

**ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА АКАДЕМІЯ ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ
ТА УПРАВЛІННЯ
МІНІСТЕРСТВА ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ
УКРАЇНИ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Синельніков Сергій Дмитрович

УДК 502.56/568:631.812.12

**ДИСЕРТАЦІЯ
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ
ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ ВИКОРИСТАННЯМ ЇХ ДЛЯ
КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ**

спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека, галузь знань 101 - екологія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.Д.Синельніков

(підпис,

ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Мальований Мирослав Степанович, доктор технічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України

Львів – 2020

Синельніков С.Д. Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату використанням їх для капсулювання мінеральних добрив. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 «екологічна безпека». – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2020.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради К 35.052.22. Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

В дисертаційному дослідженні розв'язана актуальне науково-практичне завдання: підвищення рівня екологічної безпеки рослинництва застосуванням мінеральних добрив пролонгованої дії, капсульованих модифікованим поліетилентерефталатом.

Досліджені еколого-технологічні аспекти утилізації відходів ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив. Встановлено, що як основа плівкотвірних композицій для створення капсульованих гранульованих мінеральних добрив різної тривалості дії можуть бути використані такі види полімерних відходів як поліетилентерефталат, поліпропілен, поліетилен, полівінілхлорид. Перевагою застосування ПЕТФ є функціонуюча система селективного збору відходів, недоліком – необхідність модифікування з ціллю забезпечення розчинення в органічних розчинниках. Встановлена залежність необхідної товщини оболонки від терміну дії капсульованого амонію нітрату за різних значень коефіцієнту дифузії у матеріалі оболонки. Експериментально досліджена дифузія розчину амонію нітрату через полімерну плівку різної товщини. На основі аналізу результатів досліджень розраховані значення коефіцієнту дифузії NH_4NO_3 через полімерні плівки. Аналіз отриманих результатів показує, що досліджувані види полімерних відходів можуть бути використані як основа плівкотвірних композицій для створення капсульованих гранульованих мінеральних добрив різної тривалості дії. Досліджені окремі стадії

утилізації відходів ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив: збір використаних виробів з ПЕТФ; первинна переробка зібраних відходів; створення плівкоутворюючої композиції; капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

Проведений аналіз технологічних рішень в процесі капсулювання мінеральних добрив оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ. Досліджена гідродинаміка нанесення покриття на дисперсні матеріали. Для проведення експериментальних досліджень використовували апарат циліндричного типу періодичної дії. У результаті проведених розрахунків отримані такі значення швидкості повітря псевдозрідження (м/с): аміачна селітра $w_{ac} = 5,6$; нітроамофоска $w_{наф} = 6,1$. Ці величини були використані у подальшому як встановлений технологічний параметр процесу капсулювання. Експериментально досліджені залежності втрат напору гранульованої нітроамофоски та аміачної селітри від швидкості псевдозріджувального повітря за різної інтенсивності зрошення. В результаті аналізу теоретичних та експериментальних результатів отримані рівняння для розрахунку зміни гідравлічного опору шару матеріалу у стані псевдозрідження в умовах зрошення у залежності від витрати рідини та величини критерію Re_* . Отримані рівняння дають змогу розрахувати зміну гідравлічного опору шару гранульованої нітроамофоски та аміачної селітри у порівнянні із сухим.

Дослідження теплообміну здійснювали за встановлених гідродинамічних умов процесу капсулювання. Експериментально встановлений розподіл температури повітря з висотою шару гранульованих мінеральних добрив у процесі капсулювання за різної витрати плівкоутворювача. Побудовані графічні залежності визначення значень коефіцієнту тепловіддачі α від повітря до поверхні частинок гранульованих мінеральних добрив у процесі капсулювання за різної витрати плівкоутворювача. Із використанням теоретичних залежностей та експериментальних даних розраховані значення коефіцієнтів тепловіддачі α та коефіцієнтів масовіддачі β під час капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

Проведені тестові дослідження капсульованих добрив згідно методики EN 13266:20. Отримані результати свідчать про те, що кінетичні криві розчинення

мають прогнозований характер, процес проходить плавно без різких спадів чи підйомів. Це слугує доказом рівномірного, якісного покриття, яке дає можливість отримувати мінеральні добрива подовженої дії із необхідним часом вивільнення.

В лабораторних умовах досліджено вплив капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунту, мікробіоту ґрунту та кінетику росту тестових рослин. Зниження рН ґрунтових зразків з добривом в порівнянні із контрольними зразками є ознакою поступового вивільнення компонентів добрива та є позитивним фактором, оскільки слабо-кисле значення рН ґрунту є оптимальним для розвитку більшості культур, як результат дотримання такого рівня рН підвищується доступність поживних речовин для рослин. Інтенсивне проростання рослин під впливом добрива зумовлювало активний фотосинтез та виведення органічних речовин, що є субстратами для розвитку великої кількості мікроорганізмів. Ймовірною причиною менш активного приросту кількості мікроорганізмів у зразках з рослинами, але без добрив є менш інтенсивні в цих умовах проростання та розвиток рослин, і відповідно, менш інтенсивна секреція органічних речовин продуктів фотосинтезу, що поступали у ґрунт менш активно. Дослідження кінетики росту тестових рослин підтвердили, що найефективнішими є капсульовані ПЕТФ добрива.

Проведений теоретичний аналіз балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроecosистемах та кількість втрат незасвоєних елементів живлення від цих видів мінеральних добрив у довкілля. Встановлено, що у випадку використання капсульованих добрив замість гранульованих, забруднення довкілля залишковими, незасвоєними рослинами добривами зменшується майже в 4 рази.

Проведені польові агроecологічні дослідження застосування капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив в агроecosистемах таких культур як картопля, соя та кукурудза. Застосування капсульованих мінеральних добрив пролонгованої дії показало значно вищу ecологічну та агрономічну ефективність в порівнянні із гранульованими добривами для всіх досліджуваних культур.

Проведена оцінка екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ. Для всіх досліджуваних культур коефіцієнт ефективності використання добрива значно вищий для капсульованих добрив у порівнянні із гранульованими (максимально - більше, ніж у 4 рази). За меншої кількості внесеної діючої речовини врожайність на ділянках, де внесені капсульовано добрива, значно вища.

Ключові слова: екологічна безпека, капсульовані мінеральні добрива, агроекологічні дослідження, кінетика росту тестових рослин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Innovative creation technologies for the growth substrate based on the man-made waste – perspective way for Ukraine to ensure biological reclamation of waste dumps and quarries/ I. Tymchuk, M. Malovanyu, O. Shkvirko, V. Zhuk, A. Masikevych, S. Synelnikov. *International Journal of Foresight and Innovation Policy*. Vol.14, №2/3/4 - 2020. - P.248-263.
2. Utilization of sorted secondary PET waste - raw materials in the context of sustainable development of the modern city/ M.S.Malovanyu, S.D.Synelnikov, O.A.Nagurskiy, K.M.Soloviy, I.S.Tymchuk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2020, 907 (2020) 012067 IOP Publishing. P.1-5.
3. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив Нагурський О.А., Мальований М.С., Синельніков С.Д., Ващук В.В. *Науковий вісник НЛТУ України*. Вип. 25.8. – 2015. – С. 139 - 145.
4. Prospect of using pet waste for environmentally friendly mineral fertilizers/ Malovanyu M., Nagurskiy O., Synelnikov S., Vashchuk V. *Environmental problems*. Vol.1, № 1. – 2016. – P. 19–22.
5. Improvement of environmental safety of agricultural systems as a result of encapsulated mineral fertilizers implementation/ S.Synelnikov, K.Soloviy, M.Malovanyu, I.Tymchuk, O.Nahurskyu. *Environmental problems*. Vol.4, № 4. – 2019. – P. 222–228.
6. Nagursky O. Study of the properties of anp fertilizer encapsulated with the use of modified waste of pet/ O.Nagursky, M.Malovanyu, S.Sinelnikov, I.Tymchuk, G.Krylova. *Environmental problems*. Vol.5, № 1. – 2020. – P. 35-38.
7. Технологічні аспекти капсулювання нітроамофоски плівкою на основі модифікованого ПЕТФ/ О.А. Нагурський, І.С.Тимчук, М.С.Мальований, С.Д. Синельніков, Г.В. Крилова. *Науковий вісник НЛТУ України*. Т.30, №2 – 2020. – С. 77-82.

8. Theoretical and practical aspects of the efficiency of application of mineral fertilizers encapsulated with polyethylene terephthalate/ S. Synelnikov, M. Malovanyu, O. Nahurskyu, L. Luchyt, K. Petrushka, I. Tymchuk, O. Stokalyuk. *Environmental problems*. Vol.5, № 2. – 2020. – p. 95 - 101.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Синельніков С.Д., Ващук В.В. *V-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology - 2015)*, 26-26 вересня, 2015. Збірник наукових праць. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД» 2015. С. 181.
10. Технологічні аспекти отримання плівкотвірних композицій з відходів пет-пластику для капсулювання мінеральних добрив / О.А. Нагурський, С.Д. Синельніков. *4-й міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.»* Збірник матеріалів. – Львів, 21-23 вересня 2016 р. С. 130.
11. Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату шляхом використанням їх для капсулювання мінеральних добрив / М.С.Мальований, С.Д.Синельніков, О.А.Нагурський, І.С.Тимчук, С.Б.Мараховська, В.В.Попович. *5-й Міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.* Збірник матеріалів. - Львів, 26–29 вересня 2018 р. С. 147.
12. Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Синельніков С.Д., Мальований М.С., Нагурський О.А., Тимчук І.С. *VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology – 2019)*, збірник наукових праць. -Вінниця, 25–27 вересня 2019 р. С. 205.
13. Екологічно безпечні капсульовані мінеральні добрива пролонгованої дії / Мальований М. С., Синельніков С. Д., Тимчук І. С., Нагурський Н. О. *Проблеми екології та енергозбереження*, матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції 20–22 вересня 2019 р. -Миколаїв 2019. С. 93–94.

14. Розкриття проблеми застосування інноваційних типів капсульованих добрив пролонгованої дії в навчальному курсі агроєкологія / О.І.Мороз, М.С.Мальований, С.Д.Синельников, О.А.Нагурський, І.М.Петрушка, І.С.Тимчук. Всеукраїнська науково-методична конференція «Управління якістю підготовки фахівців». Одеса ТЕС 2019 р. С. 114.
15. Застосування капсульованих мінеральних добрив – перспективний шлях підвищення екологічної безпеки агроєкосистем / Мороз О.І., Мальований М.С., Синельников С.Д., Тимчук І.С., Нагурський О.А., Петрушка І.М., Шквірко О.П. Збірник наукових праць XVII міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки» 02-04 жовтня 2019р. -Кременчук 2019р. С. 125-128.
16. Екологічнобезпечні капсульовані добрива пролонгованої дії / Мальований М.С. Нагурський О.А. Тимчук І.С. Синельников С.Д. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасний стан і перспективи розвитку ландшафтної архітектури, садово-паркового господарства, урбоекології та фіто меліорації». м. Львів, 4-5 квітня 2019р. С.271
17. Застосування капсульованих мінеральних добрив – шлях до підвищення рівня екологічної безпеки агротехнологій/ Синельников С., Мальований М., Нагурський О., Тимчук І. *Сталий розвиток – стан та перспективи*: матеріали II міжнародного наукового симпозіуму, 12-15 лютого 2020 р. Львів-Славське, 2020. URL: http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2019/19110/importantdoc/sdev2020proceedings_1.pdf (дата звернення: 01.03.2020).
18. Охорона навколишнього середовища в агроєкосистемах в результаті застосування капсульованих мінеральних добрив/С.Д.Синельников, М.С.Мальований, О.А.Нагурський, І.С.Тимчук, Andriy Malovanyu. *Авіація, промисловість, суспільство*: матеріали I міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 60-річчю КЛК ХНУВС, 14 травня 2020 р. Кременчук, 2020. С.323.

19. Забезпечення утилізації відсортованих твердих побутових відходів – неодмінна умова сталого розвитку сучасного міста/ М.С.Мальований, О.А.Нагурський, С.Д.Синельніков, І.С.Тимчук *Інноваційні технології в архітектурі і дизайні: матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції*, 21 - 22 травня 2020р. Харків, 2020. С.257 – 259.
20. Синельніков С., Jozwiakowska K., Тимчук І., Мальований М., Нагурський О. Екологізація агропромислового комплексу внаслідок впровадження капсульованих мінеральних добрив/ С.Синельніков, К.Jozwiakowska, І.Тимчук, М.Мальований, О.Нагурський. *Регіональні проблеми охорони довкілля: матеріали міжнародної наукової конференції молодих вчених*, 1 - 3 червня 2020р. Одеса, 2020. С.143 – 145.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

21. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Ващук В.В., Мальований М.С., Синельніков С.Д. *Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого–економічних, туристичних та екоінформаційних систем.* – Львів: В–во Львівської політехніки, 2015. – 340 с. – С. 250-258.
22. Використання капсульованих мінеральних добрив – ефективний спосіб попередження забруднення агроecosystem / М.С.Мальований, О.А.Нагурський, О.Д.Синельніков, В.В.Ващук, І.С.Тимчук. *Соціо-еколого-економічний розвиток агропродовольчої сфери України в сучасних умовах: проблеми та шляхи їх розв'язання: монографія* – Одеса: Астропринт, 2015. С. 274 - 285.
23. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив. Патент на корисну модель UA 142218/Мальований М.С., Синельніков С.Д., Тимчук І.С., Нагурський О.А., Канда М.І., Шквірко О.М. МПК C05F 3/00 (2020.01) Номер заявки u 2019 10785; дата подання заявки 31.10.2019; дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня 25.05.2020, бюл. № 10.

S.D.Synelnikov. Environmentally safe utilization of polyethylene terephthalate waste using them for encapsulation of mineral fertilizers. - Qualifying research paper based on manuscript copyright

A thesis for an academic degree of Candidate of Technical Sciences (PhD) in Speciality 21.06.01 "Environmental Safety". – National University "Lviv Polytechnics" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

Thesis defence will take place at the meeting of the Specialized Academic Board K 35.052.22. of the National University "Lviv Polytechnics" of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

In the thesis research actual scientific and practical task is solved: increasing environmental safety level of plant growing by applying the mineral fertilizers of the prolonged action encapsulated by the modified polyethylene terephthalate.

Environmental and technological aspects of PET waste disposal in the production of encapsulated mineral fertilizers have been studied. It is established that such types of polymer waste as polyethylene terephthalate, polypropylene, polyethylene, polyvinyl chloride can be used as a basis for film-forming compositions for the creation of encapsulated granular mineral fertilizers of different action duration. The advantage of using PET is a functioning system of selective waste collection, the disadvantage is the need to modify in order to ensure dissolution in organic solvents. The dependence of the required shell thickness on the duration of encapsulated ammonium nitrate at different values of the diffusion coefficient in the shell material is established. Diffusion of ammonium nitrate solution through a polymer film of different thickness was experimentally investigated. Based on the analysis of the research results, the values of the diffusion coefficient NH_4NO_3 through polymer films were calculated. The analysis of the obtained results shows that the studied types of polymer waste can be used as a basis for film-forming compositions to create encapsulated granular mineral fertilizers of different duration. Separate stages of PET waste utilization in the production of encapsulated mineral fertilizers have been studied: collection of used PET products; primary collected

waste processing; creation of a film-forming composition; granular mineral fertilizers encapsulation.

The analysis of technological decisions in the process of mineral fertilizers encapsulation by a cover on the basis of the modified PET is carried out. The hydrodynamics of coating on dispersed materials is investigated. A cylindrical device of periodic action was used for experimental research. As a result of the calculations, the following values of the fluidization air velocity (m / s) were obtained: ammonium nitre $w_{an} = 5,6$; nitroammophoska $w_{naf} = 6,1$. These values were used later as a set technological parameter of the encapsulation process. The dependences of the pressure losses of granular nitroammophoska and ammonium nitre on the velocity of fluidizing air at different intensities of irrigation have been experimentally investigated. As a result of the analysis of theoretical and experimental results the equations for calculation of hydraulic resistance change of material layer in a fluidization state under the conditions of irrigation depending on liquid expense and Re_z criterion size are received. The obtained equations make it possible to calculate the change in the hydraulic resistance of the layer of granular nitroammophoska and ammonium nitrate in comparison with the dry layer.

Heat transfer studies were performed under the established hydrodynamic conditions of the encapsulation process. The distribution of air temperature with the height of the layer of granular mineral fertilizers in the encapsulation process at different flow rates of the film former has been experimentally established. Graphical dependences on determination of heat transfer coefficient α values from air to a surface of the granulated mineral fertilizers particles in the course of encapsulation at various film- former expenses are constructed. Using theoretical dependences and experimental data, the heat transfer coefficients α and mass transfer coefficients β values during encapsulation of granular mineral fertilizers were calculated.

Test studies of encapsulated fertilizers have been carried out according to the method of EN 13266: 20. The obtained results indicate that the kinetic dissolution curves have a predictable character, the process runs smoothly without sharp declines or rises. This

serves as proof of a uniform, high-quality coating which makes it possible to obtain mineral fertilizers of prolonged action with the required release time.

Under laboratory conditions, the effect of encapsulated PET mineral fertilizers on changes in soil pH, soil microbiota and growth kinetics of test plants were studied. Lowering the pH of soil samples with fertilizer compared to control samples is a sign of gradual release of fertilizer components and is a positive factor, as slightly acidic soil pH is optimum for most crops, as a result of maintaining this pH level increases nutrient availability for plants. Intensive germination of plants under the influence of fertilizers led to active photosynthesis and secretion of organic matter which are substrates for the development of a large number of microorganisms. The probable cause of less active increase in the number of microorganisms in samples with plants, but without fertilizers is less intense in these conditions, germination and development of plants, and, accordingly, less intense secretion of organic matter by photosynthesis products entering the soil less actively. Studies of the growth kinetics of test plants have confirmed that the most effective are encapsulated PET fertilizers.

A theoretical analysis of the balance ratios on the use of different types of mineral fertilizers in agroecosystems and the amount of undigested nutrients loss from these mineral fertilizers types in the environment. It is established that in the case of using encapsulated fertilizers instead of granular, environmental pollution by residual, undigested plant fertilizers is reduced by almost 4 times.

Field agroecological studies have been conducted on the use of encapsulated PET mineral fertilizers in agroecosystems of crops such as potatoes, soybeans and corn. The use of encapsulated mineral fertilizers with prolonged action showed significantly higher environmental and agronomic efficiency compared to granular fertilizers for all studied crops.

The environmental and agronomic efficiency on the use of mineral fertilizers encapsulated in PET was evaluated. For all studied crops, the efficiency of fertilizer use is much higher for encapsulated fertilizers compared to granular (maximum - more than 4

times). With a smaller amount of applied active substance, the yield in areas where fertilized fertilizers are applied is much higher.

Key words: environmental safety, encapsulated mineral fertilizers, agroecological researches, growth kinetics of test plants.

LIST OF PUBLICATIONS

Scientific works, in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Innovative creation technologies for the growth substrate based on the man-made waste – perspective way for Ukraine to ensure biological reclamation of waste dumps and quarries/ I. Tymchuk, M. Malovanyy, O. Shkvirko, V. Zhuk, A. Masikevych, S. Synelnikov. *International Journal of Foresight and Innovation Policy*. Vol.14, №2/3/4 - 2020. - P.248-263.
2. Utilization of sorted secondary PET waste - raw materials in the context of sustainable development of the modern city/ M.S.Malovanyy, S.D.Synelnikov, O.A.Nagurskiy, K.M.Soloviy, I.S.Tymchuk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2020, 907 (2020) 012067 IOP Publishing. P.1-5.
3. Zastosuvannya polimernykh vidkhodiv dlia kapsuliuвання mineralnykh dobryv Nahurskyi O.A., Malovanyi M.S., Synelnikov S.D., Vashchuk V.V. *Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy*. Vyp. 25.8. – 2015. – S. 139-145.
4. Prospect of using pet wste for environmentally friendly mineral fertilizers/ Malovanyy M., Nagyrskiy O., Synelnikov S., Vashchuk V. *Environmental problems*. Vol.1, № 1. – 2016. – P. 19–22.
5. Improvement of environmental safety of agricultural systems as a result of encapsulated mineral fertilizers implementation/ S.Synelnikov, K.Soloviy, M.Malovanyy, I.Tymchuk, O.Nahurskyy. *Environmental problems*. Vol.4, № 4. – 2019. – P. 222–228.
6. Nagursky O. Studying the properties of granulated anp fertilizer encapsulated with pet-based shell/ O.Nagursky, M.Malovanyy, S.Sinelnikov, I.Tymchuk, G.Krylova. *Environmental problems*. Vol.5, № 1. – 2020. – P. 35-38.
7. Tekhnolohichni aspekty kapsuliuвання nitroamofosky plivkoiu na osnovi modyfikovanoho PETF/ O.A. Nahurskyi, I.S.Tymchuk, M.S.Malovanyi, S.D. Synelnikov, H.V. Krylova. *Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy*. Vyp. 28.8. – 2020. – S. 77-82.

8. Theoretical and practical aspects of the efficiency of application of mineral fertilizers encapsulated with polyethylene terephthalate/ S. Synelnikov, M. Malovanyy, O. Nahurskyy, L. Luchyt, K. Petrushka, I. Tymchuk, O. Stokalyuk. *Environmental problems*. Vol.5, № 2. – 2020. – p. 95 - 101.

Scientific works, testifying the approbation of dissertation materials

9. Zastosuvannya polimernykh vidkhodiv dlia kapsuliuвання mineralnykh dobryv / Nahurskyi O.A., Synelnikov S.D., Vashchuk V.V. *V-y Vseukrainskyi zizd ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu (Ekolohiia/Ecology - 2015)*, 26-26 veresnia, 2015. Zbirnyk naukovykh prats. – Vinnytsia: TOV «Nilan-LTD» 2015. S. 181.
10. Tekhnolohichni aspekty otrymannia plivkotvirnykh kompozytsii z vidkhodiv pet-plastyku dlia kapsuliuвання mineralnykh dobryv / O.A. Nahurskyi, S.D. Synelnikov. 4-y mizhnarodnyi konhres «Zakhyst navkolyshnoho seredovyscha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia.» Zbirnyk materialiv. – Lviv, 21-23 veresnia 2016 r. S. 130.
11. Ekolohichno bezpechna utylizatsiia vidkhodiv polietylentereftalatu shliakhom vykorystanniam yikh dlia kapsuliuвання mineralnykh dobryv / M.S.Malovanyi, S.D.Synelnikov, O.A.Nahurskyi, I.S.Tymchuk, S.B.Marakhovska, V.V.Popovych. 5-y Mizhnarodnyi konhres zakhyst navkolyshnoho seredovyscha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia. Zbirnyk materialiv. -Lviv, 26–29 veresnia 2018 r. S. 147.
12. Otsinka mozhyvosti zastosuvannia polimernykh vidkhodiv dlia kapsuliuвання mineralnykh dobryv / Synelnikov S.D., Malovanyi M.S., Nahurskyi O.A., Tymchuk I.S.VII-y Vseukrainskyi zizd ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu (Ekolohiia / Ecology – 2019, zbirnyk naukovykh prats. -Vinnytsia, 25–27 veresnia 2019 r. C. 205.
13. Ekolohichno bezpechni kapsulovani mineralni dobryva prolonhovanoi dii / Malovanyi M. S., Synelnikov S. D., Tymchuk I. S., Nahurskyi N. O. Problemy ekolohii ta enerhozberezhennia, materialy XIII Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii 20–22 veresnia 2019 r. -Mykolaiv 2019. C. 93–94.

14. Rozkryttia problemy zastosuvannia innovatsiinykh typiv kapsulovanykh dobryv prolonhovanoi dii v navchalnomu kursi ahroekolohiia / O.I.Moroz, M.S.Malovanyi, S.D.Synelnykov, O.A.Nahurskyi, I.M.Petrushka, I.S.Tymchuk. Vseukrainska naukovo-metodychna konferentsiia «Upravlinnia yakistiu pidhotovky fakhivtsiv». Odesa TES 2019 r. S. 114.
15. Zastosuvannia kapsulovanykh minerilnykh dobryv – perspektyvnyi shliakh pidvyshchennia ekolohichnoi bezpeky ahroekosystem / Moroz O.I., Malovanyi M.S., Synelnykov S.D., Tymchuk I.S., Nahurskyi O.A., Petrushka I.M., Shkvirko O.P. Zbirnyk naukovykh prats XVII mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «Problemy ekolohichnoi bezpeky» 02-04 zhovtnia 2019 r. - Kremenchuk 2019 r. S. 125-128.
16. Ekolohobezpechni kapsulovani dobryva prolonhovanoi dii / Malovanyi M.S. Nahurskyi O.A. Tymchuk I.S. Synelnikov S.D. Materialy Mizhnarodnoi naukovopraktychnoi konferentsii «Suchasnyi stan i perspektyvy rozvytku landshaftnoi arkhitektury, sadovo-parkovoho hospodarstva, urboekolohii ta fito melioratsii». m. Lviv, 4-5 kvitnia 2019 r. S.271.
17. Zastosuvannia kapsulovanykh mineralnykh dobryv – shliakh do pidvyshchennia rivnia ekolohichnoi bezpeky ahrotekhnolohii/ Synelnikov S., Malovanyi M., Nahurskyi O., Tymchuk I. Stalyi rozvytok – stan ta perspektyvy: materialy II mizhnarodnoho naukovooho sympoziumu, 12-15 liutoho 2020 r. Lviv-Slavske, 2020. URL:http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2019/19110/importantdoc/sdev2020proceedings_1.pdf (data zvernennia: 01.03.2020).
18. Okhorona navkolyshnoho seredovyscha v ahroekosystemakh v rezultati zastosuvannia kapsulovanykh mineralnykh dobryv/S.D.Synelnikov, M.S.Malovanyi, O.A.Nahurskyi, I.S.Tymchuk, Andriy Malovanyy. *Aviatsiia, promyslovis, suspilstvo*: materialy I mizhnarodnoi naukovopraktychnoi konferentsii, prysviachenoj 60-richchiu KLV KhNUVS, 14 travnia 2020 r. Kremenchuk, 2020. S.323.

19. Zabezpechennia utylizatsii vidsortovanykh tverdykh pobutovykh vidkhodiv – neodminna umova staloho rozvytku suchasnoho mista/ M.S.Malovanyi, O.A.Nahurskyi, S.D.Synelnikov, I.S.Tymchuk *Innovatsiini tekhnologii v arkhitekturi i dyzaini: materialy VI mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii*, 21 - 22 travnia 2020r. Kharkiv, 2020. S.257 – 259.
20. Synelnikov S., Jozwiakowska K., Tymchuk I., Malovanyi M., Nahurskyi O. Ekolohizatsiia ahropromyslovoho kompleksu vnaslidok vprovadzhennia kapsulovanykh mineralnykh dobryv/ S.Synelnikov, K.Jozwiakowska, I.Tymchuk, M.Malovanyi, O.Nahurskyi. *Rehionalni problemy okhorony dovkillia: materialy mizhnarodnoi naukovo konferentsii molodykh vchenykh*, 1 - 3 chervnia 2020r. Odesa, 2020. S.143 – 145.

Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation:

21. Zastosuvannia polimernykh vidkhodiv dlia kapsuliuвання mineralnykh dobryv / Nahurskyi O.A., Vashchuk V.V., Malovanyi M.S., Synelnikov S.D. Rozvytok i vidtvorennia resursnoho potentsialu subiektiv ekoloho–ekonomichnykh, turystychnykh ta ekoinformatsiinykh system. – Lviv: V–vo Lvivskoi politekhniki, 2015. – 340 s. – S. 250-258.
22. Vykorystannia kapsulovanykh mineralnykh dobryv – efektyvnyi sposib poperedzhennia zabrudnennia ahroekosystem / M.S.Malovanyi, O.A.Nahurskyi, O.D.Synelnikov, V.V.Vashchuk, I.S.Tymchuk. Sotsio-ekoloho-ekonomichnyi rozvytok ahroprodovolchoi sfery Ukrainy v suchasnykh umovakh: problemy ta shliakhy yikh rozviazannia: monohrafiia – Odesa: Astroprynt, 2015. S. C. 274 - 285.
23. Polimerna dyspersiia dlia kapsuliuвання dobryv. Patent na korysnu model UA 142218/Malovanyi M.S., Synelnikov S.D., Tymchuk I.S., Nahurskyi O.A., Kanda M.I., Shkvirko O.M. MPK C05F 3/00 (2020.01). Nomer zaiavky u 2019 10785; data podannia zaiavky 31.10.2019; data publikatsii vidomostei pro vydachu patentu ta nomer biuletenu 25.05.2020, biul. № 10.

З М І С Т

	стор.
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	27
1.1. Проблеми забруднення агроecosистем мінеральними добривами	27
1.1.1. Мінеральні добрива в агроecosистемах	27
1.1.2. Негативний вплив мінеральних добрив на агроecosистеми та його наслідки	31
1.2. Капсулювання добрив полімерними плівками як метод зменшення забруднення незасвоєними рослинами елементів живлення агроecosистемами та метод утилізації пластикових відходів	37
1.3. Області використання пластмасових виробів	40
1.4. Моніторинг локалізації відходів ПЕТ-пластику	42
1.5. Перспективні технології утилізації ПЕТ-пластику	45
1.6. Цілі та завдання досліджень	51
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ.	53
МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	
2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження	53
2.2. Характеристика речовин, які використовувалися у дослідженнях	54
2.2.1. Поліетилентерефталат	54
2.2.2. Амонію нітрат (аміачна селітра)	55
2.2.3. Нітроамофоска .	56
2.3. Методика проведення експериментальних досліджень	57
2.3.1. Методика та апаратура проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту	57
2.3.2. Визначення проникності полімерних матеріалів	59
2.3.3. Методика модифікування ПЕТФ-відходів	60
2.3.4. Методика покриття твердих частинок в апараті киплячого шару та дослідження теплообміну	62

стор.

2.4.	Методика лабораторних досліджень впливу капсульованих мінеральних добрив на біоценоз	65
2.4.1.	Методика дослідження впливу мінеральних добрив на рН ґрунту	65
2.4.2.	Методика досліджень впливу мінеральних добрив на мікробіоту ґрунту	66
2.4.3.	Дослідження впливу мінеральних добрив на кінетику росту тестових рослин	68
2.5.	Методика проведення польових досліджень	69
2.6.	Висновки до другого розділу	70
РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГО-ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПЕТФ У ВИРОБНИЦТВІ КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ		71
3.1	Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив	72
3.2	Збір та первинна переробка відходів ПЕТФ	80
3.3	Приготування плівкоутворювальної композиції	82
3.4	Дослідження властивостей капсульованої оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ нітроамофоски	84
3.5	Висновки та узагальнення до третього розділу	90
РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ В ПРОЦЕСІ КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ОБОЛОНКОЮ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПЕТФ		92
4.1.	Гідродинаміка нанесення покриття на дисперсні матеріали	93
4.2.	Тепломасообмін капсулювання мінеральних добрив оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ	100
4.3.	Тестові дослідження капсульованих добрив	104
4.4.	Висновки та узагальнення до четвертого розділу	105

РОЗДІЛ 5. АГРОЕКОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	107
5.1 Лабораторні агроекологічні дослідження	107
5.1.1. Дослідження впливу мінеральних добрив на рН ґрунту	107
5.1.2. Досліджень впливу мінеральних добрив на мікробіоту	108
5.1.3. Дослідження впливу мінеральних добрив на кінетику росту тестових рослин	111
5.2 Аналіз балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроecosистемах	117
5.3 Кліматичні умови періоду польових досліджень 2018 року	120
5.4. Вплив мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ, на агроecosистему картоплі	121
5.5. Вплив капсульованих ПЕТ мінеральних добрив на агроecosистему сої сорту Іванка	125
5.6. Вплив мінеральних добрив, капсульованих ПЕТ, на агроecosистему кукурудзи гібриду Делітоп	130
5.7. Оцінка екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТ	134
5.8. Висновки та узагальнення до розділу	136
ВИСНОВКИ	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	142
ДОДАТКИ	169

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ**

ПЕТФ, ПЕТ	Поліетилентерефталат
КД	Капсульоване добриво
ДЕГ	Диетиленгліколь
ГД	Гранульоване добриво
НРК	Комплексні мінеральні добрива
K_{ef}	коефіцієнт ефективності використання добрива
НІР	найменша істотна різниця

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Мінеральні добрива є одним із найефективніших і на сьогоднішній день незамінним засобом збільшення урожайності та поліпшення якості окремих параметрів продукції традиційного рослинництва. Застосовуючи мінеральні добрива за науково обґрунтованими рекомендаціями аграрії керують процесом живлення рослин, підвищують якість урожаю та родючість сільськогосподарських рослин, покращують фізико-хімічні та біологічні властивості ґрунту. Згідно даних наукових досліджень вчених - аграріїв науково обґрунтоване застосування мінеральних добрив дозволяє збільшити врожай основних сільськогосподарських культур в середньому на 40 - 50 %. Але існують і негативні наслідки застосування мінеральних добрив - значний вплив на навколишнє природне середовище внаслідок забруднення компонентів агроєкосистем елементами живлення, які не засвоїлись рослинами. Незасвоєні рослинами водорозчинні мінеральні солі добрив потрапляють у водойми, а сполуки нітрогену, які легко розкладаються в природніх умовах – ще і в атмосферу у вигляді оксидів нітрогену. Згідно оцінок науковців частка засвоєння рослинами елементів живлення складає біля 0,4 - 0,6. Це означає, що майже половина внесених в ґрунти мінеральних добрив не бере участі у малому біотичному циклі кругообігу, а забруднює агроєкосистеми. Таким чином, внесення надмірної кількості мінеральних добрив (чого практично неможливо уникнути із позицій забезпечення рослин необхідною кількістю елементів живлення) спричиняє значний негативний вплив на довкілля, рільничу продукцію, фауну а також і на здоров'я населення. Одним із ефективних методів зменшення негативного впливу від застосовуваних мінеральних добрив є використання нових форм – капсульованих добрив із пролонгованою дією. Такі добрива забезпечують вивільнення елементів живлення через оболонку капсули впродовж всього вегетаційного періоду рослин. Одночасно таким методом зменшуються частота та обсяг внесення добрив, запобігається міграція елементів живлення за границі малого біотичного циклу агроєкосистем, попереджується потрапляння незасвоєних елементів живлення у інші компоненти агроландшафтів.

Масове застосування капсульованих мінеральних добрив гальмується значною вартістю матеріалів капсул та складністю технологій нанесення покриттів. Можна було б значно зменшити вартість добрив у випадку застосування як компоненту капсулоутворюючого матеріалу полімерних відходів. У цьому випадку вдалось би не тільки отримати недорогий матеріал для капсулювання, але й вирішити питання утилізації полімерних відходів. Саме такому комплексному підходу: використанню полімерних відходів для створення капсули добрив пролонгованої дії, чим досягається мінімізація екологічної небезпеки від застосування мінеральних добрив та утилізація самих полімерних відходів, присвячені дослідження цієї дисертаційної роботи. Як перспективний полімерний відхід досліджувався модифікований поліетилтерефталат (для позначення якого повсемісно використовується аббревіатура ПЕТ або ПЕТФ).

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління, основні положення дисертаційної роботи виконувались згідно із програмою Державного фонду охорони навколишнього природного середовища по КПКВК 2401270 «Комплексна реалізація державної екологічної політики, здійснення природоохоронних заходів» (№ держреєстрації 0114U001222). Дисертаційна робота відповідає також науковому напрямку кафедри «Екологія та збалансоване природокористування» Національного університету "Львівська політехніка" «Природоохоронні технології з використанням природних дисперсних сорбентів та мінеральних добрив пролонгованої дії» і виконувалась згідно із тематикою науково-дослідницької роботи НУ «Львівська політехніка» з проблеми "Дослідження та прогнозування ризиків техногенного та природного характеру в контексті сталого розвитку" 0119U103466.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки рослинництва застосуванням мінеральних добрив пролонгованої дії, капсульованих модифікованим поліетилтерефталатом.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести оцінку можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив;
- дослідити технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив модифікованим ПЕТФ в установці киплячого шару ;
- провести тестові дослідження капсульованих добрив згідно методики EN 13266:20;
- дослідити в лабораторних умовах вплив капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунту, мікробіоту ґрунту та кінетику росту тестових рослин;
- провести теоретичний аналіз балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроєкосистемах та кількість втрат незасвоєних елементів живлення від цих видів мінеральних добрив у довкілля;
- провести польові агроєкологічні дослідження застосування капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив в агроєкосистемах таких культур як картопля, соя та кукурудза;
- провести оцінку екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ.

Об'єкт дослідження – явище забруднення агроєкосистем мінеральними добривами.

Предмет дослідження – процеси отримання та застосування пролонгованих мінеральних добрив капсульованих модифікованим поліетилентерефталатом.

Методи досліджень включають в себе розроблені та апробовані методики експериментальних досліджень: для визначення вмісту компонентів у рідинних середовищах застосовувалась кондуктометрія; для модифікування ПЕТФ – реалізація реакції алкоголізу; для капсулювання частинок добрива – метод киплячого шару; для встановлення зміни рН в ґрунті в процесі вивільнення елементів живлення із рослин – рН - метрія; для досліджень впливу мінеральних добрив на мікробіоту – електронна мікроскопія. Коректність результатів підтверджувалась 4-х кратною повторюваністю експериментальних та польових

досліджень. Оцінку достовірності та інтерпретацію результатів проводили за допомогою математичного моделювання та статистичного аналізу. Для аналізу отриманих даних застосовувався програмний пакет Microsoft Office Excel 2013.

Наукова новизна одержаних результатів. З ціллю підвищення рівня екологічної безпеки агроєкосистем дисертантом отримані такі найбільш важливі наукові результати:

- Вперше теоретично та експериментально доведено перспективність синтезу капсульованих мінеральних добрив із використанням як капсулостворюючої композиції модифікованого ПЕТФ, що дозволило отримати новий вид агрономічно ефективного та екологічно безпечного капсульованого добрива пролонгованої дії та утилізувати полімерні відходи, які створюють небезпеку для довкілля;
- Вперше експериментально досліджено позитивний вплив створених капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунтів та мікробіоту ґрунту, що підтверджує біологічну безпечність нового виду добрива;
- Вперше теоретично та експериментально досліджена гідродинаміка та тепломасообмін процесу капсулювання мінеральних добрив ПЕТФ в установці киплячого шару, що дозволило встановити значення коефіцієнтів, необхідних для розрахунку промислового процесу.
- Набули подальшого розвитку дослідження щодо мінімізації негативного впливу капсульованих мінеральних добрив на довкілля.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз даних експериментальних досліджень дав змогу розробити та запропонувати для впровадження спосіб отримання нового виду полімерної дисперсії для капсулювання мінерального добрива пролонгованої дії, капсульованого ПЕТФ. На полімерну дисперсію отримано патент України. Результати досліджень передані в Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів, що підтверджується відповідним актом. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи використані у лекційному курсі з дисципліни «Агроєкологія» для студентів

спеціальності 101 «Екологія», тема 7 «Методи і заходи екологізації галузей АПК України. Екологічні аспекти» та в програмі практичних занять цього курсу, а також в дисципліні «Техноекологія», тема 12. «Агропромисловий комплекс» для спеціальностей 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища» в Національному університеті «Львівська політехніка».

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела за темою дисертації, розроблено методологію дослідження, проведено моніторингові, лабораторні та польові дослідження, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, сформульовано науково обґрунтовані висновки, підготовлено патент на корисну модель України. Постановка задач, розроблення методик дослідження процесів та технологій мінімізації екологічної небезпеки, обговорення поставлених задач проводились під керівництвом та за участю д.т.н., проф., Заслуженого діяча науки і техніки України Мирослава Мальованого, зав.кафедри екології та збалансованого природокористування екології та збалансованого природокористування, д.т.н., проф. Олега Нагурського, зав.кафедри цивільної безпеки Національного університету «Львівська політехніка», та Івана Тимчука, к.с.-г.н., асистента кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка».

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися і були схвалені на таких міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: V-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology) (26-26 вересня 2015 р. Вінниця 2015); 4-й міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (21-23 вересня 2016 р. Львів); 5-й Міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. (26–29 вересня 2018 р. Львів); VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology) (25–27 вересня 2019 р. м. Вінниця); XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (20–22 вересня 2019 р.

Миколаїв 2019); Всеукраїнської науково-методичної конференції «Управління якістю підготовки фахівців» (Одеса ТЕС 2019 р.); XVII міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки» (02-04 жовтня 2019 р. м. Кременчук); Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасний стан і перспективи розвитку ландшафтної архітектури, садово-паркового господарства, урбоекології та фіто меліорації» (4-5 квітня 2019 р. м. Львів); II міжнародного наукового симпозиуму «Сталий розвиток – стан та перспективи» (12-15 лютого 2020 року, Львів-Славське); I міжнародної науково-практичної конференції «Авіація, промисловість, суспільство» (14 травня 2020 р., Кременчук); VI міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні технології в архітектурі і дизайні» (21 - 22 травня 2020 р., Харків); Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля» (1 - 3 червня 2020 р., Одеса).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 23 друковані наукові праці, в тому числі 2 публікації у виданнях, що входять до наукометричних баз даних (Scopus), 5 статей у фахових виданнях із технічних наук, 2 публікації у колективних монографіях, 1 стаття у інших виданнях, 12 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та 1 деклараційний патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 186 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 50 рисунками, текст містить 18 таблиць, у бібліографії наведено 259 літературних джерела, дисертація містить 4 додатки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Проблеми забруднення агроєкосистем мінеральними добривами

1.1.1. Мінеральні добрива в агроєкосистемах. Виникнення на поверхні Землі біоценозу (єкосистеми) супроводжувалось взаємодією останньої із навколишнім середовищем. Виникнення агросистеми відбулось внаслідок взаємодій та взаємовпливів популяцій, які займають великий простір сільськогосподарських земель та утворюють агроценоз. В цілому агросфера - це поєднання агроєкологічних систем Землі. Відомий Академік О.О. Созінов [1] як комплекс територій визначає агросферу, на якій як результат породження людського впливу виконують функцію енергетичного перетворення переважно форми живих речовин, генетично перетворених людиною. Ці форми пристосовані для ефективного перетворення сонячної енергії у продукцію, яка є невідомою умовою існування людини. Першочерговим завданням для збереження агросфери, створення агроєкологічних систем є виробництво сировини та продуктів харчування [2].

На думку академіка М.М. Моїсєєв [3], теперішній рівень культури створений внаслідок виникнення великої екологічної кризи на початку голоцену (10000 -12000 років назад) та внаслідок переходу до аграрного виробництва. Людиною було опановано скотарство, землеробство, неприродні біогеохімічні процеси, штучний кругообіг речовин у природі, що дало можливість покращити її власну екологічну нішу. Завдяки створенню штучних агроєкосистем (єкологічних систем) відбулось виділення Людини із Природи, пройшли зміни способу життя людини від інших живих створінь на Землі [4].

Агроєкосистема – змішані або неприродні типи культивованих рослинних, тваринних та мікробіологічних типів із нечіткими або нездатними до саморегулювання функціями, їхній розвиток проходить за рахунок непрямих та прямих енергетичних вкладів, у випадку зупинки або переломного зменшення яких агроєкосистема зменшує свої первинні вміння, руйнується [1].

До діяльності людини, її життєвої сфери, приєднані ланцюги живлення

сільськогосподарських екосистем. Характеристикою будь-якої сільськогосподарської екосистеми [5], на чолі якої є людина, є змінена екологічна культура. Розглядаючи умовно агроекосистеми як сукупність антропогенної енергії із природними екосистемами бачимо, що у порівнянні із енерговитратами в природних екосистемах питомі витрати енергії в доіндустріальному сільському господарстві значно менші. Отже із розвитком прогресу та із розвитком сільського господарства відбулось різке зростання енерговикористання [6].

Із біологічного колообігу сільськогосподарських середовищ виключаються продукти рослинництва, тваринництва та хімічні елементи які були вилучені із сільськогосподарських територій [7]. Здійснюється приєднання продуктів антропогенної діяльності до геологічного колообігу, надходження продуктів життєдіяльності в каналізаційні системи міст, сіл та інших населених пунктів із залишками від харчування та відходами життєдіяльності людства.

Надходження до сільськогосподарських територій пестицидів, природних добрив, тощо [8 - 10] змінює біологічний колообіг. Відбувається порушення рівномірності розподілу хімічних речовин, їх підплив та відтік. Завдяки цьому відбуваються зміни аграрних ландшафтів та геохімічного стану, стану фауни та флори, змінюються переваги продукції тваринництва та рослинництва, появляються вміння до відновлення та біологічна функціональність культурних рослин, свійських тварин [11].

Для використання земель (удобрення, висушування, зволоження, обробки сільськогосподарських земель), для захисту рослинництва від бур'янів, захворювань та шкідників, збільшується використання енергетичних ресурсів та сонячної енергії. Енергетичний потік змінюється зокрема і у аграрних ландшафтах [12 - 14].

Відомо, що розмноження та стабільність є сукупностями природних угруповань. Відмінною ознакою від природних та сільськогосподарських екосистем є характер їх коригування та можливість управління ними. Здатність до розмноження та стабільності на територіях для випасання тварин, садових, фермерських, польових сільськогосподарських територіях порушено [15].

Регулювання «зовнішнього» та «внутрішнього» процесу відбувається за допомогою людини, нею ж регулюються зміни процесів, що відбуваються в агроєкосистемах, на відміну від механізмів самовдосконалення та саморегулювання [16]. Керування агроєкосистемами із «внутрішньої» до «зовнішньої» сфери змінюється завдяки інтенсифікації та спеціалізації виробництва у сільському господарстві. Фермер, завжди був регулятором сільськогосподарських економічних екосистем, оскільки він бажав у найкращому стані передати свою ферму спадкоємцям [17]. На сьогодні функції регуляції від фермера плавно надходять і до інших власників, кооперативів, корпорацій, федерального уряду, здебільшого ціллю яких є отримання як можна більшої кількості продукції тваринництва та рослинництва. Разом з тим, вони не зацікавлені у збереженні сільськогосподарських угідь [18]. Раніше сільськогосподарські екосистеми під керівництвом фермерів були більш пристосовані до екологічних умов місцевості та адекватно на них реагували.

