

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Вакал Вікторія Сергіївна

УДК 502.174:661.152.3'1'2'3(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ


ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА НАВКОЛИШНЄ
СЕРЕДОВИЩЕ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ АЗОТНИХ ДОБРИВ З
ФОСФОРОВМІСНИМ ПОКРИТТЯМ

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

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



Вакал В. С.

Науковий керівник – Гурець Лариса Леонідівна, доктор технічних наук,
доцент

Суми – 2019

АНОТАЦІЯ

Вакал В. С. Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при застосуванні азотних добрив з фосфоровмісним покриттям. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Сумський державний університет МОН України. Суми, 2019.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04. Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2019.

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню науково-практичного завдання щодо зниження техногенного хімічного забруднення довкілля за рахунок розробки і впровадження екологічно безпечних органо-мінеральних добрив із застосуванням як сировини українських фосфоритів і торфу.

Ґрунтовий покрив є одним із компонентів довкілля, який виконує життєво важливі біосферні функції. Основними причинами, що викликають його деградацію, є недотримання системи сівозмін, агрономічна необізнаність та ряд фізичних (ерозія, запечатування, ущільнення і виснаження запасів органічної речовини у ґрунті) і хімічних (техногенне хімічне забруднення) деградаційних процесів.

Огляд теоретичних і практичних досліджень із проблеми деградації вітчизняних ґрунтів унаслідок господарсько-виробничої діяльності людини вказує на необхідність зменшення техногенного навантаження на ґрунти та проведення подальших досліджень щодо збереження їх природних властивостей.

Актуальними проблемами деградації ґрунтів є хімічне забруднення, закиснення, евтрофікація, а також втрата гумусу і поживних речовин із орного шару. Підтримання оптимального складу і функціонування ґрунтових екосистем вимагає одночасного внесення повного діапазону поживних

речовин: макроелементів (Нітрогену, Фосфору, Калію), окремих мікроелементів та органічних добрив. А підвищення ефективності внесених добрив і зменшення рухомості важких металів потребує зниження кислотності ґрунтового шару, яке може відбуватися за рахунок внесення органічних добрив та взаємодії фосфатних сполук з солями важких металів.

Висока розчинність азотних добрив та їхня властивість легко трансформуватися у ґрунті більше, ніж на 40 %, знижує коефіцієнт використання рослинами азоту добрив, та спричиняє антропогенне забруднення довкілля через високий (до 50 %) рівень втрат азоту в газоподібному й розчиненому станах.

Проведений аналіз способів підвищення ефективності використання азоту добрив показав, що капсулювання добрив мінеральними і природними компонентами з модифікуванням їх органічною складовою дозволяє мінімізувати екологічну небезпеку від забруднення довкілля нітратами, важкими металами та радіонуклідами.

Під час досліджень доведено, що важливою характеристикою добрив із покриттям на основі фосфат-глауконітового концентрату є уповільнення часу розчинення поживних речовин, що дозволяє підвищити коефіцієнт використання добрив і знизити забруднення ґрунтового шару нітратами, а повітря оксидів нітрогену. На швидкість розчинення ядра гранули та дифузії поживного компоненту через оболонку суттєво впливає товщина та склад оболонки.

Розроблено лабораторні установки і методики одержання суперфосфату амонізованого з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища, гуматів натрію, калію, кальцію з торфу і капсулювання гранул на тарілчастому грануляторі.

Результати аналітичного визначення таких токсичних елементів, як кадмій, плумбум та арсен у зразках фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища показують, що вони ідентифіковані у значно менших

кількостях, ніж дозволені до використання у добривах вітчизняним законодавством.

Експериментально досліджені особливості одержання суперфосфату з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища сульфатнокислотним способом, які характеризуються високим значенням засвоюваного фосфорного ангідрида (P_2O_5 засв.) більше 99 % при витратах сульфатної кислоти 600 кг у перерахунку на 100 % H_2SO_4 на 1 т фосфориту, та розраховані витратні коефіцієнти сульфатної кислоти і фосфат-глауконітового концентрату.

Відпрацьовано на кавітаційному апараті процес одержання баластних гуматів натрію, калію і кальцію як компонента фосфатовмісної оболонки на гранулах карбаміду.

Обґрунтовано новий підхід у формуванні фосфатної оболонки і технології отримання комплексних органо-мінеральних добрив для поліпшення процесу нанесення фосфатної оболонки з високим рівнем засвоюваності фосфору в добриві при введенні органічного компонента у вигляді розчину гумату кальцію, який знижує перехід важких металів з фосфату добрив до ґрунту, що позитивно діє на стан родючості ґрунту.

Оптимізовано і експериментально апробовано склад фосфатовмісної оболонки на основі амонізованого суперфосфату і гумату кальцію, який комплексно знижує швидкість дифузії поживних елементів капсульованих гранул карбаміду.

Із застосуванням тарілчастого гранулятора проведено дослідження з капсулювання гранул карбаміду фосфатовмісною оболонкою на основі суперфосфату амонізованого, фосфат-глауконітового концентрату, цеоліту, при застосуванні як пластифікатору гумату кальцію і 50 % розчину карбаміду.

З метою визначення рухомості нітратів і амонію за профілем ґрунту та встановлення впливу нових видів добрив на вимивання поживних речовин з орного шару ґрунту виконано лабораторно-модельні дослідження в ґрунтових колонках.

Результати досліджень із розчинення ядра капсульованої гранули з урахуванням екологічних обмежень щодо зменшення швидкості вивільнення водорозчинного азоту і його накопичення у ґрунтовому шарі шляхом капсулювання азотних добрив дозволили розробити засади зниження агрогенного забруднення ґрунтового шару.

Експериментальні дослідження показали, що капсульовані суперфосфатом амонізованими гранули карбаміду сприяють підвищенню в ґрунті вмісту водорозчинного кальцію, що підвищує рН ґрунтового шару і знижує рухомість важких металів.

Розроблена математична модель кінетики вимивання водорозчинного азоту з капсульованої гранули, яка дозволяє розрахувати зміну концентрації азоту, що вимивається з різних видів добрив у часі, і показана можливість зменшення екологічного навантаження на довкілля при застосуванні капсульованих азотних добрив за рахунок дифузійних властивостей фосфатовмісної оболонки.

Адекватність математичної моделі вивільнення азоту перевірялась порівняно з результатами експериментальних досліджень промивання ґрунтових колонок із внесенням відповідної кількості добрива за періодичного зволоження ґрунту, що моделює режим природних опадів. Достовірність запропонованої математичної моделі обґрунтовано відносно високими коефіцієнтами кореляції в діапазоні 0,96–0,99 для експериментально досліджених добрив.

У результаті проведених експериментальних досліджень одержали подальший розвиток технології отримання екологічно безпечних капсульованих органо-мінеральних добрив зі зниженим вимиванням рухомих форм важких металів за рахунок введення до складу оболонки органічного компонента у вигляді розчину гумату кальцію, що дозволило провести напрацювання дослідної партії добрив для агрохімічних досліджень.

За результатами агрохімічних випробувань виявлено, що досліджені види добрив із покриттям на основі суперфосфату забезпечили встановлений

приріст біомаси проростків ячменю порівняно з абсолютним контролем та іншими видами добрив. Встановлено, що за технологією локального окультурення ґрунтів норми внесення капсульованих добрив слід скоротити в 2–3 рази, що дозволяє зменшити агрогенне навантаження на ґрунтовий шар.

Проведено еколого-економічне оцінювання зниження техногенного навантаження на довкілля при застосуванні нових видів добрив шляхом розрахунку коефіцієнтів небезпечності і екологічності капсульованих добрив. Екологічний ефект зменшення викидів закису азоту становить 810,96 грн/га. Коефіцієнт екологічності становить 0,458 і показує, що розроблений склад добрива можна віднести до екологічно безпечних добрив. Розраховано очікуваний економічний ефект запропонованого технічного рішення по капсулюванню мінеральних добрив оболонкою на основі фосфатів, який дозволяє вважати цю розробку економічно доцільною та перспективною. Розроблено технологічну схему процесу одержання фосфатовмісного покриття на гранулах азотних добрив і проведено її апробацію в дослідно-промислових умовах. Запропоновано і захищено патентом на корисну модель України технічне рішення з одержання добрива у формі гранул із фосфатовмісною органо-мінеральною оболонкою.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрі прикладної екології Сумського державного університету під час виконання таких дисциплін: «Техноекологія», «Основи створення екологічно безпечних технологій», «Моделювання та прогнозування стану навколишнього середовища».

Ключові слова: техногенне навантаження, деградація ґрунтів, екологічна безпека, карбамід, фосфатовмісна оболонка, суперфосфат, гумат, органо-мінеральні добрива, екологічна ефективність.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Вакал В. С., Вакал С. В. Фосфоровмісні мінеральні добрива. Вітчизняна фосфатна сировина для їх виробництва. *Хімічна промисловість України* : науково-виробничий журнал. 2013. № 1. С. 36–39.

2. Острога Р. О., Юхименко М. П., Вакал В. С., Михайловський Я. Е. Капсульовані органо-мінеральні добрива пролонгованої дії. Процес одержання. *Хімічна промисловість України* : науково-виробничий журнал. 2015. № 1. С. 40–44.

3. Гурець Л. Л., Вакал В. С., Цапко Ю. Л., Вакал С. В. Оценка экологического эффекта при применении капсулированных азотных удобрений. *Екологічна безпека*. Серія: Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування. 2018. № 1/2018 (25). С. 61–68.

4. Gurets L., Vakal V., Vakal S. Development of superphosphate based shells for the production of capsulated environmentally safe fertilizers. *Environmental problems = Екологічні проблеми* : [науковий журнал] / Lviv Polytechnic National University ; [editor-in-chief M. Malovanyu]. Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2018, Vol.3, No.4. P. 236–40.

5. Гурець Л. Л., Цапко Ю. Л., Мальований М. С., Вакал В. С. Експериментальні дослідження кінетики розчинення капсульованих азотних добрив. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. Т. 29. № 2. С. 94–98.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Тошинский В. И., Петривна В. С., Карпович Э. А., Вакал С. В. Повышение агроэффективности карбамида путём его поверхностного модифицирования фосфат-глауконитовым концентратом. *VII Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»* : збірник наукових статей (Алушта, АР Крим, 12–16 вересня

2011 р.). Харьков, 2011. Том II. С. 281–284.

7. Вакал В. С., Вакал С. В., Цапко Ю. Л. Определение эффективности экологически целесообразных удобрений. *Актуальные проблемы экологии и охраны труда* : сборник статей IV Международной научно-практической конференции (Курск, 27 апреля 2012). Курск, 2012. С. 40–44.

8. Тошинський В. І., Петрівна В. С., Печенко Т. І., Фаріга О. М. Капсулювання азотовмісних добрив модифікованими фосфатами українських родовищ. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я (MicroCAD–2010)* : наук. вид. : матеріали 18-ї Міжнар. наук.-практ. конф. : Секція № 13 «Інтегровані хімічні технології у хімічній техніці та екології» (Харків, 12–14 травня 2010 р.). Харків : НТУ «ХП», 2010. С. 25.

9. Тошинський В. І., Петрівна В. С. До питання про розробку добрив пролонгованої дії. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я (MicroCAD–2011)* : наук. вид. : тези доп. 19-ї Міжнар. наук.-практ. конф. : Секція № 11 «Рішення поліваріантних задач у хімічній технології» (Харків, 1–3 червня 2011 р.). Харків : НТУ «ХП», 2011. С. 266.

10. Вакал В. С., Вакал С. В. Застосування вітчизняної фосфатної сировини у виробництві екологічно доцільних добрив. *2-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природо-користування»* : збірник матеріалів (Львів, 19–22 вересня 2012). Львів : ЗУКЦ, 2012. С. 145.

11. Вакал В. С. Определение экологического эффекта при применении капсулированных азотных удобрений. *4-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природо-користування»* : збірник матеріалів (Львів, 21–23 вересня 2016). Львів : ЗУКЦ, 2016. С. 112.

12. Мальований М. С., Вакал С. В., Вакал В. С. Місцева фосфатна сировина для виробництва екологічно безпечних добрив. *Проблеми екологічної безпеки* : збірник тез доповідей XV Міжнародної науково-технічної конференції (Кременчук, 11–13 жовтень 2017). Кременчук :

ПШ Щербатих О. В., 2017. 134 с. С. 131.

13. Вакал В. С., Гурець Л. Л. Расчет ожидаемого экологического эффекта при применении азотных удобрений с покрытием. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма V Всеукр. міжвуз. науково-техн. конференції (Суми, 17–20 квітня 2018 р.) / редкол. : О. Г. Гусак, І. В. Павленко. Суми : СумДУ, 2018. 326 с. С. 214.

14. Вакал В. С. Обґрунтування технології капсулювання азотовмісних добрив. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доповідей XXVI Міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2018 (Харків, 16–18 травня 2018 р.). Харків, 2018. С. 210.

15. Vakal V., Gurets L. Resource-saving technology for obtaining the organo-mineral fertilizers. Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange: *Book of Abstracts of the International Conference* (Sumy, Ukraine, June 12–15, 2018) / V. Ivanov, O. Liaposhchenko, I. Pavlenko, O. Gusak (Eds.). Sumy, PF «Publishing House “University Book”», 2018. 128 p. P. 122.

16. Вакал В. С., Гурець Л. Л. Кінетика вивільнення азоту з капсульованих гранул. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем*: дев'ята Міжнародна науково-практична конференція (Чернігів, 14–16 травня 2019 р.). Чернігів, 2019. С. 165–166.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації:**

17. Вакал В. С.; Вакал С. В.; Карпович Е. О.; Тошинський В. І. Спосіб одержання добрива у формі гранул з оболонкою: корисна модель № 82883 ; № u201211949 ; заявл. 17.10.2012 ; опубл. 27.08.2013, Бюл. 16, 5 с.

SUMMARY

Vakal V. S. Reduction the technogenic load on the environment when using the nitrogen fertilizers with phosphorus-containing coating. – Qualifying scientific work on the manuscript copyright.

Thesis for a Candidate Degree of Engineering Sciences (PhD) in specialty 21.06.01 – Ecological Safety in specialty 21.06.01. – Sumy State University of Ministry of Education and Science of Ukraine. Sumy, 2019.

The thesis defense will be held at the Specialized Academic Council D 55.051.04 meeting. Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2019.

The dissertation is devoted to solving the scientific and practical problem of reducing man-made chemical pollution of the environment through the development and implementation of environmentally safe organo-mineral fertilizers with the use of raw materials of Ukrainian phosphorites and peat.

Soil cover is one of the environmental components that performs vital biosphere functions. The main reasons that cause its degradation are non-observance of crop rotation system, agronomic ignorance and a number of physical (erosion, sealing, compaction and depletion of soil organic matter) and chemical (man-made chemical pollution) degradation processes.

A review of theoretical and practical research on the domestic soils degradation problem as a result of human economic and production activities has shown the need to reduce man-made load on soils and to conduct further research on the conservation of their natural properties.

The topical problems of soil degradation are chemical pollution, acidification, eutrophication, the humus and nutrients loss from the arable layer. Maintaining the optimal composition and functioning of soil ecosystems requires the simultaneous introduction of a full nutrients range: macroelements (nitrogen, phosphorus, potassium), individual trace elements and organic fertilizers. And increasing the fertilizers efficiency and reducing the mobility of heavy metals requires a decrease

in the acidity of the soil layer, which can occur due to the introduction of organic fertilizers and the interaction of phosphate compounds with salts of heavy metals.

The high solubility of nitrogen fertilizers and their ability to easily transform into soil more than 40 % reduces the fertilizer utilization rate by plants and causes anthropogenic pollution due to the high (up to 50 %) nitrogen loss level in gaseous and dissolved states.

The analysis of ways of increasing the nitrogen fertilizer use efficiency showed that fertilizers encapsulation with mineral and natural components with modification by organic component allows to minimize environmental risk from environmental pollution by nitrates, heavy metals and radionuclides.

