

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Тримірний дисертації
існують з існують
трьохмірними дисертації.

На правах рукопису

Вчений секретар

09.11.12 р.

ВАЩУК Вікторія Вадимівна

В.Р. Кошчи

Львів

УДК 66.021.3:615.015.14

**Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення
довкілля відходами полістиролу**

21.06.01.–Екологічна безпека

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник:

Кандидат технічних наук, доцент Нагурський О.А.

Івано-Франківськ - 2012

0455

ЗМІСТ

ВСТУП		5
РОЗДІЛ 1.	ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ З ПРОБЛЕМ ЕКОЛОГІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ	10
1.1.	Застосування виробів з полімерів	10
1.2.	Вторинне використання полімерних відходів	11
1.3.	Поводження з побутовими та полімерними відходами на території Львівської області	24
1.4.	Капсулювання добрив полімерними плівками як метод утилізації відходів полістиролу	29
РОЗДІЛ 2.	ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	32
2.1.	Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження	32
2.2.	Фізико-хімічні характеристики речовин, що використовуються в експериментах	34
2.3.	Визначення об'ємів полімерних відходів як додаткового резерву розвитку ресурсо-зберігаючих технологій	40
2.4.	Визначення молекулярної маси полістиролу методом віскозиметрії	49
2.5.	Методика покриття твердих частинок в апараті з активною гідродинамікою	54
2.6.	Методика та апаратура проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту	56
2.7.	Дослідження фізіологічної активності мікрофлори ґрунту	59
2.8.	Методика проведення польових досліджень	60

2.9.	Методика аналізу впливу капсульованих мінеральних добрив на розвиток захворюваності рослин	61
РОЗДІЛ 3.	ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ У ГРУНТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ	68
3.1.	Механізм біологічного розкладу полістиролу	69
3.2.	Дослідження процесу біодеструкції полістиролу	71
3.3.	Дослідження впливу продуктів розкладу полістиролу на фізіологічну активність мікрофлори ґрунту	84
3.4.	Дослідження впливу капсульованих добрив на стійкість та врожайність сільськогосподарських культур	86
РОЗДІЛ 4.	ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	94
4.1.	Технологічні аспекти капсулювання гранульованих мінеральних добрив полімерними оболонками на основі відходів полістиролу	95
4.2.	Визначення основних технологічних параметрів процесу капсулювання мінеральних добрив	96
4.3.	Експериментальні дослідження розчинності капсульованої нітроамофоски	110
РОЗДІЛ 5	СХЕМА УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛУ ШЛЯХОМ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	118
5.1.	Обґрунтування можливості збирання відходів полістиролу	

	для використання їх в якості вторинних матеріальних ресурсів	118
5.2.	Отримання плівкоутворюючої композиції	121
5.3.	Капсулювання гранульованих мінеральних добрив	126
ВИСНОВКИ		133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		135
ДОДАТКИ		145

ВСТУП

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 безпечного 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;
- дослідити процес біологічної деструкції полістиролу, вплив продуктів розкладу на рослини та ґрунтові мікроорганізми;
- 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 (нітроамофоски) 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.

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

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.

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

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

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 международная 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ З ПРОБЛЕМ ЕКОЛОГІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1.Застосування виробів з полімерів

Галузь полімерної тари й упаковки агресивно відвойовує ринок у інших пакувальних матеріалів. Полімери привертають увагу виробників дешевизною, невеликою вагою і широтою спектра властивостей різних матеріалів, які можна підбирати під конкретний продукт, а також регулярній появі нових матеріалів.

В Україні з'явилося близько сотні невеликих виробництв полімерної (зокрема пакувальної) плівки. Інтенсивно розвиваються й потужні виробництва. Так, у травні 2002 року концерн «Стирол» (потужність близько 28 тис. тон на рік) запустив дві лінії з виробництва термозсідної і надміцної (4-шарової) пакувальної плівки [1].

У цілому полімерні матеріали використовуються в якості тари й упаковки, до яких можна віднести одноразовий посуд. Для упаковки використовують поліпропіленову плівку, стретч-плівку (з поліетилену або ПВХ), поліетилен (термозсідна плівка) і вже згаданий орієнтований полістирол, а також новинку на українському ринку — освітлений поліпропілен, з якого виготовляють, зокрема, прозорі стаканчики [2,3].

Тару випускають з ПЕТу (пляшки для безалкогольних напоїв), полістиролу (стаканчики і коробочки для йогуртів, сметани, м'яких маргаринів тощо) і поліетилену (ящики, видувні флакони і банки) [3].

Це зумовлено швидким розвитком мережі супермаркетів. Щоб забезпечити високий рівень сервісу, вони торгують лише упакованими

продуктами, а, відтак, навіть ті товари, які отримують від постачальника поштучно або на вагу (печиво, фрукти, м'ясо, хліб), загортають або пакують у стретч-плівку самотужки.

Термозсідна поліетиленова плівка, що застосовується для групової упаковки, теж швидко завойовує популярність. Упродовж 2005 року, як зазначає начальник відділу фірми «Полімерцентр» Володимир Береговий, її обсяги зросли принаймні на 20%.

Нині термозсідною плівкою замінили ящики для пластикових пляшок і банок. Водночас виробники поліетиленового ящика знайшли для себе нові ринкові ніші — тара під продукти з харчового поліетилену [4].

Завойовує прихильність виробників тара зі спіненого полістиролу. Наприклад, в 2003 році монопольний вітчизняний виробник полістиролу, з якого виготовляють не лише тару, а й різноманітні пластмасові вироби — концерн «Стирол», — збільшив поставки цього полімеру на український ринок втричі (з 9,5 до 28,4 тис. т).

У результаті боротьби за енерго- та ресурсозбереження, котра охопила майже всі верстви нашого суспільства, утворилося дуже потужне джерело забруднення. Йдеться про утеплення зовнішніх стін будинків, у яких в якості утеплювача використовують спінені полімерні матеріали. Частіше за все — пінополістирол, який виділяє величезні кількості високотоксичних інгредієнтів [5].

1.2. Вторинне використання полімерних відходів

Полімерні вироби стають все більш досконалішими з точки зору їх експлуатаційних властивостей, одночасно розвиваються та ускладнюються методи поводження з полімерними відходами. Природоохоронне законодавство країн світу стає все жорсткішим, що вимагає відмовитись від одних способів та надає нового поштовху для розвитку інших.

В даний час високі ціни та можливість сортування відходів визначає рентабельність регенерації поліетилентерефталату та поліетилену високої густини. Економічним є й відновлення полістиролу за умовою сортування відходів. Але побутові пластикові відходи з поліетилену низької густини, поліпропілену, полістиролу та вінілу у вигляді плівки важко піддаються сортуванню, тому спеціалістами вивчається можливість їхньої утилізації або видалення [6,7].

До основних проблем вторинного використання пластмасових відходів треба віднести наступне: розширення ринку збуту кінцевих продуктів, одержання сумішей потрібних пропорцій, розробка методів механічної переробки сумішей відходів. В якості альтернативи утилізації спеціалістами США пропонуються наступні методи: виробництво полімерів, які піддаються фотодеструкції, біодеструкції, хімічному перетворенню; спалювання. В США деякі фірми постачають пакети для сипучих продуктів та плівку для сільськогосподарських робіт з матеріалів, які піддаються фотодеструкції, що спрощує їх видалення після використання. Здатність пластиків розкладатися досягається за рахунок ультрафіолетових рецепторів, які в процесі виробництва включають в структуру полімеру або вводять в якості добавки [8]. Галузі використання цих полімерів обмежені, так як, по-перше, вони дуже дорогі, а по-друге, вони не розкладаються в критих звалищах сміття, але сприяють деструкції продуктів, виготовлених із полімерів на основі утилізованих відходів. Вивчення можливості біодеструкції полімерів під дією мікробів виявило два підходи: добавка в полімер сполук матеріалів для розщеплення, в якості оксиданта крохмалю або целюлози. Полімери, які піддаються біодеструкції знайдуть використання тільки в специфічних галузях, тому що, як показують досвіди, строки розкладання паперу і навіть харчових відходів на звалищах в анаеробних умовах значно перевищують передбачувані, ця закономірність поширюється і на полімери.

Спалювання є ефективним альтернативним методом видалення полімерних відходів. Так, при спалюванні 1 кг поліетилену виділяється близько 46 тис. кДж, вугілля - 26 тис. кДж, газетного паперу - 18 тис. кДж, твердих побутових відходів 11 тис. кДж. Частина енергії регенерується в електричну. Сучасні сміттєспалювальні установки забезпечують видалення або розкладання викидів частинок золи, хлористого водню та ін. шкідливих викидів [9]. Найбільш економічне спалювання поліолефінових, вінілових, стиролових відходів після вилучення всіх продуктів, які піддаються рентабельній утилізації.

Найдавнішим способом знищення сміття є його поховання на звалищах або полігонах. Експлуатація необлаштованих звалищ, що не мають елементарних природоохоронних споруд – гідрозахисних екранів, систем збору і контролю фільтру і т.д., з соціальної точки зору – протипоказана, з природоохоронної – небезпечна. Полігонний метод знешкодження ТПВ технологічно не складний, проте вимагає довготривалого відчуження великих земельних площ, значних капіталовкладень, експлуатаційних і транспортних витрат.

До технологічних методів усунення відходів пластикової упаковки відноситься їхнє знищення та утилізація (вживання з користю) (рис. 1.1.). Високі вимоги екологічної безпеки, що ставляться до пакувальних матеріалів, створили новий метод знищення полімерних відходів шляхом їх компостування, тобто контрольованого саморозкладу під дією чинників навколишнього середовища (мікроорганізмів, УФ-випромінювання, води і ін.).

Інтенсивні роботи в області створення екофільних матеріалів ведуться з початку 70-х років. На думку американських і японських фахівців, технологія виробництва і споживання полімерних пакувальних матеріалів (СППМ), що саморозкладаються, стане однією з пріоритетних технологій XXI століття [10].

Біля 10% об'єму вироблених полімерів буде заміщене на їх біодеградуючі аналоги.

Найбільш перспективні в цьому відношенні таропакувальні матеріали на основі природної легковідтворюваної сировини (целюлози, крохмалю і ін.) в поєднанні з синтетичними полімерами. Розробляються СППМ придатні для вторинної переробки, а також матеріали, які деструкують з утворенням компонентів, що надають сприятливу коректуючу дію на ґрунтовий склад. Так, матеріал Lean® шведської фірми Esolean деструкуює та саморозкладається з утворенням карбонату кальцію, який поступає в ґрунт, знижуючи його кислотність [10].

Проте доцільність розвитку пакувальної індустрії у напрямі використання СПУМ в останні десять років була предметом дискусій. На відміну від упаковок, що повторно використовуються, виробництво біодеградуючих виробів з полімерів більш матеріало- та енергоємно, оскільки переважно це матеріали одноразового використання, вони не повертають при утилізації корисної енергії, що затрачається на їх виготовлення.

У багатьох випадках не доведено, що полімерні матеріали повністю деструкують на CO_2 , H_2O і інші нешкідливі низькомолекулярні продукти. Дрібні шматочки полімеру, що залишився, і сполуки, що утворюються при деструкції, можуть шкідливо впливати на навколишнє середовище, причому небезпечні наслідки від вживання біорозкладних полімерних матеріалів, можливо, будуть знайдені через десятиріччя.

З другого боку, є ризик, що деструкція упаковки почнеться до того, як її вміст буде використаний. Крім того, швидкість біодеструкції плівок залежить від кількості активних мікроорганізмів в ґрунті і інтенсивності сонячного випромінювання (у разі фотодеструкції), які різні для різних районів [11, 12].

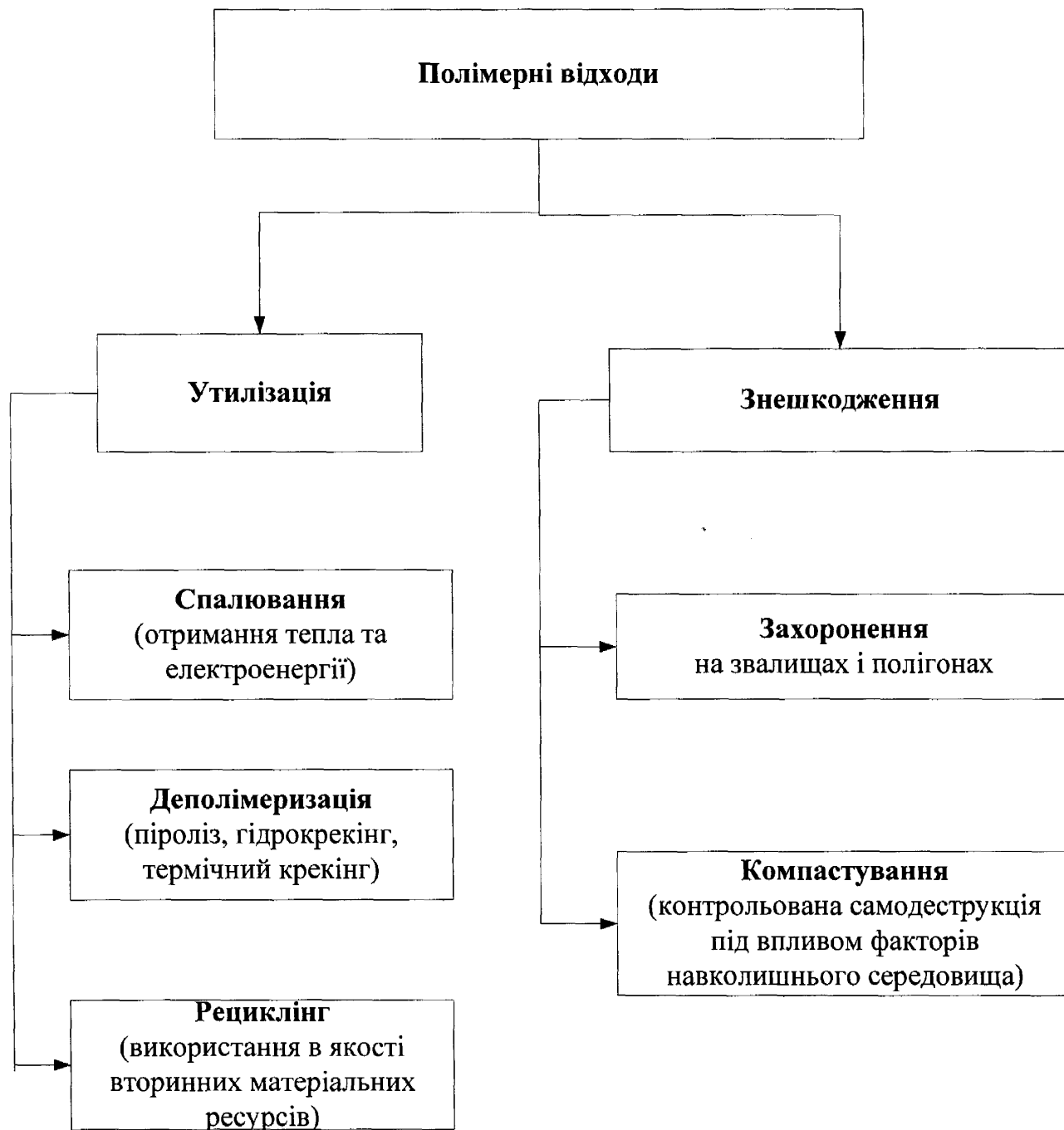


Рис. 1.1. Класифікація технологічних методів усунення полімерних відходів

Тому, в розвинених країнах світу посилюються вимоги до біорозкладних полімерних матеріалів, строго регламентуються норми і порядок проведення їхніх випробувань. Мета новітніх досліджень по створенню біорозкладних пластмас полягає в тому, щоб навчитися регулювати процеси деструкції для забезпечення швидкої і безпечної деградації упаковки після закінчення терміну її служби.

Одним з поширених способів утилізації відпрацьованих полімерних матеріалів поки що залишається спалювання в поєднанні з корисним використанням тепла, що генерується при цьому. Проте, як і поховання, цей варіант усунення ТПВ знаходиться зовні сучасних світових тенденцій, генеральною лінією яких є ресурсо- і енергозбереження.

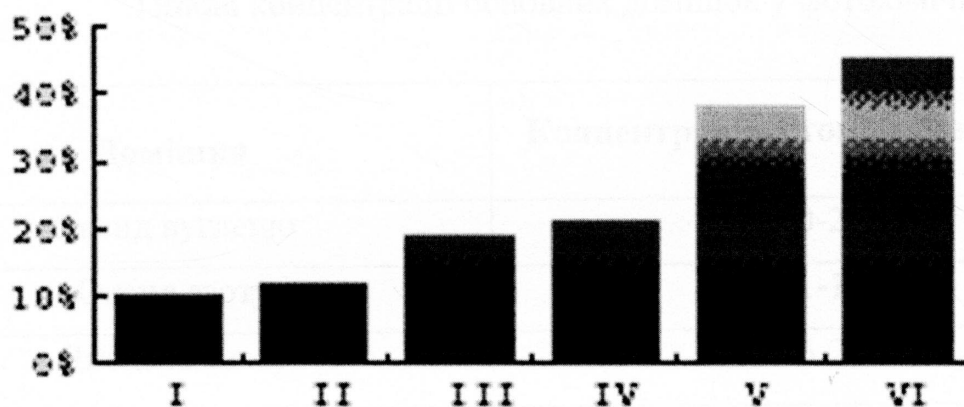


Рис.1.2. Частка спалюваних ТПВ в різних країнах світу: I – Великобританія, II – Канада, III – США, IV – Італія, V – Німеччина, VI – Франція.

Метод повного спалювання відходів надзвичайно дорогий і неекономічний в плані витрат на будівництво сміттєспалювальних заводів (ССЗ) і їхню експлуатацію з дотриманням всіх санітарних норм. Підраховано: вартість спалювання тонни сміття як мінімум вдвічі вище вартості його поховання.

Крім чисто економічних причин, цей спосіб представляє значну небезпеку з позиції екології. В процесі спалювання відходів полімерів в атмосферу потрапляють шкідливі газоподібні продукти – високотоксичні діоксини, хлористий водень, діоксид сірки, а зола і стоки ССЗ містять немало інших шкідливих компонентів [13]. Токсичні властивості більшості продуктів спалювання полімерів значно зростають в результаті їхньої взаємодії. Наприклад, оксид вуглецю, діоксид азоту, вуглеводні, алкени, ароматичні сполуки, альдегіди входять до складу фотохімічного смогу (табл. 1.1), який викликає пошкодження очей і слизових у людини і тварин, загибель рослин, швидке руйнування будов.

Таблиця 1.1

Типові концентрації основних домішок у фотохімічному смозі

Домішки	Концентрація, стомільйонні частки
Оксид вуглецю	200-2000
Оксид азоту	1-15
Диоксид азоту	5-20
Вуглеводні в цілому(крім СН)	20-50
Алкени	2-6
Ароматичні сполуки	10-30
Альдегіди	5-25
Пероксидацилнітрати	1-4

Ще на початку 90-х рр. минулого століття ЄЕС, США і Канадою були введені нові, більш жорсткі, норми на викиди сміттєспалювальних заводів. Внаслідок цього, сотні ССЗ в Європі були закриті. Так, до кінця 90-х рр. закрилися майже всі ССЗ (окрім двох заводів біля Лондона, що пройшли дорогу реконструкцію, і декількох тепло- і електростанцій, що працюють на

паливі з додаванням брикетованого сміття) Великобританії, яка вважається піонером сміттєспалювання. Невідомо жодного випадку будівництва сміттєспалювального заводу в Європі за останні 10 років, а в багатьох штатах США і провінціях Канади спорудження нових ССЗ заборонене законодавством. Важливо відзначити, що в розвинених країнах спалюється лише та частина ТПВ, яка не придатна для вторинної переробки (рис. 1.3.), але це явище останніми роками має тенденцію до значного зниження.

Таким чином, поховання і спалювання не вирішують проблеми полімерних відходів, а лише переводять її в нове, небезпечне і важко передбачуване русло. Тому, Директивою 94/62/ЄС була законодавчо закріплена необхідність переходу від простого знищення відходів до вторинної переробки (рециклінгу) [14]. Відповідно до вказаного документа в країнах ЄЕС, США, Японії і ряду інших розроблені національні державні програми і організовані спеціальні служби для налагодження систем збору, транспортування і повторної переробки використаної полімерної упаковки. Пріоритет рециклінгу перед іншими методами переробки ТПВ в цих країнах закріплений законодавчими актами.

Технологічний цикл операцій рециклінгу має таку послідовність:

1. Збір відходів пластикової упаковки.
2. Доставка на підприємство по переробці вторинної сировини.
3. Загрузка полімерних відходів в приймальний бункер.
4. Ідентифікація, сортування і розділення різних видів полімерів по кольору і хімічному складу вручну або за допомогою оптичної і електричної апаратури.
5. Підготовка полімерної сировини для переробки в виробі (відділення етикеток від домішок, грубе подрібнення, мийка і сушка гарячим повітрям, подрібнення пластику в полімерну крошку).
6. Операція грануляції (переробка гранул в виробі методом лиття, видування, екструзії та ін.), за допомогою якої одержуються:

- вироби побутового призначення;
- нова тара і упаковка;
- вироби технічного призначення.

На практиці перероблені відходи полімерів широко використовуються в різних галузях господарювання:

- як структуруючі або наповнюючі матеріали в іригаційних роботах (дренажні і кабельні трубопроводи), сільському господарстві, дорожньому будівництві (добавки до бетону, асфальту);
- при виробництві будівельних матеріалів (черепиця в сумішах з неорганічними наповнювачами, облицювальні панелі для сільськогосподарських споруд, плитки для настилу підлоги в промислових будівлях, катушки для кабелів і ін.);
- для виготовлення виробів санітарно-технічного призначення; хімічних волокон, автодеталей, споживчих товарів (меблів, одягу, взуття, посудогосподарських виробів, тканинного покриття і т.д.) і ін.;
- як добавки в полімерні композиції при виготовленні нових пакувальних виробів.

При цьому, вторинні полімери не тільки переробляються разом зі свіжою сировиною, але й можуть розглядатися як реакційно-здатні високомолекулярні сполуки, з яких шляхом модифікації можна одержувати полімерні композиційні матеріали з новими унікальними властивостями [15,16]. Перспективне виготовлення сендвіч-матеріалів з ряду «вторинних» полімерів методом співекструзії, коли шар «вторинного» полімеру знаходиться між двома шарами «свіжого» полімеру. Цей спосіб використання відходів універсальний: так, середнім шаром можуть бути ПЕТФ, ГПП і ін., а зовнішнім – практично будь-які полімери, що переробляються. Проте рециклінг має свої економічні і технічні межі. Існує так званий поріг корисності (break-even point) – крапка, де прибуток від одержаної вторсировини рівний різниці витрат на рециклінг і знищення відходів. При

перевищенні цього рівня рециклінг економічно недоцільний [17]. Технічні межі рециклінгу обумовлені різними причинами. Однією з проблем є зниження молекулярної маси полімерів і, відповідно, погіршення їх експлуатаційних властивостей. При послідовній переробці більшість полімерних матеріалів через 3—5 циклів різко знижують свої первинні механічні характеристики.

Інша проблема пов'язана з наявністю великого об'єму забарвленої вторинної полімерної сировини, відсутністю необхідних систем її ідентифікації, сортування і переробки або неможливістю їх вживання через сильну забрудненість і домішкову природу ТПВ. Ключовим питанням є безпека нових упаковок, виготовлених з вторинної сировини. Особливо важлива ця проблема у сфері упаковки харчових продуктів, оскільки низькомолекулярні сполуки, що утворюються при високотемпературній переробці вторинної полімерної сировини, можуть несприятливо діяти на пакувальний продукт, впливаючи на фізіологічну нешкідливість і змінюючи його колір, запах і смак. Вторинні полімери рекомендується застосовувати при виготовленні харчової тари в тому випадку, якщо ці полімери безпосередньо не контактуватимуть з харчовим продуктом [18].

Найбільші ускладнення викликає вторинна переробка багатошарових пакувальних матеріалів. Полімери, які використовуються для виготовлення багатошарових плівок, сильно відрізняються за своїми властивостями. У зв'язку з цим доцільно застосовувати такі матеріали, у тому числі і адгезиви, які легко розділити при повторній переробці використаних упаковок. Все це вимагає додаткових капіталовкладень в технології для вторинної переробки і підвищує вартість самих матеріалів в порівнянні з одношаровими. Тому, в даний час у ряді країн проводяться науково-дослідні роботи, направлені на створення нових технологій переробки вторинної сировини з високим вмістом полімерів, різних за своїм фізичним та хімічним походженням.

Доволі перспективним способом утилізації полімерних відходів вважається їх фракціонування піролізом, крекінгом або гідрокрекінгом. Теоретично технологія є зрозумілою: варто підібрати необхідну температуру нагріву (наприклад, до 773 К), і ланцюгові молекули полімеру розпадуться на окремі ланки (мономери), при очищенні які можна знову піддати полімеризації або поліконденсації для отримання чистих полімерних матеріалів. На практиці ж, наприклад, піроліз полімерів призводить, як правило, до складної суміші рідких і газоподібних речовин, що є поєднанням мономерів, ди- і тримерів, олігомерів, хімічно змінених структур. Зазвичай така суміш використовується у вигляді високоякісного палива [19]. Процеси піролізу, близькі до теоретичних, використовуються тільки при отриманні стиролу з відходів полістиролу. Для інших полімерів такі процеси знаходяться у стадії досліджень. Деякі успіхи є в області отримання початкових продуктів поліконденсації для поліетилентерефталата, але процес економічно не вигідний, оскільки одержаний з відходів в результаті складних перетворень поліетилентерефталат принаймні удвічі дорожче, ніж виготовлений з свіжої сировини. В Німеччині, Італії, Японії діють установки деполімеризації і термодеструкції відхідної пластикової сировини, які служать для отримання мономерів, розчинників, змащувальних масел і інших цінних хімічних продуктів. Гідролізом і деполімеризацією з отриманням мономерів переробляють відходи упаковок з поліамідів, поліетерів, поліуретанів, поліметилметакрилатів і ін. Як і у всьому світі, в Україні гостро стоїть проблема усунення полімерних побутових відходів, які в природних умовах розкладаються надзвичайно повільно (70—80 років і більш), і практично не піддаються дії мікроорганізмів повітря і ґрунту. Значні труднощі представляє організація збору і знищення плівки пакувальних матеріалів, а також пластмасової тари разового користування, особливо ПЕТФ-пляшок.

В загальній масі ТПВ, виробництво яких в країні складає більше 3 млн. т в рік, полімери займають біля 8% з прогресуючим зростанням до 10%. На

сьогоднішній день найпоширенішим способом їх знешкодження залишається поховання на полігонах або стихійних звалищах, оскільки переробні заводи можуть освоїти всього лише 4% від загальної кількості відходів. Тільки в місті Києві під комунальні і побутові відходи виділено 3 полігони загальною площею більше 70 га, а в масштабах країни ця цифра обчислюється 1000 га. Щорічно через нераціональну переробку ТПВ держава втрачає 2 млн. грн. і 40—60 га дефіцитної землі [20].

Таким чином, екологічні і економічні питання в області полімерних відходів в країні вимагають оперативного рішення. Це підтверджується ухваленням законів: «про утилізацію відходів виробництва і споживання», «Про охорону навколишнього середовища» [21,22], «Про енергозбереження», а також відповідних регіональних ухвалень. На державному рівні хоча і недостатньо, але здійснюється підтримка науково-технічного забезпечення ресурсозбереження шляхом фінансування державної науково-технічної програми «Ресурсозбереження».

Одним з ефективних способів поводження з відходами вважається створення сортувально-полігонних комплексів (СПК) і біомеханічних заводів (БМЗ).

Виконання першочергових заходів по створенню великих у середніх містах і окремих регіонах комплексних систем їх санітарного очищення є генеральним напрямом «Програми поводження з комунальними відходами». Проблема саночиснення малих міст, міських селищ, сільських і дачно-котеджних поселень підлягає розгляду у складі регіональних систем і програм на рівні областей. Необхідні для початкового етапу фінанси планується повернути за рахунок збільшення тарифів для виробників відходів. Все більше проблемою відходів в Україні починають цікавитися приватні фірми, які розуміють і оцінюють перспективу вкладення засобів в цю галузь. Основна складність полягає в зборі і транспортуванні ТПВ, але ця проблема може легко вирішитись, якщо створити сприятливі економічні умови для тих, хто

займається цією діяльністю. Державним органам необхідно передбачити орендні, податкові і кредитні пільги для таких підприємств. Доцільно створювати акціонерні суспільства з участю як державного, так і приватного капіталу. Міністерствам фінансів, економіки, житлово-комунального господарства необхідно спільно розробити і видати спеціальне положення, що регламентує правила володіння спеціальним банківським рахунком, який не дозволив би гроші, виділені на санітарне очищення, використовувати для інших цілей. Не варто також недооцінювати і можливості самих виробників відходів, особливо це стосується великих підприємств, які також здатні сприяти у вживанні заходів по їх збору і переробці.

Після використання упаковки, або іншим чином, потрапляючи у відходи, пластик, зокрема полістирол, не знаходить використання. Він не підлягає утилізації подібно до інших побутових відходів, оскільки не взаємодіє з водою і не підлягає біологічному розкладу. Вказані характеристики його високої стійкості і нейтральності перетворюються на шкідливі при спробі утилізації. Полістирол не можна спалювати подібно вугіллю, дровам і тому подібному у зв'язку з тим, що при цьому в процесі його термодеструкції у великих об'ємах виділяються дуже шкідливі (токсичні) гази. Тому, відходи полістиролу накопичуються у великій кількості у довкіллі, створюючи одну із складних екологічних проблем. Так, лише в Японії, за даними за 1998 рік, щорік використовувалося близько 400 тис. тон пінополістиролу для упаковки рибної продукції, харчових лотків, упаковки побутової електронної техніки.

1.3. Поводження з побутовими та полімерними відходами на території Львівської області

На території Львівської області налічується 1 920 населених пунктів, у яких проживає 2,7 млн осіб. Щорічно в житлово-комунальному і промисловому комплексах та у сфері торгівлі утворюється близько 5,0 млн м³ твердих побутових відходів (ТПВ), з яких централізовано збирають і захоронюють лише 1,8 млн м³ (37 %), решту вивозять стихійно.

Станом на 01.01.2007 р. в області існує 51 полігон ТПВ. Лише 24 із них мають дозволи на розміщення відходів. Постійний контроль за цими звалищами не здійснюють, і тому, чітко визначити їх вплив на довкілля практично неможливо. В області налічується більше 500 несанкціонованих звалищ. Загальна площа, зайнята під звалища, складає 461 га, зокрема під стихійні — 300 га (65 %) [23]. Площа місць видалення відходів по районах області представлена на рисунку 1.3.

Найбільші площі зайняті у Жовківському районі (52,19 га), де розташоване звалище м. Львова [23,24]. Наступний за площею розміщення звалищ — густонаселений промисловий Сокальський район (48,29 га).

Найменша площа зайнята у Радехівському районі (1,3 га), проте це не виключає наявності там великої кількості стихійних звалищ, площу яких важко виміряти.