Унаслідок різноманітних створених людиною впливів таких як удобрення, обробка, меліорація ґрунту, утворюється штучна родючість. Під час обробки цієї чи іншої ділянки, людина використовує ґрунт для своїх потреб, він стає продуктом, який опрацьовується із метою виробництва та одержання необхідної продукції [19]. Ґрунт щоразу виснажується, втрачаючи первинні ознаки природно-історичної будови тіла та втрачаючи природню родючість, набуває штучні властивості, які тісно пов'язані між собою. Відбувається ефективне збільшення величини врожаю культурних рослин завдяки здатності використання природних та штучних можливостей родючості ґрунту [20, 21].

Якість та кількість необхідних для споживання продуктів значною мірою залежить від стану агроєкосистеми. Хімічні засоби, які застосовуються у землеробстві, та техногенний вплив призводять до забруднення агроєкосистем. У вигляді домішок в мінеральних добривах знаходяться речовини, які призводять до забруднення [22]. Збільшення рівня забруднення територій орних ґрунтів відбувається за рахунок техногенного забруднення на регіональному рівні. Деградація ґрунтів відбувається за рахунок локального техногенного забруднення,

проте ґрунти орних угідь рідко підлягають під його дію.

Застосування мінеральних добрив призводить до негативного впливу на агроєкосистеми [23 - 25]. У літературних джерелах [26] описано основні теоретичні положення економічної та екологічної ефективності застосування мінеральних добрив. Найбільший вплив на забруднення ґрунтів спричиняє застосування хімічних засобів для захисту рослин та використання у сільському господарстві мінеральних добрив, які призводять до забруднення важкими металами та іншими хімічними речовинами ґрунтів [27, 28].

На сьогоднішній день актуальним є поняття «вплив мінеральних добрив на агроєкосистему», яке доволі часто обговорюється в контексті екологічних та економічних складових. З точки зору економічних чинників [29 - 30] у випадку додавання мінеральних добрив у ґрунт, збільшується якість та врожайність продуктів харчування, покращується структура ґрунту. Водночас враховуючи позицію охорони навколишнього середовища за великої кількості мінеральних добрив, що вноситься до ґрунту, відбувається зростання екологічного навантаження на агроєкосистеми [31]. Однією із найбільш гострих проблем, яка спостерігається впродовж останніх десятиліть існування людства, є вплив на стан агроєкосистеми мінеральних добрив [28]. Дослідження та визначення питання впливу на агроєкосистему мінеральних добрив є вагомим, оскільки в практичному та теоретичному значеннях тісно взаємодіє із допустимим рівнем впливу людських чинників на природні, а також і на земельні ресурси [32].

В загальному, негативний вплив на агроєкосистему внаслідок використання мінеральних добрив за охопленням територій поділяється на:

- локальний, який відноситься до вибраної місцевості;
- регіональний, який відноситься до різних регіонів окремих держав;
- національний, який стосується окремих держав;
- глобальний, який охоплює цілу планету;

Завдяки своїй діяльності та можливостям виробництва сільського господарства, людина має достатньо великий вплив на агроєкосистему [33].

Експериментальними дослідженнями науковців доведено, що застосування мінеральних добрив у межах норми не несе негативного впливу на агроєкосистеми. Однак тривале використання їх та перевищення кількості норм внесення добрив призводить до глобальних змін у біогеохімічному циклі корисних речовин у навколишньому середовищі [34 - 35]. Такі негативні зміни відбуваються на територіях великих аграрних виробництв також у випадку порушення сівозмін, перевищення технічними культурами польових сівозмін, в овочевих сівозмінах і приміських зонах великих міст, у випадку непрофесійного та нераціонального застосування мінеральних добрив.

1.1.2. Негативний вплив мінеральних добрив на агроєкосистеми та його наслідки. На сьогоднішній день в Україні відбувається стрімкий ріст виробництва сільськогосподарської продукції, тим самим підвищується вартість продовольства в більшості країнах і зацікавленість інвесторів у аграрному виробництві [36 - 38]. Стрімке збільшення темпів аграрного виробництва, забруднення пестицидами та іншими агрохімічними сполуками сільськогосподарських земель, збільшення масштабів галузі матеріального виробництва, зменшення застосування органічних добрив що оновлюють запаси органічних речовин в ґрунтах [39, 40], призводить до деградації навколишнього середовища. Пов'язане із застосуванням добрив забруднення навколишнього природного середовища відбувається на всіх етапах технологічного виробництва (в процесі виробництва, транспортування та використання добрив та агрохімікатів).

Кореневою системою сільськогосподарських культур засвоюється лише частина добрив, у межах: азотних сполук 50 - 60 %; калійних 50 - 60 % ; фосфорних 10 - 25 %; [41]. Це призводить до розвитку екологічних проблем: відбувається засолення ґрунтів, забруднюються поверхневі водойми, у підземні та надземні води потрапляють частинки добрив. Більшість мінеральних добрив є солями, які в період значної кількості опадів швидко розчиняються у воді, мають властивість до міграції у ґрунті, особливо під час їх внесення та у вегетаційному періоді [42, 43].

Зниження врожайності та якості врожаю відбувається за рахунок рухомості

мінеральних добрив [44, 45]. Забруднення навколишнього середовища відбувається за рахунок розчинених добрив, які вимиваються із ґрунтового середовища під час атмосферних опадів. Збільшується концентрація нітратів у поверхневих та ґрунтових водах, підвищується процес евтрофікації водойм, який зумовлює цвітіння води. Із великою кількістю розчинених у воді азотистих, фосфорних та калійних сполук, чутливими залишаються озера, ставки, технічні водні об'єкти, річки та водосховища. Відбувається підвищення рівня популяцій синьо-зелених ціанобактерій, які в процесі росту та розвитку продукують токсини, які відносяться до високотоксичних природних сполук, змінюють обмін білків і вуглеводів, та спричиняють негативний вплив на центральну нервову систему [46, 47].

Зниження продуктивності водоймищ відбувається за рахунок збільшення в них концентрації нітритів та нітратів, що пов'язано із внесенням добрив. Висококанцерогенні нітрозаміни виникають в процесі взаємодії нітритів та нітратів із біологічно активними амінами або азотовмісними речовинами, які знаходяться у водоймищах, та утворюються внаслідок розкладання водоростей гна закінченні їх життєвого циклу [48, 49].

Мінеральні добрива розчиняються у ґрунтах за рахунок атмосферних опадів. У разі недостатньої кількості опадів, мінеральні добрива розчиняються за рахунок ґрунтових вод, велика кількість добрив залишається нерозчиненими, ґрунти засолюються, відбувається руйнування озонового шару. З точки зору науковців [50 - 52], відновлення нітратів до нітритів та до газоподібних оксидів і молекул азоту, супроводжується поверненням азоту в атмосферу, де він стає недоступним для більшості організмів.

Зменшення забруднення природного середовища мінеральними добривами можливе у випадку контрольованого розчинення сполук [53]. Використання капсульованих добрив зменшує вірогідність вимивання опадами цих добрив, збільшує час їх дії, підвищує рівень живлення рослин та дозволяє вивільняти відповідні компоненти добрив із контрольованою швидкістю. За рахунок внесення капсульованих добрив відбувається збільшення родючості ґрунту та забезпечення

рослин необхідною для росту і розвитку кількістю поживних мікроелементів.

Коефіцієнт використання основних компонентів добрив знижується за рахунок різних причин. Зменшення їх ефективність в значній мірі відбувається за рахунок нерівномірного внесення добрив: фосфорних та калійних – на 15 - 20 % ; складних – на 28 - 35 %; простих – на 35 - 45 % [54 - 56].

Досліджуючи ефективність використання добрив потрібно враховувати вимоги щодо охорони навколишнього середовища та землеробства. За даними фахівців із галузі агрохімії, лише частина внесених добрив у ґрунт споживається рослинами [57, 58].

Перевищення кількості внесення добрив призводить до зменшення коефіцієнта використання добрива та до втрат поживних речовин. Для кожного типу ґрунту необхідна різна кількість внесення добрив. Збільшення темпів хімізації необхідно узгоджувати із особливостями поведження добрив в ґрунті та із збалансованістю у системі *ґрунт – добриво – рослина*. Внесення добрив забезпечує живлення кореневої системи культур сівозміни, але необхідно домагатися, щоб потреба рослин в елементах живлення забезпечувалася внесенням їх кількості для підтримування родючості ґрунту за допустимих витрат [59], що дозволить запобігти забрудненню вод залишками добрив.

Екологічні проблеми виникають у разі неправильного використання добрив, або від надмірної кількості внесених добрив [60, 61]. Як наслідок, відбувається засолення ґрунтів, вимивання нітратних та калійних добрив в підземні водоносні горизонти, найбільш відомим негативним наслідком цієї проблеми є забруднення Чорного моря нітратами.

Втрати азоту та інших поживних речовин значно збільшуються у випадку поверхневого внесення добрив або у випадку дренажу територій. Накопичення калію та фосфору відбувається у випадку внесення великої дози мінерального добрива в орний та підорний шари ґрунту. Хімічним сполукам властиве глибоке проникнення у підґрунтові води [62, 63].

У порівнянні із азотними добривами, забруднення фосфорними добривами

природних водоймищ є менше. Більшість фосфору потрапляє у водойми за рахунок вітрової та водної ерозії. Поглинання мікрофлорою ґрунту та адсорбція ґрунтовими колоїдами проходить за рахунок фосфатів, у яких фосфор добрива закріплений ґрунтом та комплексом сполук із гумусовими речовинами [64, 65].

Поліфосфати – добрива, які утворюються внаслідок мінералізації органічних речовин [66 - 68], а також від підвищеної концентрації у ґрунті бактерій та інших мікроорганізмів. Способи внесення фосфорних добрив, кількість атмосферних опадів, вид ґрунту, впливає на концентрацію фосфору. Поліфосфати - це добрива, які переводять у розчин зв'язані із органічною речовиною елементи [69, 70].

Швидке виведення біогенних елементів в агроєкосистему та подальше їх вимивання у водні горизонти є великою проблемою, яка супроводжується горизонтальною та вертикальною міграцією [71, 72].

За допомогою ґрунтових вод та опадів фосфор, азот та калій вимиваються із ґрунту. Гранично допустимі концентрації калію в питній воді знаходиться в межах 1-2 мг/л [73]. Евтрофікація природних водоймищ виникає внаслідок перевищення концентрації калію та інших елементів живлення.

Фізико-механічні властивості ґрунту мають значний вплив на вимивання калію з ґрунту, також вони впливають на водопроникність та гранулометричний склад ґрунтового середовища. Калій вимивається в більшій мірі із легких ґрунтів, порівняно з важкими, калій добрив більше вимивається у підґрунті та ґрунті води, а калій із ґрунту інтенсивно вимивають поверхневі стічні води. Збільшення міграції елементів профілем ґрунту, зміна співвідношення між катіонами $\text{Ca}^{2+}:\text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+}:\text{K}^+$ та витіснення магнію та кальцію із ґрунтового комплексу та збільшення концентрації хлорид-іонів відбувається у випадку застосування перевищених доз калійних добрив. Деякі фахівці переконані, що добрива є основним джерелом забруднення водоймищ калієм [74, 75].

У технологіях виробництва виготовляються мінеральні добрива в рідкому та твердому стані. В процесі внесення їх у ґрунт дрібні частинки добрив розпилюються у повітрі, виникає забруднення атмосфери, хоча стан добрива не змінюється [76, 77].

Аміак, аміачна вода - леткі речовини, які виділяються із азотних добрив. Частина азотних добрив від 50 до 60 % в перший рік внесення не засвоюється рослинами, вона втрачається внаслідок вивітрювання чи вимивання із ґрунту, в результаті відновлення нітратів до нітритів. У органічній формі закріплюється в ґрунті частина азоту добрив [78, 79]. В аміачних і амонійних добривах чітко виражене біологічне закріплення азоту ґрунтовими мікроорганізмами.

У випадку анаеробних умов під час опадів в результаті денітрифікації збільшуються витрати газоподібного азоту. За поверхневого внесення добрив та у випадку внесення в ґрунти, не зайняті рослинністю, збільшується ймовірність втрати азоту. Властивість ґрунту змінюється також у випадку великих доз внесених добрив [80, 81]. У цьому випадку посилюється міграція профілем ґрунту фульвокислот та гумінових кислот, катіонів кальцію та магнію. На кислих ґрунтах цей процес проявляється більше [82]. У випадку внесення нітратних, хлоридних та сульфатних добрив, відбувається збільшення втрат кальцію та магнію, причиною цього є неможливість утримання в ґрунті нітрат - та хлорид-іонів, які в процесі розчинення добрив у воді зв'язуються з еквівалентною кількістю катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} [83]. Азотні та інші мінеральні добрива спричиняють різний вплив на мікрофлору ґрунту, найчастіше вони збільшують життєдіяльність мікроорганізмів та мікрофауни [84 - 86]. Органічні добрива найбільший вплив спричиняють на біологічну активність ґрунту.

Отже, перевищення внесення добрив призводить до забруднення навколишнього середовища та вимивання поживних мікроелементів. Втрати азоту сягають тисяч т., на території України [87, 88], вони збільшуються, коефіцієнт використання азоту зменшується за внесення надмірних доз добрив. Спостерігається втрата врожаю, викликана втратою зв'язаного азоту, під час виробництва якого було затрачено велику кількість природного газу та енергії [89].

Фахівці розділяють добрива за впливом на навколишнє природне середовища індирективної та наддирективної дії [90, 91].

Наддирективної дії добрива погіршують якість ґрунтових і поверхневих вод,

спричиняють вертикальну та горизонтальну міграцію токсикантів і міогенів, призводять до забруднення поверхневих ґрунтів, спричиняють негативний вплив на наземні екосистеми, погіршують якість рослинної продукції оскільки містять Cd, AS, Pb, Cl-, F, радіонукліди, які є токсичними домішками [92, 93].

Індирективної дії добрива спричиняють негативний вплив на екосистеми ґрунтів, вони змінюють мікробіологічну та ферментативну активність, оскільки є фізіологічно кислими, або лужними солями, що здатні змінювати реакції ґрунтового середовища, змінюють напрям та інтенсивність синтезу, активізують рухомість біогенів та токсикантів, здатні розкладати гумусні сполуки [94, 95].

Ґрунт – найсуттєвіший механізм для створення та отримання необхідних для життєдіяльності людства продуктів харчування, корму для тварин, основних природних ресурсів Землі. Підтримування та збільшення його родючості – життєво значуще завдання людства [96].

Ґрунт має властивість самоочищатись, це виражається у силі опору зміни реакції і складу ґрунтового розчину – буферності, у розпаді чи зв'язуванні токсичних речовин на малорухомі нерозчинні нетоксичні сполуки [97, 98]. Висока здатність до самоочищення є основною складовою динаміки та властивостей біоценозу ґрунту, його абіотичної частини, зокрема ґрунтового поглинаючого поєднання. Очевидно, що існує і негативний вплив добрив на ґрунт, він проявляється, переважно, у випадку перенасичення безпідстилковим послідом чи мінеральними добривами, у випадку порушення технологій під час зберігання, або за неправильного використання [99, 100].

Такий ефект виражається у вигляді порушення сприятливого співвідношення елементів живлення, накопичення нітритного та нітратного азоту, радіоактивних речовин та важких металів, у вигляді антропозооепідеміологічного забруднення, у зменшенні вмісту гумусу, засоленні, ущільненні, підкисленні, у прояві інших небажаних змін складу та характеристики ґрунту [101 - 103].

Підтримування родючості ґрунтів повинно бути основним завданням функціонування господарства, що займається агропромисловим виробництвом.

На сьогоднішній день, основним завданням працівників аграрного сектору є розуміння відповідальності за екологічний стан ґрунтів та навколишнього природного середовища [104]. Ми повинні усвідомлювати, що в залежності від збереження відтворення родючості ґрунту залежатиме добробут нашої держави, суспільний розвиток наступних поколінь українського народу, адже земля залишається нащадкам.

1.2. Капсулювання добрив полімерними плівками як метод зменшення забруднення незасвоєними рослинами елементів живлення агроекосистемами та метод утилізації пластикових відходів

На сучасному етапі все більш актуальною стає проблема синтезу мінеральних добрив, швидкість вивільнення із яких елементів живлення була б регульованою. Як добрива такого типу можуть розглядатись таке висококонцентроване мінеральне добриво як фосфору (V) триаміноксид, загальна формула якого $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ (43.1 % N, 74.06 % P_2O_5). Ця сполука проходить гідроліз до амонію ортофосфату через стадії діамідофосфату та моноамідофосфату, а тому вивільнення сполук фосфору із неї сповільнене [105, 106].

Перспективним методом вивільнення у ґрунтовий розчин із частинки добрива елементів живлення є покриття частинок мінерального добрива капсулами із використанням полімерів (капсульовано мінеральні добрива). Можливим є варіант синтезу гранул мінеральних добрив із введенням у них добавок із цих же сполук (як приклад, може бути використаний поліакриламід), або речовин, які здатні полімеризуватись [107]. Полімерні капсули, які покривають гранули добрива, проникні для водних розчинів та води. Але вони пролонгують вивільнення елементів живлення в ґрунтове середовище. Це сповільнення визначається в основному товщиною та складом полімерної капсули. У випадку, коли капсули непроникні, але здатні до біорозкладу в ґрунтового середовищі, вміст гранули вивільняється у ґрунтове середовище в міру цього біорозкладу. Для цього варіанту вивільнення регулюється не інтенсивність розчинення гранули мінерального

добрива, а початком біорозкладу капсули [108 -110].

Капсулювання – це замикання невеликих кількостей матеріалів або речовини в капсулу (оболонку) із отриманням замкнених капсул, які мають певні задані властивості.

В результаті капсулювання досягається ізоляція частинки речовини (базова речовина) від середовища розміщення капсули, а також ізоляція окремих частинок базової речовини. Складові частинки капсули носять назву ядро та оболонка. Методом ізолювання частинок ядра як від зовнішнього середовища, так і від інших таких же частинок є створення дифузійного опору оболонки, яка або зовсім унеможлиблює взаємодію ядра із зовнішнім середовищем, або значно її ускладнює [111, 112].

Базова речовина капсули може бути у різних агрегатних станах. Можна капсулювати солі кислот, гідриди, багато класів мономолекулярних та високомолекулярних органічних сполук, основи, стабілізатори, каталізатори, оливи, пластифікатори, тверде та рідке паливо, барвники, добрива, розчинники, пестициди, ароматизатори, лікарські препарати, волокна, харчові добавки, мікроорганізми та ферменти [113, 114].

У складі мікрокапсули може міститись також наповнювач із інертними властивостями. Його роль може полягати у створенні середовища для диспергування речовини в процесі реалізації капсулювання. За іншим варіантом інертний наповнювач необхідний для забезпечення у подальшому заданого механізму функціонування речовини ядра капсули. Звичайно кількість капсульовано речовини в капсулі складає 50-90% від маси капсули. Проте у деяких випадках він може складати аж до 95-98% від маси капсули. Зміни у відносній масі ядра капсули викликані умовами реалізації процесу капсулювання, відношення між масою речовини, що капсулюється, та масою матеріалу капсули, в'язкості середовища, температури, ступеня дисперсії матеріалу, концентрації поверхнево – активних речовин та інших параметрів реалізації процесу [115, 116].

В результаті капсулювання мінеральних добрив створюється новий тип

мінеральних добрив, швидкість вивільнення із яких елементів живлення рослин пролонгована у часі. Одночасно вдається покращити основні фізичні характеристики мінерального добрива [117].

Для капсульованих добрив характерна підвищена міцність, понижені здатності до злежуваності та гігроскопічності. Це дозволяє збільшити критичний термін зберігання добрив, цінним є те, що якісні показники їх не погіршуються. Це відповідно дозволяє зменшити витрати на складування, зберігання, транспортування та внесення добрив. Покращується однорідність розподілу добрив площею внесення, що дає можливість більш рівномірно внести їх на поля із використанням спеціалізованих технічних засобів [118, 119].

Одним із перспективних шляхів утилізації пластмас різних типів є застосування їх для створення капсули для добрив пролонгованої дії. В ґрунтовому середовищі ця оболонка під дією впливу оточуючого середовища біорозкладається, вивільняючи цільовий компонент.

Одним із стримуючих факторів масового застосування капсульованих добрив є їх підвищена вартість у порівнянні із звичайними гранульованими, не дивлячись на їх агрономічну та екологічну привабливість. Тому використання як матеріалу капсули в процесах капсулювання мінеральних добрив полімерних відходів дозволить з однієї сторони забезпечити конкурентну ціну та більш широке застосування капсульованих добрив, а з іншої сторони дозволить вирішити проблему утилізації пластмасових відходів. Можливість використання пластикових відходів для капсулювання мінеральних добрив обумовлюється значними об'ємами цього виду відходів, які придатні для використання у матеріалі капсули [120].

В результаті капсулювання мінеральних добрив композицією, в склад якої входять пластикові відходи, розчинність елементів живлення із ядра капсули знижується, а тривалість дії відповідно підвищується. Це спричиняється капсулою, нанесеною на ядро базового добрива, яка створює дифузійний опір вивільненню елементів живлення в ґрунтове середовище. Таким чином застосування відходів пластику у складі композиції капсули дозволяє знизити загальні витрати на

виробництво капсульованих добрив, а також пролонгувати розклад капсули на протязі періоду вегетації рослин. Це підвищує ефективність агрономічного використання капсульованих добрив та знижує рівень екологічної небезпеки від забруднення довкілля елементами живлення, які не засвоїлись рослинами. Для підтвердження ефективності такої стратегії необхідно проаналізувати шляхи можливого використання пластмасових виробів, динаміку накопичення пластикових відходів типу, який був би оптимальним для використання в складі композиції для капсулювання мінеральних добрив, а також існуючі підходи та технології для утилізації цього виду пластику.

1.3. Області використання пластмасових виробів

Не дивлячись на екологічні застереження на сьогоднішній день виробництво і застосування полімерної тари та упаковки займає чільне місце на ринку пакувальних матеріалів. Широке використання пластичних мас у цьому сегменті ринку пояснюється раціональним поєднанням багатьох їх корисних властивостей. Завдяки цим властивостям вироби із пластмас міцні, легкі, красиві, зручні, мають широке застосування для виробництва предметів широкого вжитку, різні за кольором та формою. Пластичні маси за багатьма показниками мають безсумнівні переваги у зрівнянні із традиційними матеріалами. Вони поступово замінюють у виробництві металеві, дерев'яні та скляні вироби, забезпечуючи економію матеріалів та коштів. Значною перевагою таких виробів є те, що для них не потрібне додаткове покриття, оскільки їх задана технологією гладка чи профільована поверхня характеризується привабливим зовнішнім виглядом. Широке застосування пластичних мас та полімерів дало можливість інтенсифікувати темпи розвитку промисловості у різних галузях. Високі темпи збільшення виробництва пластичних мас та синтетичних смол, а також розширення їх асортименту, визначається рядом суттєвих переваг:

- Економічна доцільність. Вартість значної кількості пластмасових виробів нижча, ніж аналогічних виробів, виготовлених із традиційного матеріалу, до того ж їх вартість знижується.

- Мала питома маса. Деякі типи пластмас легші за воду у 100 разів, за коркове дерево – у 25 разів, а за сталь – у 800 разів.
- Механічна міцність. Міцність значної кількості пластмас більша міцності скла, дерева і навіть деяких видів металів в агресивних середовищах та під дією біологічних факторів. Пластмаси характеризуються високими звуко-світло-, термо- та електроізоляційними властивостями. Вони стійкі до атмосферних опадів, сонячної радіації, зміни температур навколишнього середовища.

В загальному серед полімерних матеріалів виділяють класи упакування тари. Найчастіше для упакування застосовують стретч-плівку (виготовляють із ПВХ або поліетилену), плівку із поліпропілену, термозсідну плівку (виготовляється із поліетилену), полістирол орієнтований, а також поліпропілен освітлений [121, 122].

Для виробництва тари найчастіше використовують ПЕТ (в основному пляшки для напоїв), поліетилен (видувні флакони, банки та ящики), полістирол (пуделочка та скляночки для сметани, йогуртів, маргаринів, інших харчових продуктів) [123]. Причиною цього є стрімкий розвиток та розповсюдження гіпермаркетів та інших великих торговельних центрів. Для забезпечення відповідного рівня культури торгівлі ці торгові центри пропонують покупцям тільки упаковані продукти. Тому всі товари, включаючи отримані від постачальників не запакованими, вони самостійно упаковують у стретч-плівку.

На сьогоднішній день плівкою, яка здатна до термозсідання, замінена значна кількість ящиків, які використовувались для транспортування та зберігання банок та пляшок. Хоч слід відмітити, що ящики із поліетилену зайняли нову ринкову нішу – транспортування та зберігання продуктів, упакованих у харчовий поліетилен [124].

Як результат впровадження заходів щодо енергозбереження, які в останній час набули широкого розвитку, стало лавинне розширення виробництва та впровадження утеплення зовнішніх стін будинків спіненими полімерними матеріалами (найбільш часто – пінополістиролом). Але разом із забезпеченням у цьому випадку енергозбереження, створюється потужне джерело забруднення

довкілля (в тому числі і середовища проживання людей) шкідливими високотоксичними інгредієнтами, які виділяють пінополімери [125].

Виходячи із даних попередньо проведених досліджень [126], найбільш перспективним для використання у складі капсулоутворюючої композиції для капсулювання мінеральних добрив є модифікований поліетилтерафталат (ПЕТ або ПЕТФ). Тому саме цей пластиковий відход і розглядався в подальшому із позицій використання його в технології капсулювання мінеральних добрив.

1.4. Моніторинг локалізації відходів ПЕТ-пластику

Починаючи з 50-х рр. ХХ ст. щорічне глобальне виробництво полімерних матеріалів із 1,5 млн. т зросло до 322 млн. т у 2015 році, і як прогнозується ця цифра буде подвоюватися впродовж наступних 20 років [127, 128]. Швидкий темп виробництва пластикових виробів, а також потреба у легких та дешевих матеріалах, призвела до виникнення багатьох екологічних проблем. За даними [129] станом на 2017 рік вже було вироблено майже 350 млн. т пластиків, з яких 50,1% припадає на Азію (Китай – 29,4%, Японія – 3,9%, інші країни – 16,8%); 18,5% – Європу; 17,7% – Північну Америку; 7,1% – Африку та 4% – Південну Америку. Полімерні матеріали (пластмаси) є дуже стійкими сполуками, які завдяки своїй хімічній будові дуже повільно розкладаються у природному середовищі, а тому великі їх об'єми накопичуються у твердих побутових відходах [130].

Більшу частину усіх полімерних відходів складає ПЕТ – 25%, по 15% припадає на поліетилен високого та низького тиску, 13% на поліпропілен, 6% на полістирол, 5% на полівінілхлорид та 21% на інші полімерні матеріали [130].

Найбільша кількість відходів з пластику припадає на пакувальні матеріали, а саме пластикові упаковки та пляшки. За даними [134, 135] щороку у світі виробляють близько 485 млрд. виробів з ПЕТ-пластику, із яких 46% припадає на упаковку для води. Станом на 2017 рік у світі накопичилося приблизно 635 млн. т пластикових відходів, 79% цих відходів зберігаються на звалищах або в природному середовищі, і близько половини з яких припадає на вироби з ПЕТ-пластику [136].

Якщо такі тенденції виробництва та поводження із відходами триватимуть надалі, то до 2050 року на полігонах та природному середовищі буде близько 12 млрд. т. Щорічно в Європейському Союзі утворюється 25 млн. т відходів ПЕТ-пластику, у США – 26 млн. т, Китаї – 8,8 млн. т та Японії – 9 млн. т [137-140].

Таблиця 1.1 – Середній вміст пластику в побутових відходах деяких країн світу

Країни	Вміст пластику, %
США	4 – 6
Китай	5 – 7
Австрія	5 – 6
Італія	6 – 8
Канада	4,0
Швейцарія	4 – 5
Бельгія	5 – 6
Велика Британія	7,0

Глобальне виробництво пластикових виробів призвело до багатьох екологічних проблем. Великого занепокоєння в останні десятиліття набула проблема забруднення водного середовища. Щорічно в світовий океан надходить від 1,15 до 2,41 млн. т пластикових відходів [141]. Основними забруднювачами морів та океанів пластиковими відходами є країни, що розвиваються. 93% всього пластику потрапляє в океани із 10 річок, вісім із яких знаходяться в Азії та дві в Африці [142]. Найбільше відходів пластику станом на 2015 рік надійшло в океан з річки Янцзи (Китай) – 333 тис. т, Ганг (Індія, Бангладеш) – 115 тис. т, та Хуанпу (Китай) – 40,8 тис. т. На сьогоднішній день моніторинг за утворенням та накопиченням пластикових відходів проводить ряд агентств та організацій серед яких, United States Environmental Agency (EPA), British Plastics Federation (BPF), PlasticsEurope та інші [135, 139, 158].

На поширення та накопичення пластику в океанах сильно впливають океанічні поверхневі течії та вітрові структури. Як результат, пластмаса, як правило накопичується на поверхні водойми з високою концентрацією пластмаси в її центрі і значно менше по периметру. Після потрапляння відходів пластмаси в океани з прибережних районів, вони мають тенденцію до міграції у напрямку до басейнів океану. За даними дослідників найбільше пластикових відходів знаходиться у північній частині Тихого океану, у водах якого плаває 96,4 тис. т пластикових відходів, а найменше у південній частині Атлантичного океану – 12,78 тис. т [143 - 147].

Великі обсяги накопичення пластикових відходів призвели до утворення у Тихому океані, так званої, «Великої тихоокеанської смітцевої плями (Great Pacific Garbage Patch (GPGP))» (рис. 1.1).

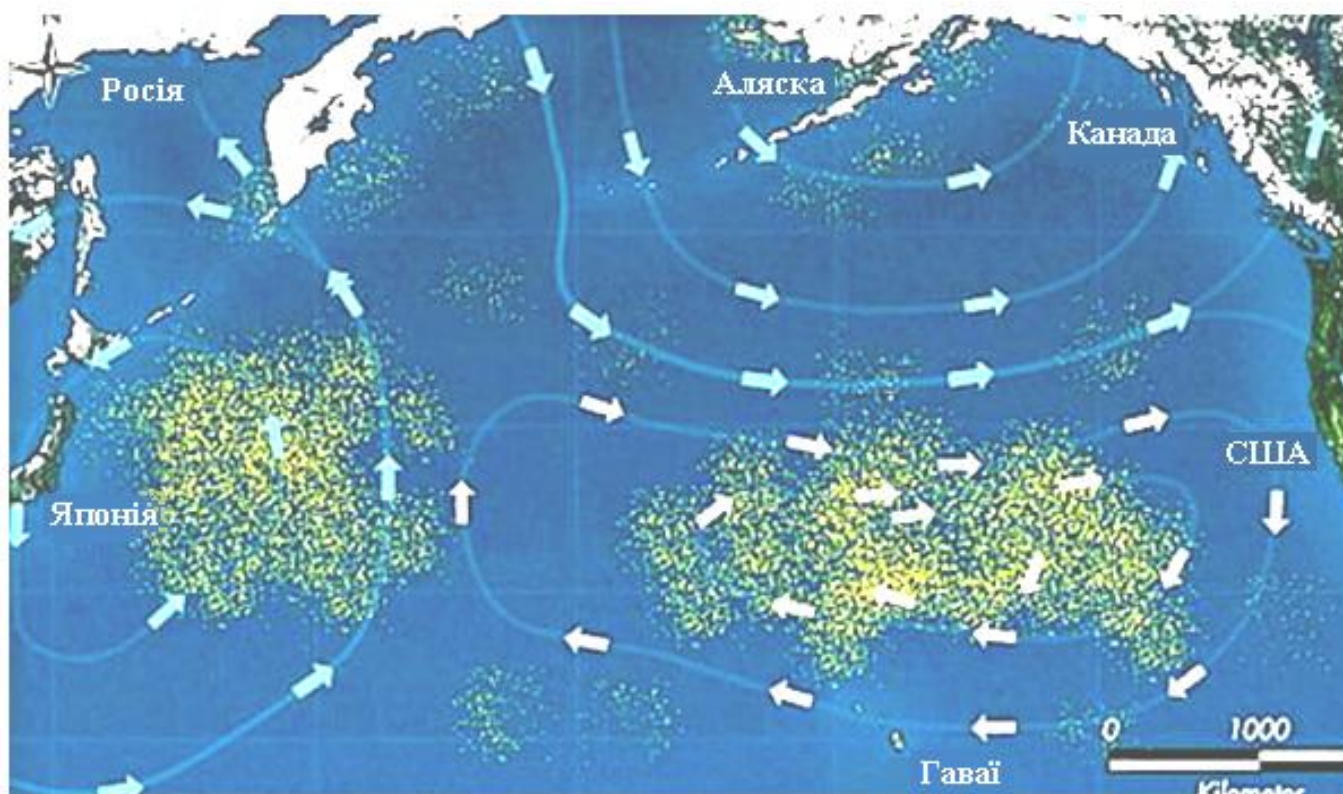


Рисунок 1.1 - «Велика тихоокеанська смітцева пляма».

Дослідження [141, 148] вказують на те, що 99,9% плаваючого на поверхні Тихого океану сміття – це пластмаса, а близько 40% виробу з ПЕТ - пластику. Площа смітцевої плями складає 1,6 млн. км², а кількість відходів у ній оцінюють в 1,8 трлн. штук, загальною масою 117,42 тис. т (приблизно 43% із 269 тис. т, які знаходяться у океанах). Автори повідомляють, що впродовж останніх десятиліть кількість відходів пластику у Великій тихоокеанській смітцевій плямі зростає експоненціально.

У порівнянні із іншими країнами світу, в Україні частка пластикових відходів у твердих побутових відходах в середньому складає 12%. Щороку один житель країни виробляє близько 15 кг пластикових відходів. Дані [149-151] свідчать, що кожного року в Україні утворюється приблизно 600 тис. т пластикових відходів із яких близько 130 тис. т припадає на відходи з ПЕТ - пластику, а саме пляшки для води та упаковки. Незважаючи на те, що кількість населення в Україні щороку зменшується, кількість пластикових відходів збільшується. Щорічно споживання ПЕТ - пластику в Україні збільшується в середньому на 15%, що призводить до багатьох екологічних проблем [152].

Збільшення споживання пластикових матеріалів призвело до забруднення найбільших річок України та Чорного моря відходами пластику. За даними [153, 154] щогодини кожна із річок, що впадає у Чорне море, приносить від 6 до 50 штук пластикових відходів. В середньому близько 85% морського сміття припадає на виробу із пластику, 20% яких складають пластикові пляшки, крім того 14% забруднюють морське узбережжя.

1.5. Перспективні технології утилізації ПЕТ-пластику

Глобальне виробництво пластикових виробів та потреба суспільства в легких та дешевих матеріалах, в основному пакувальних, призвела до того, що на сьогоднішній день з усіх утворених пластикових відходів переробці підлягають лише 9%, ще 12% спалюють, а решту 79% захоронюють [136].

До недавнього часу деякі розвинені країни світу такі як США, Японія, Канада та країни Європейського Союзу проблему накопичування пластикових відходів вирішували шляхом експорту до краї Південно-Східної Азії, в основному Китаю. Проте у 2017 році Китай оголосив про заборону імпорту пластикових відходів. В зв'язку із цим було підраховано, що до 2030 року, в результаті заборони імпорту Китаєм, нікуди буде дівати близько 111 млн. т пластикових відходів [132, 198, 199].

У 2018 році Організація Об'єднаних Націй спільно із фондом Елен МакАртур оголосили про глобальне зобов'язання «Нова економіка пластику», яке підписало більше ніж 290 учасників. Це зобов'язання закликає країни використовувати модель циклічної економіки, яка закриває цикл виробництва пластику і заохочує інновації щодо його повторного використання або переробки [157].

В Європейському Союзі у 2018 році була запропонована «Європейська стратегія для пластмас у циклічній економіці (COM/2018/28)», яка зобов'язує всі країни – члени ЄС переробляти усі відходи пластику до 2030 року, а також Директива 2018/852, яка зобов'язує переробляти 50% відходів пластикової упаковки до 2025 року і 55% до 2030 року. Країни - члени ЄС погодилися запровадити ініціативи, які б дозволили повернути в обіг 90% пластикових пляшок [127, 155, 156]. У таких країнах як Кенія, Нігерія, Тайвань, прийняли більш радикальні заходи, і взагалі заборонили використання деяких пластикових виробів [157].

У 2018 році ряд міжнародних компаній таких як *Coca-Cola*, *PepsiCo*, *Danon*, *Nestlé* та інші зобов'язалися докласти конкретних зусиль для боротьби із забрудненням навколишнього середовища пластиком. Так, компанія *Coca-Cola* оголосила концепцію «Світ без відходів», в рамках якої до 2030 року зобов'язалась переробляти таку ж кількість пластикових пляшок, яку випускає, а також до 2020 року випускати 100% біо-ПЕТ пляшки. *Nestlé* планує до 2025 року зробити усі пластикові вироби придатними для повторного використання або переробки [178, 185, 186].

Загальна частка пластикових відходів, що переробляється, змінюється залежно від регіону по всьому світу (рис. 1.2) [158].

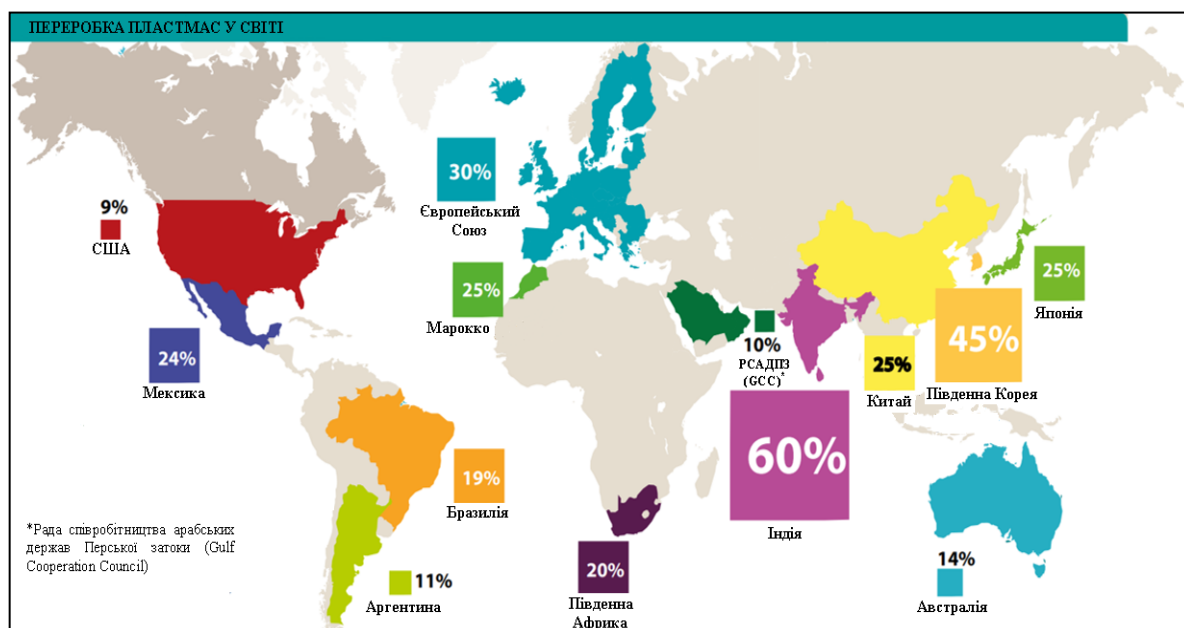


Рисунок 1.2 - Переробка пластмас у світі

Найбільше пластикових відходів переробляють в Індії – 60% та Південній Кореї – 45%, а найменше у Сполучених Штатах Америки – 9%. У Європейському Союзі переробка пластикових відходів варіюється у різних країнах від 20% у Франції та Мальті та до більше 50% у Німеччині, Швеції, Нідерландах, Ірландії, Естонії, Словенії та Чехії [159].

У багатьох джерелах утилізацію (переробку) пластикових відходів описують, як процес відновлення пластикових матеріалів в корисні продукти зовсім іншої форми від їх початкового стану. Серед усіх видів пластику найбільша частка переробки припадає на ПЕТ - пластик. При утилізації ПЕТ-пластику, слід враховувати три основні фактори: по-перше – збір відходів, по-друге – сам процес переробки і по-третє – чи існує ринок кінцевого продукту переробки [160, 161].

Багато років технологічного розвитку дозволяють на сьогоднішній день, застосовувати різні способи утилізації ПЕТ-пластику, хоча це і складний та дорогий процес. На даний момент, існує декілька відомих способів утилізації пластикових

відходів, які включають захоронення, спалювання із отриманням енергії, повторну переробку, плавлення та одержання композиційних матеріалів [162, 163].

Захоронення у багатьох країнах світу є основним методом утилізації пластику, проте такий вид поводження із відходами стає проблематичним, оскільки полігони займають великі площі. У роботах [164 - 167] розглядається можливість розкладу пластикових відходів на полігонах шляхом біодеградації. Цей процес починається із фотодеградації через ультрафіолетове світло від сонця, яке постачає енергію активації, внаслідок чого відбувається термоокислювальна деградація. На цьому етапі пластик стає крихкий і його розривання на дрібні шматочки відбувається до тих пір, поки полімерні ланцюги не досягнуть низької молекулярної маси, яка метаболізується мікроорганізмами. Цей спосіб не є ефективним, оскільки вимагає відповідних кліматичних умов та багато часу для повного розкладання пластику.

Переробку ПЕТ-пластику також поділяють на: первинну, вторинну, третинну та четвертинну [160, 168, 169].

Первинна переробка: відновлений пластик використовується у виробках із експлуатаційними характеристиками, еквівалентними виробам з первинної сировини. Прикладом первинної переробки є те, коли ПЕТ-пластик отриманий із вживаних пляшок, використовується у виробництві нових. Хоча цей спосіб має переваги простоти та низької вартості, він не є популярним, оскільки вимагає чистих відходів лише одного виду [170].

Вторинна переробка – це метод механічної переробки, який став комерційним у 1970-х роках. Цей метод здійснюється шляхом переробки відходів ПЕТ до гранул після відділення відходів від забруднень. Цей спосіб також називають «переробка матеріалів», яка включає сортування та поділ відходів, промивання для видалення забруднень, подрібнення та дроблення, а також сам процес переробки. Неоднорідність ПЕТ - відходів є головним питанням механічної переробки, оскільки складність та забруднення відходів ПЕТ ускладнює механічну переробку. Зниження якості продукції також є головним недоліком механічної переробки, оскільки теплота плавлення викликає фотоокиснення, а механічне напруження є наслідком

зворотної реакції. Цей спосіб утилізації не застосовується для виготовлення продуктів, які потребують високих стандартів якості. Прикладом такої переробки є виробництво плитки для підлоги [171].

Третинна переробка або хімічна переробка має великий потенціал, оскільки механічна утилізація ПЕТ-відходів має суворі обмеження щодо чистоти матеріалів. Хімічна переробка забезпечує відновлення нафтохімічних компонентів ПЕТ - відходів, які можуть бути використані для модернізації продуктів ПЕТ або інших синтетичних хімічних речовин. Хімічна переробка має перевагу в тому, що повертає енергоємну полімеризацію, яка використовується під час первинного виготовлення ПЕТ, що важливо з точки зору життєвого циклу. ПЕТ - відходи можуть деполімеризуватися гідролізом, метанолізом, гліколізом, піролізом, газифікацією, ультразвуковою деградацією та деградацією в мікрохвильовому реакторі, завдяки чому ПЕТ - пластик можна перетворити в ПЕТ - смолу або інші ненасичені полієфіри. Прикладом третинної переробки є гліколіз ПЕТ в діоли та диметилтерефталат, які в подальшому можуть бути використані для виготовлення чистого ПЕТ – пластику [172 - 174].

Четвертинна переробка – це метод відновлення енергії, який передбачає спалювання відходів ПЕТ - пластику. В результаті спалювання ПЕТ - відходів утворюється теплова енергія, яка відновлює хімічну енергію накопичену в ПЕТ - відходах. У цьому методі спалювання пластику поєднується із спалюванням вугілля або коксу. Цей метод є недоцільним у використанні, оскільки в процесі спалювання пластику виділяється багато токсичних речовин, які спричиняють забруднення повітря та негативно впливають на здоров'я людини [175, 176].

У роботі [177, 178] відходи ПЕТ - пластику, а саме пляшки, пропонується використовувати як будівельний матеріал, який може замінити традиційні бетонні блоки. Пляшки наповнювали сухим піском або повітрям, які зв'язували цементним розчином для отримання стійких кладочних матеріалів зі зниженою теплопровідністю. Хоча міцність пластикових пляшок була набагато менша, ніж у традиційних блоків (670 кН/м^2 у порівнянні з 3670 кН/м^2) але все ж пластикові

пляшки можна використовувати як будівельний матеріал для перегородки несучої стіни.

Дослідження [179, 180] описують можливість використання ПЕТ-пластику як легкого агрегату у виробництві бетону. Для цього в суміш бетону замість піску додавали 5% ПЕТ - агрегатів, виготовлених із ПЕТ - пляшок. Було встановлено, що суміш бетону виготовлена на основі ПЕТ, хоча і має трохи нижчу міцність на стиск та міцність на розтягнення ніж еталонний бетон, проте має помірно вищу пластичність. Такий спосіб використання ПЕТ, дозволить утилізувати відходи пластику та зменшить екологічні збитки через використання природних мінеральних ресурсів агрегатів.

Перспективним методом утилізації ПЕТ - пластику може бути його використання як добавки до суміші асфальтобетону. За даними [181, 182] додавання суміш на основі ПЕТ - пластику та асфальтобетону мала більшу стійкість проти деформацій, та кращу вологостійкість у порівнянні зі звичайною сумішшю.

Активно використовують біотехнологію, що допомагає розщепити пластик. Розчеплення полімеру відбувається завдяки грибковому ферменту, що поділяє його на прості мономерні елементи. Внаслідок такої технології відхід одного продукту є сировиною для іншого [183, 184].

Існують дослідження [163, 185 - 190] щодо можливості використання відходів ПЕТ - пластику для виготовлення волокна. Процес формування волокна вимагає від вторинного полімеру таких же реологічних властивостей (градієнта швидкості потоку та неізотермального витягування), якими володіє первинний полімер. ПЕТ - волокна виготовлені із відходів пластику за своїми механічними властивостями мають певні переваги у порівнянні із іншими синтетичними волокнами. Такі волокна можуть застосовуватися для виробництва одягу, килимових покриттів, синтепону, шумоізоляційних матеріалів тощо.

Ряд відомих компаній таких як *Nike*, *Patagonia*, *Levi Straus & Co.* та інші розробили програми, в яких зобов'язалися для пошиття одягу та взуття використовувати матеріали, які виготовлені із відходів ПЕТ - пластику, який був

зібраний зі сміттєзвалищ або «виловлений» в океані. Так, наприклад, компанія *Nike* вилучила зі сміттєзвалищ 13 млн. пластикових пляшок, з яких було виготовлено ПЕТ - волокно для пошиття одягу [191 - 193].

