

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ВІДОКРЕМЛЕНИЙ ПІДРОЗДІЛ  
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ БІОРЕСУРСІВ  
І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ  
«БЕРЕЖАНСЬКИЙ АГРОТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**На правах рукопису**

**БУНЬКО ВАСИЛЬ ЯРОСЛАВОВИЧ**

**УДК 661.152:66.096.5-932.2**

**ТЕПЛОМАСООБМІН ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ТА  
ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ,  
КАПСУЛЬОВАНИХ ВОДНОЮ СУСПЕНЗІЄЮ  
ПЛІВКОУТВОРЮВАЧА**

**05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології**

**Дисертація  
на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук**

**Науковий керівник - доктор  
технічних наук, професор  
Мальований М.С.**

**Бережани -2013**

## З М І С Т

	стор.
ВСТУП	6
1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ З ПРОБЛЕМ КАПСУЛЮВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ	11
1.1. Застосування процесу капсулювання для модифікування властивостей дисперсних матеріалів	11
1.2. Гідродинаміка дисперсного матеріалу під час капсулювання у стані псевдозрідження	15
1.3. Теплообмін процесу капсулювання в стані псевдозрідження розчинами плівкоутворювачів	18
1.4. Масообмін в системі дисперсний матеріал – зріджувальний агент	21
1.5. Капсулювання гранульованих мінеральних добрив	24
1.6. Апаратура для процесу капсулювання у стані псевдозрідження	27
1.7. Дифузійне вивільнення компонентів із капсульованих частинок	31
2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	37
2.1. Загальна характеристика об’єкту та предмету дослідження	37
2.2. Характеристика дисперсних мінералів	39
2.3. Характеристика зв’язуючого компоненту	43
2.4. Характеристика нітроамофоски	44
2.5. Методика дослідження механічних властивостей плівкоутворювальної композиції	45

2.6.	Схема дослідної установки для капсулювання мінеральних добрив	50
2.7.	Методика дослідження впливу рідкої фази на гідродинаміку киплячого шару	52
2.8.	Методика та апаратура проведення експериментальних досліджень процесу екстрагування цільових компонентів з капсульованих частинок	54
2.9.	Методика визначення динамічної міцності добрив та їх стійкості до стирання	56
2.10.	Методика проведення тестових досліджень вивільнення елементів живлення із капсульованих мінеральних добрив	58
2.11.	Оцінка похибок вимірювання	59
2.12.	Висновки до розділу 2 дисертаційної роботи	61
3.	<b>ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ГІДРОДИНАМІКИ, ТЕПЛО- ТА МАСООБМІНУ В ПРОЦЕСІ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРИВ</b>	62
3.1	Фізична модель процесу капсулювання твердого дисперсного матеріалу плівкоутворювальними розчинами у стані псевдозрідження	63
3.2	Гідродинаміка системи тверде тіло – рідина – газ під час нанесення покриття у зваженому стані	65
3.3	Закономірності теплообміну процесу капсулювання в стані псевдозрідження	71
3.4	Масообмін процесу капсулювання	74
3.5	Експериментальні дослідження тепломасообміну процесу капсулювання та узагальнення отриманих результатів	75

	4	
3.6	Висновки до розділу 3 дисертаційної роботи	83
4.	ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ ТА РОЗРОБЛЕННЯ АЛГОРИТМУ РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСУ	85
4.1.	Математична модель процесу капсулювання полідисперсного шару матеріалу	85
4.2.	Експериментальні дослідження процесу капсулювання суміші частинок різного дисперсного складу	91
4.3.	Алгоритм розрахунку технологічних параметрів капсулювання дисперсного матеріалу в апараті киплячого шару	95
4.4.	Розроблення принципової технологічної схеми процесу капсулювання	102
4.5.	Удосконалення роботи апарату киплячого шару періодичної дії для капсулювання гранульованої нітроамофоски водною дисперсією плівкоутворювача	104
4.6.	Висновки до розділу 4 дисертаційної роботи	109
5.	ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАПСУЛЬОВАНОЇ СУМІШШЮ ПАЛИГОРСЬКІТ-МЕЛЯСА НІТРОАМОФОСКИ	111
5.1	Теоретичні дослідження проникності оболонки на поверхні гранули мінерального добрива	112
5.2	Експериментальні дослідження проникності оболонки на поверхні гранули мінерального добрива	120
5.3	Тестові дослідження капсульованих мінеральних добрив	123
5.4.	Визначення динамічної міцності та стійкості до стирання зразків добрива	125
5.5.	Висновки до розділу 5 дисертаційної роботи	126

ВИСНОВКИ	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	130
ДОДАТКИ	143

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Капсулювання, як метод модифікації експлуатаційних властивостей, набув широкого застосування, зокрема у хімічній галузі та сільськогосподарському виробництві. Він дає змогу змінювати фізичні та хімічні властивості речовин, дозволяючи оптимізувати їх експлуатаційні параметри. Поширеним методом капсулювання твердих дисперсних речовин є нанесення покриття у стані псевдозрідження. Капсулювання гранульованих мінеральних добрив проводиться з метою ізолювання поверхні частинок від негативної дії факторів довкілля та сповільнення швидкості їх розчинення у середовищі споживання. Така форма дає змогу подовжити дію добрив на значний час, зменшивши при цьому їх кількість та періодичність внесення, а також втрати елементів живлення добрив у навколишнє середовище. Однак, через високу вартість капсульовані добрива порівняно із традиційним не знайшли широкого застосування у сільськогосподарському виробництві. Тому розроблення та запровадження нових технологій капсульованих мінеральних добрив, які б передбачили використання дешевих та ефективних матеріалів для створення капсули, дасть змогу отримати необхідну кількість економічно доцільних та екологічно безпечних добрив для агропромислового комплексу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку ВП НУБіП України «Бережанський агротехнічний інститут» і виконувалась відповідно до науково-технічної програми «Розробка наукового та інформаційного забезпечення сталого розвитку сільської місцевості західного регіону України» (номер державної реєстрації 0108U008826) на замовлення Міністерства освіти і науки України у 2008 році.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є дослідження закономірностей процесів отримання та використання

мінеральних добрив, капсульованих водною суспензією плівкоутворювача на основі природних дисперсних сорбентів та зв'язуючого природного походження.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розробити плівкоутворювальну композицію «зв'язуюче - дисперсний мінерал» та вивчити її механічні властивості у різних співвідношеннях складників;
- дослідити гідродинаміку та кінетику тепломасообміну процесу нанесення покриття на поверхню частинок гранульованого мінерального добрива у псевдозрідженому стані;
- розробити математичну модель процесу капсулювання полідисперсної суміші твердого матеріалу в псевдозрідженому стані;
- запропонувати принципову технологічну схему капсулювання гранульованого мінерального добрива розробленою плівкоутворювальною композицією;
- дослідити процес масоперенесення елементів живлення із капсульованих мінеральних добрив;
- провести тестові дослідження капсульованих мінеральних добрив.

*Об'єкт дослідження* – процес капсулювання гранульованої нітроамофоски сумішшю меляса – природний сорбент та процес вивільнення цільового компоненту із капсули.

*Предмет дослідження* – гідродинаміка, тепло- та масообмін у системі гранульоване добриво – вода – повітря під час капсулювання у стані псевдозрідження та кінетика масоперенесення елементів живлення з капсульованих частинок.

**Методи досліджень** – включають в себе аналітичні дослідження з використанням сучасної контрольної-вимірювальної апаратури та провідних методик в галузях аналітичної хімії та математичного моделювання хіміко-технологічних процесів. Зокрема, для дослідження закономірностей

гідродинаміки, тепло- масообміну процесу капсулювання мінеральних добрив використовувався циліндричний апарат псевдозрідженого типу періодичної дії обладнаний електронними засобами контролю роботи установки та реєстрації параметрів процесу. Для визначення концентрації мінерального добрива (нітроамофоски) у розчині застосовували кондуктометричний метод. Для побудови графічних залежностей та одержання розв'язків математичних моделей застосовувались комп'ютерні технології.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Вперше розроблено плівкоутворювальну композицію меляса – палигорськіт, придатну для капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

2. Вперше визначено вплив водного розчину плівкоутворюючої композиції меляса – палигорськіт на гідродинаміку процесу капсулювання нітроамофоски в апараті киплячого шару.

3. Вперше досліджено умови та визначено кінетичні коефіцієнти тепло- та масовіддачі під час капсулювання гранульованої нітроамофоски сумішшю меляса – палигорськіт.

4. Вперше досліджено кінетику масоперенесення розчину нітроамофоски через оболонку меляса-палигорськіт та визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії.

5. Отримали подальший розвиток закономірності капсулювання дисперсних матеріалів у стані псевдозрідження та масоперенесення із капсульованих частинок.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані аналітичні залежності розрахунку гідродинамічних параметрів, тепло- та масообміну процесу капсулювання шару нітроамофоски водною суспензією суміші меляса-палигорськіт, що дає змогу встановлювати оптимальні технологічні параметри процесу капсулювання з метою отримання якісного покриття.



Встановлена математична залежність параметрів покриття від дисперсності твердого матеріалу. Визначена проникність покриття дасть можливість прогнозувати агрономічну ефективність капсульованих добрив. Результати дисертаційної роботи передані в Державне підприємство "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" для виготовлення дослідно-промислових партій капсульованих мінеральних добрив. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес ВП НУБіП України «Бережанський агротехнічний інститут» у лекційних курсах та курсах практичних робіт з дисциплін «Ґрунтознавство», «Екологічна хімія», «Агроекологія», «Теплотехніка» та «Гідравліка».

**Особистий внесок здобувача** Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела за темою дисертації, проведено теоретичні та експериментальні дослідження, пов'язані з отриманням та використанням мінеральних добрив, капсульованих композицією на основі палигорськіту та меляси, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, виконано його статистичну обробку, сформульовано науково обґрунтовані висновки.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації обговорювались на: 3-му всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Вінниця, 2011), всеукраїнській науково-практичній конференції «Регіональні та транскордонні проблеми екологічної безпеки» (Горбуновські читання, Чернівці, 2011), міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених «Актуальні проблеми наук про життя та природокористування» (Київ, 2011 р.)

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 10 друкованих працях, з них одна стаття у міжнародному науковому журналі, 4 статті в наукових фахових виданнях України, 2 статті у інших виданнях, 3 доповіді, опубліковані у матеріалах конференцій, отримано 1 патент України.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 129 сторінках основного тексту, містить 35 рисунків, 11 таблиць, у бібліографії наведено 113 літературних джерел і додатки на 16 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ З ПРОБЛЕМ КАПСУЛЮВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 1.1. Застосування процесу капсулювання для модифікування властивостей дисперсних матеріалів

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

Капсулювання передбачає ізоляцію частинок капсульованої речовини від навколишнього середовища та одну від одної без регламентації структури, розмірів та форми складових елементів капсули – ядра та оболонки. Ізоляція частинок від навколишнього середовища та між собою створюється за допомогою дифузійної перешкоди, яка утруднює, або повністю виключає взаємодію капсульованої речовини з навколишнім середовищем [1-4].

Основний компонент капсули може знаходитися у будь-якому агрегатному стані. Капсулювання може застосовуватися в різних галузях промисловості. В склад мікрокапсули може входити інертний наповнювач, що є середовищем, в якому була диспергована речовина в процесі мікро-, капсулювання, або необхідний для подальшого функціонування активної речовини. Вміст капсульованої речовини в мікрокапсулах звичайно складає 50-90%, але може досягати і 95-98% від маси капсули [4,5]. Ця величина може коливатися залежно від умов одержання оболонки. Співвідношення кількості матеріалу оболонок і кількості речовини, яка піддається капсулюванню і інших параметрів процесу: температури, ступеня диспергування, в'язкості середовища, наявності ПАР, тощо [4,5].

В залежності від розмірів окремої капсульованої речовини розрізняють: мікрокапсулювання; капсулювання; макрокапсулювання.

Способи капсулювання розділяються на три основні групи. Перша група - фізико-хімічні методи, які включають коацервацію, осадження нерозчинником, утворення нової фази при зміні температури, випаровування леткого розчинника, затвердіння розплавів в рідких середовищах, екстракційне защемлення, висушування розпилюванням, фізичну адсорбцію. До другої групи відносяться хімічні методи: утворення нової фази шляхом зшивання полімерів, поліконденсація і полімеризація. І третя група – фізичні методи: напилення у псевдозрідженому стані, екструзія, конденсація парів, дражування та подвійне пресування [6 - 8].

Така класифікація, в основу якої покладена природа процесів, які проходять під час капсулювання, достатньо умовна. На практиці часто використовується поєднання різних методів.

В процесі визначення найбільш придатного методу для кожного конкретного випадку виходять із заданих властивостей кінцевого продукту, вартості процесу і ряду других факторів. Однак головним чином вибір методу визначається властивостями вихідної капсульованої речовини.

Із фізико-хімічних методів широко використовуються перших чотири, що характеризуються простотою апаратного оформлення, високою продуктивністю і задовільною відтворюваністю результатів. Ці методи ґрунтуються на фазовому розділенні рідина-рідина і полягають у виділенні із розчину плівкоутворюючого матеріалу фази, що збагачена цим матеріалом, при зміні рН розчину або температури, додаванні нерозчинника, або в процесі випаровування розчинника [9-11].

Метод випаровування леткого розчинника використовується для капсулювання ферментів, лікарських препаратів, водних розчинів солей, а також при отриманні ліпосомних препаратів [5,8,10,12].

Полімерні оболонки на поверхні дисперсних частинок можуть бути отримані в результаті реакції полімеризації і поліконденсації, або зшиванням високомолекулярних речовин полі функціональними агентами [13]. Під час

капсулювання твердих частинок цими методами попередньо наносять ініціатор полімеризації на їх поверхню. Під час капсулювання рідин методом поліконденсації один із мономерів розчиняють у фазі речовини, що піддається капсулюванню. Отримані таким чином оболонки, особливо на основі поліамідів, характеризуються доволі високою проникливістю для компонентів з молекулярною масою 100-150 од., в яких тривалість встановлення рівноваги з навколишньою рідиною складає декілька секунд.

Для отримання менш проникливих оболонок в склад мономерів вводять зшиваючі агенти [5].

Висушування розпилюванням використовується як метод отримання поліядерних мікрокапсул з емульсій та суспензій, а також як завершальна стадія процесу капсулювання методом простої і складної коацервації. Перевагою даного методу є можливість отримання порошкоподібного капсульованого продукту з розміром частинок 1-100 мкм, здійснюючи процес в безперервному режимі. Недоліком даного методу є неможливість капсулювання термолабільних і летких продуктів із-за використання підвищених температур (>100 °C). Крім того, вміст капсульованого продукту в гранулах не перевищує 30-50 % [14].

Розпилювальне сушіння широко використовується для отримання мікрогранул продуктів, що містять ферменти, масло розчинні вітаміни групи "А", "Е", "Д", антибіотики, рослинні масла для добавок в комбікорм, барвники, харчові добавки та ін. Основною проблемою даного методу є отримання мікрогранул правильної сферичної форми [15].

Екструзійним методом можна капсулювати водні дисперсії малорозчинних вітамінів в оболонках із желатину і поліетиленгліколю, водних розчинів солей в термопластичні матеріали та ін.. Перевагами екструзійного методу є однорідність мікрокапсул, висока продуктивність, розширення числа сумісних пар капсульований продукт - плівкоутворювач.

Він є перспективним при виробництві ліпосом. В даний час екструзійний метод виявився нерентабельним для його широкого використання .

Методом фізичної конденсації парів наносять металеві покриття, наприклад, на ацетатне волокно з метою збільшення його електропровідності [5].

Метод дражування використовується у випадках, коли зовнішній вигляд капсульованого матеріалу не є важливим фактором, а захисна оболонка служить лише для покращення функціональних властивостей продукту, наприклад насіння сільськогосподарських рослин, гранули комбікорму, тверді лікарські форми для тварин.

Даний метод дозволяє проводити процес у безперервному режимі і з високою продуктивністю, проте він не забезпечує високоякісного покриття, є трудоємким, а у випадку капсулювання фармакологічних препаратів приводить до великої витрати харчових продуктів [7,16].

Капсулювання нарощуванням покриття у псевдозрідженому шарі полягає у тому, що у завислий шар частинок розпилюють з форсунки плівкоутворюючий розчин або розплав, краплини якого осідають на поверхні частинок, розподіляються по тій поверхні і в результаті випаровування розчинника чи охолодження розплаву утворюється плівкова оболонка. Товщина цієї оболонки залежить від витрати плівкоутворювача та питомої поверхні частинок.

Капсулювання твердих дисперсних матеріалів у стані псевдозрідження є широко розповсюдженим методом нанесення покриття, який використовується в хімічній, хіміко-фармацевтичній та суміжних галузях промисловості. Техніка псевдозрідження характеризується високою інтенсивністю процесів, що протікають між дисперсним матеріалом та зріджуючим агентом [6, 17-21], у тому числі для сушіння, адсорбції, капсулювання хіміко-фармацевтичних препаратів, мінеральних добрив, насіння сільськогосподарських культур, засобів хімічного захисту рослин,

тощо [16, 22]. Перевагами даного методу є можливість нанесення покриття на тверді частинки різних геометричних форм, висока інтенсивність процесу, можливість контролювати товщину оболонки в процесі покриття.

Проблеми практичної реалізації капсулювання дисперсних матеріалів у стані псевдозрідження широко висвітлені у роботах Д. Вурстера, який перший запропонував у 1953 році покриття фармакологічних препаратів [23-26]. Далі проблемами якості покриття твердих лікарських форм займався Р. Сингезер [27,28]. Починаючи із 70-х років проблемами капсулювання дисперсних речовин, в основному хімфармпрепаратів займалися Т.А. Грошовий, З.С. Житомирський, Н.И. Роцин, Я.М. Гумницький, І.А. Демчук, Є.П. Устянич, О.М. Флісюк, А.Г. Ліпін та ін. Основну увагу приділяли плівкоутворюючим речовинам [29, 30-34], фізико-хімічним аспектам злипання частинок в процесі капсулювання [35], впливу гідродинаміки псевдозрідженого шару на процес нанесення покриття [36-39], рівномірності оболонки [40], впливу технологічних режимів та властивостей плівкоутворювача на її якість [41-48] та апаратурному оформленню процесу капсулювання [49-53]. Питання вдосконалення процесів капсулювання в стані псевдозрідження залишаються актуальними і в наш час, про що свідчать численні публікації останніх років [54-64].

## **1.2. Гідродинаміка дисперсного матеріалу під час капсулювання у стані псевдозрідження**

Умовою переходу дисперсного матеріалу у режим псевдозрідження є подолання зріджуючим агентом його гідравлічного опору, який визначається тертям частинок між собою, газом і стінками апарата, а також розширення шару. Псевдозріджений шар твердого дисперсного матеріалу характеризується рівністю сил тиску зі сторони середовища і ваги шару, віднесеної до одиниці площі його поперечного перетину [7,16,17,20,21]:

$$\Delta p = \frac{G}{S}, \quad (1.1)$$

де  $\Delta p$  – опір шару, Па;

$G$  – вага шару матеріалу, кг;

$S$  – площа поперечного перерізу, м<sup>2</sup>.

Основною гідродинамічною характеристикою псевдозрідженого шару є те, що його опір  $\Delta p$  залишається постійним у межах швидкості переходу шару у стан стійкого псевдозрідження  $w_{кр1}$  і швидкості руйнування шару та виносу матеріалу із установки –  $w_{кр2}$ .

Опір шару дисперсного матеріалу у стані псевдозрідження, визначається за рівнянням:

$$\Delta p = \rho g(1 - \varepsilon)h = \rho g(1 - \varepsilon_0)h_0, \quad (1.2)$$

де  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  – поруватість, відповідно, шару матеріалу у стані псевдозрідження і нерухомому;

$h$ ,  $h_0$  – висота, відповідно, шару матеріалу у стані псевдозрідження і нерухомому, м.

Значення швидкості зріджуючого газу  $w_{кр1}$  для за якої сухий шар частинок кулястої форми переходить у стан стійкого псевдозрідження розраховується за рівнянням[7,16,17,20,21]:

$$Re_{кр1} = \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}}, \quad (1.3)$$

де



$$Re_{кр1} = \frac{w_{кр1} d \rho_c}{\mu_c} ; Ar = \frac{d^3 \rho_c (\rho - \rho_c) g}{\mu^2} ;$$

$d$  – діаметр частинок, м;

$\rho, \rho_c$  – густина, відповідно, частинок і середовища, кг/м<sup>3</sup>;

$\mu$  – динамічний коефіцієнт в'язкості середовища, Па·с.

Рівняння (1.3) отримане для шару дисперсного матеріалу із пористістю близькою до 0,4 і дає похибку  $\pm 20\%$ .

Швидкість зріджуючого газу  $w_{кр2}$ , за якої починається руйнування монодисперсного псевдозрідженого шару, може бути визначена за рівнянням:

$$Re_{кр2} = \frac{Ar}{18 + 0,61\sqrt{Ar}} , \quad (1.4)$$

де

$$Re_{кр2} = \frac{w_{кр2} d \rho_c}{\mu_c} .$$

Під час проведення процесу капсулювання у стані псевдозрідження нанесений на поверхню частинок матеріалу рідкий плівкоутворювач призводить до зростання сил зчеплення між частинками та поверхнею апарата. Наведені вище рівняння (1.1-1.4), отримані для систем твердий матеріал - зріджувальне середовища, не враховують даної специфіки капсулювання. Відповідно, зростає похибка величин, розрахованих за рівняннями (1.1-1.4). У науковій літературі [7,23, 63] наведені результати досліджень впливу плівкоутворювача на поведження частинок у стані псевдозрідження. Показано, що сили злипання між частинками залежать від реологічних властивостей покриття, які змінюються у часі внаслідок

випаровування розчинника. Наведені теоретичні залежності для розрахунку впливу плівкоутворювача на гідродинаміку псевдозрідженого шару мають обмежене застосування, так як отримані для певних матеріалів (монодисперсні частинки правильної геометричної форми із ідеально гладкою поверхнею, тощо). Для найбільш точного опису гідродинаміки шару дисперсного матеріалу під час капсулювання у стані псевдозрідження застосовуються експериментально-аналітичні методи дослідження [62, 65].

### **1.3. Теплообмін процесу капсулювання у стані псевдозрідження розчинами плівкоутворювачів**

Під час процесу капсулювання дисперсних матеріалів у стані псевдозрідження проходить теплообмін між псевдозріджувальним повітрям та поверхнею частинок матеріалу, на якій здійснюється формування оболонки. У разі застосування розчинів плівкоутворювальних композицій затвердіння матеріалу покриття супроводжується випаровуванням розчинника з поверхні частинок. Інтенсивність цього процесу безпосередньо визначається швидкістю теплообміну. Також теплова енергія витрачається на нагрівання частинок матеріалу до робочої температури після видалення розчинника з їх поверхні. Теплообмін між псевдозріджувальним повітрям і сухими частинками матеріалу достатньо досліджений і детально описаний у науковій літературі [17,20,21].

Перенесення тепла від зріджуючого повітря до частинок у загальному випадку включає в себе конвективну тепловіддачу від повітря до частинок і подальше кондуктивне розповсюдження тепла в середині частинки. Технологічні процеси у стані псевдозрідження застосовуються як правило для дисперсних матеріалів із малими розмірами частинок, що дозволяє в більшості випадків нехтувати нерівномірністю температурного поля в середині частинки. Максимальна величина критерію  $Bi$ , який відображає

співвідношення термічних опорів в середині і на зовні частинки, за якої можна ігнорувати внутрішній градієнт температур оцінюється в межах  $0,1 \div 4$  [20]. Інтенсивність теплообміну кількісно характеризується коефіцієнтом тепловіддачі, який залежить від фізико-хімічних властивостей речовин, геометричних параметрів матеріалу і шару [17, 61].

Зростання розміру частинок супроводжується пониженням числа псевдозрідження і зменшенням частки газу, що проходить через псевдозріджений шар у вигляді бульбашок, тобто без достатнього контакту і, отже, без інтенсивного теплообміну з твердою фазою [20]. Розглянута причина певною мірою може пояснити також зростання із збільшенням питомої ваги твердих частинок (хоча і у меншій мірі, ніж розмір).

Із зростанням розміру частинок посилюється турбулізація газового потоку між частинками і збільшуються проміжки між ними. В результаті підвищується інтенсивність конвективного теплообміну, лімітуючого швидкість перенесення тепла.

Вплив розміру частинок на теплообмін автор [20] пов'язує з їх пульсаційним рухом. Було показано, що при русі газу через шар твердих частинок, за інших однакових умов (зокрема, при незмінній середній швидкості газу щодо стінок апарату), ефективна швидкість газу щодо частинок і, отже, коефіцієнт тепловіддачі виходять найбільшими, коли частинки нерухомі щодо стінок апарату  $\alpha_{\text{ч}}$ . Виникнення вертикальних пульсацій призводить до збільшення швидкості газу щодо частинки при її русі вниз і зменшується при її висхідному русі. При цьому середня відносна швидкість виявляється зниженою і тим більшою мірою, чим вище швидкість вертикального пульсаційного руху частинок. Природно, що більші частинки, що володіють більшою масою матимуть менші швидкості руху пульсації. Отже, для них відносна швидкість газу при однакових його витратах буде більше і коефіцієнт тепловіддачі також відповідно підвищиться.

Великий вплив на  $\alpha_c$  надає схильність частинок до утворення агрегатів, пов'язана з їх розміром  $d$ . Утворення порівняно стійких агрегатів у разі дуже дрібних частинок або менш стійких при будь-яких розмірах частинок приводить до різкого пониження інтенсивності теплообміну унаслідок зменшення активної поверхні твердої фази. Оскільки відхилення форми частинок від кулястої збільшує тенденцію до утворення агрегатів, то воно негативно позначається на теплообміні частинки з повітрям.

Градiєнтом температури усередині частинок малого розміру можна нехтувати як дуже малою величиною, тому можна практично ігнорувати вплив їх теплофізичних властивостей (теплопровiдність і температуропровiдність, теплоємність) на інтенсивність теплообміну. Проте в реальних псевдозріджених системах у теплообміні беруть участь не тільки окремі частинки, але і їх агрегати, тому можна чекати, що швидкість перенесення тепла залежатиме і від теплофізичних властивостей твердого матеріалу (може бути — не окремих частинок, а агрегату в цілому). Крім того, у разі крупних частинок вже не можна нехтувати їх внутрішнім температурним градiєнтом [20].

Переважаюча більшість експериментальних досліджень проведені з повітрям, тому питання впливу на  $\alpha_c$  в'язкості, теплоємності і теплопровiдності газу однозначно не вирішений. Можна констатувати зростання  $\alpha_c$  з підвищенням теплопровiдності газу або зменшення із зростанням його в'язкості .

Діаметр і висота шару роблять істотний вплив на інтенсивність внутрішньої циркуляції і поздовжнього перемішування в псевдозріджених системах і, отже, на розподіл температур твердого матеріалу і зріджуючого агента по висоті (об'єму) шару. Природно, за наявності істинних значень різниці температур твердих частинок і зріджуючого агента вплив геометричних розмірів шару був би опосередковано врахований. Проте визначення істинних значень  $\Delta t_c$  важко здійснимо, тому при обробці

експериментальних даних доводиться приймати температурну криву по висоті шару, навряд чи співпадаючу з дійсною. За цієї причини значення  $\alpha_c$  носять умовний характер і можуть знаходити залежність від геометричних параметрів шару [20].

Відзначаючи зростання інтенсивності теплообміну із збільшенням швидкості зріджуючого агента, різні автори дають різні кількісні вирази цій функціональній залежності. Так, за одними даними, величина  $\alpha_c$  росте пропорційно швидкості зріджуючого агента  $w$  в ступені 0,5—1,0. За іншими даними, має місце більш швидке зростання  $\alpha_c$  з  $w$ . Нарешті, в окремих роботах взагалі не наголошується зміни із зростанням швидкості  $w$  [20].

Теплообмін під час випаровування розчинника із поверхні частинок можна порівняти із сушінням у першому періоді. Наведені у науковій літературі результати досліджень вказують, що інтенсивність теплообміну у такому разі також має функціональну залежність від швидкості омивання теплоносієм, розмірів частинок та їх фізико-хімічних властивостей [62, 65-67]. Теплообмін процесу капсулювання відрізняється від сушіння тим, що тут постійно на поверхню частинок матеріалу подається розчин плівкоутворювача. Тому для коректного опису теплообміну процесу капсулювання необхідним є проведення досліджень та узагальнення їх результатів стосовно конкретних матеріалів, що приймають у ньому участь.

#### **1.4. Масообмін у системі дисперсний матеріал – зріджуювальний агент**

Процеси переносу маси в псевдозрідженому шарі твердого матеріалу, вживані в промисловій практиці, частіше за все супроводжуються теплообміном, а інколи і хімічними перетвореннями [17,20,21,59,60]. Гетерогенна каталітична реакція, як відомо, складається з низки послідовних стадій: а) дифузія реагуючих компонентів з газової (рідинної) фази до поверхні каталізатора; б) сорбція на поверхні частинки — каталізатора; в)

власне хімічна реакція; г) десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора; д) дифузія продуктів з поверхні частинок в газову (рідинну) фазу. При цьому швидкість каталітичної реакції визначається, природно, найповільнішою її стадією.

Масообміні процеси, що протікають без хімічних перетворень (сушка твердих матеріалів, адсорбція якого-небудь компоненту з паро-газових сумішей, сорбція одного або декількох компонентів з розчинів частинками іоніту і т. д.), включають лише деякі з перерахованих вище стадій.

У псевдозрідженому шарі, внаслідок розвиненої робочої поверхні твердої фази, дифузія до зовнішньої її поверхні значно полегшена. Завдяки малому розміру твердих частинок у псевдозріджених системах у багатьох випадках частково знімаються внутрішньо дифузійні ускладнення. Лімітуючою стадією нерідко є процес сорбції компоненту на поверхні твердого матеріалу або швидкість самої хімічної реакції. Хімічні процеси, які в разі нерухомого шару грубозернистого каталізатора протікають в дифузійній області, при переході до псевдозрідженого шару часто міняють свій характер — вони протікають в кінетичній області.

Механізм переносу маси від поверхні частинок в об'єм зріджуючого агента (або у зворотному напрямі) має багато загального з механізмом теплообміну між цими ж фазами [61]. Основні особливості масообміну в псевдозрідженому шарі обумовлені розвиненою поверхнею частинок твердого матеріалу і інтенсивним перемішуванням фаз (перш за все — твердого матеріалу), головним чином під час псевдозрідження газами. В результаті навіть при відносно невисоких шарах (десятки сантиметрів) масообмін завершується поблизу розподільних решіток; концентрація переносимого компоненту в шарі майже постійна і, як правило, близька до рівноважної. З цієї причини в межах одного псевдозрідженого шару без спеціальних заходів неможливе здійснення процесів в умовах протитечії фаз. Іншими словами, можливості масообміну в одному псевдозрідженому шарі

обмежені одним теоретичним ступенем рівноваги. Середня рушійна сила процесу, зрозуміло, різко знижена і із збільшенням висоти шару наближається до локальної рушійної сили на виході зріджуючого агента з шару.

Масообмін у псевдозрідженому шарі описується за допомогою низки параметрів. Одним з них є коефіцієнт масовіддачі, що входить в основне рівняння масообміну [20,61]:

$$M = \beta_{\Delta} C_c F_M \quad (1.5)$$

де  $M$  — кількість речовини, що переноситься в одиницю часу;  $\Delta C_c$  — середня рушійна сила процесу (середня різниця концентрацій);  $F_M$  — поверхня масообміну.

Таким чином, величина  $\beta$  виражає кількість речовини, що переноситься в одиницю часу через одиницю поверхні за різниці концентрацій, яка дорівнює одиниці. Під час обробки експериментальних даних звичайно користуються дифузійним критерієм Нуссельта [20,61]:

$$Nu_d = \frac{kd}{D} \quad (1.6)$$

де  $D$  — коефіцієнт дифузії,  $m^2/год$ ;  $d$  — визначаючий геометричний розмір.

Нерідко під час узагальнення експериментальних даних користуються чинником переносу речовини (маси) [20,61]:

$$J_d = \frac{\beta}{G/m_0} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{2/3}$$

або

(1.7)

$$J_d = \frac{\beta P}{G/m_0} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{2/3}$$

де  $G$  — вагова швидкість зріджуючого агента,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ .

Безрозмірний комплекс  $\nu/D$  вводиться для врахування фізичних властивостей зріджуючого агента, подібно критерію Прандтля ( $\text{Pr} = \nu/\alpha$ ) при описі теплообміну. Цей комплекс у вітчизняній літературі називають дифузійним критерієм Прандтля ( $\text{Pr}_d$ ), в зарубіжній — критерієм Шмідта ( $\text{Sc}$ ).