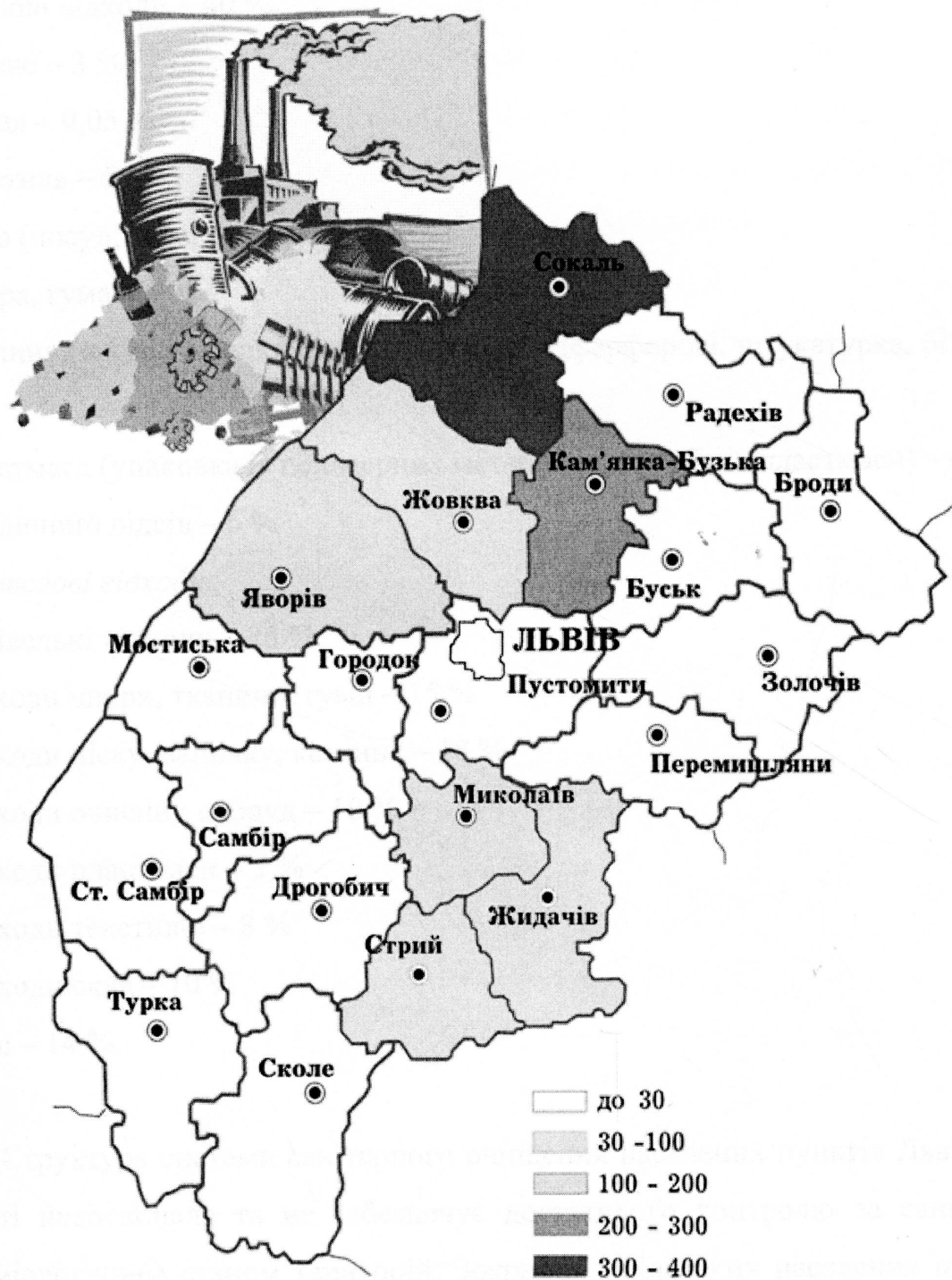


Рис.1.3. Площа місць видалення відходів по районах області

Склад відходів сміттєзвалища, %:

– *тверді побутові відходи:*

1. Папір, картон – 25 %

2. Харчові відходи – 40 %
 3. Дерево – 3 %
 4. Метал – 0,05 %
 5. Текстиль – 5 %
 6. Скло (посуд, тара, бите скло) – 8 %
 7. Шкіра, гума – 3 %
 8. Каміння (цегла, черепки фаянсові, глиняні і фарфорові, штукатурка, бітум) – 5 %
 9. Пластмаса (упаковка із полімерних матеріалів, вироби із пластмаси) – 4,5 %
 10. Вуличний відсів – 6 %
- промислові відходи:*
1. Будівельні відходи – 25 %
 2. Відходи шкіри, тканини, гуми – 15 %
 3. Відходи піску, вапняку, каміння – 18 %
 4. Відходи очисних споруд – 10 %
 5. Відходи пластмаси – 5 %
 6. Відходи текстилю – 8 %
 7. Відходи скла – 10 %
 8. Інші – 14 %

Структура системи санітарного очищення населених пунктів Львівської області недосконала та не забезпечує достатнього контролю за санітарно-епідеміологічним станом територій. Зокрема, у сільських населених пунктах області практично відсутні спеціалізовані підприємства у сфері поводження з ТПВ та санкціоновані полігони. Побутові відходи складують у природних рельєфних утвореннях — балках, ярах, долинах річок. Це створює екологічну небезпеку, оскільки стічні води, насичені забруднюючими речовинами, потрапляють у водні об'єкти.

Останнім часом набули актуальності питання оцінювання ресурсного потенціалу ТПВ. Зокрема, це стосується використання побутових відходів як джерела вторинної сировини. Система її збирання в області перебуває у стані занепаду, оскільки немає достатньої кількості підприємств з розгалуженою мережею пунктів прийому. Підприємства з переробки відходів працюють з мінімальною потужністю (таблиця 1.2.). Фінансових ресурсів для оновлення матеріально-технічної бази їм не вистачає.

Таблиця 1.2.

Утилізація вторинної сировини у Львівській області

Підприємство	Вид відходів, що їх утилізують	Потужність, т /рік	Обсяг утилізованих відходів в 2006 р.	
			т	%від потужності,
ВАТ «Жидачівський целюлозно-паперовий комбінат»	Макулатура	137 600,0	110 000,0	80,0
ТЗОВ «Інтернет»	Браковані ПЕТ-пляшки	6 000 ,0	1 100 ,0	18,0
ВАТ «Кохавинська паперова фабрика»	Макулатура	30 000,0	1 300,0	4,3

В області немає сміттесортувальних станцій. Отже, утилізація відходів у Львівській області зводиться до захоронення на звалищах. Переважна більшість з них працює в режимі перевантаження, тобто з порушенням

проектних показників щодо обсягів накопичення відходів. Водночас, через відсутність необхідних споруд та механізмів технологія захоронення здійснюється з порушенням нормативних вимог, що, в свою чергу, призводить до забруднення навколишнього природного середовища. На полігонах ТПВ утворюються шкідливі гази, такі як метан, сірководень, вуглекислий і чадний та інші. Ще одним продуктом розпаду відходів є фільтрат, що забруднює ґрунт і ґрунтові води.

Упродовж останніх років залишається невирішеною проблема Львівського міського звалища площею 33,3 га, розташованого в природній балці поблизу с. Малі Грибовичі Жовківського району. Жодних документів, що дозволяють розміщати відходи на цьому звалищі, немає. Воно не відповідає екологічним вимогам, загрожує довкіллю та здоров'ю людей. Експлуатувати звалище почали у 1969 р. Максимальна висота полігону — 35 м, середня — 20 м. Щорічне надходження відходів складає 1 050 тис. м³. Крім ТПВ, приймають промислові відходи III і IV класів небезпеки. На території звалища розташовані три необлаштовані земляні сховища кислого гудрону Львівського нафтозаводу площею 10,9 га, які експлуатують з 1970 р. За час експлуатації сховищ в них накопичилося понад 200 тис. т відходів [24].

Звалище вичерпало можливості прийому відходів. Через відсутність нового полігону ТПВ для потреб м. Львова, експлуатацію звалища щорічно продовжують. Згідно з наказом Міністерства будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства від 10.01.2006 «Про затвердження Рекомендацій з удосконалення експлуатації діючих полігонів та звалищ твердих побутових відходів», проводять роботи з удосконалення львівського міського звалища. 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., Бент О.Й., Петрук В.Г., Улицький В.А., Касімов А.М., Лісіченко Г.В. та ін.

У Львівській області об'єкти захоронення відходів не виконують функцію природоохоронних споруд, тому жодне з них не можна назвати полігоном.

На цей час будують підприємства промислової переробки побутових відходів потужністю 100,0 тис. т. на рік для міст Червоноград, Соснівка і селища міського типу Гірник, реконструюють полігон ТПВ Стрийсько-Дрогобицького регіону, де в майбутньому планують побудувати сміттєпереробний завод.

У Львівській області розроблена програма поводження з ТПВ, проте вона не дає чітких рекомендацій щодо розміщення полігонів. Програма потребує доопрацювання з огляду на геоекологічні особливості територій, на яких плануватимуть будівництво нових полігонів та рекультивацію наявних звалищ [6,25].

Таким чином, стан сфери поводження з побутовими відходами у Львівській області є незадовільний, небезпечний для довкілля і потребує якомога скорішого покращення.

1.4. Капсулювання добрив полімерними плівками як метод утилізації відходів полістиролу

Одним із шляхів утилізації відходів полістиролу є їхнє використання в якості функціональної оболонки повільнодіючих мінеральних добрив. Ця оболонка в ґрунті під дією факторів навколишнього середовища піддається процесу біологічної деструкції.

Капсульовані добрива, як найбільш екологічно безпечні мають обмежене застосування в силу більшої вартості у порівнянні із звичайними. Застосування полімерних відходів для капсулювання синтетичних гранульованих мінеральних добрив дасть можливість зробити капсульовані

добрива більш доступними та знизити одночасно забруднення навколишнього середовища відпрацьованими полімерними виробами.

Можливість їх застосування у технології виробництва капсульованих мінеральних добрив підтверджується високими об'ємами відходів, придатних для вторинного використання [26].

Капсулювання мінеральних добрив полімерними відходами 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. Отже, використання полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив дає можливість знизити енергетичні затрати на виробництво та забезпечити прогнозований розклад оболонки добрива протягом вегетаційного періоду, що збільшує ефективність застосування капсульованих мінеральних добрив без забруднення навколишнього середовища.

Висновки

Аналіз, проведений у цьому розділі, показав, що проблема ліквідації великої кількості різноманітних за природою та призначенням відпрацьованих полімерних матеріалів. Існуючі методи не здатні забезпечити в повному обсязі рішення даної проблеми в силу різних причин. Розробка нових екологічно безпечних методів утилізації та переробки відходів викликана збільшенням об'ємів полімерних відходів, особливо одноразового використання. Застосування відходів в якості вторинних матеріальних ресурсів є перспективним напрямком у вирішенні даної проблеми.

В основному, полімерні відходи, що роблять максимальний внесок у забруднення навколишнього середовища, утворюються в сфері споживання. А серед цих відходів значну частку складає одноразовий пластиковий посуд (більше 12 %), обсяг якого постійно зростає в геометричній прогресії. Відходи

пластикового посуду утворюються здебільшого у місцях громадського харчування, що дає можливість впровадити ефективний збір та сортування цих відходів.

В результаті аналізу показано, що одним із шляхів утилізації відходів споживання виробів із полістиролу є застосування їх в якості полімерної основи плівкоутворюючого матеріалу у технологіях виробництва капсульованих мінеральних добрив пролонгованої дії.

Утилізація відходів полістиролу шляхом виробництва капсульованих мінеральних добрив дозволить знизити обсяги невикористаних пластикових відходів, які вивозяться на полігони захоронення та зменшити забруднення довкілля залишковими мінеральними добривами. Тому, напрямками досліджень зменшення забруднення довкілля відходами споживання полістиролу є:

- дослідження інтенсивності процесу біологічної деструкції полістиролу ґрунтовими мікроорганізмами;
- вивчення впливу проміжних продуктів розпаду полістиролу на ґрунтові мікроорганізми та с/г культури;
- удосконалення плівкоутворюючої композиції на основі полістиролу для отримання капсульованих добрив із прогнозованими властивостями;
- розроблення залежностей для теоретичного визначення розчинності капсульованих полістиролом гранульованих мінеральних добрив;
- визначення основних технологічних параметрів процесу капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дослідження є відходи полімерних матеріалів, зокрема відпрацьований пластиковий посуд та упаковка, для виробництва яких використовується полістирол. Розробка нових екологічно безпечних методів утилізації та переробки відходів залишається актуальною по причині зростаючого попиту на полімерні вироби, особливо одноразового використання. Застосування відходів в якості вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив є одним із перспективних напрямків у вирішенні даної проблеми.

Предметом дослідження у дисертаційній роботі є застосування побутових відходів виробів з полістиролу у технологіях виробництва капсульованих мінеральних добрив.

Використання полімерних відходів в технологіях отримання капсульованих мінеральних добрив дасть можливість вирішити ряд проблем: утилізувати відходи пластику та зробити більш доступними для сільськогосподарського виробництва капсульовані добрива за рахунок зменшення їх вартості.

Логічну послідовність та хід виконання теоретичних та експериментальних досліджень дає рисунок 2.1.

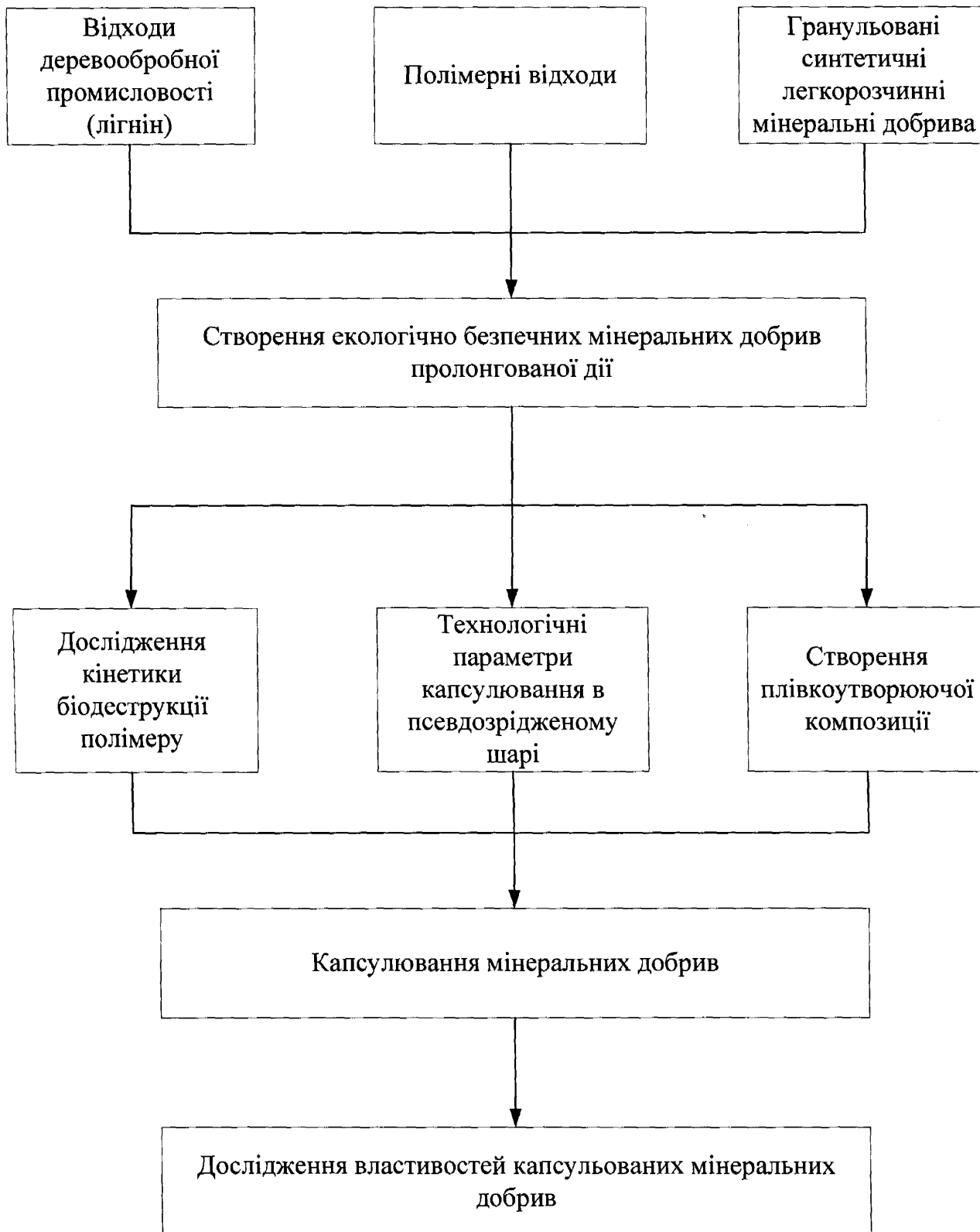


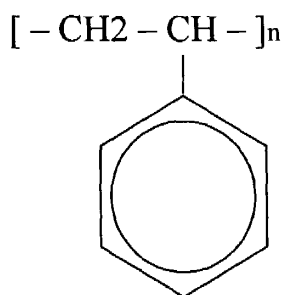
Рис.2.1. Структурна схема логічності проведення наукових досліджень

2.2. Фізико-хімічні характеристики речовин, що використовуються в експериментах

2.2.1. Фізико-хімічна характеристика полістиролу

Полістирол широко використовується для виробництва одноразового посуду та в спіненому вигляді (пінополістирол) як пакувальний матеріал. Дані вироби за прямим призначенням використовуються протягом короткого терміну і одразу перетворюються на відходи. Полістирол, як і більшість полімерних матеріалів, є біологічно інертним, тобто накопичується на звалищах, що призводить до стійкого засмічення довкілля. Тому, в якості об'єкту дослідження вибрані відходи полістиролу, як матеріалу, проблема утилізації якого на даний момент залишається актуальною.

Полістирол – термопластичний полімер переважно лінійної будови. Полістирол використовуємо для створення полімерної композиції для капсулювання добрив.



Властивості та структура.

Полістирол, який випускає промисловість – аморфний, прозорий, крихкий продукт, ступінь полімеризації 600 – 2500. Елементарні ланки в макромолекулах полістиролу розміщені головним чином в положенні 1,2. Для полістиролу існують критичні величини молекулярної маси ($M_n \sim 120 \cdot 10^3$, $M_w \sim 250 \cdot 10^3$), вище яких міцність при розтягуванні та відносне подовження мало залежать від молекулярної маси. При постійному значенні M_w зі

звуженням молекулярно-масового розподілення (ММР) міцність при розтягуванні зростає. Питома ударна в'язкість в більшості залежить від M_w , ніж від M_n та зростає зі збільшенням M_w до $5 \cdot 10^5$. В'язкість розплаву полістиролу сильно залежить від ММР [27].

При зменшенні молекулярної маси полістиролу збільшується його текучість, знижуються міцність при розтягуванні та теплостійкість; твердість, модуль пружності при вигині від молекулярної маси залежать в незначній мірі. Полістирол – дуже добрий діелектрик, але характеризується відносно низькою механічною міцністю [28].

Нижче наведені деякі властивості полістиролу:

Густина при 20 °С, г/см ³	1,05
Показник заломлення n_D^{20}	1,59
Температура скловання, °С	93
Теплопровідність, вт/(м · К) [ккал/(м*год* °С)]	0,093 [0,08]
Питома теплоємність кДж/(кг·К)[ккал/(г·°С)]	1,26 [0,30]
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, °С ⁻¹	$6 \cdot 10^{-5}$ (при $t < T_c$)
Температурний коефіцієнт об'ємного розширення, °С ⁻¹	$2 \cdot 10^{-4}$ (при $t < T_c$) $6 \cdot 10^{-4}$ (при $t > T_c$)
Теплота згорання, кдж/моль [ккал/моль]	$4,35 \cdot 10^3$
Теплостійкість по Мартенсу, °С	70 – 80
Міцність, Мн/м ² (кг/см ³) при розтягненні	– 50 (350 – 500)
при вигині	80 – 100 (800 – 1000)
Діелектрична проникність при 50 гц	49 – 2,60
Електрична міцність, кВ/мм	20 – 25

Ударна в'язкість, кДж/м², або кгс/см².....1,5 – 2,0

Для полістиролу характерні низьке вологопоглинання, висока стійкість до дії радіоактивного випромінювання. Він добре розчинний в мономері, ароматичних і хлорованих вуглеводнях, складних ефірах, кетонах, сірководні, піридині. Нерозчинний в низьких спиртах, низькомолекулярних аліфатичних вуглеводнях, простих ефірах, фенолах [29].

Термічна деструкція полістиролу протікає при температурах вище 260°C, термоокисна деструкція починається близько 200°C. Процеси супроводжуються виділенням мономера, пожовтінням та зниженням в'язкості розплаву залишку. Широке використання полістиролу в побуті, будівництві, харчовій індустрії диктує необхідність максимального зниження вмісту в ньому залишкового мономера. За діючими нормами харчовий полістирол повинен містити менше 0,3% мономера [30].

2.2.2. Фізико-хімічні властивості толуолу

Толуол використовується в якості розчинника полістиролу у вимірюванні молекулярної маси полістиролу віскозиметричним методом.

Толуол $C_6H_5CH_3$ – прозора рідина, яка не містить сторонніх домішок та води.

Толуол - токсичний продукт, за ступенем дії на організм людини відноситься до 3-го класу небезпеки та при високих концентраціях пара діє наркотично. ГДК толуолу 50 мг/м³. Толуол горючий та пожежонебезпечний. Температура спалаху 7°C, температура самоспалаху 535°C. Засобами тушіння є неполярні вуглеводневі рідини: вода, повітряно-механічна піна середньої кратності. В приміщеннях застосовують об'ємне тушіння рідини [28].

Толуол використовується для розчинення алкідів, кремнійорганічної смоли, полістиролів.

Толуол подразнює очі при концентрації 375 мг/м³; при цій же концентрації відмічаються функціональні порушення центральної нервової системи. Деякі ефекти можуть бути зумовлені дією домішок більш токсичного бензолу [31,32].

2.2.3. Фізико-хімічні властивості вуглецю чотирихлористого

Вуглець чотирихлористий, тетрахлорметан, безбарвна з солодкуватим запахом рідина, температура плавлення — 22,9 °С, температура кипіння 76,8°С, густина 1,593 г/см³ (20°С). Практично нерозчинний у воді, змішується з багатьма органічними розчинниками, утворює азеотропи з водою, метанолом і іншими рідинами; добре розчиняє жири, віск, багато природних і синтетичних смол, каучуки. У звичайних умовах стійкий до дії повітря, світла, концентрованих кислот. Його широко застосовують в різних галузях промисловості як негорючий і незаймистий розчинник [31,32].

2.2.4. Фізико-хімічні властивості крохмалю

Як вже зазначалось раніше, полімерні матеріали, у тому числі і полістирол, важко піддаються біологічному розкладу. При створенні матеріалів, здатних до біодеструкції, до їх складу додають полісахариди. В нашій роботі використовуємо для цих цілей картопляний крохмаль, який є одним з найдешевших видів сировини для організації промислового виробництва біопластиків.

Крохмаль (C₆H₁₀O₅) – полісахарид, білий під мікроскопом зернистий порошок, нерозчинний в холодній воді, в гарячій воді набухає, утворює колоїдний розчин (крохмальний клейстер); з розчином йоду дає сине забарвлення.

При нагріванні сухого крохмалю до 200-250°С відбувається часткове

його розкладання і отримується суміш менш складних, ніж крохмаль полісахаридів (декстрин та інші).

Температура самоспалаху 420°C , нижня концентраційна межа розподілення густини $40\text{-}60\text{ г/м}^3$; при концентрації пилу 500 г/м^3 максимальний тиск вибуху складає 670 кПа [29,33].

2.2.5. Фізико-хімічні властивості лігніну

Лігнін – органічна речовина (природній полісахарид), що поряд з целюлозою є складовою частиною здерев'янілих тканин вищих рослин. Разом з геміцелюлозою зумовлює міцність стовбурів і стебел рослин. Найбільше лігніну міститься у деревині. При геліфікації і фюзенізації утворює затверділу безструктурну торфову масу. Лігнін забарвлюється основними барвниками і дає колірні реакції, характерні для фенолів [29]. Найбільше лігніну містить деревина хвойних (до 35%) і листяних (20-25%) порід. У нижчих рослин – водоростей, грибів, мохів лігніну немає.

Елементний склад лігніну з різних рослин приблизно наступний, % мас.: С – 63, Н – 6 і О – 31.

Лігнін може бути виділений з деревини двома способами: обробкою гідролізуючими агентами (концентрованими кислотами – HCl і H_2SO_4 для видалення полісахаридів (у залишку виходить лігнін) або розчиненням самого лігніну (обробкою 2,5%-м розчином лугу при підвищених тиску й температурі). Виділений лігнін являє собою аморфний порошок або волокна, зафарбовані в жовтувато-коричневі кольори, нерозчинні у воді й органічних розчинниках.

Лігнін – нерегулярний полімер з розгалуженими макромолекулами, побудованими, головним чином, із залишків заміщених фенолоспиртів. Велике число активних функціональних груп різного типу робить лігнін здатним до численних хімічних перетворень. Він легко нітрується, хлорується

й окислюється. При дії на лігнін пероксиду водню, перманганату калію, хромової кислоти й інших окислювачів утворюються бензолкарбонові кислоти (бензойна, фталева й ін.).

Гідролізний лігнін – речовина штучного походження, відходи переробки деревини на паперово-целюлозному виробництві, залишок виробничого процесу – гідролізу деревини. Використовується для зниження в'язкості бурових розчинів, одержання активного вугілля тощо. Технічний гідролізований лігнін переробляють для потреб сільського господарства як лігностимулююче добриво. У ґрунті лігнін переробляється на гумінові кислоти, що сприяють росту коренів. Лігнін – аналог гумусу, меліоратор ґрунту [34].

2.2.6. Фізико-хімічні властивості нітроамофоски

Нітроамофоска ($N_{16}P_{16}K_{16}$) – одне з найкращих добрив. Добриво - концентроване, азотно-фосфорно-калійне, гранульоване, випускається різноманітних марок із різним вмістом та співвідношенням елементів мінерального живлення: N:P:K = 16:16:16, 15:15:15 та інші.

Головні елементи мінерального живлення містяться у формі водорозчинних та легкодоступних для рослин сполук: $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , KCl , KNO_3 , $CaHPO_4$.

Всі живильні елементи в нітроамофосці знаходяться в хімічно зв'язаному вигляді, що дозволяє рівномірно розподіляти необхідні для рослин елементи і дає значну перевагу у використанні в порівнянні з іншими комплексними добривами, такими як тукосуміші.

Застосовується для основного, передпосівного і місцевого внесення до рядків при посіві, а також для підживлення рослин. Використовується на всіх типах ґрунтів і під всі сільськогосподарські культури.

Фосфор нітроамофоски більш рухомий у ґрунті, ніж фосфор суперфосфату, і легко засвоюється рослинами. Кожна гранула містить однакову кількість азоту, фосфору і калію, корисні речовини рівномірно розподіляються у ґрунті, переважаючи за цим показником тукові суміші.

Фізіологічно нейтральне добриво.

Таблиця 2.1

Характеристика нітроамофоски

Показник	Марка	Марка
	16:16:16	15:15:15
Загальний азот, % не менше	16	15
Засвоювані фосфати (P_2O_5), % не менше	16	15
Загальний калій (K_2O), % не менше	16	15
Вода, % не більше	1	1

Це висококонцентроване добриво, має задовільні фізичні властивості, малогігроскопічне, не злежується, добре розсіюється по полю, легко розчиняється у воді і добре засвоюється рослинами [29].

2.3 Визначення об'ємів полімерних відходів як додаткового резерву розвитку ресурсо-зберігаючих технологій

У зв'язку з усе зростаючим накопиченням відходів полімерної тари і упаковки та природними ресурсами, що скорочуються, більш екологічно раціональними є виробництво та використання вторинної сировини з полімерних відходів. З урахуванням цього, ставиться завдання визначення обсягів утворення відходів споживання для створення виробництв по їх переробці [35]. Однак застосування відомих методів розрахунку, розроблених по конкретних відходах для розрахунку інших відходів, призводить до того,

що отримані результати істотно відрізняються. Пов'язано це з тим, що автори методик при їх розробці ґрунтуються не на аналізі існуючих структур джерел відходів та їх класифікації, а виходять з різного трактування понять «відходи», «вторинна сировина», «вторинні ресурси», не враховуючи при цьому чинники, що визначають питомі нормативи утворення відходів, наприклад, випуск супутньої продукції з відходів в місцях утворення, економічну доцільність заготівлі відходів споживання на площах з малою щільністю населення і т.д. [36, 37].

Наведені структури джерел полімерних відходів та моніторинг накопичення тари та упаковки у Львівському регіоні дозволяють побудувати блок-схеми моделей джерел та отримати аналітичні залежності, що визначають обсяги утворення відходів в кожному джерелі (див. рис. 2.2, 2.3, 2.4) [38, 39, 40].

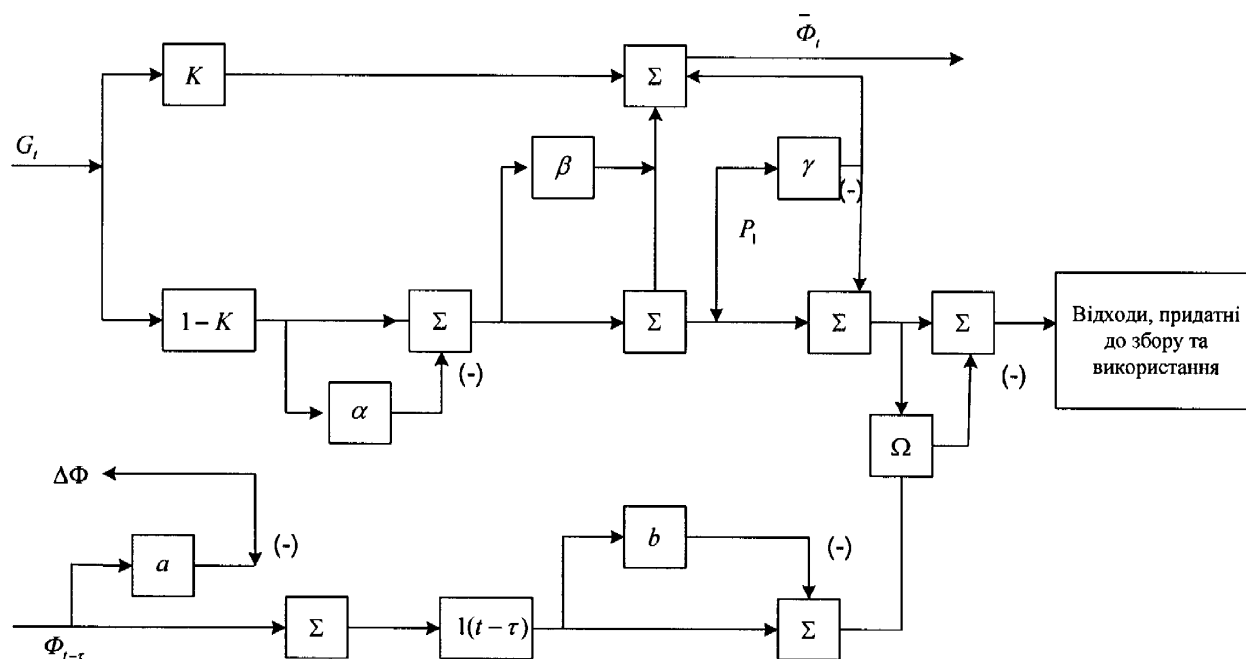


Рис. 2.2. Блок-схема моделі джерела відходів першого типу виробництва полімерної тари та упаковки

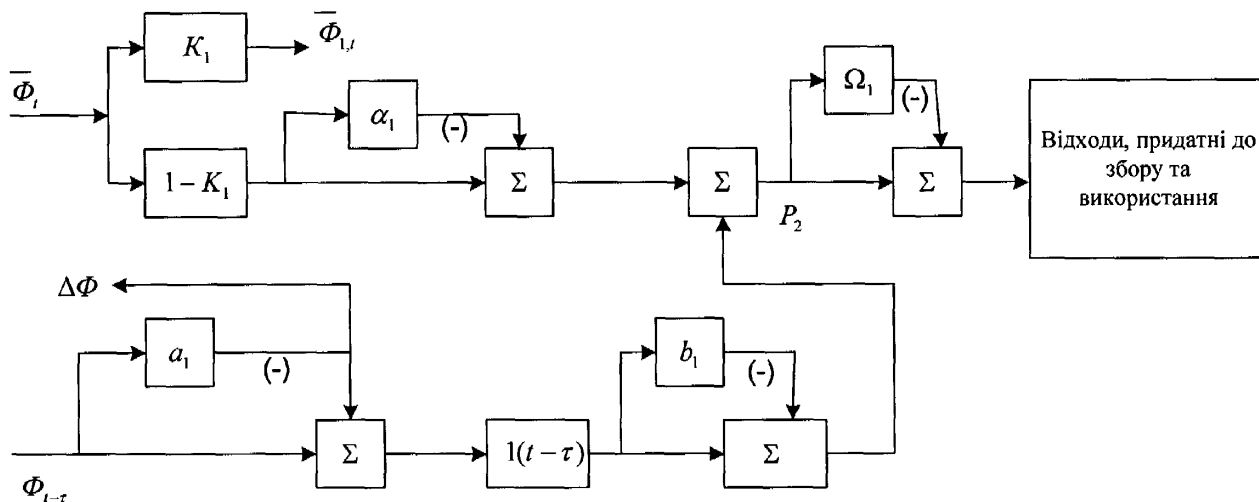


Рис. 2.3. Блок-схема моделі джерела відходів другого типу зберігання й розподілення тари та упаковки споживачам

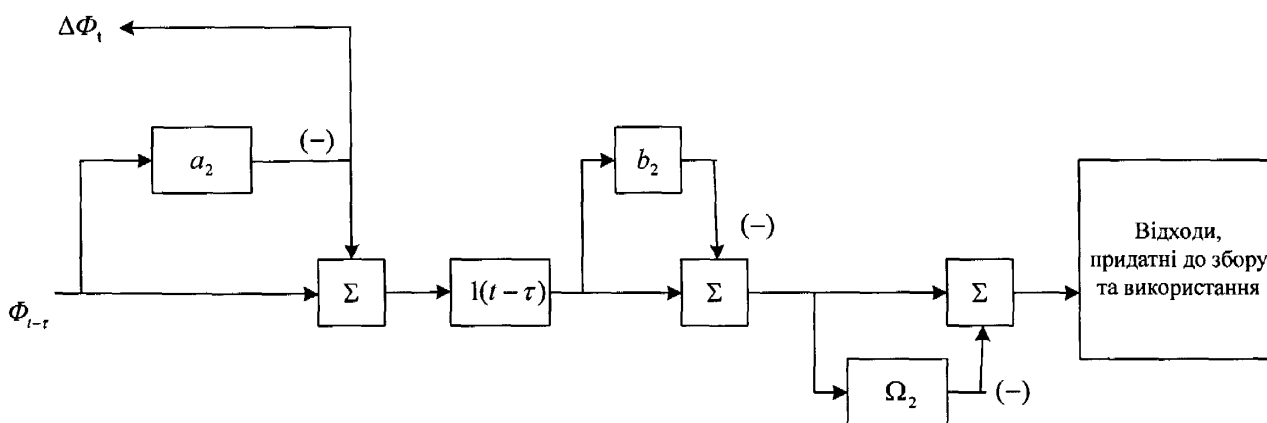


Рис. 2.4. Блок-схема моделі джерела відходів третього типу нематеріального характеру та у населення

Загальні позначення до блок-схем моделей утворення відходів наступні:

G_t – сировина, напівфабрикати, матеріали для виробництва готової продукції Φ_i ;

$\Phi_{t-\tau}$ – апарати, обладнання, технічні засоби і т.д. для здійснення процесу виробництва готової продукції (блок-схема на рис. 2.2 процесу передачі

матеріального потоку від виробництва споживачам (блок-схема на рис. 2.3) і готова продукція для споживання населення;

$\Delta \Phi_t$ – повернення частини готової продукції для повторного використання;

τ – час використання готової продукції, після якого вона переходить у відходи споживання;

t – рік, на який розраховуються відходи, що утворюються.