Також варто зазначити, що впродовж останніх декількох років активно ведуться дослідження щодо можливості утилізації ПЕТ - пластику шляхом біодеградації. У роботах [194 - 197] шляхом обстеження природних мікробних спільнот, що піддаються впливу ПЕТ в навколишньому середовищі, виділено нову бактерію *Ideonella sakaiensis* 201-F6, яка здатна використовувати ПЕТ як основне джерело енергії. Цей штам виробляє два ферменти α - та β -гідролази, які здатні гідролізувати ПЕТ - пластик, перетворюючи його в доброякісні мономери – терефталеву кислоту та етиленгліколь.

1.6. Цілі та завдання досліджень

Мета роботи - підвищення рівня екологічної безпеки рослинництва застосуванням мінеральних добрив пролонгованої дії, капсульованих модифікованим поліетилентерефталатом.

Задачі, що розв'язувались для досягнення поставленої мети:

- провести оцінку можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив;
- дослідити технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив модифікованим ПЕТФ в установці киплячого шару ;
- провести тестові дослідження капсульованих добрив згідно методики EN 13266:20;
- дослідити в лабораторних умовах вплив капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунту, мікробіоту ґрунту та кінетику росту тестових рослин;
- провести теоретичний аналіз балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроєкосистемах та кількість втрат незасвоєних елементів живлення від цих видів мінеральних добрив у довкілля;

- провести польові агроекологічні дослідження застосування капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив в агроекосистемах таких культур як картопля, соя та кукурудза;
- провести оцінку екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом досліджень дисертаційної роботи є явище забруднення агроecosystem мінеральними добривами. В результаті аналізу літературних джерел встановлено, що ефективним методом попередження і мінімізації цього забруднення є капсулювання гранул мінеральних добрив водопроникною капсулою. Як матеріал для такої капсули запропоновано використовувати модифікований ПЕТФ. Тому предметом досліджень є процеси отримання та застосування пролонгованих мінеральних добрив капсульованих модифікованим ПЕТФ. Величезні обсяги використання виробів із поліетилтерефталату, в основному у виді тари, призводять до масового забруднення довкілля цим пластиком. Існуючі методи утилізації ПЕТФ - відходів не в змозі забезпечити їх повне знешкодження. Тому актуальним залишається розроблення нових методів утилізації відходів поліетилтерефталату. Доцільним є використання таких відходів як вторинних матеріальних ресурсів, оскільки у процесі застосування виробів властивості пластику практично залишаються незмінними.

Застосування відходів поліетилтерефталату у технологіях створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив, враховуючи зростаючі потреби сільськогосподарського виробництва у мінеральних добривах, дасть можливість суттєво знизити забруднення довкілля відпрацьованим поліетилентерефталатом.

Логічна послідовність та хід виконання теоретичних та експериментальних досліджень приведені на рис. 2.1.

У відповідності до рис.2.1, на першому етапі досліджень проводиться оцінка негативного впливу відходів ПЕТФ на довкілля

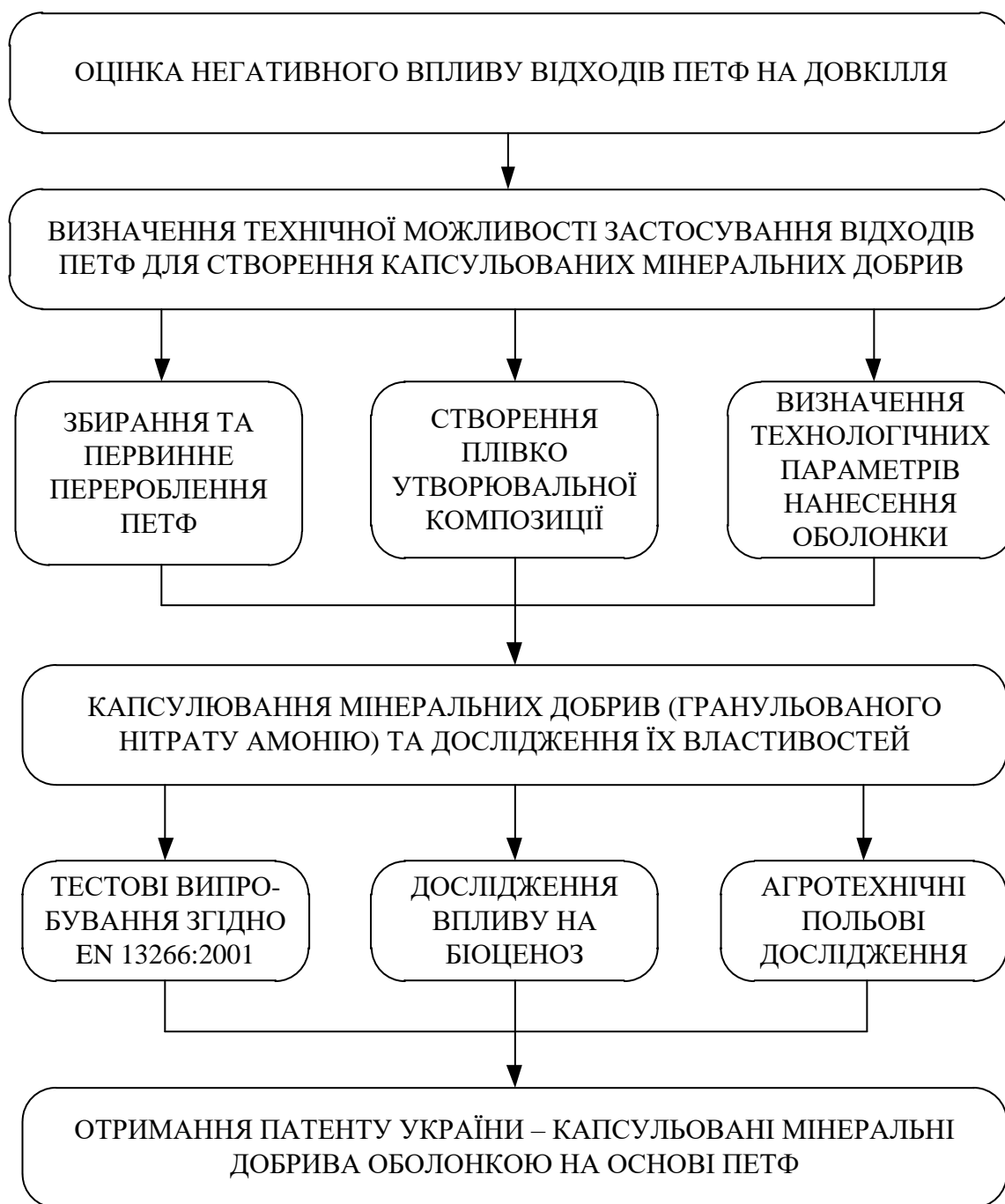


Рисунок 2.1 – Структурно – логістична схема проведення наукових досліджень.

2.2. Характеристика речовин, які використовувалися у дослідженнях

2.2.1. Поліетилентерeftалат. Поліетилентерeftалат (ПЕТ, ПЕТФ) – тверда речовина білого кольору без запаху, молекулярна маса 20-40 тис., максимальний ступінь кристалізації неорієнтованого ПЕТФ 40-45%, орієнтованого 60% , густина

1,38-1,40 г/см³ (20°C), $t_{пл}=256-265^{\circ}\text{C}$, $t_{розмягч}=245-248^{\circ}\text{C}$. ПЕТФ не розчиняється у воді і органічних розчинниках; порівняно стійкий до дії розбавлених розчинів кислот (наприклад 70%-ї H_2SO_4 , 5%-ї HCl , 30%-ї CH_3COOH), холодних розчинів лугів і відбілюючих агентів (наприклад, натрію гіпохлорид, перекис водню). За температур вище 100°C ПЕТФ гідролізується розчинами лугів, а за 200°C – навіть водою. ПЕТФ характеризується високою міцністю, стійкістю до стирання та багатократних деформацій при розтягуванні чи згинах, низькою гігроскопічністю (вологоміст 0,4-0,5 при 20°C і 60%-й відносній вологості); діапазон робочих температур від 60 до 170°C. ПЕТФ - добрий діелектрик (тангенс кута діелектричних втрат при 1 МГц 0,013-0,015); порівняно стійкий до дії світлових, рентгенівських, γ -променів. ПЕТФ переробляють головним чином в волокна, плівки, а також литтям в різноманітні деталі.

2.2.2. Амонію нітрат (аміачна селітра). Формула амонію нітрату (NH_4NO_3), випускається у гранульованому виді. Коефіцієнт дифузії у воді складає $1,8 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Є кристалічною речовиною білого кольору. Температура плавлення амонію нітрату складає 169,6 °C. В процесі нагрівання вище цієї температури починається поступове розкладання амонію нітрату. За температури 210 °C відбувається повне його розкладання. Розчинність у воді за температури 20°C складає 190 кг/м³, густина складає 1725 кг/м³. Гранулометричний склад наступний [198]:

- масова частка гранул розміром менше 1 мм – не більше 3%;
 - масова частка гранул розміром від 1 до 4 мм – не менше 95%,
 - в тому числі масова частка гранул розміром від 2 до 4 мм – не менше 80%;
- більше 6 мм – 0%.

Амонію нітрат випускається відповідно до вимог [198] марок *A* та *B* із насипною густиною від 830 кг/м³ до 1160 кг/м³ та температурою плавлення 169,6 град.С.

Амонію нітрат є окисником, він є і пожеже небезпечним. В процесі нагрівання амонію нітрату до температури 210 °C проходить перебіг окисно-відновних реакцій із сіркою, сірчаним колчеданом, кислотами, суперфосфатом, хлорним вапном,

порошкоподібними металами. В результаті утворюється оксид азоту (I) та кисень, що обумовлює загоряння горючих матеріалів та в кінцевому наслідку - пожежу.

Амонію нітрат взаємодіє із сірчаною кислотою або із її кислими солями, в результаті реакції утворюється азотна кислота, яка на світлі за звичайної температури дуже повільно розкладається із виділенням діоксиду азоту та вільного кисню, здатного окиснювати речовини.

В процесі нагрівання у замкненому просторі за відсутності можливості вільного видалення продуктів термічного розкладання, аміачна селітра за певних умов може вибухати.

Амонію нітрату притаманна здатність вибухати під впливом сильних ударів, у тому числі ударів вибухової хвилі, а також детонувати в результаті впливу високої температури (наприклад, в умовах пожежі).

Амонію нітрат та його суміші схильні до термічного розкладу. Під дією детонаторів амонію нітрат вибухає за нижчих температур, його вибуховість збільшується за умови вмісту різних домішок.

Амонію нітрат, що зберігається на відкритих майданчиках, не здатний вибухати, а може тільки горіти. В процесі тривалого зберігання та в результаті перекристалізації продукту і руйнації гранул чутливість амонію нітрату до вибуху підвищується.

2.2.3. Нітроамофоска. Це потрійне фізіологічно нейтральне висококонцентроване універсальне азотно-фосфорно-калійне гранульоване мінеральне добриво, повністю розчинне у воді, містить поживні речовини в однаковому співвідношенні (1:1:1). Поживні елементи містяться у формі водорозчинних та легкодоступних для рослин сполук. Нітроамофоску використовують на різних ґрунтах, під різні сільськогосподарські культури, у садівництві, як припосівне добриво та для підживлення рослин під час вегетації. Дози добрив розраховують за даними агрохімічного аналізу ґрунту, кліматичних умов, біологічних потреб і запланованої врожайності культури.

Технічна характеристика NPK 16:16:16 [199]

Хімічний склад (масова частка, %) [199]:

- загального азоту (N): – 16 ;
- засвоювані фосфати (P_2O_5): – 16;
- загального калію (K_2O) – 16;
- загальних сульфатів (SO_4) – 7;
- води – 1

Таблиця 2.1 - Гранулометричний склад нітроамофоски [199]

Гранулометричний склад	Масова частка ,%
від 5 до 3 мм	70,5
від 1 до 2 мм	26,7
менше 1 мм	2,8

Отже, нітроамофоска один із найпоширеніших універсальних видів мінеральних добрив, який ефективно використовують у технології вирощування на більшості сільськогосподарських культур для забезпечення рослин основними елементами живлення, стабільного розвитку і збільшення врожаю.

2.3.Методика проведення експериментальних досліджень

2.3.1. Методика та апаратура проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту. Визначення концентрації елементів живлення у будь-який момент часу під час розчинення капсульованих мінеральних добрив проводили кондуктометричним методом, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Вимірювання електропровідності розчину здійснювали у кондуктометричній установці, принципова схема якої наведена на рис.2.2.

Установка складається із портативного кондуктометра *Sension 5* (1) та вимірювальної комірки. Вимірювальна комірка складається із вимірювального електроду (2), неробоча поверхня яких ізольована діелектриком. Електрод зафіксований в кришці вимірювальної колби (3) із дистильованою водою.

Вирівнювання концентрації розчину в момент вимірювання здійснювали за допомогою магнітної мішалки (4).

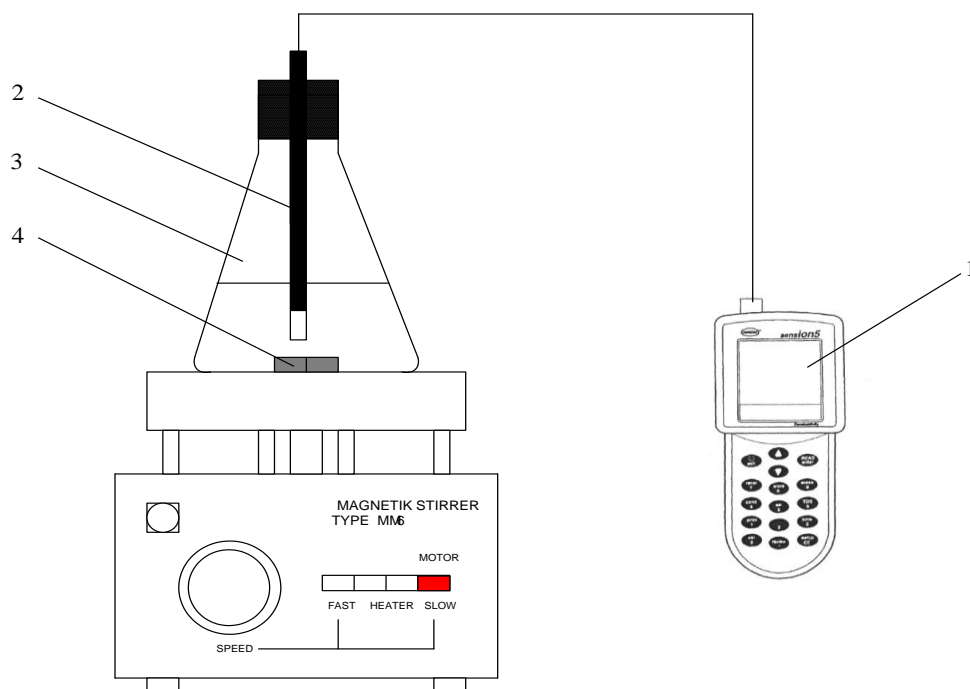


Рисунок 2.2 - Схема кондуктометричної установки для вимірювання питомої електропровідності розчинів-електролітів:

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

Для визначення концентрації цільового компоненту в розчині у процесі екстрагування, проводили калібрування приладу стандартними розчинами об'єктів дослідження за температури 293К. За отриманими даними будували калібрувальну криву (рис.2.3).

Провівши лінійну оптимізацію експериментальних даних електропровідності розчину отримали рівняння залежності концентрації компоненту у розчині C_1 від його електропровідності k $C_1 = f(k)$:

$$\text{нітроамофоски: } C_1 = 7,18 \times 10^{-4} k \quad (2.1)$$

$$\text{амонійної селітри: } C_I = 5,62 \times 10^{-4} k \quad (2.2)$$

За отриманими рівнянням проводили розрахунок біжучої концентрації мінеральних добриву розчині у процесі дослідження кінетики вивільнення.

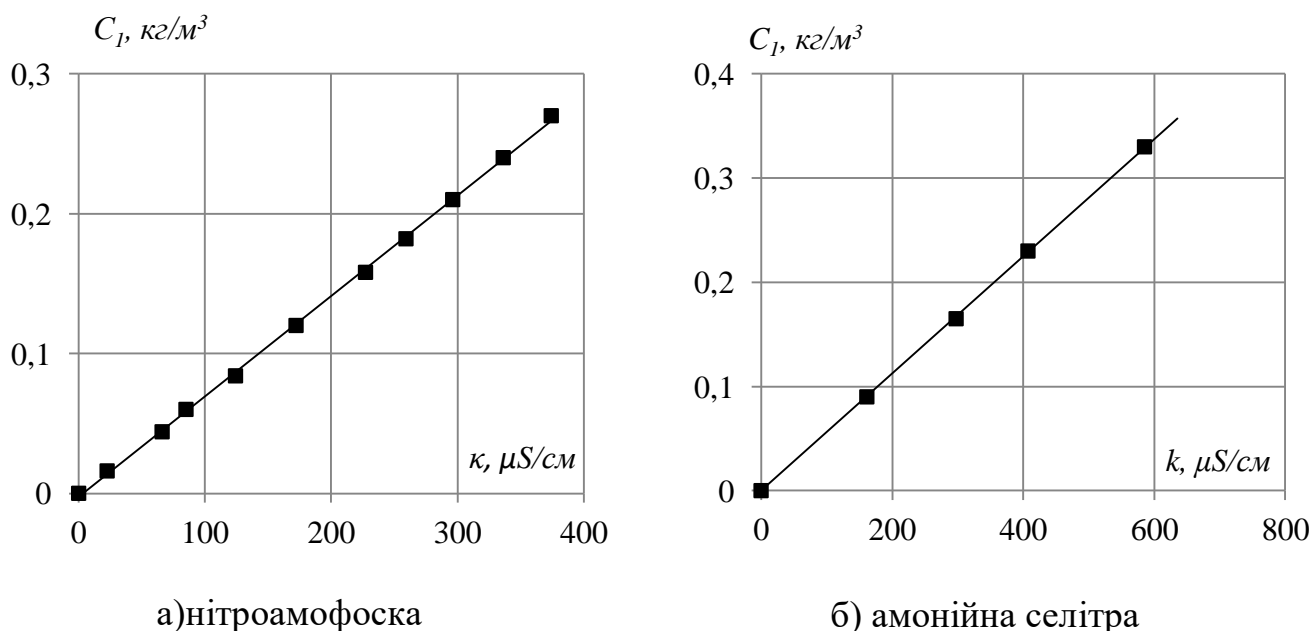


Рисунок 2.3 – Калібрувальний графік залежності концентрації розчину мінеральних добрив від його електропровідності

2.3.2.Визначення проникності полімерних матеріалів. Проникність полімерних матеріалів вивчали експериментально також із застосуванням кондуктометричного методу. Експериментальні дослідження проводили за допомогою установки, схема якої зображена на рис.2.4.

Установка складається з портативного кондуктометра *Sension 5* (1) та вимірювальної комірки. Вимірювальна комірка складається з вимірювального електроду (2) та скляного циліндра (3). Циліндр заповнений насиченим розчином амонійної селітри. Отвір циліндра, що занурений у вимірювальну комірку, герметично закритий полімерною плівкою досліджуваного матеріалу. Перенесення маси із циліндра у вимірювальну колбу відбувається за рахунок процесів дифузії через полімерну плівку та масовіддачі від зовнішньої її поверхні у середовище

дистильованої води. З метою усунення зовнішнього дифузійного опору на процес масоперенесення здійснювали інтенсивне перемішування води у колбі за допомогою магнітної мішалки (4).

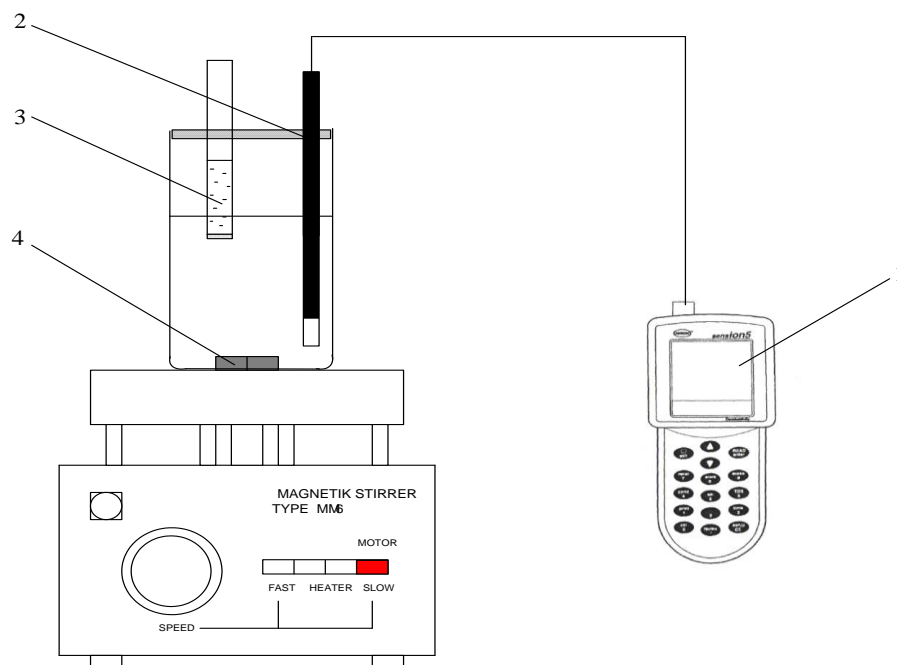


Рисунок 2.4 - Схема кондуктометричної установки для вимірювання питомої електропровідності розчинів-електролітів:

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

2.3.3. Методика модифікування ПЕТФ-відходів. Модифікування відходів ПЕТФ дає змогу покращити його розчинність, що відіграє вирішальну роль у процесі створення плікотвірної композиції та нанесення покриття на гранули мінеральних добрив. Модифікування, яке полягає у здійсненні реакції алкоголізу за допомогою диетиленгліколю (ДЕГ), проводили у лабораторній установці, зображеній на рис.2.5.

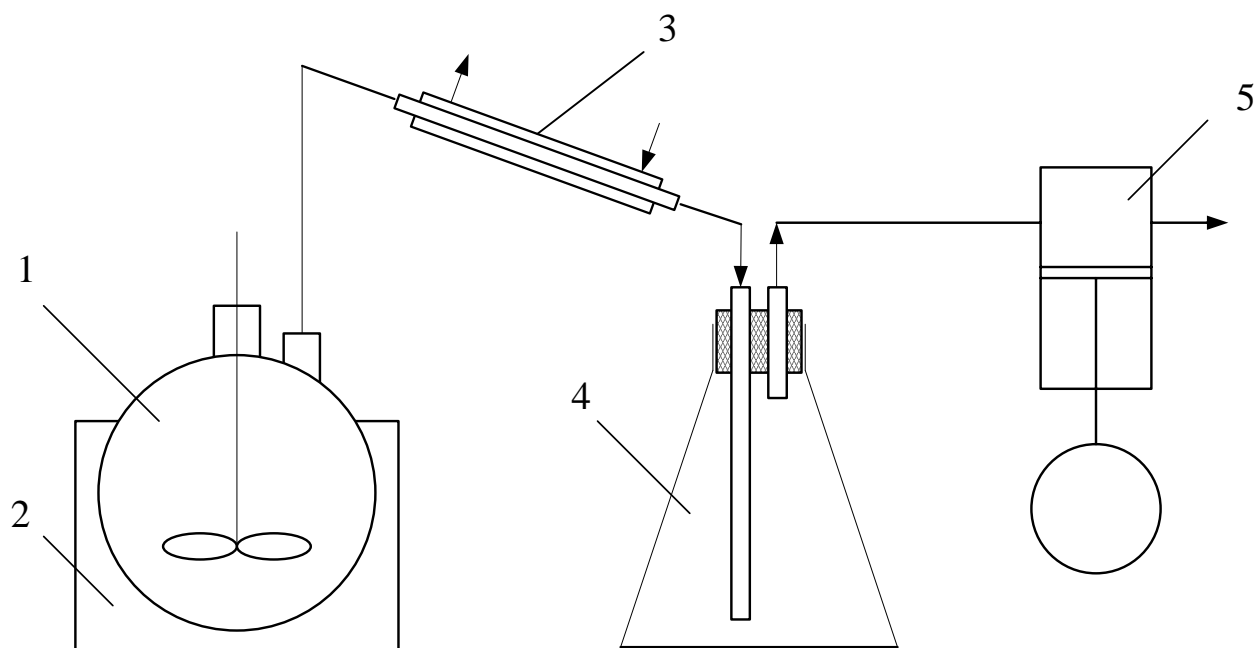


Рисунок 2.5 – Установка модифікування відходів ПЕТФ диетиленгліколем:

- 1 – реактор,
- 2 – термостат,
- 3 – холодильник,
- 4 – збірник конденсату,
- 5 – вакуум-насос

У реактор 1 завантажували відходи ПЕТФ у виді пластівців, які пройшли первинну переробку на спеціалізованому підприємстві, та диетиленгліколь у мольному співвідношенні ПЕТФ:ДЕГ 1:0,5. Нагрівали вміст реактора до температури 493К. Через 2 години після досягнення необхідної температури вмикали вакуум-насос 5 і здійснювали відгонку етиленгліколю із реактора за значення залишкового тиску 20кПа. Конденсат етиленгліколю, отриманий у холодильнику 3, потрапляв у збірник 4. Загальна тривалість процесу 3,5год. У результаті взаємодії проходить витіснення етиленгліколю диетиленгліколем із отриманням продукту, в структурі якого містяться фрагменти, зображені на рис.2.6 [200].

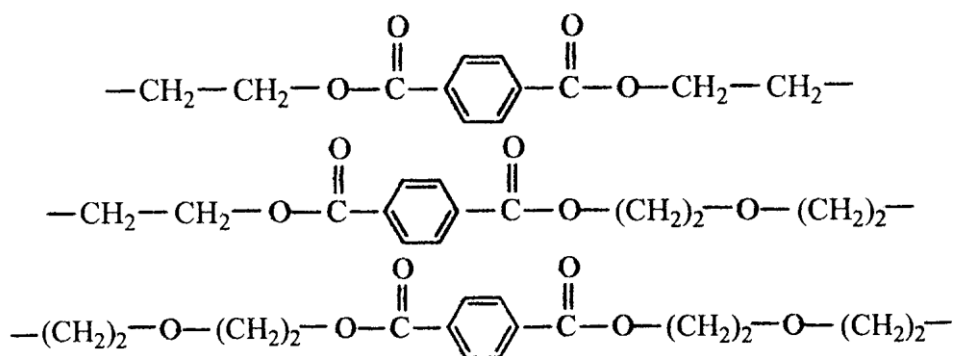


Рисунок 2.6 – Вид фрагментів макромолекули ПЕТФ після взаємодії із ДЕГ

2.3.4.Методика покриття твердих частинок в апараті киплячого шару та дослідження теплообміну. Покриття частинок проводили розчином плівкоутворювача у апараті псевдозрідженого стану періодичної дії, принципова схема якого зображена на рис. 2.7.

Установка складається з робочого циліндру постійного січення 1, в середині якого вмонтовано газорозподільну решітку 3 та пневматичну форсунку 2. Зріджувальне повітря підігрівається до необхідної температури у калорифері 6 та продувається через апарат вентилятором 16. Температура в апараті контролюється та регулюється електронним регулятором-вимірювачем типу РТ-0102 9. Витрата зріджувального повітря контролюється за допомогою похилого дифманометра 14, під'єдиного до трубки Піто 13. Розчин плівкоутворювача з мірника 5 насосом-дозатором 6 подається до пневматичної форсунки 2. Контроль його витрати здійснюється насосом-дозатором 10. Розпилення розчину забезпечується стисненим повітрям, що подається компресором 5.

Капсулювання твердих частинок водонерозчинною плівкою різної товщини проводили з 5%-го розчину суміші модифікованого ПЕТФ з гідролізічним лігніном. Процес здійснювали за робочої температурі 70°C, числі псевдозрідження 1,5-2,0.

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.

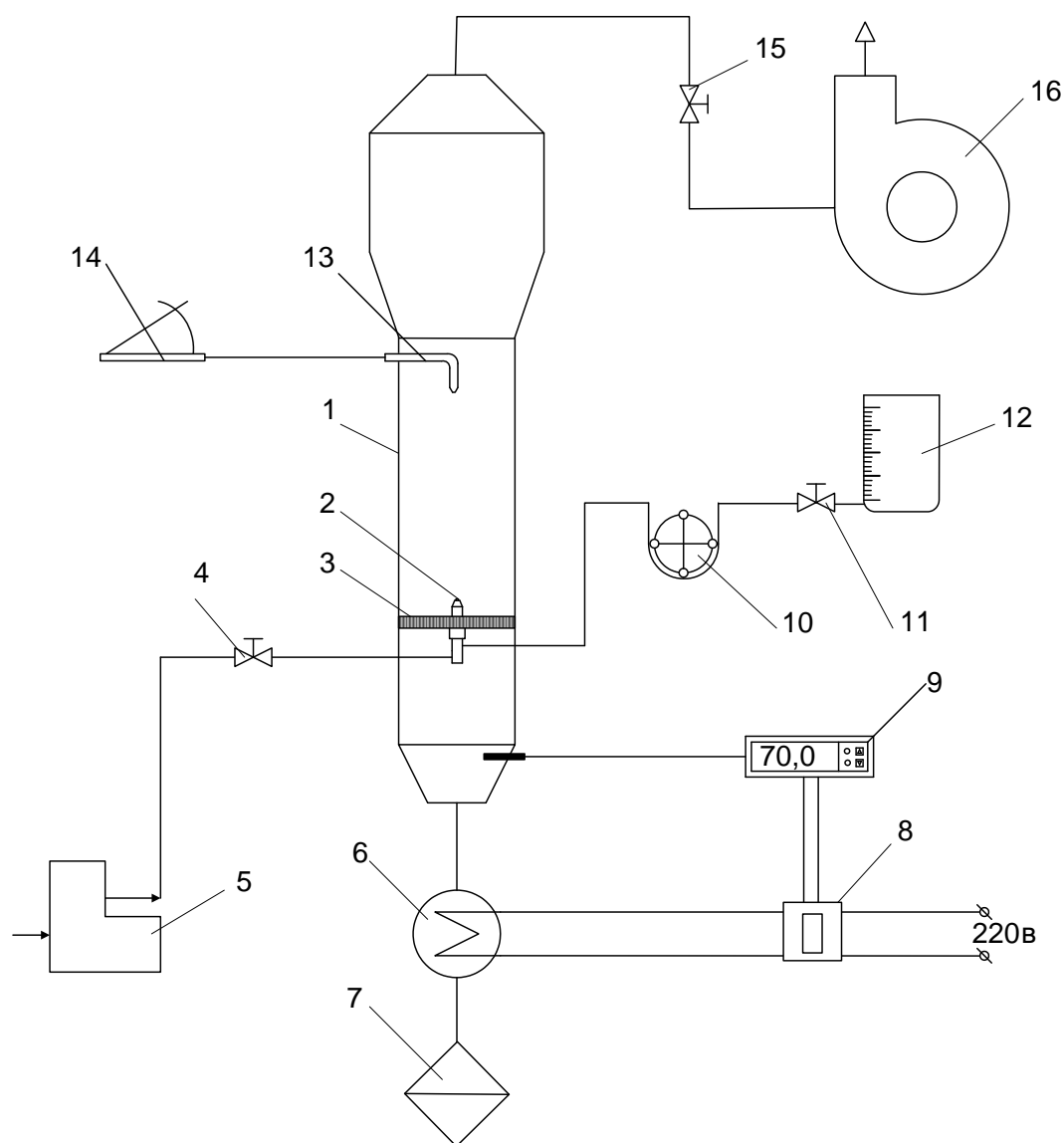


Рисунок 2.7 - Схема експериментальної установки для нанесення плівкових покриттів на тверді частинки: 1 – продуктовий резервуар; 2 – форсунка; 3 – газорозподільна решітка; 5 – компресор; 6 – калорифер; 7 – повітряний фільтр; 8 – реле; 9 – регулятор-вимірювач РТ-0102; 10 – насос-дозатор; 12 – мірник; 13 – трубка Піто; 14 – дифманометр; 16 – вентилятор; 4, 11, 15 – регулюючий вентиль.

Дослідження теплообміну здійснювали за встановлених гідродинамічних умов процесу капсулювання, в установці, схема якої зображена на рис.2.8 [201].

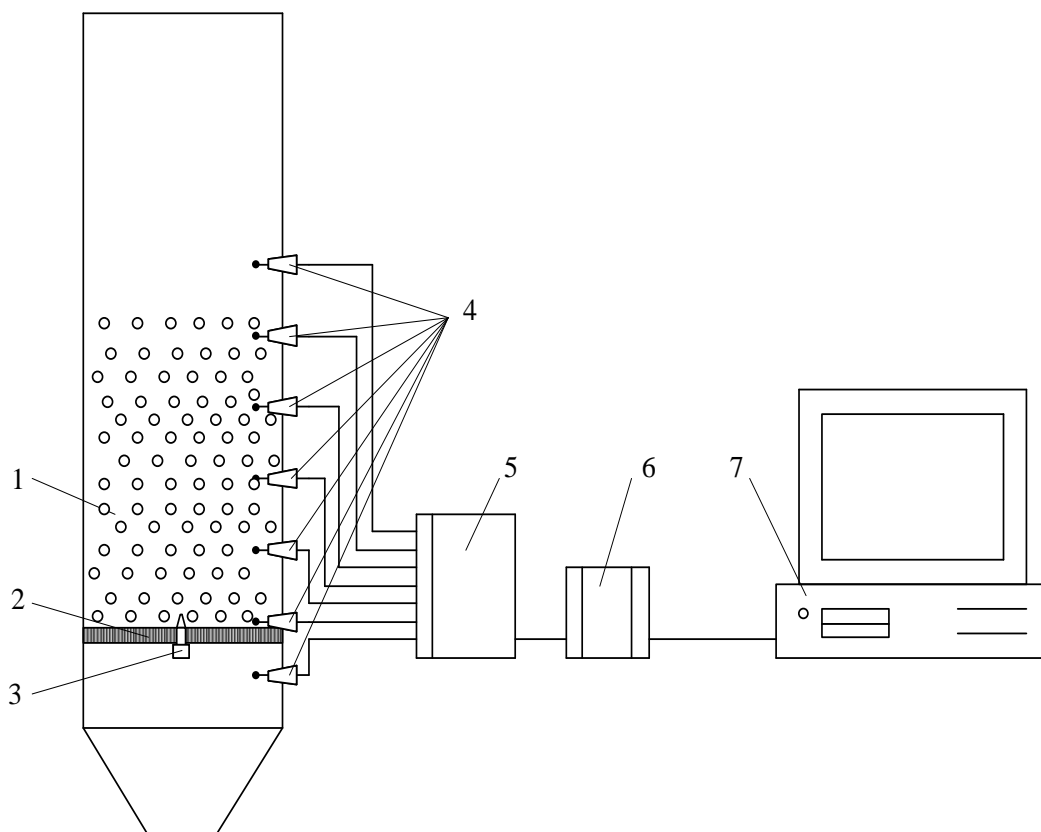


Рисунок 2.8 - Установка для дослідження теплообміну процесу капсулювання в псевдозрідженому стані: 1-циліндричний апарат ПШ; 2- газорозподільна решітка; 3- пневматична форсунка; 4-термопари; 5- інтелектуальний перетворювач ПВІ-0298; 6- перетворювач RS-232; 7-ПК.

Для визначення температурних характеристик процесу в залежності від висоти шару використовували 7-ми каналний інтелектуальний перетворювач ПВІ-0298, який дає змогу одночасно фіксувати температуру в семи точках з виводом інформації на ПК. Границя допустимої основної зведеної похибки перетворювача $\pm 0,25\%$, час опитування всіх каналів не більше 3,5 с.

2.4. Методика лабораторних досліджень впливу капсульованих мінеральних добрив на біоценоз

2.4.1. Методика дослідження впливу мінеральних добрив на рН ґрунту.

Ґрунт для аналізів було підготовлено із використанням сит w 5.6, d 1.6 та w 2, d 0.9 масою 200 г/зразок (рис.2.9).

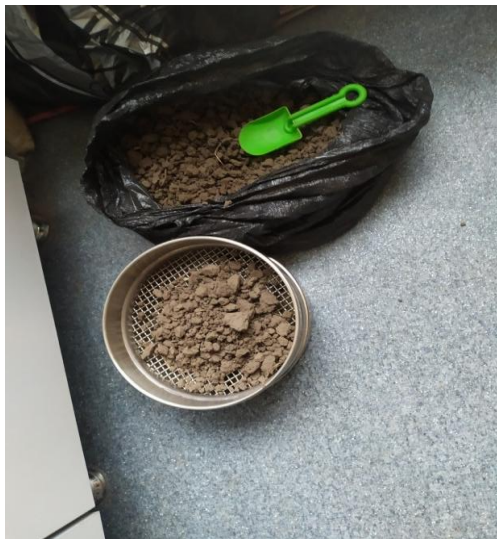


Рисунок 2.9 - Попередня обробка ґрунту із використанням сит різного діаметру.

В пластикові стаканчики із дренажем об'ємом 200мл поміщали 125 г підготовленого сухого ґрунту, ґрунт зволожували і на його поверхню поміщали по 3 гранули добрива, який засипали 1см шаром ґрунту та поміщали по 5 насінин райграсу пасовищного (пажитниці багаторічної) *Lolium perenne* чи ячменю посівного *Hordeum sativum*, вкриваючи 1см шаром ґрунту та поливали. Як контрольні використовували зразки без добрив з самим ґрунтом та з рослинами. Для проростання рослин стаканчики вкривали плівкою, створюючи мінітеплиці. Зразки зволожували по мірі висихання ґрунту що два дні. Експеримент проводився з трикратною повторюваністю в лабораторії при $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ із використанням природного освітлення.

Забір середньої проби ґрунту проводили за ГОСТ 17.4.4.02-84. Рн рідкої фази ґрунту визначали за допомогою цифрового рН метра HI98103 із скляним електродом. У скляну колбу додавали ґрунтовий зразок вагою 20 г та 20 мл

дистильованої води та перемішували протягом 5 хвилин, отриману ґрунтову суміш відстоювали протягом 1 години. Використовуючи фільтр відокремлювали рідку фазу та вимірювали її рН за допомогою рН метра, занурюючи електрод на глибину 4см (рис.2.10). Результати досліджень представлені у розділі 5.1.1.

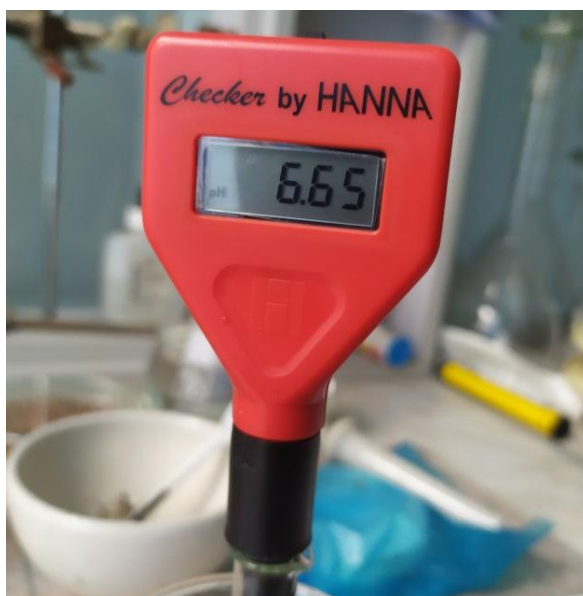


Рисунок 2.10 – Вимірювання рН ґрунтових проб.

2.4.2.Методика досліджень впливу мінеральних добрив на мікробіоту ґрунту. Для досліджень приготувляли ґрунт згідно із методикою, описаною в попередньому підрозділі. Для приготування *мікроскопічних препаратів методом Виноградського* з середньої ґрунтової проби відважували 10 г ґрунту, розтирали у ступці та перемішували із 90 мл стерильної дистильованої води протягом 10 хв. Ґрунтову суспензію відстоювали для осадження грубих частинок та виготовляли з неї серію розведень. Мікропрепарати виготовляли з 0.01 мл ґрунтових суспензій, підсушували, фіксували 96 % етиловим спиртом та фарбували карболовим еритрозином протягом 30 хв. Кількість бактерій у ґрунті визначали прямим підрахунком під мікроскопом **MICROmed Fusion S-7620** (рис.2.11) із використанням імерсійної системи в 100 полях зору окуляра мікроскопа [202].

Загальне число мікроорганізмів визначали за формулою:

$$x = q \cdot \frac{S_m \cdot 10^8 \cdot C}{S_{n.z} \cdot V} \quad (2.3)$$

де q - середня кількість мікроорганізмів у полі зору; S_m - площа мазка, см^2 ; 10^8 - перерахунок на мкм^2 ; C - розведення; $S_{n.z}$ - площа поля зору, мкм^2 ; V - об'єм досліджуваної суспензії



Рисунок 2.11 – Мікроскоп **MICROMed Fusion S-7620** для дослідження мікробіоти.

Отриману в результаті кількість мікроорганізмів у 0.01 мл суспензії множили на 100, щоб визначити їх кількість у 1 мл ґрунтової суспензії. Для обрахування кількості бактерій в 1 г абсолютно сухого ґрунту, знайдене число множили на ступінь розбавлення і ділили на масу абсолютно сухого ґрунту, що міститься в 1 г сирого ґрунту. Вміст абсолютно сухого ґрунту визначали в 1 г аналізованого вологого ґрунту висушуванням бюксів з при 105°C до постійної маси. Приріст загальної кількості мікроорганізмів в 1г ґрунту обраховувався як різниця між обрахованими величинами 1-7,7-14,14-21,21-28 днів експерименту. Результати опрацьовували статистично.

Метод платинок обростання за М.Г.Холодним, на відміну від вище описаного методу, дозволяє вивчати цілі мікробні асоціації безпосередньо їх природному

грунтовому сеердовищі. Для цього на рівній поверхні ґрунту було зроблено розріз, до вертикальної стінки зрізу щільно приклали стерильне знежирене предметне скло. Предметні скла розміщували на різній глибині для вивчення мікроорганізмів товщі ґрунту з добривами та проростками рослин. Глибоко розташовані скла закривали ґрунтом і відмічали місця їх розташування. Предметні скла витримували у ґрунті протягом всього експерименту. Після цього обережно видаляли землю та виймали скла. Поверхню скла, що була притулена до стінки ґрунтового розрізу, висушували на повітрі. Протилежну сторону скла витирали сухою ганчіркою. Препарат фіксували на полум'ї пальника. Після цього предметне скло занурювали у банку з водою верхньою стороною донизу, внаслідок чого великі частинки ґрунту відмокають і падають на дно, а мікроорганізми залишаються на склі. Після закінчення промивання препарат фарбували карболовим еритрозином, барвник витримували від 30 хв до 24 год, висушували та вивчали під мікроскопом з імерсійною системою.

Результати досліджень приведені у розділі 5.1.2.

2.4.3. Дослідження впливу мінеральних добрив на кінетику росту тестових рослин. Вегетаційний дослід впливу добрив на кінетику росту рослин виконували у чотирьох паралельних дослідах. Норма внесення добрив становила з розрахунку 1000 кг/га. Добрива вносили одноразово під час сівби культури. Ґрунт – темно-сірий опідзолений глеюватий легкосуглинковий.

З метою дослідження впливу капсульованих мінеральних добрив на кінетику росту й розвитку рослин нами відтворено режими підживлення та поливання рослин, які наближені до умов в тепличних господарствах.

Дослід включав 3 варіанти:

1. Контроль (без добрив);
2. Нітромофоска (N:P:K = 16:16:16);
3. Капсульоване ПЕТФ добриво .

В горщечки, об'ємом $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, висівали крес-салат. Температурний режим під час вегетації коливався від 13 до 19 °С. Продовж вегетації виконували догляд та

спостереження за рослинами (прорідження, розпушування ґрунту, поливання 0,075-0,15 кг/м³). Регулярно відмічали (фотографували) та порівнювали розмір наземної частини рослин, їх розвиток та масу. За результатами дослідження робили висновки щодо ефективності застосування капсульованих добрив.

Опис результатів лабораторних агрохімічних досліджень на окремих етапах цих досліджень представлені у розділі 5.

2.5. Методика проведення польових досліджень

Дослідження проводили згідно з методикою [259]. 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 2018 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 ПЕТФ. У всіх випадках добриво вносилося 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 дослідів. 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.

2.6. Висновки до другого розділу

1. Охарактеризовано предмет та об'єкт досліджень та наведено структурну схему проведення дисертаційних досліджень.
2. Наведені основні властивості матеріалів, які були використанні у дослідженнях.
3. Наведена методика проведення експериментальних досліджень процесу вивільнення елементів живлення із капсульованої частинки гранульованих мінеральних добрив. Проведено калібрування кондуктометра стандартними розчинами розчинів-електролітів.
4. Описана методика капсулювання гранульованих добрив у апараті псевдозрідженног стану та проведення досліджень теплообміну під час капсулювання.
5. Наведена методика хімічного модифікування відходів поліетилентерефталату диетиленгліколем.
6. Наведена методика лабораторних досліджень впливу мінеральних добрив на рН ґрунту, мікробіоту та на кінетику росту тестових рослин.
7. Приведена методика проведення польових досліджень.
8. Наведені методики та прилади проведення експериментальних досліджень забезпечили отримання достовірних результатів.

Основні результати, відображені у розділі, в повній мірі відображені у публікаціях [239, 240, 241, 242, 243, 244].