В якості параметра, що характеризує гідродинамічну обстановку в псевдозрідженому шарі, використовують звичайно критерій Рейнольдса, інколи в поєднанні з деякими функціями пористості шару.

Підрахунок поверхні масообміну  $F_m$  у разі використання частинок правильної форми складнощів не викликає, якщо вважати, що  $F_m$  чисельно співпадає з поверхнею частинок  $F_c$ . Для визначення поверхні частинок неправильної форми потрібне перш за все знання фактора форми. Хоча дійсна поверхня масообміну  $F_m$  не співпадає з величиною повної поверхні твердих частинок в шарі, в практичних розрахунках величину коефіцієнта масовіддачі все ж таки умовно відносять до поверхні  $F_c$ . З цієї причини експериментально набуті значення  $\beta$  і слід розглядати як видимі або «ефективні».

### **1.5. Капсулювання гранульованих мінеральних добрив**

Гранульовані синтетичні мінеральні добрива, які є продукцією хімічної промисловості широко використовуються у сільськогосподарському виробництві для забезпечення рослин необхідними елементами живлення. В той же час відомо, що з добрив, внесених в ґрунт, тільки частина засвоюється



рослинами. В середньому для усіх сільськогосподарських культур коефіцієнт використання добрив становить: азотних – 50-60%, фосфорних 10-25%, калійних – 50-60% [68]. З цим пов'язано ряд екологічних проблем, таких як: засолення ґрунтів, проникнення компонентів добрив у підземні водні горизонти, їх змив поверхневими водами, забруднення водойм, тощо.

Майже всі мінеральні добрива є водорозчинними солями і тому безпосереднє використання їх рослинами пов'язане з швидкістю їх розчинення та міграцією в ґрунті, а, отже, є залежним від кількості опадів в період внесення добрив та під час вегетаційного періоду [68-71]. Надмірна кількість опадів призводить до швидкого розчинення добрив, їх вимивання з ґрунту та забруднення навколишнього середовища. Наслідком такої міграції мінеральних добрив є погіршення якості врожаю та його зменшення [68]. Одним із шляхів запобігання забрудненню навколишнього середовища мінеральними добривами є використання добрив з контрольованою розчинністю, зокрема капсульованих. Застосування капсульованих добрив дозволяє вивільняти компонент з невеликою швидкістю, що збільшує імовірність його засвоєння рослиною, також продовжує час дії добрива і зменшує його вимивання до водних басейнів.

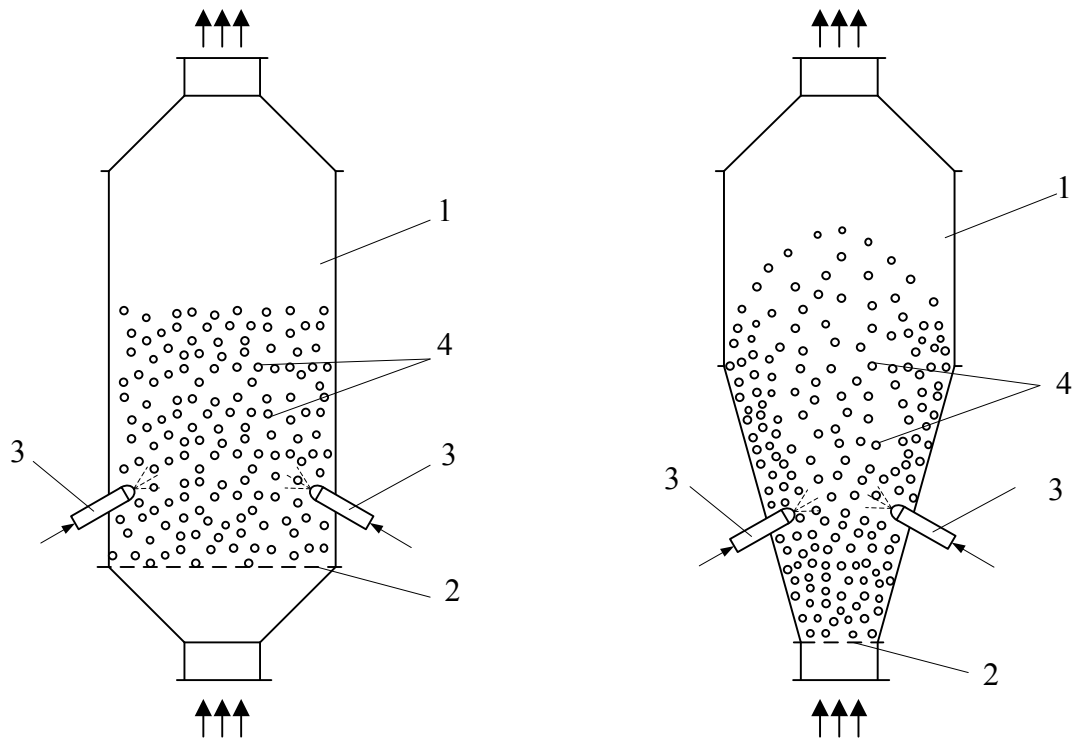
Для капсулювання мінеральних добрив застосовуються різні покривні композиції. Автори [5, 71] пропонують покривати карбамід оболонкою із сірки, який одержують у барабані, що обертається, розпилюючи над шаром карбаміду розплавлену сірку, наносячи після цього на шар сірки віск, який містить невелику кількість антисептичної смоли. Недоліком цього методу є, по-перше, збільшення ціни, такого типу добрива будуть на 25-50% дорожчими від простого карбаміду. По-друге, під час використання цих добрив буде проходити вторинне забруднення ґрунтового середовища воском, який містить антисептичну смолу, та сіркою. Хоча й сірка є мікродобривом, але його надмірне внесення у ґрунт є токсичним і небезпечним для довкілля.

Автор [72] пропонує для капсулювання складних добрив використовувати карбамід-формальдегідну смолу. Такий метод застосовують для речовин із порівняно малим рівнем злежуваності, наприклад, карбаміду, нітрофоски тощо. Крім того застосовується спосіб покриття гранул складних добрив, особливо нітроамофосу, шаром амофосу, що наноситься на виході з апарату у вигляді пульпи. Для кондиціювання складних добрив пропонують використовувати також інші інертні матеріали, наприклад, фосфоритну муку або фосфогіпс, які наносяться із водної суспензії у псевдозрідженому шарі. Недоліками отриманих капсульованих добрив є збільшення їх ціни, а також значні втрати покривних композицій внаслідок поганої адгезії порошків фосфогіпсу та фосфоритної муки. Для фосфогіпсу це складає 15-23%, для фосфоритної муки – 35-50%.

Авторами [73] було запатентовано у Сполучених штатах Америки виготовлення капсульованих добрив пролонгованої дії, зокрема покритих шаром рідкої сірки і розчиненим бітумом, а зверху оброблених мінеральним порошком для усунення злипання частинок. Як мінеральний порошок використовували вапняк, крейду, тальк і кремнезем. Нанесення покриття, яке містило сірку вибрали тому, що сірка є додатковим мікродобривом для підживлення рослин. Процес покриття частинок здійснювали методом розпилення. Крім того було запропоновано покриття частинок такими матеріалами як парафіновий віск, синтетичні і природні гуми, ко-полімери, поліолефіни, розчином силікату натрію і хлористого кальцію, а також гумат натрію. Отримані капсульовані добрива є значно дорожчими, ніж гранульовані добрива, що обмежує їх використання. Крім того внесення сірки у великих кількостях, наприклад, під час застосування капсульованих добрив на великих площах створює додаткове забруднення навколишнього середовища.

## 1.6. Апаратура для процесу капсулювання у стані псевдозрідження

За характером руху частинок виділяють два основних типи апаратів: киплячого шару (рис.1.1а) і фонтануючого шару (рис.1.1б) [6,16,21].



а)циліндричний киплячого шару

б)конічний фонтануючого шару

Рисунок 1.1 - Апарати псевдозрідженого стану для капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдозрідження: а) киплячого шару, б) фонтануючого шару; 1 – корпус, 2 – газорозподільна решітка, 3 – розпилюючі форсунки, 4 – дисперсний матеріал

Псевдозрідження в апараті постійного поперечного перерізу поділяється на декілька типів: струменеве, бульбашкове та поршневе [16,17,20,21]. Всім їм властива різна ступінь неоднорідності шару та виникнення застійних зон. Характер псевдозрідження залежить від властивостей твердих частинок та типу газорозподільної решітки. Апарати циліндричного типу застосовують під час капсулювання матеріалів, схильних

до злипання. Рухаючись усім перерізом апарата з постійною швидкістю газ сприяє більш активній поведінці гранул, попереджуючи їх злипання. В таких апаратах рух частинок є хаотичним. Це приводить до порушень тепло- і масообмінних процесів у шарі [74].

Своєрідний характер має псевдозрідження в конічних і конічно-циліндричних апаратах в умовах незначних діаметрів малої основи та великих кутах нахилу стінки до вершини конуса. В таких апаратах утворюється фонтануючий шар, коли псевдозріджуючий агент, проходячи переважно по вісі апарату, захоплює тверді частинки і фонтаном викидає їх нагору до периферії, після чого вони вздовж бокової поверхні конуса рухаються вниз. Така псевдозріджена система характеризується малою рівномірністю в горизонтальному перерізі шару. В циліндрично-конічних і комбінованих апаратах проводять капсулювання при роботі з малозлипаючими в ході покриття речовинами. Така форма апаратів дає можливість вести процес покриття в більш прийнятних аеродинамічних умовах. По мірі піднімання вверх поперечне січення апарату збільшується, що призводить до зниження швидкості руху псевдозріджуючого агента і відповідно частинок. Зменшення швидкості частинок приводить до пом'якшення зіткнень між ними а як наслідок зменшення деформацій зсуву полімерної плівки та отримання більш якісного покриття.

Для створення умов псевдозрідження, близьких до ідеального перемішування, які забезпечують рівномірний розподіл плівкоутворювача по всій поверхні частинок шару розроблені апарати, де рух дисперсної фази впорядковується різноманітними технічними засобами. З цією метою використовуються апарати, що обладнанні направляючими перегородками. Вертикальні перегородки різної форми служать для розділення шару частинок на зони покриття і зони сушіння (рис.1.2). При цьому в зоні покриття встановлюється розпилюючий пристрій.

Гранули, що попали в зону покриття через зазор між нижньою частиною перегородки і газорозподільною решіткою, зрошуються розпиленням розчином і через верхній раструб попадають в зону сушіння. Тут створюються умови спокійного псевдозрідження за рахунок зниження швидкості повітря. Осідаючі частинки знов попадають в зону покриття.

Газорозподільна решітка в області під зоною покриття має більший відсоток живого перерізу. Це дозволяє створювати висхідний потік гранул, подаючи в зону покриття більше повітря.

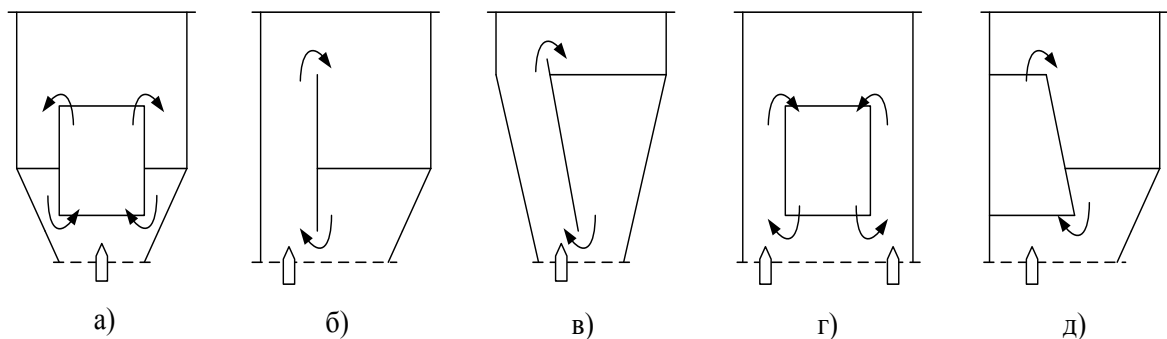


Рисунок 1.2 - Форми апаратів для капсулювання: а - конічно-циліндричний з направляючим циліндром, б - з одностороннім зміщенням, в – конічно - циліндричний односекційний, г – циліндричний багатосекційний, д – змінного перерізу

Наявність вертикальних секціонуючих перегородок дозволяє не тільки впорядковувати рух твердих частинок, але і підвищити якість покриття за рахунок нанесення більш тонкої плівки.

Секціонуючі перегородки можуть бути рухомими, що дає можливість регулювати кількість частинок, які поступають в зону покриття, змінюючи зазор між нижньою частиною перегородки і газорозподільною решіткою [74].

При використанні секціонованих апаратів частинки повинні володіти підвищеною механічною міцністю, оскільки в зоні форсунки вони переходять в режим фонтанування, що негативно впливає на якість покриття.

Питання рівномірного зрошення всієї поверхні частинок особливо актуальним є у випадку застосування апаратів неперервної дії. Це обумовлено ймовірністю попадання в зону вивантаження частинок, на поверхні яких ще не сформована повноцінна оболонка. Забезпечення необхідної тривалості перебування частинок в апараті досягається чергуванням зон нанесення покриття і сушіння на шляху переміщення твердої фази від місця завантаження в апарат до місця її вивантаження.

Обладнання такого типу можна розподілити на три типи. Перший - апарати в яких всі технологічні операції процесу капсулювання виконуються безперервно в єдиному робочому просторі (рис.1.3.). В жолобових апаратах матеріал рухається по нерухомому жолобу по ходу якого встановлені розпилюючі пристрої. Апарат обладнаний похилою перфорованою газорозподільною решіткою, яка забезпечує переміщення частинок вздовж осі жолоба, через отвори якої перпендикулярно їх рухові проходить псевдозріджуючий агент. В апаратах стрічкового типу газорозподільна решітка виконана у виді рухомої стрічки, яка забезпечує переміщення матеріалу із зони завантаження у зону виходу готової продукції.

Другий тип - багатосекційні апарати ротаційного типу (рис.1.4, 1.5), що складаються з рухомих механізмів, які розділяють робочий простір апарату на окремі секції, де здійснюються певні стадії технологічного процесу [7,16, 62].

Третій тип – багатокорпусні установки, які складаються з декількох апаратів, послідовно з'єднаних між собою. В кожному окремому апараті проходить напилення оболонки та випаровування розчинника (або затвердівання розплаву).

Ймовірність проскоку частинки до зони вивантаження із неповним покриттям зводиться до мінімуму. Так в роботі [62] автори стверджують, що якісний капсульований матеріал отримується при кількості технологічних секцій не менше п'яти.

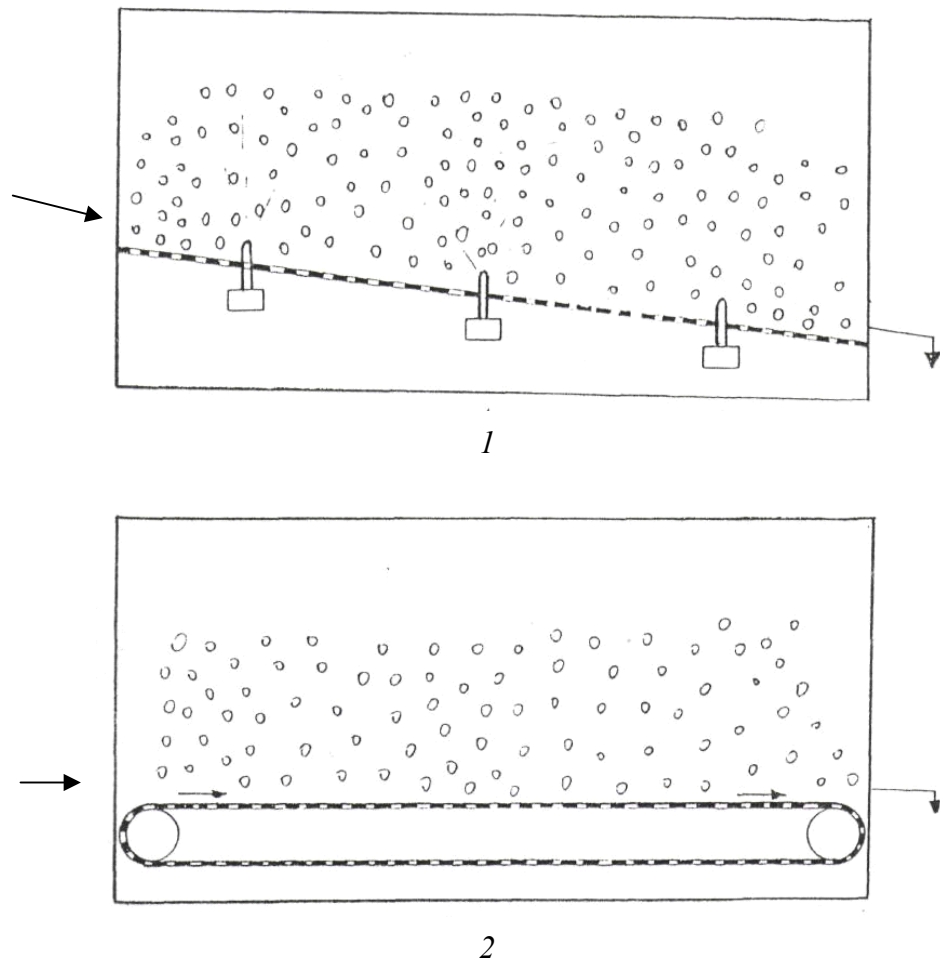


Рисунок 1.3 - Апарати неперервної дії жолобового (1) і стрічкового (2) типів

### 1.7. Дифузійне вивільнення компонентів із капсульованих частинок

Створення мінеральних добрив з контрольованою розчинністю передбачає дифузійне масоперенесення компонентів живлення рослин через оболонку на поверхні частинок. Такий механізм вивільнення дозволяє регулювати швидкість розчинення добрив та знизити непродуктивні втрати елементів живлення. Оболонка на поверхні частинки добрива створює додатковий опір масоперенесенню. Інтенсивність даного процесу

визначається головним чином масопровідною здатністю матеріалу покриття по відношенню до ядра капсульованої частинки [75-80].

В умовах дифузійного вивільнення капсульовані матеріали набувають нових властивостей, для ефективного застосування яких необхідним є прогнозування інтенсивності даного процесу.

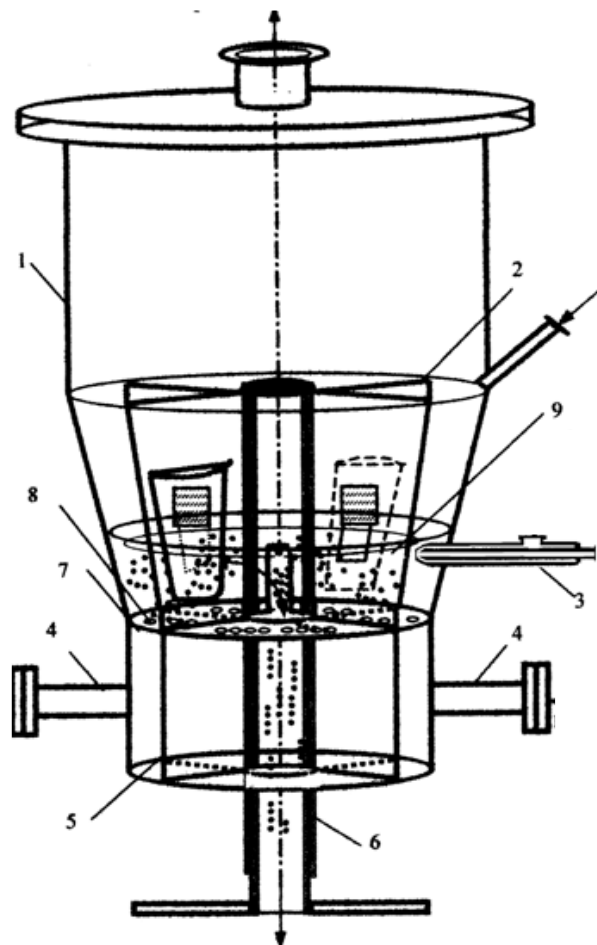


Рисунок 1.4 - Багатосекційний лабораторний гранулятор КШ конструкції ІДХТУ: 1– циліндро-конічний корпус; 2 – радіальні розділові перегородки з пастками; 3 – форсунка; 4 – штуцери; 5 – перегородки для розділення зріджувального агента; 6 – розвантажувальний пристрій; 7 – газорозподільні решітки; 8 – отвори в решітках; 9 – тверді частинки



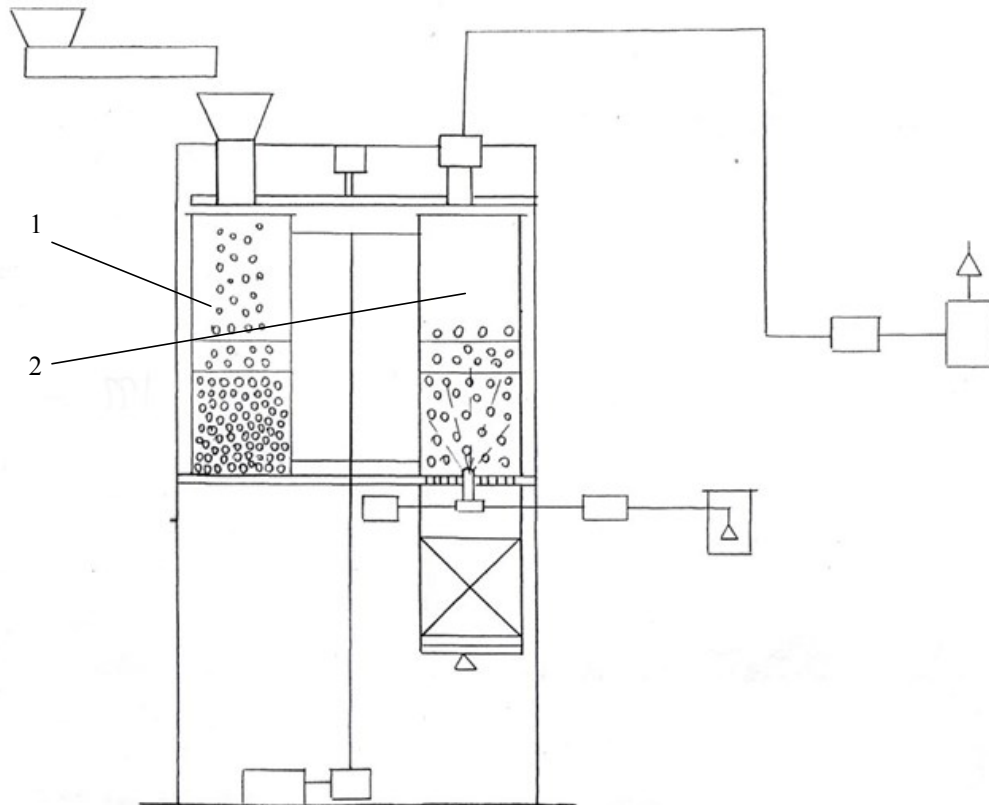


Рисунок 1.5 - Апарат неперервної дії ротаційного типу: 1 – продуктивний резервуар в зоні завантаження, 2 – продуктивний резервуар в зоні нанесення покриття

Визначення властивостей капсульованих речовин, вивільнення яких здійснюється за дифузійним механізмом, може реалізовуватися двома шляхами – експериментальним або теоретичним. Експериментальний метод полягає у дослідженнях кінетики розчинення на фізичній моделі, тривалість яких відповідає реальному часу вивільнення закапсульованої фази. У випадку капсульованих мінеральних добрив, тривалість вивільнення елементів живлення в яких може сягати один рік і більше [81-84] застосування експериментальних методів визначення є неможливим в силу надто тривалих у часі дослідів, в процесі проведення яких необхідно постійно підтримувати умови, визначені відповідними методиками та

значних матеріальних витрат на їх проведення. В такому випадку раціональним є визначення параметрів капсульованої речовини теоретичним методом.

Питанням теоретичного опису процесів дифузійного вилучення присвячено ряд наукових праць [85-94].

У роботах [85-89] встановлено три стадії масоперенесення твердої фази через полімерну оболонку, що мають свої характерні особливості. Перша стадія процесу вивільнення починається з моменту попадання капсульованої частинки в розчинник і закінчується моментом появи на поверхні оболонки речовини, що екстрагується. В даному випадку має місце складний процес і час проведення буде складатися з часу капілярного просочування полімеру чистим розчинником  $\tau_1'$  і часу дифузійного масопереносу розчину компоненту на зовнішню поверхню оболонки  $\tau_1''$ . Концентрація компоненту в середовищі розчинника  $C_1$  під час першої стадії дорівнює нулю.

Друга стадія процесу вивільнення починається з моменту появи на поверхні оболонки капсульованої речовини і триває до повного зникнення твердої фази всередині капсули. На цій стадії проходить розчинення твердої фази, дифузія компоненту до внутрішньої поверхні полімерної плівки, масопровідність через оболонку і масовіддача із зовнішньої її поверхні в середовище розчинника, внаслідок чого його концентрація  $C_1$  зростає.

Третя стадія процесу екстрагування починається з моменту зникнення твердої фази всередині полімерної капсули і триває до встановлення динамічної рівноваги між розчином, що знаходиться всередині капсули, і розчином екстрагованої речовини за її межами.

Досліджено процес і розроблена математична модель екстрагування цільового компоненту із капсульованих частинок через нерозчинну плівку ацетилфталілцелюлози і етилцелюлози за умови незмінної поверхні розчинення твердої фази (плоска модель). Встановлено, що основний опір масоперенесенню сконцентрований в полімерній оболонці, якість та

проникність полімерних оболонок визначається температурою їх сушіння в процесі нанесення покриття. Зростання температури сушіння призводить до збільшення тривалості періоду набрякання та зниження провідності оболонки.

Показано, що сумісне врахування температурного фактора, рН середовища, додатків пластифікаторів та пігментів дає можливість регулювати масоперенесення компонентів закапсульованої твердої фази, забезпечуючи необхідну інтенсивність вивільнення.

В роботах [85, 89] наведені дослідження процесу вивільнення цільового компоненту із капсульованої частинки кулястої форми. Автором розроблені математичні моделі процесу вивільнення нітрату калію через нерозчинну оболонку (на основі ацетилфталілцелюлози); хлориду калію через розчинну оболонку (на основі метилцелюлози); із суміші із інертною нерозчинною фазою; з частинок із рідкою закапсульованою фазою.

В процесі роботи над моделями, автори [65,85-90], ввів допущення, що концентрація цільового компоненту в розчині, який знаходиться в проміжку між твердою фазою, яка розчиняється та внутрішньою поверхнею оболонки дорівнює концентрації насичення. Для розрахунків за отриманими моделями експериментальним шляхом визначено коефіцієнти дифузії нітрату калію у АФЦ та хлориду калію у МЦ.

В роботах [91-94] наведено результати досліджень процесу вивільнення компонентів із капсульованих частинок адсорбенту. Розроблена математична модель процесу десорбції активного компоненту з капсульованих частинок адсорбенту покритих нерозчинними та розчинними полімерними оболонками, яка враховує фізико-хімічні властивості речовин та передбачає лінійний розподіл концентрацій у полімерній оболонці.

Як показав аналіз літературних джерел тепло і масообміні процеси, які проходять в псевдозріджених системах є багатofакторні і дуже часто

спостерігається розбіжність в результатах досліджень різних авторів. Збільшення масштабів використання капсульованих речовин ставить перед виробниками задачу підвищення їх якості за рахунок отримання частинок з рівномірною оболонкою заданої товщини, та наперед визначеними властивостями, зниження матеріальних затрат на виробництво, його вдосконалення з метою ліквідації негативного впливу на навколишнє середовище. Описані в літературі результати теоретичних та експериментальних досліджень, отримані для конкретної системи тверда фаза - плівкоутворювач мають певні обмеження при практичному застосуванні у випадку об'єктів іншої природи. Широка гама матеріалів, які застосовуються для капсулювання гранульованих мінеральних добрив як правило призводять до різкого їх подорожання, або створюють додаткову загрозу забруднення довкілля.

У зв'язку з цим були поставлені наступні задачі:

- Визначити можливість застосування у якості плівкоутворювача суміші меляса – природний дисперсний сорбент, дослідити механічні властивості покриття та встановити найбільш придатний для покривної композиції тип сорбенту;
- Дослідити особливості тепломасообміну та гідродинаміки процесу капсулювання нітроамофоски водною дисперсією меляса – природний дисперсний сорбент;
- Дослідити розчинність капсульованої сумішшю меляса-палигорськит нітроамофоски та встановити закономірності кінетики вивільнення активних компонентів з капсули;
- Визначити основні технологічні параметри капсулювання нітроамофоски водною дисперсією меляса - природний дисперсний сорбент та запропонувати шляхи практичної реалізації даного процесу.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дослідження є синтетичне комплексне мінеральне добриво - гранульована нітроамофоска, капсульована функціональною оболонкою, яка складається із суміші меляса-природний дисперсний сорбент.

Предметом дослідження є гідродинаміка, тепло- та масообмін процесу нанесення функціональної оболонки на поверхню гранульованої нітроамофоски з водної дисперсії меляса-природний дисперсний сорбент в стані псевдо зрідження та кінетика дифузійного вивільнення закапсульованої твердої фази.

Завданням процесу капсулювання дисперсного матеріалу є отримання на його поверхні рівномірного покриття заданої товщини. Формування полімерної оболонки здійснюється шляхом випаровування розчинника з краплини плівкоутворюючого розчину, яка потрапила на поверхню частинки матеріалу. Шар матеріалу приводиться у псевдо зріджений стан повітрям, яке подається в апарат з певною витратою і напором, та нагріте до робочої температури. Між краплинкою розчину, частинкою матеріалу та повітрям проходить теплообмін, так як плівкоутворююча композиція подається в апарат при температурі навколишнього середовища, яка є відмінною від робочої. Одночасно проходить виділення розчинника в середовище псевдозріджуючого повітря. Ці два процеси визначають кінетику капсулювання і є взаємозв'язані між собою.

Завданням нанесеного на поверхню гранули добрива оболонки є зниження його розчинності, що запобігає зменшенню непродуктивних втрат елементів живлення та забруднення доквілля залишковими агрохімікатами.

Оболонка дозволяє регулювати інтенсивність вивільнення закапсульованої твердої фази в залежності від умов їх застосування.

Логічну послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень наведено на рис.2.1.



Рисунок 2.1 - Логічно - послідовна схема теоретичних та експериментальних дисертаційних досліджень

На 1 етапі проводилось дослідження передумов для створення капсульованих добрив із використанням для капсулювання доступної і

ефективної композиції. Для такої композиції запропоновано використовувати дисперсні мінерали – природні сорбенти (бентоніт) або мелені фосфорити, а також зв'язне, в якості якого запропоновано використовувати побічний продукт бурякоцукрового виробництва - мелясу. На основі досліджень міцності приготовлених стандартних зразків, а також досліджень динамічної міцності гранул добрива, капсульованого композицією відповідного складу, визначався оптимальний склад капсулоутворюючої композиції, отримане інженерне рішення захищалося патентом України.

На другому етапі проводили дослідження:

- гідродинаміки процесу капсулювання в апараті киплячого шару, визначали вплив рідкої фази на якісні показники роботи установки;
- закономірностей тепло- та масообміну, визначали кінетичні коефіцієнти, отримані узагальнюючі критеріальні залежності капсулювання нітроамофоски водною дисперсією меляса – палигорськіт.

На основі даних досліджень визначені величини основних технологічних параметрів процесу капсулювання в стані псевдозрідження.

На третьому етапі проводили дослідження розчинності капсульованої нітроамофоски. Визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії компоненту у покритті, отримані математичні залежності для розрахунку процесу дифузійного вивільнення нітроамофоски в залежності від товщини оболонки.

Для реального впровадження розробки у виробництві капсульованих мінеральних добрив розроблено принципову технологічну схему промислової установки, визначено динамічну стійкість та стійкість до стирання. Ці дослідження становлять зміст четвертого етапу дисертаційної роботи.

## **2.2.Характеристика дисперсних мінералів**

**Фосфорит.** Для досліджень використовувались фосфорити Ратнівського родовища фосфоритів (Україна). Ратнівське родовище жовнових фосфоритів

силіцієвого типу є одним із найпотужніших в Україні є із запасами 784 млн. т та середнім вмістом  $P_2O_5$  – 5,47%. Родовище розташоване у Ратнівському районі Волинської області. Не дивлячись на досить значні запаси фосфоритів внаслідок невеликої концентрації фосфориту в руді та відсутності ефективної технології збагачення руди та придатності її до переробки за відомими технологіями, родовище до сьогоднішнього дня не отримало промислового розвитку. В рудах Ратнівського родовища є значна кількість кремнезему та оксиду кальцію. Збагачений концентрат містить 19-23%  $P_2O_5$ . Хімічний склад руд та отриманих концентратів приведені в таблиці 2.1 [94,95].