Research has shown that an important characteristic of fertilizers coated with phosphate-glaucinite concentrate is the slowing of the nutrients dissolution time, which allows to increase the utilization rate of fertilizers and reduce the soil layer pollution with nitrates, and air pollution with nitrogen oxides. The dissolution rate of the granule core and nutrient component diffusion through the shell are significantly influenced by the thickness and composition of the shell.

Laboratory installations and methods of ammonized superphosphate obtaining from phosphate-glaucinite concentrate of Karpivsky deposit, sodium, potassium and calcium humates of peat and granulation of granules have been developed on a plate granulator.

The results of the analytical determination of such toxic elements as cadmium, plumbum and arsenic in samples of the phosphate-glaucinite concentrate of the Karpivsky field show that they are identified in much smaller quantities than allowed for use in fertilizers by national legislation.

The peculiarities of obtaining the superphosphate from the phosphate-glaucinite concentrate of the Karpivsky deposit by the sulfate-acid method, characterized by high digestible P_2O_5 value of more than 99 % at the consumption of 600 kg sulfate acid in terms of 100 % H_2SO_4 per ton of phosphate have been experimentally investigated and sulfuric acid and phosphate-glaucinite concentrate consumption coefficients were calculated.

The process of obtaining the ballast humates of sodium, potassium and calcium as a component of the phosphate-containing shell of urea granules, worked out on a cavitation apparatus.

The new approach in the phosphate shell formation and the technology of obtaining complex organo-mineral fertilizers to improve the process of applying the phosphate shell with a high level of phosphorus absorption in fertilizer with the introduction of an organic component in the form of calcium humate solution, which reduces the transition of heavy metals from phosphate has a positive effect on soil fertility.

The optimal composition of the phosphate-containing shell based on ammonized superphosphate and calcium humate, which comprehensively reduces the diffusion rate of the nutrient elements of the encapsulated urea granules.

Using a disk granulator, studies were conducted to encapsulate urea granules with a phosphate-containing shell based on ammonium superphosphate, phosphate-glaucinite concentrate, zeolite, when used as a plasticizer of calcium humate and 50 % urea solution.

In order to determine the mobility of nitrates and ammonium on the soil profile and to establish the influence of fertilizers new types on the nutrients leaching from the arable soil layer, laboratory-model studies in soil columns were performed.

The results of studies on the dissolution of the encapsulated granule nucleus, taking into account the environmental constraints on reducing the leaching rate of water-soluble nitrogen and the rate of its accumulation in the soil layer by encapsulation of nitrogen fertilizers have allowed to develop the basis for reducing the agrogenic contamination of the soil layer.

Experimental studies have shown that carbamide pellets encapsulated with ammonium superphosphate help to increase the soluble calcium content of the soil, which increases the pH of the soil layer and reduces the heavy metals mobility.

A mathematical model of the kinetics of water-soluble nitrogen leaching from a capsulated granule is developed, which allows to calculate the change in the concentration of nitrogen leached from different fertilizer types over time, and the

possibility of reducing the ecological load on the environment by the use of encapsulated nitrogen fertilizers due to diffusion properties is shown.

The adequacy of the mathematical model of nitrogen release was checked in comparison with the results of experimental studies of soil column washing with the introduction of an appropriate fertilizer amount with periodic soil moisture, which simulates the natural precipitation regime. The reliability of the proposed mathematical model is justified by the relatively high correlation coefficients in the range 0.96–0.99 for the experimentally tested fertilizers.

In the course of the experimental studies the technology for producing environmentally safe encapsulated organic-mineral fertilizers with reduced leaching of mobile forms of heavy metals due to the introduction the organic component in the form of calcium humate solution into the shell received further development, which allowed the piloting of an experimental batch of fertilizers for agrochemical research.

According to the results of agrochemical tests, it is revealed that the investigated types of superphosphate-coated fertilizers provided the increase in the biomass of barley seedlings compared to absolute control and other types of fertilizers. It is established that by the technology of local cultivation of soils the application rate of encapsulated fertilizers can be reduced by 2–3 times, which allows to reduce the agrogenic load on the soil layer.

An ecological and economic assessment of the reduction of technogenic load on the environment in the application of new types of fertilizers by calculating the hazard coefficients and environmental friendliness of the encapsulated fertilizers was carried out. The environmental effect of reducing nitrous oxide is UAH 810.96 per hectare. The ecological factor is 0.458 and shows that the developed composition of the fertilizer can be attributed to environmentally friendly fertilizers. The expected economic effect of the proposed technical solution for the phosphate-based mineral fertilizers encapsulation has been calculated, which makes this development economically feasible and promising. The technological scheme of the process of obtaining phosphate-containing coating on granules of nitrogen fertilizers has been

developed and its testing has been carried out in experimental and industrial conditions. The technical solution for obtaining fertilizer in the form of granules with phosphate-containing organic-mineral shell is proposed and protected by the utility model patent of Ukraine.

The results of the work were used in the educational process during the completion of the diploma and master's works at the Department of Applied Ecology of Sumy State University.

Keywords: technogenic load, soil degradation, environmental safety, urea, phosphate-containing shell, humates, organo-mineral fertilizers, environmental efficiency.

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

1. Vakal V. S., Vakal S. V. Fosforovmisni mineralni dobryva. Vitchyzniana fosfatna syrovyna dlia yikh vyrobnytstva [Phosphorous mineral fertilizers. Domestic raw materials for their production]. *Chemical Industry of Ukraine*. 2013. № 1. P. 36–39.

2. Ostroga R. O., Yukhimenko M. P., Vakal V. S., Mikhailovsky Y. E. Kapsulovani orhano-mineralni dobryva prolonhovanoi dii. Protses oderzhannia [Encapsulated organo-mineral fertilizers of prolonged action. The process of obtaining]. *Chemical Industry of Ukraine*. 2015. № 1. P. 40–44.

3. Hurets L. L., Vakal V. S., Tsapko Y. L., Vakal S. V. Otsenka ekologicheskogo efekta pri primeneniі kapsulirovannykh azotnykh udobrenii [Assessment of ecological effect when using encapsulated nitrogen fertilizers]. *Ecological safety*. Series: Development of environmentally friendly technologies, processes and equipment. 2018. № 1/2018 (25). P. 61–68.

4. Gurets L., Vakal V., Vakal S. Development of superphosphate based shells for the production of capsulated environmentally safe fertilizers. *Environmental problems / Lviv Polytechnic National University* ; [editor-in-chief M. Malovanyy].

Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2018, Vol.3, No.4. P. 236–240.

5. Hurets L. L., Tsapko Yu. L., Malyovaniy M. S., Vakal V. S. Eksperymentalni doslidzhennia kinetyky rozchynennia kapsulovanykh azotnykh dobryv [Experimental studies of dissolution kinetics of encapsulated nitrogen fertilizers]. *Scientific Bulletin of NLTU of Ukraine*. 2019. Vol. 29. № 2. P. 94–98.

Scientific papers, which testify to the approbation of the materials of the dissertation:

6. Toshinsky V. I., Petrivna V. S., Karpovich E. A., Vakal S. V. Povyshenie agroeffektivnosti karbamida putem ego poverkhnostnogo modifitsirovaniya fosfat-glaukonitovym kontsentratom [Increase of agro-efficiency of urea by its surface modification by phosphate-glaucosite concentrate]. *VII International Scientific Conference on Ecological Security: Problems and Solutions* (Alushta, AR of Crimea, September 12–16, 2011). Kharkiv, 2011. Vol. II. P. 281–284.

7. Vakal V. S., Vakal S. V., Tsapko Yu. L. Opredelenie effektivnosti ekologicheskii tselesoobraznykh udobrenii [Determination of the efficiency of environmentally friendly fertilizers]. *Topical Issues of Ecology and Occupational Safety: IV of the International Scientific and Practical Conference* (Kursk, April 27, 2012). Kursk, 2012. C. 40–44.

8. Toshinsky V. I., Petrivna V. S., Pechenko T. I., Fariga O. M. Kapsuliuвання азотвмісних добрив модифікованими фосфатами українських родовищ [Encapsulation of nitrogen-containing fertilizers by modified phosphates of Ukrainian deposits]. *Information Technology: Science, Engineering, Technology, Education, Health (MicroCAD-2010) : 18th International Research Practice Conf. : Section 13 – Integrated Chemical Technologies in Chemical Engineering and Ecology* (Kharkiv, May 12–14, 2010). Kharkiv, 2010. P. 25.

9. Toshinsky V. I., Petrivna V. S. Do pytannia pro rozrobku dobryv prolonhovanoi dii [On the issue of development of prolonged action fertilizers].

Information Technology: Science, Technology, Technology, Education, Health (MicroCAD-2011) : 19th International Research Practice Conf. : Section № 11 – Solving Multivariate Problems in Chemical Technology (Kharkiv, June 01–03, 2011). Kharkiv, 2011. P. 266.

10. Vakal V. S., Vakal S. V. Zastosuvannia vitchyznianoï fosfatnoi syrovyny u vyrobnytstvi ekolohichno dotsilnykh dobryv [Application of domestic phosphate raw materials in the production of environmentally friendly fertilizers]. *2nd International Congress on “Environmental Protection. Energy saving. Balanced Nature Use”*. (Lviv, September 19–22, 2012). Lviv : ZUKC, 2012. P. 145.

11. Vakal V. S. Opredelenie ekologicheskogo efekta pri primeneniï kapsulirovannykh azotnykh udobrenii [Determination of ecological effect when using encapsulated nitrogen fertilizers]. *4th International Congress on “Environmental Protection. Energy saving. Balanced Nature Use”* (Lviv, September 21–23, 2016). Lviv : ZUKC, 2016. P. 112.

12. Malovany M. S., Vakal S. V., Vakal V. S. Mistseva fosfatna syrovyna dlia vyrobnytstva ekolohichno bezpechnykh dobryv [Local phosphate raw material for the production of environmentally friendly fertilizers]. *Environmental safety issues: abstract of the 15th International Scientific and Technical Conference* (Kremenchuk, October 11–13, 2017). Kremenchuk : PE Shcherbatykh O. V., 2017. 134 p. P. 131.

13. Vakal V. S., Gurets L. L. Raschet ozhidaemogo ekologicheskogo efekta pri primeneniï azotnykh udobrenii s pokrytiem [Calculation of the expected environmental effect when using nitrogen fertilizers with a coating]. *Modern technologies in industrial production : materials and program V All-Ukrainian. Internships. Scientific and Technical. Conference* (April 17–20, 2018) / Ed. : O. G. Husak, I. V. Pavlenko. Sumy : SumDU, 2018. 326 p. P. 214.

14. Vakal V. S. Obgruntuvannia tekhnolohii kapsuliuвання azotovmisnykh dobryv [Substantiation of technology of encapsulation of nitrogen-containing fertilizers]. *Information Technology: Science, Technology, Technology, Education, Health: Abstracts of the XXVI International Scientific and Practical Conference*

MicroCAD-2018 (Kharkiv, May 16–18, 2018). Kharkiv, 2018. P. 210.

15. Vakal V., Gurets L. Resource-saving technology for obtaining the organo-mineral fertilizers. Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange: *Book of Abstracts of the International Conference* (Sumy, Ukraine, June 12–15, 2018) / V. Ivanov, O. Liaposhchenko, I. Pavlenko, O. Gusak (Eds.). Sumy, PF «Publishing House “University Book”», 2018. 128 p. P. 122.

16. Vakal V. S., Gurets L. L. Kinetyka vyvylnennia azotu z kapsulovanykh hranul [Nitrogen release kinetics from encapsulated granules]. *Integrated Quality Assurance of Technological Processes and Systems »: Ninth International Scientific and Practical Conference* (Chernihiv, May 14–16, 2019 p.). Chernihiv, 2019. P. 165–166.

**Scientific papers, in which additionally the scientific results of the
dissertation are published:**

17. Vakal V. S., Vakal S. V.; Karpovich E. A.; Toshinskiy V. I. Method of producing fertilizer in the form of pellets with shell: utility model No. 82883; № u201211949; claimed 17.10.2012; publ. 08.27.2013, Bul. 16.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень	21
Вступ.....	25
Розділ 1 Огляд літератури за темою дисертації.....	32
1.1 Екологічна безпека ґрунтів в умовах антропогенного навантаження.....	32
1.2 Екологічні вимоги до мінеральних добрив	42
1.3 Забруднення довкілля компонентами азотних добрив та шляхи його зменшення.....	48
1.4 Моделювання кінетики розчинення добрив	53
Висновки до розділу 1 та постановка завдань досліджень	58
Розділ 2 Характеристика об’єкта та методів дослідження	61
2.1 Характеристика об’єкта дослідження.....	61
2.2 Методика проведення досліджень отримання водорозчинного складу фосфатної оболонки	65
2.3 Кавітаційна технологія приготування гуматів.....	68
2.4 Експериментальні дослідження процесу капсулювання.....	71
2.5 Дослідження процесу вимивання поживних речовин із капсульованих добрив	73
Висновки до розділу 2	75
Розділ 3 Дослідження складу оболонки екологічно безпечного капсульованого азотного добрива	77
3.1 Постановка задачі	77
3.2 Експериментальні дослідження отримання водорозчинного складу фосфатної оболонки.....	78

3.3	Експериментальні дослідження отримання пластифікатора у вигляді гумату кальцію	83
3.4	Експериментальні дослідження процесу капсулювання добрив..	85
	Висновки до розділу 3	91
Розділ 4	Дослідження впливу капсульованих добрив на ґрунти	92
4.1	Дослідження процесу вимивання поживних речовин із капсульованих добрив	92
4.2	Дослідження процесу вимивання важких металів із капсульованих добрив.....	100
4.3	Математичне моделювання процесу вимивання діючої речовини із карбаміду, покритого фосфатовмісними оболонками	103
4.4	Визначення агрохімічної ефективності застосування мінеральних добрив з фосфатовмісним покриттям	115
4.4.1	Агрохімічна ефективність застосування мінеральних добрив з покриттям в лабораторно-модельному досліді.....	115
4.4.2	Ефективність застосування мінеральних добрив з покриттям на основі фосфат-глауконітового концентрату	118
	Висновки до розділу 4	125
Розділ 5	Дослідження еколого-економічної ефективності застосування розроблених добрив	128
5.1	Розроблення технологічної схеми виробництва екологічно безпечних органо-мінеральних добрив	128
5.2	Екологічні аспекти виробництва капсульованих органо-мінеральних добрив	131
5.3.	Розрахунок очікуваного екологічного ефекту при застосуванні мінеральних добрив з покриттям	133
5.4.	Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження нових видів органо-мінеральних добрив.....	139

Висновки до розділу 5	142
Висновки	143
Список використаних джерел	145
Додатки.....	162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ

Умовні позначення, символи

- Z_c – сумарний показник забруднення;
- $U_{пр}$ – програмований урожай;
- B – бонітет ґрунту, бал;
- C_b – ціна 1 балу бонітету ґрунту по врожайності культури, ц/бал;
- D_o – норма органічних добрив, яку планується внести, т/га;
- O_o – нормативна окупність органічних добрив, ц/т;
- D_m – норма мінеральних добрив, яку планується внести, ц д.р./га;
- O_m – нормативна окупність мінеральних добрив (повного мінерального живлення), ц/т д.р.;
- НК-добрива – азотно-калійні добрива;
- НРК-добрива – азотно-фосфорно-калійні добрива;
- C – концентрація азоту добрива, розчиненого у гранулі, мг/кг;
- C_* – гранична концентрація азоту добрива, розчиненого у гранулі, мг/кг;
- t – час вивільнення азоту з ґрунту, с;
- v – швидкість вивільнення азоту через оболонку гранули, м/с;
- y – просторова координата вивільнення азоту із капсульованої гранули, яка відповідає напрямку току промивної рідини;
- k – коефіцієнт розчинення, що визначається експериментально, с⁻¹;
- C_0 – початкова концентрація азоту добрива, розчиненого у гранулі, мг/кг;
- N – число циклів вивільнення, од.;
- f – частота, с⁻¹;
- α – безрозмірний емпіричний коефіцієнт;
- ΔC – параметр вимивання азоту з ґрунтового шару колонки при розчиненні добрив, мг/кг;

ΔC_0 – початковий параметр вимивання азоту з ґрунтового шару колонки при розчиненні добрив, мг/кг;

$\Delta \bar{C}$ – безрозмірний параметр вимивання азоту з ґрунтового шару колонки при розчиненні добрив, од.;

i – номер експерименту;

n – загальна кількість експериментів;

β – параметр для оцінювання швидкості розчинення, од.;

R – похибка;

$E_{\text{екон}}$ – економічний ефект, грн;

E_0 – очікуваний економічний ефект, грн;

$K_{\text{в}}$ – капітальні вкладення, грн;

B – викиди закису азоту, ц/га;

W^I – кількість внесених азотних добрив у ґрунт, ц/га;

W^{11} – збільшення урожайності сільськогосподарських культур при застосуванні добрив з покриттям порівняно з стандартними туками, ц/га;

W_1 – величина урожайності сільськогосподарських культур при застосуванні добрив з покриттям, ц/га;

$W_{\text{ст.контр.}}$ – величина збільшення урожайності сільськогосподарських культур при застосуванні стандартних добрив, ц/га;

$k_{\text{кор}}$ – коефіцієнт кореляції, од.;

$k_{\text{вик}}$ – коефіцієнт викидів, од.;

$k_{\text{е}}$ – коефіцієнт екологічності, од.;

$k_{\text{е.н.}}$ – коефіцієнт екологобезпечного навантаження забруднювальних речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя (посівні площі);

$k_{\text{ф.н.}}$ – показник фактичного навантаження забруднювальних речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя (посівні площі), кг/га;

$k_{\text{н.н.}}$ – норматив навантаження забруднювальних речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя, який приймається на рівні 60 кг/га;

C_i – концентрація i -тої забруднювальної речовини, мг/кг;

$K_{\text{нб}}$ – коефіцієнт небезпеки, од.