РОЗДІЛ 3

ЕКОЛОГО-ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПЕТФ У ВИРОБНИЦТВІ КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Синтетичні гранульовані мінеральні добрива у великій кількості використовуються у сільськогосподарському виробництві для компенсації втрат у ґрунті елементів живлення рослин. Інтенсифікація використання земельних ресурсів за рахунок застосування мінеральних добрив дає прибавку сільськогосподарської продукції на рівні 30-40%. Довгостроковий аналіз динаміки внесення та використання мінеральних добрив у світі, за даними ФАО, свідчить про чітку тенденцію до зростання внесення добрив. Так за період з 2002 р. по 2012 р. цей приріст становив 3,38 кг д. р./га ріллі. Подальше нарощування обсягу внесення та використання мінеральних добрив у світі до 2020 р. прогнозується на рівні 165 кг д.р./га ріллі [203, 204]. Враховуючи той факт, що ефективність засвоєння добрив рослинами коливається в межах 40-60%, стає очевидним факт про значні обсяги їх втрат, що призводить до забруднення довкілля. Зниженням непродуктивних втрат мінеральних добрив присвячено багато наукових праць. Одним із ефективних способів збільшення кількості засвоєних рослинами елементів живлення та запобігання забрудненню навколишнього середовища та відповідно зниження енергетичних та матеріальних затрат сільськогосподарського виробництва мінеральними добривами учені вбачають у застосуванні добрив пролонгованої дії, зокрема капсульованих [205 - 208]. Однак мінеральні добрива пролонгованої дії не набули широкого використання у сільськогосподарському виробництві через велику різницю у вартості, у порівнянні із традиційними, яка сягає 500% і більше.

Результати досліджень за цією проблематикою широко представлені у науковій літературі, вказують на високу агрохімічну та екологічну ефективність таких речовин [209 - 211]. Одним із перспективних шляхів їх створення є нанесення на поверхню гранул оболонки (капсули), яка сповільнює процес переходу елементів живлення у ґрунтове середовище [212].

Незважаючи на велику кількість розроблених плівкоутворювальних матеріалів [212, 213], продукція капсульованих мінеральних добрив є невеликою, стосується в основному азотних добрив і у світовому виробництві складає лише $0,4 \div 0,5\%$ [214]. Такий малий обсяг виробництва капсульованих мінеральних добрив пов'язаний із значним зростанням їх вартості, у порівнянні із звичайними гранульованими добривами, яке пов'язане, у першу чергу, із вартістю плівкоутворювальних композицій. Перспективним шляхом підвищення доступності капсульованих мінеральних добрив для застосування їх у масовому сільськогосподарському виробництві є використання полімерних відходів та вдосконалення технології нанесення покриття. Полімерні відходи промислового походження переробляються, як правило безпосередньо на підприємствах. У цей же час побутові полімерні відходи практично повністю потрапляють на полігони ТПВ.

3.1 Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив

У більшості побутові полімерні відходи представлені пластиковою тарою та пакувальними матеріалами, які у процесі експлуатації не втратили своїх фізико-хімічних властивостей і можуть бути використані у технологіях виробництва капсульованих мінеральних добрив.

Для проведення досліджень використовували полімери, які входять до складу побутових відходів [215]: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліетилентерефталат та синтетичне мінеральне добриво – амонію нітрат.

Полімерні матеріали, які застосовуються як основа плівкотвірних композицій, повинні відповідати двом основним умовам:

- забезпечувати відповідну інтенсивність вивільнення компонентів мінерального живлення;
- бути безпечними для довкілля – після вивільнення компонентів добрива матеріал оболонки для уникнення забруднення ґрунтового середовища полімерами повинен бути певним чином знешкодженим.

Основним параметром, який визначає тривалість вивільнення елементів мінерального живлення за дифузійним механізмом є проникність покриття. Ця величина залежить від коефіцієнту внутрішньої дифузії матеріалу оболонки та її товщини. Полімерна оболонка капсульованого добрива не є носієм елементів живлення і розглядається як баласт. У такому разі логічним є нанесення оболонки мінімальної товщини. Мінімальна товщина оболонки, яка може відповідати своєму функціональному призначенню, визначається фізико-хімічними властивостями плівкоутворювача та параметрами обладнання. Так, згідно даних, наведених у роботах [213, 216], мінімальна товщина полімерної (на основі полістиролу) оболонки капсульованих синтетичних мінеральних добрив, за якої кінетика вивільнення елементів із капсульованої частинки була прогнозована, складала $10\div 50$ мкм. Для гранульованого амонію нітрату у роботі [216] наведена залежність необхідної товщини оболонки δ від терміну дії капсульованих мінеральних добрив τ за різних значень коефіцієнту дифузії у матеріалі оболонки D (рис.3.1).

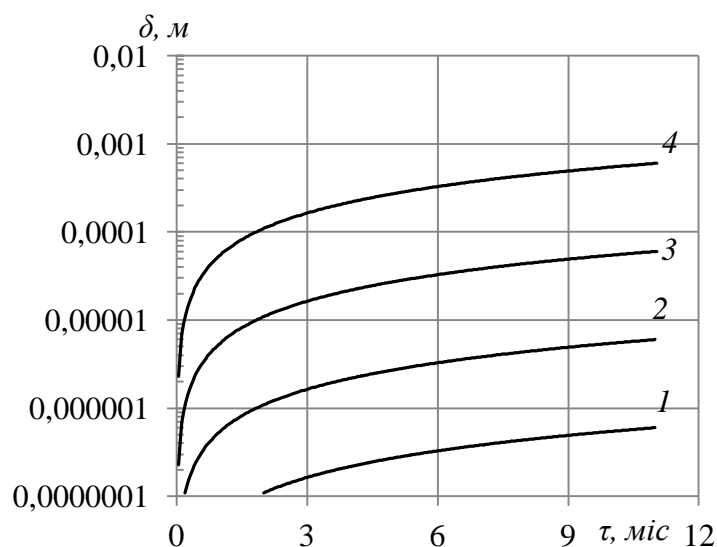


Рисунок 3.1 - Залежність необхідної товщини оболонки від терміну дії капсульованого амонію нітрату за різних значень коефіцієнту дифузії у матеріалі оболонки (m^2/c): 1- $1\cdot 10^{-14}$, 2- $1\cdot 10^{-13}$, 3- $1\cdot 10^{-12}$, 4- $1\cdot 10^{-11}$

Згідно наведеної діаграми (рис.3.1), створення капсульованих оболонкою, товщиною $\delta \approx 10\div 50$ мкм, мінеральних добрив різного терміну дії можливе у

випадку застосування матеріалів, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії елементів мінерального живлення у яких складає:

- $\tau=3$ місяці – порядку $D=1 \times 10^{-12} \div 3 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$;
- $\tau=6$ місяців – порядку $D=7 \times 10^{-13} \div 2 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$;
- $\tau=9$ місяців – порядку $D=3 \times 10^{-13} \div 9 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Результати експериментальних досліджень представлені графічно у виді залежностей концентрації амонію нітрату ($\text{кг}/\text{м}^3$), який пройшов через полімерну плівку різної товщини у дистильовану воду об'ємом 400 мл, від часу процес τ (год) (рис.3.2).

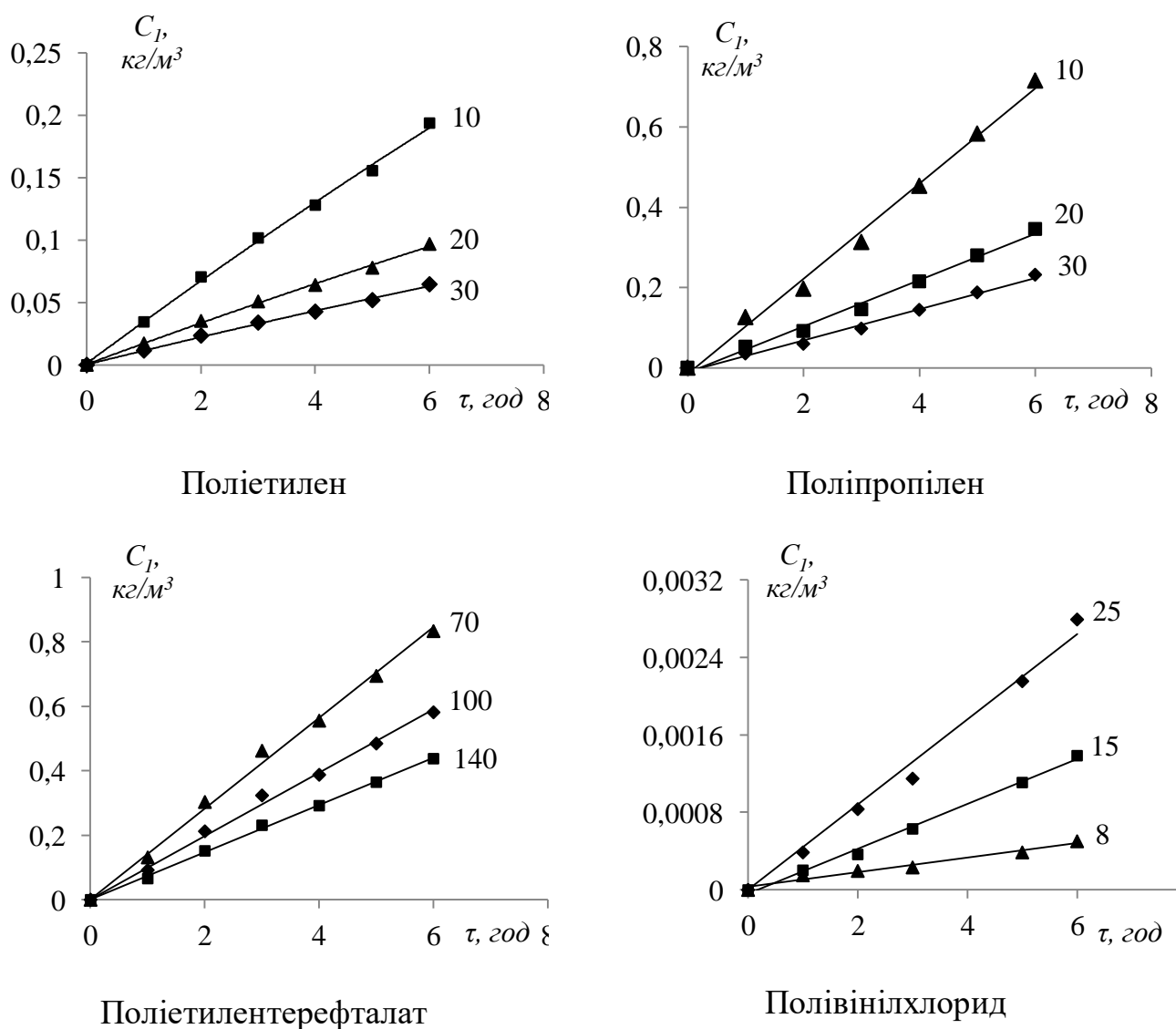


Рисунок 3.2 – Результати експериментальних досліджень дифузії розчину амонію нітрату через полімерну плівку різної товщини δ ($\mu\text{м}$).

Коефіцієнт дифузії D визначали із рівняння [210]:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{D}{\delta} F(C_s - \bar{C}) , \quad (3.1)$$

де δ – товщина полімерної плівки, м; F – площа полімерної плівки, через яку дифундує розчин солі, м²; C_s – концентрація насичення солі, кг/м³; \bar{C} – середня концентрація солі у воді за час досліджень, кг/м³; τ – час процесу, с.

Середні значення отриманих коефіцієнтів дифузії амонію нітрату через різні типи полімерних плівок наведені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 - Середні значення коефіцієнту дифузії NH_4NO_3 через полімерні плівки

Тип полімеру	Коефіцієнт внутрішньої дифузії, D (м ² /с)
Поліетилентерефталат	$7,4 \cdot 10^{-12}$
Поліпропілен	$2,8 \cdot 10^{-12}$
Поліетилен	$8,3 \cdot 10^{-13}$
Полівінілхлорид	$2,7 \cdot 10^{-14}$

Аналіз отриманих результатів показує, що ці види полімерних відходів можуть бути використані як основа плівкотвірних композицій для створення капсульованих гранульованих мінеральних добрив різної тривалості дії, для випадку нанесення оболонки товщиною $\delta \approx 10 \div 50$ мкм:

- поліетилентерефталат – до 3-х місяців;
- поліпропілен – 3 місяці;
- поліетилен – від 6 до 9 місяців;
- полівінілхлорид – більше 9 місяців.

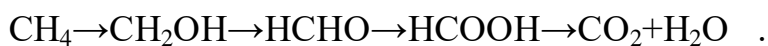
До складу оболонки окрім полімеру входять також інші компоненти [217, 218], котрі змінюють величину коефіцієнта внутрішньої дифузії. У процесі

первинної переробки відходів (подрібнення, миття, тощо), створення плівкоутворювальних композицій, капсулювання добрив полімери зазнають різних механічних та фізичних впливів, що призводить до зміни їх властивостей. Остаточне значення проникності покриття можливо визначити лише після формування оболонки на поверхні гранули мінерального добрива.

Досліджувані полімерні матеріали є нерозчинними у воді і стійкими до дії зовнішніх природних чинників. Така їх властивість дає змогу забезпечувати вивільнення компонентів мінерального добрива через полімерну оболонку із заданою інтенсивністю упродовж усього встановленого періоду дії. Однак після повного розчинення добрива з метою уникнення засмічення ґрунту матеріалом відпрацьованої оболонки, необхідною умовою є її знешкодження. Найбільш доцільним методом знешкодження таких залишків є деструкція пластику із отриманням кінцевих, абсолютно нешкідливих для довкілля речовин – води та вуглекислого газу [219]. Для безпечного знешкодження відпрацьованих виробів розроблені полімери здатні до фото-, біо- та псевдодеструкції. 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 під час боронування [220]. У 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 [219]. Окислення органічних речовин до CO_2 і H_2O проходить у декілька стадій за участю ферментів оксигеназ. Так, окиснення аліфатичного ланцюга описується наступною схемою [221]:



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

За першим механізмом 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).

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

Третій шлях характеризується розривом ароматичного кільця між гідроксильованим атомом вуглецю та атомом вуглецю, який з'єднаний з карбоксильною або іншою кисневмісною групою.

Для визначення здатності перелічених полімерів до деструкції за наведеними вище механізмами розглянемо їх хімічну будову.

Поліетилентерефталат – складний полієфір, який отримується поліконденсацією терефталатової кислоти (рис.3.3).

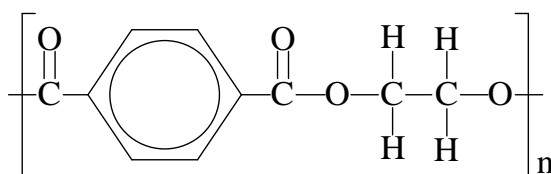


Рисунок 3.3 – Схематичне зображення фрагменту молекули поліетилентерефталату.

Поліетилен — є карбоцепним полімером аліфатичного органічного вуглеводня олефінового ряду етилену (рис.3.4).

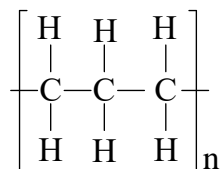


Рисунок 3.4 – Схематичне зображення фрагменту молекули поліетилену

Поліпропілен – синтетичний полімер, продукт полімеризації пропілену, (рис.3.5).

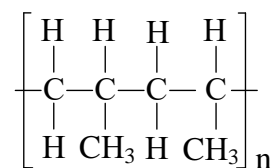


Рисунок 3.5 – Схематичне зображення фрагменту молекули поліпропілену

Полівінілхлорид – термопластичний полімер, продукт полімеризації хлорвінілу (рис.3.6).

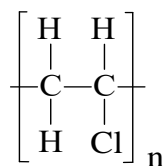


Рисунок 3.6 – Схематичне зображення фрагменту молекули полівінілхлориду

Згідно наведених схем досліджувани полімери є аліфатичним ланцюгом, а поліетилентерефталат містять у своєму складі ароматичне кільце. Відповідно,

можна зробити висновок, що ці матеріали можуть піддаватися біохімічній деструкції за наведеними вище механізмами. У реальних умовах під час деструкції полімерів проходять складні біохімічні перетворення, однак розуміння викладеного дозволяє зробити висновок про можливість безпечного для довкілля застосування досліджуваних полімерних відходів як основи плівкотвірної композиції для капсулювання гранульованих легкокорозивних мінеральних добрив. Такий підхід був використаний під час створення плівкотвірних композицій на основі відходів полістиролу, який у своєму складі містить аліфатичний ланцюг та бензольне кільце (рис.3.7) [222].

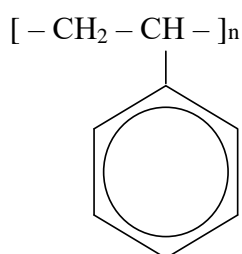


Рисунок 3.7 – Схематичне зображення фрагменту молекули полістиролу

Результати лабораторних та польових досліджень капсульованої оболонкою на основі полістиролу нітроаммофоски, підтвердили її безпечність для довкілля і високу ефективність [222].

ПЕТФ є міцним, жорстким та легким матеріалом нового покоління. Фізичні характеристики ПЕТФ роблять його ідеальним для використання у різних сферах: виготовлення упаковки (пляшок, корексів і т.п.), плівок, волокон, елементів конструкцій. основна маса відходів ПЕТФ складають вживані пляшки. На сьогодні в Україну ввозиться понад 10 тисяч тонн ПЕТФ грануляту в місяць. Можна вважати, що лівова частка цієї маси матеріалу у вигляді пляшок потрапляє на прилавки магазинів, а значить з часом стає відходами. Сумарні потужності України, на сьогоднішній день, з переробки ПЕТФ відходів складають максимум 1 тисяча тон в місяць. Все інше осідає на полігонах і сміттєзвалищах – в кращому випадку, або

горами сміття обабіч доріг [223, 224]. Доцільним є дослідження з використання відходів ПЕТФ для капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

Процес утилізації відходів ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив складається із таких стадій:

- збір використаних виробів з ПЕТФ;
- первинна переробка зібраних відходів;
- створення плівкоутворюючої композиції;
- капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

Проведемо аналіз стану та перспектив покращання реалізації цих стадій.

3.2.Збір та первинна переробка відходів ПЕТФ

Збиранням і підготовкою відходів ПЕТФ в Західному регіоні країни займається ряд спеціалізованих підприємств, розглянемо принципи їх роботи на прикладі функціонування спеціалізованого підприємства «Галпет». Частина вторинного ПЕТФ заготовлюється в компактних джерелах утворення, тобто на промислових підприємствах, де утворюються промислові відходи в процесі лиття преформ чи під час видування пляшок. Проте основний об'єм сировини підприємство отримує через збір використаних пляшок. Останній проводяться в основному партнерами підприємства – заготівельниками через приймальні пункти вторинної сировини, а також шляхом розрізненого збору у місцях утворення. Заготовка вторинного ПЕТФ (в основному пляшок з-під напоїв) через мережі прийомних пунктів – економічно малоефективна, про що свідчать розрахунки, а низька заготівельна вартість пляшки, не стимулює населення до здачі вторинної сировини. Хоча зібрана таким чином пляшка є більш чистою, проте і більш дорогою. Найбільш ефективний є збір бувших у використанні пляшок шляхом сортування. Цей метод отримав широке розповсюдження за кордоном і починає розвиватися в Україні. У деяких містах є вдалий досвід сортування побутових відходів: сортуванням ПЕТФ-пляшок займаються двірники згідно договорів із заготівельниками. Такий спосіб заготовок, мабуть, є найбільш перспективним у

наших умовах, оскільки забезпечує достатню чистоту зібраного матеріалу (з пляшок на стадії заготівлі знімаються кришки, кільця та етикетка). Перший етап сортування ПЕТФ-пляшок проводять у приймальних пунктах і на сміттесортувальних заводах, а також на сміттєзвалищах. Головна увага повинна приділятися сортуванню по кольору. Ідентифікація пляшок як правило не викликає труднощів. Всі пляшки з - під напоїв виготовлені із ПЕТФ, а на пляшках з - під інших рідин, виготовлених із ПЕТФ, є нанесено спеціальне маркування – знак рециклінгу із цифрою "1".

Зібрані пляшки, для зручного транспортування, зазвичай пресують у тюки, і далі відправляються нам для переробки. Пакування чистих пляшок (без кришечок) не викликає особливих питань, - найкраще для цієї операції підходять автоматичні пакувальні преси. Пляшки з кришками створюють додаткові проблеми, оскільки гірше спресовуються. У цьому випадку необхідно вручну знімати кришки чи проколювати пляшки гострим прутом, що знижує продуктивність і вимагає додаткових робочих місць. Можна також використовувати спеціальні преси із вмонтованими "шипамі". На сьогоднішній день вартість витрат на утилізацію відходів ПЕТ залишається достатньо високою, і основна стаття витрат – це витрати на збір і заготівлю відходів. Окрім того, останнім часом значно зросли витрати і на транспортування матеріалу.

Первинна переробка ПЕТФ відходів на підприємстві полягає в наступному. Спочатку спресовані тюки розбиваються на окремі пляшки із одночасним видаленням зовнішніх важких забруднень. Далі, пляшки підлягають сортуванню, потім подрібнюються, проходять повітряну сепарацію, миються у спеціальних ваннах із використанням лужних розчинів та мийних засобів, флотуються, полощуться і т.п. В кінці матеріал подрібнюється на товарну фракцію, проходить систему вторинної повітряної сепарації, та упаковується. Чисті пластівці потім проходять стадію грануляції, тобто, отримання високоякісної вторинної кристалічної гранули шляхом повного розплавлення сировини, її фільтрації і стренгового гранулювання.

В результаті первинної переробки на підприємстві «Галпет» відходи ПЕТФ перетворюються на чисті пластівці ПЕТ та вторинні гранули ПЕТ торгової марки GALPET, зручний для подальшого використання як сировини для приготування плівкоутворюючої композиції (рис.3.8).



а)



б)

Рисунок 3.8 – Продукт первинної переробки відходів ПЕТФ на спеціалізованому підприємстві «Галпет»: а) пластівці; б) гранулят.

3.3. Приготування плівкоутворювальної композиції

Оболонка на поверхні гранули капсульованого добрива містить окрім полімеру різні функціональні добавки. Змішування компонентів оболонки, а також її нанесення на поверхню гранул мінеральних добрив найкраще здійснювати в рідкому стані. Це завдання можна вирішити двома шляхами:

- 1) розчиненням необхідних компонентів із використанням розчинників;
- 2) змішування компонентів композиції у розплаві ПЕТФ.

Використання розплавів як утворювача оболонки вимагає відповідного обладнання, в якому забезпечується відповідна температура від резервної ємності до розпилювальної форсунки. Оскільки температура плавлення ПЕТФ складає 280°C , то застосування розплавів призводить до додаткових затрат тепла. Також азотні гранульовані добрива не рекомендується нагрівати вище 70°C , оскільки це може

привести до їх термічного розкладу [198]. Спосіб застосування розчинів позбавлений цих недоліків, однак в цьому випадку зростають витрати на матеріали, випаровування та очищення відпрацьованого зріджувального повітря від парів розчинника. З позиції охорони довкілля та мінімальних матеріальних витрат найбільш прийнятним було б застосування водних розчинів. Однак ПЕТФ не розчиняється у воді і у багатьох органічних розчинниках. Розчиняється лише за температури 40-150°C - у фенолах і їх алкіл- і хлор- заміщених, аніліні, бензиловому спирті, хлороформі, піридині, ди-хлороцтовій і хлорсульфоновій кислотах, циклогексаноні, тощо. Для оцінки молекулярної маси методом віскозиметрії використовують розчини поліетилентерефталату в суміші крезолів, о-хлорфеноли, суміші фенол-тетрахлоретан [225]. Застосування для розчинення ПЕТФ кислот чи ароматичних розчинників для отримання плівкоутворювальних композицій на наш погляд є не доцільним в силу агресивності та високої токсичності цих речовин. Це призведе до надлишкових матеріальних та енергетичних затрат під час отримання капсульованих добрив, а як наслідок, до зниження їх доступності для масового сільськогосподарського виробництва.

З метою покращення розчинності відходів ПЕТФ проводили його хімічне модифікування за методикою, наведеною у розділі 2. У результаті модифікування отримується матеріал, який добре розчиняється у таких розчинниках, як етилацетат, чотирихлористий вуглець, тощо за кімнатної температури. Це значно знижує складність технологічного процесу створення плівкоутворювальної композиції, а відповідно, і затрати на його проведення. Запропонована принципова технологічна схема приготування плівкоутворювальної композиції для капсулювання гранульованих мінеральних добрив (рис.3.9):

ПЕТФ відходи у виді пластівців та диетиленгліколь завантажуються до реактора 1, де здійснюється процес алкоголізу. Виділений під час реакції етиленгліколь відганяється з реактора, конденсується у конденсаторі 2 і поступає у збірник 3. Після закінчення реакції продукт перевантажується у дробарку 4, де подрібнюється до розмірів $< 0,5$ мм.

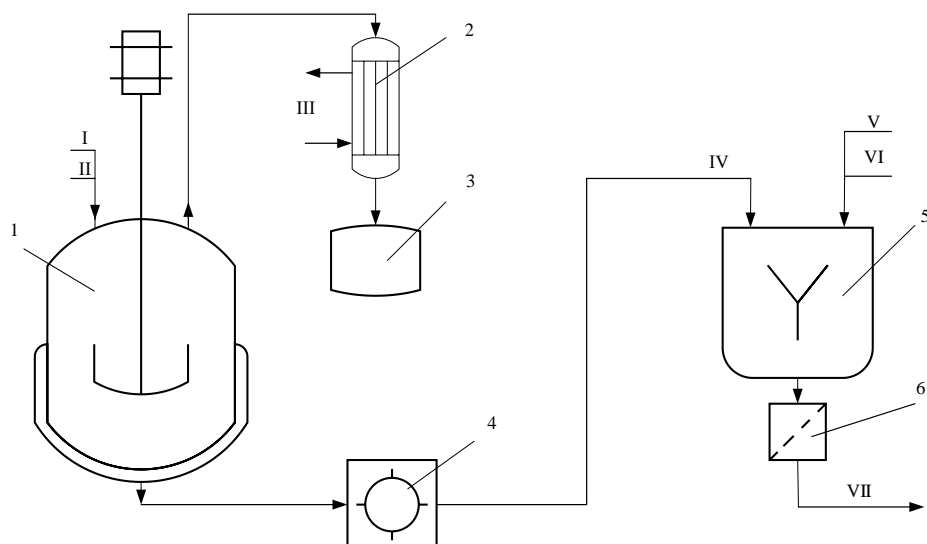


Рисунок 3.9 - Принципова технологічна схема приготування плівкоутворювальної композиції: 1 – реактор, 2 – конденсатор етиленгліколю, 3 – збірник етиленгліколю, 4 – подрібнювач, 5 – змішувач, 6 – сітчастий фільтр, I – ПЕТФ, II – диетиленгліколь, III – холодоагент, IV – модифікований ПЕТФ, V – розчинник, VI – композиційні добавки, VII – плівкоутворювальна композиція

Подрібнений модифікований ПЕТФ подається у змішувач 5, де також завантажують розчинник та (за потреби) композиційні добавки. Як розчинник використовували етилацетат. Отриманий за даною схемою розчин плівкоутворювальної композиції використовували для капсулювання гранульованого нітрату амонію.

3.4. Дослідження властивостей капсульованої оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ нітроамофоски

У дослідженнях використовували гранульоване комплексне мінеральне добриво нітроамофоску, капсульовану плівкотвірною композицією на основі модифікованого поліетилентерефталату. Для капсулювання методом нанесення оболонки на шар твердих частинок, які перебувають у стані псевдозрідження, готували розчин на основі етилацетату у співвідношені 5:1. Маса покриття M_p складала 10% від маси добрив. У процесі капсулювання для уникнення злипання

гранул добрива у шар періодично подавали природній сорбент цеоліт у виді дрібнодисперсної твердої фази. У результаті на поверхні гранул добрива утворювався шар покриття, який містив у своєму складі тверді частинки сорбенту.

Дослідження властивостей повільнодіючих синтетичних мінеральних добрив здійснюється за різними методиками. Головною відмінністю цих методів є середовище, у яке поміщаються дослідні взірці добрив. Так згідно вимог Європейської норми EN 13266:2001 дослідження необхідно проводити у середовищі дистильованої води за постійного перемішування. Визначений експериментальним шляхом час повного вивільнення елементів живлення із гранули добрива прописується у характеристиках як тривалість дії цього добрива. Однак, умови розчинення добрив у ґрунтовому середовищі є відмінними від середовища чистої води, що суттєво впливає на час повного вивільнення елементів живлення. Тому для характеристики добрив пролонгованої дії використовують дослідження у ґрунтовому середовищі [226]. Особливо це стосується добрив, механізм вивільнення яких залежить від хімічних та біологічних процесів [227]. У випадку застосування полімерного покриття єдиним зовнішнім визначальним чинником процесу вивільнення елементів живлення є температура. Дослідження кінетики вивільнення елементів живлення у роботі проводили для одиночної частинки капсульованої нітроамофоски у водному середовищі в умовах неперервного перемішування за постійної температури кондуктометричним методом, що оснований на вимірюванні електропровідності розчинів. Об'єм розчинника (дистильованої води), в якому проходило вивільнення складав 200 мл. З метою отримання максимально точних результатів відбирали частинки правильної геометричної форми однакової маси. Результати досліджень, які є усередненими величинами 5-ти паралельних експериментів, у графічному вигляді наведені на рис.3.10.

Наведені експериментальні криві за характером корелюються із даними, отриманими для інших типів капсульованих добрив [228]. Це дає підстави зробити висновок про можливість створення капсульованих, оболонкою на основі модифікованого поліетилентерефталату із додаванням дрібнодисперсного сорбенту,

мінеральних добрив із прогнозованою тривалістю дії. Визначення експериментальним методом цієї характеристики капсульованого добрива вимагає проведення тривалих досліджень. Враховуючи задекларовану виробниками характеристику таких добрив, експериментальні дослідження можуть сягати декількох місяців. З метою суттєвого скорочення їх тривалості використовують теоретичні розрахунки процесу за допомогою математичних залежностей. У роботі [229] наведена модель вивільнення компонентів з одиночної капсульованої частинки кулястої форми:

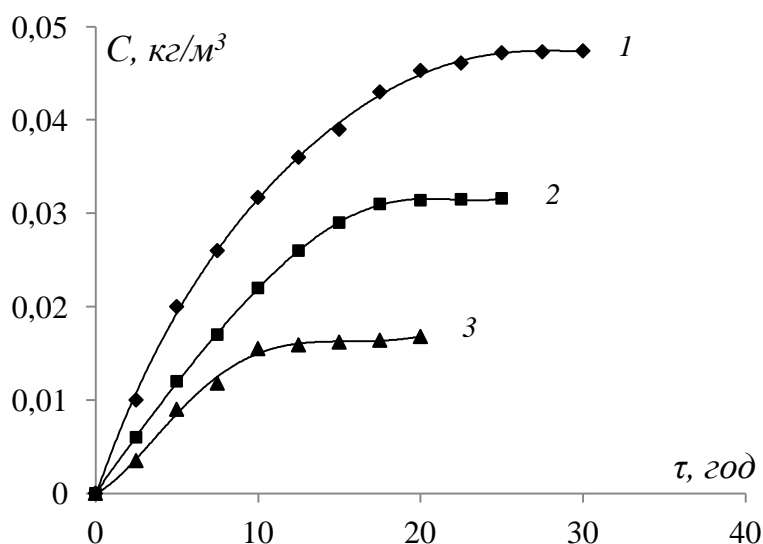


Рисунок 3.10 – Кінетика вивільнення елементів мінерального живлення з частинок капсульованої нітроамофоски різної маси, мг: 1 – 29, 2 – 20, 3 – 11.

$$\left[\left(1 + 2 \frac{Bi + 1}{Sh} \right) \frac{k}{3a} - \frac{1}{3bk} \right] \times$$

$$\times \left[\frac{1}{2} \ln \frac{(k + \varphi)^2 (k^2 - k + 1)}{(k^2 - k\varphi + \varphi^2)(k + 1)^2} + \sqrt{3} \arctg \frac{\sqrt{3}k(\varphi - 1)}{2(k^2 + \varphi) - k(\varphi + 1)} \right] = 3Fo \quad (3.2)$$

де

$$\frac{r}{R} = \varphi; \quad m = \frac{3W}{4\pi R^3}; \quad \alpha = \frac{C_s}{\rho_s}; \quad a = \alpha - \frac{1}{m}(1 - \alpha); \quad b = \frac{1}{m}(1 - \alpha); \quad k = \sqrt[3]{\frac{a}{b}};$$

Fo , Sh , Bi – критеріальні залежності, відповідно, Фур'є, Шервуда, Біо:

$$Fo = \frac{\tau D_1}{R^2}; \quad Sh = \frac{\beta R}{D_1}; \quad Bi = \frac{\beta \delta}{D_2};$$

ρ_s – густина твердої фази, кг/м³; W – об’єм розчинника, м³; R – радіус твердої фази в початковий момент процесу, м; r – радіус твердої фази що розчиняється в будь-який момент процесу, м; C_s – концентрація насичення речовини на границі розчинення, кг/м³; δ – товщина оболонки, м; D_1 – коефіцієнт дифузії речовини в об’ємі капсули, м²/с; D_2 – коефіцієнт дифузії речовини в середині оболонки, м²/с; β – масовіддача компоненту від зовнішньої поверхні в середовище розчинника, м/с; τ – час процесу, с.

За допомогою цієї моделі, на основі наведеної вище кінетики вивільнення елементів (рис.3.10), визначали коефіцієнт внутрішньої дифузії елементів добрива у полімерній оболонці D_2 . Цей коефіцієнт характеризує проникність оболонки і найбільш точніше визначається за експериментальними результатами. Для цього використали основне рівняння масопередачі, де шукана величина входить до рівняння розрахунку коефіцієнту масопередачі [228]:

$$M = kF_n(C_s - C_1)\tau, \quad (3.3)$$

де k – коефіцієнт масопередачі, м/с:

$$k = \frac{1}{\delta/D_2 + 1/\beta}. \quad (3.4)$$

Із рівняння (3.4) отримуємо залежність для визначення величини коефіцієнту дифузії в середині оболонки:

$$D_2 = \frac{\delta}{1/k - 1/\beta}. \quad (3.5)$$

Коефіцієнт масопередачі k визначаємо із рівняння (3.2) на основі експериментальних даних. Радіус твердої частинки R в початковий час та твердої фази r що розчиняється в будь-який момент процесу виражали через її масу M_q :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{M_q}{\pi \rho_s}} \quad (3.6)$$

Товщину оболонки δ виражаємо через масу покриття M_n :

$$\delta = \frac{M_n}{4\pi R^2 \rho_{\Pi}} \quad (3.7)$$

де ρ_{Π} – густина матеріалу оболонки, кг/м³.

Інші необхідні величин є в довідниковими даними, або визначаються прямими вимірюваннями. Для проведення розрахунків за наведеними математичними залежностями вибирали експериментальні значення на прямолінійній ділянці кінетичної кривої, наведені на рис.3.11.

Це дало змогу уникнути впливу дифузії компонентів від поверхні розчинення до оболонки, що зростає із збільшенням відстані від поверхні твердої фази до внутрішньої границі капсули. На графіку цей вплив позначається логарифмічним характером кінетичної кривої. Вихідні дані та результати розрахунків наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. - Кінетичні коефіцієнти дифузійного вивільнення компонентів нітроамофоски із полімерної капсули

№	$M_q \times 10^6$, кг	$M_n \times 10^6$, кг	$\delta \cdot 10^6$, м	$k \times 10^8$, м/с	$D_2 \times 10^{12}$, м ² /с	$\bar{D}_2 \times 10^{12}$, м ² /с
1.	29	2,9	0,00021	1,52311	3,16	2,80708
2.	20	2,0	0,00016	1,65161	2,65	
3.	11	1,1	0,00014	1,8333	2,61	

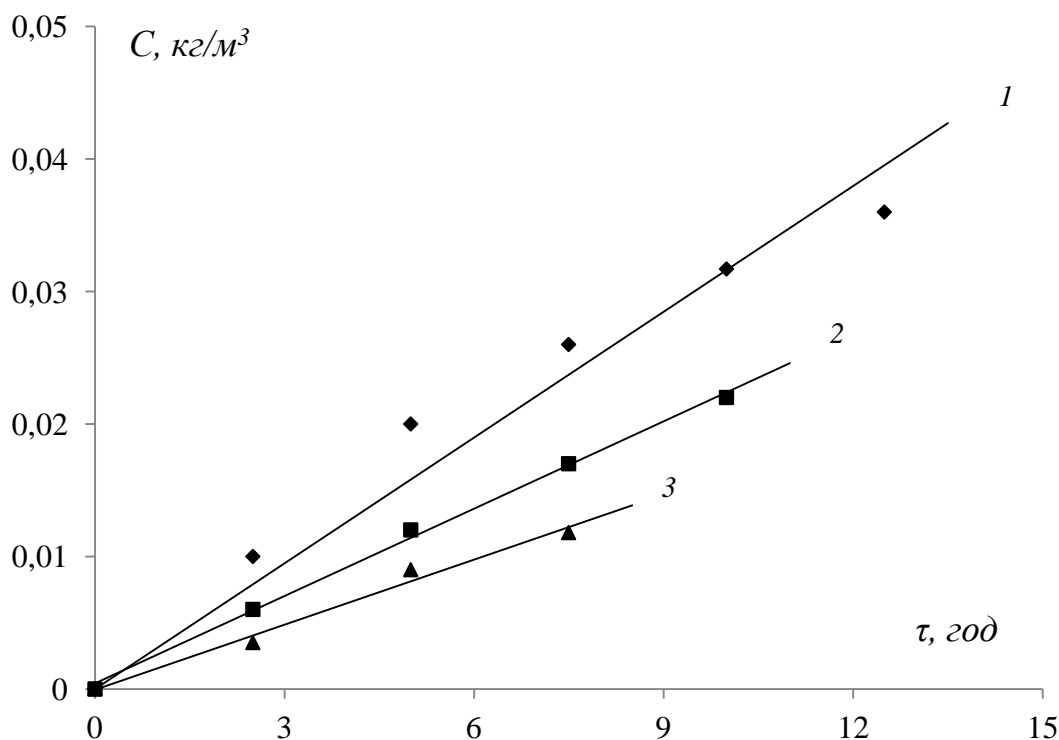


Рисунок 3.11 – Графічні залежності кінетики вивільнення компонентів з частинок капсульованої нітроамфоски різної маси (мг), використовувані для визначення коефіцієнту дифузії D_2 : 1 – 29, 2 – 20, 3 – 11

Використовуючи наведені кінетичні коефіцієнти процесу дифузійного вивільнення компонентів із капсульованої нітроамфоски нами проведений теоретичний розрахунок за залежністю (3.2) для умов експериментальних досліджень. Порівняння теоретичних та дослідних результатів для частинок нітроамфоски різної маси, капсульованих полімерною оболонкою на основі модифікованого поліетилентерефталату, наведені на рис.3.12.

Відносна похибка експериментальних та теоретичних значень лежить в межах 3,0÷15,1%. Це підтверджує адекватність застосованої математичної моделі процесу вивільнення елементів мінерального живлення з одиночної частинки нітроамфоски, капсульованої плівкою із модифікованого поліетилентерефталату та визначення коефіцієнту дифузії всередині оболонки з використанням залежностей (3.3-3.7).

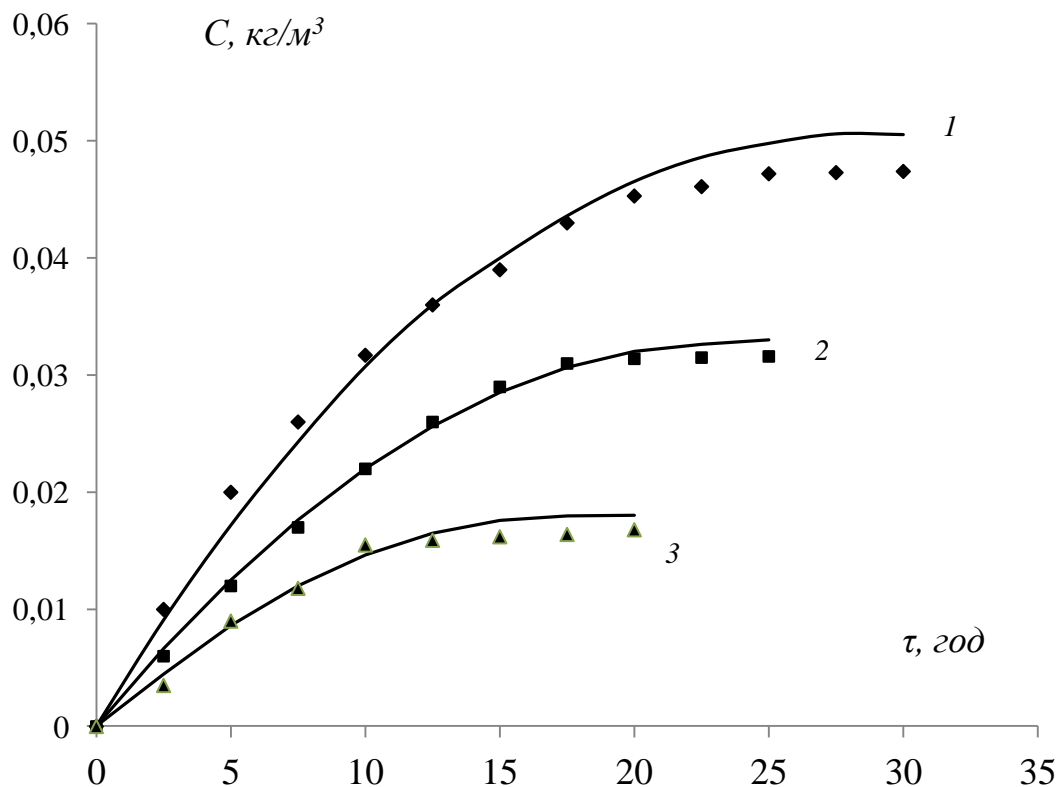


Рисунок 3.12 - Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) кінетики вивільнення елементів мінерального живлення з частинок капсульованої нітроамофоски різної маси, мг: 1 – 29, 2 – 20, 3 – 11

3.5. Висновки та узагальнення до третього розділу

1. Встановлено, що полімери, які входять до складу побутових відходів, а саме – поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид та поліетилентерефталат за дифузійною проникністю нітроген вмісних іонів та здатністю до біодеструкції можуть бути використані як основа плівкоутворювальних композицій для капсулювання гранульованих синтетичних мінеральних добрив.

2. Запропонована принципова технологічна схема приготування плівкотвірної композиції для капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

3. На основі експериментальних досліджень визначені кінетичні параметри процесу вивільнення елементів живлення гранульованої нітроамофоски, капсульованої плівкою на основі модифікованого поліетилентерефталату.

4. Підтверджена адекватність використовуваного математичного апарату, що дає змогу прогнозувати із достатньою точністю властивості капсульованої нітроамофоски у залежності від маси покриття без проведення довготривалих експериментальних досліджень.

5. Основні положення розділу опубліковані у працях [240, 242, 245, 248, 255, 257].

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ В ПРОЦЕСІ КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ ОБОЛОНКОЮ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПЕТФ

Капсулювання мінеральних добрив розглядається як один із важливих методів модифікування їх властивостей. Застосування капсульованих добрив зменшує непродуктивні втрати елементів живлення, що знижує забруднення довкілля залишковими агрохімікатами. Екологічність капсульованих добрив достатньо описана у науковій літературі [230 - 232]. На ринку мінеральних добрив представлено широкий асортимент капсульованих добрив пролонгованої дії. Однак такі добрива не знаходять в даний час масового застосування у сільськогосподарському виробництві в силу значного зростання їх вартості. Тому актуальним залишаються дослідження із розробки капсульованих добрив, які зможуть конкурувати поряд із традиційними у сільськогосподарському виробництві. Важливим етапом таких досліджень є визначення основних технологічних параметрів процесу нанесення покриття на поверхню гранул мінеральних добрив із застосуванням розробленої плівкоутворювача на основі відходів ПЕТФ.

Питанням розроблення технологій та апаратурного оформлення процесу капсулювання мінеральних добрив присвячено достатньо наукових праць. У вітчизняній та зарубіжній літературі детально представлені результати гідродинаміки, тепло та масообміну та динаміки нанесення плівкових покриттів на тверді дисперсні матеріали [212, 216, 233]. Узагальнення цих багаточисельних праць показує, що визначальним у розробці ефективних технологій капсулювання є фізико-хімічні властивості речовин твердої фази, у нашому випадку – гранульованих мінеральних добрив та плівкоутворювача. Тому для визначення основних технологічних параметрів процесу капсулювання необхідним є проведення експериментів із об'єктами досліджень.

У цьому розділі проведені дослідження із визначення температури, напору, швидкості зріджувального повітря та інтенсивності подачі плівкоутворювача в шар мінеральних добрив.

4.1. Гідродинаміка нанесення покриття на дисперсні матеріали

Капсулювання гранульованих добрив полягає у нанесенні на їх поверхню полімерної оболонки методом напилення рідкого плівкоутворювача на шар частинок. Для забезпечення якісного покриття частинки у шарі повинні постійно перемішуватися. В технологіях капсулювання твердих дисперсних матеріалів, як правило, використовують апарати трьох типів, які здатні забезпечити необхідний режим руху частинок: тарільчаті, барабанні та псевдозрідженого стану [216]. Під час капсулювання відбувається складний тепломасообмін між твердою фазою (поверхня частинок), рідиною (плівкоутворювач) і повітрям. На рис.4.1 зображено схему такої взаємодії на прикладі одиночної частинки.

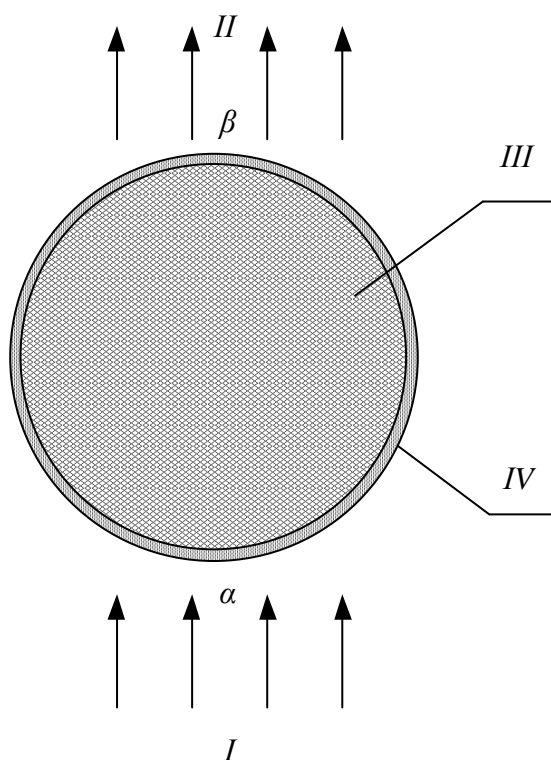


Рисунок 4.1 – Схема тепло- масообміну у системі тверде тіло – рідина – газ під час капсулювання: *I* – потік повітря, яке підводить тепло, *II* – потік повітря, яке відводить пари розчинника, *III* – тверда частинка, *IV* – розчин плівкоутворювача.

