(збір статистичних даних, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до публікації)*.

4. Ващук В.В. Методика визначення об'ємів полімерних відходів як додаткового резерву ресурсо-зберігаючих технологій / В.В. Ващук, О.А. Нагурський // Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. – 2010. – Вип. 6. – Ч. 1. – С. 152-156. *(проведення розрахунку, підготовка матеріалів до публікації)*.

5. Нагурський О.А. Експериментальні дослідження розчинності капсульованої нітроамофоски / О.А. Нагурський, В.В. Ващук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків. – 2011. Вип. 3. – Ч. 6(51). – С. 39-42. *(проведення експериментальних досліджень, обговорення та аналіз отриманих результатів)*.

6. Нагурський О.А. Технологічні особливості капсулювання нітроамофоски в апараті киплячого шару / О.А. Нагурський, В.В. Ващук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків. – 2011. Вип. 5. – Ч. 6(53). – С. 12-14. *(участь в проведенні експериментальних досліджень та підготовка статті до друку)*.

7. Пат. 64645 UA МПК C05G 3/00 Полімерна дисперсія для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Ващук В.В.; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка». – № 201105322; заяв. 26.04.2011, опубл. 10.11.2011, бюл. № 21. – 4 с. *(ідея та обґрунтування використання полімерної дисперсії для капсулювання мінеральних добрив)*.

8. Ващук В.В. Утилізація відходів споживання виробів з полістиролу у виробництві капсульованих мінеральних добрив / В.В. Ващук, О.А. Нагурський // Збірник матеріалів Міжнар. наук.-практ. конференції «1-й Всеукраїнський з'їзд екологів». – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006. – С.135-138. *(проведення експериментальних досліджень, підготовка статті до друку)*

9. Ващук В.В. Утилізація відходів споживання виробів з полістиролу у виробництві капсульованих мінеральних добрив/ В.В. Ващук, О.А. Нагурський // Тези доповідей між-ної наук.-практ. конференції «1- й Всеукраїнський з'їзд екологів». – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006. – С.39. *(проведення експериментальних досліджень, підготовка статті до друку)*.

10. Нагурський О.А. Біологічна деструкція – основа рішення проблем утилізації відпрацьованих пластиків / О.А. Нагурський, В.В. Ващук // Сборник докладов XV международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Бердянск. – 2007. – Т.2. – С. 356-362. *(пошук та аналіз літературних даних)*

11. Ващук В.В. Створення біоруйнівних полімерів як розв'язання проблеми утилізації полімерних відходів / В.В. Ващук, О.А. Нагурський // Збірка доповідей конференції «Екологічна безпека: моніторинг, оцінка ризику, перспективні природоохоронні технології». – НУЛП. – 2007. – С. 83-84. *(проведення експериментальних досліджень, обговорення та аналіз)*.

12. Нагурський О.А. Приготування плівкоутворюючої композиції на основі відходів полістиролу для капсулювання мінеральних добрив / О.А. Нагурський, В.В. Ващук // Міжнар. наук.-практ. конф. «Проблеми екологічної безпеки та якість середовища». – Львів. – 2010. – С. 110-111. *(проведення*

експериментальних досліджень, математична обробка отриманих результатів).

АНОТАЦІЯ

Ващук В.В. Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, 2012.

Дисертація присвячена питанням зниження антропогенного забруднення довкілля побутовими відходами виробів з полістиролу та залишковими агрохімікатами шляхом утилізації відпрацьованого пластику у технологіях виробництва капсульованих мінеральних добрив.

Проведено дослідження біодеструкції полістиролу в суміші із природним полісахаридом, отримано математичну залежність ступеня розкладу полістиролу у ґрунті в залежності від вмісту полісахариду та вологості середовища.

Удосконалено плівкоутворюючу композицію для капсулювання гранульованих мінеральних добрив, що містить відходи полістиролу та гідролізний лігнін. Проведено експериментальні дослідження властивостей капсульованої нітроамофоски. Отримано рівняння для теоретичного прогнозування кінетики та повного часу вивільнення гранульованих мінеральних добрив. Розраховано основні технологічні параметри капсулювання та запропоновано принципів технологічні схеми для неперервного та періодичного процесу капсулювання в апараті псевдозрідженого стану гранульованих мінеральних добрив.

Розроблені за результатами проведених досліджень капсульовані мінеральні добрива передані для подальших агрохімічних досліджень та розробки технології їх застосування в Інститут землеробства та тваринництва західного регіону НУААН та Ботанічний сад Львівського національного університету ім. Івана Франка.

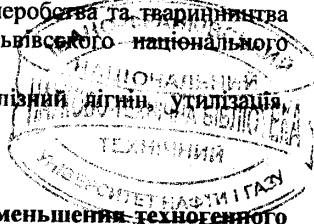
Ключові слова: відходи полістиролу, гідролізний лігнін, утилізація, плівкоутворююча композиція, капсульовані добрива.

