

№230353, заявл.25.03.81, опубл.30.06.84. 6. А.с.1421727 СССР МКИ С05В 7/00 Способ получения гранулированного сложного удобрения /Бродский А.А., Варфоломеев В.А., Морозова А.Т. и др.- №3938753/23-26, заявл. 1.08.85, опубл. 7.09.88, Бюл.№33. 7. Калимон Я.А., Тригуба О.О., Яворський В.Т. Нанесення сірчаного покриття на гранули мінеральних добрив в апараті “киплячого” шару // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2004. – № 497. – С. 26–31. 8. Патент 6080221 США, МПК⁷ С05G3/02. Vacuum coated particulate fertilizers/Moore William P.-№09/398515, заявл. 17.09.99, опубл. 27.06.00.

УДК 66.021.3: 615.015.14

О.А. Нагурський, Ю.І. Бескова

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ВИВІЛНЕННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ЧЕРЕЗ ПОЛІМЕРНУ ОБОЛОНКУ

Описано сумісне вивільнення активних компонентів через полімерну оболонку капсульованих мінеральних добрив. Розроблено математичну модель процесу екстрагування цільового компоненту з капсульованих частинок та знайдено її розв’язки.

The process joint deliverance a actives components through a polymer shell of complex mineral fertilizers. Elaborate mathematics model the process extragurovany safe component in complexes part but settle its explanatio.

Постановка проблеми. Капсульовані оболонками мінеральні добрива мають переваги перед звичайними. Насамперед, це зменшення втрат елементів живлення, а як наслідок, зменшення необхідної кількості внесення добрив. Все це сприяє зменшенню забруднення довкілля залишковими мінеральними добривами [1]. Полімерна оболонка на поверхні гранули крім сповільнення процесу розчинення може виступати частково і як селективна мембрана в силу різної інтенсивності дифузії іонів, на які дисоціюють у воді складові мінерального добрива. Це більшою мірою стосується комплексних добрив, які містять декілька груп елементів мінерального живлення рослин. Селективна здатність полімерних мембран може змінити співвідношення корисних речовин у ґрунті під час вивільнення, порівняно з некапсульованими добривами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботах [2, 3, 4] описано результати теоретичних та експериментальних досліджень вивільнення речовин через полімерну оболонку. Однак ці розробки стосуються однокомпонентних речовин і не дають змоги спрогнозувати кінетику розчинення багатокомпонентних сполук. Тому актуальним є дослідження вивільнення активних речовин різної природи компонентів через полімерну капсулу.

Мета роботи. Сумісне вивільнення активних компонентів з капсульованих частинок досліджували на частинці кулястої форми з початковим розміром R_1 , поміщеної в ємність з дистильованою водою, об’ємом W .

Масоперенос твердої фази через полімерну оболонку умовно поділяється на три стадії, переважаючий вплив з яких на кінетику процесу має друга стадія, яка починається з моменту появи на зовнішній границі оболонки розчину активного компоненту і триває до повного розчинення твердої фази [5].

Під час складання математичної моделі розглядали частинку кулястої форми (рис. 1), покрити нерозчинною оболонкою, яка не змінює своїх фізико-хімічних властивостей протягом дослідів. Оскільки досліджувана речовина дисоціює у воді на два активних іони NH_4^+ і NO_3^- , приймаємо при позначенні різних величин відповідно додаткові індекси „1” і „2”. Концентрації активних компонентів у розчиннику C_{11} і C_{12} .

У момент часу t розміри твердої фази в середині частинки зменшилися до r_1 . Простір між полімерною оболонкою і твердою фазою заповнюється розчином, концентрація якого практично дорівнює концентрації насичення C_s .

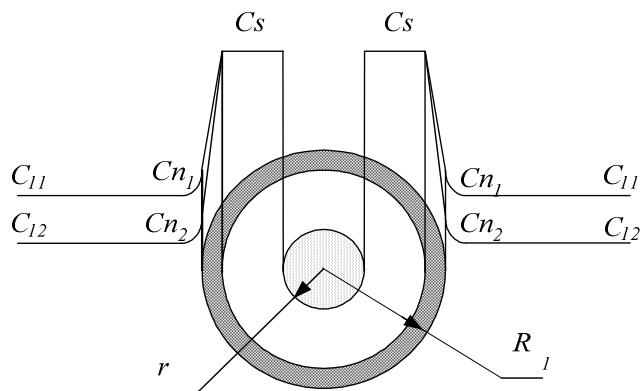


Рис. 1. Розподіл концентрацій під час екстрагування NH_4NO_3 з капсульованої частинки

Математична модель об'єднує рівняння матеріального балансу:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_T = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3)C_s + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_T + W(C_{11} + C_{12}), \quad (1)$$

де ρ_T – густина твердої фази, кг/м^3 .