Таблиця 2.1 - Хімічний склад фосфатної сировини Ратнівського родовища

№ п/п	Тип руди	Вміст компонентів, мас. %					
		CaO	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	FeO	$Al_2O_3$	MgO
1	Жовнова руда	13,90	7,30	1,85	-	1,05	0,50
2	Палеогенова руда	9,56	5,30	0,41	0,66	1,08	-
3	Четвертинна руда	0,10	2,87	0,54	0,58	2,03	-
4	Жовна	20,58	15,36	0,41	1,00	1,67	0,03
5	Концентрат (1)	26,20	19,80	1,70	1,30	1,40	0,60
6	(2)	37,45	22,23	2,60	1,98	0,70	0,53

**Цеоліт.** Для досліджень нами використовувався цеоліт Сокирницького родовища (Закарпаття). Нижче наведені основні фізико-хімічні властивості цеолітів цього родовища [94,95].

- мольне відношення  $SiO_2/Al_2O_3$  - 9,2;
- склад катіонів:  $K+Na > Ca+Mg$ ;



- максимальна ємність  $\text{H}_2\text{O}$  у відношенні до пари води, - 5,8 ммоль/г;
- те ж після активізації - 5,6 ммоль/г;
- границя термостабільності - 800°C.

Сокирницьке родовище природних цеолітів є одним із найбільших в світі. Цеолітові породи представлені двома туфовими горизонтами висотою 70-80 м, розділені пластом туфоартилітів висотою біля 20 м. Продукти продуктивної товщі заглиблюються в західному напрямку під кутом 7-11°. Покриваючі породи представлені суглинками, глинами, галечниками, аргілітами.

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60-90%, кварцом і польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами - 2-6%, плагіоклазом - до 2%.

Оксидний склад цеоліту Сокирницького родовища (масова частка, %) представлено в табл.2.2.

Таблиця 2.2 - Оксидний вміст цеоліту Сокирницького родовища

Оксид	Вміст	Оксид	Вміст
$\text{SiO}_2$	70,21	$\text{TiO}_2$	0,14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,27	$\text{MnO}$	0,073
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,2	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,033
$\text{FeO}$	0,55	$\text{Na}_2\text{O}$	1,77
$\text{K}_2\text{O}$	3,05	$\text{SO}_3$	0,10
$\text{CaO}+\text{MgO}$	10,09		

Клиноптилоліт зберігає структуру і не змінює дифрактометричних характеристик після прокалювання до температури 550°C протягом 3-х годин.

**Глауконіт.** Мінерал класу силікатів (групи гідролюд). Поширений у вигляді тонкокристалічних, інколи ґрунтовидних агрегатів. Забарвлення

зелене різноманітних відтінків. Твердість 2-3. Густина 2200-2900 кг/м<sup>3</sup> [94,95].

Мінеральний сорбент глауконіт Адамівської групи родовищ Хмельницької області - це природні піски, що містять 50-70% мінералу глауконіту. Глауконітові мікроконкреції мають ефективну питому поверхню, високу ємкість катіонного обміну та ємкість моношару.

Твердість 2 - 3. Густина 2200 – 2900 кг/м<sup>3</sup>. Володіє високими катіонообмінними властивостями (до 50 мг-екв. на 100 г).

Властивості глауконіту:

-ефективна питома поверхня природного глауконіту – 112 мг/г;

Оксидний склад глауконіту приведений в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Оксидний склад глауконіту (%):

SiO <sub>2</sub>	59.97	CaO	2.71
TiO <sub>2</sub>	0.15	MgO	2.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.15	K <sub>2</sub> O	4.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.62	Na <sub>2</sub> O	1.66
FeO	0.50	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.25
MnO	>0.01	H <sub>2</sub> O	4.73

**Палигорськіт.** Складається із здвоєних ланцюгів кремнієкисневих тетраєдрів, які витягнуті паралельно осі симетрії [94,95].

Глина палигорськітова - світло-сіра, у вологому стані має зеленуватий відтінок, легка, трепеловидна, в процесі слабого натиску розсипається на дрібні уламки. Число пластичності палигорськітової глини коливається від 10,5 до 30,2. Середнє значення числа пластичності складає 20,4. Природна вологість в залежності від часу видобутку та умов зберігання коливається від 59,8% до 75,9% (середнє значення природної вологості палигорськіту - 67,9%).

Середня об'ємна маса палигорськіту складає 1300 кг/м<sup>3</sup>.

В таблиці 2.4 приведений середній оксидний склад мінералу.

Таблиця 2.4 - Оксидний склад палигорськіту

Оксид	Вміст, % масові	Оксид	Вміст, % масові
1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	55,2	Na <sub>2</sub> O	0,26
TiO <sub>2</sub>	0,34	K <sub>2</sub> O	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,74	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,055
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,95	SO <sub>3</sub>	0,1
FeO	0,2	Сульфід	0,035
MnO	0,34	п.п.п.	11,76
MgO	5,08	Сума	98,9
CaO	1,25	CO <sub>2</sub>	0,37

### 2.3. Характеристика зв'язуючого компоненту

Як зв'язуючий компонент використовувалась меляса бурякова Радехівського цукрового заводу. Меляса - побічний продукт бурякоцукрового виробництва, густа брунатна рідина, що залишається після переробки цукрових буряків як відходи виробництва цукру. Використовується як сировина для виробництва етилового спирту, харчових кислот, хлібопекарських та кормових дріжджів, як добавка до корму сільськогосподарських тварин, а також як зв'язна речовина при грудкуванні дрібнодисперсного вугілля [94,95]. Показники якості меляси, яка використовувалась для досліджень, приведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 - Показники якості меляси

№п.п.	Показники	Значення
1.	Сухі речовини, %	74,86
2.	Сума зброджуючи цукрів, %	47,27
3.	Колірність, мл.0,Н розчину йоду	4,3
4.	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1370
5.	Буферність, мл.	20,00
6.	pH	7,6
7.	Інвертний цукор, %	0,78
8.	Азот амінний, %	0,18
9.	CaO, %	0,5
10.	MgO, %	0,6
11.	Осад, % (загальний/щільний)	1,1/0,2

#### 2.4. Характеристика нітроамофоски

Висококонцентроване універсальне азотно-фосфорно-калійне гранульоване мінеральне добриво повністю розчинне у воді, містить поживні речовини в однакових співвідношеннях (16-16-16). Поживні елементи містяться у формі водорозчинних і легкодоступних для рослин сполук. Використовується в усіх ґрунтово-кліматичних зонах як припосівне добриво та для підживлення рослин під час вегетації. Може бути використана для удобрення овочевих, плодово-ягідних та декоративних культур у всіх ґрунтово-кліматичних зонах як для основного внесення, так і для підживлення в літній час [96,97].

Технічна характеристика NPK 16:16:16

Хімічний склад (масова частка %):

- загального азоту (N): 16
- засвоювані фосфати (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 16

- загального калію ( $K_2O$ ) 16
- загальних сульфатів ( $SO_4$ ) 7
- води 1

Таблиця 2.6 - Гранулометричний склад нітроамофоски [97]

Гранулометричний склад	Масова частка %
від 5 до 3 мм	60,5
від 1 до 2 мм	36,7
менше 1 мм	2,8

## 2.5. Методика дослідження механічних властивостей плівкоутворювальної композиції

Для здійснення процесу капсулювання мінеральних добрив в апаратах псевдозрідженого шару необхідно щоби плівка на поверхні гранули була достатньо міцною. Такі вимоги пов'язані зі значним механічним навантаженням на частинки в робочій зоні апарату. З метою визначення найбільш оптимального складу покривної композиції проводили дослідження механічної стійкості на стиснення взірців, виготовлених із цієї композиції. Для цього виготовляли проби з різним співвідношенням мінералів і зв'язуючого. Одержані суміші поміщали в спеціальні форми з розміром комірки 20x20x20. (рис.2.2). Міцність взірців, отриманих у цих формах може відрізнятися від міцності оболонки на поверхні гранули мінерального добрива, так як умови їх формування відрізняються. Однак вважаємо, що співвідношення даних величини для різних варіантів плівкоутворюючої композиції залишаються сталими, що дає змогу використовувати результати механічних досліджень для підбору покривної композиції.

Отримані зразки залишались в формах 2-3 дні для набуття форми, після чого виймалися з них і висушувались за кімнатних умов. Висушування за

низьких температур (кімнатні умови) здійснювалось з метою запобіганню розтріскуванню.



Рисунок 2.2 - Загальний вигляд форм із заповненими комірками

Після сушіння впродовж 20 днів зразки (рис.2.3.) випробовувались на міцність на лабораторному пресі 2167 Р-50 (рис.2.4).



Рисунок 2.3 - Зовнішній вигляд досліджуваних зразків.



Рисунок 2.4 - Загальний вигляд пресу 2167 P-50.

Прес 2167 P-50 для випробовування з найбільшим граничним навантаженням 50кН призначений для випробовування зразків на розтяг,

стиск, згин, гістерезис. Цю машину можна використовувати для різних матеріалів в межах її технічних можливостей. Прес призначений для роботи в приміщеннях лабораторного типу за температури навколишнього середовища від +10 до +35 °С та відносної вологості від 45 до 80%. Загальний вигляд пресу 2167 P-50 представлено на рис.2.4.

Перспективним є застосування для створення капсули композиції на основі дисперсних мінералів та зв'язного природного складу. Такий підхід дозволяє уникнути внесення із капсулою в ґрунти забруднювачів, навпаки зв'язне та мінерал містить ряд мікро- та макроелементів живлення рослин, внесення дисперсних мінералів та сорбентів дозволяє покращити структуру ґрунтів. Нами запропоновано як дисперсний мінерал застосовувати мелені фосфорити та найбільш поширені в Україні природні дисперсні сорбенти (цеоліт, глауконіт, палигорськіт), в результаті зв'язного – багатотоннажний відхід виробництва цукру – мелясу бурякову.

Дослідженнями [98] встановлено, що максимальна міцність зразків спостерігається за умови мінімального вмісту у композиції зв'язного. З позиції застосування капсульованого добрива у сільському господарстві у випадку використання як зв'язного меляси, найбільш бажаним результатом було б створення оболонки із мінімальним вмістом в плівкоутворювальній композиції меляси і відповідно максимальним вмістом дисперсного природного мінералу. За таких умов в ґрунти разом із добривом потрапляла би максимальна кількість дисперсного мінералу, який покращував би структурні характеристики ґрунтів. Разом з тим мінімізація вмісту меляси в композиції відповідно зменшує тепловитрати на формування частинок добрива внаслідок мінімізації витрати тепла на випаровування вільної вологи із композиції, вміст якої внаслідок мінімального вмісту меляси також мінімальний. Одночасно необхідною вимогою до композиції є її достатня механічна міцність ( $\geq 1$  МПа), що забезпечило б достатню міцність отриманих гранул капсульованого добрива. Виходячи із цього, для



досліджень підбирали такий вміст зв'язного, який забезпечив би необхідну здатну до формування в'язкості суспензії. Це співвідношення, встановлене експериментальним шляхом, склало:

- 1) Фосфорит + меляса бурякова – зі співвідношенням 5:1,5;
- 2) Глауконіт + меляса бурякова - зі співвідношенням 5:1,5;
- 3) Цеоліт + меляса бурякова – зі співвідношенням 5:2;
- 4) Палигорскіт + меляса бурякова – зі співвідношенням 5:4.

Саме із такими співвідношеннями проводились експериментальні дослідження, методика яких описана вище. Дані експериментів наведені на рис.2.5.

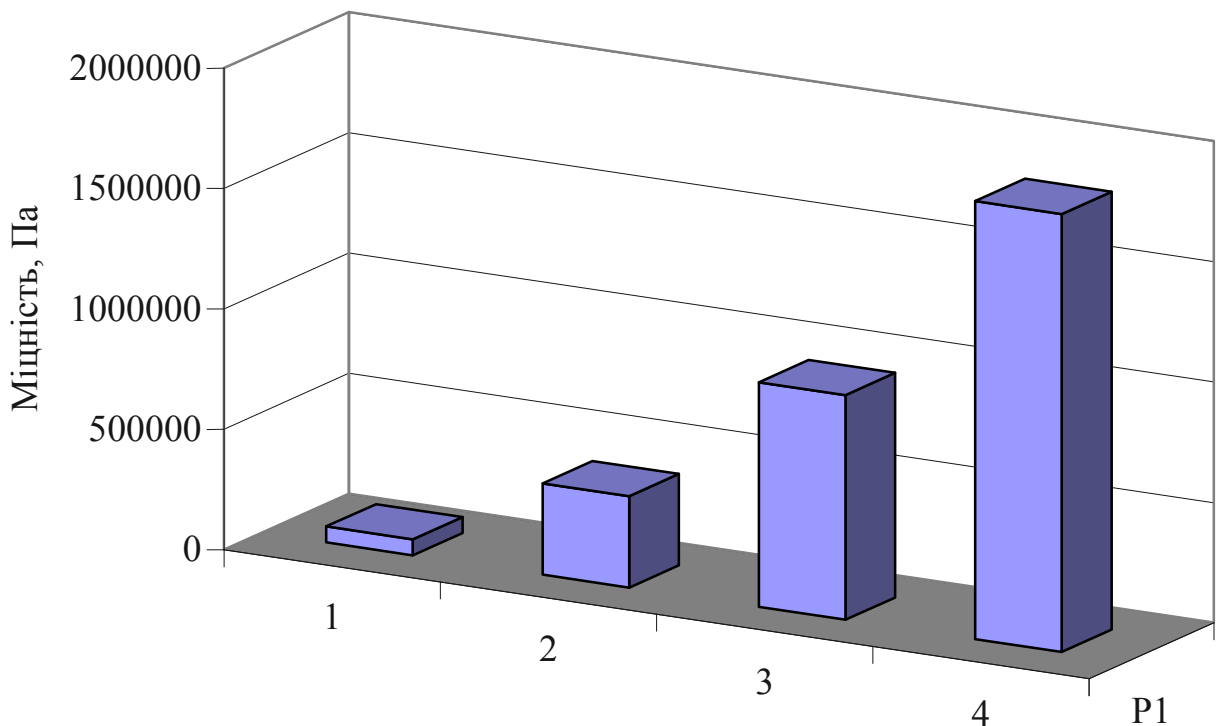


Рисунок 2.5. Результати випробувань механічної міцності зразків, для композицій: 1 - фосфорит + меляса = 5:1,5; 2 - глауконіт + меляса = 5:1,5; 3 - цеоліт + меляса = 5:2; 4 - палигорськіт + меляса = 5:4.

Як видно із рис.2.5, механічна міцність більша 1МПа (1,8 МПа) досягається лише для композиції на основі меляси бурякової та палигорськіту із співвідношенням сорбент : меляса рівним 5 : 4. Тому в

подальшому саме це співвідношення та ці матеріали і були вибрані для досліджень, а встановлений оптимальний рецепт композиції був захищений патентом України [99]. На нашу думку значна відмінність у механічній міцності зразків, отриманих із використанням як дисперсного мінералу палигорськіту, порівняно з іншими зразками може бути пояснена внутрішньою структурою палигорськіту. Наявність розвинутої пористості - з одного боку - цеолітними каналами в структурі (первинні пори), з іншого – пористим простором пачок, в які агрегують голкові або волокноподібні частинки мінералу (вторинні пори) [94] може сприяти сорбції структурних одиниць меляси в структуру палигорськіту під час випаровування рідкого дисперсійного середовища (води), в результаті чого утворюється більш однорідне і більш механічно міцне тіло плівки капсули.

## **2.6. Схема дослідної установки для капсулювання мінеральних добрив**

Покриття частинок здійснювали відповідною композицією - капсулоутворювачем в апараті з активною гідродинамікою, принципова схема якого приведена на рис. 2.6.

Установка складається з продуктового резервуару 1 циліндричного типу, в середині якого вмонтовано пневматичну форсунку 2 разом з газорозподільною решіткою 3. Псевдозріджуюче повітря підігрівається до встановленої температури у калорифері 6 та протягується через апарат вентилятором 16. Температура в установці фіксується та регулюється електронним регулятором-вимірювачем типу РТ-0102 9. Витрата псевдозріджуючого повітря контролюється за допомогою похилого дифманометра 14, під'єданого до трубки Піто 13. Плівкоутворювальний розчин з мірника 12 насосом-дозатором 10 подається до розпилювальної форсунки 2. Розпилення розчину забезпечується стисненим повітрям, що поступає з компресора 5.

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

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

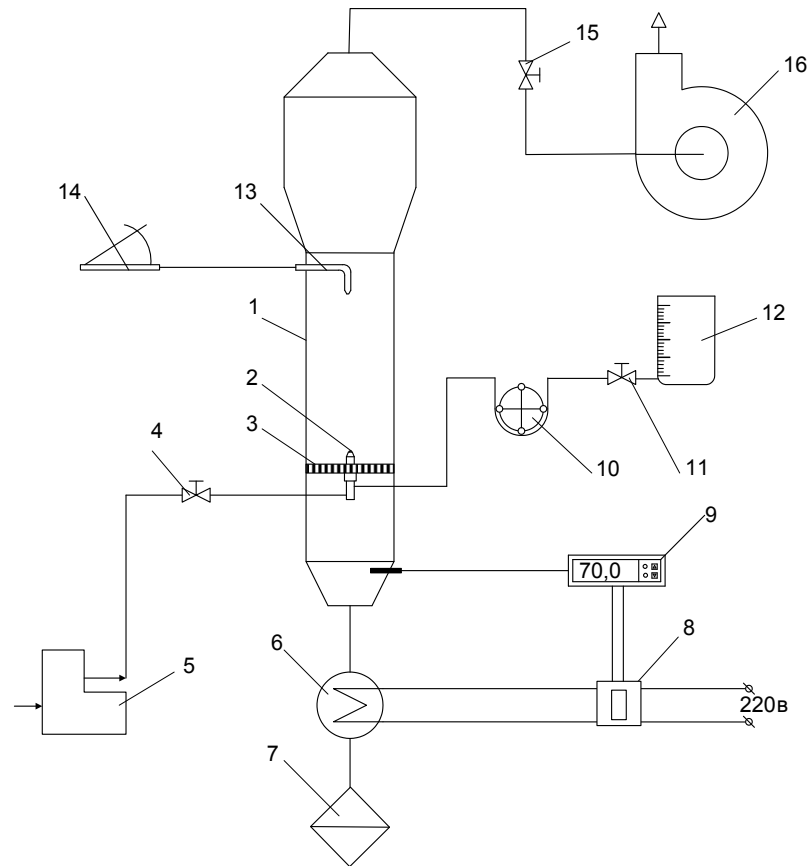


Рисунок 2.6 - Схема експериментальної установки для нанесення плівкових покриттів на тверді частинки: 1 – продуктивний резервуар; 2 – форсунка; 3 – газорозподільна решітка; 5 – компресор; 6 – калорифер; 7 – повітряний фільтр; 8 – реле; 9 – регулятор-вимірювач температури РТ-0102; 10 – насос-дозатор; 12 – мірник; 13- трубка Піто; 14 – дифманометр; 16 – вентилятор; 4, 11, 15 – регулюючий вентиль.

## 2.7.Методика дослідження впливу рідкої фази на гідродинаміку киплячого шару

В даний час використовуються два методи експериментальної побудови кривих псевдозрідження - прямі і непрямі (рис.2.7). По першому методу імпульсні трубки для вимірювання опору шару  $\Delta P_C$  розташовуються у його основи (над розподільними решітками) і над вільною поверхнею, величина  $\Delta P_C$  відлічується на шкалі U-подібного манометра 1А.

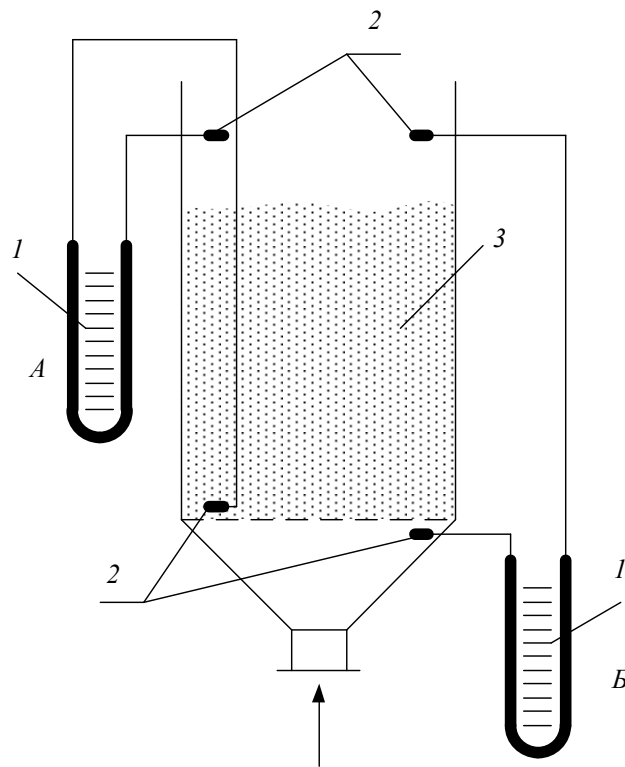


Рисунок 2.16 - До методики перепаду тиску в шарі (А – схема прямого визначення; Б – схема непрямого визначення): 1 – U-подібний манометр; 2 – імпульсні трубки для вимірювання тиску; 3 – апарат з псевдозрідженим шаром твердого матеріалу

По другому методу нижня імпульсна трубка розташовується під розподільною решіткою, тому манометр 1Б показує сумарний опір решітки і

шару  $\Delta P_{p+c}$ . Віднімаючи з цієї величини опору решітки за відсутністю шару, одержують перепад тиску в псевдозрідженому шарі  $\Delta P'_c$ .

Слід мати на увазі, що обидва висловлені методи зовсім не ідентичні, оскільки опір решітки  $\Delta P_p$  в робочих умовах (тобто з шаром дрібнозернистого матеріалу над нею) та за відсутністю сипкого матеріалу ( $\Delta P'_p$ ) - різні ( $\Delta P_p \neq \Delta P'_p$ ). Непряме визначення опору шару є явно помилковим.

Відмінність у величинах  $\Delta P_p$  і  $\Delta P'_p$  може бути викликане різними причинами. Рівномірність розподілу зріджуючого агента по перетину шару зростає із збільшенням опору системи [6,17], тому вона повинна зростати за наявності і по мірі збільшення висоти псевдозрідженого шару зернистого матеріалу. Опір самої решітки зменшується з покращенням рівномірності розподілу потоку, тобто у присутності шару і зростанням його висоти.

У ряді випадків наявність шару зернистого матеріалу може привести, навпаки, до збільшення опору решітки в результаті часткового її закупорення псевдозріджуючим матеріалом або пилом, що утворюється унаслідок ерозії. З часом гідравлічний опір решіток часто змінюється. Крім того, для псевдозрідженого шару характерне існування малорухливих (застійних) зон зернистого матеріалу, що виникають не тільки через невдалу конструкцію апарату. Річ у тому, що на практиці в ядрі псевдозрідженого шару часто спостерігаються висхідні струми з зниженою концентрацією твердої фази, а на периферії шару - низхідні струми з концентрацією, близької до величин, характерних для нерухомого шару [17,20]. Абсолютно очевидно, що в цьому випадку основна маса зріджуючого агента проходить через окремі ділянки решітки, викликаючи зростання її гідравлічного опору у присутності шару.

Нарешті, до такого ж ефекту може привести навіть незначне (на 1-2 градуси) відхилення решітки від горизонтального положення. Природно, що дія хоча б одного з перерахованих чинників приводить до спотворення кривої псевдо зрідження при непрямому її визначенні.

Для перевірки вказаних вище положень були поставлені спеціальні експерименти по псевдо зрідженню в різних умовах [20]. Результати експериментів, підтверджують неправомірність непрямого вимірювання опору шару. Криві псевдозрідження, одержані обома методами в однакових умовах, розходяться при значних швидкостях зріджуючого агента в межах від 4-5% до 45- 50% і навіть до 125-130%.

Найбільша погрішність при непрямому визначенні опору шару, відповідно до теорії помилок, спостерігається при малих різницях  $\Delta P_{p+c} - \Delta P'_p$ , тобто при відносно великому опорі розподільної решітки або малому опорі псевдозрідженого шару, наприклад, унаслідок малої різниці  $\gamma_T - \gamma$ .

Таким чином, істинний перепад тиску в псевдозрідженому шарі можна вимірювати тільки прямим методом. З метою уникнення впливів на результати вимірювань перепаду тиску прямим методом гранул матеріалу та розпиленої рідкої фази діаметр сопла вимірювальної трубки вибирали менших розмірів від розмірів частинки та розташовували його поза факелом розпилу плівкоутворювача.

## **2.8. Методика проведення досліджень процесу екстрагування цільових компонентів з капсульованих частинок**

Враховуючи властивості об'єктів експериментальних досліджень, найбільш прийнятним методом визначення концентрації цільового компоненту в будь-який момент часу при проведенні процесу екстрагування є кондуктометричний метод, що оснований на вимірюванні електропровідності розчинів.

Вимірювання електропровідності розчину здійснювали у кондуктометричній установці, принципова схема якої зображена на рис.2.8. Установка складається з портативного кондуктометра *Sension 5* (1),

технічні характеристики якого наведені в додатках, та вимірювальної комірки. Вимірювальна комірка складається з вимірювального електроду (2), неробоча поверхня яких ізолювана діелектриком. Електрод зафіксований в кришці вимірювальної колби (3) з дистильованою водою. Вирівнювання концентрації розчину в момент вимірювання здійснювали за допомогою магнітної мішалки (4).

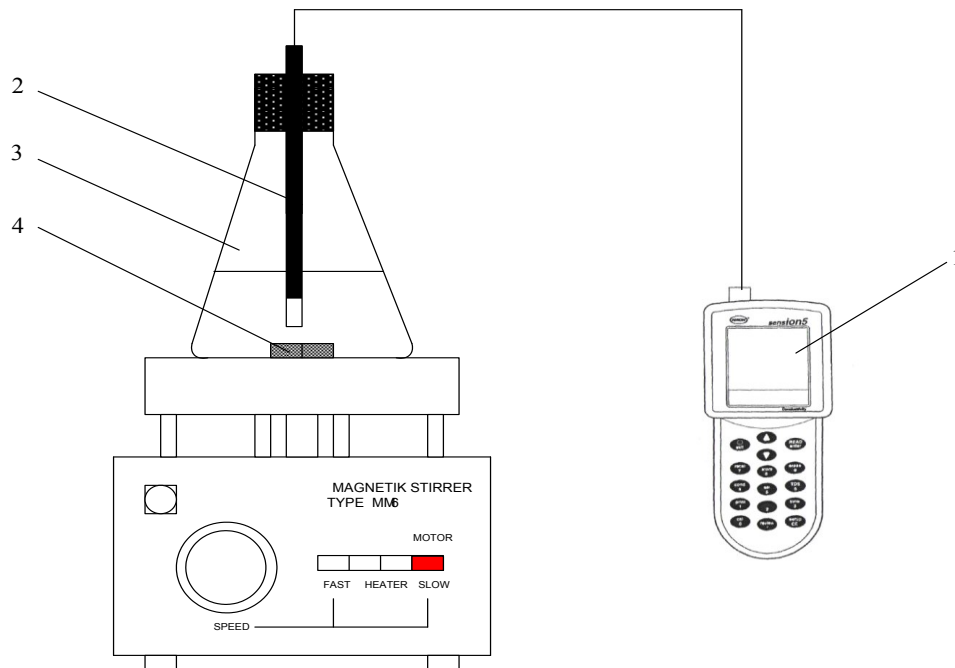


Рисунок 2.8 - Схема кондуктометричної установки для вимірювання питомої електропровідності розчинів-електролітів: 1 – портативний кондуктометр *Sension 5*; 2 – вимірювальний електрод; 3 – колба; 4 – магнітна мішалка.

Для визначення концентрації цільового компоненту в розчині в процесі екстрагування, проводили калібрування приладу стандартними розчинами об'єктів дослідження при температурі 293К. За отриманими даними будували калібрувальну криву (рис.2.9). Результати калібрування приведені в додатках.

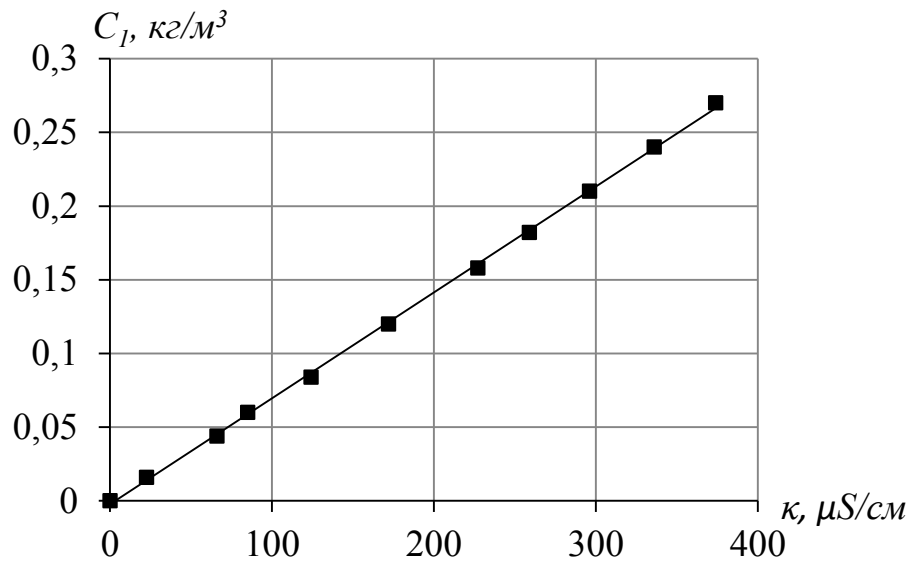


Рисунок 2.9 - Графік залежності концентрації розчину нітроамфоски від його електропровідності

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

$$C_1 = 7,18 \times 10^{-4} k^{-2,27 \times 10^{-3}} \quad (2.1)$$

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

## 2.9. Методика визначення динамічної міцності добрив та їх стійкості до стирання

Нанесена на поверхню гранул оболонка може певним чином змінити динамічну міцність та стійкості до стирання частинки добрива, що може призвести до погіршення його властивостей в процесі транспортування та внесення у ґрунти за допомогою спеціальних машин, де гранули піддаються певним механічним навантаженням. З метою встановлення дійсної величини



динамічної міцності капсульованих добрив та їх стійкості до стирання, проводили випробовування згідно із [102]. Метод визначення динамічної міцності та стійкості до стирання полягає у встановленні частки непошкоджених гранул після дії на добриво ударних навантажень та сил тертя у барабані, що обертається із стальними кульками.

Випробування за досліджуваними параметрами проводили таким чином. Пробу капсульованого добрива масою 200 г поміщали в прилад для визначення гранулометричного складу РКФ-2У на верхнє сито №20, яке було встановлено над ситом №10 і відсіювали фракцію із частинками розміром менше 1 мм. Пробу, яка залишилася після відсіву на ситах №10 і №20, зважували і поміщали в барабан приладу для визначення динамічної міцності та стійкості до стирання ПКПГ-1. Туди ж засипали стальні кульки діаметром 5 мм і масою, яка дорівнювала масі проби. Час проведення випробування складав 10 хв.

Прилад ПКПГ-1 складався із камери у вигляді паралелепіпеда розмірами  $3 \times 3 \times 1,25 \cdot 10^{-1}$  м. Всередині камери розташована по діагоналі лопать довжиною  $2,25 \cdot 10^{-1}$  м та шириною  $5 \cdot 10^{-2}$  м, яка призначена для перемішування гранул. Передня стойка камери виконана із органічного скла, що дозволяє вести спостереження за процесом. Кутова швидкість обертання барабана складала 5 рад/с.

Після випробування із барабану за допомогою магніту діставали стальні кульки і повторно проводили відсіювання фракцію з частинками розміром менше 1 мм. Пробу, яка залишилась на ситах №10 і №20, зважували.

Динамічну міцність та стійкість до стирання  $X$  розраховували за формулою:

$$X = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (2.2),$$

де  $m$  – маса проби після першого відсіву, г;

$m_1$  – маса проби після другого відсіву, г.