Скорочення

ВМ – важкі метали;
ГДК – гранично допустима концентрація;
д. р. – діюча речовина;
ЕКЕ – елемент, що екологічно контролюється;
ЕФК – екстракційна фосфатна кислота;
заг. – загальний;
засв. – засвоюваний;
ОМД – органо-мінеральні добрива;
ПАР – поверхнево-активні речовини;
СГБ – сушарний грануляційний барабан.

Формули та назви хімічних елементів і сполук

N – Нітроген;
P – Фосфор;
 P_2O_5 – фосфор (V) оксид;
K – Калій;
 K_2O – калій оксид;
 H_3PO_4 – ортофосфатна кислота;
Ca – Кальцій;
Cd – Кадмій;
Pb – Плюмбум;
As – Арсен;
Hg – Меркурій;
 NO_x – нітроген (X) оксид;
 N_2O – нітроген (I) оксид;
 NH_3 – амоніак;
 NH_4^+ – амоній іон;

Fe_2O_3 – ферум (III) оксид;

Al_2O_3 – алюміній оксид;

Cl – Хлор;

CaO – кальцій оксид (негашене вапно);

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ – кальцій флуорид ортофосфат (мінерал фторапатит);

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – кальцій магній карбонат (доломіт);

NH_4OH – амоній гідроксид;

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – амоній дигідрогенортофосфат;

F – Флуор;

CO_2 – карбон (IV) оксид (вуглекислий газ);

H_2O – гідроген оксид (вода);

H_2SO_4 – сульфатна кислота;

SO_3 – сульфур (VI) оксид;

HCl – хлоридна кислота;

Na_2O – натрій оксид;

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кальцій гідроксид (гашене вапно).

ВСТУП

Актуальність роботи. Сталий розвиток держави має забезпечувати підтримку високого і стійкого рівня економічного зростання й зайнятості; ефективну охорону довкілля; бережливе використання природних ресурсів. На загальному фоні зростаючої загрози глобальної екологічної кризи в останні десятиріччя проблема деградації ґрунтів займає провідне місце. Одним із аспектів цього питання є збереження родючості ґрунтів та їх захист за дії антропогенного навантаження й вирішення продовольчої проблеми, що напряду залежить від якісного стану ґрунтового покриву, який є ключовою ланкою виробництва продовольства й забезпечення здорового навколишнього середовища і дозволяє пов'язати економіку, продовольчу безпеку і стан ґрунтових ресурсів [1, 2].

Україна відноситься до країн із високим рівнем освоєння і антропогенної трансформованості земельних ресурсів, що негативно впливає на природний потенціал ґрунтів.

Водночас, збереження родючості ґрунтового покриву неможливе без широкого застосування мінеральних добрив. Внесення азотних добрив, що займають у системах удобрення сільськогосподарських рослин перше місце за обсягами використання, дозволяє, окрім підвищення врожайності сільськогосподарських культур, частково компенсувати зниження природної родючості ґрунтів. Однак їх висока розчинність та властивість легко трансформуватися у ґрунті більше, ніж на 40 %, знижують коефіцієнт використання рослинами азоту добрив, та спричиняють антропогенне забруднення довкілля через високий (до 50 %) рівень втрат азоту в газоподібному й розчиненому станах, а також призводять до забруднення сільськогосподарської продукції нітратами та нітритами. За промивного водного режиму ґрунтів нітрати здатні вимиватися за межі орного шару до підґрунтових вод [3].

Ефективне використання азоту добрив можливе лише при одночасному внесенні інших поживних речовин (фосфору, калію, окремих мікроелементів та органіки), але може призвести до агрогенного забруднення ґрунтів важкими металами (ВМ), арсеном і радіоактивними елементами.

Одним із шляхів вирішення проблеми зниження техногенного навантаження на довкілля та підвищення ефективності використання азотних добрив є зниження швидкості їх розчинення при капсулюванні. Підбір складу оболонки добрив дозволяє не тільки уповільнити вивільнення азоту, а й забезпечити внесення інших поживних елементів при мінімальному агрогенному навантаженні.

Розв'язання зазначених проблем, які супроводжують створення та застосування органо-мінеральних повільнодіючих добрив, є тим актуальним науковим напрямом, який дозволяє знизити техногенне навантаження на довкілля від хемогенного забруднення і деградації ґрунтів, підвищити їх родючість, врожайність вирощуваних культур і поліпшити біологічну якість продуктів харчування, що і визначило напрям авторських досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки в Україні на період до 2020 р. з розділу «Раціональне природокористування».

Робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету за темою «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики» (номер держреєстрації 0116U006606) згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України, в яких авторка брала участь як виконавиця.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення екологічної безпеки довкілля шляхом розроблення та впровадження екологічно безпечних капсульованих азотних добрив із

застосуванням українських фосфоритів і торфу як сировини для матеріалу капсул.

Для досягнення мети були поставлені завдання:

– провести аналіз впливу внесення мінеральних добрив на стан ґрунтового середовища та розглянути шляхи зменшення техногенного навантаження на довкілля під час використання капсульованих комплексних добрив;

– дослідити фізико-хімічні й токсикологічні властивості українських фосфоритів і гуматів натрію, калію та кальцію, склад та умови нанесення фосфатовмісного покриття на гранули азотних добрив;

– провести дослідження з визначення динаміки та кінетики розчинення діючої речовини капсульованих добрив і міграції ВМ у ґрунтовий шар;

– удосконалити математичну модель процесу втрати діючої речовини з капсульованої органо-мінеральної гранули у ґрунтові екосистеми;

– розробити принципову технологічну схему капсулювання азотних добрив фосфаторганічною оболонкою;

– підтвердити агрохімічну ефективність нового комплексного органо-мінерального добрива;

– провести розрахунок еколого-економічного ефекту при використанні капсульованих комплексних добрив та оцінити їх вплив на деградаційні процеси у ґрунті.

Об’єкт дослідження – деградація ґрунтів при застосуванні мінеральних добрив.

Предмет дослідження – зниження техногенного навантаження на ґрунти при застосуванні капсульованих азотних добрив.

Методи дослідження. Під час проведення експериментальних досліджень із визначення якості сировини та добрив використані такі методи: рентгенофазовий для визначення мінералогічного складу фосфат-глауконітового концентрату; фотоколориметричний, нефелометричний, гравіметричний аналізи для визначення вмісту азоту, P_2O_5 та K_2O у загальній,

засвоюваній і водорозчинній формах; комплексонометричний аналіз для визначення вмісту кальцію; потенціометричний для визначення рН; йодометричний для визначення вмісту арсену; метод атомно-емісійної спектроскопії для визначення вмісту мікроелементів. Оцінювання процесів вимивання поживних речовин і ВМ у ґрунтовому шарі проводили методом ґрунтових колонок. Теоретичні розрахунки та оброблення експериментальних даних виконували за допомогою пакета прикладних програм (Statistica 7.0, Excel).

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше з метою зниження техногенного навантаження на довкілля та попередження деградації ґрунтів обґрунтовано доцільність застосування екологічно безпечних добрив, одержаних шляхом капсулювання азотних добрив фосфатовмісними оболонками з використанням фосфат-глауконітового концентрату вітчизняних родовищ і торфу;
- вперше експериментально доведено закономірність зменшення забруднення довкілля азотними сполуками за рахунок пролонгованого ефекту надходження азоту в ґрунт, що забезпечується фізико-хімічними властивостями розробленої фосфатовмісної оболонки на основі порошкоподібного суперфосфату із застосуванням гумату кальцію як пластифікатора;
- вперше експериментально обґрунтовано уповільнення міграційних процесів ВМ за рахунок зниження кислотності ґрунту при застосуванні монокальційфосфату і гумату кальцію в складі фосфатовмісної оболонки капсульованого добрива;
- удосконалено математичну модель вимивання діючої речовини з капсульованого органічно-мінерального добрива, що дозволило здійснити прогнозне оцінювання техногенного забруднення ґрунтів із урахуванням інтенсивності атмосферних опадів;

– набули подальшого розвитку технологічні рішення щодо зниження техногенного навантаження на ґрунти при застосуванні комплексних азотних добрив з ефективними фосфатовмісними оболонками.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено принципову технологічну схему отримання комплексного органо-мінерального добрива з фосфатовмісним покриттям;
- підтверджено агрохімічну ефективність нового комплексного органо-мінерального добрива (акт результатів випробувань від 26.12.2012 р.);
- набули подальшого розвитку технології отримання екологічно безпечних капсульованих органо-мінеральних добрив зі зниженим вимиванням рухомих форм ВМ за рахунок уведення до складу оболонки органічного компонента у вигляді розчину гумату;
- проведено еколого-економічне оцінювання зниження техногенного навантаження на довкілля та деградації ґрунтів у результаті виконаних робіт, визначено екологічний ефект для Сумської області у розмірі 68,93 млн грн.

Наукові результати і висновки використано для оптимізації технологічних параметрів виробництва комплексних органо-мінеральних добрив (ОМД) та удосконалення їх технологій і передано для розроблення вихідних даних під час проектування технологій добрив у ДП «СДНДІ МІНДІП» (акт впровадження від 14.03.2018 р.).

На спосіб отримання комплексного ОМД отримано патент України на корисну модель.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрі прикладної екології Сумського державного університету в таких дисциплінах: «Техноекологія», «Основи створення екологічно безпечних технологій», «Моделювання та прогнозування стану навколишнього середовища» (акт впровадження від 05.03.2019 р.).

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні комплексних лабораторних досліджень основних фізико-хімічних властивостей

Карпівського фосфориту і гуматів натрію, калію та кальцію; особливостей формування матеріалу покриття; проведенні експериментальних досліджень із ґрунтовими колонками; розробленні технологічної схеми виробництва азотних добрив із фосфаторганічним покриттям; визначенні оптимальних параметрів технологічного режиму нанесення покриття на мінеральні добрива; підготовленні вихідних даних для проведення дослідно-промислових випробувань технології виробництва; моделюванні вимивання діючої речовини з капсульованого ОМД; науковому обґрунтуванню доцільності залучення до виробництва високоефективних екологічно безпечних фосфоромісних добрив вітчизняних родовищ збіднених фосфатів та торфу. Здобувач брав безпосередню участь у проведенні дослідних випробувань і розробленні регламенту виробництва капсульованих орґано-мінеральних добрив.

Особистий внесок автора в наукових працях, опублікованих у співавторстві, наведено у списку публікацій за темою дисертації (Додаток А).

Апробація результатів дисертації.

Основні положення і результати дисертаційної роботи були представлені на 11 конференціях: XVIII Міжнародній науковій конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD) (м. Харків, 12–14 травня 2010 р.); XIX Міжнародній науковій конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD) (м. Харків, 1–3 червня 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (м. Алушта, АР Крим, 12–16 вересня 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми екології та охорони праці» (м. Курськ, 27 квітня 2012 р.); 2-му Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 19–22 вересня 2012 р.); 4-му Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 21–23 вересня 2016 р.);

XV Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екологічної безпеки» (м. Кременчук, 11–13 жовтня 2017 р.); V Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 17–20 квітня 2018 р.); Міжнародній науковій конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD) (м. Харків, 16–18 травня 2018 р.); International conference «Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange» (м. Суми, 12–15 червня 2018 р.); Дев'ятій міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 14–16 травня 2019 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 17 наукових праць, з яких: 5 статей – у наукових фахових виданнях з переліку МОН України, з них 5 індексуються міжнародними наукометричними базами даних, 2 статті – у збірниках наукових статей, 9 тез доповідей – у збірниках матеріалів конференцій, отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 183 сторінки, з яких 117 сторінок основного тексту. Дисертаційна робота містить 20 таблиць та 23 рисунки, 149 найменувань списку використаних джерел на 17 сторінках та 13 додатків на 20 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1.1 Екологічна безпека ґрунтів в умовах антропогенного навантаження

Багаторічний моніторинг антропогенного впливу на стан навколишнього природного середовища й природного ресурсного потенціалу України доводить, що сучасні масштаби екологічних змін створили реальну загрозу здоров'ю та життю її громадян і національній безпеці. Серед європейських країн Україна має найвищий інтегральний показник антропогенного й техногенного навантаження на навколишнє природне середовище майже на всій своїй території, найвищі в Європі показники розораності сільськогосподарських угідь, використання ресурсів прісних поверхневих вод і вирубування лісових масивів. Загрозливих масштабів набуло забруднення повітря, води і ґрунту. Людина змінила структуру природних зв'язків між компонентами ландшафту.

Ґрунтовий покрив є одним із основних компонентів довкілля, що виконує життєво важливі біосферні функції [4, 5]. Сучасне ґрунтознавство розглядає ґрунти як багатофункціональні природні системи, які забезпечують циклічний характер відтворення життя на Землі. Ґрунти беруть участь у процесі регулювання якості поверхневих і підземних вод, складу атмосферного повітря, є середовищем перебування більшості живих організмів на поверхні суходолу, забезпечують сприятливе середовище для людини та виробництва сільськогосподарської продукції.

Погіршення екологічної обстановки пов'язане з господарською діяльністю людини, що супроводжується втратою ґрунтами екологічних та продуктивних функцій і визначає деградаційні процеси ґрунтового шару. Оброблення ґрунту змінює фактори його утворення, мікрорельєф поверхні

вирівнюється, збіднюється біорізноманіття, що є показником передкризового стану літосфери [3]. Порушення літосфери також відбувається в результаті відведення земель під міське та сільське будівництво, транспортні комунікації, ложа водосховищ та інші потреби.

Види деградації ґрунтів (за даними Національної академії аграрних наук України) представлені у Додатку Б (рисунок Б.1).

Деградація ґрунтового шару супроводжується руйнуванням структури ґрунту, зменшенням здатності до фільтрації, порушенням мінерального живлення, внаслідок ерозії руйнується верхній шар ґрунту з найбільшим умістом гумусу, змінюється рослинність, що викликає негативні зміни у всіх компонентах довкілля [1].

Найбільш масштабними деградаційними процесами є водна та вітрова ерозія ґрунтів (близько 57 % території країни), підтоплення земель (приблизно 12 %), підкислення (майже 18 %), засолення та осолонцювання ґрунтів (більш як 6 %) [3, 4].