Для блок-схеми моделі рис. 2.4 визначаємо значення коефіцієнтів:

K – коефіцієнт переходу сировини, напівфабрикатів і матеріалів в готову продукцію Φ_i ;

$(1-K)$ – коефіцієнт переходу сировини, напівфабрикатів і матеріалів у відходи виробництва;

α – коефіцієнт, що визначає безповоротні втрати сировини, напівфабрикатів і матеріалів у процесі виробництва з них готової продукції;

β – коефіцієнт, що визначає повернення частини відходів виробництва в технологічний процес;

γ – коефіцієнт, що визначає використання частини відходів виробництва для випуску супутньої готової продукції;

a – коефіцієнт, що визначає повернення частини готової продукції для повторного використання;

b – коефіцієнт, що визначає безповоротні втрати готової продукції в процесі її амортизації;

Ω – коефіцієнт, що визначає умови поховання і знищення частини відходів виробництва та споживання.

Для блок-схеми моделі рис. 2.3 визначаємо значення коефіцієнтів:

K_1 – коефіцієнт передачі готової продукції від виробництва споживачам;

$(1-K_1)$ – коефіцієнт переходу частини готової продукції у відходи;

α_1 – коефіцієнт, що визначає безповоротні втрати готової продукції;

a_1 – коефіцієнт, що визначає повернення частини готової продукції для повторного використання;

b_1 – коефіцієнт, що визначає безповоротні втрати готової продукції в процесі її амортизації;

Ω_1 – коефіцієнт, що визначає умови поховання і знищення частини готової продукції та відходів споживання.

Для блок-схеми моделі рис. 2.4 визначаємо значення коефіцієнтів:

a_2 – коефіцієнт, що визначає повернення частини готової продукції для повторного використання;

b_2 – коефіцієнт, що визначає безповоротні втрати готової продукції в процесі її використання;

Ω_2 – коефіцієнт, що визначає умови поховання і знищення частини відходів споживання.

Відповідно до блок-схеми рис. 2.2 ресурси полімерних відходів, що утворюються в джерелі першого типу, визначаються рівнянням:

$$P_1 = G_t (1 - k) (1 - \alpha) (1 - \beta) (1 - \gamma) + \Phi_{t-\tau} (1 - a) (1 - b) \quad (2.1)$$

Обсяг відходів, придатних до збору і використання, для джерела відходів першого типу визначається рівнянням:

$$P_{b,1} = [G_t (1 - k) (1 - \alpha) (1 - \beta) (1 - \gamma) + \Phi_{t-\tau} (1 - a) (1 - b)] (1 - \Omega) \quad (2.2)$$

Відповідно до блок-схеми рис. 2.1 ресурси полімерних відходів, що утворюються в джерелі другого типу, визначаються рівнянням:

$$P_2 = \bar{\Phi}_t (1 - k_1) (1 - \alpha_1) + \Phi_{t-\tau} (1 - a_1) (1 - b_1) \quad (2.3)$$

Обсяг полімерних відходів, придатних для збору і використання, для джерела відходів другого типу визначається рівнянням:

$$P_{b,2} = [\bar{\Phi}_t (1 - k_1) (1 - \alpha_1) + \Phi_{t-\tau} (1 - a_1) (1 - b_1)] (1 - \Omega_1) \quad (2.4)$$

Відповідно до блок-схеми рис. 2.4 ресурси полімерних відходів, що утворюються в джерелі третього типу, визначаються рівнянням:

$$P_3 = \Phi_{t-t} (1 - a_2) (1 - b_2) \quad (2.5)$$

Обсяг полімерних відходів, придатних для збору і використання, для відходів третього типу визначається рівнянням:

$$P_{b,3} = \Phi_{t-t} (1 - a_2) (1 - b_2)] (1 - \Omega_2) \quad (2.6)$$

З наведених рівнянь випливає, що для визначення обсягів полімерних відходів, що утворюються в названих джерелах, необхідно знати:

- обсяги переробленої сировини, напівфабрикатів і матеріалів, що переходять в готову продукцію;
- обсяги готової продукції, спрямованої від виробництва споживачам;
- обсяги готової продукції (апаратів, обладнання, технічних засобів і т.д.), що використовується для здійснення технологічного процесу переробки сировини, матеріалів, напівфабрикатів в готову продукцію (див. рис.2.2), для передачі готової продукції від виробництва споживачам (див. рис.2.3), для виконання послуг нематеріального характеру та спожитої населенням (див. рис. 2.4);
- нормативи утворення відходів виробництва та безповоротних втрат при переробці сировини, напівфабрикатів і матеріалів в готову продукцію;
- нормативи утворення відходів готової продукції та її безповоротних втрат при зберіганні, транспортуванні та реалізації споживачам;
- нормативи утворення відходів споживання і безповоротних втрат у процесі використання готової продукції в джерелах утворення відходів;
- тимчасові нормативи використання готової продукції;
- нормативи повернення готової продукції для її повторного використання;
- нормативи повернення частини відходів виробництва в технологічний процес;
- нормативи використання частини відходів для виробництва супутньої

продукції;

- нормативи поховання і знищення відходів виробництва та споживання.

Визначення ресурсів відходів, придатних для збору і використання, з рівнянь (2.2), (2.4) та (2.6) проводиться з метою планування розвитку системи заготівлі та створення підприємств по переробці відходів на основі вже розроблених технологій, з урахуванням економічної ефективності їх утилізації.

Слід підкреслити, що економічна ефективність утилізації відходів повинна визначатися не тільки в порівнянні з первинним сировиною, але і з урахуванням витрат на ліквідацію негативних наслідків впливу відходів на навколишнє середовище.

Різниця між ресурсами відходів P (рівняння (2.1), (2.3) та (2.5)) і ресурсами відходів, придатних для збору і використання P_b , є основою для розробки нових технологій переробки відходів, які не можуть бути утилізовані за діючими технологіями, а також сировинною базою майбутніх підприємств [35]. Виявлені типи джерел дозволяють вирішити задачу визначення обсягів відходів будь-якого виду, як в окремих джерелах, так і в цілому по регіону. На всіх етапах від виробництва полімерів до використання готової продукції з них утворюються відходи. Виробництво полімерів і переробка їх у готову продукцію здійснюються на промислових підприємствах (компактних джерелах відходів). Для виконання технологічних процесів виробництва і переробки також може використовуватися готова продукція з полімерів [41]. Якщо уявити процеси виробництва полімерів та їх переробки в готову продукцію, як єдине джерело, то відходи в ньому будуть визначатися рівнянням (2.1).

При розподілі готової продукції з полімерів за напрямками використання через сферу обігу у вигляді єдиного джерела другого типу обсяги відходів в ньому будуть визначатися рівнянням (2.3). Стосовно

населення, обсяги відходів полімерів, що утворюються визначаються рівнянням (2.5).

Аналіз втрат обсягів відходів готової продукції з полімерів при її передачі від виробництва до споживачів показав, що величина їх незначна і при практичних розрахунках ними можна знехтувати. З урахуванням цього чинника, рівнянь (2.1) та (2.3), середньогалузевих нормативів, що визначають коефіцієнти κ , α , β , γ , a , a_1 , b і b_1 рівняння для визначення ресурсів вторинних полімерів в компактних джерелах в цілому по народному господарству має вигляд:

$$P^{\kappa} = 0,066 G_t + 0,423 \Phi_{t-\tau} \quad (2.7)$$

де G_t – виробництво полімерів у t -му році (фактичне, планове), на який визначаються ресурси вторинних полімерів, т / рік;

$\Phi_{t-\tau}$ – вироби з полімерів, які почали використовуватися в $(t-\tau)$ - му році в компактних джерелах і враховуються як відходи полімерів у t -му році, т/рік; в залежності від виду полімерів і готових виробів з них термін служби готових виробів з них може змінюватися в межах $\tau = 1-20$ років.

Аналогічно для відходів у населення рівняння для визначення ресурсів вторинних полімерів має вигляд:

$$P^{\mu} = 0,411 \Phi_{t-\tau} \quad (2.8)$$

де $\Phi_{t-\tau}$ вироби з полімерів, які почали використовуватися населенням у $(t-\tau)$ – му році, т; значення τ також знаходиться в межах 1-20 років.

Згідно з формулами (2.7), (2.8) загальне рівняння для визначення ресурсів вторинних полімерів в цілому по країні має вигляд:

$$P = P^{\kappa} + P^{\mu} = 0,066 G_t + 0,416 \Phi_{t-\tau} \quad (2.9)$$

Чисельні значення коефіцієнтів у рівняннях (2.7) - (2.9) отримані стосовно поліетилену, полівінілхлориду, полістиролу, капрону і виробів з них. Щодо рівняння (2.9) потрібно зауважити наступне. Значення G_t завжди більше кількості полімерів, що містяться у готовій продукції, що надійшла в t -му році для використання в народному господарстві. Пов'язано це з тим, що полімери використовуються для випуску готової продукції, яка в подальшому враховується у вигляді інших відходів, наприклад, як відходи вторинних текстильних матеріалів, оскільки значна частина полімерів йде на виробництво текстильної продукції. Відносно невелике значення чисельного коефіцієнта при другому члені рівняння визначається тим, що при тривалих термінах неналежного використання і залежно від умов експлуатації виробів з полімерів останні зазнають деструкцію і вже не можуть розглядатися як речовини із заздалегідь відомими властивостями. Крім того, частина виробів з об'єктивних причин піддається знищенню, наприклад, спалюється. Рівняння (2.9) є простим для практичного використання. Обсяг виробництва полімерів в цілому по народному господарству в кожен конкретний рік наводиться в статистичному щорічнику ЦСУ.

Дані про обсяги готової продукції з полімерів, яка поступила в компактні джерела і до населення, є у відповідних планових організаціях. При відомих перспективних обсягах виробництва полімерів та обсягах споживання готової продукції з них рівняння (2.9) дозволяє одержати прогнозовані дані про кількість утворених вторинних ресурсів, що важливо не тільки для розробки технології переробки вторинних полімерів і створення переробних підприємств, а й для розвитку системи заготівлі вторинних полімерів [42].

Оцінка обсягів ресурсів вторинних полімерних матеріалів у відповідності з приведеною методикою показує, що щорічний обсяг їх утворення складає значну величину. За даними Державного Комітету Статистики кількість сировини, напівфабрикатів та матеріалів для виробництва готової продукції в 2009 році по Львівській області становило

189 тис. т, а кількість виробів з полімерів, які почали використовуватися населенням у 2009 році - 97 тис. т. Керуючись цими даними ми розрахували ресурси вторинних полімерів в цілому по Львівській області:

$$P = 189 \cdot 0,066 + 97 \cdot 0,416 = 52,826 \text{ тис.т.}$$

Дана величина показує кількість полімерних відходів, які потенційно можуть бути використані в якості вторинних матеріальних ресурсів.

2.4. Визначення молекулярної маси полістиролу методом віскозиметрії

Визначення молекулярної маси є одним з основних способів дослідження високомолекулярних сполук. Як відомо, полімери являють собою суміші полімергомологів з різним ступенем полімеризації, тому поняття про молекулярну масу полімерів відрізняється від поняття для низькомолекулярних речовин. Полімери переважно складаються з макромолекул різної величини, тому значення молекулярної маси полімеру, визначене з допомогою того чи іншого методу, є середньою величиною молекулярних мас макромолекул різної довжини (тобто різного ступеня полімеризації). Ця середня величина може змінюватись в залежності від способу одержання даного полімеру, що визначає ступінь полідисперсності останнього, тобто його неоднорідність за молекулярною масою. Розрізняють середньочисельну та середньомасову молекулярну масу. Середньочисельна молекулярна маса визначається відношенням маси полімеру до загального числа макромолекул:

$$M_n = \frac{\sum M_i \times n_i}{\sum n_i} \quad , \quad (2.10)$$

де M_i - молекулярна маса молекул, довжина яких дорівнює i ;

n_i - число молекул довжиною i .

Середньочисельна молекулярна маса визначається при криоскопічному, ебуліоскопічному, осмометричному та хімічному методах.

Середньомасова молекулярна маса може в загальному випадку визначитись наступною формулою:

$$M_w = \frac{\sum (M_i \times w_i)}{\sum w_i} = \frac{\sum M_i^2 \times n_i}{\sum M_i \times n_i}, \quad (2.11)$$

де w_i - масова частка молекул довжиною i .

Поняття про середньомасову молекулярну масу дають такі методи як світлорозсіювання, седиментаційний, ультрацентрифугування.

Поряд з середньочисельною та середньомасовою молекулярними масами, досить часто користуються середньов'язкісною молекулярною масою, метод визначення якої експериментально найбільш простий і оснований на залежності в'язкості розчинів полімерів від їх молекулярних мас. На цю залежність впливає також форма молекул полімеру. В залежності від їх форми віскозиметричним методом можна визначити наближену або середньочисельну, або середньомасову молекулярну масу. Для багатьох лінійних полімерів середньовіскозиметрична молекулярна маса наближається до середньомасової.

Для дослідження процесу біодеструкції спочатку готувались взірці полістиролу з картопляним крохмалем. Необхідну кількість крохмалю в суміші з полістиролом визначали ваговим методом. Для отримання 10%-ї суміші зважували 9г полістиролу і 1г крохмалю. Попередньо подрібнений

(розміром ≈ 2 мм) полістирол перемішували з крохмалем. Потім до отриманої суміші поступово невеликими частинами додавали толуол до отримання однорідної маси. Далі розчин поміщали в сушильну шафу до повного випаровування розчинника (визначали за стабілізацією маси взірця). Після висушування взірці поміщали в ґрунт, де проходив, власне, процес біодеструкції під дією органічних речовин ґрунту.

Спостерігали за процесом протягом 75 днів. Через кожні 15 днів визначали молекулярну масу взірця на віскозиметрі. З метою отримання достовірних результатів одночасно проводили три паралельних досліди. Дослідження проводили за незмінної температури (25°C) і вологості ґрунтового середовища (30%).

Для визначення молекулярної маси віскозиметричним методом користуються формулою Марка-Хувінка:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}, \quad (2.12)$$

де $[\eta]$ – так звана приведена в'язкість розчину полімеру;

M – молекулярна маса;

K – константа, характерна для даного полімергомологічного ряду;

α – характеризує ступінь зігнутості макромолекули полімеру, розчиненого в даному розчиннику і тому залежить від взаємодії полімеру з розчинником, тобто від властивостей розчинника.

Приведена в'язкість являє собою відношення питомої в'язкості до концентрації розчину даного полімеру при нескінченно великому розведенні:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{num}}}{C}. \quad (2.13)$$

Приведену в'язкість $[\eta]$ визначають шляхом графічної екстраполяції значень $\frac{\eta_{num}}{C}$ (або $\ln \frac{\eta_{num}}{C}$), отриманих для декількох концентрацій до нульової концентрації.

Для визначення відносної в'язкості розчину полімеру вимірювали час витікання τ_0 і τ (в сек) рівних об'ємів розчинника і розчину через капіляр віскозиметра при заданій постійній температурі. Концентрацію розчину (C) виражали в грамах на 100 мл розчинника. Для вимірювання в'язкості використовували розчин з $C = (0,05 \dots 1) / 100$ мл.

Відносна в'язкість $\eta_{відн}$ являє собою відношення часу витікання розчину до часу витікання розчинника:

$$\eta_{відн} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.14)$$

Питома в'язкість $\eta_{пит}$ – відношення різниці в'язкості розчину і розчинника до в'язкості розчинника:

$$\eta_{пит} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{відн} - 1 \quad (2.15)$$

Відносна та питома в'язкості – безрозмірні величини, а приведена – має розмірність обернену концентрації.

Для визначення молекулярної маси користувались формулою Марка-Хувінка, для якої значення K та α наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

Значення коефіцієнтів K та α

Полімер	Розчинник	Темп., °С	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^4$
полістирол	толуол	25	1,7	0,69	3,0 - 1700

Для визначення в'язкості розчинів полімерів найчастіше користуються віскозиметрами Оствальда-Пінкевича з двома кульками (рис.2.5):

Віскозиметр являє собою U – подібну трубку. Одне коліно трубки має циліндричну форму з резервуаром в нижній частині. В другому коліні є два кулеподібні розширення, які закінчуються капіляром діаметром 0.5...2 мм. Вище та нижче нижнього кулястого розширення нанесені мітки.

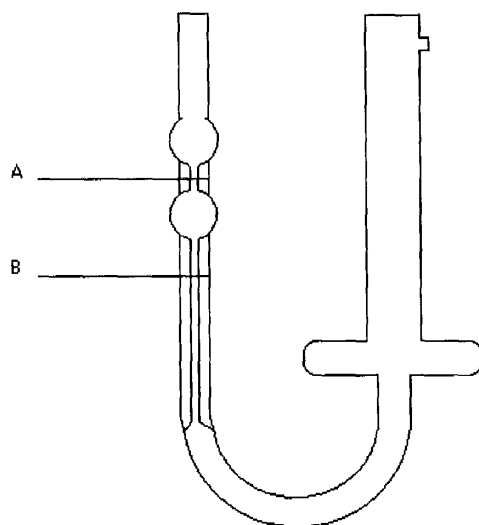


Рис. 2.5. Віскозиметр Оствальда-Пінкевича

Вимірювання виконували в два етапи. На першому етапі вимірювали час витікання чистого розчинника. Для цього у резервуар віскозиметра через воронку заливали 10 мл розчинника; віскозиметр поміщали у термостат і витримували 15 хв. Через гумову трубку з допомогою груші розчинник засмоктували вище верхньої мітки. Грушу від'єднували, рідина починала

переливатись з верхньої кульки в нижню. Як тільки рівень рідини опуститься до верхньої мітки – включали секундомір. В момент проходження рідиною другої мітки секундомір виключали. Записували результати вимірювань. Дослід повторювали 3 рази і обраховували середнє значення часу витікання розчинника (τ_0).

На другому етапі визначали швидкість витікання попередньо приготовлених декількох розчинів полімерів різної концентрації (0.125, 0.25 та 0.5). З розчинами полімерів повторювали попередню процедуру.

На основі отриманих даних будували криву залежності $\frac{\eta_{num}}{C}$ від C , продовжували її до пересічення з віссю ординат і за значенням $\frac{\eta_{num}}{C}$ в точці перетину і за даними таблиці 2.2 розраховували величину молекулярної маси.

Дана методика не містить трудомістких стадій хімічного аналізу. Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси полімерів широко використовується у полімерній промисловості як найбільш простий та оптимальний метод та дозволяє отримувати достовірні дані при дослідженні процесу біологічного розкладу полімерів.

2.5. Методика покриття твердих частинок в апараті з активною гідродинамікою

Покриття частинок здійснювалося відповідним розчином-плівкоутворювачем в апараті з активною гідродинамікою, принципова схема якого зображена на рис. 2.6. Застосування таких апаратів забезпечує рівномірне покриття частинок плівкою [43, 44].

Установка складається з продуктового резервуару 1 циліндричного типу, в середину якого вмонтовано пневматичну форсунку 2 разом з газорозподільчою решіткою 3. Псевдозріджуюче повітря підігрівається до

встановленої температури у калорифері 6 та протягується через апарат вентилятором 16. Температура в установці фіксується та регулюється електронним регулятором-вимірювачем типу РТ-0102 9. Витрата псевдозріджуючого повітря контролюється за допомогою похилого дифманометра 13, під'єданого до трубки Піто 14. Плівкоутворюючий розчин з мірника 12 насосом-дозатором 10 подається до розпилювальної форсунки 2. Розпилення розчину забезпечується стисненим повітрям, що поступає з компресора 5.

Капсулювання твердих частинок водонерозчинною плівкою різної товщини проводили з 8%-го розчину суміші полістиролу з гідролізічним лігніном. Процес здійснювали при робочій температурі 70°C, числі псевдозрідження 2,5-3,0 та інтенсивності зрошення розчином полімеру $13,4 \times 10^{-8} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{кг})$.

Робочу камеру апарату завантажували частинками загальною масою 0,25 кг, подавали повітря з необхідною швидкістю, встановлювали необхідний температурний режим та здійснювали введення плівкоутворюючого розчину насосом-дозатором до розпилюючої форсунки. Процес капсулювання тривав до отримання оболонки необхідної товщини.

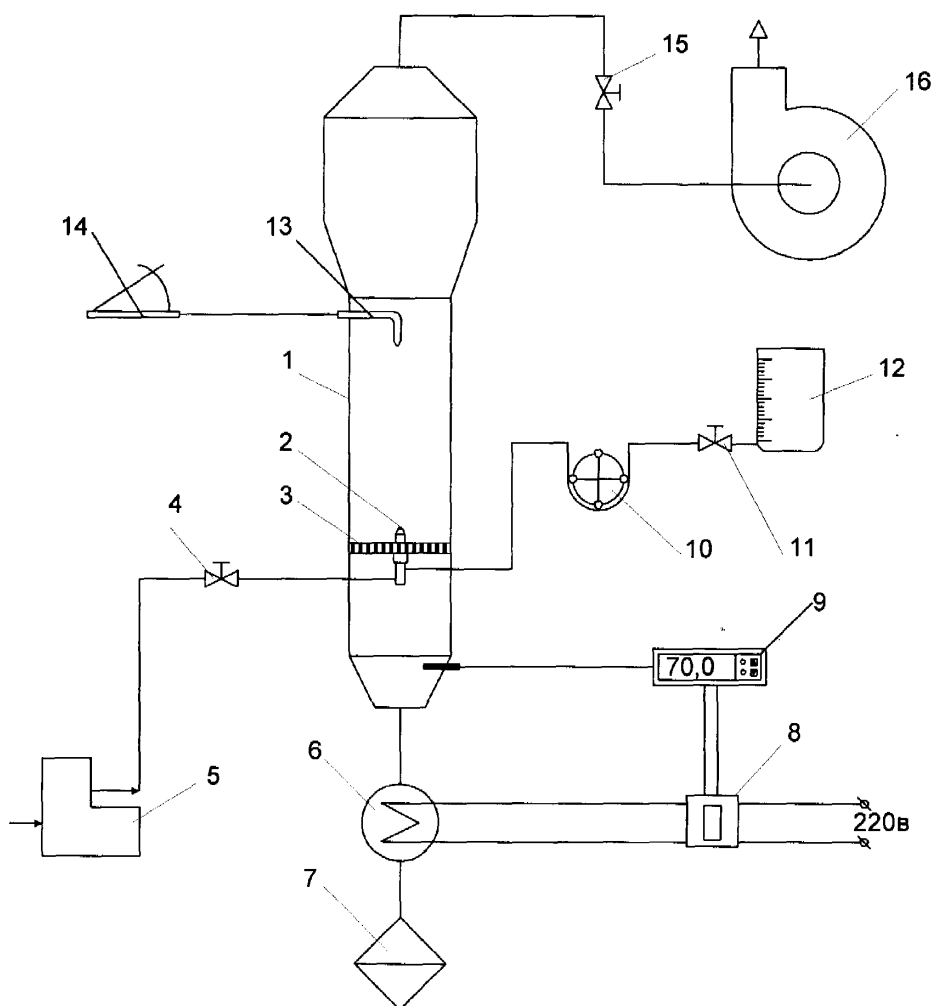


Рис.2.6. Схема експериментальної установки для нанесення плівкових покрив на тверді частинки:

1 – продуктивний резервуар; 2 – форсунка; 3 – газорозподільча решітка; 5 – компресор; 6 – калорифер; 7 – повітряний фільтр; 8 – реле; 9 – регулятор-вимірювач температури РТ-0102; 10 – насос-дозатор; 12 – мірник; 13- дифманометр; 14 – трубка Піто; 16 – вентилятор; 4, 11, 15 – регулюючий вентиль.

2.6. Методика та апаратура проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту

Враховуючи властивості об'єктів експериментальних досліджень, найбільш прийнятним методом визначення концентрації цільового

компоненту в будь-який момент часу при проведенні процесу екстрагування є кондуктометричний метод, що оснований на вимірюванні електропровідності розчинів.

Вимірювання електропровідності розчину здійснювали у кондуктометричній установці, принципова схема якої зображена на рис.2.7. Установа складається з портативного кондуктометра *Sension 5* (1), технічні характеристики якого наведені в додатках, та вимірювальної комірки. Вимірювальна комірка складається з вимірюючого електроду (2), неробоча поверхня яких ізолювана діелектриком. Електрод зафіксований в кришці вимірювальної колби (3) з дистильованою водою. Вирівнювання концентрації розчину в момент вимірювання здійснювали за допомогою магнітної мішалки (4).

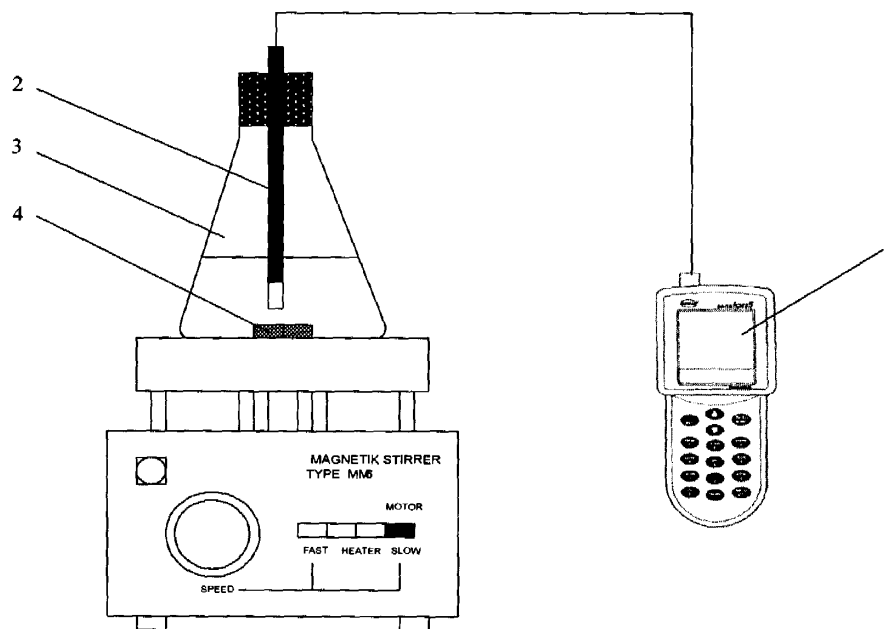


Рис.2.7. Схема кондуктометричної установки для вимірювання питомої електропровідності розчинів-електролітів:

1 – портативний кондуктометр *Sension 5*; 2 – вимірювальний електрод; 3 – колба; 4 – магнітна мішалка.

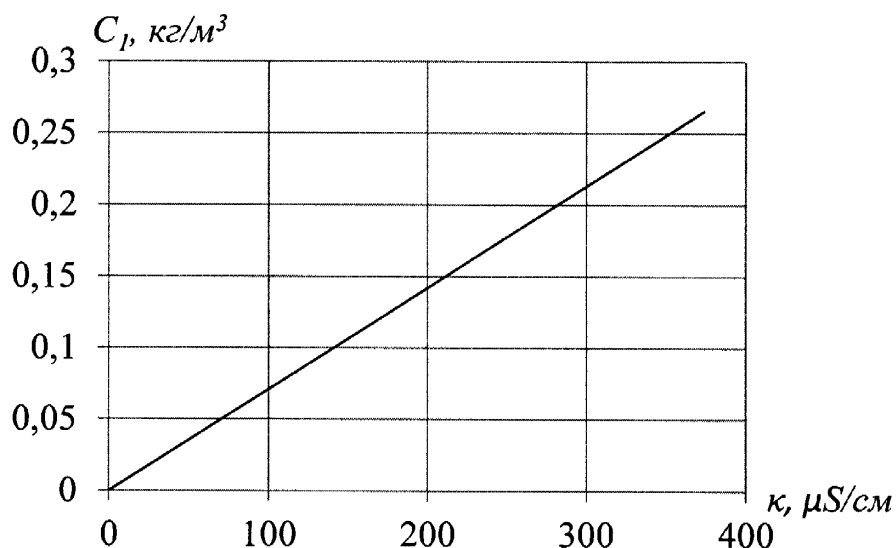


Рис.2.8. Графік залежності концентрації розчину нітроамфоски від його електропровідності

Для визначення концентрації цільового компоненту в розчині в процесі екстрагування, проводили калібрування приладу стандартними розчинами об'єктів дослідження при температурі 293К. За отриманими даними будували калібрувальну криву (рис.2.8). Результати калібрування приведені в додатках.

Провівши лінійну оптимізацію експериментальних даних електропровідності розчину нітроамфоски отримали рівняння залежності $C_1=f(k)$:

$$C_1 = 7,09 \times 10^{-4}k \quad (2.16)$$

За даним рівнянням проводили розрахунок біжучої концентрації нітроамфоски в розчині в процесі дослідження кінетики вивільнення.

2.7. Дослідження фізіологічної активності мікрофлори ґрунту

Для досліджень використовувався бактеріоскопічний метод С. М. Виноградського (в модифікації О. Г. Шульгіної) [45].

Виготовляють мікропрепарати з ґрунтової суспензії і фарбують еритрозином. Кількість бактерій у ґрунті визначалась прямим підрахунком під мікроскопом.

Із середньої проби ґрунту відважувалось 5 г, розтиралось у ступці та вносилося у конічну колбу об'ємом 250—300 мл, додавалось 50мл стерильної водогінної води і збовтувалось впродовж 5хв на спеціальному апараті. Після осідання великих частинок (за 3—5 сек) стерильною градуйованою мікропіпеткою відбиралось 0,01 мл зависі суспензії та наносилось її на знежирене предметне скло. До суспензії на склі додавалась крапля 0,01 %-го розчину агару (агар заздалегідь промивався і виготовлявся на дистильованій воді).

Суспензія перемішувалась з агаром і стерильним накривним скельцем розподілялась по предметному склу за допомогою трафарету на площі 4 см². Після цього препарат підсушувався, фіксувався 96 %-м спиртом і фарбувався карболовим еритрозином (занурювалось скло в розчин барвника і витримувалось протягом 30 хв.). Залишок фарби змивався, занурюючи препарат у воду (тильною стороною), підсушувався і вивчався під мікроскопом за допомогою імерсійної системи.

Кількість мікроорганізмів визначалась за формулою:

$$x=q (S_m \times 10^8 \times C)/(S_{n.z.} \times V), \quad (2.17)$$

де q - середня кількість мікроорганізмів у полі зору;

S_m – площа мазка, см²;

$S_{n.z.}$ – площа поля зору, мкм²;

10^8 – перерахунок на мкм²;

C- розведення;

V - об'єм досліджуваної суспензії.0,3.4.

2.8. Методика проведення польових досліджень

Дослідження проводили згідно з методикою [46]. Після попереднього вибору ділянки під польовий дослід на схему наносили розташування ділянок з їх точними розмірами та точні розміри загальної дослідної ділянки із захисними смугами.

Досліди проводились у 2011 році. У дослідженнях використовували такі культури:

- яра пшениця (сорт рання 93) – попередники: картопля → озима пшениця;
- ярий ячмінь (сорт Княжий): – попередники: картопля → озима пшениця;
- картопля (Оксамит 99) – попередники: озима пшениця → сидерат.

Схема дослідів включала контроль, еталонний і дослідний варіанти. За еталонний варіант приймалось внесення на дослідній ділянці нітроамофоски, за дослідний – нітроамофоски, капсульованої сумішшю лігніну та фосфоритного борошна у встановленому в розділі 4 оптимальному співвідношенні фосфорит : зв'язуюче = 0,2. У всіх випадках добриво вносилось під зернові (яра пшениця та яровий ячмінь) з розрахунку 2 центнери на гектар, під картоплю – з розрахунку 6 центнерів на гектар.

Для об'єктивної оцінки ефективності дії та господарської ефективності повторність ділянкових дослідів була чотириразова. Розміри дослідних ділянок у всіх випадках складала 27 м², форма ділянок прямокутна розміром 3 x 9 м.

Характерною особливістю розміщення дослідів є його групування у повторення, що займає частину площі дослідної ділянки. Повторення є складовою частиною дослідів, що дає змогу проводити будь-які порівняння

між варіантами. В описаних у цьому розділі дослідженнях ділянки розміщували в один ярус. Одноярусне розташування повторень найпростіше щодо технічного здійснення досліду. Для досліджень було прийняте найпоширеніше у світовій практиці дослідництва розміщення варіантів на ділянках за методом рендомізованого повторення (блоків). При цьому в кожному повторенні (повному блоці) варіанти розподіляли на ділянках у випадковому порядку. В такому разі, за будь-якого просторового розташування ділянок, вони краще порівнювались між собою.