## **2.10. Методика проведення тестових досліджень вивільнення елементів живлення із капсульованих мінеральних добрив**

Тестування капсульованих повільно діючих мінеральних добрив здійснювали згідно Європейської норми EN 13266:2001 [130]. Для цього в склянку наливали 500 мл дистильованої води. Зважували 10 г добрива з точністю до 0,01г, додавали до води і записували час. Далі зважували склянку разом із магнітною мішалкою, добривом та водою. Записували масу з точністю до 1г., включали магнітну мішалку зі швидкістю близько 300 обертів на хвилину. Склянку накривали кришкою для запобігання випаровування води. Температуру води в склянці підтримували на рівні 25°C. Для визначення вмісту добрива у розчині рідину обережно, аби не перенести нерозчиненого добрива, зливали до іншої ємності. Далі розчин аналізували кондуктометричним методом. В склянку із досліджуваним добривом наливали свіжу порцію дистильованої води температурою 25°C до отримання раніше зафіксованої маси. Процес розчинення добрива проводили до моменту вивільнення із капсули 75% компонентів добрива.

Першу пробу, згідно норм EN 13266:2001, аналізували після 24 год, далі відповідно через 7, 14, 21, 28, 56, 84 і 112 днів.

Паралельно проводили визначення максимальної кількості елементів живлення, екстрагованих водою. Для цього до дистильованої води об'ємом 500 мл додавали 10 г попереднього змеленого капсульованого добрива. Включали мішалку із швидкістю 300 об/хв і впродовж 24 год проводили розчинення за температури 25°C.

Кількість вивільнених компонентів добрива через  $n$  днів  $m_n(\%)$  визначали за рівнянням:

$$m_n = \frac{100C_n}{C_\infty} \quad (2.3),$$

де  $C_n$  – кількість вивільнених компонентів в певний проміжок досліджень, кг/м<sup>3</sup>;

$C_\infty$  – максимальний вміст розчинених компонентів, кг/м<sup>3</sup>.

### 2.11. Оцінка похибок вимірювання

Точність розрахунків визначається похибкою вимірювання геометричних і технологічних параметрів. Оцінка похибки вимірювання (табл.2.7) здійснювалась на основі рекомендацій наведених в [101-105].

Для вимірювання геометричних розмірів окремих частинок використовували штангенциркуль 0-125мм. Вага дисперсного матеріалу вимірювалась за допомогою електронної ваги А500 з точністю 0,01 г. Час вимірювали за допомогою електронного секундоміра фірми Casio моделі HS-6, з точністю вимірювання 0,01 с.

Температуру вимірювали за допомогою термопар ХК і 7-канального вимірювального інтелектуального перетворювача ПВІ-0298 з виводом інформації на персональний комп'ютер. Постійність температури псевдозріджуючого повітря підтримувалась за допомогою пристрою РТ-0102 з точністю  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Вимірювання відносної вологості здійснювали за допомогою електронного термогігрометра HD 100. Діапазон вимірювання: відносної вологості 5 - 95  $\pm 0,1\%$ ; температури в точці заміру вологості: -20 ... +70 $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Таблиця 2.7 - Границі похибки прямих вимірювань

Величина	Позначення	Один. вим.	Прилад	Похибка	
				абсолютна	відносна
Діаметр	d	м	Штангенциркуль	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Вага	G	кг	Електронна A500	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7}$
			Торсійна PRLT- 2	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Об'єм	V	м <sup>3</sup>	Мірний циліндр	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Температура	t	°C	ПВІ-0298	1	$1 \cdot 10^{-2}$
Відносна вологість	φ	%	HD 100	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Об'ємна витрата	V <sub>c</sub>	м <sup>3</sup> /с	Ротаметр РС-	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Перепад тисків	ΔP	Па	Похилий дифманометр	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
		мм.вод.ст.	U-подібний манометр	1	$4 \cdot 10^{-3}$
Час	τ	с	Електронний секундомір Casio HS-6	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Вимірювання витрати плівкоутворюючого розчину здійснювали за допомогою ротаметра РС-7, перепад тиску: в трубці Піто-Прандтля - за допомогою похилого спиртового дифманометра: в шарі дисперсного матеріалу - U-подібного манометра. Середньоквадратичне відхилення розрахункових значень від експериментально отриманих розраховували за формулою [101-105]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X-\bar{X})}{n-1}} \quad (2.4)$$

де  $X$  – розрахункове значення;

$\bar{X}$  - усереднене експериментальне значення;

$n$  – кількість вимірювань.

Відносну похибку між розрахованими та експериментальними значеннями визначали за формулою [101-105]:

$$\Delta = \frac{X_e - X_m}{X_e}$$

## 2.12. Висновки до розділу 2 дисертаційної роботи

Відповідно до мети дисертаційної роботи приведено загальну характеристику об'єкту та предмету досліджень, встановлено послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень. Показано, що для створення оболонки доцільно використовувати як наповнювач природні мінерали (фосфорити та бентоніт), а як зв'язне – побічний продукт бурякоцукрового виробництва - мелясу. В зв'язку з цим проведений аналіз фізико-хімічних властивостей природних мінералів, меляси та базового добрива, яке покривали плівкою – нітроамофоски. Розроблена і наведена у розділі методика дослідження механічних властивостей плівкоутворюючої композиції. Важливу увагу приділено розробленню методик дослідження технологічних властивостей нового виду добрив. Наведені методика та апаратура визначення динамічної міцності добрив та їх стійкості до стирання згідно з ГОСТ 21560.3-82, методика проведення тестових досліджень вивільнення елементів живлення із капсульованих мінеральних добрив (згідно EN 13266:2001). Основні положення опубліковані у працях [98,99].

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ГІДРОДИНАМІКИ, ТЕПЛО- ТА МАСООБМІНУ В ПРОЦЕСІ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРІВ

В різних галузях промисловості широко використовуються матеріали, на поверхні яких нанесена оболонка (капсула). Нанесення покриття на частинку дозволяє розширити можливості використання різних матеріалів завдяки модифікації їх характеристик. Найбільшого застосування капсулювання набуло в фармацевтиці, де покриті оболонками лікарські препарати набувають якісно нових властивостей за рахунок регулювання їх розчинності. Використовуючи такі розробки перспективним з економічного та екологічного погляду є створення мінеральних добрив пролонгованої дії. Для отримання продукту із заданими властивостями необхідним є підбір каплулоутворювальної композиції, яка є прийнятною з економічних позицій та з позицій подальшого застосування капсульованого продукту і одночасно дозволяє отримати якісне покриття з необхідними параметрами а також розроблення технології капсулювання, прийнятною з економічних позицій та позицій якості отриманого продукту. Одним із етапів розроблення такої технології є дослідження процесу капсулювання для конкретних систем, встановлення гідродинамічних, тепломасообмінних характеристик процесу (коефіцієнтів тепло- та масовіддачі), розроблення математичної моделі, яка б дозволила прогнозувати процес та якість готової продукції. Результати цих досліджень і складають зміст 3 розділу дисертаційної роботи. В подальшому із використанням цих даних досліджувалась кінетика процесу капсулювання, розроблявся алгоритм розрахунку процесу.

Оскільки інтенсивність тепломасообміну капсулювання залежить від фізико-хімічних властивостей речовин, що приймають участь в процесі, необхідним є визначення кінетичних параметрів відносно речовин, які використовуються для створення капсульованих мінеральних добрив.

Найбільш достовірними є величини, отримані з використанням експериментальних досліджень на реальних об'єктах.

### **3.1. Фізична модель процесу капсулювання твердого дисперсного матеріалу плівкоутворювальними розчинами у стані псевдозрідження**

Капсулювання дисперсного матеріалу у стані псевдозрідження розчином плівкоутворювальної композиції супроводжується сумісним перебігом процесів взаємодії між повітрям, яке виконує роль зріджувального агенту та теплоносія, твердими частинками та рідиною, яка постійно подається у робочу зону апарата. Схематично дана взаємодія наведена на рис.3.1.

Частинка твердого матеріалу підтримується у завислому стані повітрям, яке прикладає до її поверхні певну силу  $F_{нов}$ , величина якої зрівноважує силу земного тяжіння  $F_g$ . Рух частинок у робочій зоні апарата призводить до співударянь між ними та стінками апарата. На поверхню частинок наноситься плівкоутворювальний розчин. Під дією теплової енергії, яка передається від зріджуючого повітря із температурою  $t_{нов}$  до поверхні частинок із температурою  $t_ч$ , відбувається випаровування розчинника та затвердіння матеріалу оболонки. Пара розчинника відводиться від поверхні частинок зріджувальним повітрям і викидається із робочої зони апарата. Інтенсивність процесу теплообміну між повітрям та твердим матеріалом характеризується коефіцієнтом тепловіддачі  $\alpha$ , а видалення пари розчинника – коефіцієнтом масовіддачі  $\beta$ . Плівкоутворювач, який знаходиться на поверхні частинок змінює реологічні властивості твердого матеріалу, що призводить до зміни гідродинамічних параметрів роботи апарата.

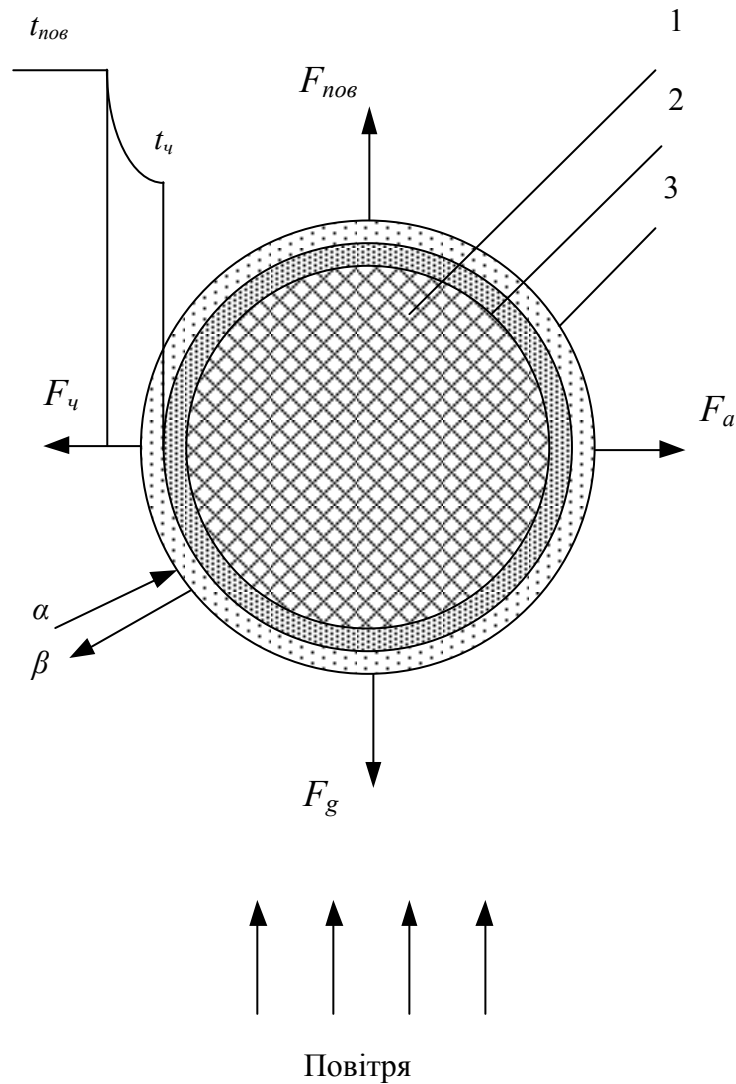


Рисунок 3.1 - Схема взаємодії між частинкою твердого матеріалу зріджуваним повітрям та плівкоутворювальним розчином: 1-ядро частинки, 2-оболонка, 3-плівкоутворювальний розчин

Для встановлення величини основних технологічних параметрів роботи установки із врахуванням специфіки взаємодії у системі тверда фаза – рідина – повітря та фізико-хімічних властивостей матеріалів, проводили теоретичні та експериментальні дослідження гідродинаміки, тепло- та масообміну під час капсулювання гранульованої нітроамфоски розробленою плівкоутворювальною композицією палигорськіт - бурякова меляса - вода.



### **3.2. Гідродинаміка системи тверде тіло – рідина – газ під час нанесення покриття у псевдозрідженому стані**

Як зазначалось вище, під час капсулювання в апаратах псевдозрідженого шару утворюється система з трьома взаємодіючими компонентами, які перебувають в різних агрегатних станах: тверде тіло – рідина – газ, що впливає на швидкість та напір зріджувального повітря. зміна цих показників у порівнянні із сухим шаром відбувається за рахунок покриття, яке змінює фізичні параметри твердого матеріалу, що впливають на гідродинаміку, - густину і розміри. Гідродинамічний режим псевдозрідженого шару є одним із визначальних параметрів тепло- масообміну при капсулюванні дисперсного матеріалу. Теоретичні розрахунки на основі отриманих іншими авторами залежностей дають похибку до 27 % [90]. Для більш точних розрахунків використовують залежності, отримані на основі експериментальних досліджень.

Вивчення впливу рідкої фази на гідродинамічні параметри псевдозрідженого шару здійснювали в апараті, опис якого приведений в п.2.6. Спочатку досліджували вплив рідкої фази, як третього компонента псевдозрідженої системи. Для порівняння результатів визначали опір шару в залежності від швидкості повітря без зрошення частинок рідиною. Замірювання контрольних величин здійснювали після виходу апарату на стаціонарний режим роботи. Під час роботи розпилюючого пристрою збільшується кількість, а відповідно, і швидкість газового потоку за рахунок стисненого повітря, яке подається до форсунки. З метою зменшення впливу даного фактора, при вимірюваннях параметрів сухого шару включали подачі стисненого повітря.

Для визначення впливу рідкої фази, після вимірювання, включали насос подачі 10%(мас) водної суспензії суміші палигорськіт-меляса. Так як на випаровування рідини витрачається енергія, то відповідно на виході з

шару зменшується температура повітря, яка в свою чергу впливає на його об'ємну витрату. Після виходу з шару також збільшується об'єм газового потоку за рахунок пари розчинника. Ці два фактори впливають на швидкість повітря. З метою зменшення похибки отриманих результатів, в даному випадку вимірювання швидкості псевдозріджуючого повітря здійснювали під газорозподільною решіткою.

Опір шару визначали за допомогою U-подібного манометра, заповненого дистильованою водою. Вимірювання висоти шару проводили візуально за допомогою лінійки, нанесеної на прозорий корпус апарата.

Отримані залежності опору шару гранульованої нітроамофоски під час капсулювання водною суспензією палигорськіт – бурякова меляса від швидкості зріджуючого повітря за різної інтенсивності зрошення наведені на рис.3.2, числові значення у додатку В.

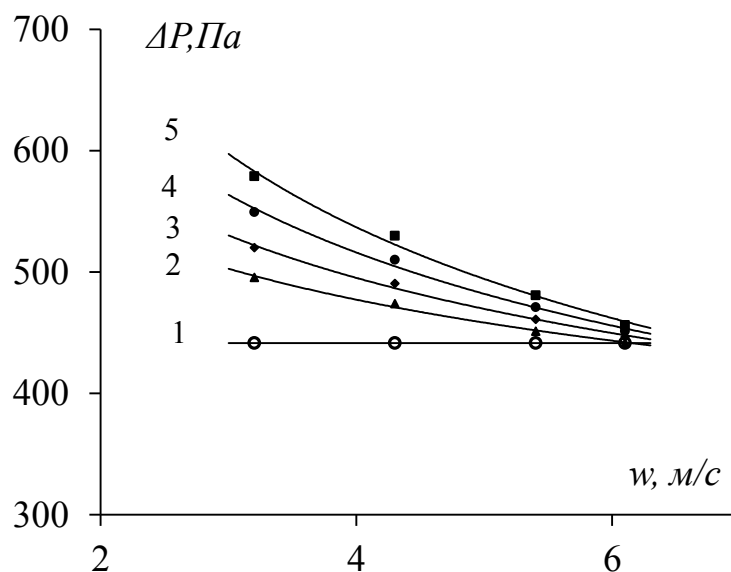


Рисунок 3.2 - Залежності опору  $\Delta P$  (Па) шару гранульованої нітроамофоски у стані псевдо зрідження від швидкості повітря  $w$  (м/с) за різної витрати плівкоутворювача  $G_c$  (кг/кг·с): 1 – 0; 2 – 0,0006; 3 – 0,00075; 4 – 0,0009; 5 – 0,0012

Функціональна залежність гідравлічного опору шару дисперсного матеріалу у стані псевдозрідження від швидкості зріджуючого повітря під час капсулювання (рис.3.2), на відміну від сухого матеріалу, пояснюється наявністю на поверхні частинок плівкоутворювального розчину. Плівкоутворювальний розчин змінює реологічні властивості шару матеріалу, як зазначено вище, в силу збільшення сил злипання між частинками. Як видно із рис.3.2 збільшення швидкості зріджуючого повітря та зменшення витрати плівкоутворювача зменшує різницю між опором зрошеного та сухого шару дисперсного матеріалу. Це можна пояснити зменшенням площі поверхні частинок, на якій знаходиться плівкоутворювальний розчин. У міру випаровування розчинника з поверхні частинок та затвердівання матеріалу оболонки, інтенсивність якого залежить від швидкості зріджуючого повітря, властивості шару дисперсного матеріалу наближаються до класичного уявлення про гідродинаміку двохкомпонентних псевдозріджених систем.

Обробку експериментальних результатів проводимо за методикою, наведеною у роботі [63], згідно якої отримані результати представляємо у вигляді залежностей безрозмірних величин (рис.3.3):

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P} = f\left(\frac{w_p}{w}\right) \quad (3.1)$$

де  $\Delta P_p$ ,  $\Delta P$  – опір, відповідно, зрошеного і сухого шару матеріалу, Па;  $w_p$  – швидкість рідини на виході із розпилювального пристрою, м/с, визначається із рівняння:

$$w_p = \frac{V_p}{S} \quad (3.2)$$

де  $S$  – площа поперечного сопла розпилювального пристрою, м<sup>2</sup>.

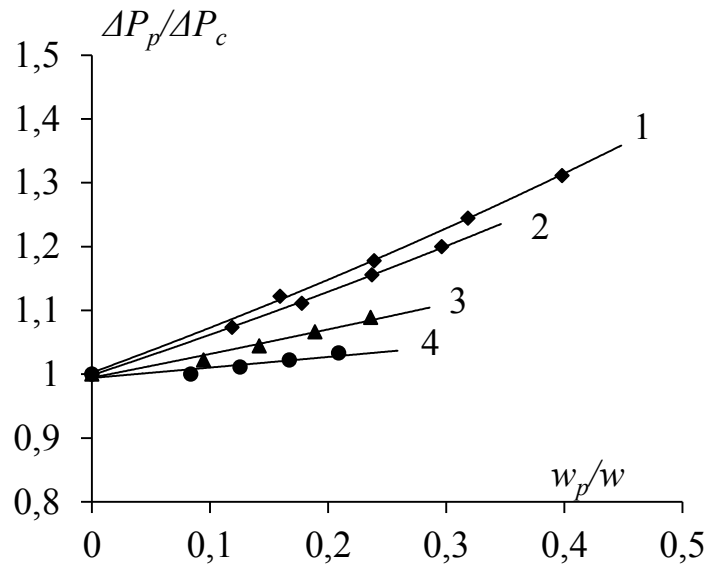


Рисунок 3.3 - Графічна залежність  $\Delta P_p/\Delta P_c = f(w_p/w)$  для шару нітроамфоски в стані псевдо зрідження за різної швидкості повітря (м/с):  
1 – 3,2; 2 – 4,3; 3 – 5,4; 4 – 6,1

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

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = A \cdot \exp\left(\frac{w_p}{w} B\right) \quad (3.3)$$

Значення констант  $A$  і  $B$  знаходимо провівши відповідну апроксимацію експериментальних даних (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 - Значення констант  $A$  і  $B$

$w, \text{ м/с}$	$A$	$B$
3,2	1,002	0,677
4,3	0,998	0,614
5,4	0,995	0,366
6,1	0,994	0,162

Значення константи  $A$  для різних значень швидкості є практично однаковою і приблизно дорівнює одиниці. З метою встановлення залежності константи  $B$  від швидкості повітря, будували графік, наведений на рис.3.4.

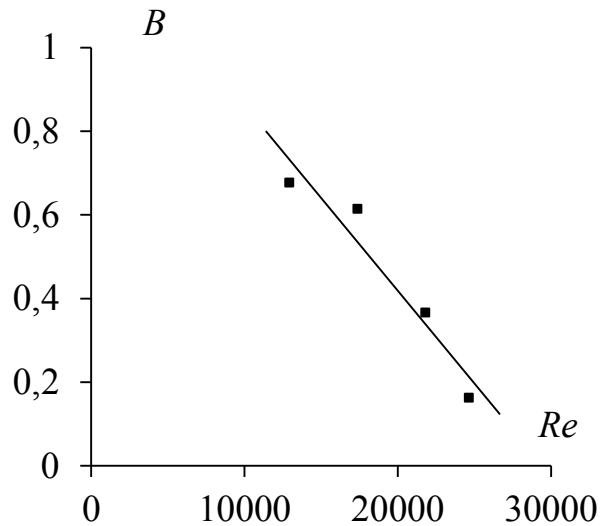


Рисунок 3.4 - Залежність константи  $B$  від швидкості повітря для шару нітроамфоски в стані псевдо зрідження

На основі побудованого графіка (рис.3.4) отримали рівняння залежності константи  $B$  від швидкості зріджуючого повітря:

$$B = -0,00004w + 1,306 \quad . \quad (3.4)$$

Підставивши отримані залежності у формулу (3.3), отримуємо рівняння для розрахунку зміни гідравлічного опору шару матеріалу в стані псевдозрідження в умовах зрошення в залежності від витрати рідини та швидкості псевдозріджуючого повітря:

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = \exp\left(\frac{w_p}{w}(-0,00004w + 1,306)\right) \quad . \quad (3.5)$$

За рівнянням (3.5), проводимо теоретичний розрахунок величини  $\Delta P_p/\Delta P_c$  у залежності від витрати рідини та фіктивної швидкості зріджуючого повітря. Порівняння розрахункових та експериментальних даних залежності  $\Delta P_p/\Delta P_c = f(w_p/w)$  наведено у графічному виді на рис.3.5.

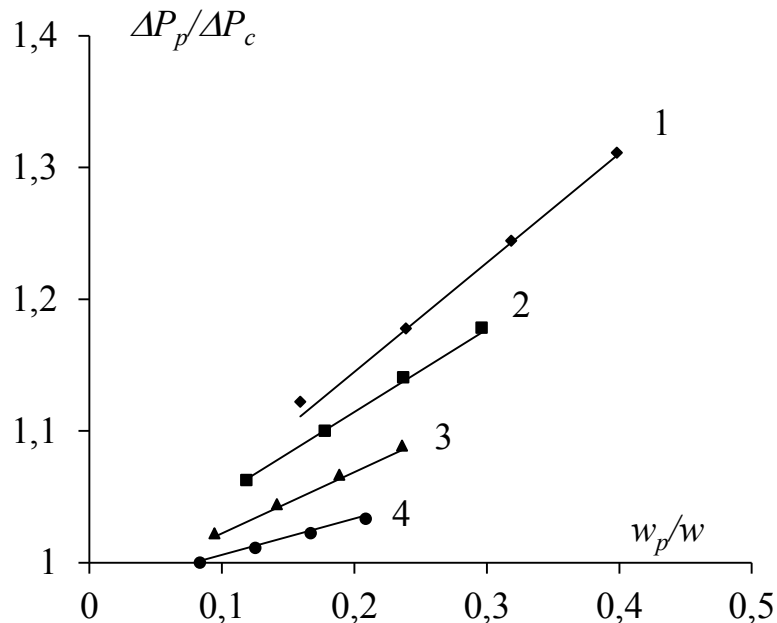


Рисунок 3.5 - Порівняння розрахункових та експериментальних даних залежності  $\Delta P_p/\Delta P_c = f(w_p/w)$  для шару нітроамофоски (точки - експериментальні дані, лінії - розрахункові) за різної швидкості повітря (м/с): 1 - 3,2; 2 - 4,3; 3 - 5,4; 4 - 6,1

Середньо квадратичне відхилення експериментальних та теоретичних значень  $\Delta P_p/\Delta P_c$  коливається в межах 5,2÷9,1%. Розбіжність експериментальних і теоретичних даних розрахованих за допомогою узагальнюючого рівняння, отриманого для водних розчинів плівкоутворювачів у роботі [63], у випадку капсулювання нітроамофоски лежить в межах 10,7÷12,%. Отже, рівняння (3.5), отримане для системи нітроамофоска - палигорськіт - меляса забезпечує більшу точність теоретичних розрахунків гідравлічного опору шару гранульованої

нітроамофоски під час капсулювання її водною суспензією суміші палигорськіт-меляса.

### 3.3. Закономірності теплообміну процесу капсулювання в стані псевдозрідження

Процес теплообміну під час капсулювання дисперсного матеріалу в псевдозрідженному стані відрізняється від сушіння чи простого нагрівання (охолодження) наявністю на поверхні частинок розчину плівкоутворювальної композиції, який постійно подається у шар матеріалу. В процесі капсулювання тепло витрачається на нагрівання і випаровування води з поверхні частинок.

Для теоретичного аналізу приймаємо, що робоча зона апарату ізольована і втрати тепла в навколишнє середовище відсутні. Виходячи з цього, кількість тепла  $Q_{роз}$  (Вт), яка витрачається на нагрівання та випаровування води буде дорівнювати [109]:

$$Q_{роз} = G_{нов} C_{нов} (t_{вх} - t_{вих}) \quad . \quad (3.6)$$

де  $G_{нов}$  – витрата зріджуючого повітря, кг/с;

$C_{нов}$  – теплоємність зріджуючого повітря, Дж/кг·К;

$t_{вх}$ ,  $t_{вих}$  – температура зріджуючого повітря, відповідно, на вході і на виході робочої зони апарату, °С.

Кількість тепла, яка використовується на нагрівання та випаровування рідкого дисперсійного середовища (води), може бути визначена за допомогою системи рівнянь:

$$\begin{cases} Q_{нагр} = G_{роз} C_{роз} (t_{роз} - t_{пр}) \\ Q_{вип} = G_{роз} r_{роз} \end{cases} \quad (3.7)$$

де  $G_{роз}$  – витрата рідкого дисперсійного середовища (води), кг/с;

$C_{роз}$  – теплоємність рідкого дисперсійного середовища (води), Дж/кгК;

$t_{роз}$  – температура плівкоутворюючої суспензії на поверхні частинок, °С;

$t_{пр}$  – початкова температура плівкоутворюючої суспензії, °С;

$r_{роз}$  – питома теплота пароутворення рідкого дисперсійного середовища (води), Дж/кг.

Приймаємо, що температура поверхні частинки, на якій формується оболонка приблизно дорівнює температурі плівкоутворюючої суспензії на ній.

Коефіцієнт тепловіддачі від поверхні частинок дисперсного матеріалу можна визначити за рівнянням:

$$Q = \alpha \bar{F} (\bar{t}_{нов} - t_ч) \quad (3.8)$$

де  $\bar{F}$  - середня площа теплообміну в процесі капсулювання, м<sup>2</sup>;

$\bar{t}_{нов}$  - середня температура повітря в робочій зоні апарату, °С;

$\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/м<sup>2</sup>К;

$t_ч$  – температура поверхні частинки, °С.

Розмір частинки в процесі капсулювання змінюється на величину покриття, товщина якого зростає. Це призводить до збільшення площі поверхні частинки. В початковий момент часу площа частинок кулястої форми визначається за рівнянням:

$$F_o = N_ч \pi d_o^2 \quad (3.9)$$



де  $N_q$  – кількість частинок у шарі матеріалу, шт.;

$d_o$  – початковий середній діаметр частинок, м.

Об'єм плівки  $V_{пл}^\tau$  (м<sup>3</sup>) на поверхні частинок в будь-який момент часу  $\tau$ :

$$V_{пл}^\tau = \rho_{пл} m_c \tau \quad , \quad (3.10)$$

де  $\rho_{пол}$  – густина плівки, кг/м<sup>3</sup>;

$m_c$  – масова витрата плівкутворювача, кг/с.

Виразимо об'єм плівки на поверхні частинок в будь-який момент часу через їх геометричні розміри:

$$V_{пол}^\tau = \frac{m_\tau}{\rho_{пол}} = N_q \pi d_o^2 (\Delta d) \quad , \quad (3.11)$$

де  $\Delta d$  – товщина плівки на поверхні частинки в будь-який момент часу, м.

Виразивши  $\Delta d$  із рівняння (3.11), отримаємо:

$$\Delta d = \frac{V_{пол}^\tau}{N_q \pi d_o^2} = \frac{m_\tau}{\rho_{пол} \pi d_o^2} \quad . \quad (3.12)$$

Знаючи товщину плівки в будь-який момент часу, визначаємо загальний розмір частинок:

$$d_\tau = d_o + \Delta d \quad . \quad (3.13)$$

Тоді площа поверхні, відповідно, буде дорівнювати:

$$F_\tau = N_q \pi d_\tau^2 \quad . \quad (3.14)$$

За умови повної теплоізоляції робочої зони апарату можемо прирівняти праві частини рівняння (3.6) і системи (3.7):

$$G_{нов} C_{нов} (t_{вх} - t_{вих}) = G_{роз} [C_{роз} (t_{роз} - t_{np}) + r_{роз}] \quad . \quad (3.15)$$

З рівняння (3.15) отримуємо залежність для розрахунку температури рідкого дисперсійного середовища (води) на поверхні частинки:

$$t_{роз} = \frac{G_{нов} C_{нов} (t_{вх} - t_{вих}) + G_{роз} (C_{роз} t_{np} - r_{роз})}{G_{роз} C_{роз}} \quad . \quad (3.16)$$

Рівняння (3.6), (3.8) і (3.16) утворюють систему, яка дозволяє розрахувати усереднений із вистою шару матеріалу коефіцієнт тепловіддачі від зріджуючого повітря до поверхні частинок, на якій формується покриття (плівка).

### 3.4. Масообмін процесу капсулювання

Створена палигорськітом на поверхні частинки дисперсного матеріалу плівка формується в процесі випаровування рідкого дисперсійного середовища (води) з плівкоутворюючої суспензії. Швидкість випаровування рідкого дисперсійного середовища (води) визначає інтенсивність подачі плівкоутворюючої суспензії в шар матеріалу, а відповідно і тривалість проведення процесу капсулювання.

Швидкість випаровування рідкого дисперсійного середовища (води) з поверхні частинки можна описати за кінетичним рівнянням:

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta F_{\tau} (\rho_{нас} - \rho) \quad , \quad (3.17)$$

де  $M$  – маса випареного рідкого дисперсійного середовища (води), кг;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі пари рідкого дисперсійного середовища (води) від поверхні частинки в середовище псевдозріджуючого агента,

$\rho_{нас}$  – густина пари рідкого дисперсійного середовища (води) в стані насичення за умов процесу, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho$  – дійсна густина рідкого дисперсійного середовища (води) в робочій зоні апарату, кг/м<sup>3</sup>.

Замінивши диференціали кінцевою різницею, з рівняння (3.17) визначаємо коефіцієнт масовіддачі:

$$\beta = \frac{\Delta M}{F_{\tau} \Delta \tau (\rho_{нас} - \rho)} \quad . \quad (3.18)$$

За величиною коефіцієнту  $\beta$  визначаємо максимальну кількість розчинника  $M$ , яка може бути видалена із поверхні частинок. На основі цього визначаємо витрату плівкоутворюючої суспензії, за якої кількість поданої у складі суспензії води не повинна перевищувати значення  $M$ , що дозволить за максимальної продуктивності процесу капсулювання отримувати матеріали заданих властивостей.

### **3.5. Експериментальні дослідження тепломасообміну процесу капсулювання та узагальнення отриманих результатів**

Для проведення експериментальних досліджень використовували гранульовану нітроамофоску. Як плівкоутворююча композиція

використовувалась суміш палигорськіту з мелясою буряковою із співвідношенням 5:4.

Експериментальні дослідження проводили в апараті псевдозрідженого шару циліндричного типу. В апарат завантажували частинки визначеної маси та кількості. Після завантаження частинок установку прогрівали до робочої температури, по досягненні якої включали подачу плівкоутворювальної суспензії з фіксованою об'ємною швидкістю. Вимірювання температури зріджуючого повітря на вході у робочу зону апарата і за шаром дисперсного матеріалу проводили за допомогою 7-ми каналного інтелектуального перетворювача ПВІ-0298 з виводом інформації на ПК. Границя допустимої основної зведеної похибки перетворювача  $\pm 0,25\%$ , час опитування всіх каналів не більше 3,5 с.