За різними критеріями забрудненими є близько 20 % українських земель. Щороку фіксується майже 23 тис. випадків зсувів. Внаслідок абразії руйнується до 60 % узбережжя Азовського і Чорного морів та 41 % берегової лінії дніпровських водосховищ. Більш як 150 тис. гектарів земель порушені внаслідок гірничодобувної та інших видів діяльності. Кількість підземних і поверхневих карстопроявів становить близько 27 тисяч [4].

Унаслідок деградації земель протягом 1986–2010 років вміст гумусу зменшився на 0,22 % і становить 3,14 %. За цей період втрати гумусу в орному шарі становили 5500 кг/га. Щороку з урожаєм сільськогосподарських культур з кожного гектара безповоротно втрачається 7–135 кг поживних речовин (азоту, фосфору, калію) [3, 4].

Проблеми деградації земель та опустелювання загострюються через швидкі темпи зміни клімату, що супроводжуються підвищенням середньорічних температур, повторюваності та інтенсивності екстремальних погодних явищ, у тому числі посух, які охоплюють раз у два – три роки від

10 до 30 % території країни, а раз у 10–12 років – від 50 до 70 % її загальної площі [4–6].

У рішеннях Всесвітньої конференції з навколишнього середовища і розвитку (1992 р., Ріо-де-Жанейро) було зазначено, що охорона і раціональне використання ґрунтів повинне стати центральною ланкою державної політики, оскільки їхній стан визначає характер життєдіяльності людства і вирішальним чином впливає на довкілля [4, 5, 7].

Основними принципами державної політики у сфері збереження ґрунтів та охорони їх родючості є:

- забезпечення раціонального використання та збереження ґрунтів як одного з найважливіших компонентів природного середовища;
- забезпечення застосування ґрунтозахисних технологій та інших заходів захисту і збереження ґрунтів від деградації за різного роду антропогенних навантажень;
- цілісність ґрунтового покриву, його невіддільність від земельних ділянок, відтворення продуктивних та екологічних функцій ґрунтів;
- поєднання заходів економічного стимулювання та юридичної відповідальності щодо збереження ґрунтів, охорони їх родючості і раціонального використання;
- обов'язковість проведення заходів з підвищення родючості ґрунтів та відтворення деградованих ґрунтів;
- наукове обґрунтування заходів із збереження ґрунтів;
- гласність, повнота та достовірність інформації про стан ґрунтів, заходи з їх охорони;
- участь громадськості та суспільства у прийнятті рішень у сфері збереження ґрунтів;
- правова охорона ґрунтів як компонента природного середовища на всіх категоріях земель [8].

Зростання продовольчої потреби населення у світі призвело до збільшення площі земель, які перетворюються на орні угіддя. Результатом

цього стала деградація ґрунтів і скорочення біологічного різноманіття, що зачіпає приблизно 23 % усіх ґрунтових ресурсів у світі. На цей час у сільському господарстві використовується більше 30 % площ світової суші, а на частку орних угідь припадає близько 10 % усіх земель. При збереженні нинішніх тенденцій екстенсивного землекористування до 2050 року деградації можуть піддатися до 849 млн га природних земель, приблизно рівних за площею території Бразилії, – таке попередження міститься в доповіді Програми Організації Об'єднаних Націй з навколишнього середовища ЮНЕП [2].

Водночас, із урахуванням зростання глобального населення і загальносвітової тенденції до урбанізації, до 2050 року очікується, що з близько 15 млрд га усіх земель до 5 % припадатиме на антропогенні території. У багатьох випадках антропогенні території розширюються за рахунок сільськогосподарських земель, а сільськогосподарські угіддя розширюються за рахунок луґів, саван і лісів, особливо в тропічних регіонах.

Крім того, протягом останніх п'яти десятиліть темпи збезлісення становили в середньому близько 13 млн га на рік [2, 7].

Деградація ґрунту є поширеним явищем у світі та Європі. Хоча якість ґрунту може бути покращено шляхом рекультивації, більшість антропогенних впливів (у т. ч. сільськогосподарська діяльність, інші види землекористування, рекреаційний вплив тощо) знижують якість ґрунту, прямо або побічно викликаючи його деградацію. Деградація ґрунтів і втрата ґрунтової родючості призводить до зменшення запасів гумусу і кількості інших поживних речовин – азоту, калію, фосфору, мікроелементів, збільшення кислотності, переущільнення, погіршення структури ґрунтів і зміни гранулометричного складу, перезволоження, засолення ґрунтів, їх руйнування і втрати в результаті водної та вітрової ерозії, а також у вигляді механічного видалення родючого шару ґрунту при будівельних і гірничодобувних роботах [9].

Тривожна ситуація склалася в інтенсивності прояву деградаційних процесів у ряді країн Європи – Польщі, Болгарії, Румунії, Молдові та Україні.

Із збільшенням антропогенних навантажень у 60–80-х роках минулого століття порушилися збалансовані природно-екологічні зв'язки, прогресують деградаційні процеси (ерозія, зсуви, кислотність, заболоченість, засолення, забруднення ґрунтів) [6, 9, 10]. Усе це потребує систематичних, цілеспрямованих, комплексних досліджень у розробці системи заходів щодо їх запобігання, конструювання екологічно стійких агроландшафтів. На думку фахівців, охорона земель від деградаційних процесів є однією з актуальних проблем екологічної безпеки [11].

Складна екологічна ситуація зі станом ґрунтового покриву спостерігається на території України. Цьому сприяє високе техногенне навантаження на всі компоненти довкілля. Особливе місце займає аерогенне забруднення ґрунтів. Середньорічний обсяг токсичних промислових викидів в Україні сягає 1,9 млрд т, а пилових викидів в атмосферу – близько 20 млн т, що призводить до забруднення ґрунтів. У пробах ґрунту окремих промислових зон Донбасу, Калуша, Роздола, Червонограда концентрація ВМ нерідко в 5–10 разів перевищує гранично допустимі рівні. В результаті випадання промислових опадів деградуються природні та антропогенні біоценози, збіднюється видовий склад і чисельність фауни, погіршуються фізико-хімічні властивості й біологічна активність ґрунту, посилюються деградаційні процеси, виникає надзвичайно небезпечне явище окиснення ґрунтів [4].

Актуальними проблемами деградації ґрунтів є також втрата гумусу і поживних речовин із орного шару.

Україну відносять до країн із високим рівнем освоєння і антропогенної трансформованості земельних ресурсів. При загальній площі України 60,4 млн га на ріллю припадає 34,2 млн га (54,96 %), луки – 6,17 млн га (10,2 %). Згідно з чинними нормами, площа розораності земель на рівні 60–80 % загалом вважається несприятливою, 20–60 % – умовно сприятливою і менше 25 % – сприятливою. У окремих степових і лісостепових районах розорані землі складають 80–90 %, що є небажаним в економічному і екологічному плані, оскільки різко зменшується загальний природний

потенціал території (для порівняння: Франція і Туреччина, які мають приблизно таку ж чисельність населення, характеризуються набагато меншими площами розораних земель – відповідно 26,4 % і 24,25 % [3, 4]).

Щорічні втрати ґрунту в Україні досягають 600 млн т, у т. ч. понад 20 млн т гумусу. Протягом року втрачається 550–800 кг/га гумусу (його запаси всього 300–760 т/га). Спалювання соломи та стерні в полі призводить до безповоротної втрати 1,5–2,0 т органічної речовини та 10–15 кг азоту. Крім того, ґрунт пересушується, гинуть мікроорганізми та вигорає органічна речовина; погіршуються фізико-хімічні властивості та структурність ґрунту, знижується інтенсивність процесів амоніфікації та нітрифікації, що спричиняє погіршення азотного живлення сільськогосподарських культур; посилюється вітрова ерозія [3, 4, 12].

Слід назвати декілька основних причин, що викликають деградацію ґрунтів сільськогосподарського призначення. До них відносять недотримання системи сівозмін у землеробстві, хижацьке ставлення до землі й агрономічну необізнаність. Зазвичай виділяють фізичну (ерозія, запечатування, ущільнення й виснаження запасів органічної речовини у ґрунті) та хімічну (техногенне хімічне забруднення) деградацію ґрунту [13].

Серед фізичних деградаційних процесів провідне місце займає ерозія ґрунтів, яка є найістотнішим чинником зниження продуктивності земельних ресурсів. В Україні загальна площа угідь, які зазнали згубного впливу водної ерозії, становить 13,4 млн га (32 %), у тому числі 10,6 млн га орних земель. До складу еродованих земель входять 4,5 млн га із середньо- та сильнозмитими ґрунтами, в тому числі 68 тис. га повністю втратили гумусний горизонт [3].

Основними джерелами хімічного забруднення ґрунту є: атмосферні опади, які містять закислюючі та евтрофікуючі потенційно небезпечні хімічні сполуки, надходження забруднювальних речовин з водою чи забруднювальними ґрунтовими частинками в результаті ерозії та безпосереднє внесення людиною таких речовин як мінеральні добрива, гній, пестициди й мулові осади, які містять у певних кількостях ВМ [13]. Отже, найбільш

важливими проблемами забруднення ґрунту слід вважати закиснення, хімічне забруднення та вплив на ґрунт надлишку поживних речовин (евтрофікація) [3, 11, 12, 14].

Закиснення ґрунту є найбільш поширеним типом забруднення ґрунтового покриву в Західній, Центральній і Східній Європі, де забруднені великі території, особливо в Польщі (10 млн га, з урахуванням природного закиснення) і в Україні (близько 11 млн га сільськогосподарських угідь) [6].

Внесення високих доз азотних, фосфорних і калійних мінеральних добрив також є одним із джерел надходження забруднювальних речовин та закиснення ґрунтів у довкілля, що потребує розробки відповідних рішень для зниження техногенного навантаження на довкілля.

Поширення кислих (небагатих на основи) ґрунтів, як правило, відноситься до територій, де кількість опадів перевищує сумарне випаровування, тобто територій із промивним або періодично промивним типом водного режиму. Внаслідок негативної дії кислотних дощів особливо гостро постає проблема підкиснення природного середовища і значних екологічних змін на території цілих регіонів. Якщо нормою вважаються атмосферні опади, рН яких дорівнює 5,6–5,7 одиниць, то зараз часто він становить менше 4,5 [15]. Спостереження за зміною рН дощових вод, які були проведені в США, Норвегії та Швеції протягом майже 60 років, засвідчили зниження цього показника, і зараз доволі часто фіксуються дощі з рН 3,5–4,0. У РФ відмічено випадки, коли рН опадів становив 3,0–2,5. А на північному сході США були випадки, коли рН опадів становив навіть 2,1. В Україні частіше за все спостерігаються кислотні опади з рН біля 4,5 [15, 94].

Площі кислих ґрунтів по областях України за ступенем кислотності наведені у Додатку В (таблиця В.1). Негативна дія кислих атмосферних опадів полягає у підвищенні кислотності ґрунту.

Від рівня кислотності ґрунту залежить багато – і його структура, і те, наскільки доступними будуть елементи живлення, як будуть рости та розвиватися рослини. Підвищена кислотність ґрунтового середовища – дуже

небезпечно явище. На землях, уражених підкисленням, знижується буферність, тобто здатність підтримувати сталу реакцію ґрунтового середовища і протистояти різкій зміні реакції (наприклад, при внесенні фізіологічно кислих добрив), відбувається порушення газового режиму, суттєво пригнічується діяльність корисних мікроорганізмів. Водночас підкислення сприяє розвитку в ґрунті грибів, серед яких багато паразитів і збудників різних хвороб рослин. Низький рівень рН ґрунтового середовища безпосередньо призводить до зменшення врожаю та зниження якості кінцевої продукції, перетворює поживні речовини у незасвоювані для рослин сполуки, тобто погіршення результату сільськогосподарського виробництва. До того ж на підкиснених ґрунтах збільшується рухомість ВМ [95], натомість значно знижується ефективність внесених добрив, оскільки поживні елементи доступні в повному обсязі тільки при нейтральних показниках ґрунтового середовища. А це великі втрати інвестованих ресурсів і майбутніх прибутків [27, 28].

Механізм детоксикації, необхідної для поліпшення стану і властивостей ґрунту, полягає в зниженні кислотності ґрунтового розчину і рухомості ВМ за рахунок взаємодії фосфатних сполук із солями ВМ і переводу їх у малорозчинну і малорухому форму, наприклад, фосфати Pb і Cd. Ca і Mg, які містяться у добривах, поряд з іншими біогенними елементами знижують конкурентну спроможність ВМ та інших токсикантів у іонообмінній адсорбції на поверхні коренів; за наявності фосфору рослини набувають здатності зв'язувати надлишкову кількість ВМ у нерозчинні фосфорорганічні комплекси в кореневих системах [15, 20, 28, 29]. Позитивно впливає на зв'язування рухомих форм ВМ гумус ґрунту, передусім його кількість та якість, тому що він регулює міру доступності елементів для рослин та виступає в ролі блокатора, регулюючи екологічно оптимальні співвідношення біогенних елементів у чорноземах, що повною мірою стосується і сполук ВМ [19, 30].

Природні фактори утворення ґрунтової кислотності доповнюються й антропогенними, наприклад, явищем вторинного підкиснення [3]. Розповсюдження цього явища пов'язане з техногенним забрудненням ґрунтів, частішим випаданням кислотних атмосферних опадів та використанням фізіологічно кислих мінеральних добрив, особливо азотних, із нейтралізації яких не проводяться відповідні агрозаходи [3, 13, 15].

Картосхема розповсюдження кислих ґрунтів, на території України, з їх градацією за ступенем кислотності наведена на рисунку 1.1.

Підтримання оптимального складу й функціонування ґрунтових екосистем вимагає їх забезпечення повним спектром поживних речовин: макроелементів (N, P, K), окремих мікроелементів та органіки. У зв'язку з незбалансованим застосуванням мінеральних добрив оптимальне співвідношення азотно-фосфорно-калійних добрив практично не витримується [3, 16]. Перекіс у бік більшого застосування азотних добрив у складі мінерального живлення (співвідношення N : P₂O₅ : K₂O, як правило, становить 1:0,5:0,6) часто призводить до забруднення ґрунтових вод нітратами і накопичення їх у сільськогосподарській продукції в наднормативних кількостях [7, 17]. Водночас, при внесенні добрив у довкілля може надходити значна кількість ВМ, що обумовлює підвищення кислотності ґрунтів і є потенційно небезпечним.

Потенціал родючості кислих ґрунтів, як правило, низький, а успішне ведення землеробства гальмує ціла низка несприятливих властивостей і процесів до яких слід віднести диференційованість ґрунтового профілю, надто укорочений гумусовий горизонт, бідність на орґано-мінеральний колоїдний комплекс, низький рівень біогенності та мікробіологічної активності [15].



Рисунок 1.1 – Поширення кислих ґрунтів (сільськогосподарські угіддя)

За характером техногенно небезпечної забрудненості забруднені землі автором [149] поділено на такі групи:

- забруднені сміттям, викидами, відвалами, відстійниками, породами;
- забруднені сполуками ВМ: Рb, Cd, Cr, Ni, Hg. Ця група доволі небезпечна для людини, тварин, рослин внаслідок високої токсичності та здатності до накопичення;
- забруднені пестицидами, що можуть перебувати в значних кількостях як засоби боротьби зі шкідниками культурних рослин, і є високотоксичними хімічно стійкими сполуками, які негативно впливають на мікрофлору ґрунтів;
- забруднені радіоактивними речовинами, що становлять значну небезпеку, легко проникаючи в усі живі організми та потрапляючи в довкілля.

Для усунення проблеми деградації ґрунтів необхідно вирішити цілий ряд загальноприйнятих заходів: організаційно-господарських, агротехнічних, гідротехнічних і лісомеліоративних, а також введення на сільськогосподарських землях ландшафтно-екологічного землеустрою [6].