2.9. Методика аналізу впливу капсульованих мінеральних добрив на розвиток захворюваності рослин

Дослідження особливостей розвитку хвороб досліджуваних культур проводили за методиками [47 - 50].

Процент розвитку хвороби зернових підраховували за формулою :

$$P_x = \frac{100 \sum ab}{AK} \quad (2.18)$$

де P_x – розвиток хвороби, % ;

a – число рослин з однаковими ознаками ураження;

b – бал ураження, що відповідає цій ознаці;

Σ - сума числових показників;

A - число рослин в обліку (здорових і хворих);

K – найвищий бал шкали.

Хвороби зернових культур виявляли оглядом певної кількості рослин у пробах або в облікових ділянках:

Яра пшениця. Хвороби зернових культур виявляли оглядом певної кількості рослин у пробах або в облікових ділянках:

Обліки розвитку борошнистої роси проводили за фактично зайнятою грибницею або плямами площі листків і стебел за шкалою Гешеле – 1,5, 10, 20, 40, 60, 80%. Облік борошнистої роси проводили у кінці кушіння – початку виходу в трубку і через 6-7 днів після.

Септоріоз пшениці обліковували також за шкалою Гешеле, ступінь ураження рослин встановлювалась за відсотком площі листків, стебел, колосу покритої плямами. Облік проводився у фазу колосіння та молочно-воскової стиглості.

Буру іржу та темно-буру плямистість листя обліковували за шкалою Пітерсона – 1,5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%. Обліки бурої іржі проводилися у фазах молочної та воскової стиглості. Темно – буру плямистість листя обліковували у фазі виходу рослин пшениці у трубку і фазі молочно-воскової стиглості.

Стеблова або лінійна іржа пшениці обліковувалась у фазі молочної стиглості за шкалою Л.Ф. Русакова.

Фузаріоз колосся обліковувався в фазі колосіння та молочно-восковій стиглості за 9-тибальною шкалою.

Кореневі гнилі фузаріозна та фузаріозно-гельмінтоспоріозна обліковувались у фазі кушіння та молочно-воскової стиглості. Проби відбирались у чотириразовій повторності з одного метра рядка на кожній ділянці. Корені промивалися від ґрунту, потім всі рослини із пробного снопа розділялись на групи. Дослідження особливостей розвитку хвороб проводили на селекційному матеріалі озимої пшениці та ярого ячменю інституту, Старосамбірської і Перемишлянської державних сортодослідних станцій, які входять в структурний підрозділ Львівського обласного державного центру експертизи сортів рослин.

Тверда сажка пшениці обліковувала у кінці молочної на початку молочно-воскової стиглості зерна. Ураженість твердою сажкою визначалась за кількістю ураженого колосся у відсотках від їх загальної кількості.

Летюча сажка пшениці обліковувалась у полі під час повного колосіння. Для цього в чотирьох повторах у п'яти місцях оглядалися підряд по 25 стебел і підраховувалась загальна кількість оглянутого колосся.

Ярий ячмінь. Обліки розвитку борошнистої роси проводили впродовж вегетації 3-4 рази, починаючи з періоду кушіння - виходу в трубку до молочно - воскової стиглості, коли ще на зелених частинах рослини добре видно наліт гриба за шкалою Гешеле. Інтенсивність ураження встановлюють за 5-тибальною шкалою [49]:

- 0 – ознак прояву хвороби немає;
- 1- дуже слабка (уражено до 10 % листкової поверхні);
- 2- слабка (уражено 11-25 % листкової поверхні);
- 3- середня (уражено 25-50 % листкової поверхні);
- 4 - сильна (уражено більше 50 % листкової поверхні).

Плямистості листя обліковували від сходів до молочно-воскової стиглості. Облік сітчастої та темно-бурої плямистості ячменю - за 5-тибальною шкалою, інтенсивність ураження смугастою плямистістю - за 5-тибальною шкалою:

- 0 – ураження відсутнє;
- 1- поодинокі плями на нижніх листках;
- 2- уражено більше 50% листкової поверхні нижніх листків і поодинокі плями на нижніх листках 2-го ярусу;
- 3- нижні листки відмирають, уражено 50% поверхні листків 2-го ярусу і поодинокі плями на верхніх листках;
- 4- нижні листки відмирають, листкова поверхня всіх ярусів уражена більше, ніж на 50%.

Карликову іржу ячменю обліковували за максимального її розвитку - на яром у ячменю в молочній - на початку воскової стиглості зерна за шкалами Пітерсона, Страхова; за інтегрованою 9-тибальною шкалою [48]:

- 9- дуже висока і висока стійкість - ознаки хвороби відсутні;

- 8 - дуже висока і висока стійкість – на листках одиничні хлорозні і некрозні плями, можливо з дуже дрібними уредопустулами і інтенсивністю до 5%;
- 7- стійкі – дрібні і середні уредопустули, можливо в хлорозних і некрозних плямах інтенсивністю до 10%;
- 6 – стійкі – дрібні і середні уредопустули можливо в хлорозних і некрозних плямах інтенсивністю до 15%;
- 5 - слабо сприйнятливі – інтенсивність уредопустул до 25%, можливо зі слабким хлорозом і некрозом;
- 4 - сприйнятливі – середні, великі уредопустули, інтенсивність до 40%, можливо зі слабим хлорозом;
- 3 - інтенсивність уредопустул до 65%;
- 2 – висока і дуже висока сприйнятливість - великі уредопустули, які зливаються, інтенсивність до 90%;
- 1 - висока і дуже висока сприйнятливість - великі уредопустули, які зливаються, інтенсивність до 100%.

Летючу сажку ячменю обліковували під час повного колосіння. В польових умовах використовували метод розбору снопів: підрахунок здорових та хворих колосків. Для цього в чотирьох повтореннях у п'яти місцях оглядали підряд по 25 стебел і підраховували кількість ураженого колосся. Відсоток ураження визначали від загальної кількості оглянутого колосся. Оцінку ураження ячменю летючою сажкою проводили за 9-тибальною шкалою [48]:

- 9 – дуже висока і висока стійкість – ураження 0 %;
- 8 - дуже висока і висока стійкість – ураження 5 %;
- 7 – стійкі - ураження 10 %;
- 6 - стійкі - ураження 15 %;
- 5 – слаба сприйнятливість - ураження 25 %;
- 4 - сприйнятливість - ураження 40 %;

3 - сприйнятливість - ураження 65 %;

2 – висока і дуже висока сприйнятливість - ураження 100 %.

Облік кореневих гнилей проводився в період сходів, на початку цвітіння та дозрівання. Інтенсивність ураження оцінювали в балах по 4 бальній шкалі [51] (таблиця 2.3):

Таблиця 2.3. Шкала обліку ураження рослин кореневою гниллю.

Бал	Ступінь ураження	Характерні ознаки ураження
0	Відсутнє	Ознаки хвороби відсутні
1	Слабке	Поодинокі плями на колеоптилі
2	Середнє	Слабке побуріння колеоптиля
3	Сильне	Сильне побуріння під колеоптилем
4	Дуже сильне	Паросток загинув

Картопля. Облік ураження рослин фітофторозом проводився за 6-ти бальною шкалою (табл.2.4).

Таблиця 2.4. Шкала обліку ураження рослин фітофторозом.

Бал	Ступінь ураження	Характерні ознаки	Уражено поверхні куща, %
1	2	3	4
0	відсутнє	Здорові рослини	0
0,1	Початкове	На окремих листках (1-2) поодинокі плями	До 1
1	Слабке	Окремі темно-бурі плями на листках	1-5
2	Помітне	Плямами охоплено до 1/10 поверхні куща	6-10

3	Середнє	Ураженням охоплено до $\frac{1}{4}$ поверхні куща	11-25
4	Сильне	Ураженням охоплено до $\frac{1}{2}$ поверхні куща	26-50
1	2	3	4
5	Дуже сильне	Уражені стебла близько $\frac{3}{4}$ поверхні куща. Стебла і листя засихає	51-75
6	Катастрофічне	Уражені всі листки і стебла. Листки засихають, рослина гине	>75

Статистичну обробку результатів досліджень проводили згідно з [52] шляхом оцінки суттєвої різниці вибірових середніх згідно t-критерію.

Висновки

В даному розділі приведена характеристика предмету та структурна схема логічності проведення досліджень.

На підставі експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей речовин, що використовуються для створення капсульованих мінеральних добрив:

- виявлено можливість використати відому методику визначення об'ємів пластикових відходів, які можуть бути використані як вторинні матеріальні ресурси;

- розраховано кількість полімерних відходів, які потенційно можуть бути використані в якості вторинних матеріальних ресурсів у Львівській області складає 52,826 тис. т/рік;

- обрано методику та схему експериментальної установки для нанесення плівкових покриттів на тверді частинки, забезпечуючи при цьому стабільність та рівномірність покриття, методики дослідження фізіологічної активності мікрофлори ґрунту та аналізу впливу капсульованих мінеральних добрив на розвиток захворюваності рослин;

- обрано лабораторну установку для проведення експериментальних досліджень процесу вивільнення цільового компонента з капсульованої частинки добрив.

Наведені методики та прилади проведення експериментальних досліджень забезпечили отримання достовірних результатів.

Основні положення опубліковані у наступних працях [26,53,54].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ У ГРУНТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Захоронення або вивіз на смітник мало придатні для утилізації відходів полімерних матеріалів. Це обумовлено тим, що їх об'єм не змінюється з часом. Відповідно, площі, зайняті під смітники, повинні безперервно збільшуватися, це призводить до виведення з господарського обороту значних територій, довгостроковим забрудненням навколишнього середовища і нераціональним з енергетичної точки зору. Однак, цей метод і сьогодні широко застосовується в Україні.

Найбільш доцільним методом знешкодження таких залишків є деструкція пластику з отриманням кінцевих, абсолютно нешкідливих для довкілля речовин – води та вуглекислого газу [55]. Для безпечного знешкодження відпрацьованих виробів розроблені полімери здатні до фото-, біо- та вододеструкції. Ефект деструкції досягається, головним чином, за рахунок введення добавок або приєднання ініціюючих груп до полімерних ланцюгів.

Фотохімічна деструкція полімерів проходить під дією ультрафіолетового випромінювання. Гранульовані мінеральні добрива вносяться, як правило, розсівом під оранку або культивуацію, а, інколи, при боронуванні [56]. В результаті такого застосування гранули потрапляють у верхні шари ґрунту і практично не піддаються впливу сонячного випромінювання. Модифікація полімеру для досягнення здатності до фотодеструкції є недоцільною в силу малої ефективності цього процесу.

У ґрунтовому середовищі деструкція полімеру можлива лише біохімічним шляхом. З метою надання полімерам здатності до біодеструкції

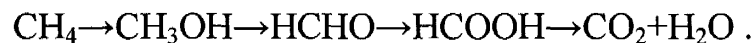
до них додають природні полісахариди, які представляють собою ідеальний об'єкт атаки більшості мікроорганізмів [55].

Відомі факти безпосереднього застосування немодифікованих відходів пінополістиролу для покращення структури ґрунтів [55]. Це служить підтвердженням безпечного перебування певної кількості полістиролу у ґрунті у вигляді відпрацьованих функціональних оболонки повільнодіючих мінеральних добрив.

Даний розділ присвячений дослідженню процесу біологічного розкладу полістиролу під дією ґрунтових мікроорганізмів.

3.1. Механізм біологічного розкладу полістиролу

Як було вказано в розділі 2, 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. Так, окислення аліфатичного ланцюга описується наступною схемою [57]:



Схеми окислення ароматичних сполук досить різноманітні. Розпад цих речовин супроводжується розривом кільця, який описується трьома основними схемами.

За першою схемою (рис.3.1) розрив ароматичного кільця відбувається між двома гідроксильованими атомами вуглецю, з утворенням таких проміжних продуктів, як пірокатехін, цис-муконова кислота, β -кетoadипінова

кислота, ацетилхоліл, цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса або лимонної кислоти) [58]:

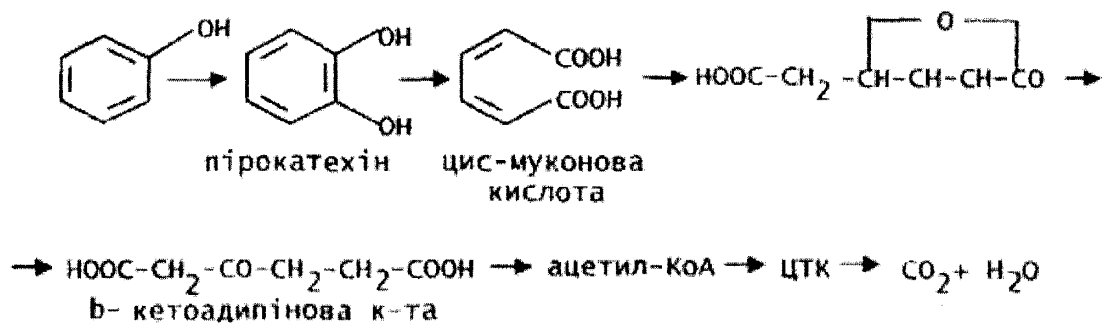


Рис.3.1.Схема розпаду ароматичного кільця за розривом між двома гідроксильованими атомами вуглецю

Другий шлях розриву ароматичного кільця – це розрив між гідроксильованим і негідроксильованим атомом вуглецю (рис.3.2.). У цьому випадку пірокатехін під дією ферменту розпадається на напівальдегід 2-оксімуконової кислоти, який перетворюється в оцтову, щавелево-оцтову, мурашину кислоту або оцтовий альдегід:

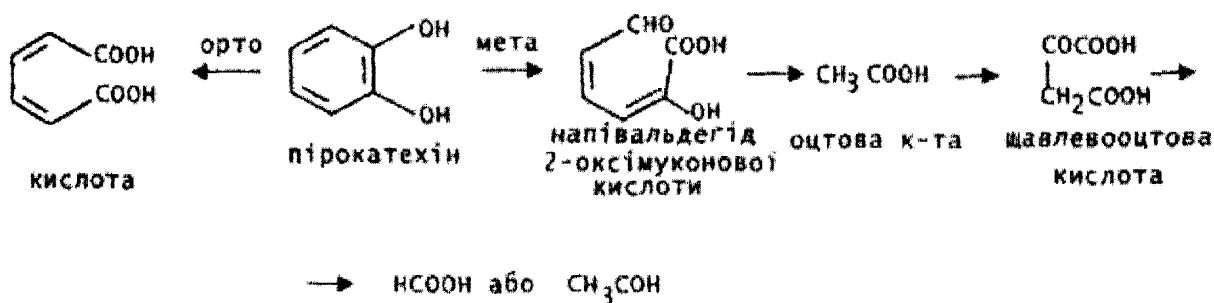


Рис.3.2.Схема розпаду ароматичного кільця за розривом між гідроксильованим і негідроксильованим атомами вуглецю

Третій шлях характеризується розривом ароматичного кільця між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, який з'єднаний з карбоксильною або іншою кисневмісною групою (рис.3.3.):

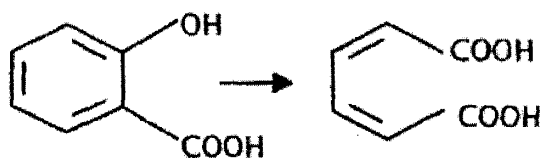


Рис.3.3.Схема розпаду ароматичного кільця за розривом між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, який з'єднаний з карбоксильною або іншою кисневмісною групою

Представлені вище схеми метаболізму забруднювачів є спрощеними. У реальних умовах проходять складні біохімічні перетворення, проте розуміння викладеного дозволяє зробити висновок про можливість безпечного для довкілля застосування відходів полістиролу в якості основи плівкоутворюючої композиції для капсулювання гранульованих легкокорозчинних мінеральних добрив.

3.2. Дослідження процесу біодеструкції полістиролу

Оболонка на поверхні гранули мінерального добрива повинна забезпечувати необхідну інтенсивність вивільнення активних компонентів під час усього вегетативного періоду. Занадто швидкий процес біодеструкції може призвести до дострокового руйнування капсули, що є небажаним у випадку повільнодіючих добрив. Занадто повільний процес розкладу полімеру веде за собою його накопичення у ґрунті. З цією метою необхідним є оцінка кінетики процесу біодеструкції для забезпечення прогнозованих властивостей капсульованим мінеральним добривам.

Процес біодеструкції здійснюється мікроорганізмами, життєва активність яких залежить від багатьох, часто випадкових, факторів навколишнього середовища [59].

В тих випадках, коли інформації про досліджуваний процес недостатньо, або процес дуже складний, що не дозволяє скласти його детерміновану модель,

використовуються експериментально-статистичні методи. Процес при цьому розглядають як «чорну скриню».

Основою для складання статистичної моделі є статистичний матеріал, який збирається відповідним чином при реалізації процесу на фізичній моделі. Статистичну інформацію збирають за допомогою активного експерименту. Активний експеримент реалізується на основі відповідних планів проведення досліджень, при цьому передбачається одночасна зміна всіх основних змінних, що визначають хід технологічного процесу. Метод активного експерименту має деякі переваги перед традиційним пасивним експериментом, оскільки дозволяє економити на кількості дослідів. Разом з тим, значно спрощується математична обробка статистичної інформації і складені математичні моделі на тій основі більш якісні [60].

3.2.1. Планування експериментальних досліджень

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. Вміст організмів-деструкторів залежить від типу ґрунту, кількість яких вважаємо постійною в активний період вегетації рослин, під час якої йде основне споживання елементів мінерального живлення. В даній роботі будемо проводити дослідження ступеню розкладу полістиролу в залежності від вмісту природного полісахариду в полімері та вологості ґрунту. Кількість вибраних факторів дорівнює двом, отже кількість експериментів буде дорівнювати $N = 2^n = 2^2 = 4$ [61].

Першим етапом планування експериментальних досліджень є визначення меж зміни факторів. Згідно літературних джерел при виробництві біодеструкуючих полімерів до них додають від 10 до 40 % крохмалю [55]. Приймаємо мінімальне значення 10% і максимальне 40%. Зміну вологості ґрунтового середовища приймаємо в межах 10÷20% [62]. Середня температура зовнішнього середовища для Західного регіону коливається в межах від -6°C зимою до $+19^{\circ}\text{C}$ влітку [62]. Найактивніше процес біодеструкції проходить, звичайно, в теплий період року. Так як важливим є збереження функціональних властивостей саме в теплий період вегетації рослин, то дослідження процесу біодеструкції проводимо за умов постійної температури $\approx 18^{\circ}\text{C}$. Полімерна оболонка на поверхні гранули мінерального добрива повинна забезпечувати контрольоване вивільнення на протязі періоду активної вегетації рослин.

Далі переводимо розмірні значення факторів у нормалізований безрозмірний вигляд за допомогою формули:

$$X_{ij} = \frac{x_{ij} - x_j^*}{\Delta x_j} \quad (3.1)$$

де 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.

Результати розрахунку за формулою (3.1) приведені в табл.3.1.

Таблиця 3.1.
Кодування факторів

Інтервал варіювання й рівень факторів	Вміст полісахариду, G , % мас.	Вологість середовища W , % мас.
Нульовий рівень $x_i = 0$	25	15
Інтервал варіювання δ_i	15	5
Нижній рівень $x_i = -1$	10	10
Верхній рівень $x_i = +1$	40	20
Кодове позначення	x_1	x_2

Далі будемо факторний простір в натуральних (рис.3.4) та нормалізованих величинах (рис.3.5).

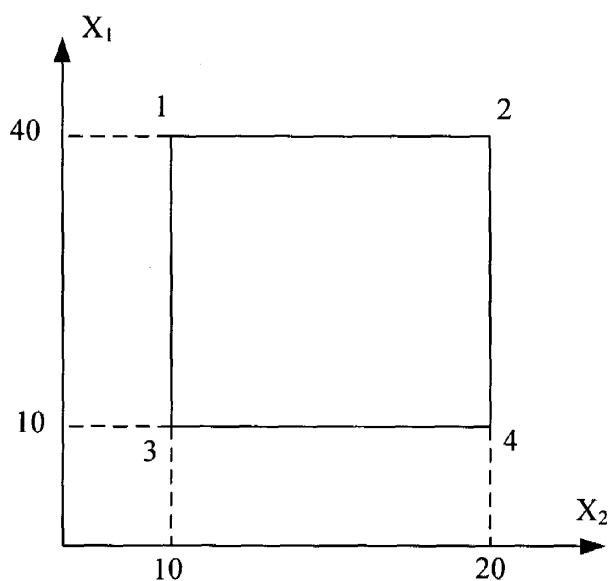


Рис.3.4. Факторний простір в натуральних величинах

Точками 1, 2, 3, 4 позначені вершини факторного простору, координати яких відповідають умовам проведення експериментальних досліджень.

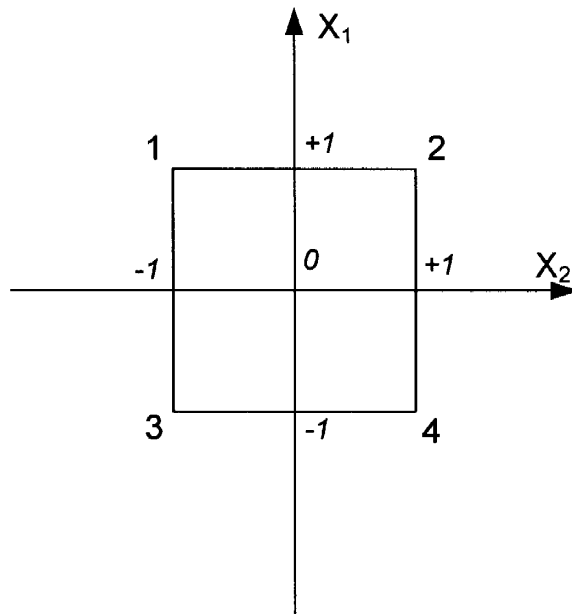


Рис.3.5. Факторний простір в нормалізованих значеннях

Згідно рис.3.5 координати вершин факторного простору мають такі значення: 1(+1;-1), 2(+1;+1), 3(-1;-1), 4(-1;+1). На основі отриманих результатів будемо матрицю планування експериментів (табл.3.2.). Символом X_0 позначено допоміжну величину, що дорівнює +1. Добуток факторів X_1 і X_2 вводимо для підвищення точності отриманої статистичної моделі.

Таблиця 3.2.

Матриця планування експериментів

№	X_0	X_1	X_2	$X_1 \times X_2$
1	1	+1	-1	-1
2	1	+1	+1	+1
3	1	-1	-1	+1
4	1	-1	+1	-1

Для опису процесу біодеструкції полістиролу, використовуємо математичну модель у вигляді рівняння [63]:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2, \quad (3.2)$$

де k – число регульованих факторів;

y – функція відгуку;

x_i, x_j – регульовані фактори;

b_0, b_i, b_{ij} – коефіцієнти регресії.

3.2.2. Проведення експериментальних досліджень

Важливим етапом проведення експериментальних досліджень процесу деструкції є створення відповідних умов, які відповідали б побудованим планам. Необхідну кількість крохмалю в суміші з полістиролом визначали ваговим методом. Для отримання 10%-ї суміші зважували 90г полістиролу і 10г крохмалю. Попередньо подрібнений (розміром ≈ 2 мм) полістирол перемішували з крохмалем. Потім до отриманої суміші поступового невеликими частинами додавали толуол до отримання однорідної маси. Далі розчин поміщали в сушильну шафу до повного випаровування розчинника, яку визначали за стабілізацією маси взірця.

Після видалення толуолу отриману речовину розділяли на рівні частини масою 5г. Аналогічним чином, з відповідними пропорціями компонентів, готували взірці з вмістом крохмалю 20 % (паралельні досліди в центрі плану) і 30 %.

Дослідні взірці поміщали в ґрунт таким чином, щоб вони повністю були ним покриті. Для проведення досліджень використовували торф'яно-підзолисті ґрунти, які займають біля 75 % території Полісся [64].

Спостерігали за процесом протягом 75 днів. З метою отримання достовірних результатів одночасно проводили три паралельних досліди.

Дослідження проводили за незмінної температури (18°C). Функцією відгуку представляли ступінь біодеструкції (відсоток зменшення молекулярної маси полімерного ланцюга). Результати експериментів представлені в табл.3.3.

Таблиця 3.3.

Результати експериментів

№	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ ×X ₂	У
1	1	+1	-1	-1	13,9
2	1	+1	+1	+1	21,4
3	1	-1	-1	+1	5,1
4	1	-1	+1	-1	9,5

3.2.3. Розрахунок коефіцієнтів рівняння регресії

Розрахувати коефіцієнти в рівнянні регресії можна на основі отриманих експериментальних даних за допомогою наступного рівняння [61]:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_{ij} y_i \quad (3.3)$$

де N – кількість дослідів.

Результати розрахунків за рівнянням (3.3) приведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Значення коефіцієнтів рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{12}
12,5	5,2	3,0	0,8

Значимість отриманих коефіцієнтів визначаються за допомогою критерія Стьюдента:

$$t_p = \frac{|b_j|}{Sb_j} = \frac{|b_j|}{\sqrt{D_y/N}} \quad (3.4)$$

де D_y – дисперсія відтворюваності дослідів – характеристика точності дослідів:

$$D_y = \frac{1}{N_o - 1} \sum_{i=1}^{N_o} (y_i^o - \overline{y^o})^2 \quad (3.5)$$

де $y_i^o, \overline{y^o}$ - значення відгуку, відповідно, в i -му паралельному досліді та їх середнє значення, яке визначається за формулою:

$$\overline{y^o} = \frac{1}{N_o} \sum_{i=1}^{N_o} y_i \quad (3.6)$$

З метою визначення значимості коефіцієнтів в рівнянні регресії (3.2) проводили серію з 5-ти паралельних дослідів в центрі плану при незмінних величинах відповідних факторів. Отримані результати дослідів та розрахунки за рівняннями (3.5) і (3.6) приведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Результати паралельних дослідів за умовами центру плану

№ дослідів	X_1	X_2	y_i^o	$\overline{y^o}$	D_y
1	25	15	10,7	10,3	0,685
2			9,2		
3			11,4		
4			9,9		
5			10,3		

Тоді розрахункове значення критерію Стюдента буде дорівнювати:

b_i	0	1	2	12
t_p	30,1	12,5	7,2	1,9

Розрахункове значення критерію Стюдента порівнюється із теоретичним значенням t_r , яке вибирається в залежності від ступеня свободи $f_y = N_0 - 1$ і рівня значимості, який задається самим дослідником. Для $f_y = 4$ і вибраного рівня значимості 0,9 теоретичне значення критерію Стюдента дорівнює $t_r = 2,35$. Якщо $t_p > t_r$, то коефіцієнт регресії значимий, а також значимий відповідний фактор. В протилежному випадку, коли $t_p < t_r$, коефіцієнт регресії незначимий, і є неістотним відповідний фактор. В такому випадку він виключається з рівняння регресії.

Згідно проведених розрахунків значимими коефіцієнтами в рівнянні регресії (3.2) є b_0, b_1 і b_2 . Коефіцієнт b_{12} є незначимий, отже фактор подвійної взаємодії x_{12} виключається з рівняння регресії. Тоді рівняння (3.2) записуємо в такому виді:

$$y = 12,5 + 5,2x_1 + 3,0x_2 \quad (3.7)$$

Отримане рівняння необхідно перевірити на адекватність, щоб визначити можливість застосування його для теоретичного розрахунку

процесу біодеструкції полістиролу в присутності картопляного крохмалю. З цією метою можна скористатись критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{D_a}{D_y} \quad (3.8)$$

де D_a – дисперсія адекватності - характеристика розсіювання експериментальних значень відгуку відносно розрахованих за рівнянням регресії:

$$D_a = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (y_{pi} - y_{ei})^2 \quad (3.9)$$

де l – кількість значимих коефіцієнтів в рівнянні регресії;

y_{pi} – розрахункове значення відгуку, визначене за рівнянням регресії;

y_{ei} – значення відгуку, визначене експериментальним шляхом.

З метою визначення дисперсії адекватності за допомогою рівняння (3.7) розраховуємо значення відгуку функції за умов спланованих значень факторів. Результати розрахунків приведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Результати теоретичних розрахунків ступеня біодеструкції

№	X_1	X_2	Y_{ei}	Y_{pi}
1	+1	-1	13,9	14,7
2	+1	+1	21,4	20,7
3	-1	-1	5,1	4,3
4	-1	+1	9,5	10,3

Тоді, значення дисперсії адекватності, розраховане за рівнянням (3.9) буде дорівнювати $D_a = 1,205$. Звідси розрахункове значення $F_p = 1,759$. З таблиць розподілу Фішера визначаємо теоретичне значення $F_T(p, f_a, f_y)$, яке залежить від: p – рівень значимості, задається дослідником, f_a – число ступенів свободи дисперсії адекватності - $f_a=N-1$, f_y – число ступенів свободи дисперсії відтворюваності $f_y=N_o-1$. Таким чином, отримуємо $F_T = 3$. В даному випадку $F_p < F_T$ ($1,759 < 3$). Виходячи з цього, можна зробити висновок, що отримане рівняння регресії адекватно описує результати експериментів.

Для практичного використання рівняння регресії, побудованого за планами повного факторного експерименту, отримані значимі коефіцієнти рівняння регресії необхідно перевести у натуральний розмірний вигляд за допомогою наступних залежностей:

$$a_o = b_o - \sum_1^n b_j \frac{x_j^*}{\Delta x_j} \quad (3.10)$$

$$a_j = \frac{b_j}{\Delta x_j} \quad (3.11)$$

Результати розрахунків приведені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Значення коефіцієнтів рівняння регресії у натуральному вигляді

a_o	a_1	a_2
-3,5	0,34	0,6

Підставивши коефіцієнти в рівняння регресії отримаємо статистичну математичну модель, за допомогою якої можна розрахувати ступінь біодеструкції полістиролу в залежності від вмісту крохмалю G та вологості ґрунту W :

$$y = 0,34G + 0,6W - 3,5 \quad (3.12)$$

Дане рівняння представляє статистичну математичну модель, за допомогою якої можна оцінити ступінь біодеструкції полістиролу в залежності від вмісту крохмалю та вологості ґрунту на протязі 75 днів. Вона може бути використана для теоретичного розрахунку процесу біодеструкції суміші полістиролу із природнім полісахаридом з метою визначення необхідних параметрів полімерного покриття для створення мінеральних добрив, що відповідають поставленим до них вимогам.

Дослідження, які реалізовували за планом повного факторного експерименту, проводили таким чином, щоб можна було відслідковувати кінетику біодеструкції. Для цього в початковий момент заклали 15 ідентичних зрізів полістиролу. Через кожні 15 днів визначали молекулярну масу 3-х зрізів. Розраховували середню величину деструкції за певний період часу. Отримані результати в графічному вигляді представлені на рис.3.6.

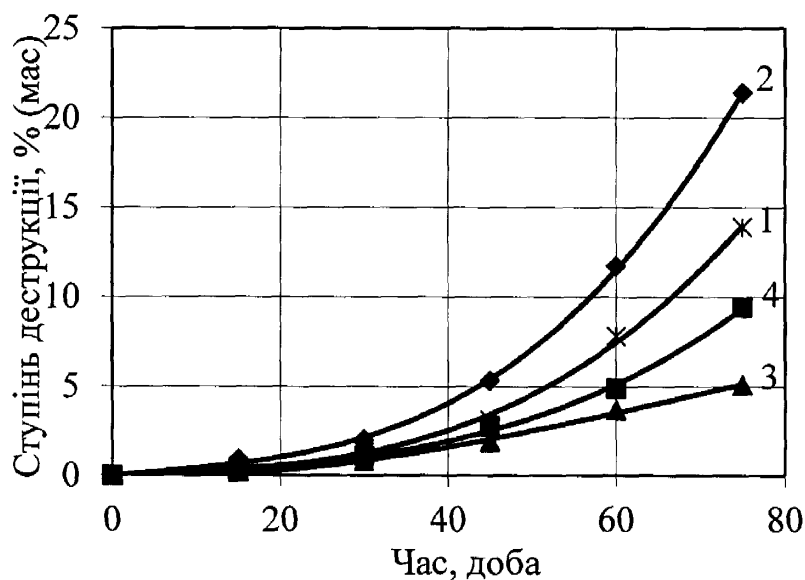


Рис.3.6. Кінетика біодеструкції суміші полістиролу і природного полісахариду у ґрунтовому середовищі за умов спланованих експериментів (номер кривої відповідає номеру експерименту)

Аналіз отриманих залежностей показує, що найвищий ступінь деструкції спостерігається за максимального вмісту полісахариду та вологи (експеримент №2) і найменший – в умовах мінімальних значень цих факторів (експеримент №3). Така закономірність узгоджується із діяльністю організмів-деструкторів [56,65]. Процес біодеструкції полістиролу в ґрунті в природних умовах буде проходити протягом всього періоду активної життєдіяльності живих організмів, яка припадає на теплу пору року. Провівши комп'ютерну оптимізацію експериментальних даних, отримали приблизну оцінку ступеня деструкції за півроку (рис.3.7).