Для проведення експериментальних досліджень використовували водну суспензію плівкоутворювача. Вміст водяної пари у відпрацьованому зріджувальному повітрі контролювали приладом, який визначав відносну вологість, що є співвідношенням дійсної густини пари до густини в стані насичення:

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_{нас}} \quad (3.19)$$

Переписавши рівняння (3.18) з врахуванням (3.19), отримаємо:

$$\beta = \frac{\Delta M}{F_{\tau} \Delta \tau (1 - \varphi) \rho_{нас}} \quad (3.20)$$

Вихідні параметри проведення експериментальних досліджень та їх результати наведені в таблиці № 3.2. Представлені експериментальні результати є усередненими даними 5-ти паралельних дослідів.

Таблиця № 3.2 - Результати експериментальних досліджень тепломасообміну під час капсулювання нітроамофоски водною суспензією суміші палигорськіт-меляса

№	Величина	Розмір-ність	Позна-чення	Числове значення			
1.	Маса завантаженого матеріалу	кг	$M_v$	0,4			
2.	Середній діаметр частинок	$m \times 10^3$	$d$	2,13			
3.	Кількість частинок нітроамофоски	шт	$N_v$	41240			
4.	Початкова температура плівкоутворюючого розчину	°C	$t_{np}$	18			
5.	Температура повітря на вході в робочу зону апарату	°C	$t_{вх}$	75			
6.	Витрата плівкоутворюючого розчину	кг/с×кг	$G_p$	0,0054			
7.	Фіктивна швидкість зріджуючого повітря	м/с	$w$	3,2	4,3	5,4	6,1
8.	Температура повітря на виході з робочої зони апарату	°C	$t_{вих}$	51,4	59,1	62,7	65,9
9.	Відносна вологість повітря на виході з апарату	%(°C)	$\varphi$	23	19	16	14

Із використанням експериментальних результатів проводили розрахунок значення коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$  від зріджуючого повітря до поверхні

частинок матеріалу, на якій формується покриття, за використанням рівнянь (3.6), (3.8) і (3.16). Результати розрахунку наведені у додатку Г1 і у графічному виді на рис. 3.6. Отримана залежність показує, що із зростанням швидкості повітря збільшується інтенсивність теплообміну, що корелюється із результатами досліджень теплообміну у дисперсних середовищах інших авторів [17, 20, 58, 63, 67].

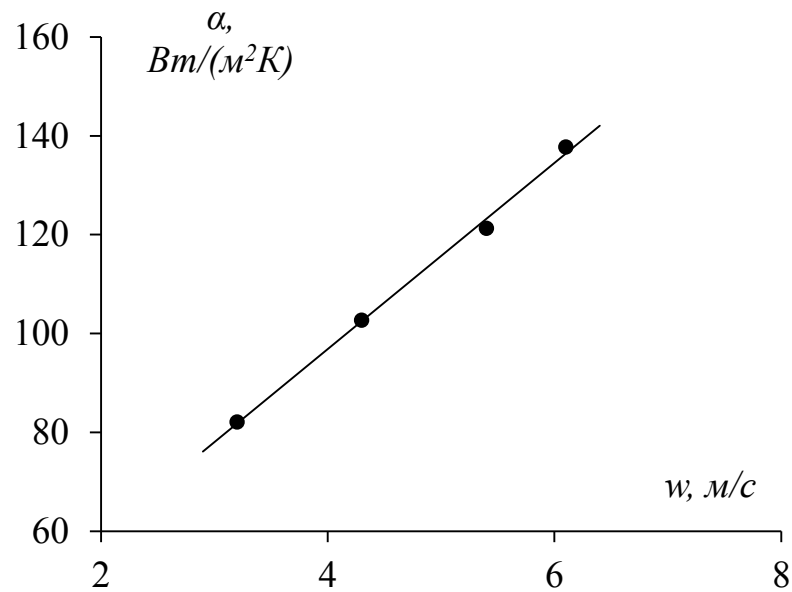


Рисунок 3.6 - Залежність коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha$  від фіктивної швидкості зріджуючого повітря  $w$  для процесу капсулювання нітроамофоски водною суспензією палигорськіт-меляса

Отримані значення коефіцієнтів тепловіддачі є усередненими для всієї висоти шару.

Узагальнення експериментальних результатів проводилось за рівнянням [11, 108]:

$$Nu_e = A \times Re_e^n \times Pr^m \quad (3.21)$$

Враховуючи, що фізичні параметри повітря змінювалися у вузькому діапазоні, приймаємо  $Nu_e \sim Pr^{0,33}$  [75]. Для визначення невідомих коефіцієнтів

«A» і «n» рівняння (3.21) експериментальні значення зображали залежністю  $Nu_e/Pr^{0,33}=f(Re_e)$  в логарифмічній системі координат (рис.3.7).

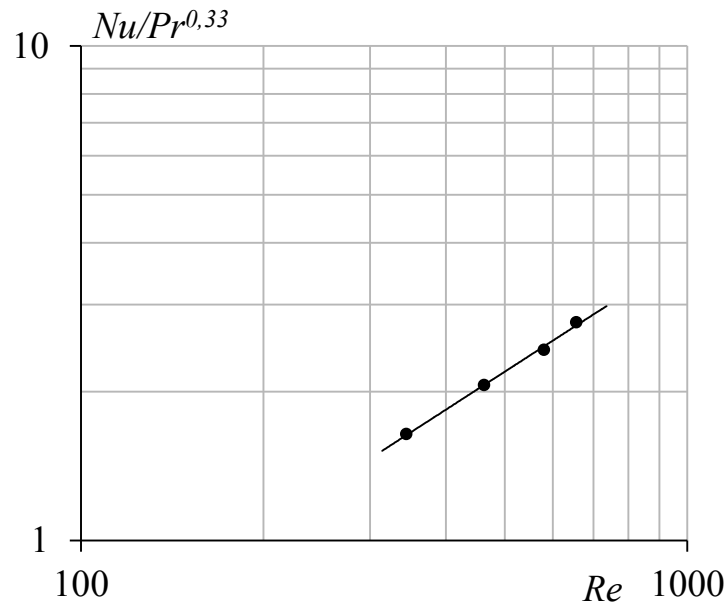


Рисунок 3.7 - Узагальнення результатів експериментального визначення коефіцієнтів тепловіддачі процесу капсулювання нітроамофоски водною суспензією палигорськіт-меляса

Узагальнення експериментальних значень дозволило представити залежність (3.21) для визначення коефіцієнту тепловіддачі під час капсулювання нітроамофоски в стані псевдозрідження:

$$Nu = 0,017Re^{0,8}Pr^{0,33} \quad (3.22)$$

Відносна похибка між експериментальними значеннями і розрахованими за залежністю (3.22) не перевищує 10,1%.

За результатами експериментальних досліджень (табл.3.2) із використанням рівнянням (3.20) розраховували значення коефіцієнту масовіддачі водяної пари від поверхні частинки в середовище зріджуючого повітря. Результати розрахунків значень коефіцієнтів масовіддачі водяної

пари від поверхні частинок  $\beta$  від фіктивної швидкості зріджуючого повітря  $w$  наведено у додатку Г2 і у графічному виді на рис. 3.8.

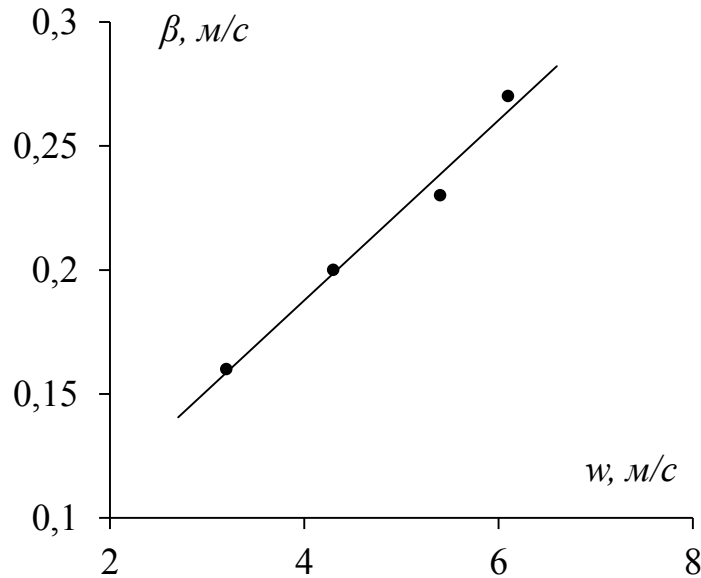


Рисунок 3.8 - Залежність коефіцієнту масовіддачі водяної пари від фіктивної швидкості зріджуючого повітря

Для узагальнення отриманих результатів коефіцієнти масовіддачі представляли у вигляді безрозмірних комплексів  $Sh$ ,  $Sc$  у залежності від числа  $Re$  [75]:

$$Sh = A \cdot Sc^n \cdot Re^m \quad (3.23)$$

де  $Sh = \frac{\beta d_e}{D}$  – критерій Шервуда;

$D$  – коефіцієнт дифузії парів розчинника у повітрі;

$Sc = \frac{v}{D}$  – критерій Шмідта.

Аналогічно, як і для теплообміну, враховуючи те, що фізичні параметри повітря змінювалися незначно, згідно рекомендацій [73,78] приймали, що  $Sh \sim Sc^{0,33}$ .



Невідомі значення коефіцієнтів  $A$ ,  $n$ ,  $m$  визначали із графічної залежності  $Sh/Sc^{0,33} = f(Re)$ , отриманої на основі експериментальних даних (рис.3.9).

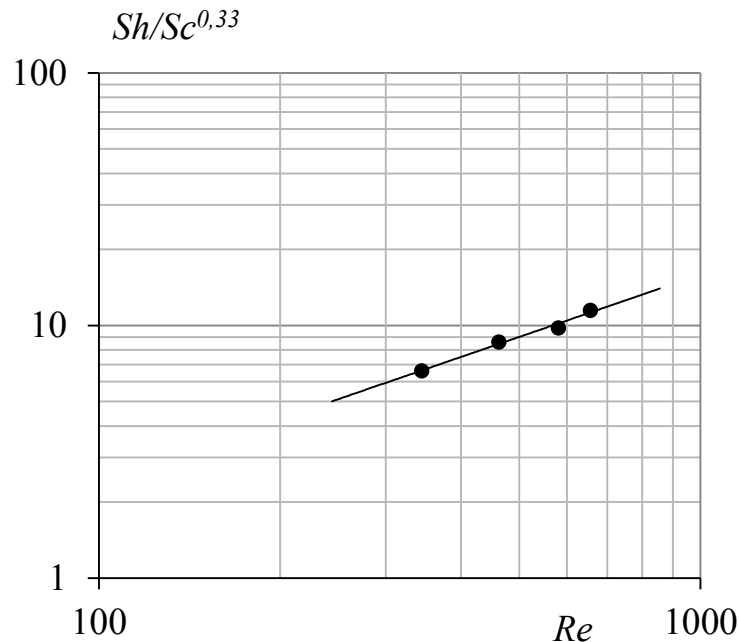


Рисунок 3.9 - Узагальнення результатів експериментального визначення коефіцієнтів масовіддачі процесу капсулювання нітроаммофоски водною суспензією палигорськіт-меляса

Узагальнення експериментальних значень дозволило представити залежність (3.23) для визначення коефіцієнту масовіддачі під час капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдозрідження:

$$Sh = 0,056Re^{0,8}Sc^{0,33} \quad (3.24)$$

Відносна похибка між експериментальними значеннями і розрахованими за залежністю (3.24) не перевищує 10,7%.

Як зазначалося вище, під час капсулювання в стані псевдозрідження розчинами плівкоутворюючих композицій одночасно проходить тепловіддача від зріджувального повітря до поверхні частинок матеріалу та

масовіддача водяної пари у середовище зріджувального повітря. Обидва процеси належать до конвективних, які характеризуються залежністю густини потоку тепла чи маси від поверхні матеріалу, різниці температур або концентрацій. Обидва процеси характеризуються коефіцієнтами тепловіддачі  $\alpha$  та масовіддачі  $\beta$ . Основний вплив на величини даних коефіцієнтів має динаміка омивання частинок повітряним потоком, яка оцінюється числом  $Re$ . Раніше проведені узагальнення експериментальних даних тепло та масообміну критеріальними залежностями показали їх подібність між собою, характеризуються однаковими показниками степеня при числі Рейнольдса, що корелюється із аналогічними результатами інших авторів [63, 67], і підтверджує гіпотезу про однаковий вплив гідродинаміки на коефіцієнти тепло- і масовіддачі. Для ілюстрації приведеного твердження на одному рисунку приводимо графічну залежність  $Nu/Pr^{0,33} = f(Re)$  та  $Sh/Sc^{0,33} = f(Re)$  (рис.3.10). Паралельне розташування ліній теплообміну 1 і масообміну 2 вказує на однакову залежність даних процесів від величини критерію  $Re$ .

Для визначення аналогії між процесами тепло- та масообміну у роботі [63] отримане рівняння:

$$\beta = \frac{A_\beta}{A_\alpha} \frac{a}{c \cdot p} Le^{0,67} \quad . \quad (3.25)$$

де  $A_\alpha$  і  $A_\beta$  - константи в критеріальних залежностях для визначення, відповідно, коефіцієнтів тепло і масовіддачі;

$$D/a = Le - \text{число Л'юїса.}$$

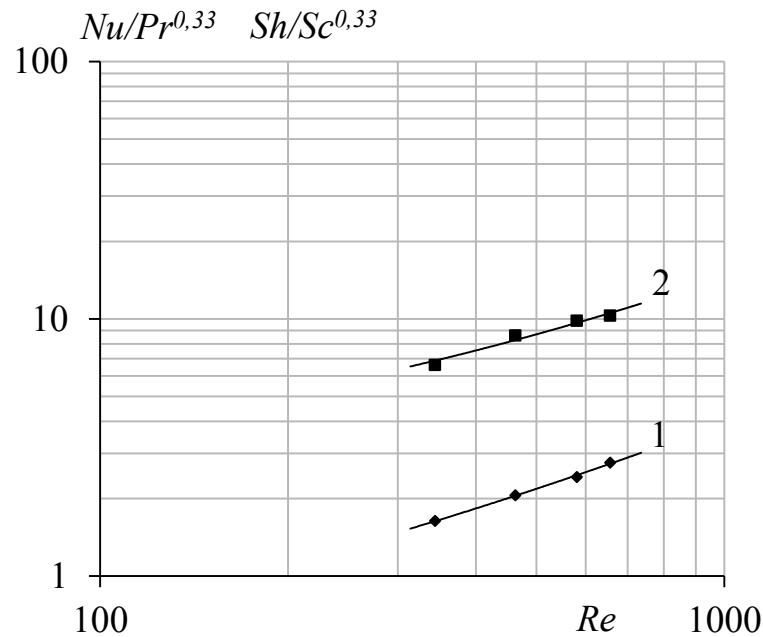


Рисунок 3.10 - Узагальнення тепло (лінія 1) та масообміну (лінія 2) процесу капсулювання нітроамофоски в стані псевдозрідження водною суспензією палигорськіт-меляса

Підставивши у (3.25) відповідні значення констант  $A_\alpha$  і  $A_\beta$  із рівнянь (3.22) і (3.24), отримуємо рівняння, яке дає змогу розраховувати значення коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  якщо відоме значення коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$ :

$$\beta = 3,29 \frac{\alpha}{c \cdot \rho} Le^{0,67} \quad . \quad (3.26)$$

### 3.6.Висновки до розділу 3 дисертаційної роботи

Отримана математична залежність (3.6) для розрахунку гідравлічного опору шару нітроамофоски в залежності від інтенсивності зрошення плівкоутворювальною композицією і швидкості псевдозріджуючого повітря дає змогу коригувати встановлені технологічні параметри процесу капсулювання для забезпечення оптимальних умов покриття.

Отримані розрахункові залежності (3.22), (3.24) дозволяють визначити з необхідною для проектних розрахунків точністю коефіцієнти тепловіддачі і масовіддачі процесу капсулювання гранульованої нітроамофоски в стані псевдозрідження.

Визначено константу у рівнянні (3.26) для розрахунку коефіцієнту масовіддачі, коли відомий коефіцієнт тепловіддачі.

Експериментальні та теоретичні результати, які приведені у цьому розділі детально висвітлені в публікаціях [109].

## РОЗДІЛ 4

### ТЕХНІЧНІ РІШЕННЯ ТА РОЗРАХУНКИ КАПСУЛЮВАННЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Нанесення плівкового покриття на поверхню дисперсного матеріалу є кінцевою стадією отримання речовин із заданими функціональними властивостями. Призначенням капсулювання є модифікація певних параметрів тих чи інших речовин. Визначальною складовою частиною кінцевого продукту є оболонка на поверхні дисперсного матеріалу. Якість покриття визначається фізико-хімічними властивостями плівкоутворюючої композиції та технологічними параметрами процесу капсулювання. Оболонка формується в умовах тепломасообміну між дисперсним матеріалом, плівкоутворювальною суспензією та зовнішнім середовищем, в якому відбувається нанесення цієї суспензії на частинки із створенням плівки в процесі її обезводнення. Викладені в розділі 4 експериментальні та теоретичні матеріали дозволяють розробити алгоритм розрахунку процесу, який в подальшому може використовуватись для розрахунку реальних процесів.

#### **4.1. Математична модель процесу капсулювання полідисперсного шару матеріалу**

Для розроблення математичної моделі процесу нанесення покриття дослідженого вище складу на поверхню шару частинок різного геометричного розміру приймаємо допущення, що частинки в шарі правильної кулястої форми. Це допущення згідно класифікації Ликова справедливе коли розміри досліджуваних частинок у трьох взаємно перпендикулярних напрямках рівні [110]. Схема частинки з відповідними позначеннями зображена на рис.4.1.

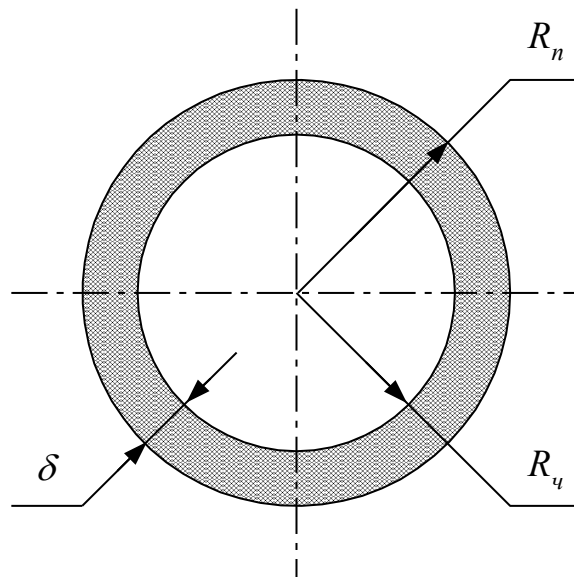


Рисунок 4.1 - Схема окремої частинки покритої плівкою

Приріст маси покриття на поверхні частинки можна виразити таким рівнянням:

$$\frac{dM}{d\tau} = k_p PC \quad , \quad (4.1)$$

де  $\tau$  – час нанесення покриття, с;

$P$  – витрата плівкоутворюючої суспензії, м<sup>3</sup>/с;

$C$  – концентрація плівкоутворюючої суспензії, кг/м<sup>3</sup>;

$k_p$  – коефіцієнт пропорційності, який враховує винос плівкоутворювача із робочої зони апарата та налипання на стінки корпусу;

$M$  – маса обезводненої композиції на основі дисперсного сорбенту на поверхні частинки, кг:

$$M = \rho_n V_n \quad , \quad (4.2)$$

де  $\rho_n$  – густина композиції на основі дисперсного палигорськіту на поверхні частинки, кг/м<sup>3</sup>;

$V_n$  – об’єм композиції на основі дисперсного палигорськіту на поверхні частинки, м<sup>3</sup>:

$$V_n = \frac{3}{4}\pi(R_n^3 - R_u^3) \quad . \quad (4.3)$$

Підставивши рівняння (4.2) в рівняння (4.3) отримаємо:

$$M = \frac{4}{3}\pi\rho_n(R_n^3 - R_u^3) \quad . \quad (4.4)$$

Для визначення зміни маси плівки на поверхні частинки продиференціюємо рівняння (4.4):

$$dM = 4\pi\rho_n R_n^2 dR \quad . \quad (4.5)$$

Підставивши рівняння (4.5) в рівняння (4.1) і розділивши перемінні величини, отримуємо:

$$4\pi\rho_n R_n^2 dR = k_p PC d\tau \quad . \quad (4.6)$$

Інтегруючи отримане рівняння у визначених межах, отримуємо:

$$4\pi\rho_n \int_{R_u}^{R_n} R^2 dR = k_p PC \int_0^{\tau} d\tau \quad . \quad (4.7)$$

Після інтегрування отримуємо:

$$\frac{4}{3}\pi(R_n^3 - R_c^3)\rho_n = k_p PC \tau \quad . \quad (4.8)$$

Товщина нанесеного покриття  $\delta$  визначається, згідно прийнятих позначень на схемі частинки (рис.4.1), з такого рівняння:

$$\delta = R_n - R_c \quad . \quad (4.9)$$

У реальних капсульованих речовин порядок відношення товщини оболонки  $\delta$  до радіусу частинки  $R$  пропорційний  $1 \cdot 10^{-3}$  [16, 37, 90]. Тому можемо знехтувати збільшенням площі поверхні частинки  $F$  ( $m^2$ ) у процесі капсулювання. На основі цього припущення рівняння (4.8) можемо записати у наступному виді:

$$\delta = \frac{k_p PC}{F \rho_n} \tau \quad . \quad (4.10)$$

Рівняння (4.10) описує залежність товщини покриття від часу процесу капсулювання.

Вводимо умову, що шар матеріалу складається з суміші частинок двох розмірів  $R_1$  і  $R_2$ , у кількості, відповідно,  $N_{c1}$  і  $N_{c2}$ . У процесі нанесення покриття сепарації не проходить, тобто всі частинки рівномірно розподілені в робочому об'ємі апарату.

Необхідною умовою якості капсулювання дисперсних матеріалів є рівномірне покриття на всіх частинках заданої товщини, що забезпечує прогнозовану кінетику вивільнення закапсульованої речовини. Інтенсивність вивільнення закапсульованої фази за всіх однакових умов визначається товщиною оболонки  $\delta$ . З метою забезпечення однакової інтенсивності вивільнення цільових компонентів із капсульованих частинок необхідно,



щоби вони були покриті оболонкою однакової товщини. Товщина покриття за всіх однакових умов залежить від кількості плівкоутворювальної суспензії, яка потрапляє на поверхню частинки. Під час розроблення математичної моделі процесу капсулювання вважали, що вся розпилена форсункою плівкоутворювальна суспензія рівномірно розподіляється по поверхні частинок, Оскільки, в досліджуваному випадку, дисперсний матеріал складається із суміші частинок різного геометричного розміру, відповідно загальна площа поверхні тепломасообміну складається із суми поверхонь цих частинок. Площу частинок можна, відповідно, визначити з рівняння:

$$F_1 = N_{v1} 4\pi R_1^2 \quad . \quad (4.11)$$

$$F_2 = N_{v2} 4\pi R_2^2 \quad . \quad (4.12)$$

У процесі нанесення покриття краплинка суспензії - плівкоутворювача зможе потрапити тільки на ту поверхню частинки, яка повернута до розпилюючої форсунки (рис.4.2). Тобто, для отримання полідисперсної суміші капсульованих частинок із однаковою товщиною оболонки, необхідно, щоби площа поверхні частинок різних розмірів була однаковою:  $F_1 = F_2$ .

На практиці створення даних умов можна здійснити шляхом розділення суміші на фракції однакових розмірів із подальшим капсулюванням монодисперсного шару. Однак, це не завжди є раціональним, оскільки зайві технологічні операції призводять до збільшення матеріальних затрат та, відповідно, подорожчання продукції. Виходячи з цього, актуальним є встановлення залежності між товщиною нанесеного покриття, співвідношення частинок різного розміру та геометричними розмірами частинок.

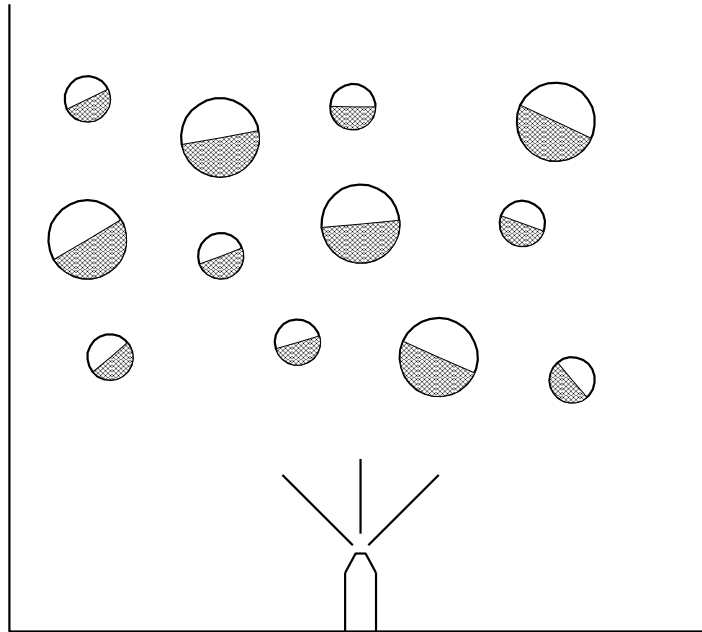


Рисунок 4.2 - Схема нашарування оболонки в зоні наповнення.

Виразимо, згідно прийнятого раніше співвідношення розмірів частинок,  $R_2$  через  $R_1$ :

$$R_2 = nR_1 \quad , \quad (4.13)$$

де  $n$  – коефіцієнт співвідношення, який вказує в скільки разів частинка розміром  $R_2$  більша або менша за  $R_1$ .

Виразимо в рівнянні (4.12)  $R_2$  через  $R_1$  згідно (4.13):

$$F_2 = N_{u2} 4\pi n^2 R_1^2 \quad . \quad (4.14)$$

Поділивши рівняння (4.11) на рівняння (4.14), після математичних спрощень отримуємо:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{N_{u1}}{N_{u2}} \frac{1}{n^2} \quad . \quad (4.15)$$

У випадку однакової площі поверхні частинок у суміші можна записати:

$$\frac{N_{v2}}{N_{v1}} = \frac{1}{n^2} \quad (4.16)$$

Отримані залежності показують, що для забезпечення однакової площі поверхні, а відповідно, і однакової товщини покриття кількість частинок розміром  $R_2$  повинна пропорційна співвідношенню розмірів частинок у другій степені, а саме в  $n^2$  разів бути більшою, якщо  $R_2 > R_1$ , або меншою, якщо  $R_2 < R_1$ .

З метою встановлення залежності між товщиною нанесеного покриття та геометричними розмірами частинок записуємо рівняння (4.10) відповідно для частинок  $R_2$  і  $R_1$  та визначивши їх співвідношення:

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{N_{v2} R_2^2}{N_{v1} R_1^2} \quad (4.17)$$

Аналіз рівняння (4.17) показує, що товщина оболонки у полідисперсній суміші є обернено пропорційна кількості частинок і їх радіусу у квадраті.

#### **4.2. Експериментальні дослідження процесу капсулювання суміші частинок різного дисперсного складу**

Експериментальні дослідження кінетики нарощування плівки із композиції на основі меляси та палигорськіту проводили на модельних частинках. Для цього використовували скляні кульки діаметром 1 і 2 мм. Коефіцієнт співвідношення розмірів у цьому випадку дорівнює  $n = 2$ . Для перевірки адекватності розробленої математичної моделі (рівняння (4.10))

реальному процесу проводили дослідження кінетики нарощування оболонки на частинки радіусом 1, 2 та 3 мм.

На скляні кульки покриття наносили використовуючи композицію палигорськит + меляса бурякова – зі співвідношенням 5:4. Процес здійснювали за витрати псевдозріджуючого повітря  $0,05 \text{ м}^3/\text{с}$ , температури  $75^\circ\text{C}$  та інтенсивності зрошення плівкоутворювальною суспензією  $20\div 25 \text{ мл/хв}$ . Тривалість капсулювання складала 5 год.

У процесі нанесення оболонки через кожну годину тривалості процесу відбирали 20 частинок. Частинки зважували на аналітичній вазі, поміщали в 4% водний розчин ПАВ та витримували на протязі 30 хв. для повного розчинення плівки. Потім частинки висушували в сушильній шафі за температури  $80^\circ\text{C}$  і знову зважували. За різницею результатів зважування проби визначали приріст маси покриття. Результати теоретичних розрахунків за формулою (4.10) і експериментальних досліджень кінетики нарощування оболонки в залежності від інтенсивності подачі плівкоутворюючої суспензії та розмірів частинок наведені у додатках Д1 і Д2, та у графічному виді, відповідно, на рис.4.3. та рис.4.4.

У процесі дослідження залежності товщини покриття плівкою на основі палигорськиту та меляси поверхні частинок від їх розмірів завантажували в апарат по 1000 шт. частинок окремо. Таким чином площа капсулювання відрізнялася і пропорційно цьому ми отримували різну товщину плівки. Деяке незначне відхилення експериментальних результатів від теоретичних можна пояснити частковим виносом краплинок плівкоутворюючої суспензії з апарату та осіданням його на стінках.

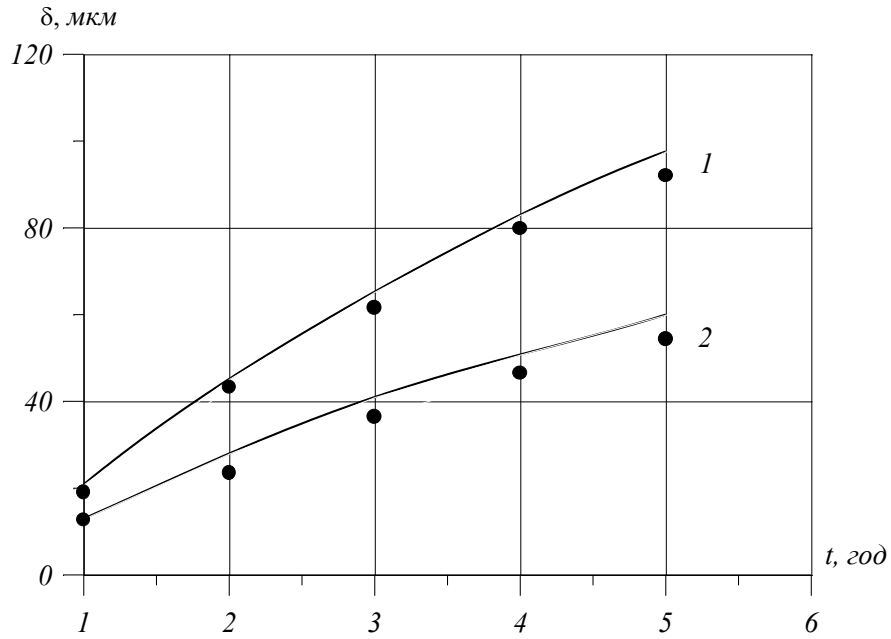


Рисунок 4.3 - Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) значень кінетики нарощування оболонки за різної інтенсивності подачі плівкоутворювальної суспензії, мл/хв.: 1 – 50, 2 – 20.

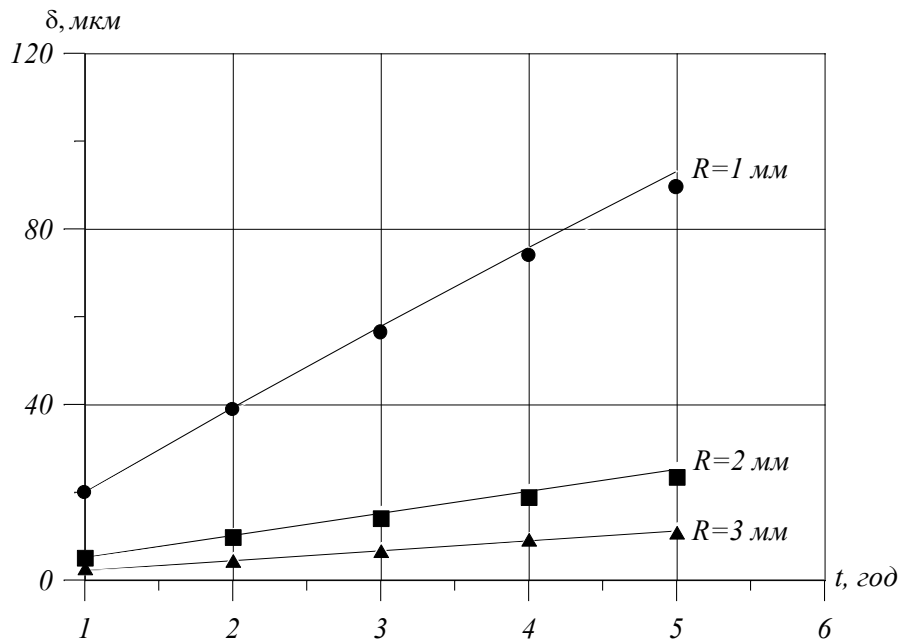


Рисунок 4.4 - Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) значень кінетики нарощування оболонки на частинки різного радіусу

Згідно отриманих даних товщина оболонки через 5 год. процесу складала для частинок радіусом 1 мм - 89 мкм, 2 мм – 24 мкм, 3 мм – 11 мкм (рис.4.4). Для монодисперсного шару отримали такі співвідношення:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{1}{2} = 0.5; \quad \frac{F_1}{F_2} = \frac{1}{4} = 0.25; \quad \frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{89}{24} = 3.7$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{2}{3} = 0.66; \quad \frac{F_1}{F_2} = \frac{4}{9} = 0.44; \quad \frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{24}{11} = 2.18$$

Відповідно до отриманих результатів можна стверджувати, що відношення товщини оболонки є обернено пропорційне відношенню площі поверхонь частинок в першій степені, а відношенню радіусів частинок обернено пропорційне відношенню площі поверхонь частинок в квадраті.