Оскільки найбільш важливими характеристиками забруднення ґрунту вважається його хімічне забруднення, вплив надлишку поживних речовин та закислення [96], то для оцінювання умов запобігання деградації ґрунтів від техногенного забруднення при застосуванні добрив потрібне проведення хімічних, фізико-хімічних досліджень та визначення кінетики вимивання у ґрунтовий шар поживних речовин і ВМ.

1.2 Екологічні вимоги до мінеральних добрив

Як відомо з багаторічних досліджень, з урожаєм сільськогосподарських культур щорічно виноситься значна частина елементів живлення (Додаток Г, таблиця Г.1). Наприклад, сумарно в 2008–2009 роках з ґрунтів України з урожаєм основних культур було винесено 176 тис. т азоту, 86 тис. т фосфору,

111 тис. т калію в перерахунку на діючу речовину (д. р.) [4, 21]. Водночас, для повноцінного розвитку рослин необхідні поживні елементи (Додаток Д, таблиця Д.1), які вносяться з мінеральними добривами. Але ненормоване внесення добрив може призводити до забруднення ґрунтів токсичними елементами.

З метою запобігання розвитку деградаційних процесів, допустимі концентрації токсичних елементів у ґрунтах визначаються спираючись на їх хімічні властивості та глибину біохімічної дії на розвиток рослин. Тому величина гранично допустимої концентрації (ГДК) коливається від 10^{-1} % до 10^{-6} % по масі.

В оглядовій роботі над проблемою контролю шкідливих речовин у фосфатній сировині й мінеральних добривах відзначається, що до складу рослин, бактерій та ссавців окрім органічних речовин входять практично всі елементи [31], що ставить задачу контролю складу та кількостей мінеральних добрив, які вносяться в ґрунт.

За біологічними функціями елементи поділяються на наступні групи за ступенем токсичності:

- життєво необхідні: Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Zn, Cu, P, Ca, K, Na, Cl, F, Mg, Mo, V, C, N, O, H, S, I;
- суттєво важливі: As, Se, Cd, Sn, B;
- з невідомими біологічними функціями: Li, Hg, Pb, Be, Ti, радіоактивні елементи.

Залежно від природи, реакційної здатності в реакціях окиснення – відновлення й інших біохімічних процесах елементи розбиті на різні групи по ступеню їх токсичності:

- нетоксичні або малотоксичні: Na, Li, Si, Cl, Br (крім Br₂), Ca, Zn;
- помірно токсичні: K, P, As, Se, Mo, Cd, Pt, B, F, Al, Cr (III);
- високотоксичні: Be, V, Cr (IV), Co, Ni, Cu, Hg, Pb, Sn [32–34].

Ніроген відіграє виключно важливу роль в обміні речовин. Він входить до складу ряду органічних речовин, таких як білки, нуклеїнові кислоти, нуклеопротейни, хлорофіл, алкалоїди, фосфатиди та ін. [22].

Вміст азоту в ґрунті нестабільний і залежить від багатьох умов. Зазвичай він надходить у ґрунт у вигляді амоніаку і частково нітратів. Ці сполуки азоту утворюються в атмосфері та під дією грозових розрядів. За даними більшості фахівців, з опадами на кожен гектар щорічно надходить від 2 кг до 11 кг азоту [6]. Однак, в якій би формі не надходив мінеральний азот у процесі живлення рослин, в синтезі амінокислот, білків та інших азотовмісних органічних речовин, він може брати участь тільки у відновленій формі – у вигляді амонію. Нітратний азот, який поступив у рослини в результаті окиснення вуглеводів, відновлюється до аніону нітратної кислоти, а потім до амоніаку.

Важливим елементом живлення рослин є також фосфор. Рослини споживають його головним чином у вигляді аніонів H_2PO_4^- ; (або HPO_4^{2-}) з солей ортофосфорної кислоти (H_3PO_4), (а також з солей поліфосфорних кислот (після їх гідролізу). Фосфор, що надійшов у рослини, включається до складу різних органічних сполук, входить до складу нуклеїнових кислот і нуклеопротейнів, які беруть участь у побудові цитоплазми і ядра клітин. Він міститься в фітині – запасній речовині насіння, яка використовується як джерело фосфору під час проростання, а також у фосфатидах, цукрофосфатах, вітамінах і багатьох ферментах. У тканинах рослин присутні в невеликих кількостях теж органічні фосфати, які відіграють важливу роль у створенні буферної системи клітинного соку і служать резервом фосфору для утворення різних фосфорорганічних сполук [22].

При певних концентраціях у ґрунтах елементи, які мають токсичність, можуть негативно впливати на розвиток і на якість рослинної продукції.

Вміст токсичних елементів у продуктах сільського господарства строго регламентується законодавством [35, 36].

Деякі токсичні елементи об'єднані в групу елементів, що екологічно контролюються (ЕКЕ), тобто вони систематично контролюються, а їх концентрація обмежена [37, 38].

У виробництві мінеральних добрив до ЕКЕ віднесені: Pb, Cd, As і у ряді випадків Hg [35, 36, 39].

У зв'язку з викладеним, освоєння технологій одержання фосфоровмісних добрив із різних видів фосфоритів, з самого початку пов'язувалось із проблемою вмісту в сировині і готових мінеральних добривах ряду елементів, що мають токсичні властивості [40–42].

Кількісні обмеження із вмісту ЕКЕ в добривах розроблялись на основі різних інформаційних джерел [20, 43]. Передусім була опрацьована нормативна база ГДК у ґрунтах.

Згідно з ГОСТ 17.4.3.06-86, оцінку ступеня забруднення ґрунтів проводять за ГДК та фоновим рівнем (Додатки Е та Ж). У хімічних елементів, що не мають ГДК, допустимою межею концентрації є п'ятиразове (наприклад, Cd) або десятиразове (наприклад, Pb) перевищення над фоном. Забруднення ґрунтів, як правило, є поліелементним, тому для його оцінки пропонують використовувати інтегральний показник поліелементного забруднення та сумарний показник забруднення Z_c (Додаток К) [20, 44] (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Запропоновані до розгляду ГДК у ґрунтах ряду елементів, що мають токсичні властивості (згідно з даними Держкомстату України)

Метали	ГДК валового вмісту металів у ґрунті, мг/кг	ГДК рухомих форм металів у ґрунті, мг/кг
Cd	1,0	0,8
Pb	30,0	2,0
Ni	85,0	4,0
Al	-	0,5
Cu	55,0	3,0
Zn	115	23

У таблиці 1.1 наведено запропоновані на території України значення ГДК у ґрунтах для ряду токсичних елементів [43].

Фактичний рівень забруднення ґрунту ВМ і поправочний коефіцієнт щодо нього, який використовують при створенні еколого-агрохімічного паспорта ґрунту поля або земельної ділянки, встановлюється відповідно до таблиці 1.2 [45].

Таблиця 1.2 – Поправкові коефіцієнти за рівнем забруднення ґрунту

Вміст металу відносно нормативів, мг/кг	Рівень забруднення	Поправковий коефіцієнт
2 фони \leq вміст металу $<$ 1 ГДК	слабозабруднений	0,9
1 ГДК \leq вміст металу $<$ 2 ГДК	середньозабруднений	0,8
Вміст металу \geq 2 ГДК	сильнозабруднений	0,7

У разі виявлення в ґрунті підвищеного вмісту декількох металів одночасно, поправковий коефіцієнт встановлюється за металом, вміст якого найбільше перевищує допустимі нормативи.

Після вивчення накопиченої інформації про негативний вплив на родючість ґрунтів елементів, що мають токсичність, затверджено санітарні норми ГДК у ґрунтах для ряду елементів [46], в тому числі і ЕКЕ (Додаток Е, таблиця Е.1).

Безперечно певні вимоги до вмісту ЕКЕ у ґрунті повинні накладати певні обмеження щодо вмісту ЕКЕ у добривах і, опосередковано, у фосфатній сировині. У роботі Інституту медицини праці АМН України наведено певні дані із вирішення даного питання у світовій практиці [47].

Виявляється, що немає єдиного підходу до аргументації чисельного значення концентрації ЕКЕ, що нормується в добривах не тільки в міжнародній практиці, а й у рамках однієї держави [47, 48].

Таблиця 1.3 – Стандарти вмісту токсичних елементів у добривах різних країн

Країна	Уміст токсичного елемента, мг / кг добрива			
	As	Cd	Pb	Hg
Китай	50	8	100	5
Канада	75	20	500	5
Японія	50	8	100	5

Найбільш ґрунтовні роботи в цій області виконали канадські спеціалісти та організації. Вони виявили особливо великі розбіжності з даного питання в США, де у ряді штатів дослідники зробили висновок, що вміст ВМ у добривах, що використовують у США, значно нижчий, ніж це витікає з аналізу ризику забруднення ними ґрунту [47, 48].

У даний час у 2019 р. продовольча і сільськогосподарська організація (FAO) ООН прийняла Міжнародний кодекс поведінки в сфері сталого використання добрив. У Кодексі, крім іншого, містяться рекомендації щодо створення і розроблення законодавчих норм, що обмежують продаж і застосування фосфорних добрив (Cd, Pb, Hg і Ni) та інші забруднювальні речовини (As) з ВМ. Одним із завдань Кодексу є стимулювання застосування безпечних добрив.

Раніше Єврокомісія приступила до розробки законопроекту щодо обмеження ввезення добрив із високим вмістом кадмію на територію країн ЄС навесні 2016 року. У березні 2019 року Європарламент проголосував за пропоновані зміни. Всі обмеження будуть запроваджуватися поетапно. Навесні 2022 року набуде чинності заборона на фосфоровмісні добрива, Cd в яких перевищує 60 мг/кг. До 2026 року вміст Cd в кілограмі добрив буде регламентовано на рівні 40 мг. На наступному етапі країни зможуть самостійно прийняти рішення про зниження нормативу за вмістом Cd в добривах до 20 мг/кг [49].

Отже, екологічні обмеження щодо вмісту токсичних речовин у добривах, які спираються на багаторічні токсиколого-гігієнічні дослідження, дозволяють при агрохімічно обґрунтованих нормах їх внесення запобігати накопиченню токсичних елементів у ґрунтах.

1.3 Забруднення довкілля компонентами азотних добрив та шляхи його зменшення

Азотні добрива застосовують в сільському господарстві найбільш широко, оскільки вони безпосередньо збільшують зелену масу рослин, і, як наслідок, урожайність. У шарі ґрунту відбуваються складні процеси перетворення азоту (тобто розчинення, дифузія, міграція, адсорбція та метаболізм), які змінюють хімічний склад добрив та їх розподіл у ґрунті.

При внесенні азотних та азотовмісних добрив існують численні шляхи втрат азоту [22]. Основними з них є:

- 1) іммобілізація, тобто споживання азоту ґрунтовою мікрофлорою;
- 2) вилуговування, і перш за все нітратних форм азоту, в ґрунтові води;
- 3) випаровування амоніаку, оксидів азоту і молекулярного азоту в повітря;
- 4) фіксація амонію в ґрунті або необмінне його поглинання.

Серед усіх мінеральних добрив азотні найбільш небезпечні при передозуванні. Оскільки нітратні добрива найшвидше поглинаються рослинами, зайвий азот накопичується в овочах у вигляді нітратів і нітритів, шкідливих для здоров'я людини. Одночасно нітрати можуть накопичуватися в рослинах до певної межі без шкоди. Крім того, їх перехід в амоніак відбувається в міру використання його на синтез амінокислот. При відсутності синтезу, при нестачі молібдену і заліза не буде утворення амоніаку з нітратів [13].

Підвищення ефективності азотних добрив забезпечуються при збільшенні коефіцієнта засвоєння азоту сільськогосподарськими культурами за рахунок оптимізації режиму й умов живлення рослин, а також агротехнічних заходів і створення сприятливого водного режиму та реакції ґрунту.

В умовах практично всієї території України обмежувальними факторами формування високих і сталих врожаїв більшості сільськогосподарських культур є ресурси вологи і живлення. Визначення програмованого врожаю (ц/га) проводиться методом окупності [51] за формулою:

$$U_{\text{пр}} = B \cdot Ц_{\text{б}} + D_{\text{о}} \cdot O_{\text{о}} + D_{\text{м}} + O_{\text{м}}, \quad (1.1)$$

де B – бонітет ґрунту – показник якості ґрунтів, їх родючості та продуктивності, бал;

$Ц_{\text{б}}$ – ціна 1 балу бонітету ґрунту по врожайності культури, ц/бал;

$D_{\text{о}}$ – норма органічних добрив, яку планується внести, т/га;

$O_{\text{о}}$ – нормативна окупність органічних добрив, ц/т;

$D_{\text{м}}$ – норма мінеральних добрив, яку планується внести, ц д.р./га;

$O_{\text{м}}$ – нормативна окупність мінеральних добрив (повного мінерального живлення), ц/т д.р.

При цьому ресурси поживних речовин у ґрунтах піддаються досить нескладному регулюванню шляхом внесення органічних і мінеральних добрив.

Під впливом азотних добрив посилюється мінералізація органічної речовини і зростає не тільки засвоєння рослинами ґрунтового азоту, але і його втрати. Існують різні способи внесення азотних добрив, але в будь-якому випадку добрива повинні бути закладені в ґрунт, так як навіть нетривалий час (2–3 год) перебування їх на сонці і свіжому повітрі значно збільшує втрати азоту із добрив [52].

Особливістю азоту добрив є те, що його трансформація в органічну форму проходить протягом декількох тижнів, а його необхідно зберегти максимально і надовго в мінеральній формі.

Втрати азоту добрив знижують за рахунок посилення іммобілізації або гальмування мінералізації органічної речовини ґрунтів шляхом внесення органічних добрив, у тому числі соломи, проведення агротехнічних ґрунтозахисних і природоохоронних заходів, вирощування пожнивних і проміжних культур, вирощування трав, використання зеленого добрива. Найбільш засвоєваними добривами є рідкі, але вони мають значні втрати у довкілля [53]. Більш концентрованими є тверді добрива. Для азотних добрив властива, в основному, пріллерована форма, що вимагає максимально монодисперсних гранул (прілл), які вигідно відрізняються від порошкоподібних меншою злежуваністю, більшою статичною міцністю і мають зменшену поверхню контакту з ґрунтом [54]. Ще меншу поверхню мають макрогранули (супергранули) азотних добрив з розміром гранул 5–12 мм [55]. При цьому ці мінеральні добрива виробляють на апаратах окатування, що дозволяє істотно підняти міцність гранул і тим самим частково знизити швидкість їх розчинення. Зміна технології гранулювання азотних добрив із прілл на технології окатування або пошарової кристалізації на поверхні частинок, дозволяє отримувати більш міцні гранули з діаметром основної фракції 2–4 мм. Але усім формам азотних добрив, як правило, властивий головний недолік – висока розчинність. Отже, поліпшення фізико-хімічних властивостей азотних добрив є досить актуальним завданням.

У вітчизняній і зарубіжній літературі з'явилася значна кількість робіт [56–58, 62], присвячених методам вирішення цієї проблеми і спрямованих насамперед на зменшення швидкості розчинення гранул, підвищення їх міцності і зниження злежування.

У даний час завдання поліпшення фізико-хімічних властивостей азотних добрив вирішують кількома способами:

1. Шляхом введення різного роду добавок у плав або розчин азотних добрив до здійснення процесу кристалізації або грануляції, що дозволяє змінити фізичну структуру і властивості гранул у процесі їх формування [54, 59]. Даний метод має деякі недоліки, оскільки в цьому випадку кондиційна добавка рівномірно розподілена по всьому об'єму гранули, а не зосереджена на її поверхні. При цьому проблема зниження злежуваності і уповільнення швидкості розчинення азотної частини вирішується слабо. Альтернативою каркасної структури гранули є створення спеціальних повільнодіючих добрив із застосуванням інгібіторів нітрифікації. Так, інгібітор нітрифікації 3(5)-метилпіразол, введений до складу сечовини у кількості 1,5 % до азоту, обумовлює зменшення чисельності нітрифікуючих бактерій у ґрунті, сприяючи закріпленню більшої частки мінерального азоту у формі амонію, та зниженню вмісту нітратного азоту [62]. Водночас, застосування таких повільно діючих мінеральних добрив не дозволяє контролювати інтенсивність вивільнення елементів живлення в ґрунт і відповідні втрати д. р. та погоджувати ці процеси з періодами найбільш інтенсивного їх споживання рослинами [60].