Ліва частина рівняння являє собою масу твердої речовини в початковий момент часу $t=0$. Права частина – маса екстрагованої речовини в будь-який момент часу, яка складається з маси нерозчиненої речовини, маси речовини в розчині, яка знаходиться всередині капсули в просторі між R і r , та маси речовини в зовнішньому розчиннику.

Масові потоки речовини через полімерну оболонку (масопровідність) і від поверхні оболонки в рідину (масовіддача) рівні і визначають кінетику процесу

$$\begin{aligned} -\frac{dM_1}{dt} &= D_{21}4\pi R^2 \frac{C_s - C_{n1}}{\delta} = \beta_1 4\pi R^2 (C_{n1} - C_{11}) \\ -\frac{dM_2}{dt} &= D_{22}4\pi R^2 \frac{C_s - C_{n2}}{\delta} = \beta_2 4\pi R^2 (C_{n2} - C_{12}) \end{aligned} \quad (2)$$

де D_{21} , D_{22} – коефіцієнти дифузії відповідних іонів у полімерній плівці, $\text{м}^2/\text{с}$; β_1 , β_2 – коефіцієнт масовіддачі відповідних іонів від поверхні оболонки, м/с ; M_1 , M_2 – масові частки відповідних іонів, кг .

Масові частки відповідних іонів у будь-який момент часу дорівнює

$$M = M_1 + M_2 \quad (3)$$

Молярна маса амонійного іона становить 18 кг/кмоль , а нітратного – 62 кг/кмоль , відповідно $22,5$ і $77,5 \%$.

Під час написання математичної моделі вводимо такі допущення: концентрація компоненту в розчині, який знаходиться в капсулі в проміжку між твердою частинкою, що розчиняється, і полімерною оболонкою однакова і дорівнює концентрації насичення; частинка, що розчиняється, знаходиться в геометричному центрі полімерної оболонки; масоперенесення речовин відбувається з однаковою інтенсивністю по всій поверхні оболонки.

Визначення величин коефіцієнтів масовіддачі окремо нітратного та амонійного іона є складним. Процес вивільнення активних компонентів здійснювали в умовах вимушеної конвекції і враховуючи те, що лімітуючою стадією процесу є масоперенесення через оболонку, під час

написання моделі приймаємо, що концентрація іонів на зовнішній границі оболонки дорівнює концентрації в розчиннику. Тоді рівняння системи (2) з врахуванням введених допущень матимуть такий вигляд:

$$\begin{aligned} -\frac{dM_1}{dt} &= D_{21} 4\pi R^2 \frac{C_s - C_{11}}{\delta} \\ -\frac{dM_2}{dt} &= D_{22} 4\pi R^2 \frac{C_s - C_{12}}{\delta} \end{aligned} \quad (4)$$

Виразимо M_1 і M_2 через лінійний розмір r :

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{4}{3} \pi N_1 \rho_T r^3 \\ M_2 &= \frac{4}{3} \pi N_2 \rho_T r^3 \end{aligned} \quad (5)$$

Кінетичні рівняння приймуть такий вигляд:

$$\begin{aligned} -\frac{4}{3} \pi \rho_T N_1 3r^2 \left(\frac{\delta}{4\pi R^2 D_{21}} \right) \frac{dr}{dt} &= (C_s - C_{11}) \\ -\frac{4}{3} \pi \rho_T N_2 3r^2 \left(\frac{\delta}{4\pi R^2 D_{22}} \right) \frac{dr}{dt} &= (C_s - C_{12}) \end{aligned} \quad (6)$$

Виразивши концентрації C_{11} і C_{12} з рівнянь матеріального балансу через r отримаємо

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{4}{3} \pi N_1 \frac{\rho_T - C_s}{W} (R^3 - r^3) \\ C_{12} &= \frac{4}{3} \pi N_2 \frac{\rho_T - C_s}{W} (R^3 - r^3) \end{aligned} \quad (7)$$