Для перевірки закономірностей капсулювання полідисперсних сумішей проводили дослідження шару, який складався з частинок розмірів 1 та 2 мм в кількості 500 шт кожної фракції. В процесі капсулювання через кожен годину відбирали по 20 частинок різних розмірів і визначали масу нанесеної на поверхню плівки. Результати досліджень представлені у додатку ДЗ і у графічному виді на рис.4.5.

Розрахунок значення середньоквадратичного відхилення показав, що ця величина коливається в межах 7÷11%.

Як видно з результатів проведених експериментальних досліджень, розроблена математична модель може бути використана для теоретичного розрахунку процесу капсулювання полідисперсного шару в апараті псевдозрідженого шару.

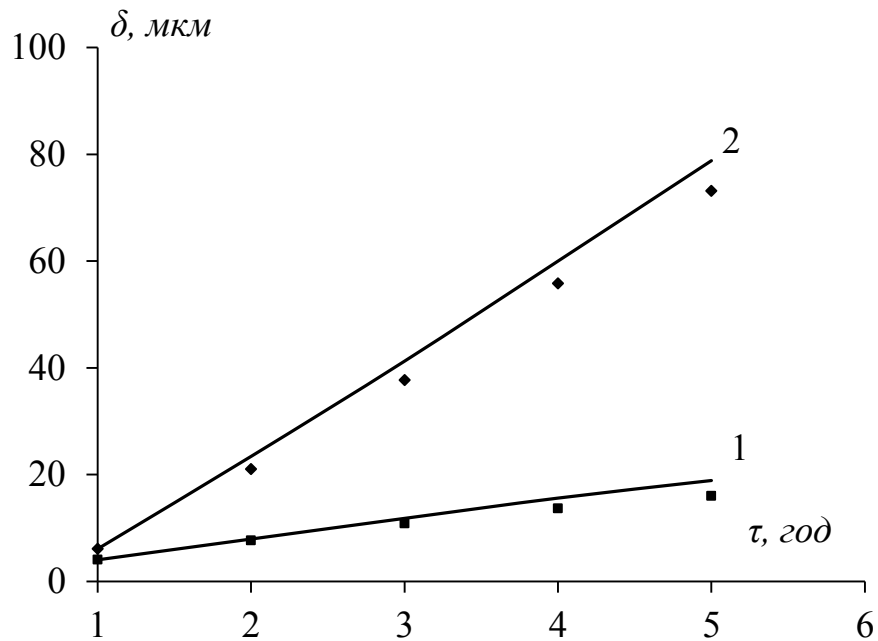


Рисунок 4.5 - Порівняння експериментальних (точки) та теоретичних (лінії) кінетичних кривих процесу нарощування оболонки із суміші палигорськіт - меляса на частинках різного радіусу, мм: 1 – 2, 2 – 1

#### 4.3. Алгоритм розрахунку технологічних параметрів капсулювання дисперсного матеріалу в апараті киплячого шару

Вихідними даними для здійснення розрахунку є:

- продуктивність апарату;
- товщина оболонки;
- теплофізичні властивості дисперсного матеріалу, плівкоутворюючої суспензії та псевдозріджуючого повітря.

Кінцевою метою розрахунку є визначення інтенсивності подачі плівкоутворюючої суспензії в шар матеріалу, швидкості та напору псевдозріджуючого повітря. Обмеженням щодо температурного режиму роботи установки є можливість закипання рідкої фази, що призведе до різкого погіршення якості покриття. В деяких випадках, в процесі

капсулювання термонестабільних речовин граничну температуру визначає збереження властивостей матеріалу.

**Визначення напору псевдозріджуючого повітря.** В стані стійкого псевдозрідження опір шару матеріалу залишається постійним, і розраховується для газового середовища за формулою [61]:

$$\Delta p = \rho g(1 - \varepsilon)h \quad , \quad (4.18)$$

де  $\rho$  – густина матеріалу, кг/м<sup>3</sup>;

$g$  – прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>;

$h$  – висота шару матеріалу, м.

Формула (4.18) стосується сухого шару матеріалу. У випадку капсулювання, як зазначалось вище, маємо шар, який складається з суміші частинок твердої та рідкої фази. Тому для точного визначення гідравлічного опору шару скористаємося отриманим у третьому розділі рівнянням (3.5). Розрахований за наведеними залежностями необхідний напір псевдозріджуючого повітря є одним із вихідних параметрів для підбору вентилятора.

**Визначення швидкості та витрати псевдозріджуючого повітря.** Фіктивна критична швидкість псевдозріджуючого агенту, за якої шар частинок переходить в киплячий стан визначається з критерію Рейнольдса [61]:

$$Re_{кр} = \frac{w_{кр} d_{ч}}{\nu_c} \quad , \quad (4.19)$$

де  $d_{ч}$  – діаметр частинки, м;

$\nu_c$  – кінематичний коефіцієнт в'язкості повітря, м<sup>2</sup>/с.



Критерій  $Re_{кр}$  можна визначити із критеріальної залежності:

$$Re_{кр} = \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}} \quad , \quad (4.20)$$

де  $Ar$  – критерій Архімеда, який для випадку псевдозрідження газами визначається за формулою [61]:

$$Ar = \frac{d^3 \rho_u g}{v_c^2 \rho_c} \quad , \quad (4.21)$$

де  $\rho_c$  - густина повітря за умов реалізації процесу, кг/м<sup>3</sup>.

Витрату зріджуючого повітря  $Q$  (м<sup>3</sup>/с) можна визначити за рівнянням витрати [61]:

$$Q = w \times f \quad , \quad (4.22)$$

де  $f$  - площа перетину потоку, м<sup>2</sup>:

$$f = \frac{\pi D_a^2}{4} \quad , \quad (4.23)$$

де  $D_a$  - діаметр апарата, м.

**Визначення маси разового завантаження дисперсного матеріалу в апарат.** Кількість матеріалу, що завантажується в апарат, повинна забезпечувати максимальну ефективність від експлуатації обладнання. Зниження вмісту матеріалу приводить до зменшення продуктивності, а перевищення - до утворення частинок з неякісним покриттям та виносу їх з апарату. Шар частинок в стані псевдозрідження повинен займати весь робочий об'єм апарату, що складає певну частину від загального. Оскільки

псевдозріджений шар частинок приймає властивості рідини, тобто займає весь об'єм посудини, в якій він знаходиться [6], то про заповнення частинками робочої зони апарату можна судити з висоти псевдозріджено шару.

Висота зваженого шару  $h$  (м) зв'язана з висотою нерухомого шару  $h_o$  (м) співвідношенням:

$$h = \frac{1 - \varepsilon_o}{1 - \varepsilon} h_o \quad (4.24)$$

де  $\varepsilon_o$  - порозність нерухомого шару частинок;

$\varepsilon$  - порозність рухомого шару частинок, яку можна розрахувати за формулою [61]:

$$\varepsilon = \left( \frac{18Re + 0,36Re^2}{Ar} \right)^{0,21} \quad (4.25)$$

Висоту нерухомого шару матеріалу можна визначити з його об'єму:

$$V_o = \frac{M_{\text{ч}}}{\rho_{\text{т}}} \varepsilon_o \quad (4.26)$$

Щоб пов'язати масу частинок в апараті з висотою шару, запишемо об'єм матеріалу через геометричні розміри:

$$V_o = \frac{\pi D_a^2}{4} h_o \quad (4.27)$$

Прирівнявши рівняння (4.26) та (4.27) між собою, отримуємо залежність між висотою шару і масою частинок, що завантажуються в апарат:

$$h_o = \frac{4\varepsilon_o}{\pi D_a^2 \rho_T} M_q \quad . \quad (4.28)$$

Використовуючи рівняння (4.24), (4.25) та (4.28), та знаючи геометричні розміри апарату можна визначити оптимальну кількість разового завантаження матеріалу.

**Розрахунок інтенсивності зрошення шару частинок.** Товщина нанесеного на поверхню частинок покриття залежить від часу здійснення процесу, який в свою чергу визначається інтенсивністю подачі в апарат плівкоутворюючої суспензії. Інтенсивність зрошення обмежується швидкістю випаровування рідкого дисперсійного середовища (води), з поверхні твердих частинок.

Робоча камера апаратів для капсулювання твердих частинок умовно поділяються на зону зрошення та зону сушіння. Шар киплячих твердих речовин перебуває в стані, близькому до ідеального перемішування. Рух частинок є хаотичним і нагадує тепловий рух молекул в газі. Час перебування окремої частинки в тій чи іншій зоні носить ймовірнісний характер. Однак можна припустити, що час перебування частинок в зоні сушіння та зоні наплення прямо пропорційний відношенню об'ємів відповідних зон.

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

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

Розрахувати необхідний час висушування рідкого дисперсійного середовища (води) за тієї ж інтенсивності зрошення можна з рівняння визначення кількості рідкого дисперсійного середовища (води), яка випарувалась з поверхні частинок [104]:

$$\tau_c = \frac{1 + \frac{\beta F R T_\kappa}{Q}}{\beta F \left( P_s - \frac{P_n T_\kappa}{T_n} \right)} W, \quad (4.33)$$

де  $\beta$  - коефіцієнт масовіддачі, м/с;

$W$  - кількість рідкого дисперсійного середовища (води), що випаровується із поверхні частинок кг;

$F$  - площа поверхні частинок, м;

$P_s$  - парціальний тиск насиченої пари рідкого дисперсійного середовища (води), Па;

$P_n$  - парціальний тиск пари рідкого дисперсійного середовища (води) на вході в робочу зону апарату, Па;

$R$  - універсальна газова стала, Дж/(кг×К);

$Q$  - витрата псевдозріджуючого повітря, м<sup>3</sup>/с;

$T_n$  - початкова температура повітря, К;

$T_\kappa$  - температура повітря на виході з робочої зони апарату, К;

$\tau$  - час випаровування рідкого дисперсійного середовища (води) з поверхні частинок, с.

Необхідну кількість плівкоутворюючої суспензії визначає сумарна концентрація палигорськіту та меляси. Взаємозв'язок між кількістю суспензії, палигорськіту та рідкого дисперсійного середовища (води) визначається рівнянням:

$$P = C \times W \quad (4.34)$$

З наведеної залежності, знаючи час (рівняння 4.33) випаровування рідкого дисперсійного середовища (води) з поверхні частинок, на яких формується оболонка, можна визначити критичну витрату плівкоутворюючої суспензії. Оскільки нанесення плівкових покриттів в екстремальних умовах недоцільне, оптимальний режим визначається вимогами до якості цільового капсульованого продукту.

За допомогою представлених математичних залежностей розраховані основні технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив (нітроамафоска) представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Технологічні параметри капсулювання

Напір повітря, Па	535
Швидкість повітря, м/с	4,5
Витрата плівкоутворювача, $10^6 \text{ м}^3/(\text{с} \times \text{кг})$	0,5
Час капсулювання (хв.) для досягнення маси покриття 1% (мас) від маси добрива	2,42
Маса матеріалу в апараті, кг	0,4
Температура повітря на вході в апарат, °С	75

#### **4.4. Розроблення принципової технологічної схеми процесу капсулювання**

Завершальним етапом дисертаційних досліджень є розроблення аспектів впровадження їх результатів. Для планування промислового впровадження необхідно в першу чергу розробити принципову технологічну схему промислової установки із виробництва добрив.

Процес виробництва капсульованого плівкою із суміші палигорськіту та меляси гранульованої нітроаммофоски полягає у здійсненні технологічних стадій приготування капсулоутворювальної суспензії та нанесення її на частинки гранульованого добрива. Технологічна схема такого виробництва приведена на рис.4.6.

Суспензія капсуло утворюючої композиції приготувлялась у ємності 1, яка обладнана пристроєм для перемішування середовища. В ємність 1 дозатором 4 у визначених кількостях завантажувалася палигорськіт, дозатором 5 подавалася меляса, передбачена подача води. Після завантаження у ємність 1 палигорськіту, меляси та води композиція на протязі 10 годин гомогенізувалася водою для створення однорідної суспендованої маси, після чого направлялась у збірник 2, який також обладнаний перемішуючим пристроєм. Далше за потреби композиція насосом 3 подавалася на дозатор 6, обладнаний перемішуючим пристроєм. Ціллю перемішуючих пристроїв на лінії подачі композиції було забезпечення стійкості суспензії.

Процес капсулювання реалізувався в апараті киплячого шару 8 періодичної дії циліндричного типу. Пристрій для розпилювання капсулоутворюючої композиції встановлений в зоні капсулювання.

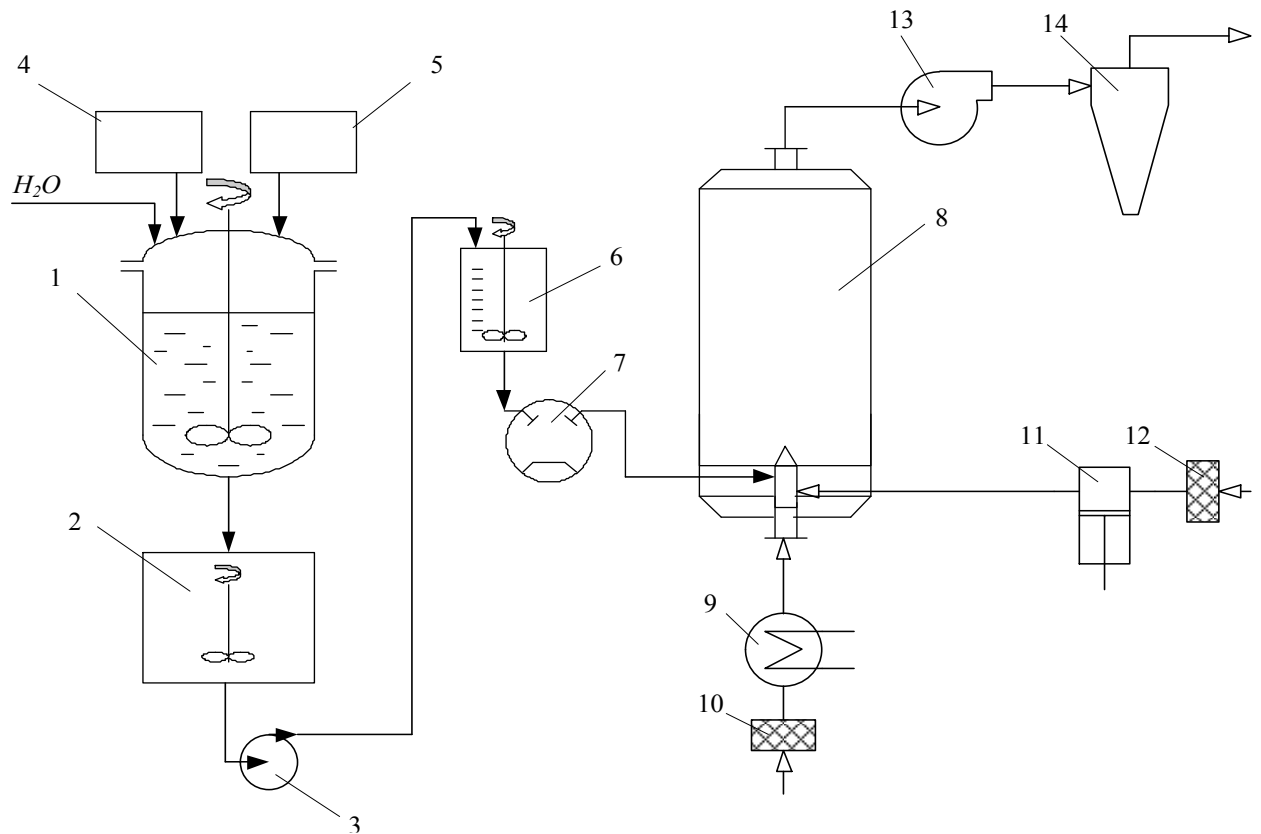


Рисунок 4.6 - Принципова технологічна схема капсулювання гранульованої нітроамофоски композицією на основі палигорськиту та меляси:

1 – ємність для приготування капсулоутворюючої композиції; 2 – збірник, обладнаний перемішувачем; 3 – насос; 4 – дозатор палигорськиту; 5 – дозатор меляси; 6 – дозатор капсулоутворюючої композиції; 7 – насос-дозатор; 8 – апарат киплячого шару; 9 – калорифер; 10, 12 – повітряні фільтри; 11 – компресор; 13 – газодувка; 14 – система очищення відпрацьованих газів.

Гранули нітроамофоски потрапляють в зону капсулювання де зрошуючись суспензією, яка розпилюється пневматичною форсункою, направляються в зону сушіння.

За допомогою газодувки 13 частинки нітроамофоски, які потрапляють у апарат киплячого шару, приводяться у псевдо зріджений стан, нагріваючись

одночасно до робочої температури процесу капсулювання. Після досягнення цієї температури з допомогою насоса-дозатора 7 в робочу камеру апарату киплячого шару із встановленою інтенсивністю подається капсулоутворююча композиція. З допомогою пневматичної форсунки, до якої подається стиснуте повітря від компресора 11, плівкоутворююча композиція розпилюється в об'ємі зони капсулювання апарату. Повітря, яке потрапляє на форсунку для розпилення, очищається з допомогою фільтрів 10 та 12. Відпрацьована газова суміш після створення киплячого шару нітроамофоски та капсул, які генеруються в апараті, подається на очищення в систему очищення 14. Екологічність установки та попередження забруднення навколишнього середовища забрудненим повітрям, на всьому повітряно – газовому тракті установки газодувкою 13 створюється розрідження. Установка нанесення капсул на частинки нітроамофоски повинна бути оснащена автоматичною системою регулювання та контролю витрат композиції для нанесення капсули та її компонентів, нітроамофоски, а також псевдозріджуючого агенту, а також температури псевдозріджуючого агенту.

#### **4.5. Удосконалення роботи апарату киплячого шару періодичної дії для капсулювання гранульованої нітроамофоски водною дисперсію плівкоутворювача**

Як зазначалося вище, швидкість подачі розчину в шар матеріалу визначає динаміку нарощування оболонки і не може перевищувати інтенсивність випаровування розчинника з поверхні частинки. В процесі практичної реалізації капсулювання в стані псевдозрідження витрата плівкоутворювача в шар матеріалу складає близько 80% від максимально можливого значення [16]. Нанесення покриття в режимах, близьких до максимального призводить до злипання частинок та різкого зниження якості оболонки. При роботі із матеріалом, здатним до злипання можна



використовувати апарати, де рух частинок в робочій зоні є організований за рахунок секціонуючих перегородок [69]. Недоліком таких апаратів є те, що в зоні біля розпилюючої форсунки шар матеріалу переходить в режим фонтанування, що збільшує механічні навантаження на частинки та негативно впливає на якість покриття.

У роботах [7, 63] описаний механізм та розрахункові залежності для визначення сил злипання між частинками в процесі капсулювання. Згідно із твердженнями автора, основними чинниками, які впливають на злипання частинок є інерційна сила частинки, кількість та фізичні властивості плівкоутворюючої рідини. Кількість рідини, яка потрапляє на поверхню твердої частинки залежить від часу її перебування в зоні наплення та інтенсивності подачі плівкоутворювача. Витрата плівкоутворювача розраховується за кінетичними показниками процесу випаровування розчинника і відноситься до всього шару матеріалу. Час перебування в зоні наплення може бути оціненим умовно через неможливість точно визначити її геометричні розміри. Ще одним важливим чинником, який впливає на процес капсулювання є концентрація диспергованої рідкої фази в об'ємі робочого простору апарату, яка набуває максимального значення безпосередньо біля розпилюючого пристрою. Все це обумовлює можливість злипання найдрібніших частинок полідисперсних сумішей.

Для запобігання утворенню агломератів в процесі капсулювання дисперсних матеріалів необхідним є більш рівномірно розподілити плівкоутворювач по поверхні частинок. Це досягається встановленням декількох розпилюючих пристроїв, які розташовуються на одному рівні, безпосередньо над газорозподільною решіткою (рис.4.7а) [7]. Для створення умов максимальної інтенсивності зрошення шару матеріалу пропонується встановлення додаткових розпилювачів, які б розташовувалися вище основних (рис.4.7б).

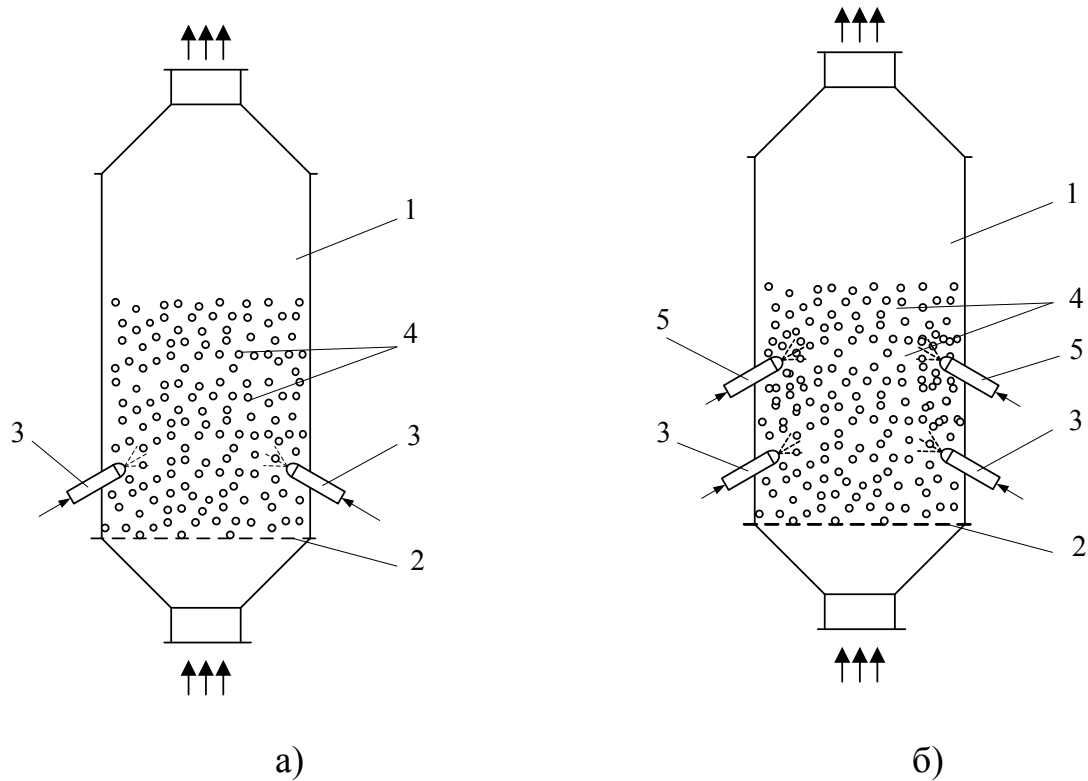


Рисунок 4.7 - Апарат псевдозрідженого стану для капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдозрідження: а) звичайного типу, б) з додатковими розпилювальними форсунками; 1 – корпус, 2 – газорозподільна решітка, 3 – розпилюючі форсунки, 4 – дисперсний матеріал, 5 – додаткові форсунки

Для визначення місця розташування додаткових форсунок досліджували інтенсивність тепломасообмінних процесів по висоті шару за температурними показниками з використанням 8-ми каналного інтелектуального перетворювача ПВІ-0298, який дозволяє одночасно фіксувати температуру термопар у восьми точках з виводом інформації на ПК. Границя допустимої основної зведеної похибки перетворювача  $\pm 0,25\%$ , час опитування всіх каналів не більше 3,5 с [111]. Отримані значення зміни температури зріджувального повітря по висоті шару нітроамофоски, зрошеного рідиною наведені у додатку Д4 і у графічному виді на рис.4.8.

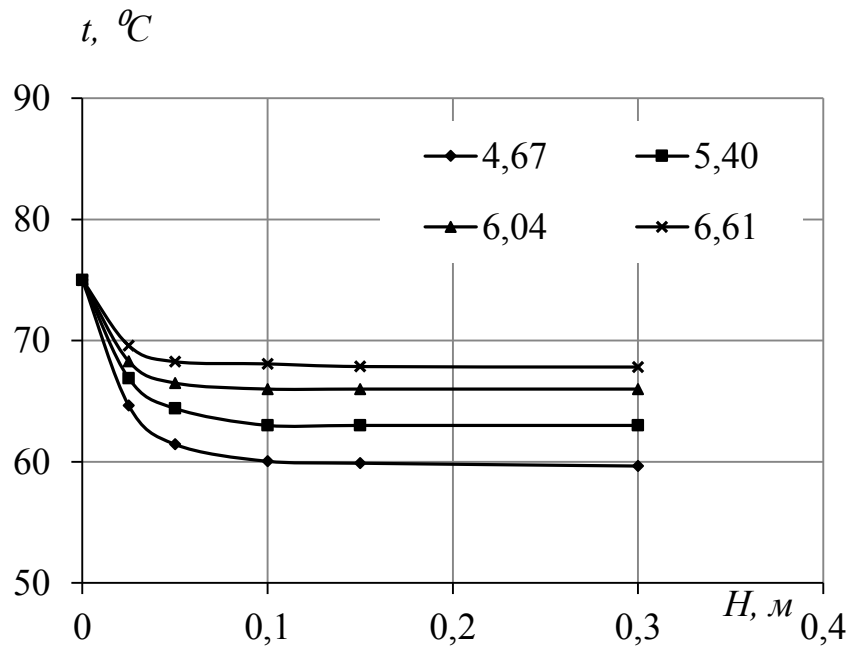


Рисунок 4.8 - Розподіл температури повітря по висоті шару нітроамофоски в процесі капсулювання в апараті ПШ за різної швидкості повітря, (м/с)

Як зазначено у розділі 3, під час капсулювання на поверхні частинок проходить теплообмін між зріджуючим повітрям та розчином плівкоутворювача. Підведена теплова енергія витрачається лише на випаровування рідкого дисперсійного середовища. Тому за зміною температури зріджуючого повітря можна робити висновок про перебіг масообміну між поверхнею частинок та зріджуючим повітрям. Аналіз отриманих даних показує, що найбільш інтенсивно процес теплообміну, а отже, і процес випаровування розчинника проходить на висоті, яка лежить в межах 15-30% висоти шару в стані псевдозрідження, у залежності від швидкості повітря. На основі цього можна стверджувати про можливість встановлення додаткових форсунок на висоті 50% висоти шару матеріалу, залишаючи 20% запас для досушування частинок. Кількість плівкоутворювача, який можливо подати на додаткові форсунки є різниця між максимальною та дійсною витратою розчину в умовах капсулювання в

апараті звичайного типу (рис.4.7а). Максимальну витрату плівкоутворювача  $G_{max}$  (кг/с) визначаємо за кількістю розчинника, який може випаруватися з поверхні частинок згідно із рівнянням (4.33).

Експериментальним шляхом визначаємо дійсну витрату плівкоутворювача  $G_p$  в апараті киплячого шару періодичної дії, обладнаного двома розпилувальними форсунками одного рівня. За різницею  $G_{max}$  і  $G_p$  розраховуємо максимальну кількість плівкоутворювача  $G_{dmax}$ , яку можна подати на додаткові форсунки. І далі експериментальним шляхом визначаємо дійсну витрату плівкоутворювача  $G_d$  на додаткових форсунках, за якої відсутнє утворення агломератів.

Результати теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень інтенсивності зрошення шару нітроамофоски 10% водною дисперсією суміші меляса – палигорськіт у співвідношенні 5:4 під час капсулювання в апараті киплячого шару циліндричного типу, відповідно на 1 кг добрива, приведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 - Технологічні параметри капсулювання нітроамофоски

Швидкість повітря, м/с		4,67	5,40	6,04	6,61
Коефіцієнт масовіддачі, м/с		0,32	0,35	0,39	0,43
Витрата плівкоутворювача, кг/с	$G_{max}$	5,55	5,85	6,22	6,58
	$G_p$	4,21	4,62	5,06	5,49
	$G_{dmax}$	1,34	1,23	1,16	1,09
	$G_d$	0,99	0,95	0,92	0,90
Сумарна дійсна витрата ( $G_p + G_d$ ), $10^4$ , кг/с		5,20	5,57	5,98	6,39
Відносна різниця, %	$(G_{max} - G_p)/G_{max}$	24,1	21,0	18,6	16,5
	$(G_{max} - (G_p + G_d))/G_{max}$	6,3	4,8	3,8	2,9

Як видно із наведених даних (табл.4.2.) додаткове встановлення розпилюючих форсунок на висоті, що відповідає 50% висоти шару нітроамофоски у стані псевдозрідження дає можливість збільшити дійсну витрату плівкоутворювача, в залежності від швидкості повітря, від 75,9÷83,5% до 93,7÷97,1%. Відповідно, зменшується час досягнення необхідної товщини покриття, що в свою чергу призводить до зменшення енергетичних витрат на здійснення процесу капсулювання.

#### **4.6.Висновки до розділу 4 дисертаційної роботи**

1. В результаті аналізу запропонованої математичної моделі капсулювання суміші полідисперсних частинок встановлені необхідні співвідношення кількості частинок різних розмірів для забезпечення однакових площі поверхні та товщини покриття.

2. Експериментальними дослідженнями підтверджена адекватність математичної моделі реальному процесу та встановлено, що для полідисперсної суміші частинок відношення товщин оболонок обернено пропорційне відношенню площ поверхонь частинок в першій степені, а відношенню радіусів частинок обернено пропорційне відношенню площі поверхонь частинок в квадраті.

3. Із використанням запропонованої математичної моделі розроблений алгоритм розрахунку технологічних параметрів капсулювання дисперсного матеріалу в апараті киплячого шару, який дозволяє розрахунковим методом встановити:

- напір псевдозріджуючого повітря;
- швидкість та витрату псевдозріджуючого повітря;
- масу разового завантаження дисперсного матеріалу в апарат;
- інтенсивність зрошення шару частинок.

4. Запропонована принципова технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив із застосуванням розробленої плівкоутворювальної композиції.

5. У результаті аналізу закономірностей тепломасообміну під час капсулювання нітроамофоски водною суспензією плівкоутворювача удосконалена робота апарата псевдозрідженого стану, що дало змогу підвищити ефективність роботи установки періодичної дії з 75,9÷83,5% до 93,7÷97,1% за рахунок встановлення додаткового поясу форсунок за рахунок забезпечення кращого розподілу плівкоутворювача поверхнею частинок добрива та, відповідно, скоротити час капсулювання на 14,0÷18,9%.

6. Експериментальні та теоретичні результати, які наведені у цьому розділі детально висвітлені в публікаціях [105].

## РОЗДІЛ 5

### ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАПСУЛЬОВАНОЇ СУМІШШЮ ПАЛИГОРСЬКІТ-МЕЛЯСА НІТРОАМОФΟΣКИ

Розроблення та запровадження нових технологій капсульованих мінеральних добрив, які б передбачували використання дешевих та ефективних матеріалів для створення плівок, дозволить отримати необхідну кількість економічно доцільних та екологічно безпечних добрив для агропромислового комплексу. Це пов'язано із тим, що поруч із позитивними аспектами застосування традиційних форм мінеральних добрив (збільшення врожаїв, покращення якісного складу продуктів харчування) масштабне їх застосування породжує ряд екологічних проблем. Найгостріша з них – це забруднення довкілля залишковими агрохімікатами. Невикористані рослинами компоненти добрив потрапляють у водойми, а у випадку азотних ще і у атмосферу у вигляді оксидів нітрогену. Частка засвоювання елементів живлення рослинами складає близько  $0,4 \div 0,6$ , тобто половина внесених синтетичних мінеральних добрив стає потенційним забрудником довкілля. Зрозуміло, що це суттєво знижує і економічні показники застосування добрив. Одним із ефективних методів усунення цієї проблеми є створення добрив пролонгованої дії, тобто добрив, капсульованих водонепроникною плівкою. Така форма дозволяє подовжити дію добрив на значний час, а отже зменшити їх кількість та періодичність внесення, а також втрати елементів живлення добрив у навколишнє середовище. В цьому розділі розглядаються процесні аспекти пролонгованого вивільнення капсульованої речовини. Результати приведених нижче досліджень дозволять прогнозувати оптимальні режими застосування капсульованих добрив.