Потік нагрітого повітря *I* контактує із твердою частинкою *III*, на поверхні якої знаходиться розчин плівкоутворювача. У результаті відбувається процес теплопередачі від газового середовища до поверхні твердої фази, який характеризується коефіцієнтом тепловіддачі α . Підведена теплова енергія витрачається на випаровування розчинника з поверхні частинки із інтенсивністю, яка характеризується коефіцієнтом масовіддачі β . Наведені у науковій літературі результати досліджень тепломасообміну під час капсулювання дисперсних матеріалів вказують, що обидва процеси належать до конвективних [216, 234]. Вони характеризуються залежністю густини потоку тепла і маси, відповідно, до i від поверхні матеріалу, різниці температур або концентрацій. Визначальний вплив на величини цих коефіцієнтів має інтенсивність омивання частинок повітряним потоком, яка характеризується його швидкістю і оцінюється числом Рейнольдса Re .

У тарільчатих та барабанних апаратах потік повітря використовується лише для підведення тепла до поверхні частинок і відведення пари розчинника. У апараті псевдозрідженого стану повітря, окрім згаданих функцій, використовується для створення відповідного режиму руху частинок матеріалу. Під час капсулювання між частинками твердого матеріалу, на поверхні яких знаходиться розчин плівкоутворювача, спостерігається збільшення сил злипання. Це може призвести до утворення агломератів злиплих частинок і, як наслідок, різкого погіршення якості кінцевого продукту. З метою уникнення такого явища частинкам матеріалу необхідно надати відповідної кінетичної енергії, що практично реалізувати можливо у апараті псевдозрідженого стану. Попереджує злипання також введення опудрювача, який попереджує злипання липких частинок. Згідно отриманого нами патенту [235] (Додаток 1) як опудрювач пропонується використовувати мелений цеоліт.

Для проведення експериментальних досліджень використовували апарат циліндричного типу періодичної дії. Такі апарати є ефективними під час капсулювання матеріалів, схильних до злипання. Рухаючись усім перерізом апарата з постійною швидкістю повітря сприяє більш активній поведінці частинок,

запобігаючи їх злипанням [216]. Відповідно, визначальним технологічним параметром процесу капсулювання є швидкість та напір повітря, за якої шар твердого матеріалу буде перебувати у стані стійкого псевдозвідження. Мінімальне значення швидкості $w_{кр}$ (м/с), за якої шар матеріалу переходить у псевдозріджений стан, визначається за допомогою наступних критеріальних залежностей:

$$\begin{aligned} Re_{кр} &= \frac{w_{кр} d}{\nu_c} \\ Re_{кр} &= \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}} \quad , \\ Ar &= \frac{d^3 \rho_q g}{\nu_c^2 \rho_c} \end{aligned} \quad (4.1)$$

де d – діаметр частинки, м; ν_c – кінематичний коефіцієнт в'язкості повітря, м²/с; ρ_c – густина повітря за умов процесу, кг/м³; ρ_q – густина матеріалу частинки, кг/м³.

У результаті проведених розрахунків отримані такі значення швидкості повітря (м/с): аміачна селітра $w_{ac} = 5,6$; нітроаммофоска $w_{наф} = 6,1$. Ці величини були використані у подальшому як встановлений технологічний параметр процесу капсулювання.

У науковій літературі наведені залежності для теоретичного розрахунку опору шару матеріалу в стані псевдозрідження, які отримані для двохкомпонентних систем тверде тіло – газ [216]:

$$\Delta p = \rho g(1 - \varepsilon)h = \rho g(1 - \varepsilon_o)h_o \quad , \quad (4.2)$$

де ε , ε_o – поруватість, відповідно, шару матеріалу у псевдозрідженому і нерухомому стані; h , h_o – висота, відповідно, шару матеріалу у псевдозрідженому і нерухомому стані, м.

Дослідження закономірностей гідродинаміки процесу капсулювання дисперсних матеріалів у апаратах псевдо зрідженого стану, проведені іншими авторами, показали вплив рідкої фази на опір шару матеріалу [216]. Величина

впливу рідкої фази на гідродинаміку процесу капсулювання залежить від властивостей плівкотвірної композиції, тому найбільш точно визначити її можливо лише експериментальним методом.

Дослідження проводили із використанням двох типів гранульованих мінеральних добрив: нітроамофоски – висококонцентрованого комплексного універсального азотно-фосфорно-калійного добрива і нітрату амонію (аміачної селітри) - амонійно-нітратного добрива. Ці типи добрив використовуються у сільськогосподарському виробництві для живлення різних культур будь-якого ґрунтового-кліматичного регіону з метою основного, передпосівного застосування [208].

Отримані експериментальні залежності опору шару матеріалу від швидкості псевдозріджувального повітря w за умов різної інтенсивності подачі в шар плівкоутворювача наведені на рисунку 4.2.

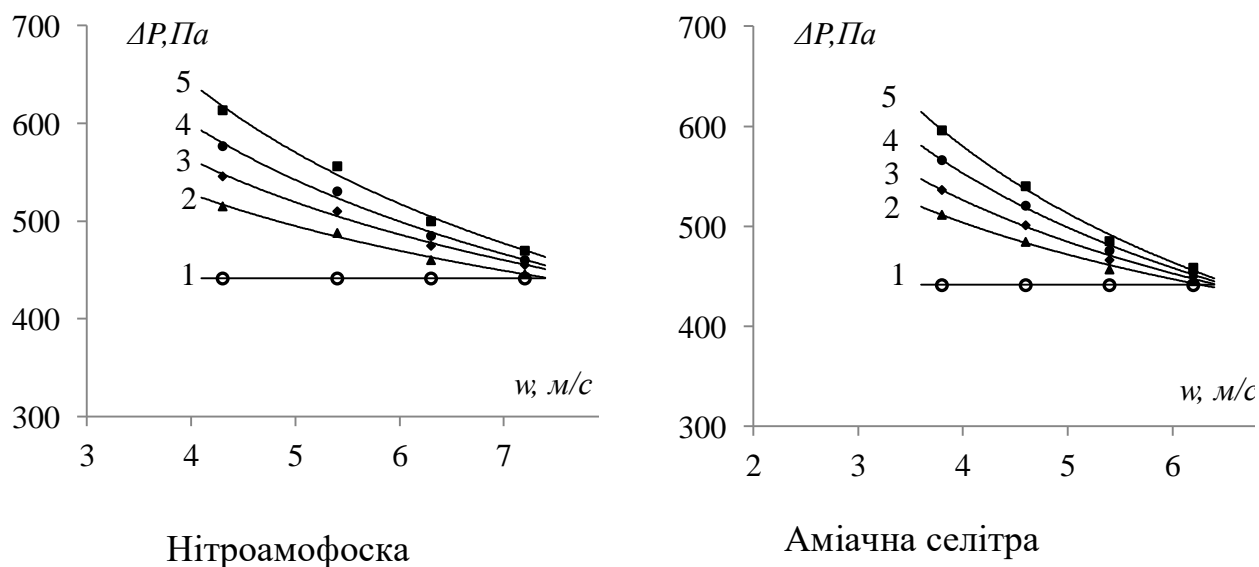


Рисунок 4.2 - Залежності втрат напору ΔP (Па) гранульованої нітроамофоски і аміачної селітри від швидкості псевдо зріджувального повітря w (м/с) за різної інтенсивності зрошення G_c (10^5 кг/кг·с): 1 – 0; 2 – 3,8; 3 – 5,7; 4 – 7,6; 5 – 9,5

Отримані результати (рис.4.2) підтвердили залежність гідравлічного опору шару гранульованих добрив під час капсулювання у стані псевдозрідження, від

витрати плівкотвірної композиції та швидкості псевдозріджувального повітря. Наведені дані корелюються із результатами інших авторів [216].

Опрацювання отриманих результатів проводили за методикою, наведеною у роботі [216]. На першому етапі отримані результати представили у виді залежностей безрозмірних величин:

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = f\left(\frac{w_p}{w}\right) \quad , \quad (4.3)$$

де ΔP_p , ΔP_c – опір, відповідно, зрошеного і сухого шару матеріалу, Па; w_p – швидкість рідини на виході із розпилюючого пристрою, м/с, яка визначається діленням об'ємної витрати плівкоутворювача V_p на площу поперечного січення сопла S : $w_p = V_p/S$.

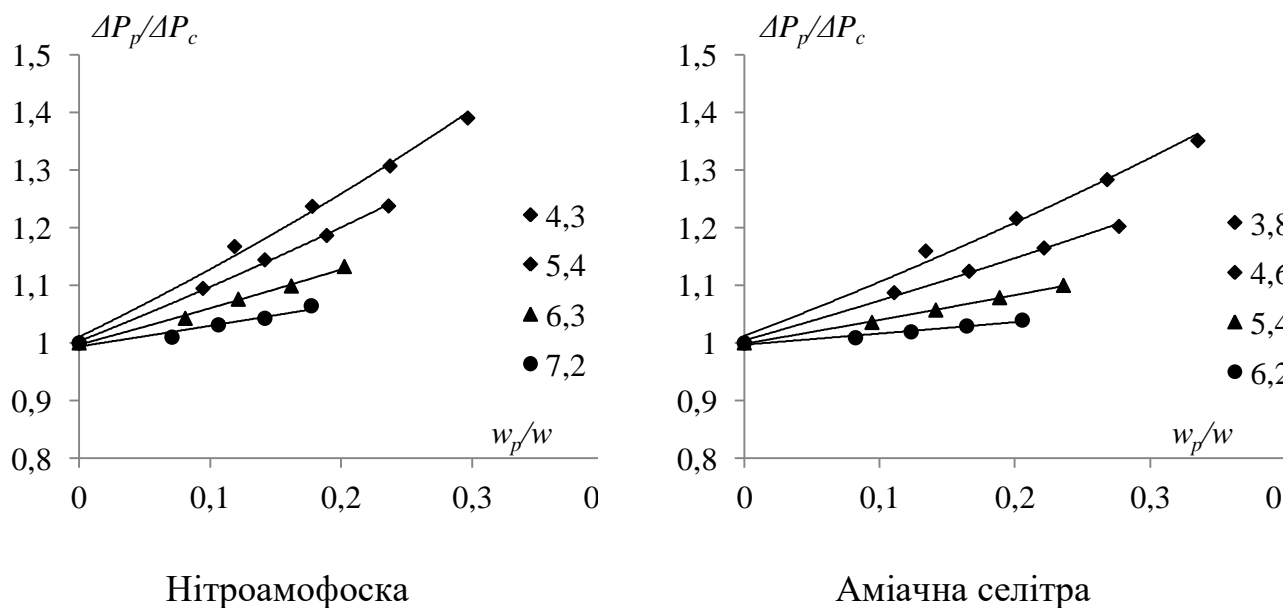


Рисунок 4.3 - Залежність $\Delta P_p / \Delta P_c = f(w_p / w)$ для нітроамофоски і аміачної селітри за різної швидкості повітря (м/с)

У першому наближенні вважаємо залежність $\Delta P_p / \Delta P_c = f(w_p / w)$ лінійною, яка описується рівнянням вигляду:

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

Значення констант A і B знаходимо провівши відповідну апроксимацію експериментальних даних (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1 - Значення константи A і B рівняння (4.4) шару гранульованих мінеральних добрив під час капсулювання водними розчинами плівкоутворювальних композицій

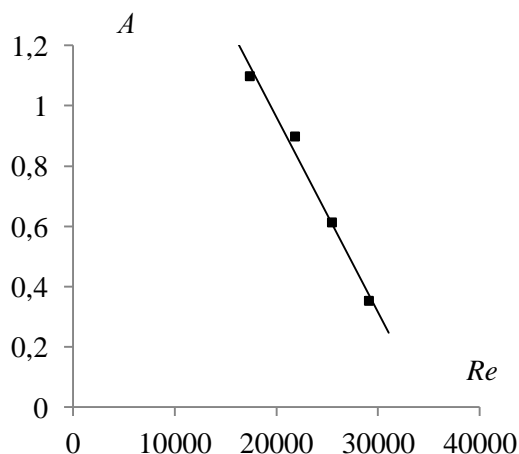
Нітроамофоска			Аміачна селітра		
$w, \text{ м/с}$	A	B	$w, \text{ м/с}$	A	B
4,3	1,099	1	3,8	0,887	1
5,4	0,899	1	4,6	0,663	1
6,3	0,614	1	5,4	0,405	1
7,2	0,354	1	6,2	0,191	1

Значення константи B у залежності (4.4) для всіх мінеральних добрив дорівнює 1, оскільки за умови відсутності плівкоутворювача в шарі перший член у рівнянні (4.4) дорівнює нулю, а відношення $\Delta P_p/\Delta P_c = 1$. Це є умовою опору сухого матеріалу.

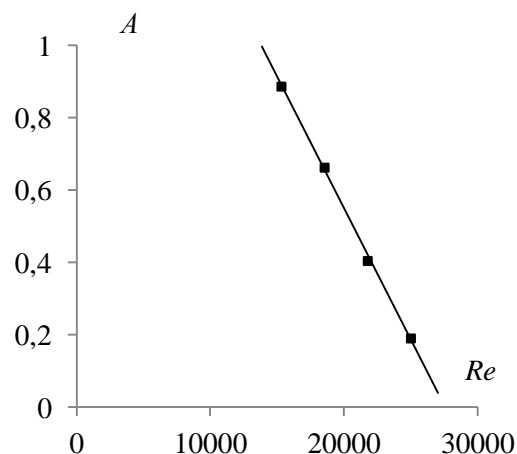
Далі будували графічну залежність величини константи A (рисунок 4.4) від величини числа Re_2 . Із використанням графічних залежностей (рис.4.4) отримали рівняння функції константи A від величини числа Re_2 (табл.4.2).

Таблиця 4.2 Рівняння залежності константи A від величини критерію Re_2

№	Речовина	Рівняння залежності $A=f(Re_2)$
1.	Нітроамофоска	$A = 2,254 - 6 \cdot 10^{-5} Re_2$
2.	Аміачна селітра	$A = 2,002 - 7 \cdot 10^{-5} Re_2$



Нітроамофоска



Аміачна селітра

Рисунок 4.4 - Залежність константи A від величини числа Re_z для шару гранульованої нітроамофоски і аміачної селітри

Підставивши отримані залежності у формулу (4.4), отримуємо рівняння для розрахунку зміни гідравлічного опору шару матеріалу у стані псевдозрідження в умовах зрошення у залежності від витрати рідини та величини критерію Re_z (табл.4.3).

Таблиця 4.3 - Рівняння залежності гідравлічного опору шару гранульованої нітроамофоски і аміачної селітри в умовах зрошення розчином плівкоутворювача

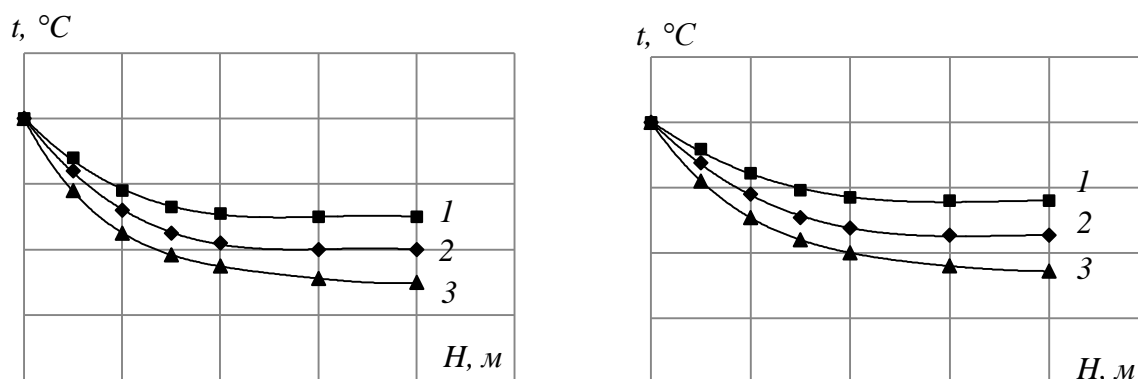
№	Речовина	Рівняння залежності $\Delta P = f(w, Vp)$
1.	Нітроамофоска	$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = 1 + (2,254 - 6 \cdot 10^{-5} Re_r) \frac{w_p}{w}$
2.	Аміачна селітра	$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = 1 + (2,002 - 7 \cdot 10^{-5} Re_r) \frac{w_p}{w}$

Отримані рівняння (табл. 4.3) дають змогу розрахувати зміну гідравлічного опору шару гранульованої нітроамофоски та аміачної селітри у порівнянні із сухим.

4.2. Тепломасообмін капсулювання мінеральних добрив оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ

Дослідження теплообміну здійснювали за встановлених гідродинамічних умов процесу капсулювання за методикою, наведеною у розділі 2.

Визначення коефіцієнтів теплообміну між теплоносієм (повітрям) та поверхнею частинок проводили за температурними показниками процесу. Температура проведення процесу капсулювання обмежується температурою кипіння розчинника та здатністю добрив до термічного розкладу. Приймаючи це до уваги, початкову температуру повітря на вході у апарат підтримували на рівні 70°C. Маса шару мінеральних добрив складала у двох випадках 0,25 кг. Отримані експериментальні залежності наведені на рис.4.5.



а) аміачна селітра

б) нітроамофоски

Рисунок 4.5 - Розподіл температури повітря з висотою шару гранульованих мінеральних добрив у процесі капсулювання за різної витрати плівкоутворювача (кг/с): 1 - $1 \cdot 10^{-4}$, 2 - $3 \cdot 10^{-4}$, 3 - $5 \cdot 10^{-4}$

Значення коефіцієнту тепловіддачі α від повітря до поверхні частинки визначали з використанням рівняння [216]:

$$\ln \frac{t - t_{\text{MT}}}{t_{\text{n}} - t_{\text{MT}}} = - \frac{\chi}{V_c \rho_c c} h \quad (4.5)$$

де

$$\chi = \frac{\alpha 6M(1-\varepsilon)}{\rho_s d H_0 (1-\varepsilon_0)} \quad (4.6),$$

V_c – витрата повітря, м³/с; c – теплоємність повітря, Дж/(кгК); t_n – температура повітря на вході в апарат, К; r – питома теплота пароутворення розчинника, Дж/кг; M – маса гранул мінерального добрива, кг; ρ_s – густина матеріалу частинок, кг/м³; H_0 – висота шару матеріалу у нерухомому стані, м. t_{mm} – температура мокрого термометра, К; t – температура повітря по висоті шару, К; ε_0 – пористість матеріалу у нерухомому стані; ε – пористість матеріалу у стані псевдозрідження; h – біжуча висота шару матеріалу, м.

З цією метою будували графічні залежності $\ln[(t-t_{mm})/(t_n-t_{mm})]$ від h , наведені на рис.4.6.

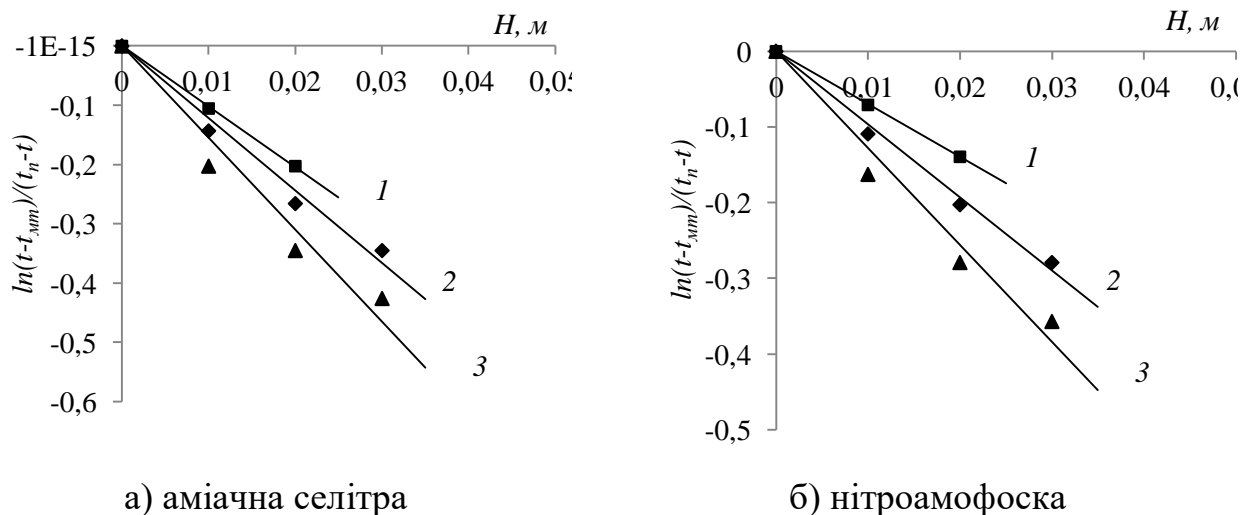


Рисунок 4.6 – Графічні залежності визначення значень коефіцієнту тепловіддачі α від повітря до поверхні частинок гранульованих мінеральних добрив у процесі капсулювання за різної витрати плівкоутворювача (кг/с): $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$

У наведених залежностях тангенс кута нахилу прямої дорівнює $-\chi/(V_c \rho_s c)$, для визначення якого вибирали прямолінійну ділянку експериментальної кривої. Ця ділянка характеризує параметри шару матеріалу безпосередньо біля газорозподільної решітки та розпилювального пристрою і відповідає зоні

максимального зрошення поверхні частинок. Використовуючи рівняння (4.5) визначаємо значення коефіцієнтів тепловіддачі від повітря до поверхні частинок, наведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 - Значення коефіцієнтів тепловіддачі α під час капсулювання гранульованих мінеральних добрив

Матеріал	Витрата плівкоутворювача, 10^4 кг/с	Коефіцієнт теповіддачі, Вт/(м ² К)	
Аміачна селітра	1,0	134,8	135,7
	3,0	135,4	
	5,0	136,9	
Нітроамофоска	1,0	117,7	118,3
	3,0	118,1	
	5,0	119,2	

Визначення швидкості випаровування W (кг/с) розчинника із поверхні частинки мінерального добрива дасть можливість визначати інтенсивність зрошення шару матеріалу плівкоутворювальним розчином. Коефіцієнт масовіддачі β (м/с) можна визначити із кінетичного рівняння [216]:

$$W = \beta \cdot F(C_{нас} - C), \quad (4.7),$$

де $C_{нас}$, C – концентрація пари розчинника у повітрі, відповідно, у стані насичення і робоча, кг/м³; F – площа поверхні масообміну, м².

На практиці капсулювання дисперсних матеріалів у стані псевдозрідження здійснюється за умов, коли у масообміні одночасно приймає участь лише частина поверхні матеріалу. Оцінити площу поверхні гранульованих добрив, яка приймає участь у масообміні, можна опосередковано на основі температурної кривої процесу

капсулювання, отриманої експериментальним шляхом. Висота шару матеріалу, де практично завершився тепло масообмін, відповідає ділянці температурної кривої, де значення температури повітря залишаються незмінними. Для розрахунку коефіцієнтів масовіддачі β використовували прямолінійну ділянку експериментальної кривої, як і у випадку визначення α . Приймаємо, що на цій висоті шару у тепломасообміні приймає участь уся поверхня частинок гранульованих добрив. Маса випареного розчинника на відповідній висоті шару W_h (кг/с) пропорційна кількості затраченої теплоти:

$$W_h = \frac{G_c \cdot c(t_n - t_h)}{r} \quad (4.8),$$

де t_h - температура повітря на певній висоті шару, °С; r – питома теплота пароутворення розчинника, Дж/кг; c – теплоємність повітря, Дж/кгК; G_c – витрата повітря, кг/с. За рівнянням тепловіддачі [236]:

$$Q = \alpha \cdot F(t_n - t_k) \quad (4.9)$$

розраховуємо площу поверхні частинок F , яка приймала участь у тепломасообміні. Плівкоутворювальний розчин складався із таких компонентів: етилацетат 87% (мас), модифікований ПЕТФ 13% (мас). Відповідно, з врахуванням вмісту розчинника у плівкоутворювачі визначаємо величини коефіцієнтів масообміну, значення яких для досліджуваних гранульованих мінеральних добрив наведені у табл.4.5.

На основі отриманих коефіцієнтів масовіддачі розраховували максимальну витрату плівкоутворювача P_{max} (10^4 кг/с·кг добрив): аміачна селітра – 20,512, нітроамофоски – 22,857. На практиці використовувати максимальні значення витрати плівкоутворювача не доцільно. Для отримання якісного покриття приймаємо витрату плівкоутворювача 50% від максимальної. Відповідно отримуємо (10^4 кг/с·кг добрив): аміачна селітра $P_{AC}=10,25$, $P_{НАФ}=11,43$. У випадку використання

плівкоутворювачів із відмінною від досліджуваної пропорції компонентів інтенсивність процесу капсулювання можливо розрахувати на основі отриманих коефіцієнтів масовіддачі.

Таблиця 4.5 - Значення коефіцієнтів масовіддачі β під час капсулювання гранульованих мінеральних добрив

Матеріал	Витрата плівкоутворювача, 10^4 кг/с	Кількість випареного розчинника, 10^4 кг/с	Коефіцієнт масовіддачі, м/с	
Аміачна селітра	1,0	0,87	0,246	0,251
	3,0	2,61	0,252	
	5,0	4,35	0,256	
Нітроамофоска	1,0	0,87	0,195	0,198
	3,0	2,61	0,197	
	5,0	4,35	0,201	

4.3.Тестові дослідження капсульованих добрив

Важливим показником якості нанесеного покриття є рівномірність товщини оболонки. Це дає змогу прогнозувати інтенсивність вивільнення компонентів у ґрунтове середовище та відповідно створювати капсульовані добрива із необхідним терміном дії.

За отриманими технологічними параметрами здійснювали капсулювання гранульованих добрив (аміачної селітри та нітроамофоски) у апараті циліндричного типу періодичної дії. Величина покриття становила 10% і 20% від маси добрив, що відповідає таким середнім товщинам плівки на поверхні частинок (10^5 м): аміачна селітра – 5,74 і 11,48; нітроамофоски – 5,23 і 10,46. Розчинність отриманих добрив перевіряли експериментально кондуктометричним методом, за методикою згідно вимог Європейської норми EN 13266:2001 [233], наведеної у розділі 2. Перевірку якості капсулювання контролювали за характером кривої вивільнення [233].

Результати досліджень у графічному виді наведені на рис.4.7.

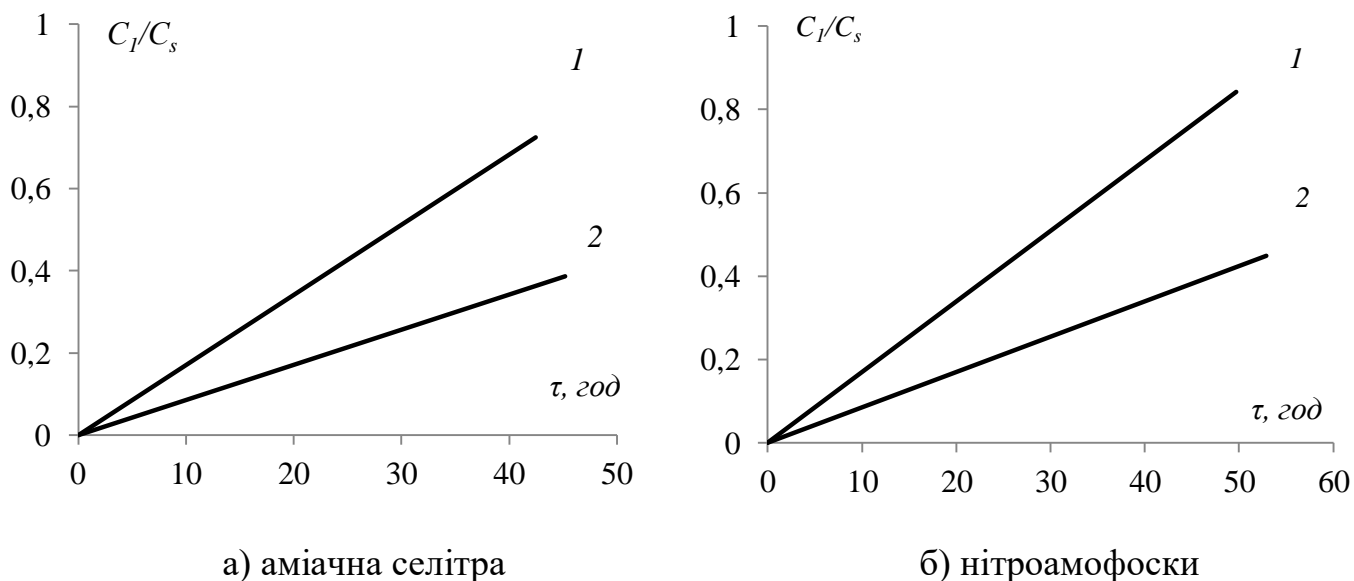


Рисунок 4.7 – Кінетика розчинення капсульованих добрив, покритих оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ різної товщини (% мас): 1 – 10, 2 – 20

Отримані результати (рис.4.7) вказують, що кінетичні криві розчинення мають прогнозований характер, процес проходить плавно без різких спадів чи підйомів. Це слугує доказом рівномірного, якісного покриття, яке дає можливість отримувати мінеральні добрива подовженої дії із необхідним часом вивільнення.

4.4. Висновки та узагальнення до четвертого розділу

1. Теоретичним методом визначено швидкість повітря у апараті псевдозрідженого типу для забезпечення необхідного гідродинамічного режиму.

2. На основі експериментальних досліджень отримані залежності розрахунку опору шару гранульованих добрив із врахуванням впливу рідкого плівкоутворювача.

3. Проведені експериментальні дослідження тепло- та масообміну процесу капсулювання гранульованої аміачної селітри та нітроамофоски. Визначені числові

значення коефіцієнтів тепловіддачі α та коефіцієнтів масовіддачі β , які дали змогу встановити витрату плівкоутворювача.

4. За розрахованими технологічними параметрами отримані капсульовані плівкою на основі модифікованого ПЕТФ гранульовані добрива із прогнозованими характеристиками.

Результати досліджень, описані у розділі, в повній мірі знайшли своє відображення у публікаціях [235, 236, 242, 243, 244, 246, 247, 249].

РОЗДІЛ 5

АГРОЕКОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

5.1. Лабораторні агроекологічні дослідження

5.1.1. Дослідження впливу капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунту. Дослідження проводились згідно методики, описаної у розділі 2.4.1. рН ґрунту всіх зразків у 1-й день та 2-й день експерименту незначно відрізнявся і становив 6.97-7.05 (табл.5.1.).

Таблиця 5.1 - Кінетика зміни рН водної фази зразків ґрунту протягом 28 днів після додавання добрива

Доба Зразок	0	1	7	14	21	28
Добриво + Ґрунт	7.02±0.03	6.98±0.05	6.88±0.07	6.68±0.06	6.61±0.06	6.74±0.08
Добриво + Райґрас	6.97±0.02	6.99±0.04	6.85±0.05	6.70±0.07	6.64±0.05	6.71±0.09
Добриво +Ячмінь	7.01±0.04	7.00±0.06	6.87±0.06	6.72±0.09	6.65±0.06	6.70±0.05
Ґрунт	7.05±0.03	6.99±0.07	7.06±0.05	7.08±0.08	6.98±0.07	7.08±0.08
Райґрас	6.99±0.05	7.02±0.05	7.09±0.09	7.02±0.05	7.02±0.08	6.95±0.09
Ячмінь	6.98±0.04	6.98±0.05	7.00±0.08	7.04±0.06	7.00±0.06	7.01±0.07

На 7-й день експерименту рН з добривом дещо знизився і на 14 – 28 день експерименту рН зразків з добривом був дещо нижчий, ніж зразків без добрива. Зниження рН ґрунтових зразків з добривом в порівнянні із контрольними зразками є ознакою поступового вивільнення компонентів добрива та є позитивним фактором, оскільки слабко-кисле значення рН ґрунту є оптимальним для розвитку більшості

культур, як результат дотримання такого рівня рН підвищується доступність поживних речовин для рослин.

5.1.2. Досліджень впливу мінеральних добрив на мікробіоту ґрунту.

Дослідження проводились згідно методики, описаної у розділі 2.4.2. У день закладання експерименту та наступний день експерименту кількість мікрорганізмів в 1 ґрунту відрізнялася незначно (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Загальне мікробне-число мікроорганізмів в ґрунті без рослин та ґрунті кореневої зони ячменю та райграсу у 1 г абсолютно сухого ґрунту із та без внесенням добрива протягом 28 дня після застосування агротехніки

Час, доба Зразок	0	1	7	14	21	28
Добриво + Ґрунт	12 341 520± 442 748	12 650833± 385 164	13 723 653± 445 715	14 242 571± 452 784	14 512 364± 453 214	14 612 414± 451 710
Добриво + Ґрунт+ Райграс	11 859 487± 352 475	11 603547± 415 248	12 619 657± 501 452	14 012 487± 424 417	14 925 872± 405 786	16 002 134± 468 747
Добриво+ Ґрунт+ Ячмінь	12 576 987± 448 369	12 235741± 524 175	13 211 459± 452 714	14 354 782± 530 147	15 198 650± 415 147	16 154 148± 457 125
Ґрунт	12 478 356± 589 475	11 947999± 584 247	12 736 519± 432 869	12 963 540± 510478	13 125 405± 458762	13 093 475± 467 831
Ґрунт+ Райграс	13 115 273± 501 457	12 808354± 506 784	13 648 752± 458 425	13 954 211± 524 785	14 445 701± 435875	14 992 473± 485 270
Ґрунт+ Ячмінь	12 425 364± 401 357	12 072112± 514 725	12 754 814± 478 514	13 124 517± 501 471	13 515 246± 457 841	14 015 477± 501 478

На 7-й день експерименту кількість мікроорганізмів дещо зросла у всіх зразках, і особливо у зразках з добривом. Збільшення кількості мікроорганізмів у зразках з добривом було на 975718 – 1072820, в той час як у зразках ґрунту без добрива різниця між 1 та 7 днем експерименту становила лише 682702 – 788520. Очевидно, нітрати та амоній, які поступово вивільнялися в процесі розчинення добрива, сприяли чисельному розвитку нітрифікуючих та денітрифікуючих бактерій в порівнянні із зразками без добрива. Зростання кількості мікроорганізмів у зразках без добрива пов'язане із активізацією ґрунтового мікробіоценозу внаслідок його зволоження та розвитку за рахунок субстратів, що містяться у самому ґрунті. Протягом 14 – 28 дня експерименту зафіксоване ще більш активне подальше зростання кількості мікроорганізмів у зразках з добривом та рослинами в порівнянні з контрольними зразками без добрива (табл.5.2). Так, на 14 день експерименту зростання кількості мікроорганізмів у зразках з ґрунтом і добривом зафіксоване на 518918, у зразках з добривом та рослинами на 1392830 та 1143323, і у зразках без добрива лише на 227021– 369703. Аналогічні тенденції відмічаються і на 21 день експерименту: збільшення кількості мікроорганізмів найбільш значне у зразках з рослинами та добривом та складає 913385 і 843368; у зразках з рослинами і без добрива теж відмічається зростання, але менш інтенсивне, на: 491490 з райграсом пасовищним і на 390729 з ячмінем посівним, у зразках ґрунт-добриво зростання складає 269793. Водночас, у зразках ґрунту без добрива зростання кількості мікроорганізмів далі сповільнюється і вже становить 161865. На 28 день експерименту загальне мікробне число у 1 г ґрунту знову активно зросло у зразках з ячменем і райграсом та добривом і становило 16002134 та 16154148; у зразках з рослинами, але без добрива, зросло менш інтенсивно і становило 14992473 та 14015477. Зростання кількості мікроорганізмів з добривом і ґрунтом без рослин було ще менш значним і загальне мікробне число становило на 28 день експерименту 14612414. Кількість мікроорганізмів у ґрунті без добрива і без рослин знизилася, очевидно, через вичерпання кількості субстратів, що містилася у самому ґрунті і становила 13093475. Як видно з рисунку 5.1, що ілюструє залежність

приросту загальної кількості мікроорганізмів від тривалості експерименту, приріст мікроорганізмів у зразках ґрунту без добрива, як і у зразку ґрунт-добриво сповільнювався, у порівнянні із іншими зразками з рослинами та рослинами і добривом.

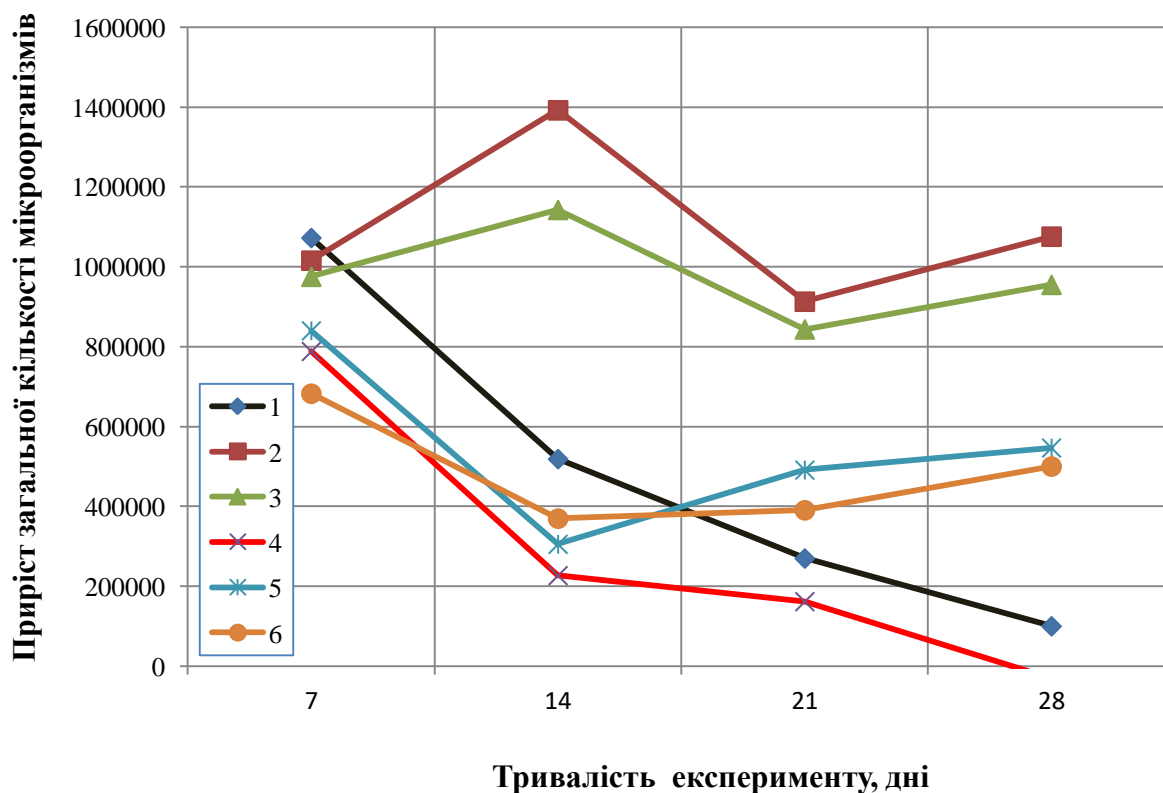


Рисунок 5.1 - Приріст загальної кількості мікроорганізмів в 1г ґрунту протягом 28 днів: Добриво + Ґрунт, Добриво + Ґрунт+Райґрас пасовищний, Добриво + Ґрунт+Ячмінь посівний, Ґрунт, Ґрунт+Райґрас пасовищний, Ґрунт+Ячмінь посівний

Очевидно, інтенсивне проростання рослин під впливом добрива зумовлювало активний фотосинтез та виведення органічних речовин, що є субстратами для розвитку великої кількості мікроорганізмів. Ймовірною причиною менш активного приросту кількості мікроорганізмів у зразках з рослинами, але без добрив є менш інтенсивні в цих умовах проростання та розвиток рослин, і відповідно, менш інтенсивна секреція органічних речовин продуктів фотосинтезу, що поступали у

грунт менш активно. Мікрофлора ґрунтових асоціацій зразків різноманітна та представлена кокоподібними, бацилярними та розгалуженими формами (рис.5.2).

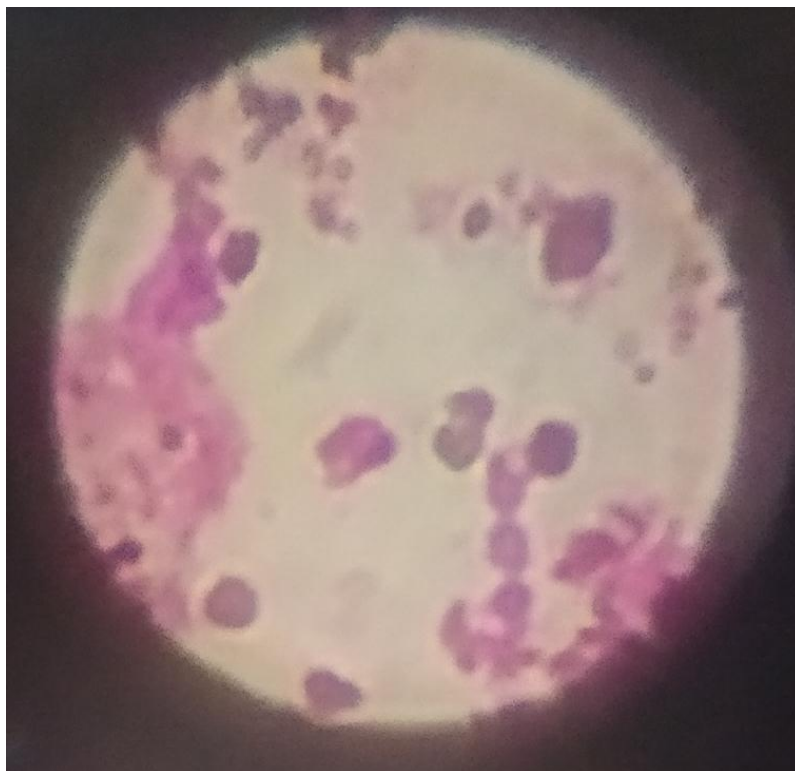


Рисунок 5.2 - Мікробіота ґрунтових асоціацій зразків.

5.1.3. Дослідження впливу мінеральних добрив на кінетику росту тестових рослин. Дослідження проводились згідно із методикою, детально описаною у розділі 2.4.3. Фотографії рослин на різних фазах розвитку представлені на рис.5.3 – 5.9

Як видно з додатку 1 рис. 5.3.- 5.5. на початковому етапі розвитку рослин крес-салату краще себе проявили зразки, в яких було внесено як просте гранульоване добриво, так і капсульоване добриво, у зв'язку з тим, що вони розчиняючись забезпечують рослину більшою кількістю поживних елементів.

На рис. 5.6. ми бачимо, що рослини крес-салату найвищі на тих самих зразках, але рослини, де були внесені капсульоване добриво мали більш розвинуте стебло і були більш розгалужені.

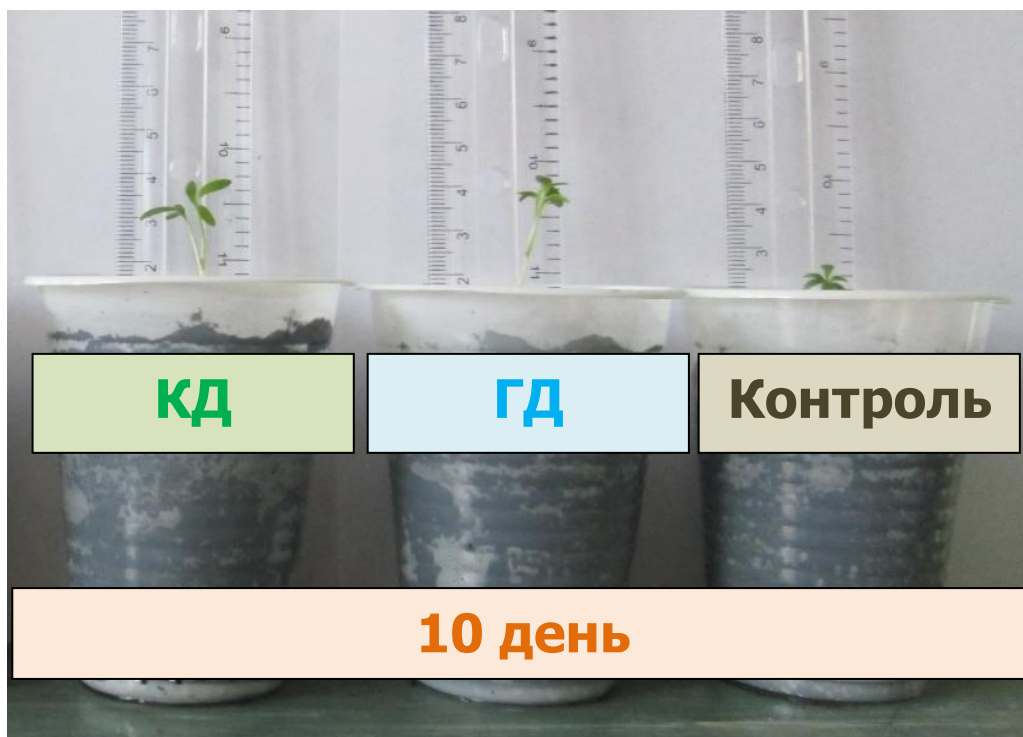


Рисунок 5.3 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 10 день.



Рисунок 5.4 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 15 день



Рисунок 5.5 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 20 день.