АННОТАЦИЯ

Ващук В.В. Усовершенствование методов уменьшения техногенного загрязнения окружающей среды отходами полистирола. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – Экологическая безопасность. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, 2012.

Диссертация посвящена вопросам снижения антропогенного загрязнения окружающей среды бытовыми отходами изделий из полистирола и остаточными агрохимикатами путем утилизации отработанного пластика в технологиях производства капсулированных минеральных удобрений.



Научно доказана возможность использования отходов полистирола как основы экологически безопасной функциональной оболочки капсулированных минеральных удобрений. Проведено исследование биодеструкции полистирола в смеси с натуральным полисахаридом, получена математическая зависимость степени разложения полистирола в почве в зависимости от содержащегося полисахарида и влажности среды. Разработана статистическая модель биологического разложения полистирола в смеси с природным полисахаридом, которая позволяет спрогнозировать степень деструкции под влиянием факторов окружающей среды. Полученные результаты использованы при разработке технологии изготовления и применения в сельскохозяйственном производстве капсулированных полимерными отходами минеральных удобрений. Разработанная статистическая модель процесса биодеструкции полистирола позволяет контролировать уровень накопления полимера в почве и предупреждать ее повторное загрязнение. Усовершенствована пленкообразная композиция для капсулирования гранулированных минеральных удобрений, которые содержат отходы полистирола и гидролизный лигнин. Получен патент на биодеградирующую полимерную оболочку для капсулирования удобрений. Основным преимуществом удобрений, покрытых оболочкой на базе запатентованной покровной композиции является их низкая стоимость за счет использования вторичного сырья.

Обоснован выбор метода капсулирования гранулированных минеральных удобрений в аппарате псевдооживленного состояния. Получена аналитическая зависимость сопротивления слоя нитроаммофоски в зависимости от интенсивности подачи пленкообразного раствора. Получена критериальная зависимость для расчета коэффициента теплоотдачи в зависимости от гидродинамики псевдооживленного слоя нитроаммофоски. Рассчитаны значения коэффициентов массотдачи пара углерода четыреххлористого от поверхности частиц в процессе капсулирования в состоянии псевдооживления. Проведены экспериментальные исследования свойств капсулированной нитроаммофоски. Получены уравнения для теоретического прогнозирования кинетики и полного времени высвобождения гранулированных минеральных удобрений. Полученные уравнения зависимости числа высвобожденных компонентов капсулированной нитроаммофоски от параметров оболочки позволяют устанавливать необходимую интенсивность поступления элементов питания к корневой системе растений. Рассчитаны основные технологические параметры капсулирования и предложены принципиальные технологические схемы для непрерывного и периодического процесса капсулирования в аппарате псевдооживленного состояния гранулированных минеральных удобрений, которые позволяют получить минеральные удобрения с прогнозируемыми свойствами.

Разработанные по результатам проведенных исследований капсулированные минеральные удобрения переданы для последующих агрохимических исследований и разработки технологии их применения в Институт земледелия и животноводства западного региона НУААН и Ботанический сад Львовского национального университета им. Ивана Франка.

Ключевые слова: отходы полистирола, гидролизный лигнин, утилизация, пленкообразная композиция, капсулированные удобрения.

ANNOTATION

Vaschuk V.V. Improvement of technogenic contamination reduction methods of the environment by polystyrene wastes. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in technical sciences by the speciality 21.06.01 – Environmental safety. – Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas, 2012.

The thesis is devoted to reducing anthropogenic pollution of environment by polystyrene wastes and residual agricultural chemicals through utilization of plastic wastes in production technologies of encapsulated mineral fertilizers.

The research of polystyrene biodegradation is conducted in mixture of natural polysaccharide, mathematical dependence of polystyrene decomposition degree in the soil depending on the polysaccharide content and environment humidity of polystyrene curriculum is got.

The membrane-forming composition for encapsulation granular fertilizers containing polystyrene wastes and hydrolysis lignin is enhanced. Experimental reserches of the properties of encapsulated nitroamofosk is conducted. The equations for theoretical prediction of the kinetics and full time release granular fertilizers are obtained. The basic technological parameters of encapsulation are calculated and principal technological schemes for uninterrupted and periodic process of encapsulation in the apparatus of fluidized granular fertilizers are proposed.

Developed by the results of research the encapsulated fertilizers are transferred in the Institute of Agriculture and Livestock of western region NUAAN and Botanical Garden of Lviv National University of Ivan Franko for further agrochemical research and development of use technology.

Key words: polystyrene wastes, hydrolysis lignin, utilization, membrane-forming composition, encapsulated fertilizers.

НТБ
ІФНТУНГ



an2312