### **5.1. Теоретичні дослідження проникності оболонки на поверхні гранули мінерального добрива**

Оболонка на поверхні гранули добрива зменшує інтенсивність розчинення діючої речовини ґрунтовими водами. Для забезпечення необхідної швидкості вивільнення елементів живлення з капсульованого добрива необхідно дослідити провідність отриманого покриття. Здійснюючи теоретичний опис процесу розчинення мінеральних добрив через оболонку на поверхні гранули приймаємо, що фізичні властивості покриття залишаються незмінні [113].

Швидкість вивільнення компонентів живлення через оболонку в середовище розчинника залежить в тій чи іншій мірі від багатьох факторів. Визначальні з них - це товщина покриття та природа плівкоутворювача [4, 5].

Транспорт речовини з капсульованої частинки проходить через пори оболонки в результаті дифузійного переносу [6].

Процес екстрагування активного компонента через оболонку є складним. Його можна умовно розділити на три стадії, що мають свої характерні особливості. Перша стадія процесу починається в момент занурення частинки в середовище вивільнення і характеризує проникнення розчинника через оболонку всередину капсули. На цій стадії масовий потік розчинника спрямований до центру частинки. Після проникнення розчинника всередину капсул проходить розчинення добрива. На внутрішній границі оболонки виникає градієнт концентрацій, спрямований в протилежний до потоку розчинника бік. В результаті цього відбувається перехід активного компонента з середини капсули через стінку капсули в середовище розчинника [7].

Концентрація компоненту в середовищі розчинника на протязі першої стадії рівна нулю. Час капілярного просочування залежить від структури



матеріалу і визначається умовами нанесення плівки із сорбенту та зв'язуючого – меляси.

Після закінчення просочування оболонки має місце молекулярна дифузія розчиненої речовини із ядра капсули через оболонку до моменту її появи на зовнішній поверхні оболонки. Саме в момент появи вивільненого компоненту на поверхні оболонки завершується перша стадія процесу.

Друга стадія процесу вивільнення компоненту починається після появи активного компоненту на зовнішній границі оболонки, і триває до розчинення твердої фази всередині капсули. На другій стадії процесу має місце розчинення твердої фази всередині капсули, молекулярна дифузія розчиненого компоненту через оболонку та масоперенос вивільненого компоненту в рідку фазу навколишнього середовища зі зовнішньої поверхні оболонки капсули, спричинюючи збільшення концентрації вивільненого компоненту в розчині.

Третя стадія процесу розпочинається в момент повного розчинення твердої фази всередині частинки і характеризує вивільнення компоненту з капсули, коли вся тверда фаза розчинилася. Ця стадія триває до встановлення стану динамічної рівноваги між розчином всередині капсули та за її межами (у загальному об'ємі розчинника). Час досягнення рівноваги прямує до безмежності внаслідок зниження рушійної сили процесу. Процес має дифузійний характер і визначається сумарним для обох протилежно направлених масових потоків коефіцієнтом дифузії в оболонці капсули.

Як видно з проведених раніше експериментальних досліджень процесів екстрагування активних компонентів через оболонки капсульованих добрив, визначальною є друга стадія [7, 9]. Тому основна увага приділялася математичному опису та експериментальному дослідженню другої стадії.

Другу стадію процесу розчинення та масопереносу активного компоненту через оболонку в середовище розчинника можна розділити на такі етапи:

- дифузія компоненту з поверхні твердої частинки, що розчиняється всередині капсули мінерального добрива, до внутрішньої границі оболонки; концентрація компоненту на поверхні частинки дорівнює концентрації насичення  $C_s$ , а на внутрішній поверхні оболонки –  $C_n$ ;
- дифузія компоненту через оболонку до її зовнішньої границі; концентрація речовини на зовнішній поверхні оболонки –  $C_h$ ;
- масовіддача компоненту від зовнішньої границі оболонки в середовище розчинника з концентрацією –  $C_p$ .

Відстань від поверхні частинки добрива, що розчиняється всередині капсули, до її внутрішньої границі є малою, тому для спрощення будемо вважати, що концентрація розчину всередині капсули дорівнює концентрації насичення. Тоді першим етапом другої стадії процесу розчинення можна знехтувати. З врахуванням цього швидкість розчинення можна записати у виді системи диференціальних рівнянь [10, 14]:

$$\begin{aligned} -\frac{dM_\tau}{d\tau} &= \frac{D_2}{\delta} F(C_s - C_n) \\ -\frac{dM_\tau}{d\tau} &= \beta F(C_n - C_p) \end{aligned} \quad , \quad (5.1)$$

де  $D_2$  – коефіцієнт дифузії компоненту в оболонці,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі компоненту в рідкій фазі,  $\text{м}/\text{с}$ ;

$C_n$  – концентрація компоненту на зовнішній поверхні оболонки,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$M$  – маса добрива, що розчиняється всередині капсули в будь-який момент часу,  $\text{кг}$ ;

$\delta$  – товщина капсули,  $\text{м}$ .

Перше рівняння системи описує кінетику проникнення розчину із компонентів добрива через оболонку, друге – перенос їх від поверхні оболонки в середовище розчинника.

Рівняння матеріального балансу процесу можна записати у такому виді:

$$M_0 = M_\tau + W_p C_p, \quad (5.2)$$

де  $M_0$  – початкова маса добрива, кг;

$W_p$  – об'єм розчинника, м<sup>3</sup>;

Ліва частина рівняння матеріального балансу представляє собою масу добрива у початковий момент часу, а права – розподіл мас у твердій фазі, у рідині в середині капсули та у зовнішньому об'ємі рідини.

Оскільки ліва частина системи диференціальних рівнянь (5.1) є однаковою, то сумуючи їх отримуємо:

$$\frac{dM}{d\tau} = kF(C_s - C_p), \quad (5.3)$$

де  $k$  – коефіцієнт масопередачі розчину із компонентів мінерального добрива з капсульованої частинки в середовище зовнішнього розчинника (грунті воді), кг/(м<sup>2</sup>с):

$$k = \frac{1}{\frac{\delta}{D_2} + \frac{1}{\beta}}. \quad (5.4)$$

З рівняння матеріального балансу виразимо масу частинки, що розчиняється всередині капсули:

$$M_\tau = M_0 - W_p C_p. \quad (5.5)$$

Підставивши рівняння (5.5) у (5.3), отримуємо:

$$\frac{d(M_0 - W_p C_p)}{d\tau} = kF(C_s - C_p) \quad . \quad (5.6)$$

Проінтегрувавши рівняння (5.6) одержимо рівняння, яке дозволяє визначити вплив оболонки на поверхні гранули мінерального добрива на кінетику його розчинення:

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_s - C_p}\right) = -\frac{kF}{W_p}\tau \quad . \quad (5.7)$$

Визначивши, на основі експериментальних даних кінетики вивільнення цільового компоненту із капсульованих частинок, коефіцієнт дифузії компонентів мінерального добрива через оболонку і задавши час розчинення за допомогою рівняння (5.7) можна розрахувати необхідну товщину покриття на поверхні гранули. Оскільки згідно рекомендацій [11, 12] маса нанесеної оболонки не повинна перевищувати 20% від маси добрива, то проникність оболонки можна регулювати шляхом введення наповнювачів, які змінюють коефіцієнт внутрішньої дифузії. Тоді рівняння (5.7) записуємо у зручному для розрахунку кінетики розчинення добрива виді:

$$C_p = C_s \left( 1 - \exp\left(\frac{kF}{W_p}\tau\right) \right) \quad . \quad (5.8)$$

В наведеному вище рівнянні параметри оболонки (товщина та проникність) впливають на інтенсивність розчинення через коефіцієнт масопередачі, (рівняння 5.4).

Представляє інтерес дослідження впливу дифузійного опору оболонки на перепад концентрацій вивільнених компонентів добрива по обидві сторони оболонки.

Питомий масовий потік розчиненої речовини описується рівнянням:

$$J_2 = \frac{D_2}{\delta} (C_h - C_n) \quad , \quad (5.9)$$

де  $J_2$  - питомий масовий потік розчиненої речовини в оболонці, кг/(м<sup>2</sup>с);

$C_h$  – концентрація розчиненої речовини на внутрішній стороні оболонки частинки, кг/м<sup>3</sup>;

$C_n$  - концентрація розчиненої речовини на зовнішній стороні оболонки частинки, кг/м<sup>3</sup>;

$\delta$  – товщина оболонки, м;

$D_2$  - коефіцієнт дифузії розчиненої речовини в оболонці, м<sup>2</sup>/с;

Із закону збереження маси випливає, що масові потоки всередині частинки і через плівку капсули повинні бути зрівноваженими. Виходячи із цього питомий масовий потік розчинених компонентів добрива в навколишнє середовище із капсульованої частинки добрива може бути представленим залежністю:

$$J = \frac{D_3}{R - r_0} (C_s - C_h) = \frac{D_2}{\delta} (C_h - C_n) \quad . \quad (5.10)$$

На основі аналізу рівняння (5.10) представляється можливість оцінки профілю концентрацій розчинених компонентів добрива на внутрішній та зовнішній поверхні плівки, нанесеної на частинку. Для вирішення цього завдання необхідно задатись певними конкретними значеннями коефіцієнтів дифузії розчинених компонентів добрива у ґрунтовому водному розчині та в середовищі плівки, концентрації насичення цих компонентів, а також

величиною вільного простору в частинці. Після підстановки цих параметрів у рівняння (5.10) можна оцінити розподіл концентрацій по обі сторони плівки капсули. Для цього відповідні концентрації представляються у вигляді безрозмірних комплексів як відношення концентрації розчинених компонентів добрива в певних координатах на перерізі частинки до концентрації насичення цих компонентів.

Для більш повної інтерпретації співвідношення концентрацій вивільнених компонентів добрива на обох поверхнях плівки капсули рівняння (5.10) представимо у вигляді:

$$\frac{C_h}{C_s} \left( 1 + \frac{D_3}{D_2} \frac{\delta}{R - r_0} \right) = \frac{C_n}{C_s} + \frac{D_3}{D_2} \frac{\delta}{R - r_0} \quad (5.11)$$

Позначимо

$$\frac{D_3}{D_2} \frac{\delta}{R - r_0} = \chi \quad (5.12)$$

Із врахуванням (5.12) рівняння (5.11) прийме вигляд:

$$\frac{C_n}{C_s} = \frac{C_h}{C_s} (1 + \chi) - \chi \quad (5.13)$$

Комплекс  $\chi$  є характеристикою відношення дифузійного опору середовища всередині капсули до дифузійного опору плівки капсули.

Надаючи  $\chi$  та комплексу  $\frac{C_h}{C_s}$  певні значення одержимо графічний розв'язок рівняння (5.13), який представлений у вигляді серії прямих на рис.5.1. Дані,

представлені на рис.5.1 свідчать, що між комплексами  $\chi$  та  $\frac{C_h}{C_s}$  існує прямопропорційна залежність.

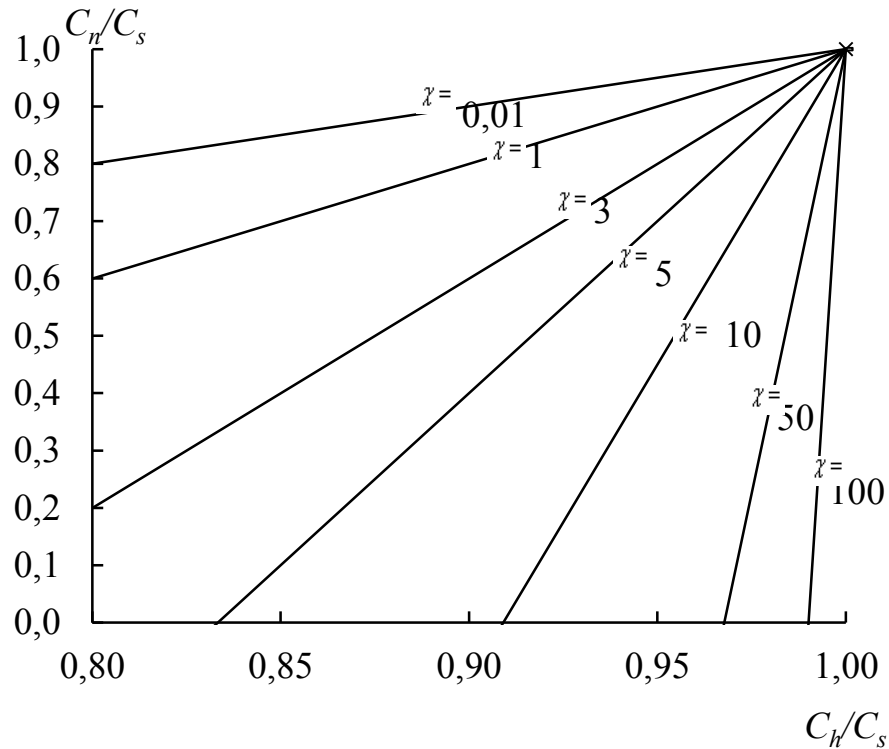


Рисунок 5.1 - Співвідношення концентрацій розчиненого компонента добрива на внутрішній та зовнішній сторонах плівки капсули.

Порівняння результатів обчислень дозволяє зробити висновок про те, що збільшення товщини плівки капсули призводить до збільшення перепаду концентрацій розчинених компонентів добрив між внутрішньою поверхнею плівки та поверхнею капсули, що пов'язано із збільшенням дифузійного опору плівки капсули. За умови, коли значення концентрації на внутрішній поверхні плівки прямує до концентрації насичення (саме таке допущення приймалось нами вище), концентрація компонентів добрива на поверхні капсули також буде наближатись до концентрації насичення система в цілому наближається до стану динамічної рівноваги. Аналогією описаному випадку може бути поміщення капсульованої частинки в умови, коли

розчинника недостатньо і вивільнені компоненти добрива нагромаджуються на поверхні капсули. Ще однією причиною збільшення концентрації вивільнених компонентів добрива на обох сторонах плівки (всередині частинки та на поверхні капсули) може бути збільшення вільного простору всередині капсули, що пов'язано із розчиненням і винесенням в навколишнє середовище певної частини маси частинки добрива.

Описані випадки можна пояснити тим, що в міру розчинення добрива у капсульованій частинці за умови, коли відток розчинених компонентів ускладнений, вільний простір всередині капсули буде збільшуватись і одночасно буде збільшуватись концентрація розчинених компонентів добрива на внутрішній поверхні плівки. Через деякий час, величина якого пов'язана із величиною дифузійного опору плівки, розчинені компоненти добрива появляться на поверхні капсули і концентрація їх на цій поверхні буде зростати до часу настання динамічної рівноваги.

## **5.2. Експериментальні дослідження проникності оболонки на поверхні гранули мінерального добрива**

Проникність оболонки на поверхні гранули мінерального добрива характеризує коефіцієнт дифузії  $D_2$ . Розрахувати його можна з рівняння (5.4). Для цього необхідно визначити коефіцієнти  $k$  і  $\beta$ . Масопередача в розчин, що покриває оболонку ззовні, проходить шляхом природної конвекції.

Значення  $\beta$  визначали експериментально. Для цього частинку нітроаммофоски витримували в посудині з дистильованою водою певний час  $\tau$ . Потім її виймали, висушували до постійної маси і зважуванням визначали втрату маси  $\Delta M$ . Використовуючи кінетичне рівняння [10, 14], знаходили значення коефіцієнту масовіддачі в умовах вільної конвекції:



$$\beta = \frac{\Delta M}{FC_s \tau},$$

де  $C_s$  - концентрація насичення нітроамфоски, кг/м<sup>3</sup>.

Оскільки час розчинення  $\tau$  був невеликий, то концентрація нітроамфоски у великому об'ємі води була настільки малою, що можна було прийняти її значення рівне нулю.

Визначене таким чином середнє, з п'яти близьких, значення коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  склало  $\beta = 2,35(\pm 0,03) \times 10^{-6}$  м/с.

Коефіцієнт масопередачі знаходили графічно з рівняння (5.7). Результати визначення коефіцієнту масопередачі представлені на рис.5.2.

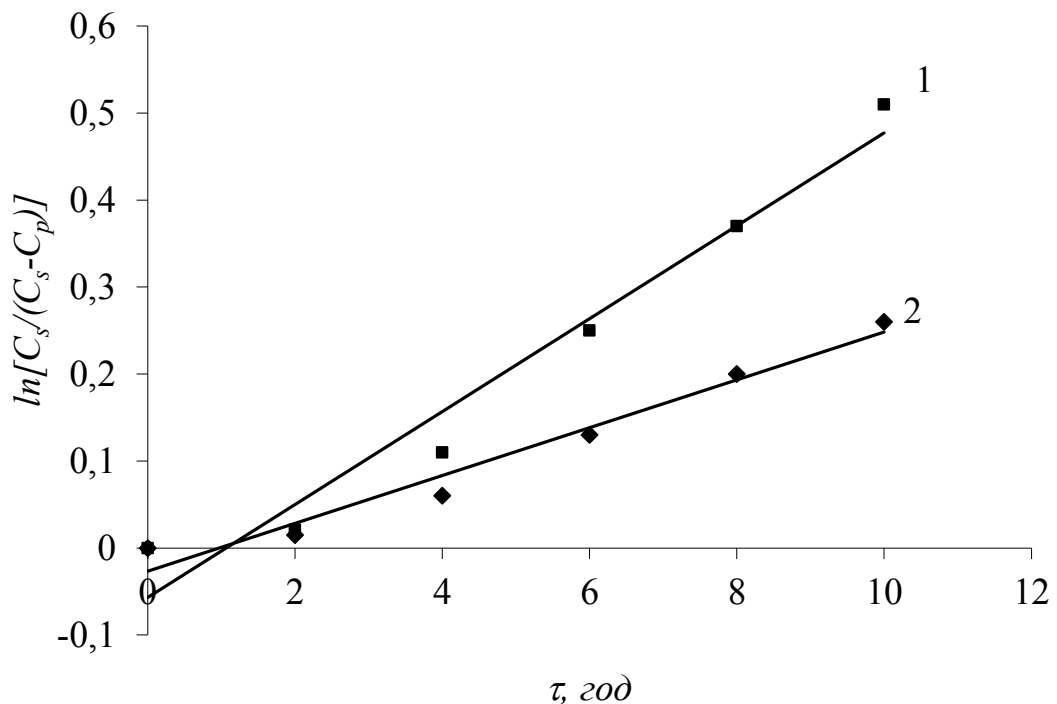


Рисунок 5.2 - Графічні залежності, які використовувались для знаходження коефіцієнту масопередачі через оболонку палигорськіт + меляса із співвідношенням 5 : 4 (величина покриття від маси добрива 1 - 10%, 2 - 20%).

Для цього проводили дослідження процесу вивільнення компонентів нітроамофоски через оболонку, отриману з використанням композиції палигорськіт – меляса із масовим співвідношенням 5:4. Величина покриття складала 20% і 10% від маси добрива. З метою максимально точного розрахунку площі розчинення, для досліджень, які нами проводились, відбирали частинки правильної кулястої форми діаметром  $4 \times 10^{-3}$  м. За результатами досліджень будували графіки залежності величини

$\ln\left(\frac{C_s}{C_s - C_p}\right)$  від часу проведення процесу  $\tau$ . В результаті отримали

залежності представлені на рисунку 5.2, причому тангенс кута нахилу кривої

дорівнює величині:  $-\frac{kF}{W_p}$ . За тангенсом кута нахилу кінетичної кривої

визначали значення коефіцієнту масопередачі  $k$ , а за рівнянням (5.4) розраховували коефіцієнт дифузії цільового компоненту у матеріалі оболонки на поверхні частинки. Отримане шляхом розрахунків значення коефіцієнту дифузії та коефіцієнту масопередачі приведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 - Значення шуканих коефіцієнтів для випадку дифузії компонентів нітроамофоски через оболонку

Маса покриття, % маси добрива	10	20
Коефіцієнт масопередачі, $k \times 10^{-6}$ м/с,	1,71	3,43
Коефіцієнт дифузії $D_2 \times 10^{-10}$ , м <sup>2</sup> /с	6,34	

За всією імовірністю провідність оболонки визначається головним чином властивостями звязуючого - меляси.

Для практичного використання отриманої аналітичної залежності (5.8) необхідно встановити її адекватність реальному процесу. З цією метою

проводили розрахунок середньоквадратичного відхилення експериментальних та теоретичних величин, яке не перевищує 17%. Відповідність використаних математичних залежностей експериментальним даним дозволяє з достатньою для практичних цілей точністю прогнозувати час та швидкість вивільнення активних елементів живлення рослин із частинок нітроаммофоски, покритих функціональною оболонкою на основі суміші природного дисперсного сорбенту - палигорськіту з великотонажним відходом виробництва цукру органічного походження - мелясою.

### **5.3.Тестові дослідження капсульованих мінеральних добрив**

Капсулювання мінеральних добрив проводиться з метою, в першу чергу, зменшення інтенсивності вивільнення в ґрунтові води легкокорозчинних речовин. Згідно європейських норм, які висуваються до повільнодіючих капсульованих мінеральних добрив, необхідно приймати до уваги наступні критерії оцінювання їх ефективності [82]:

- вивільнення активного компоненту за 24 години повинно складати не більше 15% масових;
- вивільнення активного компоненту за 28 днів повинно складати не більше 75% масових;
- вивільнення активного компоненту за час повного терміну вивільнення повинно складати не менше 75% масових.

Капсульовані мінеральні добрива, які в даний час використовуються, виготовляються в трьох варіантах повного терміну вивільнення – це 3÷4, 5÷6 і 12÷14 місяців. Для визначення властивостей отриманих капсульованих мінеральних добрив проводили експериментальні дослідження процесу вивільнення активної фази через оболонку.

Методика тестових випробувань капсульованих добрив детально описана у 2 розділі. Першу пробу, згідно норм EN 13266:2001, аналізували

після 24 год, далі через 7, 14, 21, 28, 56, 84 і 112 днів. Паралельно проводили визначення максимальної кількості елементів живлення, екстрагованих водою. Для цього до дистильованої води об'ємом 500 мл додавали 10 г попереднього змеленого капсульованого добрива. Включали мішалку із швидкістю 300 об/хв і протягом 24 год проводили розчинення за температури 25°C. Результати тестових досліджень нітроамофоски, капсульованої композицією палигорськіт - меляса, приведені на рисунку 5.3.

На початковій стадії вивільнення компонентів добрива з капсули зростання концентрації мало лінійний характер. Через деякий час спостерігалось механічне руйнування оболонки, що призводило до різкого збільшення інтенсивності вивільнення. Виходячи з цього покриття на основі композиції палигорськіт - меляса, маса якого складає менше 20% від маси добрива, може застосовуватися як захисна оболонка для запобігання злежуваності добрив та насичення його додатковими мікроелементами. Підвищення часу вивільнення добрива потребує збільшення масової частки покриття, або зменшення його проникності та збільшення стійкості шляхом введення більшої кількості високомолекулярних сполук.

Як видно із представлених залежностей нітроамофоска, капсульована плівкою на основі композиції палигорськіт - меляса в кількості 20% від маси добрива, може застосовуватися як добриво пролонгованої дії з повним терміном вивільнення до 3-х місяців.

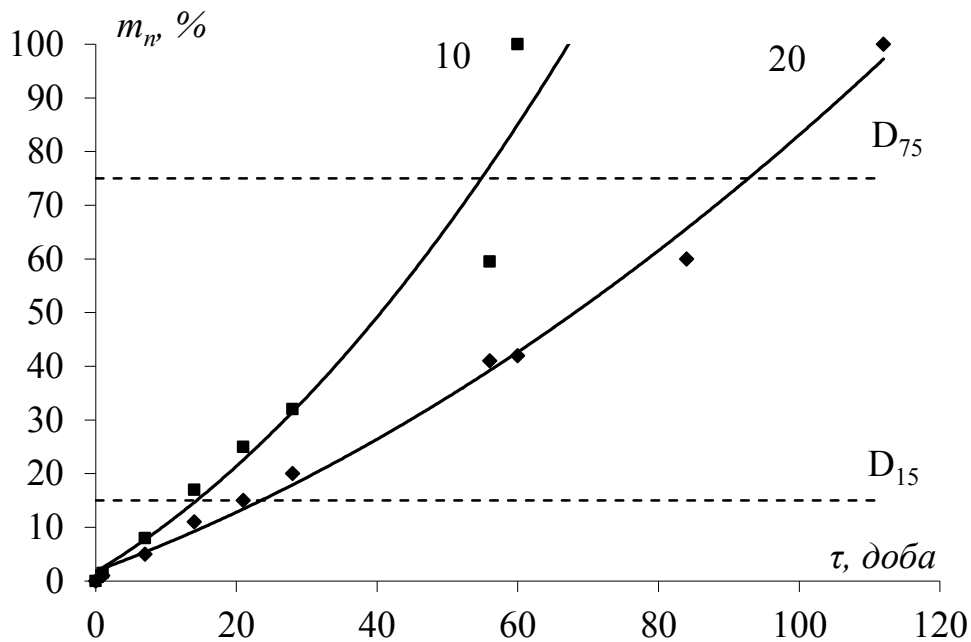


Рисунок 5.3 - Кінетичні залежності вивільнення нітроамофоски з капсульованих частинок, покритих оболонкою палигорськіт-меляса різної товщини.

#### 5.4. Визначення динамічної міцності та стійкості до стирання зразків добрива

Динамічна стійкість та стійкість до стирання є технологічними показниками, які характеризують якість гранульованого (а також і капсульованого) добрива. Методика визначення цих параметрів детально описана в розділі 2. Встановлене згідно методики значення динамічної міцності для досліджуваного добрива склало  $X = 98\%$

На основі проведених досліджень можна зробити висновок про можливість капсулювання гранульованих мінеральних добрив капсулами на основі палигорськіту із застосуванням як в'язучої речовини меляси у високоефективних апаратах з активною гідродинамікою. Отримане покриття характеризувалось доброю механічною міцністю та низькою

гігроскопічністю, що підтверджувалось відсутністю ознак злежуваності в процесі зберігання капсульованих добрив у відкритій ємності.

### **5.5.Висновки до розділу 5 дисертаційної роботи**

1. На основі проведених досліджень можна зробити висновок про перспективність капсулювання гранульованих мінеральних добрив плівками на основі природних дисперсних сорбентів із застосуванням як в'язучої речовини меляси.

2. З метою теоретичного прогнозування кінетики та часу повного вивільнення компонентів добрива з капсули проведені дослідження проникності покриття на основі суміші палигорськіт – меляса у співвідношенні 5:4. Визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії компонентів нітроамофоски у матеріалі оболонки  $D_2$  який дорівнює  $6,34 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ .

3. На основі аналізу результатів математичного моделювання процесу розчинення капсульованого добрива встановлено, що зі збільшенням товщини плівки капсули збільшується перепад концентрацій на внутрішній поверхні плівки капсули та на поверхні капсули, що свідчить про збільшення дифузійного опору оболонки.

4. Аналіз результатів тестових випробувань капсульованих добрив згідно EN 13266:2001 показав, що нітроамофоска, капсульована композицією палигорськіт - меляса у співвідношенні 5:4 в кількості 20% від маси добрива може застосовуватися як добриво пролонгованої дії з повним терміном вивільнення до 3-ох місяців.

Експериментальні та теоретичні результати, які наведені у цьому розділі детально висвітлені в публікаціях [113].

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача – створення наукових засад розробки та вдосконалення технологічних параметрів процесу та обладнання для капсулювання гранульованих мінеральних добрив водною суспензією плівкоутворювача на основі природних дисперсних сорбентів та зв'язного, що дає змогу знизити непродуктивні втрати елементів живлення та зменшити негативну дію залишкових агрохімікатів на довкілля.

1. Капсулювання дисперсних матеріалів проводиться різними фізичними, фізико-хімічними та хімічними методами. Однак, найбільш доцільним для капсулювання гранульованих мінеральних добрив, є нанесення покриття у стані псевдозрідження. Даний процес характеризується складною взаємодією у трьохфазній системі тверде тіло – рідина – газ.
2. У результаті аналізу фізико-хімічних властивостей природних мінералів, меляси та нітроамофоски розроблено плівкоутворювальну композицію для капсулювання складу палигорськіт - меляса у співвідношенні 5:4 (Патент 78081 UA МПК C05F 5/00).
3. Отримане рівняння для розрахунку гідравлічного опору шару матеріалу в залежності від інтенсивності зрошення плівкоутворювальною композицією і швидкості псевдозріджуючого повітря системи нітроамофоска – палигорськіт – меляса забезпечує збільшення точності теоретичних розрахунків з  $10,7 \div 12, \%$  до  $5,2 \div 9,1 \%$ .
4. Узагальнення експериментальних значень дало змогу отримати: критеріальні залежності для визначення з точністю до 10,1% коефіцієнта тепловіддачі, та з точністю до 10,7% - коефіцієнта масовіддачі; рівняння для розрахунку коефіцієнту масовіддачі за відомим значення коефіцієнту тепловіддачі процесу капсулювання

- нітроамофоски водною суспензією палигорськіт – меляса в стані псевдозрідження.
5. Розроблена математична модель процесу капсулювання шару зернистого матеріалу різного дисперсного складу дає змогу з точністю  $7\div 11\%$  розраховувати товщину оболонки на поверхні частинок суміші.
  6. На основі запропонованого алгоритму розраховані основні технологічні параметри процесу капсулювання нітроамофоски водною суспензією палигорськіт – меляса із урахуванням специфіки взаємодії в системі твердий дисперсний матеріал – рідина – повітря в апараті псевдозрідженого шару.
  7. Розроблено принципову технологічну схему капсулювання нітроамофоски із застосуванням розробленої плівкоутворювальної композиції.
  8. У результаті аналізу закономірностей тепломасообміну під час капсулювання нітроамофоски водною суспензією плівкоутворювача удосконалена робота апарата псевдозрідженого стану, що дало змогу підвищити ефективність роботи установки періодичної дії з  $75,9\div 83,5\%$  до  $93,7\div 97,1\%$  за рахунок встановлення додаткового поясу форсунок за рахунок забезпечення кращого розподілу плівкоутворювача поверхнею частинок добрива та, відповідно, скоротити час капсулювання на  $14,0\div 18,9\%$ .
  9. З метою теоретичного прогнозування кінетики та часу повного вивільнення компонентів добрива з капсули проведені дослідження проникності покриття на основі суміші палигорськіт – меляса у співвідношенні 5:4. Визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії компонентів нітроамофоски у матеріалі оболонки  $D_2$  який дорівнює  $6,34\times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с.
  10. Аналіз результатів тестових випробувань капсульованих добрив згідно EN 13266:2001 показав, що нітроамофоска, капсульована композицією



палигорськіт - меляса у співвідношенні 5:4 в кількості 20% від маси добрива може застосовуватися як добриво пролонгованої дії з повним терміном вивільнення до 3-ох місяців.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Membranes and membrane processes. // Plenum press. New York-London. - 1986. - 662 p.
2. Афанасьев А.Т. Химия за рубежом Микрокапсулирование и некоторые области его применения //Новое в жизни, науке и технике. сер. Химия.-№3.-М.:Знание.-1982.-64с.
3. Афанасьев А.Т. Химия за рубежом Применение микрокапсул с примерами //Новое в жизни, науке и технике. сер. Химия.-№11.- М.:Знание.-1985.-48с.
4. Кондратов А.П. “Капсулирование в полимерных пленках» – М.: Химия, 1990, 190 с.
5. Солодовник В.Д. “Микрокапсулирование”. - М.: Химия.1980.- 216с.
6. Гельперин Н.И. Основы техники псевдоожижения / Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г. - М.: Химия, 1964. - 288 с.
7. Є.Устянич Теоретичні основи капсулювання дисперсних матеріалів. Навчальний посібник / Є.П. Устянич. - Львів : Академія друкарства, 2008. – 400 с.
8. Gutcho M.H. Microcapsules and Mikroenkapsulation Techniques. - New Jersey: Noges Data Corporation. - 1976. - 350 p.
9. Панков С.П.. Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971. - 363 с.
- 10.Gutcho M.H. Microcapsules and Other Capsules. Advances since 1975. - New Jersey: Noges Data Corporation, 1975.
- 11.Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. жур. - 1958. - Т.20. - С.527-530, 645-650.
- 12.Thies C., Bissari M.//F.Lim (Ed.), Biomedical Applications of Mikroenkapsulation. - Boca Raton: CRC Press, 1984.