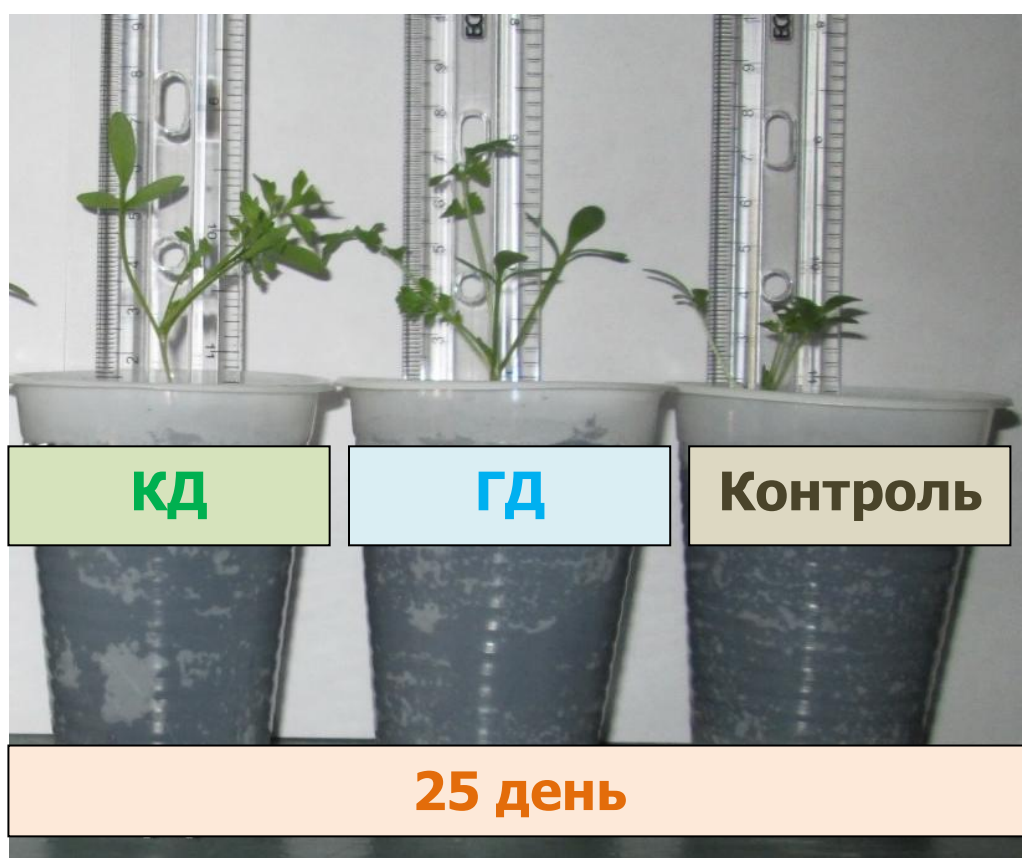


Рисунок 5.6 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 25 день.



Рисунок 5.7 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 30 день.



Рисунок 5.8 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 35 день.



Рисунок 5.9 - Загальний вигляд рослин крес-салату на 45 день.

Рослини крес-салату (рис. 5.7) на всіх зразках, крім контролю, показували приблизно однакову висоту, але на зразках з капсульованим добривом рослини були стійкішими і більш розвинутими.

На 35 день (рис. 5.8) і 45 день (рис. 5.9) – на завершальному етапі дослідження найкращий розвиток рослин крес-салату показали зразки, в яких було внесено капсульоване добриво (висота рослини на 35 день – 10,2 см, на 45 день дослідження – 24,3 см).

Дані досліджень свідчать про те, що капсульоване добриво показало себе краще, ніж звичайне гранульоване. Це можна пояснити тим, що у випадку застосування гранульованих добрив значна їх частина вимивається, спричиняючи нестачу поживних речовин у субстраті. А капсульовані добрива завдяки здатності пролонгації, вивільняли елементи живлення повільніше і це давало змогу рослині в більш повній мірі засвоїти їх. Рослини рівномірно розвивалися протягом всієї

вегетації, а у випадку застосування гранульованого добрива ми спостерігали на початковому етапі скачок в рості рослини і її видовження. Графічна інтерпретація результатів експерименту приведена на рис.5.10.

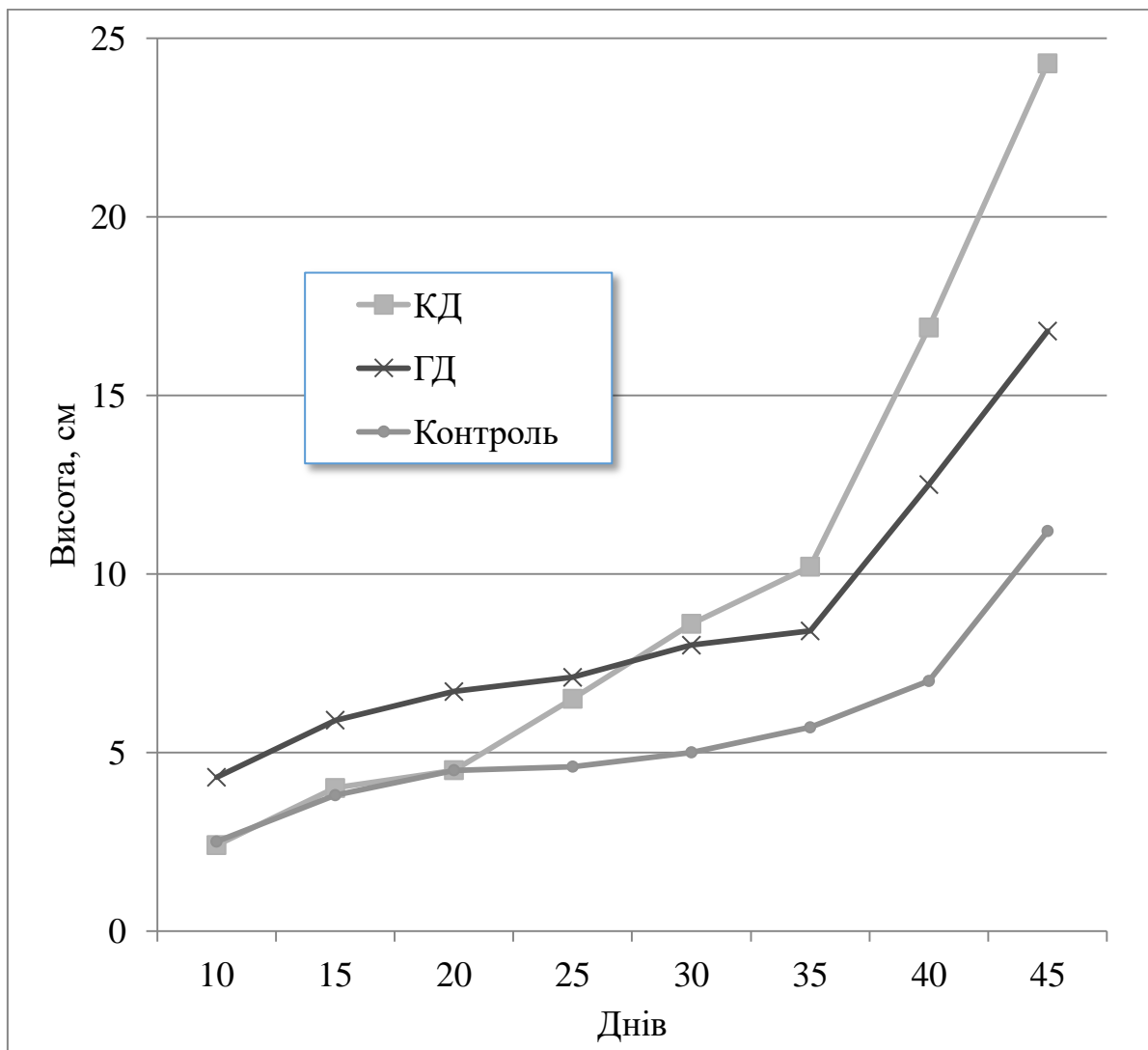


Рисунок 5.10 - Кінетика росту крес-салату в залежності від типу добрив, які застосовували: ■ - капсульоване добриво × - гранульоване добриво; ● - контроль (без добрив).

Таким чином на основі наших досліджень встановлено, що найефективнішими виявились капсульовані добрива (висота рослин на 45 день досліджень – 24,3 см) і КД (висота рослин на 45 день досліджень – 24,3 см), вони забезпечували стабільний процес вивільнення поживних речовин для рослин і сприяли поступовому

засвоєнню їх.

5.2. Аналіз балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроєкосистемах

Згідно даних [31] середнє значення відсотків корисного використання (як елементів живлення) різних видів добрив у агроєкосистемах складає:

- для азотних добрив– 50 – 60 %;
- для фосфорних добрив - 75 – 90 %;
- для калійних добрив – 60 – 80 %.

З ціллю встановлення балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроєкосистемах для розрахунків нами приймалися втрати, що складають половини приведених у [31] інтервалів, а саме: азотних добрив – 45 %, фосфорних – 17,5 %, калійних – 30 %). Із позицій негативного впливу на агроєкосистеми найбільш небезпечними є азотні добрива. Із цих добрив азот стає складовою ґрунтового колообігу. Невикористані як елементи живлення надлишкові азотні добрива розподіляються так [31]:

- 50 % входять в склад ґрунтової органічної субстанції;
- 50 % втрачаються як проміжні сполуки в результаті реалізації процесів амоніфікації та денітрифікації.

Як результат реалізації процесів амоніфікації та денітрифікації є утворення газоподібних сполук азоту NO_x та NH_3 . Ці сполуки дифундують із ґрунтового покриву в атмосферу. Одночасно в ґрунтовому покриві утворюється водорозчинний іон NO_3^- , який дифундує в глибину цього покриву або вимивається із ґрунтовими водами в гідросферу. Частина цих сполук також потрапляє у атмосферу в вигляді оксидів азоту (що належать до газів, які спричиняють парниковий ефект) внаслідок реалізації процесів денітрифікації. Тому із врахуванням масштабів використання азотних добрив в світовому масштабі, вклад їх в зміну клімату планети Земля є значним. За даними [237] кількість виділеного у атмосферу азоту складає 92×10^6 тон у рік, що еквівалентно 60% азоту, зв'язаного біологічно. Виходячи із цього з позицій

захисту довкілля найбільш перспективним є гранулювання саме азотних добрив, що значно зменшує ступінь їх розкладу та забруднення навколишнього природного середовища. Якщо ж розглядати комплексні добрива (всі дослідження проводились із використанням як базового добрива нітроамофоски), то таким чином досягається і значна ступінь збереження ще й інших елементів живлення (фосфору та калію), адже в процесі розкладу азотної складової ці складові комплексного добрива диспергуються. А це в свою чергу збільшує ризик вимивання їх в суспендованому чи розчиненому стані в гідросферу.

Існуюча інформація дослідників щодо застосування капсульованих добрив у агроєкосистемах не дає однозначної відповіді щодо кількісних показників зменшення забруднення довкілля в результаті застосування капсульованих мінеральних добрив. Дослідником G. Yigal [238] оцінено зменшення втрат у довкілля із капсульованих добрив у порівнянні із гранульованими на (25 – 50)% в перерахунку на діючу речовину. Для оцінки ступеня використання різних видів мінеральних добрив в агроєкосистемах приймемо зменшення втрат елементів живлення із капсульованих мінеральних добрив, що відповідають половині цього інтервалу – 37,5%. Тоді розрахункове значення втрат різних складових із капсульованих добрив складе:

- для азотних добрив – $45 \times 0,325 = 14,625\%$
- для калійних добрив – $30 \times 0,325 = 9,75\%$
- для фосфорних добрив – $17,5 \times 0,325 = 5,6875\%$

Дані [216] свідчать, що капсульоване мінеральне добриво у більшості випадків містить 80% за масою базового добрива і 20% плівкоутворюючої композиції. Виходячи із цієї інформації проводимо розрахунок втрат у випадку використання гранульованого та капсульованого добрива:

Гранульоване добриво

Втрати азотної складової: $0,33 \times 45 = 14,85\%$

Втрати фосфорної складової: $0,33 \times 17,5 = 5,775\%$

Втрати калійної складової: $0,33 \times 30 = 9,9\%$

Загальні втрати із 100% внесеного традиційного гранульованого комплексного добрива складають $14,85 + 5,775 + 9,9 = 30,525 \%$.

Капсульоване добриво

Втрати азотної складової: $0,33 \times 0,8 \times 14,625 = 3,861\%$

Втрати фосфорної складової: $0,33 \times 0,8 \times 5,6875 = 1,5015\%$

Втрати калійної складової: $0,33 \times 0,8 \times 9,75 = 2,574\%$

Загальні втрати із 100% внесеного традиційного гранульованого комплексного добрива складають $3,861 + 1,5015 + 2,574 = 7,9365\%$.

Для графічної інтерпретації отриманих результатів приводимо балансову схему (рис.5.11)

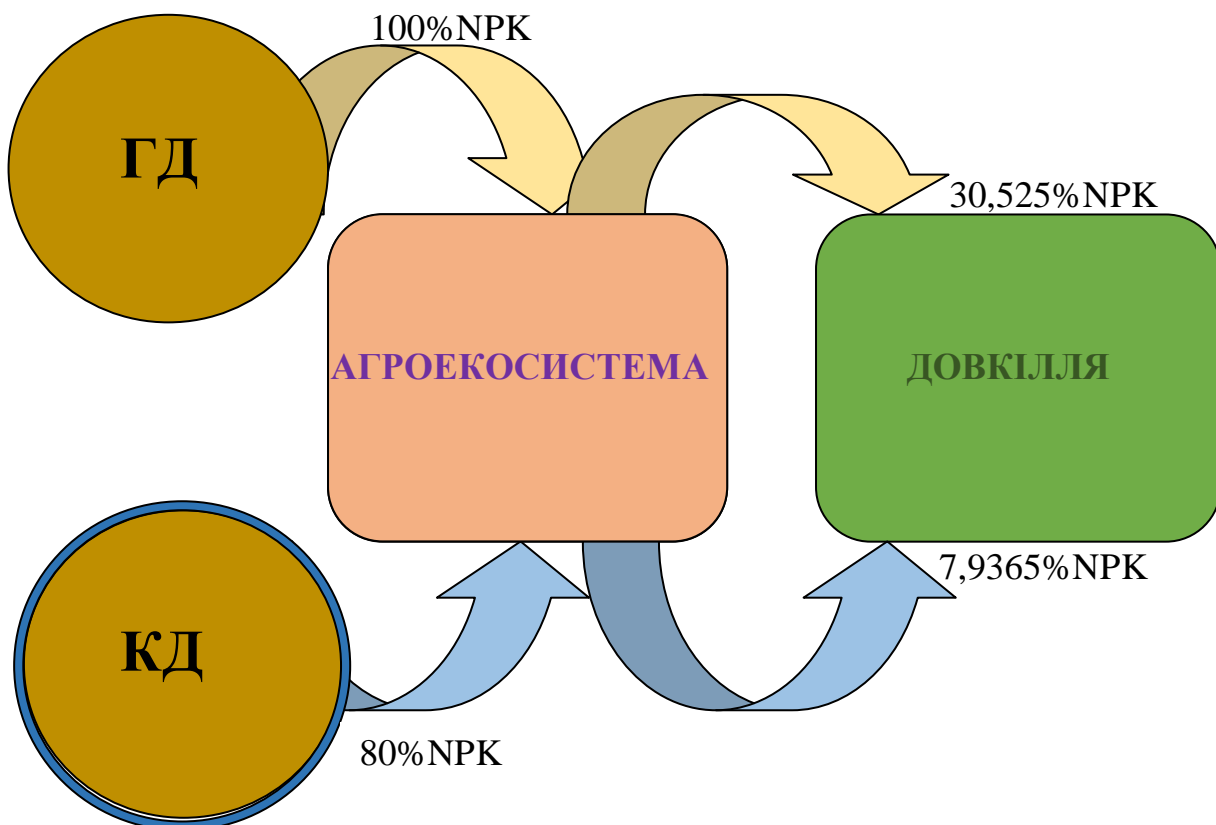


Рисунок 5.11 - Балансова схема впливу різних видів добрив на довкілля.

Як видно із проведених розрахунків, у випадку використання капсульованих добрив замість гранульованих, забруднення довкілля залишковими, незасвоєними рослинами добривами зменшується майже в 4 рази.

5.3. Кліматичні умови періоду польових досліджень 2018 року

Погодні умови 2018 р. були нерівнозначні у відношенні росту та дозрівання сільськогосподарських культур порівняно до середніх багаторічних показників. Так, середня місячна температура повітря в квітні була на 6,4 °С вищою за норму, а кількість опадів – на 22,9 мм меншою за багаторічні. В травні температура була на 4,0 °С вища за норму, а кількість опадів, які випали за місяць, була на 16,0 мм менша від норми. Червень характеризувався порівняно теплою та вологою погодою (опадів випало на 60,5 мм більше від норми, а температура повітря продовж місяця була на 2,0 °С вища норми). Температура повітря в липні була на 1,7 °С вища багаторічної, а кількість опадів – на 14,0 мм більша від норми. Температура повітря в серпні була на 3,0 °С вища норми, а кількість опадів – на 14,1 мм менша від норми. Температура повітря у вересні була на 1,9 °С вища норми, а кількість опадів – на 3,0 мм менша норми. Метеорологічні дані представлені Львівською гідрогеологомеліоративною станцією, пункт спостереження – Оброшино наведено в рис.5.12, рис.5.13.

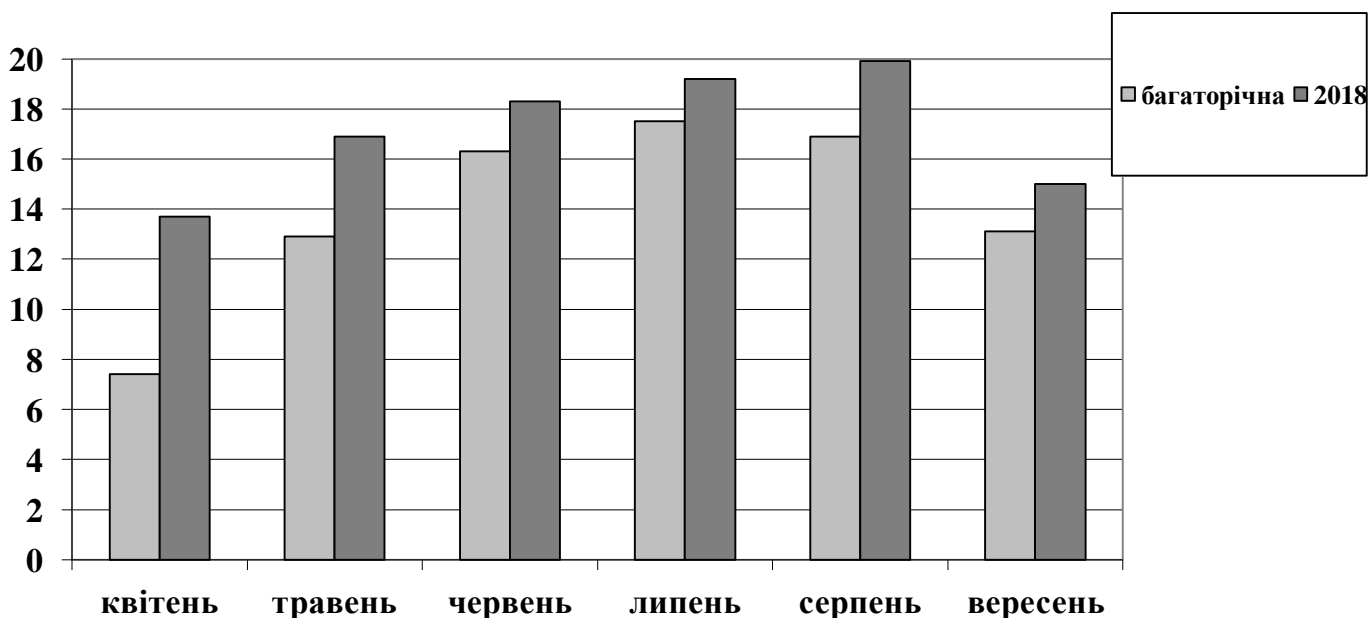


Рисунок 5.12 – Температура повітря протягом вегетації, °С.

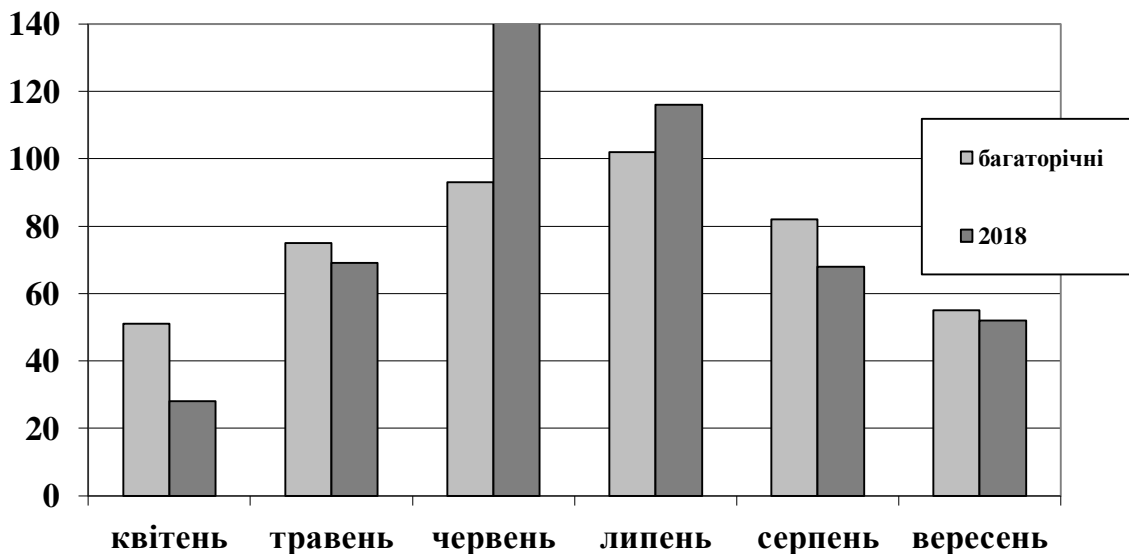


Рисунок 5.13 – Опади протягом вегетаційного періоду.

Із наведеної на рис. 5.12 та рис. 5.13 інформації можна зробити висновок, що за метеорологічними даними вегетаційний період 2018 року, порівняно із багаторічними спостереженнями інших років, був тепліший в середньому на 3,2 °С на місяць, а кількість вологи в ґрунті була низькою у перший місяць, та значно вищою в середині вегетаційного періоду.

5.4. Вплив мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ, на агроєкосистему картоплі

Картопля – популярна для вирощування в Україні та в ряді інших держав культура, що використовується як продовольча, кормова та технічна культура. Її роль значна у складі раціону харчування практично для всіх груп населення (поширена назва цієї культури - “другий хліб”). Плоди картоплі знайшли широке використання у різних галузях промисловості: з ціллю виробництва спирту, крохмалю, ацетону, молочної кислоти. Її також широко використовують і як корм для відгодівлі худоби.

Нами проводились польові дослідження у відповідності з методикою, приведеною у розділі 2, на дослідних ділянках в Інституті сільського господарства

Карпатського регіону НААН.

Ґрунт цих дослідних ділянок – темно-сірий опідзолений глеюватий легкосуглинковий. Вміст гумусу в ґрунті складав 2,9, рН ґрунту складало 5,8.

Попередником була озима пшениця.

Для польових досліджень використовувався сорт Щедрик. Це ранній столовий сорт картоплі, отриманий як результат від схрещування сорту Багряна із багатовидовим гібридом 85.291с12. Протяжність в часі періоду вегетації (від посадки картоплі до відмирання бадилля) складає 103 дні. Плоди картоплі цього сорту округлі, жовті із білим м'якушем. Квіти білі. Маса плодів товарної бульби складає 100 - 110 г. Плоди цього сорту придатні для переробки на цілий ряд продуктів. Якісні та смакові показники сорту добрі і оцінюються 4,1 балами. Для сорту картоплі Щедрик характерною є висока посухостійкість.

Дослідження включали три варіанти:

1. Контроль (без добрив);
2. ГД - гранульоване добриво (нітроамофоска);
3. КД - капсульоване ПЕТ добриво (капсульована нітроамофоска). Для кожного виду добрива норма внесення складала 0,8 т/га.

Площа кожної дослідної ділянки складала – 25 м². Для досліджень застосовувалось триразове повторення. Густота посадки картоплі складала 50 тис кущів на 1 га. Період вегетації картоплі на дослідних ділянках тривав із 22.04.2018 до 27.08.2018 р.

Дослідженнями встановлено, що в залежності від виду добрива, яке застосовувалось, у бульбах картоплі змінювався вміст нітратів (табл. 5.3.)

Таблиця 5.3 - Середній уміст нітратів у бульбах картоплі (2018 р.)

Вид добрива	ГДК	Контроль	ГД	КД
Вміст нітратів, мг/кг	250	69,8	75,2	73,2

Нами здійснено аналіз балансу розподілу гранульованих та капсульованих

мінеральних добрив в агроecosистемі картоплі за методикою, описаною у розділі 2, дані розрахунків наведені на рис. 5.14.

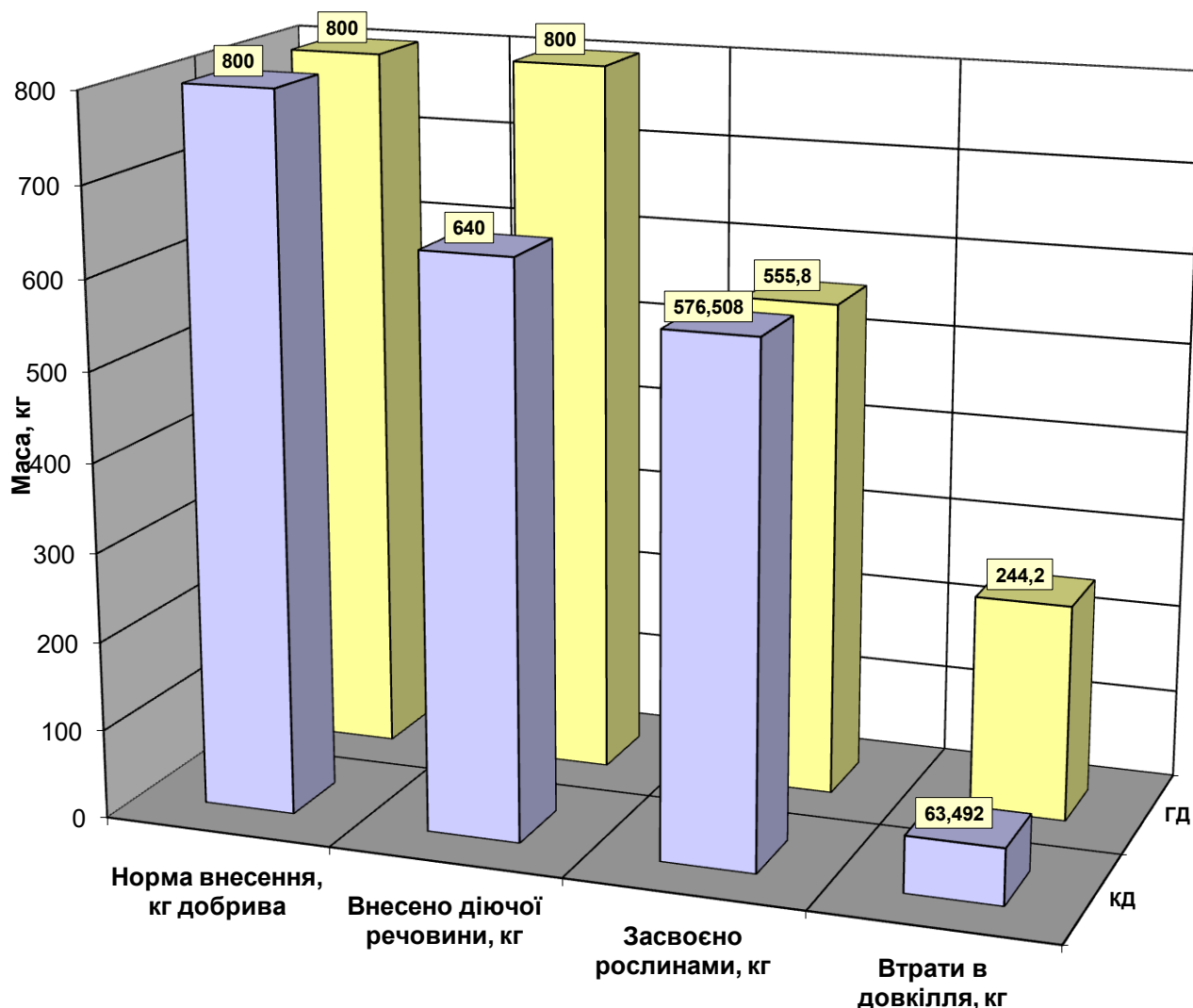


Рисунок 5.14 - Баланс використання мінеральних добрив (гектарна норма) в агроecosистемі картоплі.

Рисунок 5.14 свідчить, що у варіанті використання капсульованого добрива за умови внесення базового добрива (нітроамофоски) на 20% менше у зрівнянні із традиційним гранульованим, засвоєння елементів живлення рослинами тим не менше збільшується у агроecosистемі картоплі на 3,6% (в результаті пролонгованого вивільнення їх із капсули). Це для картоплі зменшує ризик «голодування» під час вимивання добрив поверхневими та ґрунтовими водами.

Важливим є те, що втрати елементів живлення у гідросферу та атмосферу у варіанті застосування капсульованих добрив зменшуються на 180,71 кг/га (що складає 74 %).

Нами проведений аналіз отриманих результатів щодо впливу капсульованих добрив на врожайність та розвиток картоплі. Результати аналізу приведені у таблиці 5.4 та на рисунку 5.15.

Приріст врожаю у варіанті застосування гранульованих добрив складав у середньому 13,64 т/га, тоді як і варіантах з капсульованим добривом у середньому 17,71 – 31,02 т/га.

Таблиця 5.4 - Вплив добрив на врожайність картоплі (2018 р.)

Варіант досліджу	Урожайність, т/га	Приріст врожаю	
		т/га	%
1. Контроль (без добрив)	48,6		
2. ГД	57,8	9,1	18,8
3. КД	61,9	13,2	27,2
НІР ₀₅	1,07		

У варіанті, де застосовувались гранульовані добрива, приріст урожаю в середньому склав 9,1 т/га (18,8%). У випадку застосування капсульованих добрив приріст урожаю був значно вищим, в середньому він склав 13,2 т/га (27,2%).

Вищі результати щодо врожайності у випадку застосування капсульованих добрив забезпечується за рахунок рівномірного пролонгованого вивільнення елементів живлення рослин.

Оскільки кількість опадів у перші місяці вегетаційного періоду була достатньою (рис. 5.12), це спричиняло майже повне виділення елементів живлення з добрив, але капсульоване добриво змогло забезпечити більш своєчасне та довготермінове вивільнення основних біогенних елементів для оптимального розвитку коренеплодів.

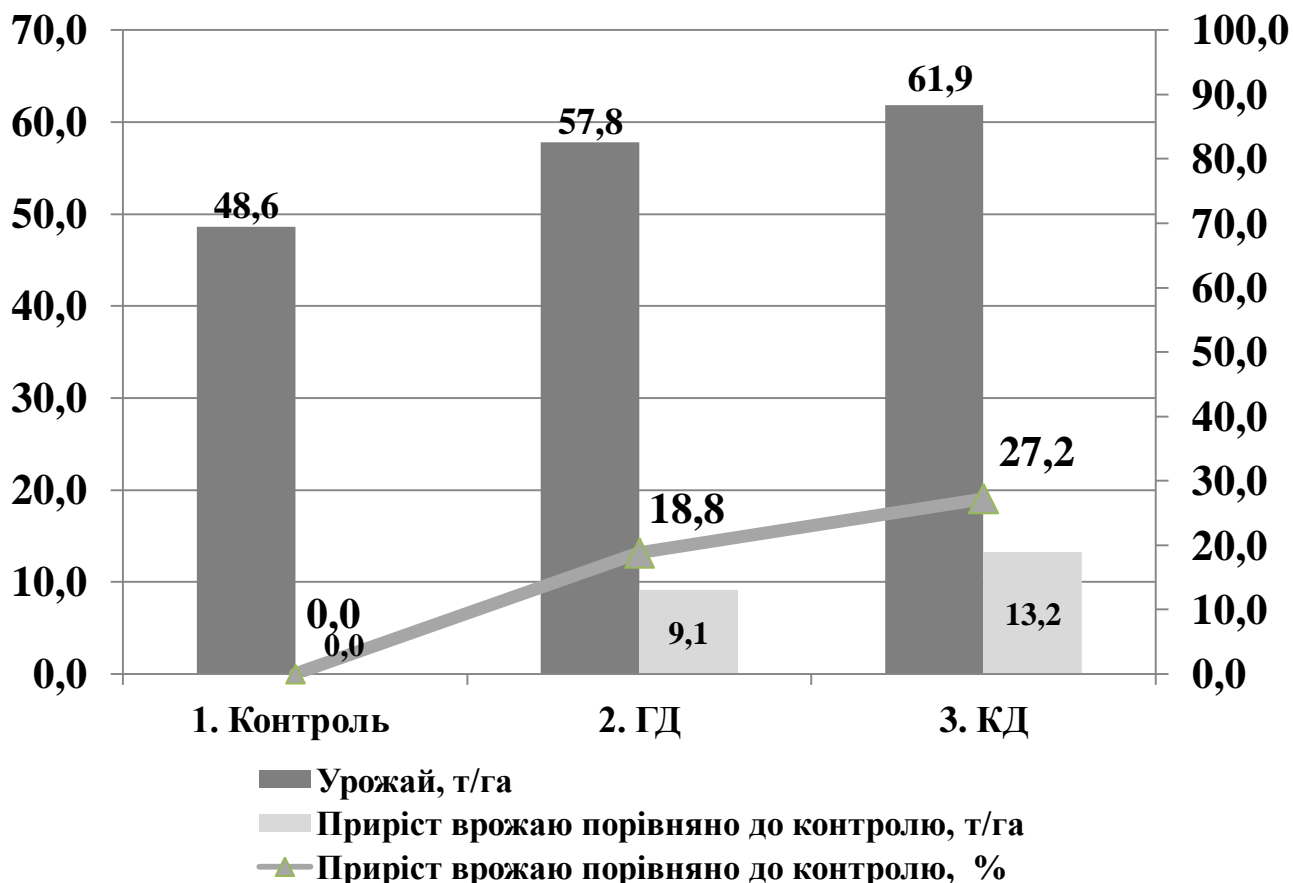


Рисунок 5.15 - Вплив типу удобрення на врожайність картоплі.

Отже за результатами досліджень найбільш прийнятним варіантом для забезпечення елементами живлення картоплі сорту Щедрик в метеорологічних умовах вегетаційного періоду 2018 року є застосування капсульованих оболонкою із ПЕТФ мінеральних добрив.

5.5. Вплив капсульованих ПЕТ мінеральних добрив на агроecosистему сої сорту Іванка

За посівними площами та валовими зборами урожаю сою вважають головною зернобобовою культурою у світі. Її вирощують більш ніж у 40 країнах світу, загальна площа посівів цієї культури у світі складає більше як 50 млн. га. Така популярність сої як сільськогосподарської культури викликана використанням її як універсальної важливої культури технічного, продовольчого та кормового значення. В першу чергу це обумовлено збалансованим поєднанням у насінні сої мінеральних

та органічних речовин. Цінність насіння сої у значному вмісті в його складі білку, який повноцінний за складом амінокислот і який у якісному аспекті близький до білку тваринного походження, в силу чого добре засвоюється як людиною, так і сільськогосподарськими тваринами.

Нами для досліджень була вибрана соя сорту Іванка, в ході досліджень встановлювалась перспективність застосування капсульованих добрив на продуктивність сої цього сорту і якість зерна. Виконання польових досліджень проводили згідно загальноприйнятої методики, описаної в розділі 2, дослідження проводили у Інституті сільського господарства Карпатського регіону НААН, на його дослідних полях.

Характеристика ґрунтів дослідних полів: темно-сірий опідзолений глеуватий легкосуглинковий ґрунт із вмістом гумусу 2,9, рН складало 5,8. Попередником у дослідженнях була картопля, витримувалась норма висіву 600 тис шт./га.

У дослідженнях був прийнятий типовий для Західного Лісостепу України догляд за посівами. Фенологічні спостереження за розвитком рослин сої та ростом рослин виконували впродовж періоду вегетації. Поділянково здійснювали облік урожаю сої для всіх трьох варіантів.

Вегетаційний період культури тривав з 1 травня по 25 вересня 2018 року.

Для кожного виду добрива витримувалась норма внесення 0,2 т/га. За площі облікової ділянки 25 м². Дотримувалось триразове повторення. У таблиці 4.3 відображено вплив різних видів добрив на тривалість та час настання фенологічних фаз розвитку сої.

На основі налізу проведених досліджень зроблений висновок, що внесення різних типів добрив спричинило різний вплив на настання та тривалість фенофаз сої.

Після висіву сої у першій декаді квітня випала достатня кількість опадів, проте у подальших декадах опадів майже не було, тому майже всі сходи були рівномірними і не значно відрізнялися один від одного.

Таблиця 5.5 - Вплив добрив різних типів на фенофази сої

Фенологічна фаза	Варіант досліджу		
	Контроль (без добрив)	ГД	КД
Сівба	01.05	01.05	01.05
Початок сходів	12.05	12.05	12.05
Повні сходи	18.05	17.05	17.05
Початок бутонізації	13.06	14.06	16.06
Кінець бутонізації	17.06	18.06	19.06
Цвітіння	21.06	23.06	25.06
Утворення бобів	02.07	04.07	06.07
Кінець утворення бобів	09.08	12.08	15.08
Дозрівання	21.09	22.09	24.09
Збирання врожаю	25.09	25.09	25.09

Проте, після опадів в травні та особливо червні розвиток підживлених добривами рослин значно покращився, особливо це було помітно на варіантах з капсульованими добривами. Значно подовжився період вегетації, особливо у фазу бутонізації та утворення бобів. А продовження розвитку цих основних “критичних” для сої фенологічних фаз сприяло кращому розвитку рослин і, відповідно, отриманню більшого врожаю.

Нами проаналізовано баланс розподілу досліджуваних видів добрив к агроecosистемі сої сорту Іванка. Для розрахунків використовувалась методика, детально описана у розділі 2, кінцеві дані розрахунків приведено на рис. 5.15.

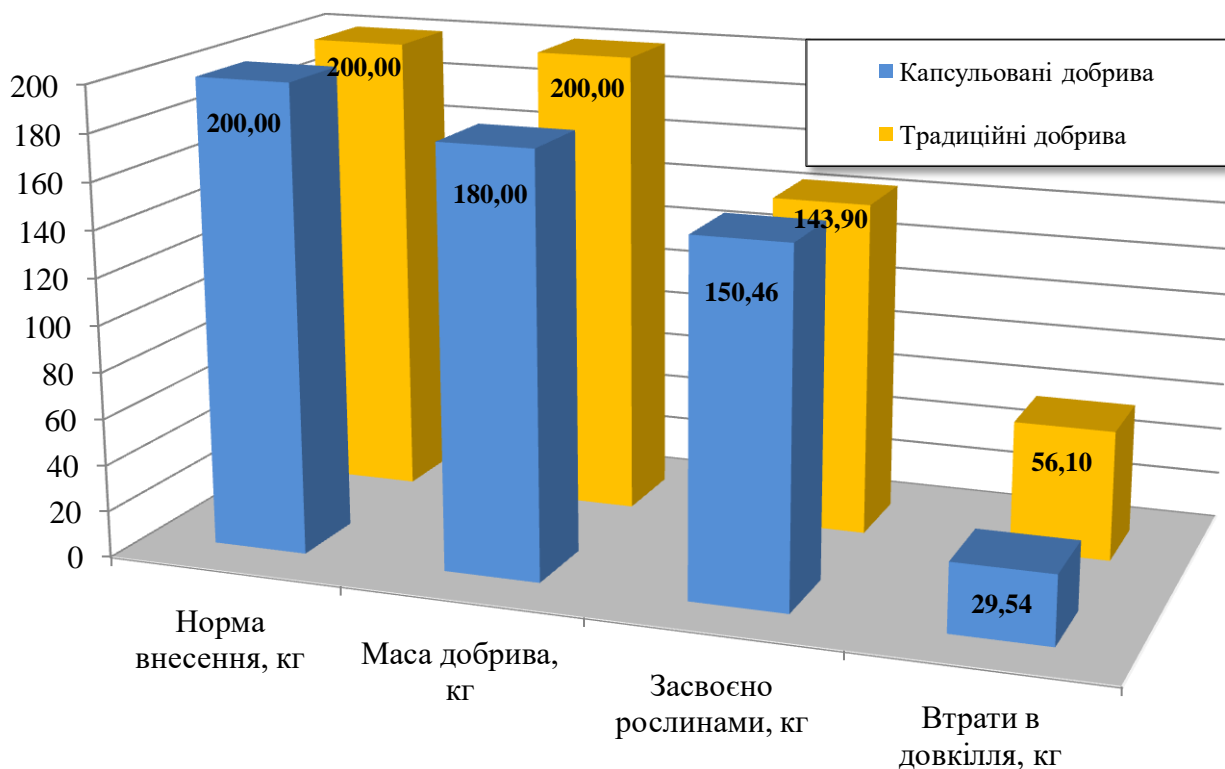


Рисунок 5.16 – Результати розрахунку балансу нектарної норми добрив у агроecosистемі сої сорту Іванка.

Рисунок 5.16 свідчить, що у випадку застосування добрив, які капсульовано ПЕТ, у агросистемі сої сорту Іванка за рахунок пролонгованого вивільнення елементів живлення із капсули, ступінь засвоєння їх рослинами збільшується на 4,4%. Це в свою чергу мінімізує ризик голодування рослин в умовах вимивання добрив із ґрунтів поверхневими та ґрунтовими водами. У порівнянні із використанням гранульованих добрив у випадку застосування капсульованого типу добрив значно зменшується ступінь забруднення незасвоєними соєю елементами живлення добрив атмосфери та гідросфери – на 47,5% (26,6 кг/га).

Таблиця 5.6. демонструє динаміку зміни урожайності сої сорту Іванка та сумарної маси 100 насінин в залежності від типу добрив, які використовувались.

Таблиця 5.6 - Вплив різного типу добрив на урожайність сої сорту Іванка

Варіант	Врожайність, т/га	Прибавка урожаю до контролю		Маса 1000 насінин, г
		т/га	%	
1. Контроль	1,8			140,83
2. ГД	2,0	0,2	9,6	157,36
3. КД	2,5	0,7	37,3	160,18
НІР ₀₅	0,09			1,94

Результати аналізу виконаного дослідження свідчать, що в метеорологічних умовах 2018 року в період вегетації сої сорту Іванка використання капсульованого добрива дозволило отримати кращі результати у порівнянні із простим гранульованим добривом.

Характерною особливістю сої є її здатність самозабезпечення азотом, необхідним для розвитку рослин. Необхідною умовою для цього є розвиток бульбочкових бактерій. І саме внесення капсульованих добрив створює позитивний вплив на розвиток бульбочок із таких причин:

- пролонговане вивільнення із капсули добрива фосфорної та калієвої складової, які стабільно на протязі значного часу підживлюють рослини дозволяє забезпечити стабільний розвиток та ріст бульбочок;
- у випадку використання гранульованих добрив вивільнення в ґрунтове середовище високих концентрацій азоту пригнічує ріст та розвиток бульбашок (що відсутнє у випадку застосування капсульованих добрив). Для капсульованих добрив невелика стабільна концентрація азотних сполук, що вивільняються із капсули у ґрунтове середовище, сприяє стабільному росту та розвитку азотфіксаторів.

5.6. Вплив мінеральних добрив, капсульованих ПЕТ, на агроєкосистему кукурудзи гібриду Делітоп

Однією із найбільш давніх рослин, які вирощуються людиною, є кукурудза. Кукурудза з давніх часів була для мешканців Америки необхідним компонентом їжі. Кукурудзу разом із рисом та пшеницею відносять до одного із трьох «найголовніших компонентів харчування людства», це одна із найбільш продуктивних культур злаків, яка до того ж має універсальне призначення.

На сьогоднішній день посівні площі під кукурудзою складають біля 3,5 млн. га. У відношенні до всієї ріллі України це складає 14%. Звичайно цей показник змінюється у різні роки, хоч на протязі останніх 10 років розмір ріллі, зайнятий кукурудзою змінюється в границях (10 – 17)% [12].

Нами виконувались польові дослідження згідно із загально використовуваною методикою, описаною у розділі 2. Дослідження проводились на дослідних ділянках у Інституті сільського господарства Карпатського регіону НААН, 2018 року.

Вміст гумусу у темно – сірому опідзоленому глеювatomу легкосуглинковому ґрунті складав 2,9. рН ґрунту складала 5,8. Попередником були буряки кормові. Для досліджень використовувався гібрид кукурудзи Делітоп.

У дослідженнях використовувалась норма висіву 80 тисяч насінин на га, ширина міжрядь складала 70 см. Дотримувалась норма внесення досліджуваних типів добрив 0,2 т/га. Досліджувалось триразове повторення, у кожному випадку площа облікової ділянки складала 25м².

Приймалась загальноприйнята для умов Західного Лісостепу України технологія вирощування кукурудзи. Фенологічні спостереження щодо розвитку та росту кукурудзи гібриду Делітоп виконувались на протязі періоду вегетації. Врожай кукурудзи обліковували за окремими ділянками із кожного із варіанту застосування різних типів добрив.

Вегетаційний період тривав із 01 травня по 19 жовтня 2018 року.

Дослід включав три варіанти:

1. контроль (без добрив);

2. гранульоване добриво (нітроамофоска);
3. капсульоване ПЕТ добриво

На основі аналізу результатів досліджень встановлено, що тип добрив, які застосовувались, створюють значний вплив на час настання та тривалість фенологічних фаз у кукурудзи гібриду Делітоп. Результати спостережень приведені у таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Вплив внесення різних типів добрив на фенофази кукурудзи

Фенологічна фаза	Варіант дослідю		
	Контроль без добр.	ГД	КД №2
Посів	01.05	01.05	01.05
Сходи	07.05	07.05	07.05
Викидання волоті	19.07	21.07	23.07
Початок цвітіння волоті	20.07	22.07	24.07
Повне цвітіння волоті	23.07	26.07	27.07
Початок цвітіння качанів	23.07	24.07	25.07
Повне цвітіння качанів	26.07	27.07	29.07
Молочна стиглість	09.08	11.08	12.08
Молочно-воскова стиглість	20.08	22.08	25.08
Воскова стиглість	06.09	09.09	14.09
Повна стиглість	10.10	14.10	19.10
Збирання врожаю	19.10	19.10	19.10

Найкращий вплив на початкових фазах розвитку спричинило гранульоване добриво. Внаслідок вивільнення максимальної кількості елементів живлення на стадії «другий – восьмий листок», що відповідає найбільш критичним фазам розвитку кукурудзи, рослина забезпечується відповідною кількістю елементів живлення, а це забезпечує потужний потенціал розвитку кукурудзи. Але оскільки вегетаційний період кукурудзи достатньо великий, рослини активно засвоюють

елементи живлення аж до повного дозрівання качанів. Саме тому застосування капсульованого добрива дозволило забезпечити високу врожайність кукурудзи в цілому.



Рисунок 5.17. - Загальний вигляд посівів кукурудзи із різними варіантами використання різних типів мінеральних добрив (2018 р.).