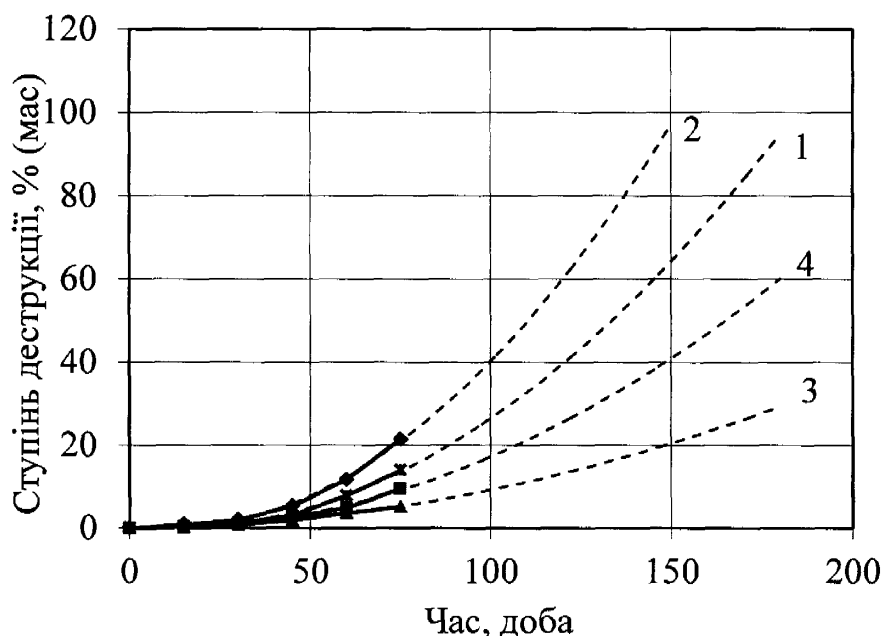


Рис.3.7.Оціночні результати ступеня біодеструкції полістиролу на період до шести місяців за умов спланованих експериментів (номер кривої відповідає номеру експерименту)

За результатами проведеного аналізу можна зробити висновок про можливість повної деструкції полістиролу в ґрунтовому середовищі до моменту наступного внесення капсульованих добрив. Отримані теоретичним шляхом дані будуть відрізнятися від реальних в силу багатьох факторів, що впливають на життєдіяльність ґрунтових організмів і які практично

неможливо змоделювати у лабораторних умовах. Більш повну картину поведення капсульованих добрив у ґрунті можна отримати лише в процесі проведення агрохімічних досліджень. Отримані результати підтверджують можливість виготовлення капсульованих полістиролом гранульованих синтетичних мінеральних добрив із прогнозованою деструкцією функціональної оболонки.

3.3. Дослідження впливу продуктів розкладу полістиролу на фізіологічну активність мікрофлори ґрунту

Як було зазначено вище, 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.

Однією із важливих умов, яка впливає на чисельність та фізіологічну активність мікрофлори ґрунту, є вміст в ньому органічних та мінеральних речовин. Зокрема, внесення їх у вигляді мінеральних добрив, впливає на чисельність різних видів та фізіологічних груп мікроорганізмів.

Для дослідження впливу мінеральних добрив на мікроорганізми ґрунту, визначали чисельність мікроорганізмів у експериментальних взірцях ґрунтів згідно методики, описаної в розділі 2. Результати досліджень приведені на рис. 3.8.

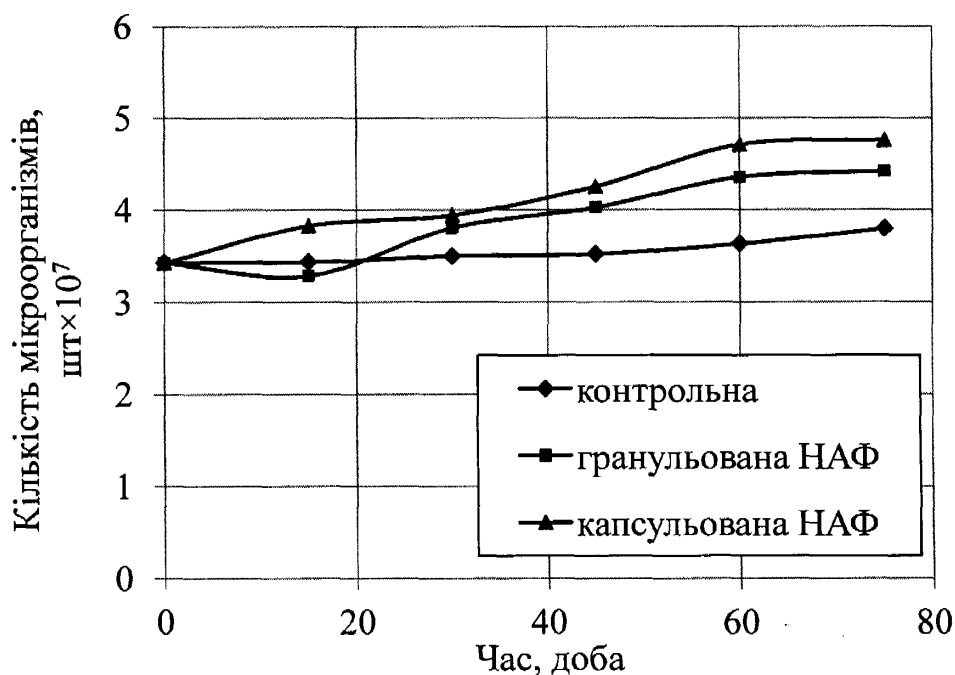


Рис.3.8. Динаміка зміни чисельності мікроорганізмів в ґрунті

Аналіз даних досліджень показує, що після додавання добрив кількість мікроорганізмів зростає в порівнянні з контрольним взірцем. 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, очевидно, пов'язано з поступовим вивільненням азотних і фосфатних сполук та відсутністю негативної дії проміжних продуктів розкладу полістиролу на загальну мікрофлору ґрунту.

3.4. Дослідження впливу капсульованих добрив на стійкість та врожайність сільськогосподарських культур

Дослідження впливу капсульованих мінеральних добрив на агроєкосистеми проводилось згідно методики [47] спільно з співробітниками Інституту землеробства і тваринництва Західного регіону Української академії аграрних наук під керівництвом к.б.н. Катерини Яцух. Досліджували вплив капсульованих добрив на трьох сільськогосподарських культурах:

- ярій пшениці (сорт рання 93),
- ярому ячменю (сорт Княжий)
- картоплі (Оксамит 99).

В ході польових досліджень перевіряли комплексний вплив капсульованої нітроамофоски на загальну врожайність та стійкість до захворювань даних культур.

Дані досліджень приведені нижче.

Яра пшениця. Оцінка впливу капсульованих добрив приведена в таблицях 3.8, 3.9.

Таблиця 3.8.

Вплив типу застосовуваного добрива на розвиток кореневої гнилі та борошнистої роси в ярії пшениці

Варіанти	Розвиток хвороби, %					
	кореневі гнилі			борошниста роса		
	1	2	3	1	2	3
1. Контроль (без добрив)	2,2	22,4	28,8	5,2	14,1	22,7
2. Нітроамофоска-стандарт	1,2	10,8	16,5	3,8	8,2	14,8
3. Нітроамофоска капсульована	0,9	10,0	13,8	2,0	5,0	10,0
НІР ₀₅	0,4	0,6	0,8	1,1	1,2	0,9

Таблиця 3.9.

Вплив типу застосовуваного добрива на розвиток септоріозу та темно-бура плямистість в ярої пшениці

Варіанти	Розвиток хвороби, %					
	септоріоз			темно-бура плямистість		
	1	2	3	1	2	3
1. Контроль (без добрив)	8,2	14,6	23,9	7,5	14,6	20,9
2. Нітроамофоска-стандарт	5,1	10,3	11,1	5,2	10,5	15,0
3. Нітроамофоска капсульована	2,8	6,5	10,0	2,9	6,9	9,3
НІР ₀₅	1,0	1,4	2,0	1,1	1,2	1,6

У таблицях 3.8 та 3.9 позначено фази оцінки розвитку хвороб:

1 - вихід в трубку,

2 – колосіння,

3 - молочна стиглість

НІР – Найменша істотна різниця (значимість відхилення).

Як показують результати досліджень, в усіх фазах розвитку ступінь ураження ярої пшениці хворобами у випадку внесення капсульованих мінеральних добрив менша, тобто пролонгована подача елементів живлення рослин збільшує їх опірність захворюванням. Порівняння ступеня розвитку хвороб для фази розвитку «молочна стиглість», яке приведене на рис.3.9, також підтверджує це положення.

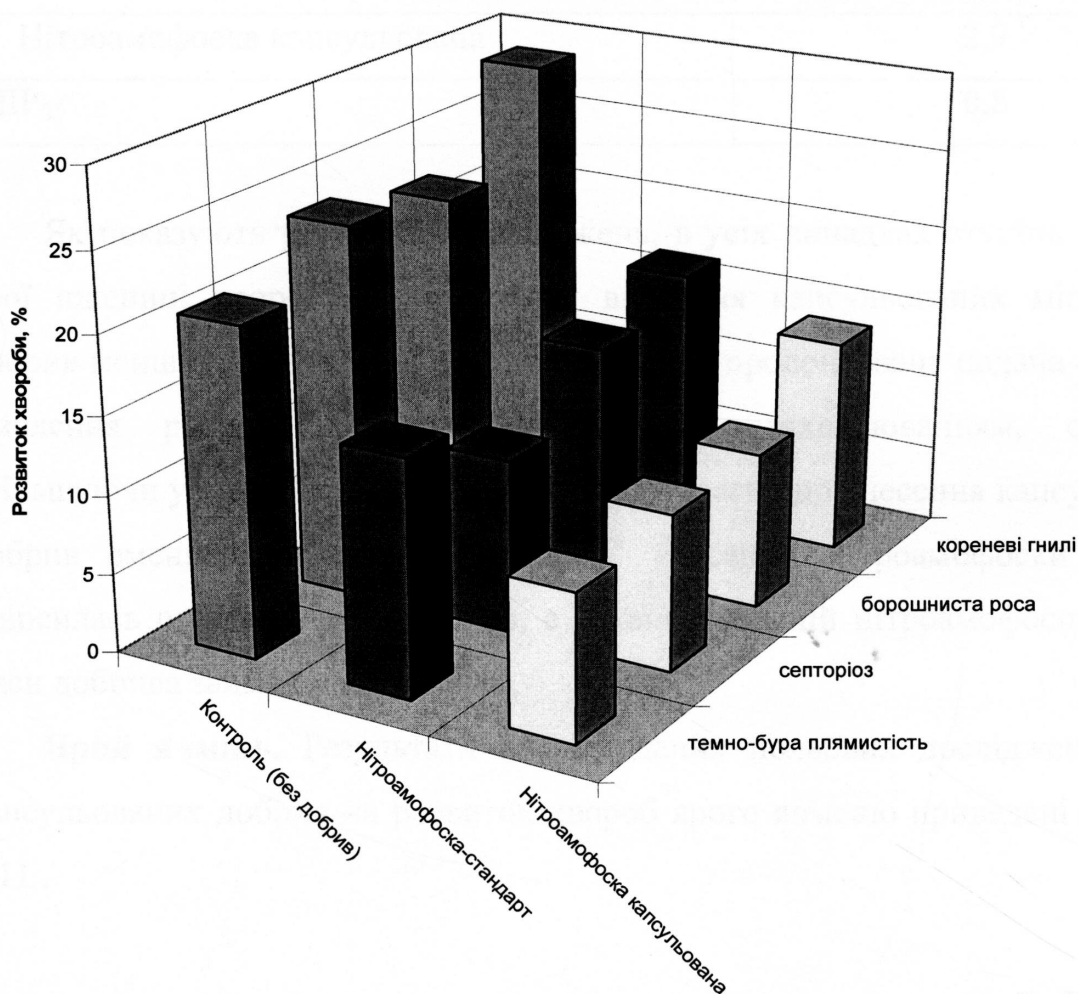


Рис.3.9. Порівняння ступеня розвитку хвороб для фази розвитку «молочна стиглість» пшениці ярової сорту Рання 93.

В таблиці 3.10. показано вплив капсульованої нітроамофоски на врожайність ярої пшениці. Дані аналізу досліджень свідчать, що урожайність найвища у випадку використання капсульованої нітроамофоски.

Таблиця 3.10.

Вплив типу застосованого добрива на урожайність ярої пшениці

Варіанти	Урожайність, т/га
1. Контроль (без добрив)	1,7
2. Нітроамофоска-стандарт	2,6

3. Нітроамофоска капсульована	2,9
НІР ₀₅	0,8

Як показують результати досліджень, в усіх випадках ступінь ураження ярої пшениці хворобами у випадку внесення капсульованих мінеральних добрив менша на всіх фазах її розвитку, тобто пролонгована подача елементів живлення рослин збільшує їх опірність захворюванням, одночасно збільшуючи урожайність. Слід прийняти до уваги, що внесення капсульованих добрив зменшує абсолютну кількість внесення нітроамофоски на 20% (вносилась однакова маса добрив, а в капсульованій нітроамофосці 20% від маси добрива займає маса капсул).

Ярий ячмінь. Результати аналізу даних польових досліджень впливу капсульованих добрив на розвиток хвороб ярого ячменю приведені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11.

Вплив типу застосовуваного добрива на розвиток хвороб в ярого ячменю

Варіанти	Розвиток хвороби,%				Поширення хвороби,%	
	борошниста роса, бал		плямистості листя, бал		карликова іржа, %	летюча сажка, %
	вихід у трубку	молочна стиглість	вихід у трубку	молочна стиглість		
1.Контроль (без добрив)	8,5	30,0	3,8	17,5	2,0	8,0
2.Нітроамофоска-стандарт	4,5	14,6	2,6	10,2	1,0	5,0
3.Капсульована нітроамофоска	3,8	12,4	2,0	6,6	1,0	3,0
НІР ₀₅	0,4	0,5	0,7	0,4	1,0	2,0

Дані, приведені у таблиці 3.11. свідчать, що для всіх хвороб (окрім карликової іржі) застосування капсульованих добрив зменшує ступінь захворювання рослин. Що ж відноситься до карликової іржі, то захворювання у випадку внесення капсульованих добрив на рівні стандарту – внесення нітроамофоски (хоча, як говорилося раніше, у цьому випадку кількість реально внесеної нітроамофоски на 20% нижче, ніж у стандартному досліді).

Представляє інтерес встановлення господарської ефективності добрив на ярому ячмені (дані приведені у таблиці 3.12).

Таблиця 3.12.

Вплив типу застосовуваного добрива на урожайність ярого ячменю

Варіанти	Урожайність, т/га
1. Контроль (без добрив)	1,4
2. Нітроамофоска-стандарт	2,2
3. Капсульована нітроамофоска	2,7
НІР ₀₅	0,7

Результати, приведені у таблиці 3.12 свідчать про найвищу урожайність ярого ячменю у випадку застосування капсульованих добрив.

Картопля. У випадку дослідження впливу капсульованих добрив на картоплю встановлено, що суттєвих змін у розвитку фітофторозу між стандартом (нітроамофоска) та досліджуваним варіантом (капсульованою нітроамофоскою) не виявлено. Господарська ефективність добрива на картоплі приведена в табл. 3.13.

Таблиця 3.13.

Вплив типу застосовуваного добрива на урожайність картоплі

Варіанти	Урожайність, т/га
1. Контроль (без добрив)	1,1
2. Нітроамофоска-стандарт	2,8
3. Капсульована нітроамофоска	2,9

Дані табл. 3.13. свідчать про незначне підвищення урожайності у випадку внесення під картоплю капсульованих мінеральних добрив. Проте, враховуючи, що у випадку внесення капсульованих мінеральних добрив реально вноситься нітроамофоски на 20% нижче, цей ефект і у господарському відношенні, і у екологічному плані (зменшення забруднення навколишнього середовища) значний і важливий.

Зведені дані впливу внесення капсульованих добрив на урожайність досліджуваних культур приведені на рис.3.10.

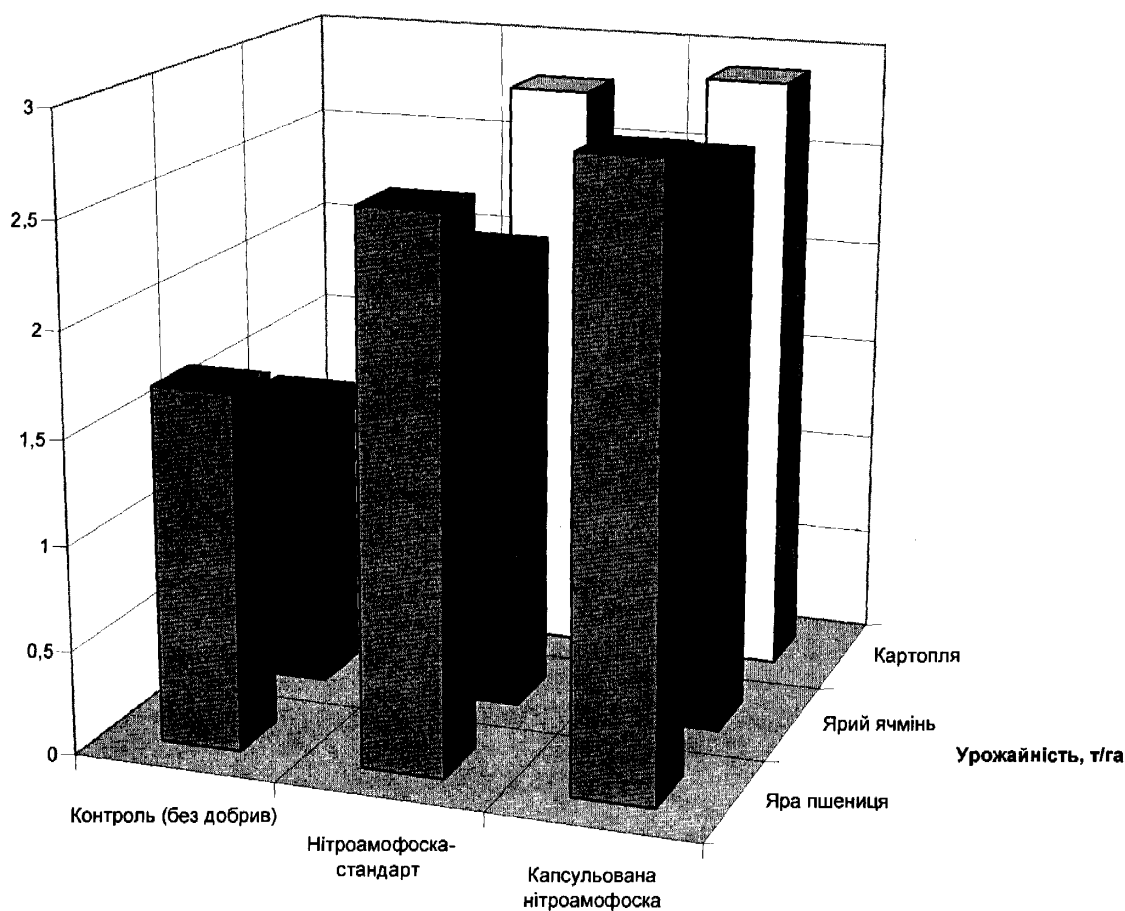


Рис.3.10. Господарська ефективність добрив на досліджуваних культурах

Аналіз проведених досліджень показує відсутність негативного впливу матеріалу оболонки капсульованої нітроамофоски на розвиток с/г культур та підтверджують ефективність капсульованих добрив у господарському плані.

Висновки

Проведені дослідження показали, що на основі відходів полістиролу можна отримувати полімерні композиції придатні до біологічної деструкції із прогнозованою динамікою.

Можливість прогнозування динаміки забезпечується розробленою статистичною математичною моделлю, за допомогою якої можна оцінити ступінь біодеструкції полістиролу в залежності від вмісту природного полісахариду та вологості ґрунту.

Виявлено, що максимальний ступінь деструкції полістиролу в встановлених умовах складав 22%. Прогнозована деструкція протягом шести місяців очікується в межах 30÷100%. Така властивість оболонки на основі полістиролу дозволить забезпечити пролонговане вивільнення компонентів капсульованих добрив та уникнути вторинного забруднення ґрунтового середовища залишковими полімерами.

Дослідження впливу капсульованої нітроамофоски на фізіологічну активність мікрофлори ґрунту, захворюваність та врожайність с/г культур показали відсутність негативного впливу на дані показники проміжних продуктів розкладу полістиролу.

Основні положення опубліковані у наступних працях [66-69,70].

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Основною метою капсулювання добрив є створення продукту із запланованою розчинністю. Це здійснюється за допомогою підбору покривної композиції, що дає змогу заздалегідь встановити потрібну швидкість розчинення гранульованого добрива у ґрунтовому розчині, відповідно до періоду максимальної потреби рослин у поживних речовинах [71,72,74,74,75,76]. Капсульовані добрива одержують шляхом нанесення на поверхню гранульованих добрив дисперсії, компонентами якої є олефінові полімери чи полімерні смоли, співполімери. В якості необов'язкових компонентів можуть включатися полімери іншого ряду, парафіни, ПАР, неорганічні та органічні порошки [77,78].

Для ефективного використання капсульованих мінеральних добрив необхідним є теоретичне визначення їх властивостей, а саме часу та швидкості розчинення твердої частинки, покритої полімерною оболонкою.

Як показав аналіз літературних джерел, теоретичні розробки в даній області в більшій мірі торкалися хіміко-фармацевтичної промисловості. Детально було описано теоретичні основи покриття капсульованих частинок. Зокрема, в публікації [79,80] було описано способи покриття дисперсних матеріалів і вимоги до процесу. Особливу увагу було приділено проблемі критичної товщини липкого шару плівкоутворювача для запобігання злипанню частинок та руйнування вже нанесеного шару покриття. Було досліджено вплив концентрації розчину, температури плівкоутворювача, температури повітря в апараті при нанесенні покриття. Автор стверджує також, що невелика кількість пластифікатора збільшує стійкість та однорідність покриття.

4.1. Технологічні аспекти капсулювання гранульованих мінеральних добрив полімерними оболонками на основі відходів полістиролу

Капсулювання – це технологічний процес поміщення частинки однієї речовини в оболонку з іншої речовини, інертної по відношенню до першої.

Капсулювання передбачає ізоляцію частинок капсульованої речовини від навколишнього середовища та одну від одної без регламентації структури, розмірів та форми складових елементів капсули – ядра та оболонки. Ізоляція частинок від навколишнього середовища та між собою створюється за допомогою дифузійної перешкоди, яка утруднює, або повністю виключає взаємодію капсульованої речовини з навколишнім середовищем [11,65,81,82]. Основною метою капсулювання добрив є створення продукту з запланованою розчинністю.

Методи капсулювання цільових активних компонентів розділяються на три основні групи. Перша група - фізико-хімічні методи, які включають коацервацію, осадження нерозчинником, утворення нової фази при зміні температури, випаровування леткого розчинника, затвердіння розплавів в рідких середовищах, екстракційне защемлення, висушування розпилюванням, фізичну адсорбцію. До другої групи відносяться хімічні методи: утворення нової фази шляхом зшивання полімерів, поліконденсація і полімеризація. І третя група – фізичні методи: напилення у псевдозрідженому стані, екструзія, конденсація парів, дражування та подвійне пресування [81].

Така класифікація, в основу якої покладена природа процесів, протікаючих при капсулюванні, достатньо умовна. На практиці часто використовується поєднання різних методів.

При визначенні найбільш придатного методу для кожного конкретного випадку виходять із заданих властивостей кінцевого продукту, вартості процесу і ряду інших факторів. Однак, головним чином, вибір методу визначається властивостями вихідної капсульованої речовини [83,84].

Із приведених методів капсулювання для нанесення покриття на синтетичні мінеральні добрива, які представляють собою гранульовані матеріали із розміром частинок $1 \div 5$ мм є напилення у псевдозрідженому стані. Реалізація процесу в апаратах псевдозрідженого стану дозволяє досягати його максимальної інтенсивності, що є особливо актуальним в умовах великотонажних виробництв, до яких належить і виробництво синтетичних гранульованих мінеральних добрив.

4.2. Визначення основних технологічних параметрів процесу капсулювання мінеральних добрив

Капсулювання в апараті з активною гідродинамікою полягає у поступовому напиленні оболонки на поверхні гранули дисперсного матеріалу з розчину або розтопу плівкоутворюючої композиції. Технологічно капсулювання розділяється на декілька відносно самостійних стадій. Першою стадією є завантаження шару матеріалу в продуктивний резервуар апарату. Далі проводиться стадія знепилення шару частинок, метою якої є видалення дрібних часток, які можуть потрапити у вигляді включень до полімерної оболонки, відповідно, порушивши її властивості. Наступним етапом є нагрівання матеріалу та деталей апарату до робочої температури шляхом пропускання нагрітого псевдозріджуючого повітря. Далі починається подача в апарат плівкоутворюючого розчину. В цей момент починається безпосередньо процес нарощування полімерної оболонки на поверхні частинок.

Поступаючи в апарат, плівкоутворюючий розчин розпилюється в продуктивному резервуарі за допомогою форсунки. Краплинки розчину осідають на поверхні частинок і рівномірно розподіляються по ній під дією сил адгезії. Перебуваючи в завислому стані, частинка матеріалу інтенсивно обдувається підігрітим псевдозріджуючим повітрям. Це призводить до

інтенсивного випаровування розчинника з поверхні частинки. На місці осадження краплі залишається шар покриття певної товщини, який залежить від розмірів краплинки (витрати плівкоутворюючого розчину), концентрації плівкоутворюючих компонентів. Поступово перебуваючи в зоні зрошення та сушіння, та інтенсивно обертаючись, частинка матеріалу покривається функціональною оболонкою.

Для проведення процесу капсулювання мінеральних добрив плівками на основі природних дисперсних сорбентів та лігніну необхідно визначити величини основних технологічних параметрів. До них належать:

- інтенсивність подачі плівкоутворюючого розчину в шар матеріалу;
- швидкість, витрата і напір псевдозріджуючого повітря;
- температура псевдозріджуючого повітря;
- час здійснення процесу капсулювання.

Обмеженням щодо температурного режиму роботи установки є можливість закипання розчинника, що призведе до різкого погіршення якості покриття. В деяких випадках, при капсулюванні термонестабільних речовин граничну температуру визначає збереження властивостей матеріалу.

4.2.1. Визначення напору псевдозріджуючого повітря

В стані стійкого псевдозрідження опір шару матеріалу залишається постійним, і розраховується для газового середовища за формулою [85, 86]:

$$\Delta p = \rho g(1 - \varepsilon)h \quad (4.1)$$

де ρ – густина матеріалу, кг/м³;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

h – висота шару матеріалу, м.

Головними складниками опору шару є тertia 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. Очевидно, що це буде проявлятися, у порівнянні із сухим шаром, збільшенням гідравлічного опору, зменшенням швидкості газу, тощо. Спроби теоретичного опису впливу плівкоутворювача на поведження частинок в стані псевдозрідження можна зустріти у науковій літературі [4, 87]. Однак на її основі практично важко спрогнозувати гідродинамічні параметри шару матеріалу в процесі капсулювання. Автор [4] підкреслює, що сили злипання між частинками залежать від реологічних властивостей покриття, які змінюються в часі в результаті випаровування розчинника. Так як процес капсулювання супроводжується складним тепломасообміном, найбільш точно визначити закономірності гідродинаміки псевдозріджених систем в умовах нанесення покриття можна на основі експериментальних досліджень.

Експериментальні дослідження проводили в установці циліндричного типу періодичної дії за методикою, описаною в розділі 2. 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.4.1.

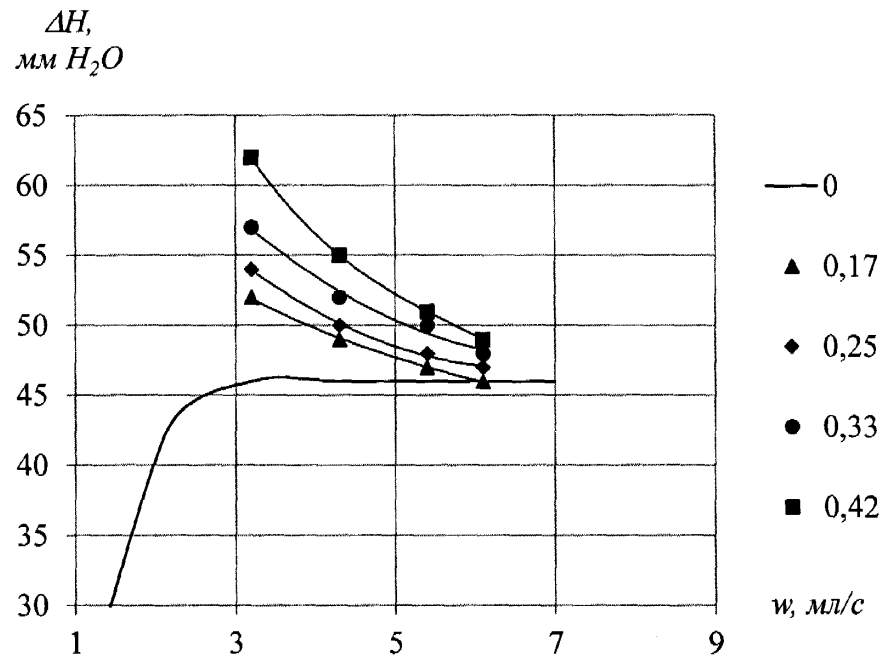


Рис.4.1.Залежності втрат напору (мм Н₂О) шару дисперсного матеріалу в стані псевдозрідження від швидкості газу (м/с)за різної витрати рідини (мл/с)

Приведемо отримані результати у вигляді залежностей безрозмірних величин (рис.4.2):

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P} = f\left(\frac{w_p}{w}\right) \quad (4.2)$$

де ΔP_p , ΔP – опір, відповідно, зрошеного і сухого шару матеріалу, мм Н₂О;

w_p – швидкість рідини в шарі, м/с. Визначається із рівняння:

$$w_p = \frac{V_p}{S} \quad (4.3)$$

де S – площа поперечного січення апарату, м².

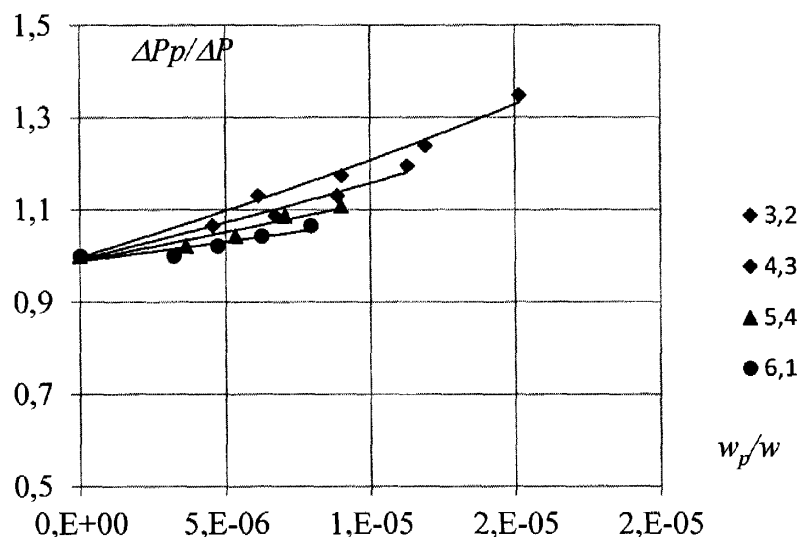


Рис.4.2.Графічна залежність $\Delta P_p/\Delta P_c = f(w_p/w)$ для шару нітроамофоски в стані псевдозрідження за різної швидкості повітря (м/с)

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

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = A \cdot \exp\left(\frac{w_p}{w} B\right) \quad (4.4)$$

Значення констант A і B знаходимо провівши відповідну оптимізацію експериментальних даних (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Значення констант A і B

$v, \text{ м/с}$	3,2	4,3	5,4	6,1
A	0,998	0,993	0,989	0,988
B	19058	15294	12034	8300

Далі будували залежність величини констант A і B (рис.4.3) від швидкості повітря.

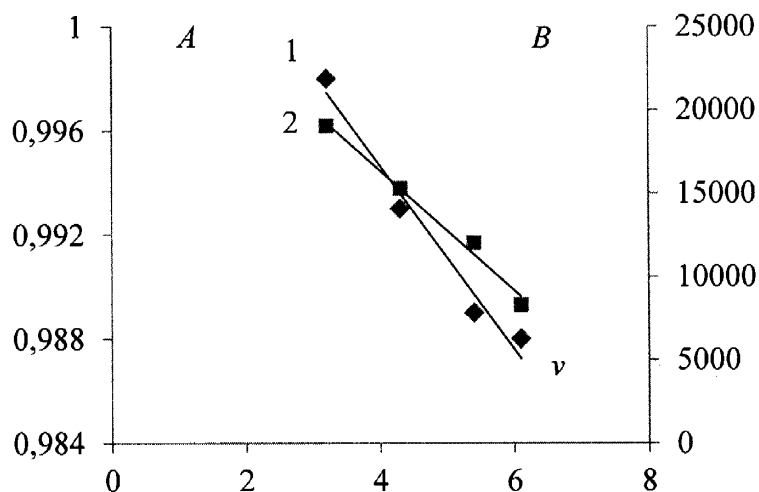


Рис.4.3.Залежність константи A (1) і B (2) від швидкості повітря (м/с) для шару нітроамофоски в стані псевдозрідження

На основі побудованих графіків отримали рівняння залежності констант A і B від швидкості псевдозріджуючого повітря:

$$A = -0,003w + 1,008 \quad , \quad (4.5)$$

$$B = -3586w + 30708 \quad . \quad (4.6)$$

Підставивши отримані залежності у формулу (4.4), отримуємо рівняння для розрахунку зміни гідравлічного опору шару матеріалу в стані

псевдозрідження в умовах зрошення в залежності від витрати рідини та швидкості псевдозріджуючого повітря:

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = (-0,003w + 1,008) \exp\left(\frac{w_p}{w}(-3586w + 30708)\right) \quad (4.7)$$

За приведеним рівнянням проводили теоретичний розрахунок величини $\Delta P_p/\Delta P_c$ в залежності від витрати рідини та фіктивної швидкості псевдозріджуючого повітря. Середньоквадратичне відхилення експериментальних та теоретичних значень $\Delta P_p/\Delta P_c$ коливається в межах 10,7÷12,7%.