13. Hertrich-Kamimura Bruno. Mikroverkapselung / Hertrich-Kamimura Bruno // Chem. -Ing. Techn. - 1991. - 63. - N4. - P.239-242.
14. Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. - Свердловск, 1991. - с.20.
15. Чеснов В.А. // Тезисы Всесоюзного симпозиума по микрокапсулированию и микрогранулированию. М.: ЦБНТИ ММП. - 1976. - С.5.
16. Демчук И.А. Разработка технологии и моделирования процессов капсулирования твердых лекарственных форм в псевдооживленном слое: дис. к. т. н. : 05.17.08 / Демчук Иван Андреевич. – Львов, 1991 – 203с.
17. Кунин Д. Промышленное псевдооживление. / Кунин Д., Левеншпиль О. США , 1969. Пер. с англ. Под ред. М.Г. Слинько и Г.С. Яблонского. М.: Химия, 1976. – 448 с.
18. Матур К. Фонтанирующий слой / Кунин Д., Левеншпиль О. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1988. – 288 с.
19. Флисюк О.М. Моделирование процесса нанесения пленочных покрытий на дисперсные материалы в псевдооживленном слое / Флисюк О.М., Лихачев И.Г. // ЖПХ. - 1987. – т.60. - №70. – с. 1667-1669.
20. Гельперин Н.И. Основы техники псевдооживления / Н.И.Гельперин, В.Г.Айнштейн, В.Б.Кваша. - М.: Химия, 1967. – 664с.
21. И.Дэвидсон Псевдооживление / И.Дэвидсон, Д.Харрисон. : Пер. с англ. под ред. Н.И.Гельперина. М.: Химия, 1974. – 728 с.
22. Нагурський О.А. Гідродинаміка дисперсного шару в процесі зрошення рідиною. Експериментальне дослідження / Нагурський О.А. // Хімічна промисловість України. – 2011. - № 2. - С. 25-29.
23. Нагурський О.А. Гідродинаміка системи тверде тіло – рідина – газ при нанесенні покриття у зваженому стані / Нагурський О.А. // Вісник

- НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2010. - № 667. - С. 290-294.
24. Устянич Е.П. Исследование и разработка способа покрытия гранулированных рыбных кормов защитной пленкой / Е.П. Устянич, А.И. Чернявский // Рефератн. информс. о законченних науч.-иссл. работах. – Киев, 1974. – Вип. 9. – С.47-48.
25. U.S. Patent N2648609, K1.B05C 9/06. Method of applying coatings to edible tablets and the like/ Wurster D.E.
26. U.S. Patent N2799241, K1.B05 C9/06. Means for applying coatings to tablets and the like/ Wurster D.E.
27. Wurster D.E. Air-suspension techniwue of coating drug particles. Preliminary report / Wurster D.E. - Z. Amen Pharm. Assoc. Scient. Ed. - 1959.-V.48.-N8.-P.541.
28. U.S, Patent N3089824, K1.BOI j 2/16. Granulating and coating process for uniform granules / Wurster D.E.
29. Singeser R.E. Air-suspension tablet coating / Singeser R.E., Reiser A.L., Prilling E.B. // Ghem. Eng.Progr.- I966. - V.62.- N6.- P. 107- 111.
30. Singeser R.E. Enteric film coats by the air-suspension coating technique / Singeser R.E., Lowenthal W. // Z. Pharmac.Sci. – 1961. - V.50. - N2. - P.168-170.
31. Грошовый Т.А. Исследование некоторых полимерных пленкообразующих соединений для покрытия таблеток в псевдооживленном слое : автореф. дис. кан. фарм. наук. : спец. 15.00.01 «Технология лекарств и организация фармацевтического дела». – Львов, 1973. – 20 с.
32. Development, and industrialisation of formaceutical film coating materials. [Ras. and Develop. Zap. Aworded Okochi Met. Prize]. - 1980.- P.73-76.
33. Dreher J. Lakove obalovanie tabliet enolragitom-polstata a skusenosti /

- Dreher J., Duttka L. // *Farm. Obz.*, - 1980.- V.49.- N II. 9 - P.507- 513.
34. Kent D.J. Solubility studies on ethyl cellulose used in film coating / Kent D.J., Rowe R.C. // *J.Pharm, and Pharmacol.* - 1978-V.30 – N12. - P.808-810.
35. Porter S. Examination of the properties of some polymers suitable for the enteric coating of solid dosages forms / Porter S.G., Ridgway K. // 1 *Congr.int.technol. pharm.* - Paris. - 1977. - V.3 - P.75-83.
36. Spitael Jan. Solubilité et vitesse de dissolution de différents polymères entériques / Spitael Jan, Kinget Renaat. // *Labo-Pharma. Probl. et, techn.* - 1977. -V.25. - 13270. - P.847-849.
37. Устянич Е.П. Исследование процесса нанесения защитных оболочек из растворов пленкообразующих веществ на некоторые дисперсные материалы в аппаратах псевдооживленного слоя. дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук: 05.17.08 / Устянич Евгений Петрович. - Львов, ЛПИ, 1973. – 138 с.
38. Грошовий Т.А. Вивчення факторів, котрі впливають на стирання таблеток в псевдозрідженому шарі / Грошовий Т.А., Єфремова Е.В., Докторман Р.С. // *Фармац. Журнал.* – 1972. - №2. – С.36-38.
39. Джонсон Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы планирования эксперимента / Джонсон Н., Лион Ф. – М.: Наука, 1979. – 348 с.
40. Интенсификация тепло- и массообменных процессов в химической технологии : Тезисы докладов 1 Всесоюзн. студ. научн. конф. – Казань. -1982. – с.96.
41. Тамразов А.М. Планирование и анализ регрессивных экспериментов в технологических исследованиях / А.М. Тамразов. – Киев.: Наукова думка, 1987. – 175 с.
42. Роцин Н.И. Исследование равномерности нанесения покрытий на таблетки в аппаратах кипящего слоя / Н.И.Роцин, С.А.Плюшкин // III

- Всесоюзн. съезд фармацевтов. Тез. докл. – Кишинев, 1980. – 104 с.
43. Рошин Н.И. Исследование процесса нанесения покрытий на таблетки в условиях псевдооживления : автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. фарм. наук : спец. 15.00.01 «Технология лекарств и организация фармацевтического дела» / Н.И. Рошин ; Москва, 1984. – 22, [1] с., включ. обл.: иллюстр. – Библиогр.: С.19-21.
44. Научно-технический прогресс и оптимизация технологических процессов создания лекарственных препаратов. : Тезисы докл. всесоюзн. научн. конф. – Львов. – 1987. – С. 218-219.
45. Научно-технический прогресс и оптимизация технологических процессов создания лекарственных препаратов. : Тез. докл. всесоюзн. научн. конф. – Львов. – 1987. – С. 300-301.
46. Повышение качества лекарственной помощи амбулаторным и стационарным больным на основе ускорения научн.-техн. прогресса в свете решений 27 съезда КПСС. : Тез. докл. Всесоюзн. съезда фармацевтов. - Казань, 1986. - С.253-254.
47. Демчук І.А. Дослідження якості плівкоутворення метилцелюлозних розчинів призначених для покриття таблеток в псевдозрідженому шарі / І.А. Демчук, І.М. Федин, Т.А. Грошовий, Р.М. Федин // Повідомлення 1. Вибір тилу метилцелюлози і концентрація плівкоутворюючих розчинів. Фармац. журн., 1990. - № 1- С.44-47.
48. Демчук І.А. Дослідження якості плівкоутворення метилцелюлозних розчинів призначених для покриття таблеток в псевдозрідженому шарі / І.А. Демчук, І.М. Федин, Т.А. Грошовий, В.І. Любин // Повідомлення 2. Дослідження впливу пігментів і пластифікаторів на властивості плівкоутворюючих розчинів метилцелюлози // Фармац. журн. - 1990, - №5. - С.50-53.
49. Житомирский З.С. Исследование процесса нанесения защитных покрытий на таблетки в аппарате кипящего слоя из водных растворов

- полимеров / З.С. Житомирский, Г.Н. Наумчик, Н.И. Рошин // Хим.-фарм. журн. - 1973.- № 8. - С.46.- 49.
- 50.Житомирский З.С. Получение защитных покрытий на таблетках из водного раствора АФЦ в лабораторном аппарате взвешенного слоя / З.С. Житомирский, В.А. Вайнштейн // 5 Конф. молодых ученых. ЛНИИА: Тез.докл. - Л., 1972. - Вып.ІХ. - С.37-39.
- 51.Рошин Н.И. Установка для покрытия таблеток защитными оболочками в кипящем слое [504-Р-АК] / Н.И. Рошин, Т.И. Сидорова // Информ. листок. М.: ЦШТИ медпром., 1977. - Сер.22. – С.16 -17.
- 52.Рошин Н.И. Покрытие таблеток защитными пленками в аппаратах с псевдооживленным слоем / Н.И. Рошин /Хим.-фарм. пром-сть; Обзорная информация. - М.: БЦНТИ медпром., 1984. - №2. - 49 с.
53. А.с. 1333399 СССР, МКИ<sup>4</sup> ВО I 8/24. Установка для нанесения пленочных покрытий на дисперсные материалы /Устьянич Е.П., Беряк Р.А., Демчук И.А. (СССР). - № 4230813/31-26; заявл. 14.04.87; опубл. 1988. Бюл. №17.
54. А.с. 753485 СССР, МКИ В 05.С.9/06. Аппарат для нанесения покрытий на частицы в кипящем слое / Н.И. Рошин, Г.Н. Швецов (СССР). № 2580389/23-05; Заявл. 15.02.78; Опубл. 24.08.80. Бюл. № 29. – 29с.
55. А.с. 1110497 СССР, МКИ В 05.С.9/04 Аппарат для нанесения покрытий на частицы в кипящем слое / З.С.Житомирский, В.П. Постников, В.А. Алимов и др. (СССР). № 3543934/23-05; заявл.18.01.83; опубл.30.08.84. бюл.№ 32.
- 56.Флисюк Е.В. Исследование нанесения пленочных покрытий на таблетки в аппаратах барабанного типа «coater» / Е.В. Флисюк // Хим.-фарм. журнал. – 2004. - Т.38, №10. - С.67-69.

57. Флисюк Е.В. Исследование образования дефектов на поверхности таблеток при нанесении покрытия / Е.В. Флисюк // Хим.-фарм. журнал. – 2003. - Т.37, №10. - С.63-65.
58. Флисюк Е.В. Тепломассообмен в процессе нанесения покрытия на таблетки в псевдооживленном слое / Е.В. Флисюк // Хим.-фарм. журнал. – 2004. - Т.38, №2. - С.67-68.
59. Флисюк Е.В. Анализ и перспективы развития аппаратуры для нанесения пленочных покрытий на таблетки / Е.В. Флисюк // Хим.-фарм. журнал. – 2004. - Т.38, №11. - С.53-57.
60. Флисюк Е.В. Теоретические и экспериментальные основы процесса нанесения покрытий на твердые лекарственные формы : автореф. дис. на соиск. науч. степени докт. фарм. наук : спец. 15.00.01 «Технология лекарств и организация фармацевтического дела» / Е.В. Флисюк : СПГХФА. – Санкт-Петербург, 2006. – 39 [1] с., включ. обкл. : ил. – Библиогр.: С. 36-38.
61. Одинцов А. В. Капсулирование гранул минеральных удобрений в композиционные оболочки : автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук : спец. 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» / А.В. Одинцов : Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново, 2010. – 16, [1] с., включ. обкл. : ил. – Библиогр.: С. 14-15.
62. Овчинников Л.Н. Капсулирование минеральных удобрений во взвешенном слое: монография / Л.Н. Овчинников, А.Г. Липин Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2011. – 140 с.
63. О.А. Нагурський. Закономірності капсулювання речовин у стані псевдозрідження та їх дифузійного вивільнення. Монографія / О.А. Нагурський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 188 с.



64. Гумницький Я.М. Капсулювання дисперсних матеріалів та екстрагування цільових компонентів з капсульованих частинок / Гумницький Я.М., Нагурський О.А. // Наукові праці ОНАХТ. – 2012. – вип. 41. – т.1. – С.83-87.
65. Нагурський О.А. Гідродинаміка дисперсного шару в процесі зрошення рідиною. Експериментальне дослідження / Нагурський О.А. // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 2. – С. 25-29.
66. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В двух книгах / Гельперин Н.И. – М.: Химия, 1981. – 812 с.
67. В.М.Атаманюк. Наукові основи фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів / В.М.Атаманюк, Я.М.Гумницький. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 276 с.
68. Городній м.м. “агрохімія”.-к.:“вища школа”.-1990.-288с.
69. Реймерс .Ф. Экология (теории, законы, правила, принципы и гипотезы). М.-1994.
70. Сільськогосподарська екологія (під редакцією В. К. М’якушенко), К., Урожай, 1992р., 264с
71. Gutcho M. Capsule technology and microencapsulation / Gutcho M. – L., 1972. –98р.
72. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения / Кувшинников И.М. – М.: Химия, 1987. – 255с.
73. Patent 4081264 USA Slow release fertilizers and processes for preparing same / Ali, Wahid R. (Pointe-a-Pierre, TD), primary class: 71/28. – № 728322, filing date: 09/30/1976, publ. date: 03/28/1978.
74. Роцин Н.И. Псевдооживление в производстве лекарств / Роцин Н.И. – М.: Медицина, 1981. – 288с.

75. Романков П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов - Л.: Химия, 1975. - 335 с.
76. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. - М.: Химия, 1988. - С. 87-137.
77. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. - М.: Химия, 1975. - 232 с.
78. Хванг С. Мембранные процессы разделения / С. Хванг, К. Каммермейер. Пер. с англ. под ред. Дытнерского Ю.И. - М.: Химия, 1981. - 464 с.
79. Michaels Hlans. Applications of the theory of molecular transport in polymers to the design of controlled drug delivery systems / Hlans Michaels // Amer.Chem.Soc.Polym.Prepar. - 1979. - V.20. - N1. - P.332-335.
80. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлингер. - М.: Химия, 1974. - 269 с.
81. Winiarski A. Metody zwiekszania wykorzystania azotu z nawozow mineralnych zwiazane z technologia ich wytwarzania I stosowania / Prace Nauk. ITN I NMPWr, - N 40, 1994. - 69 s.
82. Nawozy wolnodzialajace. Oznaczenie uwalniania skladnikow odzywczych. Metoda dla nawozow otoczkowanych . Norma europejska EN 13266:2001. - Warszawa. 2003. - 12 s.
83. J.Pasternacki. Technological investigations of multicomponent slow-release fertilizers coated with biodegradable polymers / J.Pasternacki, A.Winiarski // Chemistry for agriculture - volume 5. Pulawy.- 2004. - s.81-85.
84. Patent PL 186719, B1, C05G 3/10. Sposob wytwarzania wieloskladnikowych nawozow o spowolnionym dzialaniu, otoczkowanych kompozycja polimerowa / A.Winiarski, R.Nowak, J.Pasternacki, J.Sas, B.

- Arczewska, G.Jaworska, L.Kuczynska, Z.Wielgosz, Instytut Nawozow Sztucznych, Pulawy, Istytut Chemii Przemyslowej, Warszawa, Polska, № 186719, 26.06.1998.
85. Гумницкий Я.М. Массоперенос из твердой фазы через нерастворимую полимерную оболочку / Я.М. Гумницкий, И.М. Федин, К.Ф. Аль-Алюси, И.А. Демчук // Теор. основы хим. технологии. - 1992. - Т.26. - N4. - С.510.
86. Аль-Алюси Кифах Фахри. Массоперенос при экстрагировании твердой фазы из капсулированных частиц: дис. канд. техн. наук : 05.17.08 / Аль-Алюси Кифах Фахри. – Львов. 1991. – 163 с.
87. Гумницкий Я.М., Массоперенос из твердой фазы через растворимую полимерную оболочку / Я.М. Гумницкий, И.А. Демчук, И.М. Федин, К.Ф. Аль-Алюси // Теор. основы хим. технологии. - 1994. - Т.28. - N1. - С.8.
88. Гумницький Я.М. Математична модель процесу вивільнення компоненту із капсули сферичної форми / Я.М.Гумницький, О.А. Нагурський // Вісник ДУ «Львівська політехніка». – 1994. - № 276 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 107.
89. Гумницкий Я.М. Массоперенос из твердой шарообразной частицы, покрытой нерастворимой полимерной оболочкой / Я.М. Гумницкий, О.А. Нагурский, И.А. Демчук // Теретические основы химической технологии. – 1997. - Т.31. - № 4. - С. 380-383.
90. Нагурський О.А. Массоперенос речовин через полімерні оболонки з метою прогнозування функціональних властивостей капсульованих продуктів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.05.13 «Машини та апарати хімічних виробництв» / О.А. Нагурський : ДУ «Львівська політехніка». – Львів, 1998. – 20, [1] с., включ. обкл. : іл. – Бібліогр.: с. 18-19.

91. Я. Гумницький. Математична модель процесу екстрагування активного компонента з адсорбенту через гідрогелеву оболонку / Я. Гумницький, О. Нагурський, О. Попович, О. Мартиняк // Технічні вісті. – 2000. - №1,2. - С.121-124.
92. Попович О.Р. Механізм та кінетика десорбції цільових компонентів з адсорбентів, покритих полімерними оболонками : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.17.08 «Процеси та обладнання хімічних технологій» / О.Р. Попович : НУ «Львівська політехніка». – Львів, 2001. – 19, [1] с., включ. обкл. : іл. – Бібліогр.: с. 15-16.
93. Попович О.Р. Механізм та кінетика десорбції цільових компонентів з адсорбентів, покритих полімерними оболонками : дис. канд. техн. наук : 05.17.08 / Олена Романівна Попович. – Львів, 2001. – 155 с.
94. Мала гірнича енциклопедія / За ред. В.С.Білецького. - Донецьк: «Донбас», 2004. - Т.3 – 456 с.
95. М.С.Мальований Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами / М.С. Мальований, І.М. Петрушка. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 180 с.
96. Кононов А.В. Основы технологии комплексных удобрений / Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. - М.: Химия, 1988. – 320 с.
97. Нитроаммофоска. Технические условия : ГОСТ 19691-84. – М.: Издательство стандартов, 1996. – 8 с.
98. Бунько В.Я. Встановлення оптимального складу плівкоутворюючої композиції капсульованого мінерального добрива / Бунько В.Я., Мальований М.С., Нагурський О.А., Друзюк В.М. // Екологічна безпека, Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського, Випуск 4/2012 (75), Кременчук. – 2012. - С.135-139.
99. Патент України на корисну модель № 78081 МПК C05F 5/00 «Полімерна дисперсія для капсулювання добрив», Мальований М.С.,

- Нагурський О.А., Бунько В.Я. заявл. 06.08.2012 р., опубл. бюл. № 5.- 11.03.2013.
100. Мальований М.С. Теоретичні основи застосування екологічно безпечних добрив пролонгованої дії, капсульованих плівкою на основі мелених мінералів та зв'язуючого органічного походження / Мальований М.С., Бунько В.Я., Нагурський О.А. // 3-й всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, Вінниця. – 2011. - С.410-412.
101. Р.Петрус. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях / Р.Петрус, М.Мальований, Г.Сакалова, В.Бунько // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія «Лісівництво та декоративне садівництво». - 2012. – Вип. 171. - Ч. 1. - С.139-143.
102. ГОСТ 21560.3-82 Удобрения минеральные. Метод определения динамической прочности и истираемости.
103. Рабинович С.Г. Погрешность измерений / Рабинович С.Г. – Л.: Энергия, 1978. – 261 с.
104. Пфанцагль И. Теория измерений / Пфанцагль И. - Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 248 с.
105. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента / Шенк Х. - М.: Мир, 1972. – 381 с.
106. Кудряшова Ж.Ф., Рабинович С.Г. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях / Кудряшова Ж.Ф., Рабинович С.Г. – Л.: ВНИИМ, 1975. – Вып. 172(234). – С.3-58.
107. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов экспериментов / Румшинский Л.З. – М.: Наука, 1997. – 132 с.
108. Нагурський О.А. Математична модель теплообміну процесу капсулювання дисперсного матеріалу в стані псевдозрідження / Нагурський О.А., Гумницький Я.М. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. - №6/6(48). - С.74-77.

109. Мальований М.С. Тепломасообмін процесу капсулювання мінеральних добрив водним розчином плівкоутворюючої композиції палигорськіт - меляса / Мальований М.С., Нагурський О.А., Бунько В.Я., Друзюк В.М. // Вісник Кременчуцького НУ ім. Михайла Остроградського. - 2012. - вип.2/2012 (74). - С.117-120.
110. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В.Лыков. – М.:Высшая школа. – 1967. – 600 с.
111. 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». – 2009. - № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. - С. 180-185.
112. О.А. Нагурський Особливості капсулювання гранульованих мінеральних добрив в апаратах киплячого шару / Нагурський О.А., Мальований М.С., Бунько В.Я. // Хімічна промисловість України. – 2012. - № 5. - С.55-58.
113. Бунько В.Я. Дослідження проникності покриття екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив / Бунько В.Я., Мальований М.С., Нагурський О.А., Друзюк В.М. // Екологічна безпека, Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. - 2012. - Вип. 1/2012 (13). - С.94-98.

## **ДОДАТКИ**

## ДОДАТОК А

### Технічні характеристики кондуктометра *Sension 5*

#### Діапазони вимірювань

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

#### Розширення

##### *Провідність*

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

##### *TDS*

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

##### *Солоність*

0,1 ppt

##### *Температура*

±0,1°C



Точність

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

Фактор перерахунку для TDS: автоматичний або заданий користувачем.

Температурна компенсація:

Ручна (заданий користувачем коефіцієнт, % на °C)

Автоматична (нелінійна, по розчинам NaCl)

Екран: звичайний рідкокристалічний

Роз'єми:

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

роз'єм для мережевого адаптера.

Пристрій виводу: односкерований RS232.

**ДОДАТОК Б**

Значення питомої електропровідності стандартних розчинів нітроамофоски  
за температури 20°C

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

## ДОДАТОК В

Усереднені результати експериментальних досліджень гідродинаміки шару нітроамофоски під час капсулювання у стані псевдозрідження водною суспензією суміші палигорськіт-меляса у співвідношенні 5:4

$G_p$ , кг/кгс	$w$ , м/с	3,2	4,3	5,4	6,1
0	$\Delta P$ (Па)	441,45	441,45	441,45	441,45
0,0006		495,405	473,823	451,26	441,45
0,00075		519,93	490,5	461,07	446,355
0,0009		549,36	510,12	470,88	451,26
0,0012		578,79	529,74	480,69	456,165

## ДОДАТОК Г1

Розрахункові значення коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$  від зріджуючого повітря до поверхні частинок матеріалу, на якій формується покриття та результати узагальнення експериментальних результатів процесу теплообміну

$w$ , м/с	3,2	4,3	5,4	6,1
$\alpha$ , Вт/м <sup>2</sup> К	82,1	102,7	121,3	137,8
$Re$	344,05	462,31	580,37	655,84
$Nu/Pr^{0,33}$	1,64	2,06	2,43	2,76

## ДОДАТОК Г2

Розрахункові значення коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  водяної пари від поверхні частинки в середовище зріджуючого повітря та результати узагальнення експериментальних результатів процесу масообміну

$w$ , м/с	3,2	4,3	5,4	6,1
$Re$	344,05	462,31	580,37	655,84
$\square$ , м/с	0,16	0,2	0,23	0,27
$Sh/Sc^{0,33}$	6,62	8,62	9,81	10,27

## ДОДАТОК Д1

Результати теоретичних розрахунків за формулою (4.10) і експериментальних досліджень кінетики нарощування оболонки в залежності від інтенсивності подачі плівкоутворюючої суспензії та розмірів частинок

Інтенсивність подачі плівкоутворювальної суспензії 50 мл/хв

№	$\tau$ , год	$\delta$ , мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	19,5	20,1
2.	2	41,0	41,5
3.	3	50,2	52,3
4.	4	80,4	82,5
5.	5	86,2	89,3

Інтенсивність подачі плівкоутворювальної суспензії 20 мл/хв

№	$\tau$ , год	$\delta$ , мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	13,1	13,2
2.	2	22,0	27,5
3.	3	37,7	40,5
4.	4	43,4	45,1
5.	5	47,2	49,0

## ДОДАТОК Д2

Порівняння теоретичних та експериментальних (усереднених) значень кінетики нарощування оболонки на частинки різного радіусу

Частинки радіусом 1 мм

№	$\tau$ , год	$\delta$ , мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	20,1	20,3
2.	2	39,1	39,5
3.	3	55,0	56,7
4.	4	73,3	75,8
5.	5	90,2	92,3

Частинки радіусом 2 мм

№	$\tau$ , год	$\delta$ , мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	4,0	4,1
2.	2	9,1	10,0
3.	3	13,2	14,5
4.	4	17,5	18,3
5.	5	20,1	22,5

Частинки радіусом 3 мм

№	$\tau$ , год	$\delta$ , мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	3,0	3,1
2.	2	4,5	5,3
3.	3	7,3	6,5
4.	4	8,2	8,2
5.	5	9,0	10,1

## ДОДАТОК ДЗ

Порівняння експериментальних (усереднені значення) та теоретичних значень процесу нарощування оболонки із суміші палигорськіт - меляса на частинках різного радіусу

## Частинки радіусом 1 мм

№	τ, год	δ, мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	6,1	6,1
2.	2	21,0	23,4
3.	3	37,6	41,2
4.	4	55,8	59,9
5.	5	73,1	78,8

## Частинки радіусом 2 мм

№	τ, год	δ, мкм	
		Експериментальні значення	Теоретичні значення
1.	1	4,0	4,0
2.	2	7,6	7,9
3.	3	10,8	11,8
4.	4	13,6	15,6
5.	5	15,9	18,9

## ДОДАТОК Д4

Розподіл температури повітря по висоті шару нітроамофоски в процесі капсулювання водною суспензією суміші палигорськіт – вода у співвідношенні 5:4 в апараті псевдозрідженого стану за різної швидкості повітря

w, м/с	H, м					
	0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08
	Нітроамофоска					
4,67	75	64,65	61,44	60,04	59,88	59,65
5,40	75	66,9	64,4	63	63	63
6,04	75	68,3	66,5	66	66	66
6,61	75	69,59	68,26	68,08	67,86	67,82



## ДОДАТОК Е

Кінетичні залежності вивільнення нітроамофоски під час тестові дослідження з капсульованих частинок, покритих оболонкою палигорськіт-меляса різної товщини

№	$\tau$ , доба	Кількість вилучених компонентів добрива $m$ , %, за різної маси покриття, % (мас) від маси добрива	
		20	10
1	0	0	0
2	1	1	1,5
3	7	5	8
4	14	11	17
5	21	15	25
6	28	20	32
7	56	41	59,5
8	60	42	100
9	84	60	
10	112	100	



УКРАЇНА

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

ВІДОКРЕМЛЕНИЙ ПІДРОЗДІЛ НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ  
«БЕРЕЖАНСЬКИЙ АГРОТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

47501, Тернопільська обл., м. Бережани, вул. Академічна, 20, тел. (03548) 2-18-10, факс (03548) 2-11-59, E-mail: office@batt.ber.te.ua,  
Код ЄДРПОУ 34492201

18.10.13р № 305  
На № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_

До спеціалізованої вченої ради  
К.55.051.04 Сумського державного  
університету

## ДОВІДКА

про використання у навчальному процесі Відокремленого підрозділу Національного університету біоресурсів і природокористування України «Бережанський агротехнічний інститут» результатів досліджень та розробок, одержаних при виконанні дисертаційної роботи

Бунька Василя Ярославовича

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Бунька Василя Ярославовича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук впроваджені у навчальний процес Відокремленого підрозділу Національного університету біоресурсів і природокористування України «Бережанський агротехнічний інститут» та застосовуються при викладанні дисциплін «Ґрунтознавство», «Екологічна хімія», «Агроєкологія» для студентів напряму підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» та «Теплотехніка», «Гідравліка» для студентів напряму підготовки 6.100102 «Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва»;

Зокрема у навчальному процесі впроваджено запропоновані Бунько В.Я.:

- Аналітичні залежності розрахунку гідродинамічних параметрів, тепло- та масообміну процесу капсулювання (дисципліна «Теплотехніка», розділ 2, тема 6 «Основи теорії тепломасообміну», тема 7 «Теплопровідність», тема 8 «Конвективний теплообмін», тема 10 «Тепломасообмін у двокомпонентних середовищах»), (дисципліна «Гідравліка» розділ 2, тема 2 «Основне рівняння гідродинаміки», тема 5 «Гідравлічні втрати»);

- Залежності параметрів покриття від дисперсності твердого матеріалу (дисципліна «Ґрунтознавство», розділ 2, тема «Мінеральні добрива та їх застосування»);

- Склад композиції «м'яса-палігорськит», придатної для застосування як капсулоутворювача мінеральних добрив (дисципліна «Екологічна хімія», розділ 3, тема 16 «Утилізація мінеральних добрив»);

- Агроєкономічну ефективність капсульованих добрив (дисципліна «Агроєкологія», розділ 1, тема 4 «Екологічні проблеми сільського господарства»).

Виконавець:  
Тел:  
Факс

Директор, професор

Качурівський В.О.  
(03548) 2-14-51



Павліський В.М.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

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



к.т.н. С.В. Вакал  
\_\_\_\_\_ 2013 р.

**А К Т**

передачі результатів дисертаційної роботи Бунька В.Я.

Ми, які нижче підписалися: від Відокремленого підрозділу Національного університету біоресурсів і природокористування України "Бережанський агротехнічний інститут" асистент Бунько В.Я., від Національного університету «Львівська політехніка» - завідуючий кафедрою прикладної 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 із наукової роботи, к.х.н. Золотарьов О.Є., начальник відділу мінеральних добрив і фосфорної кислоти к.т.н. Карпович Е.О. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Бунька В.Я. передані для впровадження у виробництво на Державному підприємстві "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів", а саме:

1. Результати дослідження і узагальнення гідродинаміки, тепломасообміну та кінетики нарощування оболонки під час капсулювання гранульованої нітроамофоски у стані псевдозрідження водною суспензією природний дисперсний сорбент-меляса.
2. Розроблена на основі промислових відходів та мінеральних сорбентів плівкоутворювальна композиція для капсулювання гранульованих мінеральних добрив.
3. Принципова технологічна схема капсулювання гранульованих мінеральних добрив із застосуванням водних суспензій плівкоутворювальних композицій органічне зв'язне-дисперсний сорбент.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані Бунько В.Я. теоретичні залежності гідродинаміки, тепломасообміну шару нітроамофоски під час капсулювання у стані псевдозрідження водною суспензією природний дисперсний сорбент-меляса дають змогу визначати кінетичні параметри процесу капсулювання та встановити енергетичні затрати на створення капсульованих речовин.



2. Використання для капсулювання гранульованих мінеральних добрив розробленої плівкоутворювальної композиції складу бурякова меляса-палигорськіт-вода дають змогу знизити вартість кінцевої продукції та знизити забруднення довкілля промисловими відходами.

3. Застосування запропонованої технологічної схеми капсулювання гранульованих мінеральних добрив із застосуванням розробленої плівкоутворювальної композиції дасть змогу проводити процес капсулювання без шкоди для довкілля та з мінімальними енергетичними та матеріальними затратами.

4. Результати дисертаційної роботи Бунько В.Я.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 із наукової роботи, к.х.н.

 О.С.Золотарьов

Начальник відділу мінеральних добрив і фосфорної кислоти, к.т.н.

 Е.О.Карпович


Від Відокремленого підрозділу Національного університету біоресурсів і природокористування України "Бережанський агротехнічний інститут"

Асистент кафедри енергетики і автоматики

 В.Я.Бунько

Від Національного університету «Львівська політехніка»

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

 М.С.Мальований

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 78081

ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРІВ

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

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **11.03.2013**.

Голова Державної служби  
інтелектуальної власності України

М.В. Ковіня





ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **78081** (13) **U**  
(51) МПК (2013.01)  
C05F 5/00

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2012 09514</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>06.08.2012</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>11.03.2013</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.03.2013, Бюл.№ 5</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Мальований Мирослав Степанович (UA), Нагурський Олег Антонович (UA), Бунько Василь Ярославович (UA), Свянтко Ірина Миколаївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)</b></p>
---	--

**(54) ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРІВ**

**(57) Реферат:**

Полімерна дисперсія для капсулювання добрив містить зв'язуючу речовину, палигорськіт та воду. Як зв'язуючу речовину вона містить мелясу бурякову.

**UA 78081 U**