Представлений на рис.5.17 загальний вигляд посівів кукурудзи гібриду Делітоп у фазу цвітіння волоті дозволяє зробити висновок про явну візуальну різницю якості посіву для різних типів застосовуваних добрив.

Нами із використанням описаної у розділі 2. методики проаналізовано баланс розподілу елементів живлення в агроєкосистемі у випадку використання гранульованих та капсульованих мінеральних добрив. На рис. 5.18 візуалізовано дані проведених розрахунків.

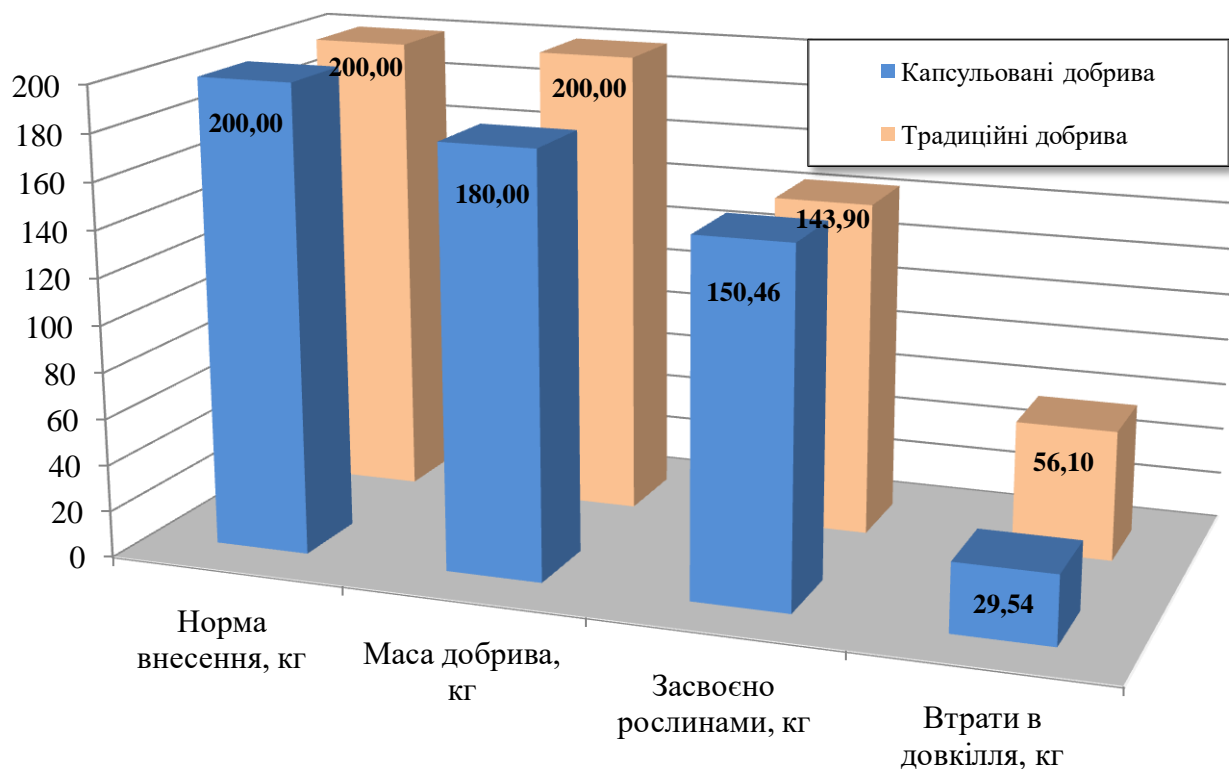


Рисунок 5.18 – Візуалізація даних розрахунку балансу гектарної норми використання добрив різних типів у агроecosистемі кукурудзи.

На основі аналізу даних досліджень можна зробити висновок, що у випадку застосування капсульованих добрив в агроecosистемі кукурудзи засвоєння елементів живлення рослинами в результаті їх вивільнення із капсули пролонговано зростає в середньому на 4,5%. Це зменшує можливість не достатку елементів живлення у рослин в період вимивання добрив із ґрунтового середовища поверхневими та ґрунтовими водами. Важливим є те, що втрати у атмосферу та гідросферу внаслідок цього зменшуються на 47,5% (26,7 кг/га) у зрівнянні із застосуванням гранульованих добрив.

Результати аналізу результатів досліджень щодо впливу різних типів добрив на врожайність кукурудзи гібриду Делітоп, а також на середню масу 100 насінин показані у табл. 5.8.

Таблиця 5.8 - Вплив різних типів добрив на врожайність кукурудзи гібриду Делігоп

Варіант досліджу	Врожайність, т/га	Приріст врожаю		Маса 1000 насінин, г
		т/га	%	
1. Контроль (без добрив)	8,3			301,8
2. ГД	9,2	0,9	10,9	324,7
3. КД №1	9,5	1,2	14,8	329,9
НІР ₀₅	0,13			1,97

В результаті аналізу представлених у табл. 5.8 даних можна зробити висновок, що із всіх випробовуваних варіантів найкраще проявило себе капсульоване добриво, яке забезпечило приріст врожаю 1,2 т/га у порівнянні із контролем (гранульоване добриво забезпечило приріст врожаю 0,9 т/га).

5.7. Оцінка екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ

Для оцінки екологічної ефективності добрива використаємо показник, який характеризує зменшення втрат добрива у порівнянні із традиційним (гранульованим). Для цього використаємо дані, приведені на рис.5.13, рис.5.15 та рис.5.17.

Для оцінки агрономічної ефективності дії введемо такий показник, як ефективність дії добрива, розрахунок якого проведемо згідно формули

$$k_{ef} = \frac{UP - UP_0}{G_{d.p.}}, \quad (5.1)$$

де K_{ef} – коефіцієнт ефективності використання добрива, тонн урожаю/тонн діючої речовини; UP_0 – урожайність у базовому варіанті (контроль, без застосування будь-яких добрив), т/га; UP – урожайність за умови внесення певного типу добрив, т/га; $G_{d.p.}$ – кількість внесеної діючої речовини добрива певного типу добрива, т.

Коефіцієнт ефективності використання добрива за суттю є характеристикою ефективності використання діючої речовини добрива – кількість діючої речовини, затраченої на одиницю приросту врожаю. У оцінці не враховане покращання якості урожаю, яке фіксувалось для всіх досліджуваних сільськогосподарських культур.

Результати оцінки екологічної та агрономічної ефективності застосування капсульованих мінеральних добрив приведена в табл.5.9.

Таблиця 5.9 – Оцінка екологічної та агрономічної ефективності випробовуваних добрив

№	Культури	Зменшення втрат елементів живлення у агроecosистемі із КД в порівнянні із ГД, %/га	K_{ef} , т урожаю/т діючої речовини	
			ГД	КД
1	Картопля	74	11,5	20,8
3	Соя	47,5	1	4,4
4	Кукурудза	47,5	4,5	7,5

У відповідності із результатами, приведеними в табл.5.9, у випадку вирощування картоплі та використання для цього капсульованих ПЕТ мінеральних добрив, забруднення довкілля від незасвоєних рослинами елементів живлення (екологічна ефективність застосування КД) зменшується на 74% у порівнянні із застосуванням для цього гранульованих добрив. Одночасно значно зростає агрономічна ефективність використання капсульованих мінеральних добрив. Внесення 1 т. діючої речовини добрив в капсульованому виді спричиняє підвищення урожайності картоплі до 20,8 т, тоді як для гранульованих добрив це складе 11,5 т.

У випадку вирощування сої та кукурудзи та використання для цього капсульованих ПЕТ мінеральних добрив, забруднення довкілля від незасвоєних рослинами елементів живлення (екологічна ефективність застосування КД) зменшується на 47,5 % у порівнянні із застосуванням для цього гранульованих добрив. Агрономічна ефективність для цих культур у випадку використання

капсульованих добрив складає:

- для вирощування сої. Внесення 1 т. діючої речовини добрив в капсульованому виді спричиняє підвищення урожайності сої до 4,4 т (для гранульованих добрив врожайність підвищується до 1 т.).
- для вирощування кукурудзи. Внесення 1 т. діючої речовини добрив в капсульованому виді спричиняє підвищення урожайності кукурудзи до 7,5 т (для гранульованих добрив цей показник складає 4,5 т.).

Слід ще врахувати, що у випадку використання капсульованих добрив значно зменшується потреба у діючій речовині – на 20%. Якщо допустити, що капсульованими добривами вдалось би замінити всі використовувані добрива в Україні (що звичайно можливе тільки у далекій перспективі), то можна було б на 20% скоротити виробництво цих добрив, а відповідно зменшити використання природних ресурсів, зменшити масштаби виробництва і відповідно масштаби забруднення довкілля від цього виробництва.

Таким чином для всіх досліджуваних культур коефіцієнт ефективності використання добрива значно вищий для капсульованих добрив у порівнянні із гранульованими (максимально - більше, ніж у 4 рази). За меншої кількості внесеної діючої речовини врожайність на ділянках, де внесені капсульовано добрива, значно вища. Це підтверджує високу агрономічну ефективність застосування капсульованих мінеральних добрив у агротехнологіях сільського господарства.

5.8. Висновки та узагальнення до розділу

В лабораторних умовах досліджено вплив капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунту, мікробіоту ґрунту та кінетику росту тестових рослин. Зниження рН ґрунтових зразків з добривом в порівнянні із контрольними зразками є ознакою поступового вивільнення компонентів добрива та є позитивним фактором, оскільки слабко-кисле значення рН ґрунту є оптимальним для розвитку більшості культур, як результат дотримання такого рівня рН підвищується доступність поживних речовин для рослин. Інтенсивне проростання рослин під впливом добрива

зумовлювало активний фотосинтез та виведення органічних речовин, що є субстратами для розвитку великої кількості мікроорганізмів. Ймовірною причиною менш активного приросту кількості мікроорганізмів у зразках з рослинами, але без добрив є менш інтенсивні в цих умовах проростання та розвиток рослин, і відповідно, менш інтенсивна секреція органічних речовин продуктів фотосинтезу, що поступали у ґрунт менш активно. Дослідження кінетики росту тестових рослин підтвердили, що найефективнішими є капсульовані ПЕТФ добрива.

Аналіз результатів польових досліджень свідчить, що у випадку застосування капсульованих мінеральних добрив в агроecosистемах таких культур як картопля, соя та кукурудза підвищують коефіцієнт засвоєння елементів живлення добрив рослинами у середньому на 4,5%. Втрати в атмосферу та гідросферу у випадку використання капсульованих добрив зменшуються в порівнянні із гранульованими добривами від 47% до 74%.

Нами не виявлено залежності вмісту нітратів у бульбах картоплі від виду внесених добрив. Цей показник не змінювався суттєво, від гранично допустимої норми він був значно нижчий.

Застосування капсульованих мінеральних добрив пролонгованої дії показало значно вищу екологічну та агрономічну ефективність в порівнянні із гранульованими добривами.

- у випадку вирощування картоплі екологічна ефективність застосування капсульованих ПЕТ мінеральних добрив збільшується на 74% у порівнянні із гранульованими. Внесення 1 т. діючої речовини добрив в капсульованому виді спричиняє підвищення урожайності картоплі до 20,8 т, тоді як для гранульованих добрив це складає 11,5 т.

- у випадку вирощування сої екологічна ефективність застосування капсульованих ПЕТ мінеральних добрив збільшується на 47,5 % у порівнянні гранульованими. Внесення 1 т. діючої речовини добрив в капсульованому виді спричиняє підвищення урожайності сої до 4,4 т тоді як для гранульованих добрив це складає 1 т.

- у випадку вирощування кукурудзи екологічна ефективність застосування капсульованих ПЕТ мінеральних добрив збільшується на 47,5% у порівнянні гранульованими. Внесення 1 т. діючої речовини добрив в капсульованому виді спричиняє підвищення урожайності сої до 7,5 т тоді як для гранульованих добрив це складає 4,5 т.

У випадку використання капсульованих добрив на 20% зменшується потреба у діючій речовині. Впровадження капсульованих добрив дозволило б на 20% скоротити виробництво цих добрив, а відповідно зменшити використання природних ресурсів, зменшити масштаби виробництв і відповідно масштаби забруднення довкілля від цих виробництв.

Отримані в результаті проведення польових досліджень результати, які приведено у цьому розділі, в повній мірі освітлено у публікації автора [239, 241, 250, 251, 252, 253, 254, 256, 258].

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи розв'язано актуальну науково-практичну задачу підвищення рівня екологічної безпеки рослинництва застосуванням мінеральних добрив пролонгованої дії, капсульованих модифікованим поліетилентерефталатом. Основні наукові та практичні результати роботи полягають у:

1. Проведена оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив. Встановлено, що як основа плівкотвірних композицій для створення капсульованих гранульованих мінеральних добрив різної тривалості дії можуть бути використані такі види полімерних відходів як поліетилентерефталат, поліпропілен, поліетилен, полівінілхлорид. Перевагою застосування ПЕТФ є функціонуюча система з елективного збору відходів, недоліком – необхідність модифікування з ціллю забезпечення розчинення в органічних розчинниках.

2. Досліджені технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив модифікованим ПЕТФ в установці киплячого шару. Встановлено, що залежності гідравлічного опору шару гранульованих мінеральних добрив в умовах зрошення розчином плівко утворювача визначаються рівняннями $\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = 1 + (2,254 - 6 \cdot 10^{-5} Re_r) \frac{w_p}{w}$ - для нітроамофоски і $\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = 1 + (2,002 - 7 \cdot 10^{-5} Re_r) \frac{w_p}{w}$ для аміачної селітри. Проведені експериментальні дослідження тепло- та масообміну процесу капсулювання гранульованої аміачної селітри та нітроамофоски. Визначені числові значення коефіцієнтів тепловіддачі α та коефіцієнтів масовіддачі β , які дали змогу встановити витрату плівкоутворювача для різних варіантів реалізації процесу капсулювання. На запропоновану полімерну дисперсію для капсулювання добрив отримано патент України.

3. Проведені тестові дослідження капсульованих добрив згідно методики EN 13266:20. Отримані результати свідчать про те, що кінетичні криві розчинення мають прогнозований характер, процес проходить плавно без різких спадів чи

підйомів. Це слугує доказом рівномірного, якісного покриття, яке дає можливість отримувати мінеральні добрива подовженої дії із необхідним часом вивільнення.

4. В лабораторних умовах досліджено вплив капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну рН ґрунту, мікробіоту ґрунту та кінетику росту тестових рослин. Зниження рН ґрунтових зразків з добривом в порівнянні із контрольними зразками є ознакою поступового вивільнення компонентів добрива та є позитивним фактором, оскільки слабко-кисле значення рН ґрунту є оптимальним для розвитку більшості культур, як результат дотримання такого рівня рН підвищується доступність поживних речовин для рослин. Інтенсивне проростання рослин під впливом добрива зумовлювало активний фотосинтез та виведення органічних речовин, що є субстратами для розвитку великої кількості мікроорганізмів. Ймовірною причиною менш активного приросту кількості мікроорганізмів у зразках з рослинами, але без добрив є менш інтенсивні в цих умовах проростання та розвиток рослин, і відповідно, менш інтенсивна секреція органічних речовин продуктів фотосинтезу, що поступали у ґрунт менш активно. Дослідження кінетики росту тестових рослин підтвердили, що найефективнішими є капсульовані ПЕТФ добрива.

5. Проведений теоретичний аналіз балансових співвідношень використання різних видів мінеральних добрив в агроecosистемах та кількість втрат незасвоєних елементів живлення від цих видів мінеральних добрив у довкілля. Встановлено, що у випадку використання капсульованих добрив замість гранульованих, забруднення довкілля залишковими, незасвоєними рослинами добривами зменшується майже в 4 рази.

6. Проведені польові агроecологічні дослідження застосування капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив в агроecosистемах таких культур як картопля, соя та кукурудза. Застосування капсульованих мінеральних добрив пролонгованої дії показало значно вищу ecологічну та агрономічну ефективність в порівнянні із гранульованими добривами для всіх досліджуваних культур.

7. Проведена оцінка екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ. Для всіх досліджуваних культур коефіцієнт ефективності використання добрива значно вищий для капсульованих добрив у порівнянні із гранульованими (максимально - більше, ніж у 4 рази). За меншої кількості внесеної діючої речовини врожайність на ділянках, де внесені капсульовано добрива, значно вища.

8. Матеріали дисертаційної роботи передані для впровадження в Сумський державний науково-дослідний університет мінеральних добрив та пігментів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Фурдичко О. І. Агроєкологія : монографія. Київ : Аграрна наука, 2014. 399 с.
2. Агроєкологія / под ред. В. А. Черникова, А. И. Чекереса. Москва : Колос, 2000. 536 с.
3. Писаренко В.М., П.В. Писаренко, В.В. Писаренко. Агроєкологія. Полтава, 2008. 276 с.
4. Екотрофологія / Димань Т. М., Барановський М. М., Білявський Г. О. и др. Київ : Лібра, 2006. 304 с.
5. Andrzej Komosa, Adam Szewczuk. Effect of soil potassium level and different potassium fertilizer forms on nutritional status, growth and yield of apple trees in the first three years after planting skierniewice. 2002. Vol 10. P. 42-54.
6. Фурдичко О.І., Дем'янюк О.С. Еколого-економічні особливості використання природних ресурсів в аграрному виробництві України. *Агроєкологічний журнал*. 2013. № 3. С. 7-12.
7. Наукові основи агропромислового виробництва в зоні Полісся і Західного регіону України / Українська академія аграрних наук ; голова редколегії М.В. Зубець та ін. Київ : Логос, 2004. 776 с.
8. Шервуд М. А. Применение удобрений. Киев : Пресс-Курьер Украина, 2014. 154 с.
9. Лихочвор В. В. Мінеральні добрива та їх застосування. Львів : НВФ «Українські технології», 2008. 312 с.
10. Бровдій В.М., Гулій В.В., Федоренко В.П. Біологічний захист рослин: навч. Пос. Київ : Світ, 2004. 352 с.
11. Геркіял О.М., Господаренко Г.М., Коларьков Ю.В. Агрохімія. Умань : Уманське ВПП, 2008. 300 с.
12. Харченко О.В., Прасол В.І., Ільченко О.В. Агроєкономічне та екологічне обґрунтування рівня живлення сільськогосподарських культур. Суми : Університет : книга, 2009. 126 с.
13. Писаренко В.М., Писаренко П.В. Захист рослин: екологічно обґрунтовані

системи. Полтава : ІнтерГрафіка, 2002. 288 с.

14. Механічний обробіток ґрунту в землеробстві / Гудзь В.П. та ін. Б.Церква : БДАУ, 2002. 320 с.
15. Фурдичко О.І., Дем'янюк О.С. Якість і безпечність сільськогосподарської продукції в контексті продовольчої безпеки України. 2014. № 1. С. 7-12.
16. Шувар І.А. Снітинський В. В., Бальковський В. В. Екологічні основи збалансованого природокористування : навч. посіб. Чернівці : Книги XXI, 2011. 759 с.
17. Тараріко О.Г. Греков В.О., Дацько Л.В. Агроекологічний стан ґрунтів та контроль за їх родючістю. *Агроекологічний журнал*. 2011. № 3. С. 39-44.
18. Агроекологічні особливості оцінки сільськогосподарських земель / Н. Палапа, О. Крикунова, С. Сенчук та ін. *Техніка і технології АПК*. 2011. № 2. С. 36–39.
19. Господаренко Г.М. Удобрення сільськогосподарських культур. Київ : Вища освіта, 2010. 191 с.
20. Стан родючості ґрунтів України та прогноз його змін за умов сучасного землеробства / за ред. В.В. Медведєва і М.В. Лісового. Харків, 2001. 98 с.
21. Визначник еколого-генетичного статусу та родючості ґрунтів України: навч. пос. / М.І. Полупан, В.Б. Соловей, В.І. Кисіль, В.А. Величко. Київ : Урожай, 2002. 315 с.
22. Царенко О.М., Несветов О.О., Кадацький М.О. Основи екології та економіка природокористування. Суми : Університетська книга, 2001. 324 с.
23. Методичні вказівки з охорони родючості ґрунтів / В.О. Греков, Л.В. Дацько, В.А. Жилкін та ін. Київ, 2011. 108 с.
24. Основи органічного виробництва / П.О. Стецишин, В.В. Рекуненко, В.В. Пандус та ін. Вінниця : Нова книга, 2008. 528 с.
25. Минеев В. Г. Экологические функции агрохимии в современной земледелии. *Агрохимия*. 2000. №5. С. 5-13.
26. Лісовал А.П., Макаренко В.М., Кравченко С.М. Система застосування добрив Київ : Вища школа, 2002. 317с.

27. Сичевський М.Є., Вінник А.Л., Святюк Ю.В. Динаміка вмісту рухомих форм низки важких металів у ґрунтах Криму під впливом 45-річного застосування мінеральних добрив. *Агроекологічний журнал*. 2012. № 3. С. 111-114.
28. Агрохімія і ґрунтознавство : міжвідомчий тематичний науковий збірник [Кн. 3, Ґрунти – основа добробуту держави, турбота кожного] / за ред. Кисіля В. І. Українська академія аграрних наук, Нац. наук. центр "Ін-т ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського". Харків, 2006. 359 с.
29. Jarchow, M.E., M. Liebman, S. Dhungel, R. Dietzel, D. Sundberg, R.P. Anex, M.L. Thompson, and T. Chua (2015) Trade-offs in agronomic, energetic, and environmental performance of corn and prairie bioenergy cropping systems. *Global Change Biology Bioenergy* 7(1):57-71.
30. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / за ред. Д. Мельничука, Дж. Хофман, М. Городнього. Київ : Арістей, 2004. 488 с.
31. Агрохімія. / М. М. Городній, С. І. Мельник А. С. Малиновський та ін. / за ред. М. М. Городнього. Київ : Алефа, 2003. 775 с.
32. Некоторые эколого-гигиенические аспекты интенсивного применения азотных минеральных удобрений в сельском хозяйстве [Текст] / В.И. Великий, И.В. Мудрый. *Довкілля та здоров'я*. 1999. Т. 11. № 4. С. 55-58.
33. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / В.П Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін., за ред. В.П Патики : монографія. Київ : Основа, 2005. 300 с.
34. Коць С.Я., Петерсон Н.В. Мінеральні елементи і добрива в живленні рослин. Київ : Логос, 2005. 182 с.
35. Добрива та їх використання / Марчук І.У., Макаренко В.М., Розстальний В.Є., Савчук А.В. Київ : Юнівест Маркетинг, 2002. 245 с.
36. Концепція агрохімічного забезпечення землеробства України на період до 2015 року / за ред. Балюка С.А., Лісового М.В. Харків : Міськдрук, 2009. 37 с.
37. Булигін С.Ю. Якість земель як основа контролю землекористування. *Агроекологічний журнал*. 2015. № 1. С. 36-46.

38. Бакка М.Т., Стрельченко В.П. Основи ведення сільського господарства та охорона земель. Житомир, 2000. 312 с.
39. Яворов В.М. Агрохімія. Питання, відповіді, тестові завданн. Кам'янець Подільський : ФОП Сисин О.В., 2012. 112 с .
40. Jarchow, M. E. Nitrogen fertilization increases diversity and productivity of prairie communities used for bioenergy [Text] / M. E. Jarchow, M. Liebman // GCB Bioenergy. 2013. Vol. 5. P. 281–289.
41. Баланс поживних речовин в ґрунтах України та його динаміка / В.О. Греков, Н.Д. Дацько, Н.Д. Пошедів, М.О. Дацько. Охорона родючості ґрунтів 2008. Вип. 4. С. 46-50.
42. Мілютенко Т.Б., Демидов О.А., Шерстобоева О.В. Міграція біогенних елементів з ґрунту за різних систем удобрення. *Агроекологічний журнал*. 2014. № 1. С. 60-64.
43. Агрохімія / Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков, В.И. Кобзаренко, под ред. Б.Я. Ягодина. Москва : Колос, 2002. 582 с.
44. Ґрунтознавство з основами геології та географія ґрунтів [вид. 3-те випр., і допов.] : навч. посіб. / Топольний Ф. П. та ін. Кіровоград, 2014. 383 с.
45. Наткіна Н. Мінеральні добрива негативно впливають на довкілля. Фермерське господарство. 2010. №18. С. 15.
46. Господаренко Г.М. Агрохімія мінеральних добрив. Київ : Науковий світ, 2003. 136 с.
47. Maria Tomaszewskaa, Anna Jarosiewiczb. Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using a spraying method *Desalination*. Vol. 198, Issues 1–3, 30 October 2006, P. 346–352.
48. Global overview on nutrient management / Prepared by the Global Partnership on Nutrient Management in collaboration with the International Nitrogen Initiative, 2013. 128 р. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.gpa.unep.org/gpnm.html>.
49. Чучвага І.Г., Волкогон К.І. Екологічно доцільні дози мінерального азоту для

виращування жита озимого. *Агроекологічний журнал*. 2013. № 2. С. 75-79.

50. Практикум з ґрунтознавства : навч. посібник / О.Ф. Гнатенко, М.В. Капштик , Л.Р. Петренко, С.В. Вітвицький. Київ : НАУ, 2002. 230 с.
51. Jarchow, M.E. and M. Liebman (2012) Tradeoffs in biomass and nutrient allocation in prairies and corn managed for bioenergy production. *Crop Science* 52:1330-1342.
52. Гринь С.О., Кузнєцов П.В., Стаднік В.Ю. Проблеми деградації ґрунтового покриву та шлях поліпшення якості ґрунтів. «Молодий вчений». 2015. № 11 (26), Ч. 1. С 58-62.
53. Медленнодействующие удобрения / Г. В. Пироговская, И. И. Котович, А. И. Краевский и др. Минск : Бел.НИИПА, 2000. 361 с.
54. Вплив азотних добрив на поживний режим чорнозему опідзоленого та врожай нуту [Електронний ресурс] / Г.М. Господаренко, С.В. Прокопчук. *Вісник Уманського національного університету садівництва*. 2014. № 1. С. 3-8. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/j-pdf/vumnuic_2014_1_3.pdf.
55. Динаміка сполук фосфору у лучно-чорноземному карбонатному ґрунті за післядії добрив у сівозміні [Електронний ресурс] / Л. А. Яценко, А. С. Осецька. *Вісник Харківського національного аграрного університету*. Сер. : Ґрунтознавство, агро-хімія, землеробство, лісове господарство. 2013. № 2. С. 100-104.
56. Сучасні системи удобрення сільськогосподарських культур у сівозмінах з різною ротацією за основними ґрунтово-кліматичними зонами України: рекомендації за ред. А.С. Заришняка, М.В. Лісового. Київ : Аграрна наука, 2008. 120 с.
57. Муравин Е. А. Агрохімія. Москва: Колос, 2003. 384 с.
58. Nitrogen fertilization increases diversity and productivity of prairie communities used for bioenergy [Text] / M. E. Jarchow, M. Liebman. *GCB Bioenergy*. 2013. Vol. 5. P. 281–289.
59. Ґрунтознавство з основами геології : навч. пос. / Ігнатенко О.Ф. , Капштик

М.В., Петренко Л.Р., Вітвицький С.В. Київ : Оранта, 2005. 648 с.

60. Карпіщенко О. І., Карпіщенко О. О. Еколого-економічні проблеми використання мінеральних добрив [Електронний ресурс]. Вісник Сумського державного університету. Сер. : Економіка. 2013. № 2. С. 5 - 11.
61. Макаренко Н.А. Толерантність ґрунтів відносно біохімічно активних речовин, джерелом яких можуть виступати мінеральні добрива. *Агроекологічний журнал*. 2002. № 3. С. 35-40.
62. Агроекологічна оцінка викидів сполук активного азоту у секторі сільського господарства України / Л.І. Моклячук, О.М. Жуковський та ін. *Агроекологічний журнал*. 2012. № 2. С. 36-42.
63. В.В. Иванина, Н.К. Шиманская, Г.Н. Мазур. Влияние системы удобрения на стабильность азотного фонда чернозема типичного выщелоченного. *Агробиология*. 2013. № 11(104). С. 16-18.
64. Вплив рівня Мінерального живлення ячменю ярого на вміст рухомих сполук фосфору і темно-сірому опідзоленому ґрунті Західного Лісостепу України / В.І. Лопушняк, Н.І. Вега. Вісник аграрної науки Причорномор'я. 2015. Вип. 2. том 1. Ч. 2. С. 30-37.
65. Наземцева Я. О., Лазненко Д. О. Моделювання міграції пестицидів у ґрунтах від джерел постійного забруднення [Електронний ресурс]. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 4(10). С. 12-15.
66. Використання фосфоритів родовищ України на чорноземних ґрунтах / Носко Б. С., Христенко А. О., Максимова В. П. та ін. *Вісник аграрної науки*. 2001. №1. С. 34-36.
67. How efficiently do corn- and soybean-based cropped systems use water? A systems modeling analysis. Dietzel, R., M. Liebman, R. Ewing, M. Helmers, R. Horton, M. Jarchow, and S. Archontoulis (in press) *Global Change Biology*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26391215>.
68. Sven G. Sommer, Jan K. Schjoerring, O.T. Denmead³ Ammonia Emission from Mineral Fertilizers and Fertilized Crops *Advances in Agronomy*. Vol. 82. 2004,

P.557–622.

69. Лопушняк В.І. Екологічний стан темно-сірого опідзоленого ґрунту за різних систем удобрення. *Агроекологічний журнал*. 2013. № 3. С. 47-52.
70. Минеев В. Г. Экологические функции агрохимии в современном земледелии. *Агрохимия*, 2000. №5. С. 5-13.
71. Вплив різних видів органічних та органо-мінеральних добрив на урожайність, якість бульб картоплі та поживний режим ґрунту [Електронний ресурс] / Ю.М. Оліфір, А.Й. Габриєль, О.Й. Качмар, Р.В. Ільчук. *Картоплярство України*. 2012. № 1-2. С. 30-34.
72. Effect of organic and mineral fertilizers on soil respiration and enzyme activities of two Mediterranean horticultural soils / P. Iovieno ,L. Morra, A. Leone, L. Pagano, A. Alfani. *Biology and Fertility of Soils* May 2009. Vol. 45, Issue 5. P. 555-561.
73. Шевчук О.В. Динаміка вмісту калію в темно-сірому опідзоленому ґрунті в умовах післядії різних видів добрив. *Агроекологічний журнал*. 2013. № 2. С.103-115.
74. Техногенна небезпека гірничих виробок калійних мінеральних добрив [Електронний ресурс] / Ю.Е. Павлюк, Н.О. Ференц, В.М. Мелько. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2013. № 7. С. 199-202.
75. Моклячук Л.І. , Пінчук В.О., Марткоплішвілі М.М. Втрати азоту у сільському господарстві України. *Агроекологічний журнал*. 2013. № 3. С. 19-23.
76. Нагорнюк О.М. Методи оцінки рівнів екологічної небезпеки сільськогосподарських територій. *Агроекологічний журнал*. 2012. № 3. С. 78-79.
77. Макаренко Н.А. Екотоксикологічна оцінка мінеральних добрив. Екологія: проблеми адаптивно-ландшафтного землеробства / Матеріали міжнародної наукової конференції 16-18 червня 2005р. Житомир : Державний агроекологічний університет, 2005. С. 30-34.

78. Цикл азоту в ризосферному ґрунті рослин кукурудзи / Т.Б. Мілютенко, О.В. Шерстобоева, В.В. Волклогон, О.М. Бердніков. *Агроєкологічний журнал*. 2013. № 3. С. 88-94.
79. Малюга Ю. Е. Теоретическое обоснование эффективности азотных удобрений пролонгированного действия в лесном и сельском хозяйстве Украины: моногр. Харків : Новое слово, 2006. 438 с.
80. Nitrogen fertilizer the effects on growing potato [Text] / S. Galichechi, M. Gashti azar // *Journal of Biology and today's world*. 2013. Vol. 2. P. 335–338.
81. Копитко П.Г. Удобрєння плодєвих і ягідних культур. Київ : Вища школа, 2001. 206 с.
82. Співвідношення Стк/Сфк у ґрунтах України як показник рухомості мікроелементів / А.І. Фітєєв, Д.О. Семенов, М.М. Мірошниченко та ін. *Вісник аграрної науки*. 2013. № 7. С. 16-19.
83. Агроєкологічна оцінка ґрунтів : монографія / О.В. Телегуз, М.Г. Кіт. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2013. 257 с.
84. Winiarski A. Metody zwiekszania wykorzystania azotu z nawozow mineralnych zwiazane z technologia ich wytwarzania I stosowania. *Prace Nauk. ITN I NMPWr*. 1994. 40. 69 s.
85. Mathematical modeling of continuous formation of multilayer humic-mineral solid composites [Text] / Y. Kornienko, R. Sachok, V. Rayda, O. Tsepkało. *Chemistry & Chemical Technology*. 2009. Vol. 4. P. 335–338.
86. Exploring global changes in nitrogen and phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900–2050 period. / L. Bouwman, K.K. Goldewijk, K.W. Van Der Hoek et al. 2011. 56 p. [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1012878108.
87. Пліско І.В., Дацько Л.В., Дем'янюк О.С. Вартість основних поживних речєвин у ґрунтах України. *Агроєкологічний журнал*. 2013. № 1. С. 55-60.
88. Фатєєв А.И. Локальний спєсєб внесєния удобрєний. Почвенно-агро-химические аспекты. Харьков : Міськдрук, 2002. 160 с.

89. Шувар І. А. Проблема азотного живлення рослин. *Агробізнес сьогодні* 2014. №9 (280). С.35- 37.
90. Агрохімічний аналіз / Городній М.М., Лісовал А.П., Бикін А.В. та ін. Київ : Арістей, 2005. 468 с.
91. Functional group and fertilization affect the composition and bioenergy yields of prairie plants / Jarchow, M.E., M. Liebman, V. Rawat, and R.P. Anex (2012). *Global Change Biology Bioenergy* 4:671-679.
92. Агрохімія : навчальний посібник / М.Й. Шевчук, С.І. Веремеєнко ; за ред. М.Й. Шевчука. Рівне : Національний університет водного господарства та природокористування. 2008. 223 с.
93. Ефективність застосування водорозчинних добрив під основні сільськогосподарські культури за умов зміни клімату [Електронний ресурс] / Л.Д. Глущенко, Р.В. Олєпир, О.І. Лень, В. М. Вакуленко, Б.Б. Котвіцький. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2013. № 3. С. 89-92.
94. Доценко О. В. Гумусний стан чорнозему типового під впливом тривалого внесення добрив [Електронний ресурс]. *Вісник аграрної науки*. 2012. № 12. С. 75-76.
95. Диагностика здоровья и качества почвы / А.М. Семенов, В.М. Семенов, А.Х.К. Ван Бругген. *Агрохимия*. 2011. № 12. С. 4-20.
96. Позняк С. П. Ґрунтознавство і географія ґрунтів : підручник [2 ч.]. Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2010. 268 с.
97. О.Б. Бондарева, Л.І Коноваленко, О.М Мілігула. Міграція та накопичення свинцю і калію у ґрунті і рослинах під впливом добрив. *Агроекологічний журнал*. 2012. № 3. С. 20-23.
98. Будзяк О. С. Деградація земельно-ресурсного потенціалу України : зб. наук. пр. “Економіка природокористування і охорони довкілля”. 2012. С. 78-83.
99. Лопушняк В.І. Динаміка біологічних показників родючості темно-сірого опідзоленого ґрунту під впливом різних систем удобрення. Сучасні проблеми збалансованого природо-користування: зб. наук. пр. Подільського державного

аграрно-технічного університету, 2012. С. 320–323.

100. Рациональне використання ґрунтових ресурсів і відтворення родючості ґрунтів: організаційно-економічні, екологічні й нормативно правові аспекти : колективна монографія / за ред. С.А. Балюка, А.В. Кучера. Харків, 2015. 432 с.
101. Національна доповідь “Про стан родючості ґрунтів України” / Редкол. С.А. Балюк, В.В. Медведєв, О.Г. Тараріко та ін. Київ, 2010. 111 с.
102. Землеробство з основами ґрунтознавства і агрохімії : підручник [2-ге вид., пер. і доп.] / В.П. Гудзь, А.П. Лісовал, В.О. Андрієнко, М.Ф. Рибак за ред. В.П. Гудзя. Київ : Центр учбової літератури, 2007. 408 с.
103. Технологія одержання азотного добрива з кальційвмісного відходу виробництва кальцієвої селітри [Електронний ресурс] / С. В. Власян, А. Б. Шестозуб, М. Д. Волошин. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 6 (10). С. 13-16.
104. Лісовал А.П. Методи агрохімічних досліджень. Київ : Видав. центр НАУ, 2001. 247 с.
105. Шевчук М. Й., Гаврилюк В. А. Ефективність використання фосфоритонесних агроруд. *Вісник аграрної науки*. 2002. №3. С. 10-12.
106. Probiotics: what are they? What are their effects on gut physiology? / Fioramonti J., Theodorou V., Bueno L. // *Best Practice & Research Clinical Gastroenterology*. 2003. Vol. 17, № 5, P. 711-724.
107. Сучасні системи землеробства і технології вирощування сільськогосподарських культур / В.Ф. Камінський, В.Ф. Сайко, І.П. Шевченко та ін. за ред. В.Ф. Камінського. Київ : “Едельвейс”, 2012. 196 с.
108. Захаренко В. А. Мировые тенденции производства и использования минеральных удобрений. *Агрохимия*. 2000. №5. С. 14-15.
109. Господаренко Г.М. Основи інтегрованого застосування добрив. Київ : ЗАТ “Нічлава”, 2002. 342 с.
110. Еколого-економічна ефективність використання гранульованих азотних добрив з органічними домішками [Електронний ресурс] / О. О.

Краєвський, В. А. Осіпов, О. І. Краєвський. Вісник Сумського державного університету. Сер. : Економіка. 2013. № 2. С. 20 -23.

111. Гумницький Я.М., Люта О.В., Сабадаш В.В. Регулювання швидкості вивільнення компонентів з капсульованих мінеральних добрив. Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2006. №553. С. 187-190.
112. Регенерація ґрунтів шляхом використання вторинної сировини та природних мінералів. Київ : Інформаційний вісник Федерації органічного руху України, 2007. №5. С. 6-7.
113. Люта О.В., Гумницький Я.М. Вплив метеорологічних умов на міграцію компонентів мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі. Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2008. № 609. С. 250-253.
114. Sims J. T. 2000. Soil fertility evaluation. In: Handbook of soil science / Malcolm E Sumner editor in chief. CRC PRESS, p. D-113-D-153.
115. Гаврилюк В.А., Демчук С.М. Органо-мінеральні добрива – комплексне вирішення використання сировинних ресурсів. *Агроекологічний журнал*. 2013. № 4. С. 78-81.
116. Юркевич Є.О., Н.П. Коваленко. Шляхи покращання екологічного стану ґрунту. Вісн. Житомир. нац. агроеколог. ун-ту : наук.-теорет. зб. ЖНАЕУ : Житомир, 2011. Вип. 2. Т. 1 (29). С. 299-306.
117. Ващук В.В. О.А. Нагурський. Утилізація відходів споживання виробів з полістиролу у виробництві капсульованих мінеральних добрив. Збірник матеріалів міжнародної наук-пр конф «1-й всеукр з'їзд екологів. Вінниця : «УНІВЕРСУМ», 04-07.10.06. С.135-138.
118. Dietzel, R., M.E. Jarchow, and M. Liebman (2015) Above- and below-ground growth, biomass, and nitrogen use in maize and reconstructed prairie cropping systems *Crop Science* 55:1-14.
119. Скрипка О. О. Порівняльний аналіз перспектив розвитку ринку

- мінеральних добрив України та Франції [Електронний ресурс]. Вісник Одеського національного університету. Економіка. 2012. Т. 17, Вип. 3-4. С. 74-80.
120. Ващук В.В., Нагурський О.А. Методика визначення об'ємів полімерних відходів як додаткового резерву ресурсо-зберігаючих технологій. Вісник Кременчуцького Національного Університету ім. М. Остроградського. – Випуск 6/2010 (65), Частина 1. С.152-156.
121. Козак А.В.Упаковка – Екологія – Інновації. Київ : Упаковка, 2002. № 1. С. 30-31.
122. Кривошей В.М. Упаковка в нашому житті. Київ : ІАЦ “Упаковка”, 2001. 160 с.
123. Упаковочный мусор: экологическое бедствие или золотое дно / И.О.Микуленок, Г.Л. Рябцев, Ю.О. Ищенко. Мир упаковки. 2001. № 1 (15). С. 44-47.
124. Маламен Г.Д. Долговечность полимерной тары. Упаковка. Киев, 2001. № 6. С. 24-25.
125. Экология города / под ред. Ф.В. Стольберга. Киев : Либра, 2000. 464 с.
126. Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Синельников С.Д., Мальований М.С., Нагурський О.А., Тимчук І.С. *VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology – 2019, збірник наукових праць. -Вінниця, 25–27 вересня 2019 р. С. 205.*
127. Watkins E., Schweitzer J.P. Moving towards a circular economy for plastics in the EU by 2030 / THINK 2030: Science-policy solutions for a more sustainable Europe, 2018, 25 pp.
128. Gourmelon G. Global plastic production rises, recycling lags / Worldwatch Institute. Vital Signs: Global trends that shape our future, 2015, pp. 1–7.
129. PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2018 / An analysis of European plastics production, demand and waste data, 2018, 60 pp.

130. Ящук Л. Б. Екологічні аспекти поводження з твердими полімерними відходами в Черкаській області / Екологічна безпека: Управління екологічною безпекою, №1 (11), 2011. С. 21-25.
131. Шилович Т.Б. Утилізація упакувань: Навчальний посібник з навчальної дисципліни [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. що навчаються за програмою підготовки магістрів з галузі знань 13 – Механічна інженерія; спеціальності 131 – «Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування». КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. С. 51.
132. Velis C. Global recycling markets – plastic waste: A story for one player – China / A report from the ISWA Task Force on Globalisation and Waste Management, 2014. P. 66.
133. European Parliament. Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures, 2018 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181212STO21610/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures>
134. Orset C., Barret N., & Lemaire A. How consumers of plastic water bottles are responding to environmental policies? Waste Management, 61, 2017. p. 13–27.
135. PlasticsEurope. Annual Review 2017-2018. P.44.
136. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made / Science Advances, 2017. Vol.3. No.7. p. 1-5.
137. Jambeck J. R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., Law K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. Science, 2015. 347(6223). P. 768–771.
138. European Commission. Tackling plastic pollution: Commission sets 2030 target to make all plastic packaging recyclable, 2018 [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://ec.europa.eu/unitedkingdom/news/tackling-plastic-pollution-commission-sets-2030-target-make-all-plastic-packaging-recyclable_en

139. United States Environmental Agency (EPA). *Plastics: Material – Specific Data / Facts and Figures about Materials, Waste and Recycling*, 2017. P.10.
140. Jing L. China produces about a third of plastic waste polluting the world's oceans, says report / *South China Morning Post*, 2015.
141. Lebreton L. C., Van der Zwet J., Damsteeg J. W., Slat B., Andrady A. & Reisser J. River plastic emissions to the world's oceans / *Nature Communications*, 2017. № 8. P. 10.
142. Спірін Є. Пластик – це величезна проблема для екології, але боротьба з пластиковими трубочками її не вирішить, 2019 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://thebabel.com.ua/texts/25381-plastik-ce-velichezna-problema-dlya-ekologiji>
143. Ritchie H., Roser M. *Plastic pollution / Our World in Data*, 2018 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
144. Morét-Ferguson S., Law K. L., Proskurowski G., Murphy, E. K., Peacock E. E., & Reddy C. M. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean / *Marine Pollution Bulletin*, 2010. 60(10). P. 1873–1878.
145. Eriksen M., Lebreton L. C. M., Carson H. S., Thiel M., Moore C. J., Borrorro J. C. Reisser J. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea / *PLOS ONE*, 2014. 9(12). P. 15.
146. Olsson M. *Plastic as marine debris and its potential for economic value / Bachelor thesis in Energy and the Environment*, 2014.P. 57.
147. Debroas D., Mone A., & Ter Halle A. Plastics in the North Atlantic garbage patch: A boat-microbe for hitchhikers and plastic degraders / *Science of the Total Environment*, 2017. No. 599-600. P. 1222-1232.
148. Lebreton L., Slat B., Ferrari F., Sainte-Rose B., Aitken J., Marthouse R. Reisser J. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic / *Scientific Reports*, 2018. 8(1). P.15.
149. Державна служба статистики України [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>

150. Кавиршин О. Г., Кавиршина В. О. Проблеми використання ресурсного потенціалу відходів міста. Вісник ІЕПД НАН України. №1. 2011. С. 141-145.
151. Кураченко Н. М., В. Д. Кравець Пластик. Забруднення та утилізація. Хімічні аспекти екології : зб. матеріалів VII міжфакультетської наук.-пізнав. конф. викл. та студ. кафедри хімії екол. ф-ту ЖНАЕУ, 13 листоп. 2014 р. Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2014. С. 27–30.
152. КМУ. Розпорядження №820-р від 8.11.2017р. «Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року». Київ [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80>
153. EMBLAS (project). Improving Environmental Monitoring in the Black Sea [Електронний ресурс], 2019. Режим доступу: <http://emblasproject.org/>
154. EMBLAS – II. Спільні Чорноморські дослідження: 12 нових фактів, які ви завжди хотіли знати про чорне море / UNDP, 2017 С. 16.
155. European Parliament. Plastic in the ocean: the facts, effects and new EU rules. – 2018 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181005STO15110/plastic-in-the-ocean-the-facts-effects-and-new-eu-rules>
156. Directive (EU) 2018/852 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste.
157. Свириденко О. Пластик чи життя: коли в Україні почнуть переробляти пляшки / Економічна правда, 2019 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.epravda.com.ua/columns/2019/03/15/646133/>
158. British Plastics Federation (BPF). Plastics Recycling. – 2018 [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.bpf.co.uk/sustainability/plastics_recycling.aspx
159. Dahlbo H., Poliakova V., Mylläri V., Sahimaa O., & Anderson R. Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland / Waste Management, 2018. 71. P. 52–61.