Отримана аналітична залежність дає можливість оцінювати зміну гідравлічного опору шару нітроамофоски в залежності від інтенсивності зрошення плівкоутворюючою композицією і швидкості псевдозріджуючого повітря та коригувати встановлені технологічні параметри процесу капсулювання для забезпечення оптимальних умов покриття.

4.2.2. Визначення інтенсивності зрошення шару частинок

Товщина нанесеного на поверхню частинок покриття залежить від часу здійснення процесу, який в свою чергу визначається інтенсивністю подачі в апарат плівкоутворюючого розчину. Інтенсивність зрошення обмежується швидкістю випаровування розчинника з поверхні твердих частинок.

Робоча камера апаратів для капсулювання твердих частинок умовно поділяється на зону зрошення і зону сушіння. Псевдозріджений шар дисперсного матеріалу перебуває в стані, близькому до ідеального перемішування. Рух частинок є хаотичним і нагадує тепловий рух молекул в газі. Час перебування окремої частинки в тій чи іншій зоні носить ймовірнісний характер. Однак можна припустити, що час перебування

частинок в зоні сушіння і зоні напилення прямопропорційний відношенню об'ємів відповідних зон.

На величину зон безпосередній вплив мають гідродинамічні умови процесу, фізико-хімічні властивості розчинника, конструкція та розташування розпилювачів в апараті, характеристики шару та інтенсивність зрошення, тому визначити об'єм зони напилення чи сушіння геометричним вимірюванням практично важко. Реально визначити інтенсивність проведення процесу покриття можна відштовхуючись від часу, необхідного для висушування розчинника на поверхні частинок.

Для нормального ведення процесу час нарощування оболонки повинен бути не меншим часу висушування $t_c \leq t_n$. При рівності цих величин інтенсивність зрошення набуває максимального значення.

В процесі капсулювання гранульованої нітроамофоски плівкоутворюючим розчином на основі полімеру спостерігається явище злипання найдрібніших фракцій за інтенсивності зрошення, меншій від розрахункової. Це пояснюється малою їх інерційною масою і сила злипання перевищує сили відштовхування частинок при зіткненні. Уникнути цього явища можна інтенсифікацією гідродинаміки шару частинок. Однак при збільшенні швидкості руху частинок зростає механічна дія на них в процесі зіткнення з іншими частинками чи стінками апарату. Це негативно впливає на якість покриття та може призводити до руйнування частинок [83, 87]. На величину сил злипання між частинками впливають фізичні властивості та кількість плівкоутворювача, який потрапляє на поверхню частинки [84]. Їх значення залежать від природи плівкоутворювача, дисперсності розпилу, тощо.

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. Даний процес описується кінетичним рівнянням [88]:

$$W = \beta F(C_{\text{нас}} - C) \quad , \quad (4.8)$$

де W – кількість розчинника, що випаровується з поверхні частинок, кг/с;

F – площа масообміну, м²;

β – коефіцієнт масовіддачі пари розчинника від поверхні частинки, м/с;

$C_{\text{нас}}$ – концентрація насичення пари розчинника, кг/м³;

C – середня концентрація пари розчинника у повітряному потоці, кг/м³.

В процесі масообміну приймає участь лише певна частка поверхні матеріалу, за виключенням 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 [88]. Для цього, за методикою, описаною в розділі 2, проводили капсулювання гранульованої нітроамафоски 8% розчином плівкоутворювача у вуглеці чотирихлористому. Плівкоутворювач складався із суміші відходів полістиролу та гідролізного лігніну у співвідношенні 8:2. Розподіл температур в шарі дисперсного матеріалу під час капсулювання зображений на рис. 4.4.

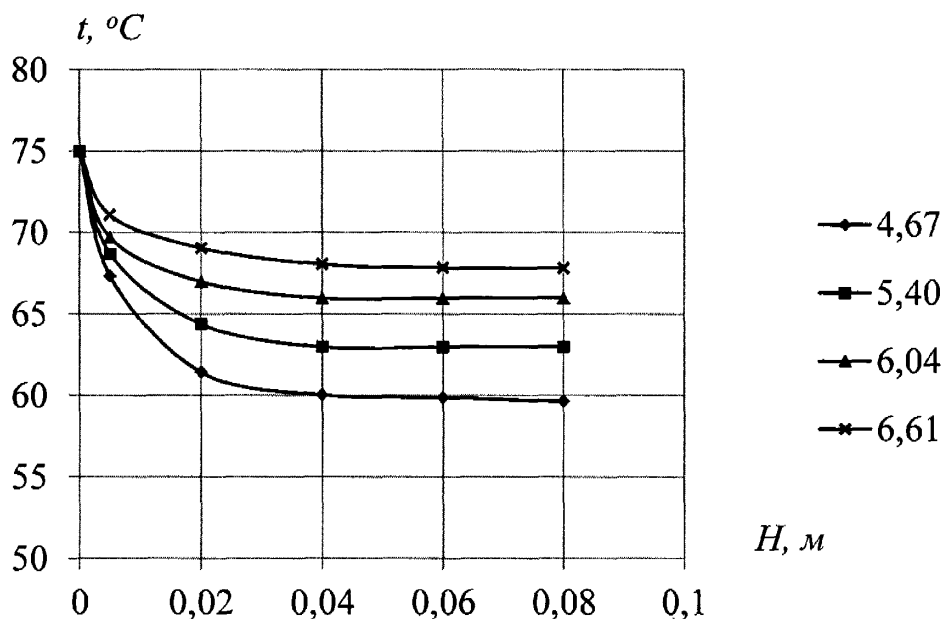


Рис. 4.4. Розподіл температури повітря по висоті шару дисперсного матеріалу за різної швидкості повітря, (м/с)

З отриманих результатів видно, що теплообмін, а також і випаровування розчинника з поверхні частинок матеріалу, в процесі капсулювання проходить з максимальною інтенсивністю безпосередньо біля розпилюючої форсунки. Площу тепло- та масообміну можна визначити із рівняння [89]:

$$Q = \alpha F(t_{\text{MT}} - t) \quad , \quad (4.9)$$

де Q –теплота, яка передається від псевдозріджуючого повітря до поверхні частинки, Вт;

α – коефіцієнт тепловіддачі від псевдозріджуючого повітря до поверхні частинки, Вт/(м²×К);

t_{MT} – температура мокрого термометра, °С;

t – температура повітря, °С;

Кількість випареного розчинника на певній висоті шару визначаємо із кількості витраченої на це теплоти. Коефіцієнт тепловіддачі визначаємо за рівнянням [89]:

$$\ln \frac{t - t_{MT}}{t_n - t_{MT}} = - \frac{\chi}{V_c \rho c} h \quad (4.10)$$

де t_n – початкова температура повітря на вході в апарат, °С;

V_c – витрата псевдозріджуючого повітря, м³/с;

ρ – густина псевдозріджуючого повітря, кг/м³;

c – теплоємність псевдозріджуючого повітря, Дж/(кг×К);

h – біжуча висота шару частинок, м;

$$\chi = \frac{\alpha \beta M (1 - \varepsilon)}{\rho_s d_0 H_0 (1 - \varepsilon_0)} \quad (4.11)$$

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 газовмісту в нерухомому стані;

ε – величина газовмісту в рухомому стані.

Для цього будували графіки залежності

$$\ln \frac{t - t_{mm}}{t_n - t_{mm}} = f(h) ,$$

зображені на рис.4.5. При цьому тангенс кута γ нахилу прямої дорівнює

$$\operatorname{tg} \gamma = - \frac{\chi}{V_c \rho c} .$$

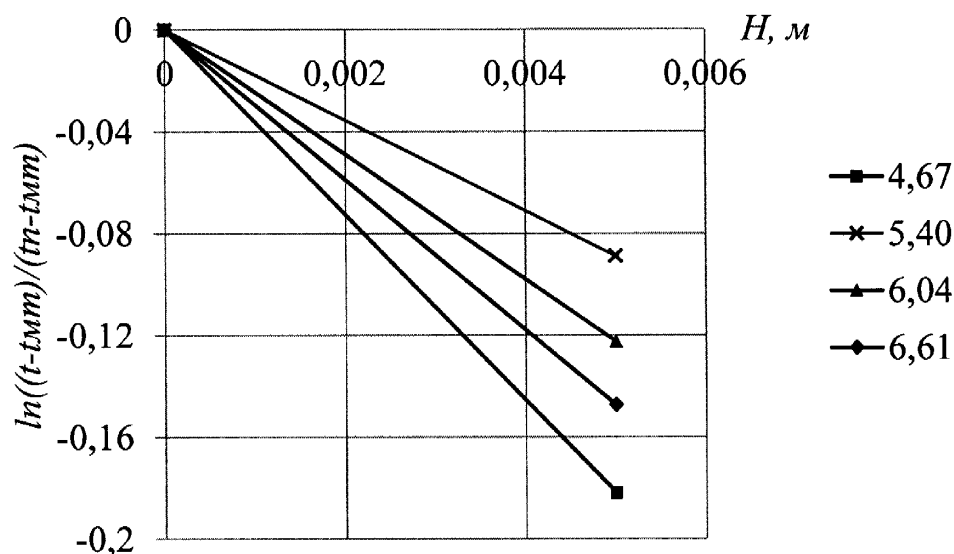


Рис. 4.5. Графічні залежності для визначення коефіцієнту тепловіддачі у шарі дисперсного матеріалу за різної швидкості повітря, (м/с)

За допомогою рівняння (4.11) визначаємо значення коефіцієнту тепловіддачі від псевдозріджуючого повітря до поверхні частинки. Отримані значення коефіцієнтів тепловіддачі є усередненими для виділеної висоти шару. Зростання швидкості псевдозріджуючого повітря призводить до інтенсифікації процесу теплообміну. Узагальнення експериментальних результатів проводилось за рівнянням [88]:

$$Nu_e = A \times Re_e^n \times Pr^m \quad (4.12)$$

Враховуючи, що фізичні параметри повітря змінювалися у вузькому діапазоні, приймаємо $Nu_e \sim Pr^{0,33}$ [89]. Для визначення невідомих коефіцієнтів «A» і «n» рівняння (4.12) експериментальні значення зображали залежністю $Nu_e/Pr^{0,33} = f(Re_e)$ в логарифмічній системі координат (рис.4.6).

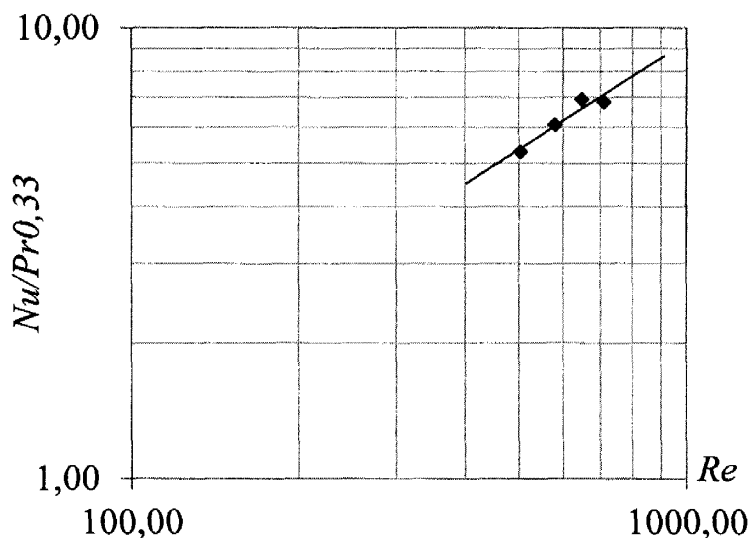


Рис.4.6.Результати експериментального визначення коефіцієнтів тепловіддачі при капсулюванні нітроамфоски в стані псевдозрідження

Кінцеве рівняння для нітрамофоски має такий вигляд:

$$Nu_e = 0,037 \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (4.13)$$

Дане рівняння дозволяє прогнозувати теплообмін процесу капсулювання в стані псевдозрідження гранульованої нітроамфоски.

Визначивши значення коефіцієнтів тепловіддачі за рівнянням (4.9) визначаємо значення площі тепло- та масообміну, а за рівнянням (4.8) – значення коефіцієнтів масовіддачі, приведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Значення коефіцієнтів тепло- та масовіддачі процесу капсулювання нітроамофоски

$\nu, \text{ м/с}$	4,67	5,40	6,04	6,61
$\alpha, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \times \text{К})$	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 (4.8) в залежності від величини коефіцієнту масовіддачі. В якості робочої витрати використовували значення на 20% менше від максимальної величини [83].

Необхідну кількість плівкоутворюючого розчину визначає маса покриття і концентрація плівкоутворюючих компонентів. Взаємозв'язок між цими величинами визначається рівнянням:

$$P = C \times M_{нк} \quad (4.14)$$

де P – кількість плівкоутворюючого розчину, кг;

C – концентрація плівкоутворюючих компонентів, кг компонентів/кг вуглецю чотирхлористого;

$M_{нк}$ – маса покриття, кг.

Час здійснення процесу капсулювання визначається необхідною кількістю плівкоутворюючого розчину та інтенсивністю зрошення:

$$\tau = P / V_n \quad (4.15)$$

де V_n – інтенсивність подачі плівкоутворюючого розчину, кг/с.

За допомогою представлених математичних залежностей розраховані основні технологічні параметри для капсулювання 1 кг гранульованої нітроамафоски, які представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3.

Технологічні параметри капсулювання

Напір, мм Н ₂ О	150	
Швидкість повітря, м/с	6,1	
Витрата плівкоутворювача, 10 ⁴ кг/(с×кг)	2,14	
Час капсулювання, хв	Маса покриття, %	
	10	20
	97,0	194,0
Маса матеріалу в апараті, кг	1,0	
Температура повітря на вході в апарат, °С	70	
Площа січення апарату, м ²	0,0157	

Приведені технологічні параметри процесу капсулювання нітроамафоски плівкоутворюючим розчином на основі відходів полістиролу та гідролізного лігніну, 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.

4.3. Експериментальні дослідження розчинності капсульованої нітроамафоски

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, описаними у [90]. 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 [83].

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 чотирьохлористого. Дослідження проводили з одиночними частинками. Визначення концентрації нітроамофоски у розчині здійснювали кондуктометричним методом за допомогою портативного електронного кондуктометра *Sension5*. Результати експериментальних досліджень представлені на рис.4.7, 4.8.

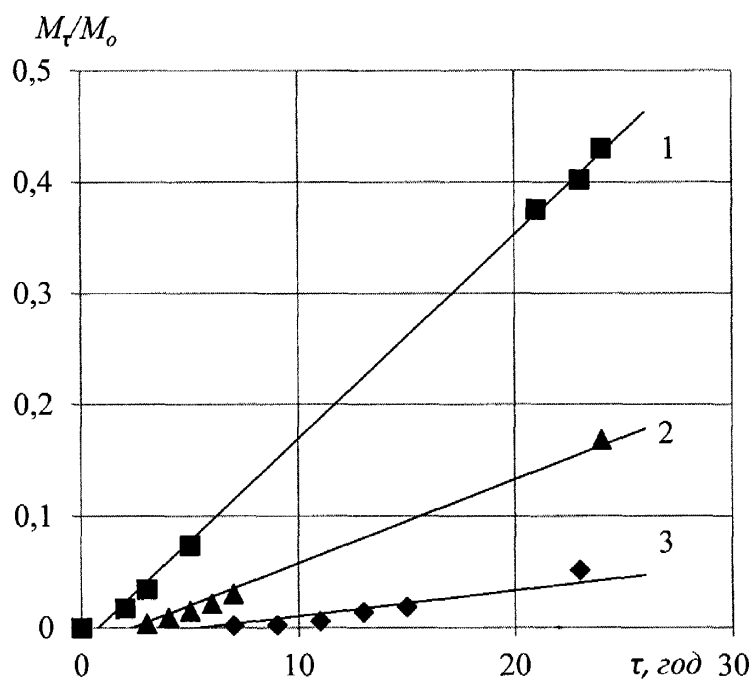


Рис.4.7. Кінетика вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за умов різної частки покриття ζ_n : 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12

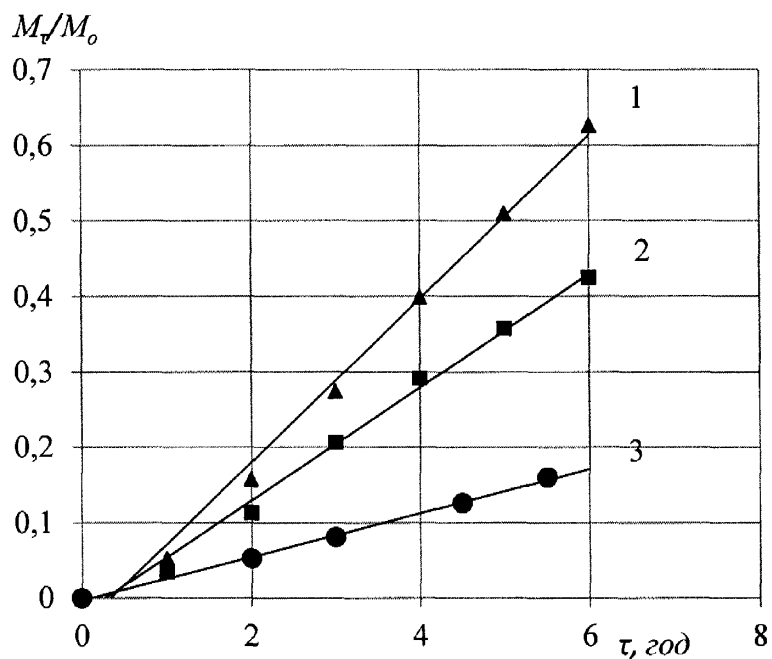


Рис.4.8. Кінетика вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за умов різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі ζ_d :
1 – 0,24; 2 – 0,18; 3 – 0,10

Як видно із рис.4.7 зростання частки покриття призводить до зниження інтенсивності вивільнення нітроамофоски. Це пояснюється збільшенням товщини оболонки, а відповідно, і зростанням дифузійного опору. Ця закономірність узгоджується із даними, приведеними у [91,92].

Збільшення частки гідролізного лігніну (рис.4.8) у плівкоутворюючій композиції пришвидшує процес вивільнення нітроамофоски. Це можна пояснити легкою розчинністю лігніну у воді. Вимивання його з оболонки призводить до зростання розмірів пор у оболонці, через які рухаються компоненти добрива.

Згідно приведених результатів (рис.4.7, 4.8) залежність $M_\tau/M_o=f(\tau)$ апроксимується прямою лінією, рівняння якої в загальному випадку має наступний вигляд:

$$\frac{M_\tau}{M_o} = A\tau \quad (4.16)$$

де M_τ – маса нітроамофоски, яка вивільнилася з капсульованої частинки в будь-який момент часу розчинення, кг;

M_o – початкова маса капсульованої частинки нітроамофоски, кг;

τ – час розчинення, с.

Значення константи A знаходимо провівши відповідну оптимізацію експериментальних даних (табл. 4.4).

Таблиця 4.4
Значення константи A

Параметр		A
Частка покриття від маси добрива, ζ_n	0,04	0,018
	0,08	0,007
	0,12	0,002
Частка лігніну у плівкоутворюючій композиції, ζ_l	0,10	0,108
	0,18	0,075
	0,24	0,029

Далі будували залежність величини константи A (рис.4.9) від, відповідно, частки покриття та частки лігніну.

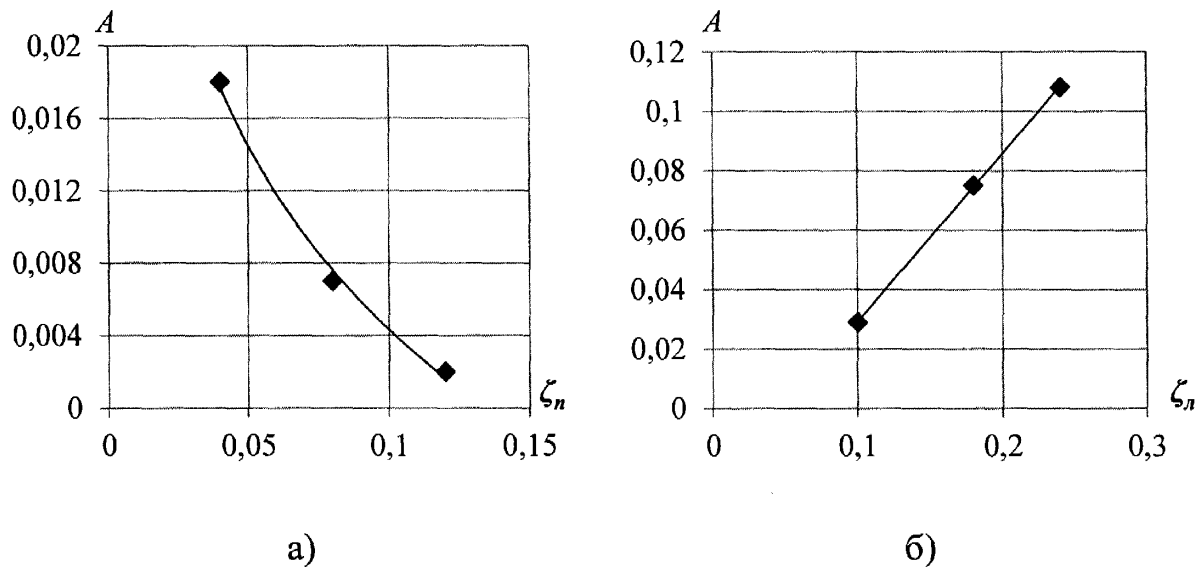


Рис.4.9. Залежність константи A від:

а) частки покриття ζ_n ; б) частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі ζ_l

На основі побудованих графіків отримали рівняння залежності константи A від, відповідно, частки покриття та частки лігніну (табл.4.5).

Таблиця 4.5

Рівняння залежності констант A

Параметр	Рівняння залежності
Частка покриття від маси добрива	$A = -0,01 \ln(\zeta_n) - 0,029$
Частка лігніну у плівкоутворюючій композиції	$A = 0,564 \zeta_n - 0,027$

Підставивши дані залежності у формулу (4.16), отримаємо рівняння розрахунку частки вивільненої нітроамофоски з капсульованої частинки в залежності від частки покриття (4.17) та вмісту гідролізного лігніну (4.18):

$$\frac{M_r}{M_o} = (-0,01 \ln(\zeta_n) - 0,029) \tau \quad (4.17)$$

$$\frac{M_r}{M_o} = (0,564 \zeta_n - 0,027) \tau \quad (4.18)$$

За рівняннями (4.17) і (4.18) проводили теоретичний розрахунок кінетики вивільнення нітроамофоски з капсульованих частинок. Порівняння експериментальних та розрахункових величин приведені на рис.4.10, 4.11.

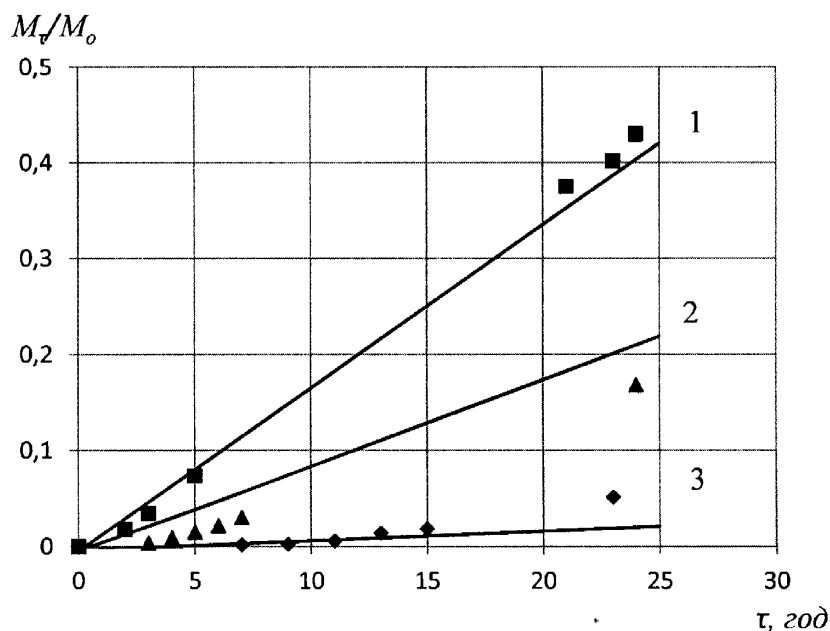


Рис.4.10. Порівняння розрахункових та експериментальних даних залежності $M_t/M_0 = f(\tau)$ процесу вивільнення нітроамфоски з капсульованої частинки за умов різної частки покриття ζ_n : 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12

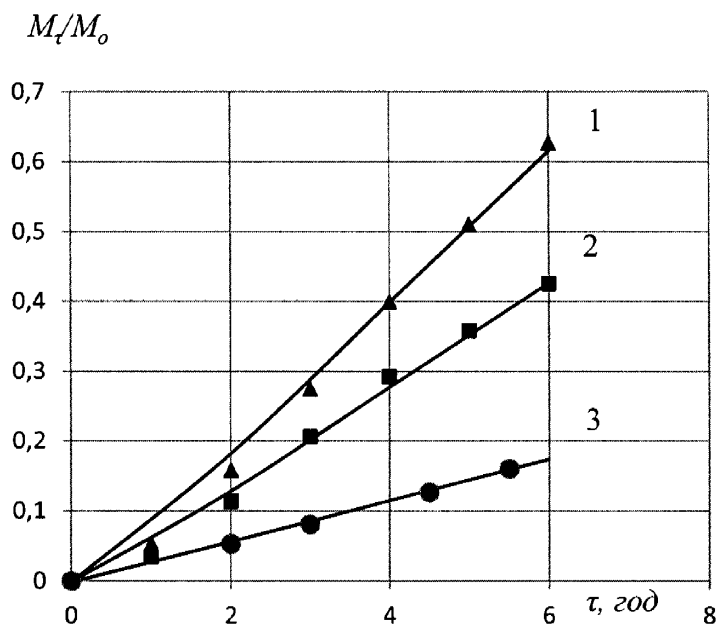


Рис.4.11. Порівняння розрахункових та експериментальних даних залежності $M_t/M_0 = f(\tau)$ процесу вивільнення нітроамфоски з капсульованої частинки за умов різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі ζ_l :

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 4.17 і 4.18 можуть використовуватися для прогнозування кінетики вивільнення нітроамофоски із капсульованих частинок, покритих оболонкою із суміші полістиролу та гідролізного лігніну.

Висновки

Показано, що найбільш ефективним методом капсулювання гранульованих мінеральних добрив є метод псевдозрідження в апараті киплячого шару.

Показано, що величина опору шару нітроамофоски залежить від інтенсивності подачі плівкоутворюючого розчину.

Показано, що розрахувати коефіцієнт тепловіддачі можливо тільки при виявленні гідродинамічних параметрів псевдозрідженого шару нітроамофоски.

Розраховано значення коефіцієнтів масовіддачі пари вуглецю чотирихлористого від поверхні частинок в процесі капсулювання в стані псевдозрідження.

Визначено основні технологічні параметри процесу капсулювання гранульованої нітроамофоски в апараті псевдозрідженого стану.

Вивільнення нітроамофоски, капсульованої сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну в залежності від кількості полістиролу, який використовується як покриття та складу полімерної композиції, отримано рівняння для прогнозування кінетики та повного часу вивільнення.

Основні результати опубліковані у наступних працях [93].

РОЗДІЛ 5

СХЕМА УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛУ ШЛЯХОМ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Схему застосування полімерних відходів для виробництва капсульованих мінеральних добрив 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. Вирішення цієї задачі робить доцільним метод утилізації відходів полістиролу, якому присвячена дана робота.

5.1. Обґрунтування можливості збирання відходів полістиролу для використання їх в якості вторинних матеріальних ресурсів

На сьогоднішній день економія природних ресурсів, пошуки альтернативних джерел енергії та сировини для виробництва, є досить актуальними.

На законодавчому рівні правила поводження з відходами і введення роздільного збору побутових відходів закріплені у Законі України "Про внесення змін до деяких законодавчих актів України у сфері поводження з відходами", прийнятому Верховною радою 21 січня 2010 року[94].

З метою запровадження роздільного збирання побутових відходів на виконання вимог ст. 35-1 Закону України "Про відходи" наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.08.2011 №133 затверджено "Методику роздільного збирання

побутових відходів", яка зареєстрована в Мін'юсті 10.10.2011 р. за №1157/19895 [95].

Методикою визначено, що роздільне збирання побутових відходів – збирання побутових відходів за окремими компонентами, включаючи сортування побутових відходів, з метою подальшого перероблення та утилізації.

Технологічні схеми роздільного збирання побутових відходів визначаються органами місцевого самоврядування.

Роздільне збирання твердих побутових відходів (далі – ТПВ) здійснюється за наступними компонентами, що входять до їх складу:

- органічною складовою побутових відходів, що легко загниває;
- папером та картоном;
- полімерами;
- склом;
- побутовим металобрухтом;
- текстилем;
- деревом;
- небезпечними відходами у складі побутових відходів;
- шкірою, гумою.

Таким чином, на рівні законодавчої влади в державі усвідомлено, що для поліпшення екологічної ситуації у сфері поводження з побутовими відходами, необхідне створення та запровадження на регіональному рівні роздільного збирання побутових відходів.

Роздільна або селективна система збирання ТПВ сприяє зменшенню кількості відходів, які вивозяться на полігони та сміттєзвалища, а також забезпечує одержання від населення відносно чистої вторинної сировини. Запровадження даної системи виправдовує себе не тільки з екологічної, але й з економічної точок зору. Так, зменшується кількість земель, відведених під

полігони та сміттєзвалища, збільшується строк їх експлуатації; при переробці вторинної сировини відбувається економія природних ресурсів.

Хоча запровадження такої системи потребує, по-перше, купівлі спеціальних контейнерів та спецтранспорту для вивезення кожного окремого виду вторинної сировини, збільшення кількості працюючих, пов'язаних зі збиранням відходів; по-друге, свідомого ставлення населення до роздільного збору. Але через певний час ці додаткові витрати компенсуються за рахунок утилізації вторинних ресурсів.

Як зазначалось, відходи утворюються і внаслідок виробничої діяльності. Враховуючи, що безвідходних технологій не існує, а можливий лише замкнений цикл, в процесі якого, один вид відходів стає сировиною для іншого виробничого процесу, питання роздільного збирання та утилізації (повторного використання) стосується також і промислових відходів.

Слід відмітити, що забезпечити запровадження системи роздільного збирання відходів тільки за рахунок прийнятих нормативно-правових актів неможливо.

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, який є промисловим відходом целюлозо-паперового виробництва. Застосування його у виробництві капсульованих мінеральних добрив передбачає лише транспортування до місця переробки.

5.2. Отримання плівкоутворюючої композиції

Нанесення покриття на частинки дисперсного матеріалу в апараті псевдозрідженого стану здійснюється шляхом розпилення плівкоутворювача в шар частинок за допомогою форсунки. Тому, необхідним є отримання плівкоутворюючої композиції в рідкому агрегатному стані. Цю задачу можна вирішити двома шляхами:

- 1) розчиненням необхідних компонентів з використанням розчинників;
- 2) змішування компонентів композиції у розплаві полістиролу.

Як вже було сказано раніше, полістирол не розчиняється у воді, тому в роботі були використані органічні розчинники. Полістирол розчиняється в ароматичних й хлорованих аліфатичних вуглеводнях, таких як: толуол, ацетон, бензол, дихлоретан, етилацетат, вуглець чотирихлористий.

Для вибору найбільш прийняттого розчинника серед вказаних вище, в таблиці 5.1 наведена коротка характеристика властивостей кожного з них (повна характеристика розчинників приведена в додатках).

Таблиця 5.1

Характеристика властивостей розчинників

Розчинник	Токсичність	Горючість	Вибухонебезпечність	$T_{\text{кип}}$, °C
Толуол	Токсичний	Горючий	Вибухонебезпечний	110,6
Ацетон	Малотоксичний	Горючий	Вибухонебезпечний	56,2
Бензол	Токсичний	Горючий	Вибухонебезпечний	80,1
Дихлоретан	Токсичний	Малогорючий	Вибухонебезпечний	83,48
Етилацетат	Малотоксичний	Горючий	Вибухонебезпечний	77
Вуглець чотирихлористий	Малотоксичний	Негорючий	Не є вибухонебезпечним	76,8

Толуол та бензол є досить хорошими розчинниками, але відносяться до ароматичних сполук, в їх складі є бензольне кільце, що робить їх застосування найбільш небезпечним для обслуговуючого персоналу і вимагає високої герметичності обладнання та заходів пожежної безпеки. Серед представлених розчинників найменш токсичними є етилацетат та вуглець чотирихлористий. Для дослідження будемо використовувати вуглець чотирихлористий, оскільки етилацетат розпадається при нагріванні, перетворюючись на етиловий спирт і оцтову кислоту, а також є вогнебезпечним. Вуглець чотирихлористий є найменш токсичним, негорючим і незаймистим розчинником.