Важкорозчинні сполуки азоту не знайшли широкого використання, оскільки виявились недостатньо ефективними для однорічних культур, а їх виробництво не завжди було економічно виправданим.

2. Нанесення на поверхню гранул азотних добрив поверхнево-активних речовин (ПАР), що змінюють гідрофільні властивості продукту. До недоліків цього способу слід віднести: вирішення тільки головного завдання – зниження злежування добрив, а також забруднення ґрунтового шару синтетичними сполуками [57].

3. Покриття гранул добрив органічними і неорганічними речовинами, які ізолюють поверхні частинок одну від одної для запобігання контакту між ними. Цей спосіб характеризується різними варіантами складу покриттів. Найбільш відомим є покриття гранул азотних добрив різного роду полімерами і смолами [61–63]. Склад і фізичні характеристики полімерного покриття

дають можливість приурочити вивільнення елементів живлення з добрива до періоду інтенсивного росту рослин. У результаті зростає коефіцієнт використання елементів із добрив і знижуються їх непродуктивні витрати. Практика свідчить, що частіше за все покриття гранульованих добрив полімерними захисними плівками є більш економічно виправданим, ніж виробництво спеціальних повільно діючих добрив [64]. Більш ранні роботи дослідників були спрямовані на вирішення тільки однієї задачі – створення тонкої оболонки на гранулі, яка має певні пористі властивості. Так, для зниження злежуваності амоніачної селітри проводили поверхневу обробку гранул шляхом обприскування неіогенним ПАР при температурі 40–50 °С в кількості 0,04–0,1 вагових відсотка. В аналогічних кількостях на гранули карбаміду можна наносити різного роду полімери і смоли (3–5 % водний розчин етилсиліконату натрію, сечовини, розчину формальдегіду та ін.) [57]. Нанесення таких покриттів в кількості 0,1–0,4 % сприяє зниженню злежуваності, а збільшення маси оболонки на 3 % дозволяє отримувати добрива пролонгованої дії. При цьому покриття являє собою в тій чи іншій мірі водонепроникливу мембрану. Існує ряд технічних рішень, присвячених різним полімерним складам для покриття гранул [58, 59, 65]. Як матеріал покриття застосовують тверду або розплавлену сірку з добавками до 1 % камаранового пеку, 3–6 % камаранової смоли, до 1 % стеаринового пеку, 4,5–5 % смоляних відходів целюлози, а також дрібнодисперсний розчин щавлевої кислоти (30–35 %) у кількості 0,1–1 % від маси карбаміду при температурі 90–100 °С [61].

Капсулювання добрив полімерами дозволяє зменшити контакт гранули з ґрунтом. Водночас, застосування полімерних покриттів має ряд небезпечних для довкілля недоліків, істотними з яких є: накопичення у ґрунтах полімерних сполук і смол, забруднення ґрунтового шару продуктами їх розкладу, можливість точкового пошкодження покриття, при якому нівелюється ефект мембрани, а також інертність матеріалу покриття по відношенню до сільськогосподарських культур. У зв'язку з цим, такі добрива проявляють

нестійку ефективність. Наприклад, капсулювання традиційного карбаміду полімером *NutriSphere-N* обумовила, підвищення врожайності буряка столового на 15%, проте не вплинула істотно на врожайність картоплі столової. [62].

Розроблені рецептури покриттів, які характеризуються значною товщиною, до 50 % мас. від загальної маси гранули [66]. До таких покриттів відносять покриття амофосом, трикальційфосфатом, фосфоритом та інші. Даний вид покриттів має співвідношення ядра гранули до покриття рівне $1 : (0,8-1,2)$, що дозволяє до фосфатного компонента оболонки вносити стимулятори росту, органіку, інші елементи живлення [67, 68]. На сьогодні до складу покриття вводиться цілий ряд фосфатних і калійних сполук, а також мікроелементи й органічна складова на основі природних речовин (торф, буре вугілля, сапропель і ін.) і відходів виробництва. Цей захід є економічно привабливим у застосуванні як під багаторічні насадження, так і під польові й овочеві культури.

У такий спосіб у гранулі створюється азотно-фосфатна композиція поживних елементів. При цьому фосфатна оболонка є бар'єром для дифузії азотної частини гранули, продовжуючи так час її розчинення. основними завданнями такої оболонки є вивільнення в ґрунт азотних і фосфатних поживних речовин із гранули, відповідно до агрохімічної потреби рослин. Уповільнене розчинення фосфору в порівнянні з азотними добривами дозволяє використовувати його як основний елемент покриття.

1.4 Моделювання кінетики розчинення добрив

Процеси розчинення гранули всередині капсули добрив вивчалися рядом вітчизняних і закордонних дослідників.

Вирішення проблемних питань деградації ґрунтів та шляхи зниження техногенного навантаження на довкілля при виробництві та споживанні добрив висвітлюється в працях таких провідних вітчизняних і закордонних вчених: Слюсар І. Т., Мальований М. С., Внукова Н. В., Мудрий І. В., Вашкулат М. П., Тараріко О. Г., Патика В. П., Сайко В. Ф., Медведєв В. В., Фатєєв А. І., Носко Б. С., Binley A., Irfan S. A., Sheng F., Zhang, Z. Авторами виконано значний обсяг робіт з аналізу деградаційних процесів у ґрунтах, визначення і впливу основних чинників забруднення, обґрунтування шляхів зменшення агрогенного забруднення та розроблення пропозицій щодо збереження родючості ґрунтів. Водночас розробленню складу мінерально-органічної структури капсульованого добрива з точки зору мінімізації екологічної небезпеки дослідниками не завжди приділялася належна увага.

На даний час відомі фізичні й математичні моделі розчинення ядра капсульованої гранули, в яких представлені дослідження з дифузії через сферичну оболонку [56, 57].

При цьому вирішувалися задачі, пов'язані з визначенням масоперенесення речовини ядра гранули через оболонку, часу повного розчинення ядра гранули, кінетики вивільнення азотної складової з капсули під час розчинення. Ці моделі засновані на вивченні процесу дифузії через сферичну оболонку. Проте вищезазначені дослідження дозволяють вирішити проблему першого порядку, пов'язану з визначенням масопереносу поживних речовин із гранули через оболонку без аналітично обґрунтованої методики оцінки часу повного розчинення гранул і кінетики вивільнення азоту з капсули під час розчинення.

Для другого періоду розроблені математичні моделі, які описують процеси міграції поживних елементів у ґрунтовому шарі [59, 60]. Запропонований математичний опис дозволяє прогнозувати кінетику розчинення гранули в системі гранула – вологе пористе середовище. Розрахунок ґрунтується на визначенні ефективного коефіцієнту дифузії

розчиненої речовини всередині капсульованої гранули й у пористому середовищі.

Водночас, для оцінки екологічної складової процесу вимивання компонентів агрохімікатів у ґрунтовому шарі ряд дослідників застосовують окремі математичні моделі на основі експериментальних досліджень, проведених у свердловинах підземних вод [69, 70]. Доцільність цього методу заснована на можливості експериментальної фіксації водорозчинних форм речовин у промивних водах. Зокрема, у дослідженні [71] для подальшого розвитку відповідної математичної моделі вивчено внутрішні просторові характеристики транспортування речовин у природних неоднорідних ґрунтах.

Для третього етапу розроблені спрощені математичні моделі для опису міграційних процесів поживних речовин у ґрунтовому шарі [72–74]. Ці моделі дозволяють прогнозувати кінетику розчинення гранул у системі «гранули – вологі пористі середовища». Розрахунок базується на наближеному визначенні коефіцієнта дифузії розчиненої речовини всередині капсули і в пористому середовищі.

Так, в роботі [56] математична модель процесу вивільнення активного компоненту з адсорбенту через полімерну оболонку представляє систему диференціальних рівнянь з початковими і граничними умовами, вирішення якої дозволяє розрахувати концентрацію компонента в розчині в перший період розчинення ядра гранули:

$$C_1 = \frac{\frac{4}{3}\pi R_1^3 [m_3 \Gamma (C_{30} - \bar{C}_3) - m_2 (K_R^3 - 1) \frac{C_3(R)}{2}]}{\frac{2}{3}\pi R_1^3 m_2 (K_R^3 - 1) + W}, \quad (1.2)$$

де R_1 – радіус адсорбенту, м;

m_2, m_3 – пористість, відповідно, полімерної плівки адсорбенту, од.;

Γ – тангенс кута нахилу ізотерми адсорбції;

C_{30} – початкова концентрація компонента зерна, кг/м³;

\bar{C}_3 – середня по зерну адсорбції концентрація компонента, кг/м³;

C_3 – поточна концентрація компонента у зерні, кг/м³;

K_R – коефіцієнт пропорційності: $K_R = R_2/R_1$;

W – об’ємна кількість рідини, м³.

При використанні розробленої моделі для розрахунку процесу у випадку розчинного покриття, зміну товщини плівки δ визначають за рівнянням:

$$\delta_t = \delta_0 + \frac{\alpha_{max} M_0}{F} (1 - e^{-kt}) - \frac{C_s^*}{b} \left(1 - \exp \left[-\frac{b\beta^*}{\rho^*} t \right] \right), \quad (1.3)$$

де δ_t – товщина полімерної оболонки в будь-який момент часу, м;

δ_0 – початкова товщина оболонки, м;

α_{max} – ступінь набрякання полімеру;

M_0 – початкова маса оболонки, кг;

F – середня площа поверхні оболонки, м²;

t – поточний час, с;

C_s^* – концентрація насичення полімеру на поверхні оболонки, кг/м³;

b – величина, що визначається із залежності: $b = \rho^* F / W$;

β^* – коефіцієнт масовіддачі при розчиненні полімеру в умовах природної конвекції, м/с;

ρ^* – густина полімеру, кг/м³.

Особливістю представленої моделі є опис процесу десорбції з гранули силікагелю тільки для першого періоду розчинення ядра гранули.

У математичній моделі міграції поживних речовин із капсульованого добрива автором роботи [58] визначено, що рушійною силою процесу є різниця концентрацій розчину поживної речовини всередині капсульованого добрива й у ґрунті.

Концентрацію $C_{ж}$ розчинного компонента в навколишній рідині визначає рівняння:

$$V_{ж} \cdot \frac{\partial C_{ж}}{\partial \tau} = \beta \cdot (C_K(R_K, \tau) - C_{ж}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_K^2 \cdot N_{гр}, \quad (1.4)$$

де $V_{\text{ж}}$ – об'єм рідини, м³;

τ – час розчинення, с;

β – коефіцієнт масовіддачі, кг/м²с;

C_K – концентрація речовини в капсулі, кг/м³;

R_K – зовнішній радіус капсули, м;

$N_{\text{гр}}$ – кількість гранул.

Поточний радіус ядра, що розчиняється, знаходиться з рівняння:

$$(\rho_{\text{T}} - C_{\text{нас}}) \cdot \frac{dR_s}{d\tau} = D_p \cdot \partial C(R_s, \tau) / \partial r \quad (1.5)$$

де ρ_{T} – густина твердої фази, кг/м³;

$C_{\text{нас}}$ – насичена концентрація речовини у капсулі, кг/м³;

R_s – поточний радіус ядра, м;

D_p – коефіцієнт дифузії речовини у розчині, м²/с.

Для першого періоду розчинення гранули автором [73] запропоновано рівняння, яке дозволяє встановити залежність між радіусом твердої частинки r в капсулі і часом екстрагування τ . Концентрацію компонента в середовищі розчинника визначає рівняння:

$$C_1 = \frac{4 \pi (R-r)^3 (\rho_s - C_s)}{3 W}, \quad (1.6)$$

де R – внутрішній радіус оболонки, м;

r – радіус твердої частинки, що розчиняється, м;

ρ_s – густина твердої фази, кг/м³;

C_s – концентрація насичення речовини на межі розчинення, кг/м³;

W – об'єм рідкої фази, м³.

Концентрація компонента в середовищі розчинника в момент закінчення другого періоду, при $r = 0$, за якого $C_1 = C_{10}$ становить:

$$C_{10} = \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{W} (\rho_s - C_s). \quad (1.7)$$

Водночас, з метою оцінки екологічної складової процесу вимивання компонентів добрив за товщю ґрунту, низкою закордонних і вітчизняних дослідників застосовуються окремі математичні моделі, які спираються на експериментальні дослідження, що проведені в ґрунтових колонках [75, 76]. Доцільність метода ґрунтується на можливості експериментальної фіксації водорозчинних форм речовин у промивній воді. Так, у роботі [76] автори вивчали внутрішні просторові характеристики переносу речовин у природних гетерогенних ґрунтах за допомогою мічених атомів для подальшої розробки математичної моделі.

Слід зазначити, що всі останні дослідження не дозволяють розробити комплексну математичну модель, параметри якої можливо визначити за результатами чисельних експериментальних даних за допомогою регресійних залежностей. Всі розроблені моделі не дають можливості прогнозування стану ґрунтів при внесенні мінеральних добрив з урахуванням кліматичних та природних факторів.

Висновки до розділу 1 та постановка завдань досліджень

Аналіз стану природокористування і охорони довкілля при застосуванні мінеральних добрив показує, що зупинення деградаційних процесів у ґрунтах можливе у разі збалансованого забезпечення сільськогосподарських рослин мінеральними й органічними речовинами та зниженні техногенного навантаження і високих невиробничих втрат поживних речовин шляхом уповільненої розчинності туків.

Перспективним напрямом пролонгації дії добрив є їх капсулювання фосфат-органічним покриттям і створенням в одній гранулі поживного комплексу з уповільненням розчинення азотної складової і наявністю в

необхідних кількостях фосфатів і органіки в матеріалі оболонки. Одними з доступних видів сировини для органо-мінеральних добрив на найближчу перспективу є фосфорити українських родовищ і практично необмежені запаси торфу для отримання гуматів натрію, калію і кальцію. Визначення можливості застосування даних видів сировини для одержання екологічно безпечних ОМД потребує додаткових досліджень із визначенням їх фізико-хімічних і технологічних характеристик і проведення агроекологічної оцінки розроблених технічних рішень. У даний час проблема зниження техногенного навантаження на природне середовище при інтенсивному застосуванні мінеральних добрив є актуальним завданням.

Метою дисертаційної роботи є підвищення екологічної безпеки довкілля шляхом розробки екологічно безпечних органо-мінеральних добрив із застосуванням як сировини для капсулювання азотних гранул українських фосфоритів і торфу.

Для досягнення зазначеної мети поставлено завдання:

- проаналізувати вплив внесення мінеральних добрив на стан ґрунтового середовища;
- розглянути шляхи зменшення деградаційних процесів ґрунту від техногенного навантаження на довкілля при використанні капсульованих комплексних добрив;
- дослідити фізико-хімічні і токсикологічні властивості українських фосфоритів і гуматів натрію, калію і кальцію, склад та умови нанесення фосфатовмісного покриття на гранули азотних добрив;
- провести дослідження з визначення кінетики розчинення д. р. капсульованих добрив і міграції ВМ в ґрунтовий шар;
- розробити математичну модель процесу втрати діючої речовини з капсульованої органо-мінеральної гранули у ґрунтові екосистеми;
- розробити принципову технологічну схему капсулювання азотних добрив фосфат-органічної оболонкою;

– підтвердити агрохімічну ефективність нового комплексного органіко-мінерального добрива;

– провести розрахунок еколого-економічного ефекту при використанні капсульованих комплексних добрив та оцінити їх вплив на деградаційні процеси у ґрунті.

Усі перераховані умови ефективного застосування добрив враховуються при сучасних технологіях вирощування культур, один із найважливіших елементів яких – забезпечення оптимального режиму живлення рослин протягом вегетації за допомогою добрив і меліорантів [34].