Перепишемо систему (6) з врахуванням (7)

$$\begin{aligned} -r^2 \frac{dr}{dt} &= \frac{D_{21}}{\delta} \frac{C_s}{N_1 \rho_T} \frac{1}{a^3 + R^3} (a^3 + r^3) \\ -r^2 \frac{dr}{dt} &= \frac{D_{22}}{\delta} \frac{C_s}{N_2 \rho_T} \frac{1}{a^3 + R^3} (a^3 + r^3) \end{aligned} \quad (8)$$

де

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{W C_s}{\pi(\rho_T - C_s)} - R^3 \quad (9)$$

Після математичних перестановок, з врахуванням (8) запишемо рівняння у зручному для інтегрування вигляді

$$\begin{aligned} \int_{R_1}^r \frac{r^2 dr}{a^3 + r^3} &= K_1 \frac{4 R^2}{3 \rho_T} \frac{\pi(\rho_T - C_s)}{N_1 W} \int_0^t dt \\ \int_{R_1}^r \frac{r^2 dr}{a^3 + r^3} &= K_2 \frac{4 R^2}{3 \rho_T} \frac{\pi(\rho_T - C_s)}{N_2 W} \int_0^t dt \end{aligned} \quad (10)$$

де

$$K_1 = \frac{D_{21}^2}{\delta}, \quad K_2 = \frac{D_{22}^2}{\delta} \quad (11)$$

Проінтегрувавши систему (10), отримуємо

$$\frac{1}{3} \ln \left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r^3} \right) = K_1 \frac{C_s}{N_1 \rho_T} \frac{R^2}{a^3 + R^3} t_{21}$$

$$\frac{1}{3} \ln \left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r^3} \right) = K_2 \frac{C_s}{N_2 \rho_T} \frac{R^2}{a^3 + R^3} t_{22} \quad (12)$$

де t – час, с.

Час $t = 0$ означає в цьому випадку початок другої стадії процесу.

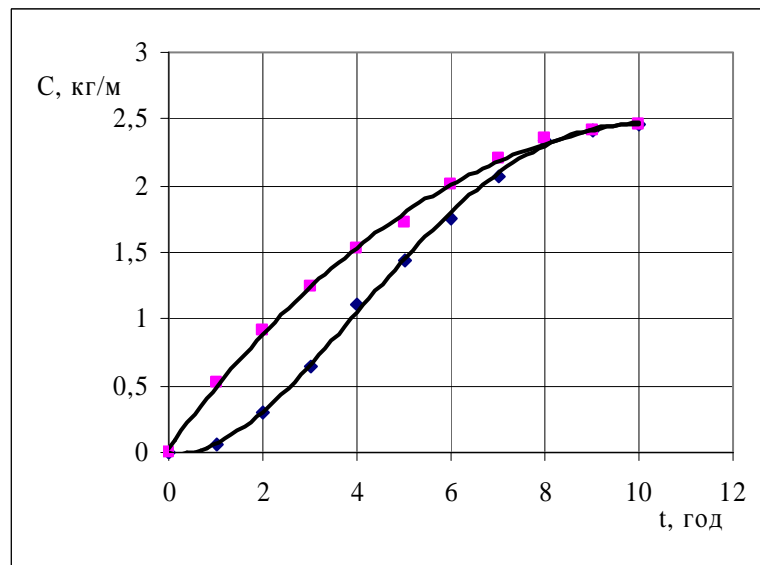


Рис.2. Кінетичні залежності вивільнення активних іонів з капсульованих частинок, покритих полімерною оболонкою: 1 – NH_4^+ , 2 – NO_3^-

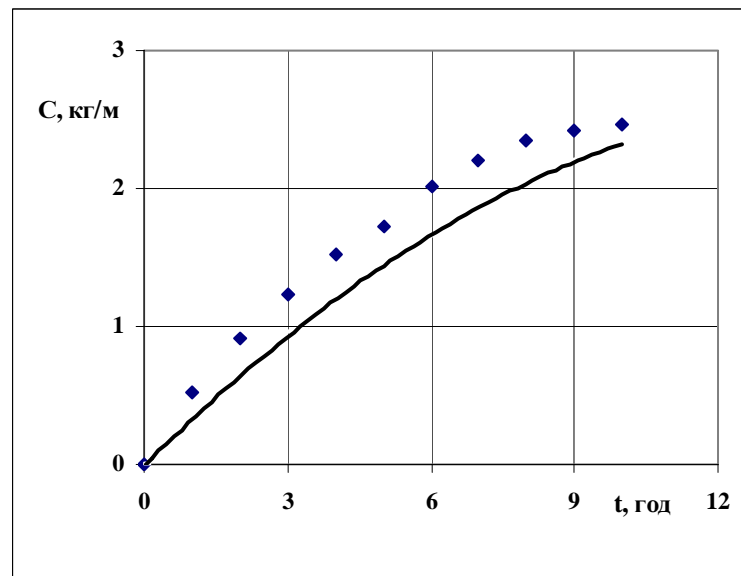


Рис. 3. Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) значень кінетики вивільнення NH_4^+ з капсульованих частинок, покритих полімерною оболонкою