Для визначення розчинності полістиролу у вуглеці чотирихлористому проводили експериментальні дослідження. З цією метою в конічну колбу заливали 100 мл розчинника і засипали по 1 г подрібненого до розмірів 1×1 см полістиролу при постійному перемішуванні і при температурі середовища

18°C. Насичення розчину відбулося при концентрації 18 г полімеру на 100 мл розчинника.

5.2.1. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив

Основними критеріями, якими необхідно керуватися при розробці технології для створення капсульованих добрив є екологічна безпека виробничого процесу та застосування їх в сільському господарстві [96]. Величезне значення має вибір матеріалу для покриття частинок добрива, яке не повинне забруднювати навколишнє середовище [97,98]. Для цього використовують полімери, здатні деградувати під впливом навколишнього середовища [99].

Розроблено полімерну композицію для покриття мінеральних добрив, на яку отримано патент України.

В основу розробки поставлено завдання створити полімерну дисперсію для капсулювання добрив, в якій використання нових компонентів – розчинника та ініціатора біодеструкції забезпечило би:

- отримання однорідного розчину, здатного легко диспергуватися розпилюючими пристроями в процесі нанесення покриття на поверхню частинок для отримання якісної рівномірної оболонки;
- зменшення вибухонебезпечності полімерної дисперсії;
- утилізацію відходів целюлозно-паперового виробництва – гідролізного лігніну та уникнення при цьому забруднення навколишнього середовища;
- отримання дешевих капсульованих добрив;
- прогнозований розклад оболонки добрива протягом вегетаційного періоду.

Поставлена задача вирішується тим, що полімерна дисперсія для капсулювання добрив, як розчинник містить вуглець чотирихлористий, а як

полімер, здатний до біодеструкції – вторинний полістирол у вигляді відходів одноразового посуду та пакувальної тари, як ініціатор біодеструкції – гідролізний лігнін у вигляді відходів целюлозно-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.

Це дозволяє отримувати однорідний розчин, здатний легко диспергуватися розпилюючими пристроями в процесі нанесення покриття на поверхню частинок для отримання якісної рівномірної оболонки, зменшити вибухонебезпечність полімерної дисперсії, утилізувати відходи целюлозно-паперового виробництва, тим самим знизити вартість капсульованих добрив за рахунок використання відходів виробництва та забезпечити прогнозований розклад оболонки добрива протягом вегетаційного періоду, що дасть можливість ефективно їх застосовувати без забруднення навколишнього середовища [100].

Плівкоутворюючу композицію одержували простим змішуванням компонентів, вказаних в таблиці 4.2.

Ступінь біодеструкції оболонки добрив протягом перших трьох місяців складає 15-22%, що забезпечує вивільнення не менше 75% компонентів добрива за цей період. Через шість місяців, тобто після закінчення вегетаційного періоду, ступінь біодеструкції становить приблизно 50%, а протягом року не менше 80%. Отже, застосування даної полімерної дисперсії не створює загрози для довкілля.

Таблиця 5.2

Склад полімерної дисперсії для капсулювання добрив

Компоненти, мас. %	Приклад			
	1	2	3	4
	аміачна селітра	калійна селітра	амофос	нітроамофоска
Вуглець чотирихлористий	90,7	92,4	94,2	96
Вторинний полістирол	7,6	6,2	4,6	3,1
Гідролізний лігнін	1,7	1,4	1,2	0,9

5.2.2. Приготування плівкоутворюючого розчину

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 зміщується 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, не потребує додаткової підготовки перед приготуванням плівкоутворюючої композиції.

Приготування плівкоутворюючої композиції полягає у розчиненні компонентів у чотирихлористому вуглеці. Для цього попередньо змішуються у визначених кількостях подрібнені відходи полістиролу із гідролізним лігніном. Після цього суміш подається в ємність із розчинником. Апарат для

розчинення повинен бути обладнаний перемішуючим пристроєм. Розчинення відбувається за кімнатної температури, тривалість якого за умов постійного перемішування складає приблизно 20 хв. У випадку наявності нерозчинених залишків (паперових етикеток, тощо) для запобігання порушень у роботі розпилюючого пристрою, необхідно пропустити розчин через ситовий фільтр.

5.3. Капсулювання гранульованих мінеральних добрив

Капсулювання мінеральних добрив доцільно проводити в апараті псевдозрідженого стану неперервної дії у випадку великотонажного виробництва і в апараті періодичної дії - порівняно невеликі партії. Апарати неперервної дії поділяються на два типи. Перший - в яких всі технологічні операції процесу капсулювання виконуються безперервно (жолобкові і стрічкові) і другий тип - апарати ротаційного типу, що складаються з декількох секцій періодичної дії [80,101].

В жолобкових апаратах матеріал рухається по нерухомому жолобу по ходу якого встановлені розпилюючі пристрої. Апарат обладнаний похилою перфорованою газорозподільчою решіткою, яка забезпечує переміщення частинок вздовж осі жолоба, через отвори якої перпендикулярно їх рухові проходить псевдозріджуючий агент.

В апаратах стрічкового типу газорозподільча решітка виконана у виді рухомої стрічки, яка забезпечує переміщення матеріалу із зони завантаження у зону виходу готової продукції.

Безперервність роботи апаратів ротаційного типу досягається проведенням в окремих секціях почергово стадій технологічного процесу. Вільний продуктивний резервуар за допомогою спеціального поворотного пристрою переміщається в зону завантаження вихідного матеріалу. Потім він проходить в зону наплення оболонки і після цього направляється в зону досушування і охолодження продукту і розвантажується. Після проходження

повного технологічного кругу вільна секція знову переміщується для завантаження частинок. В даному випадку, для капсулювання гранульованих мінеральних добрив, більш доцільним є застосування апарату жолобового типу.

Розроблена нами технологічна схема для капсулювання гранульованих синтетичних мінеральних добрив із застосуванням апарату неперервної дії приведена на рис.5.1.

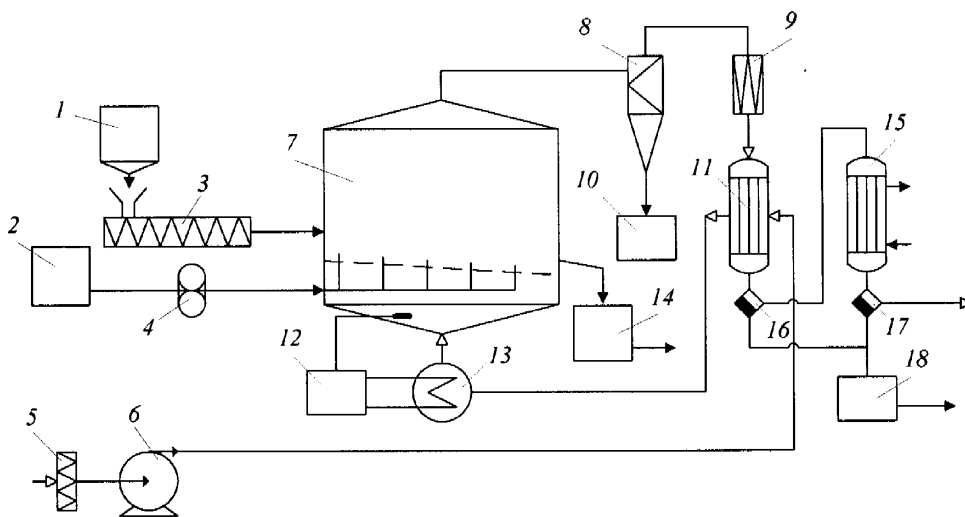


Рис.5.1. Технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив в апараті псевдозрідженого стану неперервної дії:

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 регенерованого розчинника

Гранульоване мінеральне добриво із бункера 1 за допомогою шнекового живильника 3 неперервно подається в апарат псевдозрідженого стану 7. Із ємності 2 за допомогою насоса-дозатора 4 подається розчин плівкоутворювача. Псевдозріджуюче повітря подається в апарат за допомогою відцентрової газодувки 6. На вході в газодувку стоїть матерчатий фільтр 5, який очищує повітря відпилеподібних часток. Повітря газодувкою подається на першу ступінь нагрівання в рекуперативний теплообмінник 11, де гарячим теплоносієм використовується відпрацьоване повітря із апарату псевдозрідженого стану. Далі повітря проходить другу ступінь нагрівання в електричному калорифері, де досягає робочої температури. Роботою електрокалорифера керує блок електронного регулювання температури, чутливий датчик якого розташовується у вхідному патрубку апарату. Відпрацьована пароповітряна суміш очищується від уламків мінерального добрива в циклонному апараті 8 та пилових часток – рукавному фільтрі 9 і поступає на регенерацію розчинника. Регенерація розчинника здійснюється в два етапи. На першому етапі пароповітряна суміш проходить рекуперативний теплообмінник 11, де відбувається часткова конденсація вуглецю чотирихлористого. Повне вилучення розчинника із відпрацьованого повітря здійснюється в конденсаторі 15. Далі очищене повітря викидається в атмосферу через димову трубу 19. На виході із теплообмінника 11 і конденсатора 15 передбачені конденсатовідвідники 16 і 17, призначені для відводу отриманого конденсату, який далі збирається у ємності 18. Регенерований вуглець чотирихлористий повторно може використовуватись для приготування плівкоутворюючих розчинів. Запропонована технологічна схема є екологічно безпечною, оскільки відсутні викиди в атмосферу забруднюючих речовин. Використання теплоти відпрацьованих газів дозволить зменшити енергетичні витрати на здійснення процесу капсулювання добрив.

Капсулювання невеликих партій дисперсних матеріалів пропонується проводити в установці періодичної дії, схема якої приведена на рис.5.2.

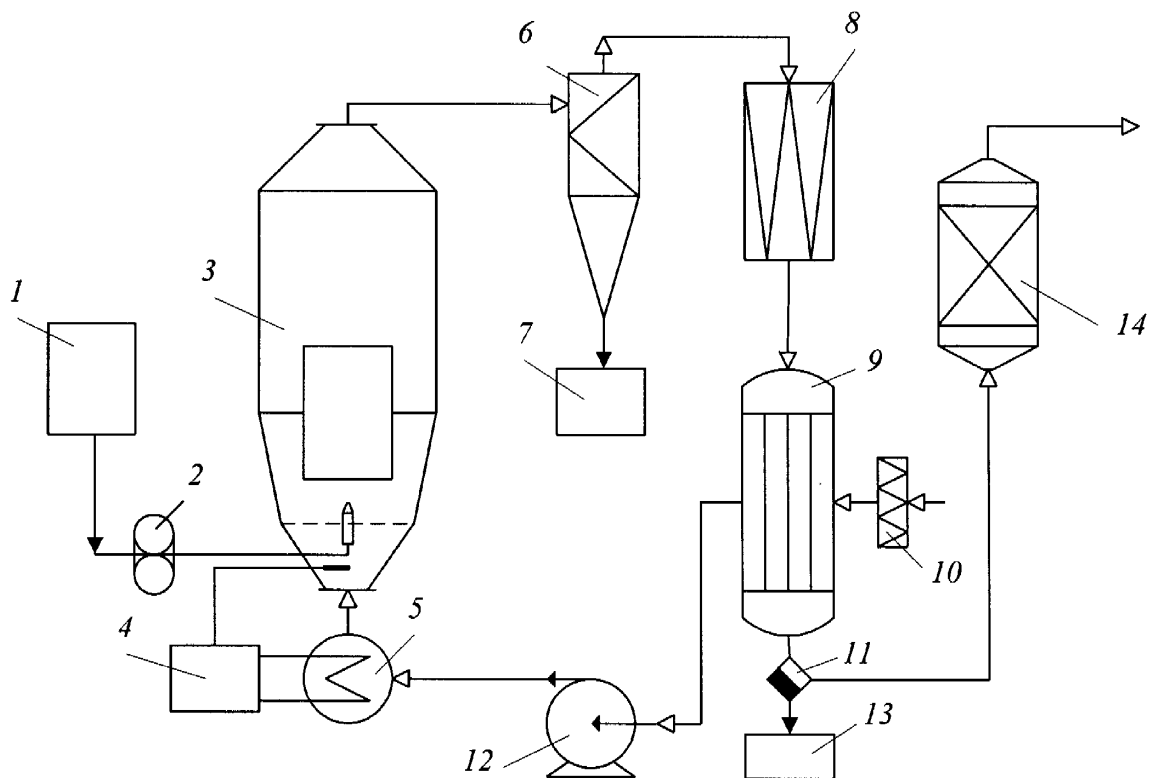


Рис.5.2. Технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив в апараті періодичної дії:

1-ємність із плівкоутворюючим розчином; 2-насос-дозатор; 3-апарат ПШ; 4-електронний блок регулювання температури; 5-електрокалорифер; 6-циклон; 7-збірник пиловидних часток; 8-рукавний фільтр; 9-теплообмінник-рекуператор; 10-матерчатий фільтр; 11-конденсатовідвідник; 12-відцентрова газодувка; 13-збірник конденсату; 14-адсорбер

Основним апаратом представленої схеми (рис.5.2) є апарат псевдозрідженого шару 3 періодичної дії. В процесі капсулювання дрібнодисперсного матеріалу полімерним розчином спостерігається явище злипання, що негативно впливає на якість покриття. При проведенні процесу капсулювання з матеріалами, схильними до злипання застосовують апарати

постійного поперечного січення циліндричного типу. Рухаючись по всьому січенню апарату з постійною швидкістю псевдозріджуюче повітря сприяє більш активній поведінці гранул, попереджуючи їх злипання. В таких апаратах рух частинок є хаотичним. Це призводить до порушень тепло- і масообмінних процесів в шарі. З метою запобігання можливим небажаним явищам в шарі твердих частинок, впорядкування їх циркуляції, використовуються апарати, що обладнані направляючими перегородками. Вертикальні перегородки різної форми служать для розділення шару частинок на зони покриття і зони сушіння. При цьому в зоні покриття встановлюється розпилюючий пристрій. Гранули, що попали в зону покриття через зазор між нижньою частиною перегородки і газорозподільчою решіткою, зрошуються розпиленим розчином і через верхній раструб попадають в зону сушіння. Тут створюються умови спокійного псевдозрідження за рахунок зниження швидкості повітря. Осідаючі частинки знову попадають в зону покриття. Газорозподільча решітка в області під зоною покриття має більший відсоток живого січення. Це дозволяє створювати висхідний потік гранул, подаючи в зону покриття більше повітря [87].

Приймаючи до уваги властивості матеріалів для реалізації процесу, доцільно застосовувати конічно-циліндричний апарат з направляючим циліндром.

Капсулювання за запропонованою схемою розпочинається із завантаження мінерального добрива в робочу камеру апарату 3. Далі вмикається газодувка для подачі псевдозріджуючого повітря 12 та електрокалорифер 5. На цьому етапі проходить знепилення шару матеріалу та вихід на температурний режим роботи. Дрібні пилоподібні часточки матеріалу вловлюються циклоном 6 та рукавним фільтром 8. При досягненні заданої температури за допомогою насоса-дозатора 2 здійснюється подача в шар матеріалу плівкоутворюючого розчину із заданою інтенсивністю. Нанесення покриття триває до досягнення необхідної товщини оболонки. Відпрацьована

пароповітряна суміш проходить через рекуперативний теплообмінник 9. Конденсат розчинника виводиться за допомогою конденсатовідвідника 11 та поступає у збірник конденсату 13. Несконденсована пара розчинника поглинається із відпрацьованого повітря адсорбером 14. Очищене повітря викидається із установки. В рекуперативному теплообміннику 9 в режимі виходу на температурний режим та нанесення покриття здійснюється підігрівання псевдозріджуючого повітря теплом відпрацьованого газу. Робочу температуру повітря забезпечує електричний калорифер 5 за допомогою блоку регулювання 4.

Після досягнення заданої товщини покриття вимикається калорифер, шар частинок охолоджується псевдозріджуючим повітрям. В цей час проходить досушування покриття. При досягненні кінцевої температури матеріалу, газодувка зупиняється і матеріал вивантажується із робочої камери апарату.

Апарати періодичної дії дають можливість отримувати більш якісне покриття, на відміну від неперервних [83]. Доцільність їх використання обумовлюється вимогами до капсульованих матеріалів та економічними чинниками.

Розроблені технологічні схеми капсулювання нітроамофоски передбачають можливість видалення парів вуглецю чотирихлористого із відпрацьованого повітря з метою забезпечення екологічної безпеки виробництва. У випадку здійснення неперервного процесу капсулювання видалений за допомогою рекуперативного теплообмінника та конденсатора вуглець чотирихлористий повертається у технологічний процес.

Висновки

В даному розділі розглянуті основні етапи технології утилізації відходів полістиролу у виробництві капсульованих мінеральних добрив. Важливим

моментом є організація сортування відходів на стадії їх утворення, що дозволить знизити витрати на їх переробку, а, відповідно, вартість кінцевого продукту.

Удосконалено полімерну дисперсію для капсулювання добрив, що здатна до біологічного розкладу в ґрунті. Основною перевагою добрив, покритих оболонкою на базі запатентованої покривної композиції є їх низька вартість за рахунок використання вторинної сировини.

Розроблено принципові технологічні схеми для неперервного та періодичного капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

Обґрунтовано вибір апаратів псевдозрідженого шару.

Основні результати опубліковані у наступних працях [102,103,104].

ВИСНОВКИ

1. Ефективне 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 тільки 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 сумішшю 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 Н₂O – 150; швидкість

псевдозріджуючого повітря, м/с – 8,1; витрата плівкоутворювача, 104 кг/(с×кг) – 2,14; температура повітря на вході в апарат, оС – 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.

9. Матеріали дисертаційної роботи передано в Інститут землеробства і тваринництва західного регіону УААН, Ботанічний сад Львівського Національного університету ім. І.Франка та впроваджено у навчальний процес.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Микуленок И.О. Упаковочный мусор: экологическое бедствие или золотое дно /И.О.Микуленок,Г.Л. Рябцев, Ю.О. Ищенко // Мир упаковки. – 2001. – № 1 (15). – с. 44-47.
2. Козак А.В.Упаковка – Екологія – Інновації... / А.В. Козак . – К.: Упаковка. – 2002. – № 1. – с. 30-31.
3. Кривошей В.М. Упаковка в нашому житті / В.М. Кривошей— Київ: ІАЦ “Упаковка”, 2001, — 160 с.
4. Маламен Г.Д. Долговечность полимерной тары / Маламен Г.Д. // Упаковка. -К., 2001. - № 6. - С. 24-25.
5. Экология города / под ред. Ф.В. Стольберга. – К.: Либра.2000. – 464 с.
6. Тенденции перехода к комплексной переработке муниципальных отходов / Всеукраинская научно-практическая конференция. Алушта, АР Крым. – 2005. – с.153-155.
7. Вильгельм Клеер. Система АРА (опыт Австрии) /Вильгельм Клеер. –К.: Упаковка. – 2002. – № 1. – с. 28-29.
8. Александровская З.И. Организация службы мусороудаления и уборки городов/ З.И.Александровская, А.М.Кузьменкова, Я.Н.Крхамбаров. –М.: Стройиздат, 1976 – 124 с.
9. Эколого-экономическая оптимизация переработки и удаления ТБО в Украине // Тезисы докладов 2-го Международного конгресса по управлению отходами «ВейсТэк – 2001». – М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернешнл», 2001. – с. 91-97.
10. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмас: Пер. с нем./ Штарке Л., под ред. В.А. Брагинского. – Л.: Химия, 1987. – 176с.
11. Пхакадзе Г. А. Биодеструктурируемые полимеры / Г. А. Пхакадзе. – К.: Наук. думка, 1990. – 159 с., ил.

12. Утилізація та рекуперація відходів / [О.І. Бондар, М.П. Горох, І.В. Корінько, В.М. Ткач, О.І. Федоренко] // Учебное пособие. – К.-Х., ДЕІ – ГТІ, 2005. – 460 с.
13. Гуль В.Е. Основы переработки пластмасс / В.Е. Гуль, М. С. Акутин. – М.: Химия, 1985. – 400с., ил.
14. Директива Європейського Парламенту та Ради №94/62/ЄС від 20 грудня 1994 р. про пакування та відходи з пакування (ОJ L 365, 31.12.1994, р. 10).
15. Проблемы и перспективы накопления и переработки полимерных отходов / [С.В. Свергузова, Н.Н. Василевич, В.А. Юрченко, Н.П. Горох]: Монография. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. – 132 с.
16. Основы технологии переработки пластмасс / [Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др.]. – М.: Химия, 2004. – с. 20
17. Гавва В.В. Мировые рынки упаковки / В.В. Гавва // Упаковка. – 2003, № 1, с. 44-46.
18. Технология пластических масс / [под ред. В.В. Коршака]. – М.: Химия, 1985. 560 с.
19. Моніторинг навколишнього середовища / [О.І. Бондар, І.В. Корінько, В.М. Ткач, О.І. Федоренко]: Учебное пособие. – К.-Х., ДЕІ – ГТІ, 2005. – 126 с.
20. “Про охорону навколишнього природного середовища” Закон України від 25 червня 1991 року № 1264-ХІІ //ВВР. –1991. – №41. – с.546.
- 21.“Про відходи” Закон України від 5 березня 1998 року № 187/98-ВР //ВВР. – 1998. – №36-37. – с.242.
22. Горох Н.П. Эколого-экономическая оценка комплексной переработки твердых бытовых отходов/ Н.П.Горох // Сборник научных трудов. Восточно-Европейский журнал передовых технологий № 3/1 (15), 2005. – с. 72-83.
23. Екологія Львівщини 2006. – Львів: СПОЛОМ, 2007. – 160 с.
24. Звітні матеріали по Львівському полігону ТПВ // МКП “Збиранка”, 2006.
25. Закон України “Про відходи” (поправки 2002 року (Закон 3073-ІІІ).

26. Вашук В.В. Методика визначення об'ємів полімерних відходів як додаткового резерву ресурсо-зберігаючих технологій / В.В.Вашук, О.А. Нагурський //Вісник Кременчуцького Національного Університету ім. М. Остроградського. – Випуск 6/2010 (65), Частина 1. – с.152-156.
27. Энциклопедия полимеров / [В.А. Кабанов, М.С. Акатун и др.].–Том III.–Издательство “Советская энциклопедия”.–М. – 1977.
28. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности / Н.В. Лазарев. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том 1. Органические вещества –Т.1--М.: Химия.- 1976. – 592 с.
29. Никольский Б. П. Справочник химика /[Никольский Б. П. и др.] Т. 6. Сырье и продукты промышленности органических веществ. – Л.:Химия.– 1967.
30. Малкин А.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки /[А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.Н. Кулезнев, Г.И. Файдель].– М.: Химия. – 1975.–288 с.
31. Хімія і фізика горючих копалин // [В.І. Саранчук, М.О.Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С.Білецький]. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 600.
32. Альберт А. Избирательная токсичность / А. Альберт. – Т.2. – М.:Медицина. – 1989. – с. 308.
33. Химический энциклопедический словарь / [ред. И.Л. Кнунянц]. – М.: Советская энциклопедия. – 1983. - с.674.
34. Гупало О.П. Хімія деревини / О.П.Гупало,О.П. Тушницький. – Л.:1997.– 198с.
35. Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды. / Под ред. В.П. Максаковского. – М.: Прогресс, 1977. – 360 с.
36. Любешкина Е.Г. Вторичное использование полимерных материалов /Е.Г. Любешкина. – М.: Химия, – 1985, – 192 с.

37. Оськина М.Я. Экономические аспекты вторичной переработки полимерных материалов / М.Я. Оськина, Л.А. Федюшкина. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
38. Переработка полимерных отходов для нужд водоотведения // [Коринько И.В., Пилиграмм С.С., Горох Н.П. и др.]. – Коммунальное хозяйство городов. – К.: Техника, 1999, – № 20 – с. 98-104.
39. Горох Н.П. Система мониторинга источников использованной тары и упаковки как вторичного сырья Харьковского региона //Н.П. Горох, А.В. Кухарская // Вестник ХНАДУ, сб. научных трудов. – Х.. – 2005. – с. 107-109.
40. Горох Н.П. Технологические основы методов подготовки и переработки в системе управления муниципальными отходами / Н.П. Горох // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Х.: № 6/1 (18),– 2005.– с.86-95.
41. Повышение эффективности заготовки, обработки, переработки и использования вторичных полимерных материалов / [Дуденков С.В., Калашникова С.А., Генин Н.Н. и др.] // Обзорная информация «Рациональное использование вторичных полимерных материальных ресурсов».– М.: ЦНИИТЭИМС, – 1979, Вып. 9,– 52 с.
42. Коринько И.В. Система мониторинга источников использованной тары и упаковки как вторичного сырья Харьковского региона /И.В. Коринько, Н.П. Горох, С.С. Пилигримм // Сб. научных статей X юбилейной Международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Щелкино, АР Крым, – 2002. – с. 542-549.
43. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической промышленности / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. –Л.: Химия.–1987.–575с.
44. Дытнерский Ю.М. Основные процессы и аппараты химической промышленности пособие по проектированию /Ю.М. Дытнерский. –М.:Высш. школа.–1991.

45. Стейниер Р. Мир微生物 / Стейниер Р., Эдельберг Э., Ингем Дж. т. 1. – М.: Мир. – 1979. – 643с.
46. Методики випробування і застосування пестицидів / [С.О.Трибель, Д.Д.Сігарьова, М.П.Секун, та ін.]; За ред. С.О.Трибеля. - К.: Світ, 2001. - 448 с.
47. Дослідження особливостей розвитку хвороб досліджуваних культур проводили за методиками [Облік шкідників і хвороб сільськогосподарських культур / [Омелюта В.П., Григорович І.В., Чабан В.С. та ін.]; за ред. В. П. Омелюти. - К.: Урожай, 1986. - 296 с.
48. Методы селекции и оценки устойчивости пшеницы и ячменя к болезням в странах - членах СЭВ / [Л. Бабаянц, А. Мештергази, Ф. Вехтер и др.]. -Прага, 1988. - 321с.
49. Захаренко В.А. Методы мониторинга и прогноза развития вредных организмов / В.А. Захаренко, И.Я. Гричанов. - Москва-Санкт-Петербург: РАСХН, 2002. – 196с.
50. Методические указания по диагностике и методам полевой оценки устойчивости ячменя к возбудителям пятнистостей листьев. – Л.: ВИЗР, 1987. – 20 с.
51. Облік шкідників і хвороб сільськогосподарських культур / [Омелюта В.П., Григорович І.В., Чабан В.С. та ін.]; за ред. В. П. Омелюти. - К.: Урожай, 1986. - 296 с.
52. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований) / Б. А. Доспехов— 5-е изд., доп. и перераб.—М.: Агропромиздат, 1985. — 351 с.
53. 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.
54. 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.

55. Состояние подотрасли упаковки для напитков / Драчева Л.В., Афанасьева Т.Л. // Пиво и напитки. – 2001. - №6. – С.48-50.

56. Городній М.М. Агрохімія / М.М.Городній.-К.:“Вища школа”.–1990.– 288с.

57. Иващенко Г.В. Использование бактерий деструкторов родов *Pseudomonas* и *Achromobacter* для детектирования и деструкции полициклических и ароматических углеводородов / Г.В. Иващенко, И.Н. Семенчук // Український біохімічний журнал. - Том. 73.- №1.-2001.-С. 148-152.

58. Cerniglia C. E. Biodegradation/ C. E. Cerniglia //1992. 3 p. 351-368.

59. Кучерявий В.П. Екологія / В.П.Кучерявий. – Львів, в-во «Світ», 2000, 499с.

60. Принципи моделювання та прогнозування в екології / [В.В.Богобоящий, К.Р. Курбанов, П.Б. Палій, В.М. Шмандій]: Підручник. – Київ: Центр навчальної літератури, 2004. – 216 с.

61. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химической технологии /В.В.Кафаров // Изд. 3-е, пер. и доп. – М. – “Химия”, 1976. – 464 с.

62. Лысенко М.П. Состав и физико-механические свойства грунтов / М.П.Лысенко. – М., «Недра», 1972. – 320 с.

63. Бабицкий Л.Ф. Основы научных исследований /Л.Ф. Бабицкий, В.М.Булгаков,Д.Г. Войтюк. – К.: Изд-во НАУ, 1999. – 205 с.

64. Белова Н. А. Екологія, мікроморфологія, антропогенез лісних ґрунтів степової зони України / Н. А. Белова. — Дніпропетровськ: Вид-во ДНУ, 1997. – 264 с.

65. Membranes and membrane processes. // Plenum press. New York-London. - 1986. - 662 p.

66. Ващук В.В. Утилізація відходів споживання виробів з полістиролу у виробництві капсульованих мінеральних добрив /В.В. Ващук, О.А.

- Нагурський // Збірник матеріалів між-ної наук.-практ. конференції «1- й Всеукраїнський з'їзд екологів». – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006. – С.135-138.
67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. Борисова Н.И.Сельское хозяйство за рубежом / Н.И. Борисова – 1972,№ 10. –с.1-3.
72. Водорастворимые полимеры как капсулирующие агенты для гранулированных материалов. // Тезисы докл. конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах". - Санкт - Петербург, 2005. – 94 с.
73. Брук М.А. Использование полимерных материалов для капсулирования минеральных удобрений/ М.А.Брук, Ф.С. Янушин. — В кн.: Итоги науки и

техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 13. - М.: изд. ВИНТИ, 1980. - 210-241.

74. Липин А.Г. Исследование процесса формирования оболочек из водорастворимых полимеров на поверхности гранулированных материалов / А.Г. Липин, А.С. Кувшинова // Сборник научных трудов вузов России «Проблемы экономики, финансов и управления производством». – Иваново, 2004. – С.328-331.

75. Липин А.Г. Методика оценки качества капсулирования зернистых материалов в псевдооживленном слое / Липин А.Г., Овчинников Л.Н., Федосов С.В. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология.- 2000г. - т.43, №.1.-с.73-76.

76. Пат. 56191, Україна, МПК⁷ C05G 3/00. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив / Мальований М.С., Нагурський О.А., Сабадаш В.В., Святко І.М., Недадь Хуссейн Мусалам Аль Хасанат; заявник и патентовласник НУ “Львівська політехніка”. – № и 2010 05938 ; заявл. 17.05.2010 ; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1.

77. Кондратов А.П. Капсулирование в полимерных пленках / А.П. Кондратов. – М.: Химия, 1990, 190 с.

78. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование / В.Д.Солодовник. - М.: Химия.1980.- 216с.

79. Устянич Є.П. Дослідження процесу нанесення захисних оболонок з розчинів плівкоутворюючих речовин на деякі дисперсні матеріали в апаратах зваженого шару: автореферат дисертації на здобуття наукового звання кандидата технічних наук : спец. 05.17.08 – “Процеси і апарати хімічної технології”// Є.П. Устянич.--Львів.–1973.-22с.

80. Демчук И.А. Разработка технологии и моделирование процессов капсулирования твердых лекарственных форм в псевдооживленном слое: дисс.на получение науч. степени канд. техн. наук: 05.17.08. / И.А. Демчук.– Львов. – 1991. - 203 с.

81. Афанасьев А.Т. Химия за рубежом. Микрокапсулирование и некоторые области его применения /А.Т. Афанасьев //Новое в жизни, науке и технике. – Химия. -№3.–М.:Знание.–1982.–64с.
82. Афанасьев А.Т. Химия за рубежом. Применение микрокапсул с примерами/ А.Т. Афанасьев //Новое в жизни, науке и технике. –Химия.-№11.– М.:Знание.–1985.–48с.
83. Ingestad T. Mineral nutrient requirements of *Pinus silvestris* and *Picea abies* seedlings / T. Ingestad // *Physiol. Plant Pathol* 45:1979.- P.373-380.
84. АфанасьевА.Т. Теоретичні основи капсулювання дисперсних матеріалів/ А.Т. Афанасьев. Навчальний посібник // Львів. Академія друкарства, 2008. – 400 с.
85. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г.Касаткин. – М.: Химия, 1972. – 784 с.
86. Процесита апарати хімічної технології : Підручник : У 2 ч. - Ч. 2 / П78 [Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, А. П. ГОТЛІНСЬКА, В. О. ЛЕЩЕНКО та ін.]; за заг. ред. Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО ; пер. з рос. Л. А. КОПІЄВСЬКОЇ. - Харків: НТУ «ХШ», 2007. - 540с.
87. Роцин Н.И. Псевдооживление в производстве лекарств / Н.И. Роцин. – М: Медицина, 1981. – 288 с.
88. Кунин Д. Промышленное псевдооживление / Д. Кунин, О. Левеншпиль// США, 1969. Пер. с англ. Под ред. М.Г. Слинько и Г.С. Яблонского. М., Химия, 1976. – 448 с.
89. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии /Н.И. Гельперин // В двух книгах. – М.: Химия, 1981. – 812 с.
90. Зайков Т.Е. Диффузия электролитов в полимерах [Текст] / Т.Е.Зайков, А.Л. Иорданский, В.С. Маркин. – М.: Химия, 1984. – 240с.
91. Winiarski A. Metody zwiększenia wykorzystania azotu z nawozow mineralnych zwiazane z technologia ich wytwarzania I stosowania [Текст] /А. Winiarski// *Prace Nauk. ITN I NMPWr*, - N 40, 1994. – 69 s.