Основні результати опубліковано в працях [25, 60, 69, 84, 107].

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТА ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Збереження рослинного покриву, тваринного світу, чистої води і повітря неможливе без збереження родючості ґрунтового покриву та подолання процесів деградації ґрунтів, що не зможуть забезпечити нормальне функціонування біосфери та екологічного добробуту людей. Тому головним завданням екологічної безпеки ґрунтів є додержання балансу поживних речовин у ґрунтовому середовищі.

Оскільки живлення рослин здійснюється головним чином через коріння, то внесення мінеральних добрив у ґрунт дозволяє активно впливати на ріст і розвиток рослин, а, отже, на загальну біологічну продуктивність та зменшити процеси деградації.

2.1 Характеристика об'єкта дослідження

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є екологічна безпека ґрунтів при застосуванні мінеральних добрив. З усіх видів мінеральних добрив азотні (крім калієвої, натрієвої і кальцієвої селітр) за дією на ґрунт є найбільш агресивними. Амонійні та амонійно-нітратні добрива за хімічною природою є солями слабкої основи NH_4OH та сильної кислоти HNO_3 , тому у результаті гідролізу, що протікає під час розчинення добрив, утворюється кислота, а реакція ґрунтової вологи змінюється на кислу. Надалі внаслідок абіотичного і біологічного вбирання амонію та нітрифікації цей процес посилюється. Це призводить до дегуміфікації та загального погіршення властивостей ґрунту. Особливо руйнівним для ґрунту є внесення водного технічного та рідкого синтетичного амоніаку. У місцях його підвищеної концентрації гумус

розчиняється і «тече», гинуть мікро- та мезофауна і флора, відбувається дегуміфікація, декальцинація, деструктуризація, що призводить до погіршення агрофізичних та агробіологічних властивостей ґрунту [5].

Азот є небезпечною забруднювальною речовиною і надходить у довкілля з трьох типів дифузних джерел [6]:

- 1) в результаті внесення гною (органічного) в орні землі і на пасовища;
- 2) використання азотовмісних добрив у сільському господарстві;
- 3) атмосферного випадання NO_x і NH_4^+ техногенного походження.

У Європі 70–75 % азоту вноситься у ґрунт з азотовмісними добривами, у світі – приблизно 50 %. Однак засвоюється орієнтовно половина внесеного азоту, інша частина вилуговується в поверхневі та ґрунтові води або розсіюється в атмосфері. Втрати азоту з гною складають 30–40 %, причому половина цієї кількості випаровується у вигляді амоніаку [88].

Раніше вважалося, що рослини споживають до 80 % азоту добрив [5]. Коефіцієнт використання азоту рослинами визначали відомим методом (за різницею у винесенні азоту з урожаєм за умови внесення азоту і без внесення) і виражали у відсотках внесеної кількості добрива. Застосування в агрохімічних дослідженнях методу мічених атомів дозволило встановити, що в польових умовах рослини засвоюють безпосередньо з добрив тільки 30–50 % азоту [89]. Приблизно 25–35 % азоту поглинається безпосередньо ґрунтом, менше 1 % складають втрати від вилуговування і ще 20–25 % так звані «невраховані» втрати, які відбуваються внаслідок денітрифікації, ерозії, вимивання і т. п. Однак при внесенні азотних добрив посилюється мінералізація ґрунтового азоту і засвоєння його рослинами. Коефіцієнти використання азоту різних форм азотних добрив істотно не розрізняються. Перетворення азоту в органічну форму різко зростає при заорюванні в ґрунт органічної речовини з низьким вмістом азоту. Азот, що закріпився у ґрунті, повільно мінералізується і повільно засвоюється рослинами [90].

Із застосуванням азотних добрив також пов'язані ряд природоохоронних проблем. NO_3 становить небезпеку для питної води і може викликати

проблеми евтрофікації, в тому числі призводити до прискорення розвитку водоростей і «цвітінню» води, внаслідок чого можливі зміни в структурі й життєдіяльності прибережних екосистем. N_2O сприяє глобальному потеплінню. Випаровування азотних сполук при внесенні азотних добрив є також одним із шляхів забруднення повітряного басейну. Присутність NO_x у повітрі сприяє утворенню озону, а також летких органічних сполук. NO_x і NH_3 сприяють створенню умов для впливу дрібнодисперсних твердих частинок на населення та перевищення критичних навантажень на екосистеми по азоту, який міститься в біогенних речовинах. В останньому випадку результатом впливу є втрата біорізноманіття, виникає загроза для стабільності, економічної цінності функцій екосистем [91]. Попередні розрахунки азотного бюджету, проведені в ФРН, показали, що хімічно активні форми азоту головним чином надходять в атмосферу, при цьому близько 40 % NO_3^- надходить у воду, а 30 % викидів NH_4^+ , 25 % викидів NO_x і 5 % викидів N_2O – в атмосферне повітря. На сільське господарство припадає близько 60 % від загального обсягу хімічно активних форм азоту, що надходять у довкілля [91].

Оцінюючи питомі обсяги викидів парникових газів в Україні, автори доповіді [92] визначають частку сектора «Сільське господарство» в 7,4 %. При цьому, викиди N_2O (75 % від загальних викидів N_2O в 1990 р.) в результаті антропогенного додавання азоту відбуваються як прямим шляхом (тобто безпосередньо від ґрунтів), так і не прямим, що включає винос і стік внесеного азоту в акваторичні системи, а також випаровування внесеного азоту у вигляді амоніаку (NH_3) і оксидів азоту (NO_x) з наступним відкладенням у ґрунті й воді у вигляді амонію і NO_x [91]. До прямих викидів N_2O з орних ґрунтів слід віднести:

- внесення азотних добрив;
- внесення органічних добрив;
- біологічна фіксація азоту сільськогосподарськими культурами;
- внесення рослинних залишків у ґрунт;
- культивування органічних (торф'яних) ґрунтів.

Отже, застосування азоту традиційних мінеральних добрив вимагає повільного його використання протягом вегетаційного періоду розвитку рослин, що можна вирішити шляхом капсулювання азотних туків і таким чином не тільки зменшити розвиток деградаційних процесів ґрунту, а й створити засади безпечного землеробства на рівні окремих регіонів і ландшафтів з метою захисту довкілля.

Фосфор є важливим елементом живлення рослин. Рослини споживають його головним чином у вигляді аніонів H_2PO_4^- ; (або HPO_4^{2-}) з солей ортофосфатної кислоти (H_3PO_4), (а також з солей поліфосфатних кислот після їх гідролізу). Фосфор, що надійшов у рослини, включається до складу різних органічних сполук. Фосфор входить у нуклеїнові кислоти і нуклеопротейни, які беруть участь у побудові цитоплазми та ядра клітин. Він міститься в фітині, який використовується як джерело фосфору під час проростання, а також у фосфатидах, цукрофосфатах, вітамінах і багатьох ферментах. У тканинах рослин присутні в невеликих кількостях теж органічні фосфати, які відіграють важливу роль у створенні буферної системи клітинного соку і служать резервом фосфору для утворення різних фосфорорганічних сполук.

Під впливом фосфатів рослини швидше проходять біологічний цикл розвитку, а нестача фосфору в найбільшій мірі позначається, перш за все, на урожаї насіння, хоча при сильному фосфорному голодуванні пригнічується і ріст вегетативних органів рослин. Умови фосфорного живлення мають велике значення для підвищення їх стійкості проти впливу засухи [115].

Отже, оптимізація фосфатного живлення рослин є однією з найважливіших умов одержання високих і стійких урожаїв, а створення і підтримання в ґрунтовому розчині оптимальної концентрації фосфатіонів є головним чинником підвищення ефективної родючості ґрунтів [115] і потребує послідовного їх застосування протягом вегетаційного періоду розвитку рослин. Повільне розчинення фосфатів при удобренні рослин дозволяє використовувати їх як складову капсульованої оболонки при капсулюванні азотних добрив і розвивати засади безпечного землеробства.

Вихідною сировиною для виробництва фосфорних добрив є фосфатні руди осадового походження: апатитові й фосфоритові (мікрозернисті, зернисті, жовнові та черепашкові). Найпоширенішими і практично важливими фосфатами є мінерали групи апатиту. Світові запаси фосфатних руд представлені переважно фосфоритами, частка видобутку яких становить близько 15 % [24]. До цього часу в Україні основною фосфатною сировиною для виробництва мінеральних добрив залишаються фосфорити закордонних і вітчизняних родовищ.

Фосфорити крім основних мінералів містять домішки практично всіх елементів періодичної таблиці, в тому числі й елементів, що мають ту чи іншу токсичність. При отриманні добрив такі домішки у певній мірі переходять у склад добрив, з якими потім потрапляють у ґрунт сільськогосподарських угідь [27].

Елементи, які мають токсичність, при певних концентраціях у ґрунтах можуть негативно впливати на розвиток рослин і якість рослинної продукції.

2.2 Методика проведення досліджень отримання водорозчинного складу фосфатної оболонки

У зв'язку з високою вартістю закордонної фосфатної сировини застосування готових фосфатовмісних добрив у складі оболонки є проблематичним. Україна має значні запаси фосфатної сировини, однак видобуток апатитів економічно доцільний лише при одночасному видобутку і збагаченні інших мінералів, а залучення вітчизняних фосфоритів, які мають незначний вміст P_2O_5 заг (як правило 10–21 %) і високу (до 80 %) P_2O_5 засв, у виробництво фосфорної кислоти і мінеральних добрив є також економічно не вигідним [24].

Прогнозні ресурси вітчизняних фосфоритів складають 516 млн т P_2O_5 і знаходяться на території 15 областей України [25]. Для відкритого відпрацювання з них придатні 46,9 млн т фосфоритів, тобто 2,8 млн т у перерухунку на P_2O_5 . Окрім цього, вітчизняні фосфорити мають високий вміст P_2O_5 засв, що дозволяє їх застосовувати також в якості фосфоритного борошна для прямого внесення.

Економічно доцільно застосовувати порошкоподібні фосфорити українських родовищ з високим вмістом P_2O_5 засв як наповнювач оболонки гранули, що дозволяє створювати міцні і пористі покриття. Водночас такі оболонки в перший агрохімічний рік забезпечують фосфором рослини тільки на (15–20) % [77], що дозволяє їх віднести до добрив з високою післядією в другий агрохімічний рік, коли вже азотне ядро гранули розчинилося.

Одним із дієвих способів поліпшення фізико-хімічних властивостей азотних добрив та зменшення швидкості розчинення гранул слід розглядати розроблення добрив на основі гранули азотного добрива з капсулюванням її фосфатною сировиною з модифікуванням складу оболонки мінеральними і органічними модифікаторами. В перших дослідженнях як матеріал для оболонки добрив використовували фосфат-глауконітовий концентрат Карпівського родовища. Дослідження проводили з усередненими зразками фосфат-глауконітового концентрату із вмістом P_2O_5 заг 19 %, який представляє собою дрібнодисперсний порошок сірого кольору і в окремих випадках із вмістом P_2O_5 заг 10 % [109].

Аналогічний мінералогічний і хімічний склади мають також фосфорити Осиківського, Унецького родовищ та Східно-Європейської фосфоритоносною провінції [26].

Згідно з результатами хімічного аналізу зразків фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища, концентрат має у своєму складі від 9 % до 23 % P_2O_5 (частка засвоюваних фосфатів складає не менше 80 %) і від 1 до 3 % K_2O [106]. Слід також відзначити низькі значення екологічно нормованих показників: $Cd = 4$ мг/кг, $Pb = 2$ мг/кг, $As = 1$ мг/кг і ефективну питому

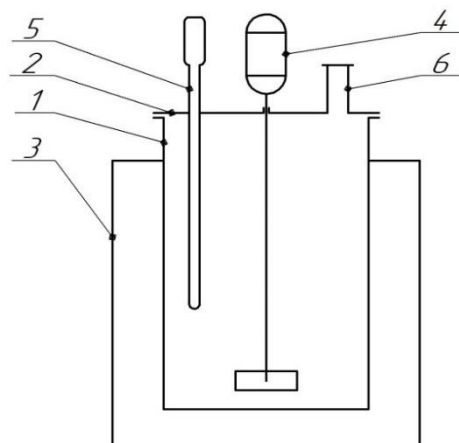
активність природних радіонуклідів 320 Бк/кг, яких у фосфат-глауконітовому концентраті міститься значно менше, ніж дозволено на території України ($Cd = 30$ мг/кг, $Pb = 25$ мг/кг, $As = 14$ мг/кг, ефективна питома активність природних радіонуклідів 1860 Бк/кг).

Іншою перевагою даного фосфат-глауконітового концентрату є значний вміст у ньому кальцію, який є ефективним меліорантом, оскільки відома здатність фосфоритового борошна до детоксикації надлишку важких металів у ґрунті [36, 114].

Отже, наявність у складі фосфат-глауконітового концентрату значної кількості кальцію при його застосуванні дозволяє очікувати перехід у сільськогосподарські продукти меншої кількості токсикантів. А застосування низькопроцентних фосфоритів як компонента органо-мінеральних композицій дозволяє окрім підвищення родючості ґрунтового шару за рахунок ВМ при збільшенні рН добрив [115].

З метою вивчення можливості отримання матеріалу фосфатної оболонки з підвищеним умістом P_2O_5 в.р., були проведені дослідження по кислотному розкладанню фосфоритів Карпівського родовища.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, наведеній на рисунку 2.1.



1 – ємність; 2 – кришка; 3 – термостат; 4 – мішалка; 5 – термометр;
6 – штуцер

Рисунок 2.1 – Лабораторна установка отримання суперфосфату

Установка складалася з ємності 1, з кришкою 2, вміщеній в термостат 3. Для перемішування реакційної маси на кришці ємності була встановлена мішалка 4. У кришці 2 також встановлено ртутний термометр 5 штуцер відведення газоподібних продуктів реакції 6. Проби для аналізу відбиралися пробовідбірником.

Методика проведення досліджень полягала в наступному. Зразок фосфориту був усереднений і перевірений на однорідність відповідно до ГОСТ 8.531 [117]. Кожну пробу фосфориту й сульфатної кислоти перед завантаженням в ємність зважували і завантажували в певній послідовності. Спочатку завантажували сульфатну кислоту, а потім фосфорит порціями по 1 кг. Суміш ретельно перемішували і дозували другу порцію через кожну хвилину. При цьому контролювали температуру процесу за допомогою термометра. Час перемішування 10 хв, час визрівання при температурі 80°C становив 2,5 год. Потім шихту охолоджували і нейтралізували амоніачною водою ($\gamma = 0,91 \text{ г/см}^3$, $\text{NH}_3 - 24 \%$).



Норму витрат сульфатної кислоти змінювали в діапазоні 80–140 % від стехіометричного відношення до фосфоритів, температуру процесу – в діапазоні 20–80 °C; час процесу – в інтервалі 5–12 хв.