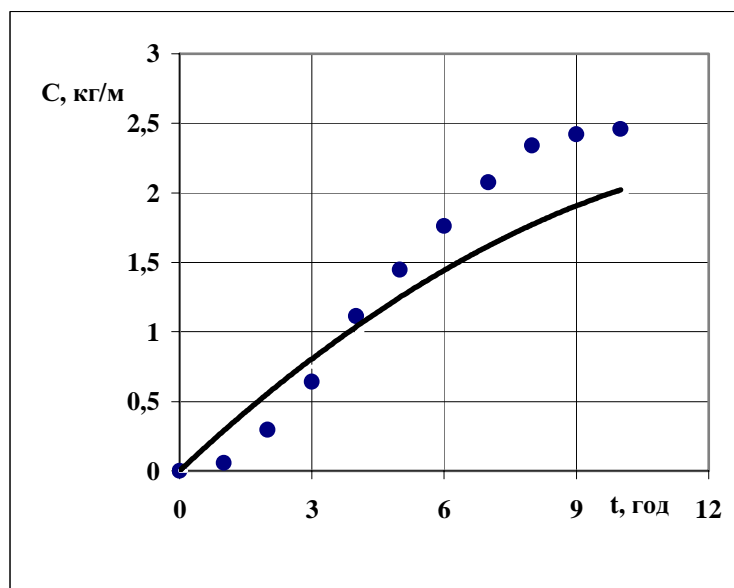


Рис. 4. Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) значень кінетики вивільнення NO_3^- з капсульованих частинок, покритих полімерною оболонкою

Рівняння (7) і (12) дозволяють встановити залежність розмірів твердої фази, що розчиняється, і часом процесу та визначити концентрацію іонів активного компоненту C_{11} і C_{12} в середовищі розчинника.

Для проведення експериментальних досліджень використовували гранули амонійної селітри промислового виробництва радіусом 3 мм. Покриття наносили з 4%-го спиртово-ацетонового розчину АФЦ.

Кінетику вивільнення нітратного та амонійного іона визначали за допомогою іонометра на лабораторній установці за методиками, описаними в [5].

Усереднені результати трьох паралельних дослідів подані в графічному вигляді на рис. 2.

Для перевірки адекватності отриманої математичної моделі процесу здійснювали теоретичний розрахунок кінетики вивільнення цільового компоненту за допомогою ЕОМ для умов експериментальних дослідів. Показане на рис. 3 і 4 порівняння експериментальних і теоретичних кінетичних залежностей, і вони вказують на задовільний їх збіг.

Розрахунок значення середньоквадратичного відхилення показав, що ця величина коливається в межах 27%.

Висновки. Відповідність розробленої математичної моделі експериментальним даним дає змогу застосовувати цей підхід для подальших досліджень вивільнення активних речовин через полімерну оболонку капсульованих багатокомпонентних сполук.

1. Winiarski A. *Metody zwiekszania wykorzystania azotu z nawozow mineralnych zwiazane z technologia ich wytwarzania I stosowania* // *Prace Nauk. ITN I NMPWr*, 40, 22, 1994. 2. Нагурський О.А., Демчук І.А., Гумницький Я.М. Массоперенос из твердой апрообразной частицы, покрытой нерастворимой полимерной оболочкой // *Теретические основы химической технологии*. – М., 1997. – Т.31. – №4. – С.380–383. 3. Мельничук В.В., Гумницький Я.М., Нагурський О.А. Дослідження міграції добрив у навколишньому середовищі // *Екотехнологии и ресурсосбережение. Научно-техн. журн.* – 2005. – №2. – С. 48–51. 4. Гумницький Я.М., Мельничук В.В., Нагурський О.А. Вплив фізико-хімічних показників середовища на швидкість розчинення мінеральних добрив // *Екотехнологии и ресурсосбережение. Научно-техн. журн.* – 2004. – №6. – С.54–58. 5. Бескова Ю.І., Попович О.Р. Методика дослідження впливу полімерної оболонки на розчинення складних мінеральних добрив // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2004. – № 516. – С.120–122.