92. Nawozywolnodzialajace. Oznaczanieuwalnianiaskladnikowodzywczych. Metodadlanawozowotoczkwanych [Текст]. NormaеuropejskaEN 13266:2001. – Warszawa. 2003. - 12 s.
93. Нагурський О.А.Експериментальні дослідження розчинності капсульованої нітроамофоски / О.А. Нагурський, В.В. Ващук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Выпуск 3, Частина 6(51), Харків. 2011. - с. 39-42.
94. "Про внесення змін до деяких законодавчих актів України у сфері поводження з відходами" Закон України від 21 січня 2010 року № 1825-VI//ВВР. - № 10. – с.107.
95. Наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.08.2011 № 133 Про затвердження Методики роздільного збирання побутових відходів; Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 10 жовтня 2011 р. за № 1157/19895.
96. Мелешкин М.Г. Промышленные отходы и окружающая среда / М.Г. Мелешкин, В.Н. Степанов. – К. – 1990.
97. PolimeryDegradowalne//Third international students' conference environment development engineering. – 30 may – 2 June 2002. – Cracowp. 33-38.
98. Таран А.П. Технология капсулирования гранул азотсодержащих удобрений как способ снижения экологической нагрузки от их применения / А.П. Таран //Безопасность жиндеятельности. – М. – 2003. - №3. – с. 41-43.
99. Coating composition for slow release fertilizer formulations: Пат. 5264019 США, МКИ⁵ C05П 3/10 / Gossett John R., Kirk Shanek.,; Estman Kodak Co.-№С 05 G 3/10; Заявл. 5.3.91; Опубл. 23.11.93; НКИ 71/64.07.
100. Охрана окружающей среды при производстве пластмасс и гигиена применения пластмасс/ [под ред. Т.Н. Земковой]// Охтинское научно-производственное объединение «Пластмассполимер» Л.: 1978.– с.87-93.
101. Устянич Є. Теоретичні основи капсулювання дисперсних матеріалів / Є.Устянич /Навчальний посібник // Львів. Академія друкарства, 2008. – 400 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Технічні характеристики кондуктометра *Sension 5*Діапазони вимірювань

Діапазони провідності	0 ÷ 19,99 мкСм/см; 20 ÷ 199,9 мкСм/см; 200 ÷ 1999 мкСм/см; 2 ÷ 19,99 мСм/см; 20 ÷ 199,9 мСм/см;
TDS (загальний солевміст)	0 ÷ 50000 мг/л NaCl
Солоність	0 ÷ 42 ppt (‰)
Температура	-10 ÷ 105°C

Розширення*Провідність*

0 ÷ 19,99 мкСм/см	0,01 мкСм/см
20 ÷ 199,9 мкСм/см	0,1 мкСм/см
200 ÷ 1999 мкСм/см	1 мкСм/см
2 ÷ 19,99 мСм/см	0,01 мСм/см
20 ÷ 199,9 мСм/см	0,1 мСм/см

TDS

0,00 ÷ 199,9 мг/л	0,1 мг/л
200 ÷ 1999 мг/л	1 мг/л
2 ÷ 19,99 г/л	0,01 г/л
20 ÷ 199,9 г/л	0,1 г/л

Солоність 0,1 ppt

Температура ±0,1°C

Точність

Провідність	±0,5% діапазону
Загальний солевміст	±0,5% повної шкали
Солоність	±0,1 ppt (при температурі -2 ÷ 35°C)
Температура	±0,3°C (0 ÷ 70°C); ± 1,0°C (>70 ÷ 110°C)

Фактор перерахунку для TDS: автоматичний або заданий користувачем.

Температурна компенсація:

Ручна (заданий користувачем коефіцієнт, % на °C)

Автоматична (нелінійна, по розчинам NaCl)

Екран:звичайний рідкокристалічний

Роз'єми:

5-штирковий, DIN-стандарт (з температурою);

роз'єм для мережевого адаптера.

Пристрій виводу: односкерований RS232.

ДОДАТОК Б

Значення питомої електропровідності стандартних розчинів нітроамфоски за температури 20°C

№ п/п	Концентрація розчину, кг/м ³	Питома електропровідність, μS/см
1.	0,00	0,00
2.	0,02	28,20
3.	0,04	56,41
4.	0,06	84,62
5.	0,08	112,83
6.	0,1	141,04
7.	0,12	168,25
8.	0,14	197,46
9.	0,16	225,67
10.	0,18	253,88
11.	0,20	282,08
12.	0,22	310,29
13.	0,24	338,50
14.	0,26	366,71
15.	0,28	394,92

ДОДАТОК В

Результати експериментальних досліджень кінетики біодеструкції суміші полістиролу та природного полісахариду за умов спланованих дослідів

№	Час, дні					
	0	15	30	45	60	75
	Молекулярна маса,					
1	94000	93530	92778	91086	86668	80934
2	94000	93154	92120	89018	83002	73884
3	94000	93812	93248	92214	90522	89206
4	94000	93718	92966	91744	89394	85070
	Ступінь деструкції, %					
1	0	0,5	1,3	3,1	7,8	13,9
2	0	0,9	2,0	5,3	11,7	21,4
3	0	0,2	0,8	1,9	3,7	5,1
4	0	0,3	1,1	2,8	4,9	9,5

ДОДАТОК Г

Характеристика розчинників полістиролу

Толуол $C_6H_5CH_3$ – прозора рідина, яка не містить сторонніх домішок та води.

Толуол - токсичний продукт, за ступенем дії на організм людини відноситься до 3-го класу небезпеки та при високих концентраціях пара діє наркотично. ГДК толуолу 50 мг/м^3 . Толуол горючий та пожежонебезпечний. Температура спалаху 4°C , температура самоспалаху 535°C . Засобами тушіння є неполярні вуглеводневі рідини: вода, повітряно-механічна піна середньої кратності. В приміщеннях застосовують об'ємне тушіння рідини.

Толуол використовується для розчинення алкідів, кремнійорганічної смоли, полістиролів. Толуол легше вступає в реакції заміщення по бензольному ядру, ніж бензол. Входить до складу розчинників: Р-40, Р-4, 645, 646, 647, 648.

Ацетон — перший представник гомологічного ряду аліфатичних кетонів. Безбарвна летка рідина з характерним запахом. Необмежено зміщується з водою та полярними органічними розчинниками, також в обмежених пропорціях зміщується з неполярними розчинниками. Ацетон є цінним промисловим розчинником і таким чином споживається переважна більшість ацетону.

Одна з основних небезпек при роботі з ацетоном - його легкозаймистість. Температура займання 465°C , температура спалаху -20°C . Повітряні суміші, що містять від 2,5% до 12,8% (за об'ємом) вибухонебезпечні. З цим необхідно рахуватися, так як ацетон швидко випаровується, і хмара, що утворюється, може поширитися до місця займання (нагрівання чи іскра) далеко від місця роботи з ним.

Вважається, що ацетон малотоксичний, також вважається, що він не викликає хронічних хвороб при використанні основних запобіжних заходів при роботі з ним.

Бензол — безбарвна рідина з своєрідним запахом. У воді не розчиняється. Густина — $0,879 \text{ г / см}^3$, температура плавлення — $5,5^\circ\text{C}$. Молекулярна маса = $78,11 \text{ г / моль}$ При $80,1^\circ\text{C}$ кипить, а при $5,5^\circ\text{C}$ замерзає в білу кристалічну масу. Бензол — добрий розчинник багатьох органічних речовин. У більшості органічних розчинників змішується в будь-яких відношеннях. Подібно до всіх вуглеводнів бензол горить і утворює багато кіптяви. З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші, добре змішується з ефірами, бензином та іншими органічними розчинниками, з водою утворює азеотропну суміш з температурою кипіння $69,25^\circ\text{C}$. Розчинність у воді $1,79 \text{ г / л}$ (при 25°C).

Дихлоретан (1, 2-дихлоретан, хлористий етилен) представляє собою безбарвну рідину з запахом, нагадуючим хлороформ. Температура плавлення $-35,7^\circ$, температура кипіння $83,483^\circ\text{C}$ при 760 мм. рт. ст. , 20°C при 63 мм. рт. ст. , густина $1,253 \text{ г/см}^3$. Теплота випаровування (при температурі кипіння) $7,654 \text{ ккал/моль}$, теплота плавлення $2,112 \text{ ккал/моль}$, теплоємність $30,86 \text{ ккал/моль}$ ($26,72^\circ\text{C}$). Розчинність у воді складає $0,81 \text{ мас. \%}$ (при 20°C), розчинність води в дихлоретані $0,15 \text{ мас. \%}$ (при 20°C). Азеотропна суміш з водою містить $82,9 \text{ мас. \%}$ дихлоретану; температура кипіння $71,5^\circ\text{C}$.

Дихлоретан — сильна наркотична речовина, при прийомі в середину або вдихуванні парів викликає отруєння. Допустима концентрація парів в повітрі виробничих приміщень $0,01\%$. Дихлоретан мало вогненебезпечний. Межі вибухання в повітрі $6,20 — 15,90 \text{ об. \%}$.

Етилацетат — безбарвна рухлива рідина з приємним солодкуватим запахом. Етилацетат має такі властивості: $T_{\text{самозайм}} — 486,1^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} — 77^\circ\text{C}$; діелектрична постійна — $6,11$; густина — $0,902 \text{ г/см}^3$ при 20°C ;

концентраційні межі вибуху пари у повітрі — 2,2–11,5% (за об'ємом); $T_{\text{займ}} +7,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у відкритій чашці), $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у закритій чашці); $t_{\text{замерз}} -83,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; густина пари — 3,04 (повітря = 1); розчинний у воді (1 : 10) при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, більш розчинний у воді при низьких температурах, ніж при високих; змішується з ацетоном, хлороформом, дихлорметаном, етиловим спиртом (95%), етером та з більшістю інших органічних розчинників. Етилацетат розпадається при нагріванні, перетворюючись на етиловий спирт і оцтову кислоту, з виділенням їдкого диму та подразливої пари. Він вогнебезпечний, пари можуть переміщатися на значну відстань і стати джерелом займання, може викликати «спалах полум'я». Етилацетат широко використовується як розчинник завдяки низькій вартості та малій токсичності.

ДОДАТОК Д

Д.1.Експериментальні дані кінетики вивільнення нітроамофоски з капсульованих сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну частинок за умов різної частки покриття

нітроамофоска		0,5 кг	96,1% мас	дч	2,50E-03	м		
ПК		20 г	3,9 % мас	W	2,00E-04	м3		
полістирол		0,018 кг	90 % мас	Мч, кг	2,50E-05			
лігнін		0,002 кг	10 % мас					
τ, год	0	1	2	3	5	21	23	24
μS/cm	0	1,69	3,05	6,01	12,79	65,29	69,99	74,89
C1, кг/м3	0	0,0012134	0,0021899	0,00431518	0,009183	0,046878	0,050253	0,053771
М,кг	0	2,43E-07	4,38E-07	8,63E-07	1,84E-06	9,38E-06	1,01E-05	1,08E-05
Мτ/Мо	0	9,71E-03	1,75E-02	3,45E-02	7,35E-02	3,75E-01	4,02E-01	4,30E-01

нітроамофоска	0,25	кг	дч	3,30E-03	м	ПК, %	12
полістирол	2,70E-02	кг	W	2,00E-04	м ³	ПС, %	82
лігнін	6,00E-03	кг				Лігнін, %	18
Мч, кг	3,6E-5						
τ, год	0	3	4	5	6	7	24
μS/см	0	1,23	2,14	3,62	5,22	7,42	43,32
	0	1,46	2,45	3,85	5,65	7,75	41,02
к _{сер}	0	0,8966667	2,295	3,735	5,435	7,585	42,17
С1, кг/м3	0	0,0006438	0,00164781	0,002682	0,003902	0,005446	0,030278
Мτ, кг	0	1,29E-07	3,30E-07	5,36E-07	7,80E-07	1,09E-06	6,06E-06
Мτ/Мо	0	3,58E-03	9,15E-03	1,49E-02	2,17E-02	3,03E-02	1,68E-01

нітроамфоска	0,25	кг	дч	3,0E-03	м	ПК, %	8			
полістирол	1,8E-2	кг	W	2,0E-04	м3	ПС, %	82			
лігнін	4,Е-3	кг				Лігнін, %	18			
3,60E-05										
Mo, кг	0	2	3	5	7	9	11	13	15	23
τ, год	0,02	0,14	0,17	0,2	0,29	0,48	1,62	3,99	5,44	14,83
k, μS/cm	0	0,33	0,45	0,5	0,58	0,69	1,24	2,99	3,8	10,96
	0	0,23	0,33	0,34						
k _{срр}	0	0,233	0,3166	0,346	0,435	0,585	1,43	3,49	4,62	12,895
C1, кг/м3	0	0,00016		0,00024	0,00031		0,00102	0,00250	0,00331	0,00925
	0	75	0,00022	9	2	0,00042	7	6	7	9
Mτ, кг	0	3,35E-08	4,55E-08	4,98E-08	6,25E-08	8,40E-08	2,05E-07	5,01E-07	6,63E-07	1,85E-06
	0	9,31E-04	1,26E-03	1,38E-03	1,74E-03	2,33E-03	5,70E-03	1,39E-02	1,84E-02	5,14E-02
Mτ/Mo	0	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02

Д.2.Експериментальні дані кінетики вивільнення нітроамофоски з капсульованих сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну частинок за умов різної частки різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі

нітроамофоска	0,5	кг	С1 мах	0,127	кг/м3
полістирол	1,80E-02	кг	W	1,50E-04	м3
t, год	0	2	3	4,5	5,5
μS/см	0	12,3	18,8	29,4	37,2
С1, кг/м3	0	0,0088314	0,0134984	0,0211092	0,02671
Мτ, кг	0	1,32E-06	2,02E-06	3,17E-06	4,01E-06
Мτ/Мо	0	5,30E-02	8,10E-02	1,27E-01	1,60E-01

нітроаммофоска		0,25 кг	96,5 % мас	W	1,50E-04	м3	
ПК, %	3,50%	дч, м	3,00E-03	Мч, кг	2,50E-05		
полістирол		0,0075 кг	82,4 % мас				
лігнін		0,0016 кг	17,8 % мас				
τ, год	Мч, мг	0	1	2	3	4	5 6
μS/cm	3,40E-05	0	10,29	38,28	69,34	98,14	119,14 140,64
	3,60E-05	0	12,06	37,49	66,19	92,29	111,79 132,99
	3,40E-05	0	10,82	34,2	63,4	91,9	114,9 137,2
$K_{сер}$		0	11,056667	36,6566667	66,31	94,11	115,2767 136,9433
С1, кг/м3		0	0,0079387	0,02631949	0,047611	0,067571	0,082769 0,098325
Мг, кг		0	1,19E-06	3,95E-06	7,14E-06	1,01E-05	1,24E-05 1,47E-05
Мτ/Мо		0	3,44E-02	1,14E-01	2,06E-01	2,92E-01	3,58E-01 4,25E-01

нітроаммофоска	0,25	кг	дч	3,00E-03	м	ПК, %	5
полістирол	9,75E-03	кг	W	1,50E-04	м3	ПС, %	75,2
лігнін	3,16E-03	кг				Лігнін, %	24,8
τ, год	0	1	2	3	4	5	6
μS/cm	0	16,4	49,2	90,3	131,7	166,8	198,6
	0	16,35	48,45	79,55	115,25	148,95	189,15
	0	16,375	48,825	84,925	123,475	157,875	193,875
k _{ср}							
Cl, кг/м3	0	0,0117573	0,03505635	0,060976	0,088655	0,113354	0,139202
Mτ, кг	0	1,76E-06	5,26E-06	9,15E-06	1,33E-05	1,70E-05	2,09E-05
Mτ/Mo	0	5,29E-02	1,58E-01	2,74E-01	3,99E-01	5,10E-01	6,26E-01

Д.3. Теоретичні результати кінетики вивільнення нітроамофоски з капсульованих сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну частинок за умов різної частки покриття

τ , год	0	5	10	15	20	25
ζ_n	M_t/M_0					
0,04	0	0,08017	0,16517	0,25017	0,33517	0,42017
0,08	0	0,03867	0,08367	0,12867	0,17367	0,21867
0,12	0	0,00117	0,00617	0,01117	0,01617	0,02117

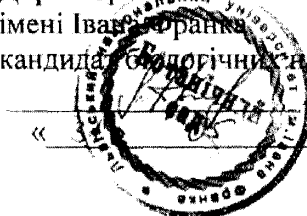
Д.4. Теоретичні результати кінетики вивільнення нітроамофоски з капсульованих сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну частинок за умов різної частки різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі

τ , год	0	2	4	6
ζ_l	M_τ/M_0			
0,1	0	0,0564	0,1152	0,174
0,18	0	0,12792	0,27696	0,426
0,24	0	0,18156	0,39828	0,615

Додаток Е

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Ботанічного саду ЛНУ
імені Івана Франка
кандидат біологічних наук, доцент
А.І.Прокопів
« 2012 р.



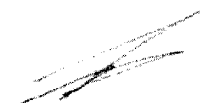

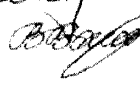

А К Т

передачі результатів дисертаційної роботи Ващук В.В.

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету - «Львівська політехніка» завідувачий кафедрою Прикладної екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Мальований М.С., к.т.н., доц. Нагурський О.А., аспірант Ващук В.В.; від Ботанічного саду ЛНУ імені Івана Франка – зав. відділом фізіології та біохімії рослин Ботанічного саду, к.б.н., старший науковий співробітник Скварко К.О. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Ващук В.В. передані для використання під час вивчення особливостей росту і розвитку інтродукованих рослин, забезпечення постійного спостереження за ними, розробки наукових основ охорони, відтворення і використання рослинних ресурсів, а саме:

1. Статистичну модель процесу біологічної деструкції полістиролу в присутності полісахариду;
2. Математичні залежності кінетики вивільнення компонентів капсульованих мінеральних добрив в залежності від товщини покриття та вмісту природнього полісахариду;
3. Дослідну партію капсульованої оболонкою на основі відходів полістиролу гранульованої нітроамофоски.

Зав. кафедрою прикладної екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф.
Доцент кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування, к.т.н., доц.
Аспірант Національного університету «Львівська політехніка»
Зав. відділом фізіології та біохімії рослин Ботанічного саду, к.б.н., старший науковий співробітник

 Мальований М.С.
 Нагурський О.А.
 Ващук В.В.
 Скварко К.О.



АКТ

про впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи аспіранта Вашук Вікторії Вадимівни «Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу» у навчальний процес на кафедрі «Прикладної екології та збалансованого природокористування» Національного університету «Львівська політехніка»

Комісія у складі:

Мальованого М.С. – завідувача кафедри ПЕП, проф., д.т.н.

Гумницького Я.М. – професора кафедри ПЕП, проф., д.т.н.

Дячка В.В. – професора кафедри ПЕП, доц., д.т.н.

Нагурського О.А. – доцента кафедри ПЕП, доц, к.т.н

цим актом засвідчується, що наукові та практичні результати дисертаційної роботи Вашук В.В. «Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу» впроваджені в навчальний процес кафедри «Прикладної екології та збалансованого природокористування» Національного університету «Львівська політехніка» у вигляді підрозділів лекційних курсів для студентів базового напрямку підготовки 040106 «Екологія, охорона навколишнього природного середовища та збалансоване природокористування»:

- Екологічно безпечні технологічні схеми капсулювання мінеральних добрив з повною регенерацією відпрацьованого розчинника - у лекційному курсі «Основи промислової екології» (проф. Дячок В.В.);

- Статистична модель процесу біодеструкції полістиролу - у лекційному курсі «Методологія досліджень та моделювання процесів очищення промислових відходів» (доц. Нагурський О.А.)

- Аналігічні залежності процесу дифузійного вивільнення нітроамфоски із капсульованих частинок – у лекційному курсі «Інженерна екологія» (проф.Гумницький Я.М.)

Завідувач кафедри «Прикладної екології та збалансованого природокористування», д.т.н., проф.

Мальований М.С.

Члени комісії:

1.Гумницький Я.М., д.т.н., проф.

2.Дячок В.В., д.т.н., проф.

3.Нагурський О.А., к.т.н., доц.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 64645

ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ
МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.11.2011.

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M.V. Paladii".

М.В. Паладій





УКРАЇНА

 (19) UA (11) 64645 (13) U
 (51) МПК (2011.01)
 C05G 3/00

 ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

 ОПИС
 ДО ПАТЕНТУ
 НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

 видається під
 відповідальність
 власника
 патенту

(54) ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

1

- (21) u201105322
 (22) 26.04.2011
 (24) 10.11.2011
 (46) 10.11.2011, Бюл.№ 21, 2011 р.
 (72) НАГУРСЬКИЙ ОЛЕГ АНТОНОВИЧ, ВАЩУК
 ВІКТОРІЯ ВАДИМІВНА
 (73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
 ПОЛІТЕХНІКА"
 (57) Полімерна дисперсія для капсулювання доб-
 рив, що містить розчинник, вторинний полістирол

2

та ініціатор біодеструкції, яка відрізняється тим,
 що як розчинник вона містить вуглець чотирихлор-
 истий, а як ініціатор біодеструкції - гідролізний
 лігнін у вигляді відходів целюлозно-паперового
 виробництва, при наступному співвідношенні ком-
 понентів, мас. %:

вуглець чотирихлористий	90,7-96,0
вторинний полістирол	3,1-7,6
гідролізний лігнін	0,9-1,7.

Корисна модель належить до галузі виробниц-
 тва мінеральних добрив, а саме легкорозчинних
 азотно-калійних добрив з речовинами, які не є до-
 бривами, і може бути використана в сільському
 господарстві.

Відома полімерна дисперсія для капсулюван-
 ня добрив, що містить розчинник та полімер, здат-
 ний до біодеструкції [патент України № 49925,
 6C05G3/00. Полімерна дисперсія для нанесення
 оболонки на гранули добрив. Хорьхлер Фон Локк-
 венген, DE, Ерхард Клау, DE, Нгуєм Кім Зон, DE,
 Варцельхан Фолькер, DE // Промислова власність.
 Офіційний бюлетень № 10, 2002]. Як полімер, зда-
 тний до біодеструкції, вона містить співполіестер,
 що містить структурні одиниці, які походять від
 аліфатичних та ароматичних (похідних) карбоно-
 вих кислот, а як розчинник використано воду, при
 наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

вода	20-90
полімер, здатний біологічно розкладати- ся	10-80.

Але складність технологічного процесу одер-
 жання полімерної дисперсії, який полягає у ство-
 ренні колоїдного розчину полімеру у воді при тем-
 пературі 110 °С в спеціально обладнаних
 агрегатах, та необхідність синтезувати нові речо-
 вини для створення полімерної композиції обумо-
 влює високу вартість відомої дисперсії, а відповід-
 но і добрив. Крім того, до складу оболонки входять
 речовини, які забруднюють навколишнє середо-
 вище, а саме ізоціанатні сполуки, алкандіоли (ети-
 ленгліколь) тощо.

Відома полімерна дисперсія для капсулюван-
 ня добрив, що містить органічний розчинник, вто-
 ринний полістирол та ініціатор біодеструкції [па-
 тент № 68811 А, Україна, МПК 7C05G3/00
 Полімерна дисперсія для капсулювання добрив.
 Мельничук В.В., Гумницький Я.М., Нагурський О.А.
 заявл. 30.10.2003., опубл. бюл. № 8. - С. 4.122].

Але як розчинник застосовують ацетон, а як
 ініціатор біодеструкції - лігнін. При використанні
 ацетону залишаються нерозчинними дрібнодис-
 персні частинки, які ускладнюють процес напилен-
 ня оболонки та знижують якість покриття. Розчин
 полістиролу в ацетоні погано змішується із ініціа-
 тором біодеструкції - лігніном, причому чистий ліг-
 нін є більш дорожчим від відходів целюлозно-
 паперового виробництва - гідролізного лігніну. Та-
 кож використання ацетону як розчинника є небез-
 печним, так як він є досить токсичним та вибухо-
 небезпечним.

В основу корисної моделі поставлено задачу
 створити полімерну дисперсію для капсулювання
 добрив, в якій використання нових компонентів -
 розчинника та ініціатора біодеструкції - забезпечи-
 ло б:

- отримання однорідного розчину, здатного
легко диспергуватися розпилюючими пристроями
в процесі нанесення покриття на поверхню части-
нок для отримання якісної рівномірної оболонки;
- зменшення вибухонебезпечності полімерної
дисперсії;
- утилізацію відходів целюлозно-паперового
виробництва - гідролізного лігніну та уникнення
при цьому забруднення навколишнього середо-
вища;

(19) UA (11) 64645 (13) U

- отримання дешевих капсульованих добрив;
- прогнозоване розкладання оболонки добрива протягом вегетаційного періоду.

Поставлена задача вирішується тим, що полімерна дисперсія для капсулювання добрив, що містить розчинник та полімер, здатний до біодеструкції, згідно з корисною моделлю, як розчинник вона містить вуглець чотирихлористий, а як полімер, здатний до біодеструкції - вторинний полістирол у вигляді відходів одноразового посуду та пакувальної тари, як ініціатор біодеструкції - гідролізний лігнін у вигляді відходів целюлозно-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.

Це дозволяє отримувати однорідний розчин, здатний легко диспергуватися розпилюючими пристроями в процесі нанесення покриття на поверхню частинок для отримання якісної рівномірної оболонки, зменшити вибухонебезпечність полімерної дисперсії, утилізувати відходи целюлозно-паперового виробництва, тим самим знизити вартість капсульованих добрив за рахунок використання відходів виробництва та забезпечити прогнозований розклад оболонки добрива протягом вегетаційного періоду, що дасть можливість ефек-

тивно їх застосовувати без забруднення навколишнього середовища.

Приклад 1. Полімерну дисперсію для капсулювання мінеральних добрив одержували простим змішуванням вуглецю чотирихлористого - 90,7 %, вторинного полістиролу - 7,6 % та гідролізного лігніну - 1,7 % (табл. приклад 1). Для одержання полімерної дисперсії як розчинник використовували вуглець чотирихлористий. Дисперсію наносили на поверхню аміачної селітри в апараті псевдозрідженого шару.

Приклади 2-4. Здійснювали аналогічно прикладу 1. Дисперсію наносили на калійну селітру, амофос та нітроамофоску (табл. приклади 2-4).

Дослідження біодеструкції оболонки капсульованих добрив проводили згідно зі стандартною методикою [Охрана окружающей среды при производстве пластмасс и гигиена применения пластмасс // Охтинское научно-производственное объединение "Пластмассполимер" под ред. Т.Н. Земковой. Л., с. 87-93].

Ступінь біодеструкції оболонки добрив протягом перших трьох місяців складає 15-25 %, що забезпечує вивільнення не менше 75 % компонентів добрива за цей період. Через шість місяців, тобто після закінчення вегетаційного періоду, ступінь біодеструкції становить приблизно 85 %, а протягом року - 100 %. Отже, застосування заявленої полімерної дисперсії не створює загрози для довкілля.

Таблиця

Склад полімерної дисперсії для капсулювання добрив

Компоненти, мас. %	Приклад			
	1	2	3	4
	аміачна селітра	калійна селітра	амофос	нітроамофоска
вуглець чотирихлористий	90,7	92,4	94,2	96
вторинний полістирол	7,6	6,2	4,6	3,1
гідролізний лігнін	1,7	1,4	1,2	0,9

(11) **64645**(19) **UA**(51) МПК (2011.01)
C05G 3/00

<p>(21) Номер заявки: u 2011 05322</p> <p>(22) Дата подання заявки: 26.04.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.11.2011</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 10.11.2011, Бюл. № 21</p>	<p>(72) Винахідники: Нагурський Олег Антонович, UA, Ващук Вікторія Вадимівна, UA</p> <p>(73) Власник: НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013, UA</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) Назва корисної моделі:

ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

(57) Формула корисної моделі:

Полімерна дисперсія для капсулювання добрив, що містить розчинник, вторинний полістирол та ініціатор біодеструкції, яка відрізняється тим, що як розчинник вона містить вуглець чотирихлористий, а як ініціатор біодеструкції - гідролізний лігнін у вигляді відходів целюлозно-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.

(11) **64645**

Пронумеровано, прошито металевими
люверсами та скріплено печаткою
2 арк.
10.11.2011

Уповноважена особа



[Handwritten signature]

(підпис)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту сільського
господарства Карпатського регіону НААН
доктор с-г. наук, членкор. НААН



Г.М.Седіло

2011 р.

А К Т

про проведення виробничої перевірки

Ми, нижчепідписані, представник Інституту сільського господарства Карпатського регіону НААН – зав. лабораторії захисту рослин Яцух К.І. та аспірант Національного університету «Львівська політехніка» Ващук В.В. склали даний акт виробничої перевірки наукової розробки «Ефективність мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі полістиролу на посівах сільськогосподарських культур».

Термін виконання: 2011р.

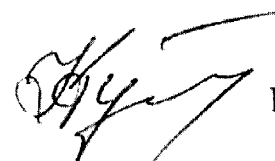
Обсяг: 0,1 га.

Культури, на яких проводилися дослідження: яра пшениця, ярий ячмінь, картопля.

Схема дослідів та результати досліджень представлені в таблицях 1-7, які додаються.

Акт складений « 06 » 09 2011р.

Зав. лабораторії захисту рослин
Інституту сільського господарства
Карпатського регіону НААН, к.б.н.

 К.І.Яцух

Аспірант Національного університету
«Львівська політехніка»

 Ващук В.В.

Таблиця 1.
Динаміка розвитку корневих гнилей та борошнистої роси на ярій пшениці
(сорт Рання 93), 2011 р.

Варіанти	Розвиток хвороби, %					
	Кореневі гнилі			Борошниста роса		
	Вихід в трубку	Колосіння	Молочна стиглість	Вихід в трубку	Колосіння	Молочна стиглість
1.Контроль (без добрив)	2,2	22,4	28,8	5,2	14,1	22,7
2.Нітроамофоска стандарт	1,2	10,8	16,5	3,8	8,2	14,8
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	0,9	12,0	13,8	2,0	5,0	10,0
НІР _{0,5}	0,4	0,6	0,8	1,1	1,2	0,9

Таблиця 2.
Динаміка розвитку септоріозу та темнобурої плямистості листя на ярій пшениці
(сорт Рання 93), 2011 р.

Варіанти	Розвиток хвороби, %					
	Кореневі гнилі			Борошниста роса		
	Вихід в трубку	Колосіння	Молочна стиглість	Вихід в трубку	Колосіння	Молочна стиглість
1.Контроль (без добрив)	8,2	14,6	23,9	7,5	14,6	20,9
2.Нітроамофоска стандарт	5,1	10,3	11,1	5,2	10,5	15,0
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	2,8	6,5	10,0	2,9	6,9	9,3
НІР _{0,5}	1,0	1,4	2,0	1,1	1,2	1,6

Таблиця 3.
Розвиток септоріозу і фузаріозу колоса на ярій пшениці (сорт Рання 93), 2011 р.

Варіанти	Розвиток хвороби (фаза розвитку – воскова стиглість), %	
	Септоріоз	Фузаріоз
1.Контроль (без добрив)	7,2	10,8
2.Нітроамофоска стандарт	3,0	8,0
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	2,2	6,4
НІР _{0,5}	0,4	1,2

Таблиця 4.
Господарська ефективність добрив на ярій пшениці (сорт Рання 93), 2011 р.

Варіанти	Урожайність, т/га
1.Контроль (без добрив)	1,7
2.Нітроамофоска стандарт	2,6
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	2,9
НІР _{0,5}	0,8

Таблиця 5.
Ураженість ярого ячменю (сорт Княжий) головними хворобами, 2011 р.

Варіанти	Розвиток хвороби, %				Поширення хвороби	
	Борошниста роса		Плямистість листя		Карликова іржа	Летюча сажка
	Вихід у трубку	Молочна стиглість	Вихід у трубку	Молочна стиглість		
1.Контроль (без добрив)	8,5	30,	3,8	17,5	2,0	8,0
2.Нітроамофоска стандарт	4,5	14,6	2,6	10,2	1,0	5,0
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	3,8	12,4	2,0	6,6	1,0	3,0
НІР _{0,5}	0,4	0,5	0,7	0,4	1,0	2,0

Таблиця 6.

Господарська ефективність добрив на яромі ячмені (сорт Княжий), 2011 р.

Варіанти	Урожайність, т/га
1.Контроль (без добрив)	1,4
2.Нітроамофоска стандарт	2,2
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	2,7
НІР _{0,5}	0,7

Таблиця 7.

Господарська ефективність добрив на картоплі (сорт Оксамит), 2011 р.

Варіанти	Урожайність, т/га
1.Контроль (без добрив)	1,1
2.Нітроамофоска стандарт	2,8
3.Нітроамофоска + полістирол+лігнін (20%)	2,95

Дзмів



d455