160. Merrington A. Recycling of Plastics / *Applied Plastics Engineering Handbook*, 2017. P. 167–189.
161. Janauskaite V., Macijauskas G., Lygaitis R. Polyethylen Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review / *Materials Science (Medziagotyra)*, 2008. Vol. 14. No. 2. P. 119-127.
162. Сіренко А. П., Гуляєва О. О. Проблема вторинної переробки поліетилентерафталату / *Сучасні проблеми економіки і підприємництво*, 2015. Вип. 16. С. 63-67.
163. Park S. H., & Kim S. H. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles / *Fashion and Textiles*, 2014. 1(1). P. 17.
164. Chirayil C. J., Mishra R. K., & Thomas S. Materials Recovery, Direct Reuse and Incineration of PET Bottles / *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, 2019. P. 37–60.
165. Shah A. A., Hasan F., Hameed A. & Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review / *Biotechnol. Adv*, 2008. 26. P. 246-265.
166. Nkwachukwu, O., Chima, C., Ikenna, A., & Albert, L. (2013). Focus on potential environmental issues on plastic world towards a sustainable plastic recycling in developing countries / *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013. 4 (1). P. 13.
167. Marchettine N., Ridolfi R. & Rustici M. An environmental analysis for comparing waste management options and strategies / *Waste Management*, 2007. 27. P. 562-571.
168. Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling – An overview / *Resources, Conservation and Recycling*, 2011. 55(11). P. 865–875.
169. Hara K., & Yabar H. Historical evolution and development of waste management and recycling systems—analysis of Japan’s experiences / *Journal of Environmental Studies and Sciences*, 2012. 2 (4). P. 296–307.

170. Singh N., Hui D., Singh R., Ahuja I. P. S., Feo L., & Fraternali F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications / *Composites Part B: Engineering*, 2017. 115. P. 409–422.
171. Ragaert K., Delva L., & Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste / *Waste Management*, 2017. 69. P. 24–58.
172. Sinha V., Patel M. R., & Patel J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review / *Journal of Polymers and the Environment*, 2008. 18 (1). P. 8–25.
173. Rahimi A., & García J. M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production / *Nature Reviews Chemistry*, 2017. 1(6). P. 1-11.
174. Ashter S. A. Safety, Recycling and Environmental Issues of Thermoforming and its Products / *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, 2014. P. 211–228.
175. Wong S. L., Ngadi N., Abdullah T. A. T., & Inuwa I. M. (2015). Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review / *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015. 50. P. 1167–1180.
176. Panda A. K., Singh R. K., Mishra D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world prospective / *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. 14. P. 233-248.
177. Valavanidis A. Technological Challenges in Plastic Recycling: Can technological innovation tackle the problem of plastic waste? / *Scientific Reviews*, 2018. P. 45.
178. Mansour A. M. H., & Ali S. A. Reusing waste plastic bottles as an alternative sustainable building material / *Energy for Sustainable Development*, 2015. 24. P. 79–85.
179. Frigione, M. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete / *Waste Management*, 2010. 30(6). P. 1101–1106.
180. Albano C., Camacho N., Hernandez M., Matheus A., Gutierrez A. Influence of content and particle size of waste pet bottles on concrete behavior at different w/c ratios / *Waste Management*, 2009. 29. P. 2707–2716.

181. Modarres A., Hamed H. Effect of waste plastic bottles on the stiffness and fatigue properties of modified asphalt mixes / *Materials & Design*, 2014. 61. P. 8–15.
182. Choudhary R., Kumar A., & Murkute K. Properties of Waste Polyethylene Terephthalate (PET) Modified Asphalt Mixes: Dependence on PET Size, PET Content and Mixing Process/*Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 2018. P. 1-9.
183. Cramer J. The basic principles of the circular city is that all product and material streams can be brought back into the cycle after use and become resource for new products and services / *Europe's World Circular Economy Section*, 2014. P. 66-67.
184. Використання сучасних технологій вторинної переробки сировини та їх вплив на ефективність діяльності підприємства / *Технології*, 2018. С. 36.
185. Як світ боротиметься з пластиком у 2019 / Нова Полтава: Відкрита громадська платформа, 2019 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.nova.poltava.ua/yak-svit-borotimetsya-z-plastikom-u-2019/>
186. The Coca-Cola Company. Coca-Cola produces world's first PET bottle made entirely from plants, 2015 [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.coca-colacompany.com/press-45center/press-releases/coca-cola-produces-worlds-first-pet-bottle-made-entirely-from-plants
187. Денисенко Т.М. Дослідження сучасних технологій переробки пластикових відходів. Вісник Чернігівського Державного технологічного університету, 2014. №1 (71). С. 55-64.
188. Leonas, K. K. The Use of Recycled Fibers in Fashion and Home Products. *Textiles and Clothing Sustainability*, 2016. P. 55–77.
189. Лупинос А. В. Аналіз тенденцій розвитку підприємницької діяльності в галузі утилізації полімерних відходів в Україні / *Менеджмент та підприємництво: тренди розвитку*, 2018. Вип. 2 (04). С. 55-63.
190. Рибалова О. В. Поводження з відходами: курс лекцій. Для студентів денної форми навчання. Спеціальність 101 «Екологія» Освітньо-кваліфікаційний ступінь «магістр». Харків : НУЦЗУ, 2016. 530 с.

191. Levi's®. Launching denim made of recycled plastic bottles / *The Textile Magazine*, 2012. 54 (1). P. 70-71.
192. Patagonia. Recycled polyester, 2016 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.patagonia.com/us/patagonia.go?assetid=2791>
193. Nike. Environmental impact, 2016 [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://about.nike.com/pages/environmental-impact>
194. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T., Taniguchi I., Yamaji H., Maeda Y. Oda K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) / *Science*, 2016. 351(6278). P. 1196–1199.
195. Liu B., He L., Wang L., Li T., Li C., Liu H., ... Bao, R. Cover Feature: Protein Crystallography and Site-Direct Mutagenesis Analysis of the Poly(ethylene terephthalate) Hydrolase PETase from *Ideonella sakaiensis* (ChemBioChem 14/2018) / *ChemBioChem*, 2018. 19 (14). P. 1464–1464.
196. Danso D., Schmeisser C., Chow J., Zimmermann W., Wei R., Leggewie C. Streit W. R. New Insights into the Function and Global Distribution of Polyethylene Terephthalate (PET)-Degrading Bacteria and Enzymes in Marine and Terrestrial Metagenomes / *Applied and Environmental Microbiology*. 84 (8). P. 13.
197. Tanasupawat S., Takehana T., Yoshida S., Hiraga K., Oda K. *Ideonella sakaiensis* sp. nov., isolated from a microbial consortium that degrades poly(ethylene terephthalate) / *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2016. 66. P. 2813-2818.
198. ДСТУ 7370:2013 Національний стандарт України. Амонію нітрат (селітра аміачна). Технічні умови. – Мінекономрозвитку України, Київ. – 27 с.
199. Нитроаммофоска. Технические условия : ГОСТ 19691-84. – М.: Издательство стандартов, 1996. – 8 с.
200. Гак В. С. Розробка та властивості плівкоутворювачів для флексографських фарб на основі вторинного поліетилентерефталату. Дис. на зд. вч. ст. канд. техн. наук: 05.17.06 «Технологія полімерних і композиційних матеріалів». – НУ "Львівська політехніка". – Львів. - 2011. – 126 с.

201. Нагурський О.А. Методика визначення температурних показників процесу капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдо зрідження / О.А. Нагурський, А.Я. Сороківський // Вісник НУ «Львівська політехніка». : Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2009. - № 644. - С. 180-185.
202. Лебідь С.Г., Федорович Г.Т. Основи загальної мікробіології. – Миколаїв : Вид-во ЧДУ ім. Петра Могили, 2013. – 76 с.
203. Кучер А., Кучер Л. Економіка використання мінеральних добрив в сільському господарстві / А.Кучер, Л.Кучер// *Пропозиція - Головний журнал з питань агробізнесу* – 2017. [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <http://propozitsiya.com/ua/ekonomika-vykorystannya-mineralnyh-dobryv-v-silskomu-gospodarstvi>.
204. Кернасюк Ю. Ринок мінеральних добрив в Україні: стан і перспективи / Ю. Кернасюк // *Агробізнес сьогодні*. – 2017. - №22 (365) [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <http://www.agro-business.com.ua/ekonomichnyi-gektar/2072-rynok-mineralnykh-dobryv-v-ukraini-stan-i-perspektyvy.html>.
205. Логінова І.В. Результати випробування композиційного азотного добрива пролонгованої дії з водоутримуючим ефектом у лабораторному досліді / І.В. Логінова, О.С. Мартинюк // *Збірник наукових праць ВНАУ. Землеробство*. №9(49), 2011.- С.25-34.
206. Бикін А. В. Вплив застосування добрив пролонгованої дії під капусту білоголову на азотний режим темно-сірого опідзоленого ґрунту / А. В. Бикін, Н. П. Бордюжа, О. В. Тарасенко, І. П. Бордюжа // *Вісник ХНАУ Агрохімія* № 1, 2013. – С.100-104.
207. Фурдичко О. І. Агроєкологія / О. І. Фурдичко. – Київ: Аграрна наука, 2014. – 399 с.
208. Приймак В.В. Застосування мінеральних добрив в агроєкосистемах півдня України / Приймак В.В. *Сельське хазяйство*. Том 3. Випуск 10. Херсон, 2018. – С.70-75.

209. Paul W. Heisey. Fertilizers and other farm chemicals / Paul W. Heisey, George W. Norton. : Handbook of agricultural economics, volume 3. – 2007. – P.2747-2772.
210. Hiroko Akiyama. N₂O and NO emissions from soils after the application of different chemical fertilizers / Hiroko Akiyama, Haruo Tsuruta, Takeshi Watanabe: *Chemosphere – Global Change Science*. Vol. 2. – 2000. – P. 313-320.
211. Winiarski A. Metody zwiększenia wykorzystania azotu z nawozow mineralnych zwiazane z technologia ich wytwarzania I stosowania / Winiarski A. // *Prace Nauk. ITN I NMPWr.* – 1994. - № 40. – 69 p.
212. Овчинников, Л.Н. Капсулирование минеральных удобрений во взвешенном слое/ Л.Н.Овчинников, А.Г.Липин Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2011. – 140 с.
213. Сабадаш В.В. Застосування капсульованих мінеральних добрив для екологічної безпеки агросистем : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Сабадаш Віра Василівна. – Львів, 2005. – 157 с.
214. Wielgosz Z. Zastosowanie polimerow do nawozow o spowolnionym dzialaniu / Z.Wielgosz, A. Winiarski, M.Krzeczynska, J.Pasternacki // *Prace naukowe instytutu technologii nieorganicznej I nawozow mineralnych politechniki Wroclawskiej.* – 1996. - № 45. – S.61-69.
215. Ящук Л.Б. Утворення відходів та переробка полімерної вторинної сировини в Черкаській області / Ящук Л.Б., Жицька Л.І. // *Збірник наукових статей “III-го Всеукраїнського з’їзду екологів з міжнародною участю”.* – Вінниця, 2011. – Том.1. – С.39–41.
216. Нагурський О.А. Закономірності капсулювання речовин у стані псевдо зрідження та їх дифузійного вивільнення. Монографія / О.А.Нагурський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 188 с.
217. Патент України № 68811А, 7С05G3/00 Полімерна дисперсія для капсулювання добрив. Мельничук Віра Василівна, Гумницький Ярослав Михайлович, Нагурський Олег Антонович //Промислова власність. Офіційний бюлетень №8.-2004. – 4с.

218. Патент України № 64645 UA МПК C05G 3/00 Полімерна дисперсія для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Ващук В.В.; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка». – № 201105322; заяв. 26.04.2011, опубл. 10.11.2011, бюл. № 21. – 4с.
219. Aamer Ali Shah. Biological degradation of plastics: A comprehensive review / Aamer Ali Shah, Fariha Hasani, Abdul Hameed, Safia Ahmed.: *Biotechnology Advances*. Vol. 26. – 2008. – P. 246–265.
220. Никиитинин В.И. Агрехимические основы эффективного применения удобрений в интенсивном земледелии / Никиитинин В.И. - М.: Наука, 1984. - 214 с.
221. Иващенко Г.В. Использование бактерий деструкторов родов *Pseudomonas* и *Achromobacter* для детектирования и деструкции полициклических и ароматических углеводов / Г.В. Иващенко, И.Н. Семенчук // *Український біохімічний журнал*. - Том. 73. - №1. - 2001. - С. 148-152.
222. Ващук В.В. Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Ващук Вікторія Вадимівна. – Івано-Франківськ, 2012. – 171 с.
223. <http://www.galpet.com.ua/uk/pererabotka-othodov-pet>
224. Андрушків Б., Вовк І., Погайдак О. Удосконалення економічного інструментарію пошуку нових ресурсів в умовах пострадянського суспільства. Галицький економічний вісник, №3 (36), 2012. – С.80 – 85.
225. Энциклопедия полимеров. ТIII. М.: Советская энциклопедия, 1977 – 1264с.
226. Гурець Л. Л., Цапко Ю. Л., Мальований М. С., Вакал В. С. Експериментальні дослідження кінетики розчинення капсульованих азотних добрив. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019, т. 29, № 2. С. 94–98.
227. . Slow release fertilizer &. Controlled release fertilizer, what differs from one another and when to use each one of them. Find out more here. [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <https://www.haifa-group.com/articles/slow-release-fertilizer-vs-controlled-release-fertilizer>.

228. Нагурський О.А., Гумницький Я.М. Експериментальні дослідження кінетики дифузійного вивільнення компонентів капсульованих мінеральних добрив. *Вопросы химии и химической технологии*, № 2, Дніпропетровськ, 2012. – С.202-204.
229. Nagursky O. Theoretical model of compounds release out of capsulated particles and its experimental check / Nagursky O., Gumnitsky Ja. // *Chemistry & Chemical Technology*, Lviv Polytechnic National University. – 2012. - Vol.6. - № 1. - P. 101-103.
230. Лісняк А., Й.Вільсек, С.Торма Агроекологічний ефект використання повільно розчинних капсульованих мінеральних добрив в лісовому та сільському господарстві / *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Серія "Екологія"*, № 17. – 2017. DOI: <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2017-17-03>.
231. Гурець Л.Л., Вакал В.С., Вакал С.В., Цапко Ю.Л. Оцінка екологічного ефекта при використанні капсульованих азотних добрив / *Екологічна безпека* № 1/2018 (25). – С.61-68. DOI: 10.30929/2073-5057.2018.1.61-68.
232. Nagursky O., Gumnitsky Ya. Mass exchange of dispersed materials encapsulating in quasi-liquefaction state / *Chemistry&Chemical Technology*, Vol.9, No.3, Lviv Polytechnic National University, 2015. - P.333-336.
233. ДСТУ EN 13266:2017 Добрива уповільненої дії. Визначення дії поживних речовин. Метод для покритих добрив (EN 13266:2001, IDT).
234. Флисюк Е.В. Теплообмін в процесі нанесення покриття на таблетки в псевдооживленому шарі / Е.В. Флисюк // *Хім.-фарм.журнал.* – 2004. - Т.38. - №2. - С.67-68.
235. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив. Патент на корисну модель UA 142218/Мальований М.С., Синельников С.Д., Тимчук І.С., Нагурський О.А., Канда М.І., Шквірко О.М. МПК C05F 3/00 (2020.01) Номер заявки у 2019 10785; дата подання заявки 31.10.2019; дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня 25.05.2020, бюл. № 10.

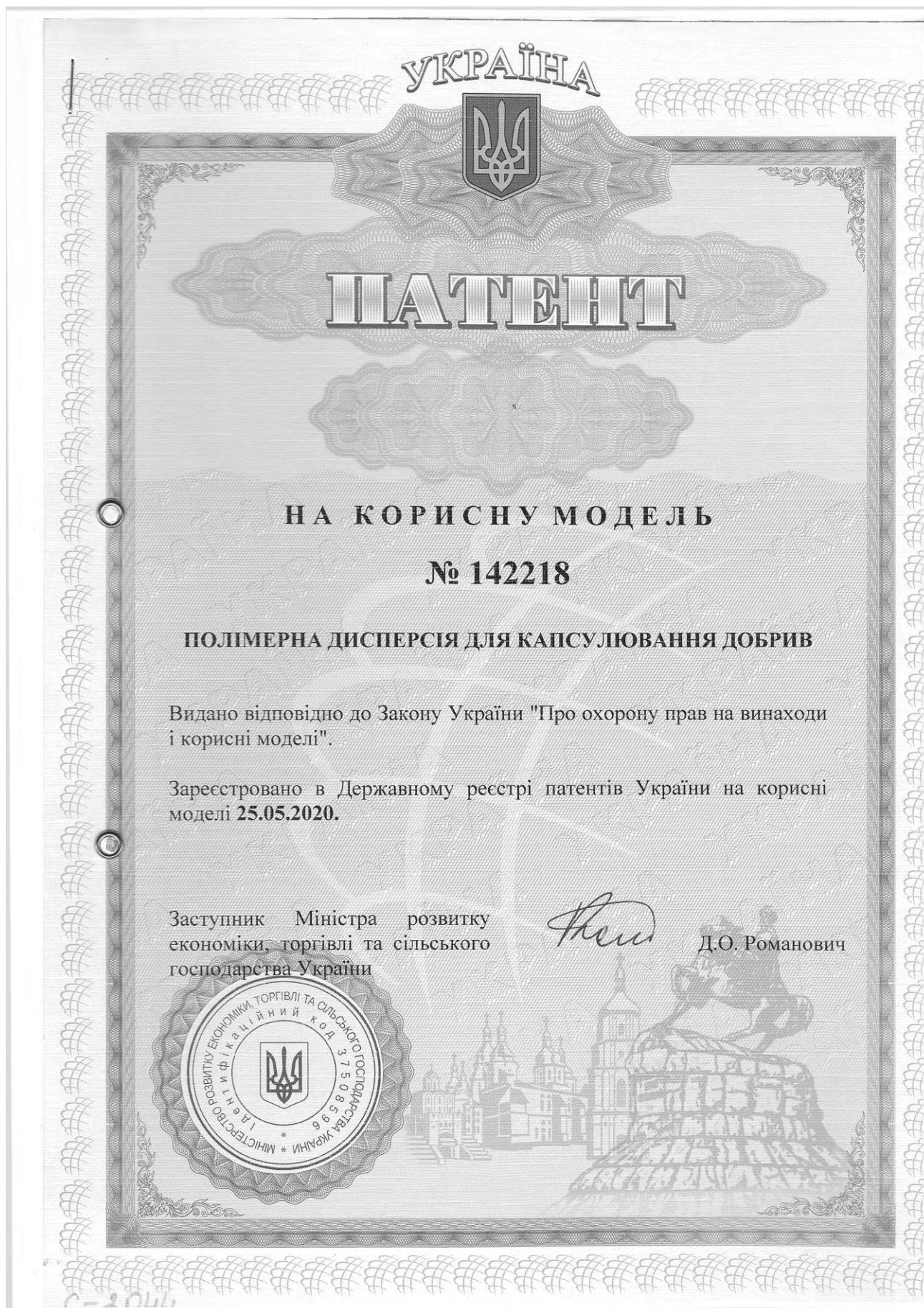
236. Prospect of using pet waste for environmentally friendly mineral fertilizers/ Malovanyu M., Nagyrskiy O., Synelnikov S., Vashchuk V. *Environmental problems*. Vol.1, № 1. – 2016. – P. 19–22.
237. Mengel K. Impacts of intensive plant nutrient management on crop production and environment/ K.Mengel : *Materials 14-th International Congress [“Congress of Soil Science”]*, (Stuttgart, 12 - 18 August 1990), Stuttgart, 1990. – P. 89-93.
238. Yigal G. How to boost nitrogen use efficiency / Gat Yigal, Zukerman Zvi // *International journal of fertility and menopausal studies*. – 2004. - № 400. - P.147-151.
239. Innovative creation technologies for the growth substrate based on the man-made waste – perspective way for Ukraine to ensure biological reclamation of waste dumps and quarries/ I. Tymchuk, M. Malovanyu, O. Shkvirko, V. Zhuk, A. Masikevych, S. Synelnikov. *International Journal of Foresight and Innovation Policy*. Vol.14, №2/3/4 - 2020. - P.248-263.
240. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив Нагурський О.А., Мальований М.С., Синельников С.Д., Ващук В.В. *Науковий вісник НЛТУ України*. Вип. 25.8. – 2015. – С. 139 - 145.
241. Improvement of environmental safety of agricultural systems as a result of encapsulated mineral fertilizers implementation/ S.Synelnikov, K.Soloviy, M.Malovanyu, I.Tymchuk, O.Nahurskyu. *Environmental problems*. Vol.4, № 4. – 2019. – P. 222–228.
242. Nagursky O. Study of the properties of anp fertilizer encapsulated with the use of modified waste of pet/ O.Nagursky, M.Malovanyu, S.Sinelnikov, I.Tymchuk, G.Krylova. *Environmental problems*. Vol.5, № 1. – 2020. – p. 35-38.
243. Технологічні аспекти капсулювання нітроамофоски плівкою на основі модифікованого ПЕТФ/ О.А. Нагурський, І.С.Тимчук, М.С.Мальований, С.Д. Синельников, Г.В. Крилова. *Науковий вісник НЛТУ України*. Т.30, №2 – 2020. – С. 77-82.

244. Theoretical and practical aspects of the efficiency of application of mineral fertilizers encapsulated with polyethylene terephthalate/ S. Synelnikov, M. Malovanyu, O. Nahurskyu, L. Luchyt, K. Petrushka, I. Tymchuk, O. Stokalyuk. *Environmental problems*. Vol.5, № 2. – 2020. – p. 95 - 101.
245. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Синельніков С.Д., Ващук В.В. *V-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology - 2015)*, 26-26 вересня, 2015. Збірник наукових праць. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД» 2015. С. 181.
246. Технологічні аспекти отримання плівкотвірних композицій з відходів пет-пластику для капсулювання мінеральних добрив / О.А. Нагурський, С.Д. Синельніков. *4-й міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.»* Збірник матеріалів. – Львів, 21-23 вересня 2016 р. С. 130.
247. Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату шляхом використанням їх для капсулювання мінеральних добрив / М.С.Мальований, С.Д.Синельніков, О.А.Нагурський, І.С.Тимчук, С.Б.Мараховська, В.В.Попович. *5-й Міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.* Збірник матеріалів. - Львів, 26–29 вересня 2018 р. С. 147.
248. Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Синельніков С.Д., Мальований М.С., Нагурський О.А., Тимчук І.С. *VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology – 2019)*, збірник наукових праць. -Вінниця, 25–27 вересня 2019 р. С. 205.
249. Екологічно безпечні капсульовані мінеральні добрива пролонгованої дії / Мальований М. С., Синельніков С. Д., Тимчук І. С., Нагурський Н. О. *Проблеми екології та енергозбереження*, матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції 20–22 вересня 2019 р. -Миколаїв 2019. С. 93–94.

250. Розкриття проблеми застосування інноваційних типів капсульованих добрив пролонгованої дії в навчальному курсі агроєкологія / О.І.Мороз, М.С.Мальований, С.Д.Синельников, О.А.Нагурський, І.М.Петрушка, І.С.Тимчук. Всеукраїнська науково-методична конференція «Управління якістю підготовки фахівців». Одеса ТЕС 2019 р. С. 114.
251. Застосування капсульованих мінеральних добрив – перспективний шлях підвищення екологічної безпеки агроєкосистем / Мороз О.І., Мальований М.С., Синельников С.Д., Тимчук І.С., Нагурський О.А., Петрушка І.М., Шквірко О.П. Збірник наукових праць XVII міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки» 02-04 жовтня 2019р. -Кременчук 2019р. С. 125-128.
252. Екологічнобезпечні капсульовані добрива пролонгованої дії / Мальований М.С. Нагурський О.А. Тимчук І.С. Синельников С.Д. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасний стан і перспективи розвитку ландшафтної архітектури, садово-паркового господарства, урбоекології та фіто меліорації». м. Львів, 4-5 квітня 2019р. С.271
253. Застосування капсульованих мінеральних добрив – шлях до підвищення рівня екологічної безпеки агротехнологій/ Синельников С., Мальований М., Нагурський О., Тимчук І. *Сталий розвиток – стан та перспективи*: матеріали II міжнародного наукового симпозіуму, 12-15 лютого 2020 р. Львів-Славське, 2020. URL: http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2019/19110/importantdoc/sdev2020proceedings_1.pdf (дата звернення: 01.03.2020).
254. Охорона навколишнього середовища в агроєкосистемах в результаті застосування капсульованих мінеральних добрив/С.Д.Синельников, М.С.Мальований, О.А.Нагурський, І.С.Тимчук, Andriy Malovanyu. *Авіація, промисловість, суспільство*: матеріали I міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 60-річчю КЛК ХНУВС, 14 травня 2020 р. Кременчук, 2020. С.323.

255. Забезпечення утилізації відсортованих твердих побутових відходів – невідмінна умова сталого розвитку сучасного міста/ М.С.Мальований, О.А.Нагурський, С.Д.Синельніков, І.С.Тимчук *Інноваційні технології в архітектурі і дизайні: матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції*, 21 - 22 травня 2020р. Харків, 2020. С.257 – 259.
256. Синельніков С., Jozwiakowska K., Тимчук І., Мальований М., Нагурський О. Екологізація агропромислового комплексу внаслідок впровадження капсульованих мінеральних добрив/ С.Синельніков, К.Jozwiakowska, І.Тимчук, М.Мальований, О.Нагурський. *Регіональні проблеми охорони довкілля: матеріали міжнародної наукової конференції молодих вчених*, 1 - 3 червня 2020р. Одеса, 2020. С.143 – 145.
257. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Ващук В.В., Мальований М.С., Синельніков С.Д. *Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого–економічних, туристичних та екоінформаційних систем.* – Львів: В-во Львівської політехніки, 2015. – 340 с. – С. 250-258.
258. Використання капсульованих мінеральних добрив – ефективний спосіб попередження забруднення агроєкосистем / М.С.Мальований, О.А.Нагурський, О.Д.Синельніков, В.В.Ващук, І.С.Тимчук. Соціо-еколого-економічний розвиток агропродовольчої сфери України в сучасних умовах: проблеми та шляхи їх розв'язання: монографія – Одеса: Астропринт, 2015. С. 274 - 285.
259. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта [5-е изд., доп. и перераб.] / Б.А. Доспехов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
260. Utilization of sorted secondary PET waste - raw materials in the context of sustainable development of the modern city/ M.S.Malovanyu, S.D.Synelnikov, O.A.Nagurskiy, K.M.Soloviy, I.S.Tymchuk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2020, 907 (2020) 012067 IOP Publishing. P.1-5.

ДОДАТКИ



(11) **142218**19) **UA**(51) МПК (2020.01)
C05G 3/0021) Номер заявки: **u 2019 10785**22) Дата подання заявки: **31.10.2019**24) Дата, з якої є чинними
права на корисну модель: **25.05.2020**46) Дата публікації відомостей
про видачу патенту та
номер бюлетеня: **25.05.2020,
Бюл. № 10**

(72) Винахідники:

**Мальований Мирослав
Степанович, UA,
Синельников Сергій
Дмитрович, UA,
Тимчук Іван Степанович, UA,
Нагурський Олег Антонович,
UA,
Канда Марія Іванівна, UA,
Шквірко Оксана Михайлівна,
UA**

(73) Власник:

**НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів,
79013, UA**

(54) Назва корисної моделі:

ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРІВ

(57) Формула корисної моделі:

1. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив, що містить здатний біологічно розкладатися полімер, яка відрізняється тим, що як здатний біологічно розкладатися полімер вона містить модифікований поліетилтерефталат, розчинений в етилацетаті та додатково опудрений твердими порошокподібними речовинами, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

етилацетат	90-95
модифікований поліетилтерефталат	5-10.

2. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив за п. 1, яка відрізняється тим, що як тверді порошокподібні речовини вона містить крохмаль та природний цеоліт, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

цеоліт	0,5-1
крохмаль	0,5-1.

UA 142218 U

(11) 142218

Державне підприємство
«Український інститут інтелектуальної власності»
(Укрпатент)

Цей паперовий документ ідентичний за документарною інформацією та реквізитами електронному документу з електронним підписом уповноваженої особи Міністерства розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України.

Паперовий документ містить 2 арк., які пронумеровані та прошиті металевими люверсами.

Для доступу до електронного примірника цього документа з ідентифікатором 4294220520 необхідно:

1. Перейти за посиланням <https://sis.ukrpatent.org>.
2. Обрати пункт меню Сервіси – Отримати оригінал документа.
3. Вказати ідентифікатор електронного примірника цього документа та натиснути «Завантажити».

Уповноважена особа Укрпатенту

25.05.2020



І.Є. Матусевич



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **142218** (13) **U**
 (51) МПК (2020.01)
C05G 3/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
 ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
 СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
 УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2019 10785</p> <p>(22) Дата подання заявки: 31.10.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.05.2020</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.05.2020, Бюл.№ 10</p>	<p>(72) Винахідник(и): Мальований Мирослав Степанович (UA), Синельников Сергій Дмитрович (UA), Тимчук Іван Степанович (UA), Нагурський Олег Антонович (UA), Канда Марія Іванівна (UA), Шквірко Оксана Михайлівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)</p>
--	---

(54) ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРІВ

(57) Реферат:

Полімерна дисперсія для капсулювання добрив містить здатний біологічно розкладатися полімер, причому як здатний біологічно розкладатися полімер вона містить модифікований поліетилтерефталат, розчинений в етилацетаті та додатково опудрений твердими порошкоподібними речовинами.

UA 142218 U

U 81 UA 142218 U

Корисна модель належить до галузі сільського господарства, а саме виробництва мінеральних добрив.

Відома полімерна дисперсія для капсулювання добрив [Патент України на корисну модель № 56191 Полімерна дисперсія для капсулювання добрив МПК C05G 3/00, оп.10.01.2011], що містить сульфатний лігнін, фосфоритне борошно та воду.

Але дана дисперсія не забезпечує достатню міцність оболонки, що приводить до часткового руйнування оболонки під час транспортування та внесення добрив і не забезпечує у подальшому пролонгованість дії добрива. Окрім того, якщо капсула не пошкоджується, не забезпечується достатня проникність базового добрива через оболонку, що унеможлиблює застосування його для вивільнення елементів живлення протягом вегетаційного періоду.

Відома полімерна дисперсія для капсулювання добрив [Патент України на корисну модель № 39866 Полімерна дисперсія для капсулювання добрив МПК C05G 3/00, оп. 10.03.2009.], що містить здатний біологічно розкладатися полімер, мінерал-наповнювач та воду.

Але дана дисперсія містить як мінерал наповнювач бентонітову глину, яка не покращує структуру ґрунту і в якій може відбуватись адсорбція і концентрування важких металів, що негативно впливає на якість сільськогосподарської продукції та навколишнє середовище.

В основу корисної моделі поставлена задача створити полімерну дисперсію для капсулювання добрив, в якій використання нових компонентів забезпечило би простоту технологічного процесу капсулювання добрив, використання відходів промисловості, забезпечило повну біологічну деструкцію та засвоєння рослинами компонентів полімерної оболонки, а також запобігти забрудненню навколишнього середовища.

Поставлена задача вирішується тим, що полімерна дисперсія для капсулювання добрив, що містить як здатний біологічно розкладатися полімер, згідно з корисною моделлю, модифікований поліетилтерефталат, розчинений в етилацетаті та опудрений твердими порошкоподібними речовинами, при наступному співвідношенні компонентів, мас, %:

етилацетат: 90-95

модифікований поліетилтерефталат 5-10.

Для опудрення, згідно з корисною моделлю використано суміш меленого цеоліту та крохмалю при наступному співвідношенні компонентів до маси капсули, мас. %:

цеоліт: 0,5-1

крохмаль 0,5-1.

Такий склад дисперсії забезпечує простоту технологічного процесу капсулювання добрив, використання відходів промисловості, забезпечує повну біологічну деструкцію та засвоєння рослинами компонентів полімерної оболонки, а також запобігає забрудненню навколишнього середовища.

Для одержання полімерної дисперсії для капсулювання добрив був використаний здатний біологічно розкладатися полімер - модифікований поліетилтерефталат, який розчинений в органічному розчиннику етилацетаті та додатково опудрений твердими порошкоподібними речовинами крохмалем та природним цеолітом.

Технічний результат: Такий склад дисперсії забезпечує простоту технологічного процесу капсулювання добрив, використання відходів промисловості, забезпечує повну біологічну деструкцію та засвоєння рослинами компонентів полімерної оболонки, а також запобігає забрудненню навколишнього середовища.

Приклади 1-4

Дисперсії одержували простим змішуванням компонентів (таблиця). Дисперсія наносилася на поверхню гранульованого добрива (нітроамофос) в апараті псевдозрідженого шару. З метою запобігання склеюванню та спіканню покритих оболонками гранул добрив на утворену оболонку наносили порошкоподібні тверді речовини суміш крохмалю та природного цеоліту.

UA 142218 U

Таблиця

Склад полімерної дисперсії для капсулювання добрив та тривалість вивільнення мінеральних речовин з капсульованих добрив, виготовлених на базі заявленої дисперсії

Приклад	1	2	3	4
Компоненти, мас. %				
Етилацетат	90	92	94	95
Модифікований поліетилтерефталат	10	8	6	5
Цеоліт (до маси капсули)	0,5	0,5	1	1
Крохмаль (до маси капсули)	0,5	0,5	1	1
Тривалість вивільнення мінеральних речовин з капсульованих добрив при товщині оболонки 300 мкм, діб	65	80	96	115

5 Як видно з таблиці ступінь біодеградації оболонки добрив всіх складів через шість місяців, тобто впродовж вегетаційного періоду, становив 100 %. Отже застосування заявленої полімерної дисперсії не створює загрози для довкілля.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 1. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив, що містить здатний біологічно розкладатися полімер, яка **відрізняється** тим, що як здатний біологічно розкладатися полімер вона містить модифікований поліетилтерефталат, розчинений в етилацетаті та додатково опудрений твердим порошкоподібними речовинами, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:
- етилацетат 90-95
модифікований поліетилтерефталат 5-10.
- 15 2. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як тверді порошкоподібні речовини вона містить крохмаль та природний цеоліт, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:
- цеоліт 0,5-1
крохмаль 0,5-1.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,

вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

Додаток Б.

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. директора Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"



д.т.н. С.В. Вакал
04 2018 р.

А К Т

передачі результатів дисертаційної роботи Синельникова С.Д.
«Обґрунтування екологічно безпечної утилізації відходів поліетилентерефталату використанням їх для капсулювання мінеральних добрив»

Ми, які нижче підписалися: від Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління здобувач Синельников С.Д. від Національного університету «Львівська політехніка» - завідуючий кафедрою екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Мальований М.С., від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів": заступник директора з впровадження НТР, к.т.н. Максименко Б.О., начальник відділу фізико-хімічних методів контролю Карпенко Т.В. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Синельникова С.Д. передані для впровадження у виробництво на Державному підприємстві "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів", а саме:

1. Результати дослідження щодо капсулювання гранульованої нітроамфоски у стані псевдозрідження модифікованим поліетилентерефталатом.
2. Розроблена на основі промислових відходів плівкоутворювальна композиція для капсулювання гранульованих мінеральних добрив.
3. Принципова технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив із застосуванням як плівкоутворювальної композиції модифікованого поліетилентерефталату.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

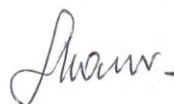
1. Використання для капсулювання гранульованих мінеральних добрив модифікованого поліетилентерефталату дає змогу знизити вартість кінцевої продукції та знизити забруднення довкілля промисловими відходами.
2. Застосування запропонованої технологічної схеми капсулювання гранульованих мінеральних добрив із застосуванням як плівкоутворювальної композиції модифікованого поліетилентерефталату

дасть змогу проводити процес капсулювання без шкоди для довкілля та з мінімальними енергетичними та матеріальними затратами.

3.Результати дисертаційної роботи Синельникова С.Д. будуть застосовані Державним підприємством "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" для виготовлення дослідно-промислових партій капсульованих мінеральних добрив.

Від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"

Заступник директора з впровадження
НТР, к.т.н.


 Б.О. Максименко

Начальник відділу фізико-хімічних
методів контролю, к.т.н.

 Т.В. Карпенко

Від Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління

Здобувач

 Синельников С.Д.

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Зав. кафедрою екології та
збалансованого природокористування
д.т.н., проф.

 Мальований М.С.

Додаток В



Проректор
науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
Давидчак О.Р.
2020 р.

А К Т

про використання у навчальному процесі
Національного університету «Львівська політехніка»
результатів досліджень та розробок, одержаних
при виконанні дисертаційної роботи
“Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату
використанням їх для капсулювання мінеральних добрив”
Синельнікова Сергія Дмитровича

Комісія у складі:

- голова науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Чорновола,
к.е.н., доц. Данько Т.І.,
- зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф. Мальований М.С.,
- д.т.н., проф. Гумницький Я.М.,
- д.т.н., проф. Дячок В.В.

цим актом підтверджує, що основні положення та результати дисертаційної роботи “Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату використанням їх для капсулювання мінеральних добрив” Синельнікова Сергія Дмитровича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 Екологічна безпека будуть використані:

1. У програмі лекційного курсу «Техноекологія» а саме у розділі «Сільське господарство», оскільки отримані результати стосуються попередження забруднення ґрунтів, ґрунтових та поверхневих вод незасвоєними рослинами елементами живлення рослин, які вносяться із мінеральними добривами.

2. У програмі лекційного курсу «Агроекологія», тема 7 «Методи і заходи екологізації галузей АПК України. Екологічні аспекти» та в програмі практичних занять цього курсу.
3. Рекомендується за результатами дисертаційної роботи розробити лабораторну роботу щодо дослідження міграції елементів живлення в ґрунтовому середовищі.

Голова НМР ІСТР
к.е.н., доц.



Данько Т.І.

Члени комісії:

зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф.



Мальований М.С.

д.т.н., проф.



Гумницький Я.М.

д.т.н., проф.



Дячок В.В.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Innovative creation technologies for the growth substrate based on the man-made waste – perspective way for Ukraine to ensure biological reclamation of waste dumps and quarries/ I. Tymchuk, M. Malovanyu, O. Shkvirko, V. Zhuk, A. Masikevych, S. Synelnikov. *International Journal of Foresight and Innovation Policy*. Vol.14, №2/3/4 - 2020. - P.248-263. *Особистий внесок – аналіз можливості застосування капсульованих добрив у технологіях біологічної рекультивуації.*
2. Utilization of sorted secondary PET waste - raw materials in the context of sustainable development of the modern city/ M.S.Malovanyu, S.D.Synelnikov, O.A.Nagurskiy, K.M.Soloviy, I.S.Tymchuk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2020, 907 (2020) 012067 IOP Publishing. P.1-5. *Особистий внесок – аналіз можливості ПЕТ- відходів у складі капсулоутворюючої композиції капсульованих мінеральних добрив.*
3. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив Нагурський О.А., Мальований М.С., Синельніков С.Д., Ващук В.В. Науковий вісник НЛТУ України. Вип. 25.8. – 2015. – С. 139 - 145. *Особистий внесок – аналіз типів полімерних відходів, які можуть бути використані як капсуло утворюючий компонент.*
4. Prospect of using pet waste for environmentally friendly mineral fertilizers/ Malovanyu M., Nagyrskiy O., Synelnikov S., Vashchuk V. *Environmental problems*. Vol.1, № 1. – 2016. – P. 19–22. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*
5. Improvement of environmental safety of agricultural systems as a result of encapsulated mineral fertilizers implementation/ S.Synelnikov, K.Soloviy, M.Malovanyu, I.Tymchuk, O.Nahurskiy. *Environmental problems*. Vol.4, № 4. –

2019. – Р. 222–228. *Особистий внесок – розрахунку балансу втрат елементів живлення із добрив різного типу в довкілля.*
6. Nagursky O. Studying the properties of granulated anp fertilizer encapsulated with pet-based shell/ O.Nagursky, M.Malovanyu, S.Sinelnikov, I.Tymchuk, G.Krylova. *Environmental problems*. Vol.5, № 1. – 2020. – Р. 35-38. *Особистий внесок – аналіз відомих технологій капсулювання.*
7. Технологічні аспекти капсулювання нітроамофоски плівкою на основі модифікованого ПЕТФ/ О.А. Нагурський, І.С.Тимчук, М.С.Мальований, С.Д. Синельніков, Г.В. Крилова. *Науковий вісник НЛТУ України*. Т.30, №2 – 2020. – С. 77-82. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*
8. Theoretical and practical aspects of the efficiency of application of mineral fertilizers encapsulated with polyethylene terephthalate/ S. Synelnikov, M. Malovanyu, O. Nahurskyu, L. Luchyt, K. Petrushka, I. Tymchuk, O. Stokalyuk. *Environmental problems*. Vol.5, № 2. – 2020. – р. 95 - 101. *Особистий внесок – аналіз результатів експериментальних досліджень.*

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Синельніков С.Д., Ващук В.В. V-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology - 2015), 26-26 вересня, 2015. Збірник наукових праць. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД» 2015. С. 181. *Особистий внесок – аналіз інформації щодо мінімізації екологічної небезпеки від відходів.*

Форма участі – очна.

10. Технологічні аспекти отримання плівкотвірних композицій з відходів пет-пластику для капсулювання мінеральних добрив / О.А. Нагурський, С.Д. Синельніков. 4-й міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.» Збірник матеріалів. –

Львів, 21-23 вересня 2016 р. С. 130. *Особистий внесок – підбір оптимальних параметрів процесу.*

Форма участі – очна.

11. Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату шляхом використання їх для капсулювання мінеральних добрив / М.С.Мальований, С.Д.Синельников, О.А.Нагурський, І.С.Тимчук, С.Б.Мараховська, В.В.Попович. 5-й Міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. - Львів, 26–29 вересня 2018 р. С. 147. *Особистий внесок - аналіз екологічної небезпеки від забруднення довкілля ПЕТ.*

Форма участі – очна.

12. Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Синельников С.Д., Мальований М.С., Нагурський О.А., Тимчук І.С. VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology – 2019, збірник наукових праць. -Вінниця, 25–27 вересня 2019 р. С. 205. *Особистий внесок – здійснення постановочних експериментів.*

Форма участі – очна.

13. Екологічно безпечні капсульовані мінеральні добрива пролонгованої дії / Мальований М. С., Синельников С. Д., Тимчук І. С., Нагурський Н. О. Проблеми екології та енергозбереження, матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції 20–22 вересня 2019 р. -Миколаїв 2019. С. 93–94. *Особистий внесок – розроблення методики досліджень.*

Форма участі – очна.

14. Розкриття проблеми застосування інноваційних типів капсульованих добрив пролонгованої дії в навчальному курсі агроекологія / О.І.Мороз, М.С.Мальований, С.Д.Синельников, О.А.Нагурський, І.М.Петрушка, І.С.Тимчук. Всеукраїнська науково-методична конференція «Управління якістю підготовки фахівців». Одеса ТЕС 2019 р. С. 114. *Особистий внесок –*

аналіз можливості застосування теоретичних положень у навчальному процесі.

Форма участі – очна.

15. Застосування капсульованих мінеральних добрив – перспективний шлях підвищення екологічної безпеки агроєкосистем / Мороз О.І., Мальований М.С., Синельников С.Д., Тимчук І.С., Нагурський О.А., Петрушка І.М., Шквірко О.П. Збірник наукових праць XVII міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки» 02-04 жовтня 2019р. - Кременчук 2019р. С. 125-128. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*

Форма участі – очна.

16. Екологічнобезпечні капсульовані добрива пролонгованої дії / Мальований М.С. Нагурський О.А. Тимчук І.С. Синельников С.Д. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасний стан і перспективи розвитку ландшафтної архітектури, садово-паркового господарства, урбоекології та фіто меліорації». м. Львів, 4-5 квітня 2019р. С.271. *Особистий внесок - дослідження щодо впливу використання добрива на стан ґрунтів сільськогосподарського призначення.*

Форма участі – очна.

17. Застосування капсульованих мінеральних добрив – шлях до підвищення рівня екологічної безпеки агротехнологій/ Синельников С., Мальований М., Нагурський О., Тимчук І. Сталий розвиток – стан та перспективи: матеріали II міжнародного наукового симпозіуму, 12-15 лютого 2020 р. Львів-Славське, 2020. URL: http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2019/19110/importantdoc/sdev2020proceedings_1.pdf (дата звернення: 01.03.2020). *Особистий внесок – дослідження зміни рН та вмісту масової частки елементів живлення у ґрунтах.*

Форма участі – очна.

18. Охорона навколишнього середовища в агроєкосистемах в результаті застосування капсульованих мінеральних добрив/С.Д.Синельников,

М.С.Мальований, О.А.Нагурський, І.С.Тимчук, Andriy Malovanyu. *Авіація, промисловість, суспільство: матеріали I міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 60-річчю КЛК ХНУВС, 14 травня 2020 р. Кременчук, 2020. С.323. Особистий внесок – дослідження впливу добрива на мікробіоценоз ґрунту.*

Форма участі – очна.

19. Забезпечення утилізації відсортованих твердих побутових відходів – неодмінна умова сталого розвитку сучасного міста/ М.С.Мальований, О.А.Нагурський, С.Д.Синельніков, І.С.Тимчук *Інноваційні технології в архітектурі і дизайні: матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції, 21 - 22 травня 2020р. Харків, 2020. С.257 – 259. Особистий внесок – аналіз динаміки накопичення ПЕТ-відходів у містах.*

Форма участі – очна.

20. Синельніков С., Jozwiakowska K., Тимчук І., Мальований М., Нагурський О. Екологізація агропромислового комплексу внаслідок впровадження капсульованих мінеральних добрив/ С.Синельніков, К. Jozwiakowska, І.Тимчук, М.Мальований, О.Нагурський. *Регіональні проблеми охорони довкілля: матеріали міжнародної наукової конференції молодих вчених, 1 - 3 червня 2020р. Одеса, 2020. С.143 – 145. Особистий внесок – аналіз агроекологічних аспектів застосування капсульованих добрив.*

Форма участі – очна.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

21. Застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Нагурський О.А., Ващук В.В., Мальований М.С., Синельніков С.Д. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого–економічних, туристичних та екоінформаційних систем. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2015. – 340 с. – С. 250-258. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*

22. Використання капсульованих мінеральних добрив – ефективний спосіб попередження забруднення агроєкосистем / М.С.Мальований, О.А.Нагурський, О.Д.Синельников, В.В.Вашук, І.С.Тимчук. Соціо-еколого-економічний розвиток агропродовольчої сфери України в сучасних умовах: проблеми та шляхи їх розв’язання: монографія – Одеса: Астропринт, 2015. С.274 - 285. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*
23. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив. Патент на корисну модель UA 142218/Мальований М.С., Синельников С.Д., Тимчук І.С., Нагурський О.А., Канда М.І., Шквірко О.М. МПК C05F 3/00 (2020.01) Номер заявки u 2019 10785; дата подання заявки 31.10.2019; дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня 25.05.2020, бюл. № 10. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*