2.3 Кавітаційна технологія приготування гуматів

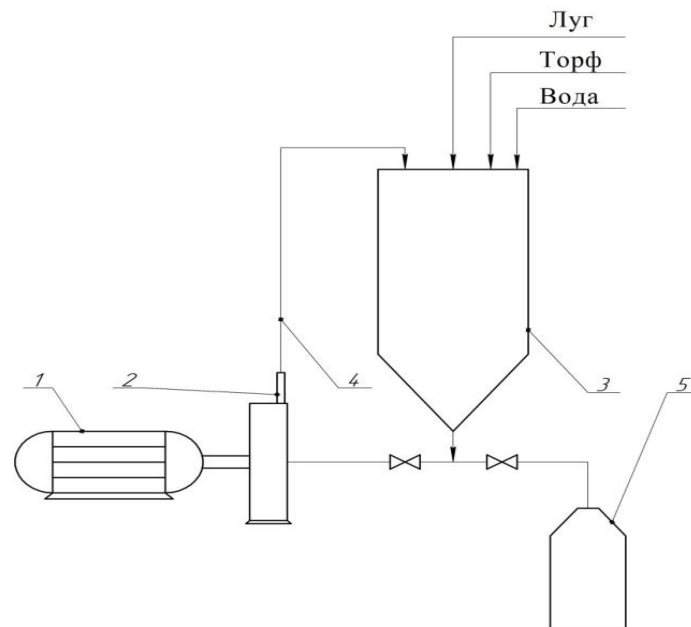
Традиційне застосування мінеральних добрив в Україні, які виробляються на підприємствах галузі, сьогодні ще не в повному обсязі розв'язує питання підвищення врожайності та якості сільськогосподарської продукції через різні фактори. Проблема ускладнюється також тим, що в країні

відсутній необхідний ресурс органічних і фосфатних добрив через зниження обсягів галузі тваринництва [16, 26, 78]. У ряді вітчизняних і зарубіжних робіт [79 – 81] показано, що спільне застосування мінеральних і органічних добрив підвищує коефіцієнт використання азоту, а, отже, й урожайність сільськогосподарських культур. Але суттєве скорочення вітчизняного ресурсу органічних добрив тваринництва не дозволяє проводити збалансоване удобрення ріллі. У зв'язку з цим, в агропромисловому виробництві обсяги нагромадження органічних добрив потрібно збільшувати за рахунок нетрадиційних місцевих ресурсів, перш за все торфу і сапропелю [82]. Геологічні запаси сапропелів в Україні оцінюються в 0,8 млрд м³. Торфовища в Україні займають близько 1,4 млн га. Загальні запаси торфу становлять майже 1,7 млрд т. Найбільші поклади торфу зосереджені у Волинській, Рівненській, Чернігівській, Львівській, Київській і Сумській областях. Сільськогосподарська цінність торфу, в основному, визначається його органічною частиною. Органічна складова торфу складається з бітумів, гумінових речовин, вуглеводів, целюлози і лігніну. Гумінова частина має для землеробства найбільшу цінність. Водночас, ефективність застосування тільки торфу як органічного добрива ще не висока. Значне підвищення його позитивної дії можливе при введенні торфу, або продуктів його переробки, як органічного компонента складного добрива, що дозволяє одержати екологічний і агрономічний ефекти [82, 83].

Для збалансованого живлення ґрунтового шару добривами як органічної складової органо-мінерального комплексу розглядали гумати натрію, калію і кальцію, які одержували з місцевих родовищ торфу. Гумати отримували на дослідній установці з попередньо підсушеного до вологості 25–30 % торфу, велика частина якого має високу природну вологість (торф).

Установка являє собою привід 1, власне кавітаційний диспергатор 2, завантажувальну ємність 3, циркуляційний контур 4 і буферний бак 5 (рисунок 2.2). Конструктивно кавітатор виконаний у вигляді механічного гомогенізатора з діаметром ротора 350 мм. Завантажувальна ємність виконує

роль змішувача вихідних сировинних компонентів. Лінія подачі суміші із змішувача і циркуляційний контур забезпечені системою запірної арматури для можливості забезпечення циркуляції і зливу готових гуматів.



- 1 – привід; 2 – кавітаційний диспергатор;
3 – завантажувальна ємність; 4 – трубопровід; 5 – збірник гумату

Рисунок 2.2 – Схема дослідної установки на основі кавітатора

Попередньо зважені сировина, луг і вода направляються у певній пропорції в завантажувальну ємність 3. Отримана суміш подавалася в кавітаційний диспергатор 2, який закачуючи її з ємності 3 після обробки знову повертав її в ємність 3. У процесі кавітаційного диспергування одночасно відбувається фізико-хімічне розкладання каустобіолітів на молекулярному рівні. Отримана за рахунок протікання кавітаційних процесів, каустобіоліто-водяна пастоподібна суспензія інтенсивно розігрівається і гомогенізується. Одночасно відбувається деструкція і розщеплення довгих молекул на більш дрібні, на кінцях обірваних міжмолекулярних зв'язків утворюються радикали, одночасно у воді також утворюються гідроксильні групи і водневі радикали, які приєднуються до органічних радикалів з утворенням різних вуглеводневих сполук. Кавітаційна обробка каустобіоліто-водяної суспензії проводиться до

повного виходу гумінових кислот, який відбувається при температурі оброблюваної суміші (363–367) К.

Керуючись засадами представленої технології проведені дослідження з отримання гуматів на дослідному кавітаторі. Експериментальні дослідження проводили в такий спосіб. У завантажувальну ємність завантажували торф, а також необхідні кількості води і луку. Із завантажувальної ємності суспензія торфу в розчині луку надходила в кавітаційний диспергатор.

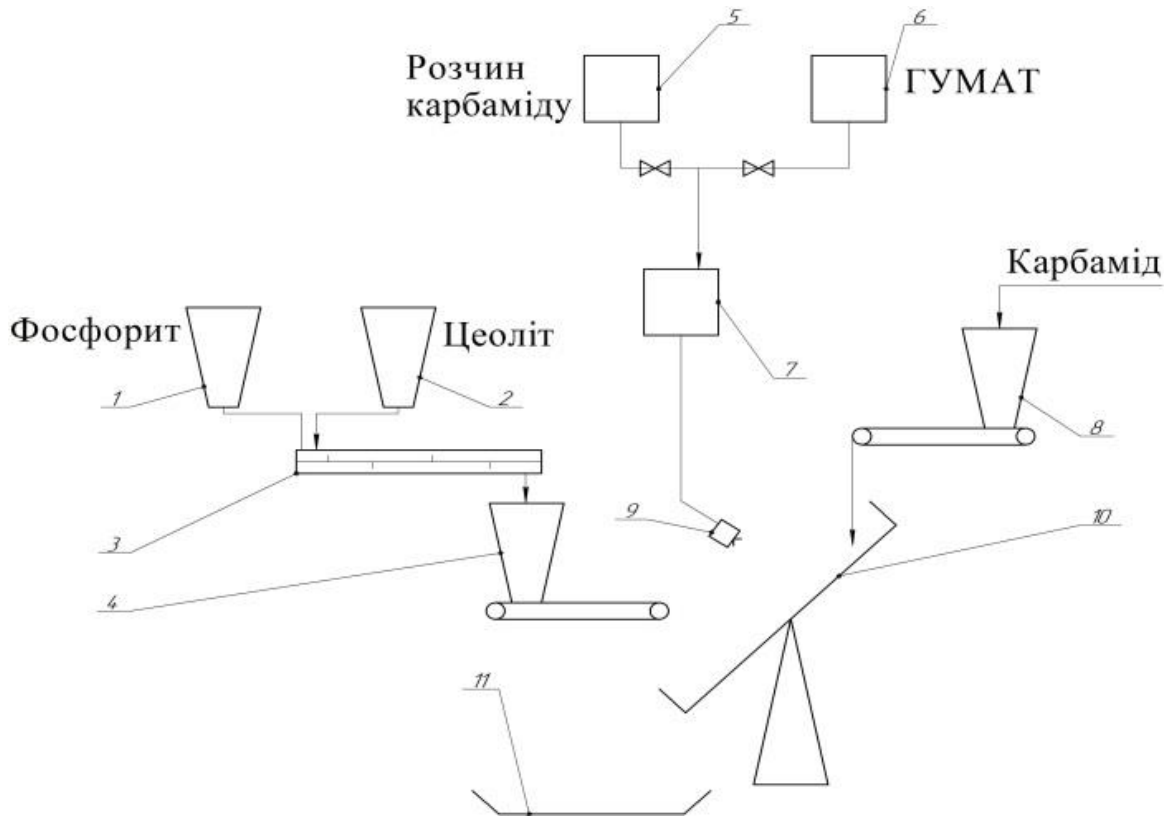
Суспензія торфу оброблялася в кавітаційному диспергаторі й додатково прокачувалася по циркуляційному контуру, за рахунок чого відбувалося механічне пошкодження частинок торфу й емульгування всієї маси, що активується. Через 300 с роботи кавітаційного диспергатора отримання гуматів вважають закінченим. Отримана маса має вигляд однорідної суспензії темно-бурого кольору, яка тривалий час не розшаровується. Після завершення циклу активації, приготована порція суспензії гумата перекачувалася кавітаційним диспергатором в буферний бак, звідки відбиралися зразки на аналіз і для подальших досліджень.

2.4 Експериментальні дослідження процесу капсулювання

З метою оцінки технологічних параметрів процесу капсулювання були проведені експериментальні дослідження на тарілчастому грануляторі при безперервному режимі роботи обладнання. Процес капсулювання [118] здійснювали шляхом нанесення на гранули азотних добрив, які розглядалися як зародки гранулоутворення, фосфатовмісного покриття. Під час роботи варіювалися вид наповнювача покриття, його кількість, а також уміст пластифікатора.

Дослідження з нанесення покриттів на основі фосфатів проводилися на модельній установці (рисунок 2.3), де основним апаратом був тарілчастий

гранулятор з діаметром тарелі 500 мм і висотою борту 105 мм. Кут нахилу тарелі становив 45 град. Обертання тарелі через клиноремінну передачу і черв'ячний редуктор здійснювалося двигуном змінного струму. Число оборотів тарелі 23 хв^{-1} .



- 1 – бункер фосфориту; 2 – бункер цеоліту; 3 – змішувач; 4 – дозатор;
 5 – бак розчину карбаміду; 6 – бак розчину гумату; 7 – бак-змішувач
 карбаміду з гуматом; 8 – блок подачі карбаміду; 9 – форсунка;
 10 – тарілчастий гранулятор; 11 – піддон для гранульованого продукту

Рисунок 2.3 – Модельна установка для нанесення покриттів
на основі фосфатів

Установка має стрічкові дозатори порошку і гранул азотних добрив, а також пневматичний розпилювач сполучної речовини. Готові гранули з покриттям вивантажувалися в піддон, який знаходиться під таріллю гранулятора, і потім розсіювалися і аналізувалися.

Після формування фосфоровмісної оболонки на гранулах, вони вивантажувалися з тарелі гранулятора і сушилися у сушильній шафі. Процес сушіння розбивали на два етапи: спочатку температуру підтримували 50 °С, а потім піднімали до 65 °С.

Фізична сутність процесу капсулювання полягає в реалізації способу агломерації на гранулах азотних і азотовмісних добрив фракції 1–2 мм і порошкоподібного амонізованого суперфосфата. Сполучною речовиною (пластифікатором), як правило, застосовувалися водні розчини солей. При попаданні крапель пластифікатора на поверхню гранули, частина цієї поверхні зволожується і до неї прилипає частинка порошкоподібного фосфату. Так, відбувається збільшення товщини покриття гранули. Гідродинаміка тарілчастого гранулятора полягає в тому, що в міру зростання товщини покриття, гранули окатуються за своїми траєкторіями і зміщуються поступово до місця вивантаження готового продукту, при цьому відповідно до зміни діаметра гранул матеріал покриття ущільнюється і у такий спосіб формується оболонка на основі фосфатів.

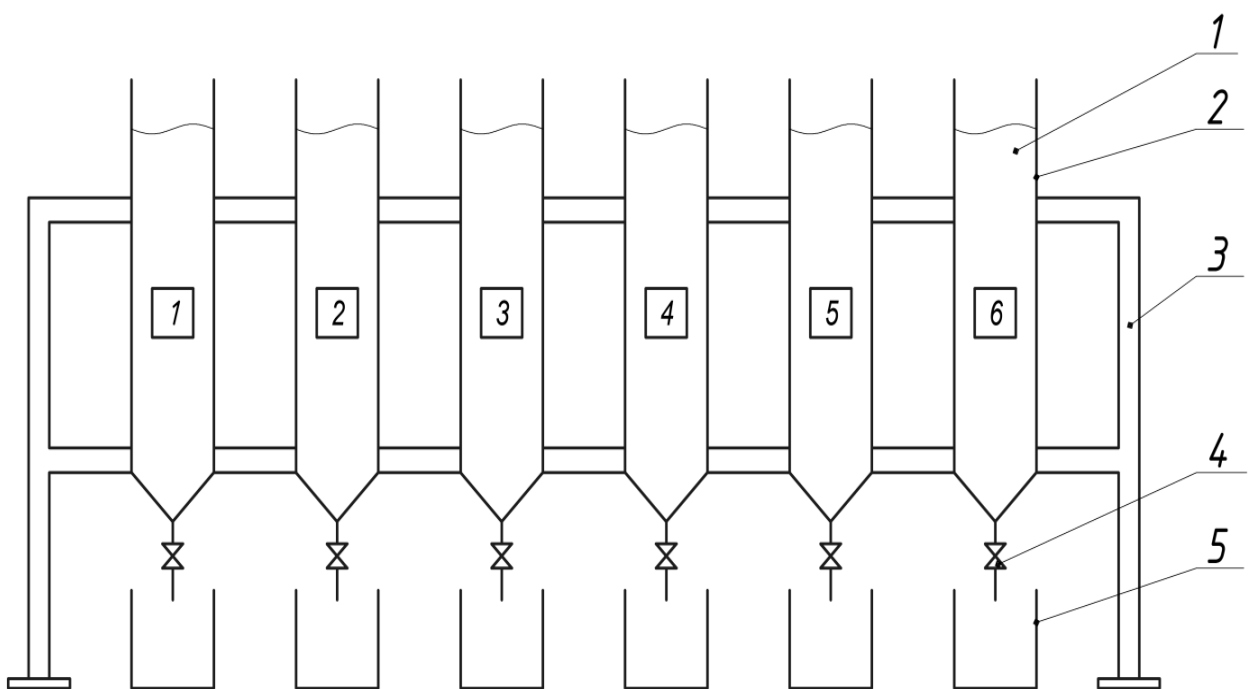
2.5 Дослідження процесу вимивання поживних речовин із капсульованих добрив

Важливою характеристикою добрив із покриттям на основі фосфат-глауконітового концентрату є уповільнення часу розчинення поживних речовин, що дозволяє підвищити коефіцієнт використання добрив та отримати значні економічний та екологічний ефекти. На швидкість розчинення ядра гранули та дифузії поживного компонента через оболонку суттєво впливає товщина та склад оболонки.

З метою оцінки впливу агрогенного забруднення на деградаційні процеси в ґрунті при застосуванні капсульованих добрив проведені

лабораторні дослідження в колонках із ґрунтом (рисунок 2.4). Як об'єкт дослідження застосовували ґрунтовий шар товщиною 30 см, в який вносили певну кількість гранул карбаміду капсульованих фосфатовмісною оболонкою.

Колонки 2 висотою 43,7 см і діаметром 8,3 см були заповнені ґрунтом 1, знизу підпахотний шар. Колонки були закріплені на рамці 3. Виходячи із середньомісячної дози опадів розраховано кількість промивної води на кожен промивку. Всього проведено п'ять промивок. Під час промивки колонки відкривали кран 4 і збирали промивну воду в ємність 5.



1 – ґрунт; 2 – ґрунтова колонка; 3 – рамка; 4 – кран;
5 – ємність для збору промивних вод

Рисунок 2.4 – Схема лабораторної установки для дослідження процесу вимивання поживних речовин із капсульованих добрив

Проведення експерименту.

1. Колонки наповнювали ґрунтом, просіяного через сито діаметром 5мм.

Зверху – орний шар.

Вага 1 га орного шару ґрунту (0–20 см) – 3200 т/га або 320000 кг,

Таким чином 1,2 кг – вага ґрунту шару 0–12 см в колонці.

Знизу – підорний шар – 750 г.

2. Для проведення досліду з промивки ґрунту необхідне насичення ґрунту вологою. На зволоження ґрунту пішло 570 мл (в кожному колонку).

3. Для промивки (через 2 години після зволоження) брали по 230 мл води на кожному колонку, відповідно кількості місячних опадів у Харківській області, що становить 43 мм/місяць (за рік становить 520 мм/рік).

Під час досліджень аналізували склад промивних вод [97].

Для оцінки ступеня деградації ґрунтового шару визначали загальні ґрунтово-агрохімічні показники за методиками [98–102].

Висновки до розділу 2

1. Розроблено методику визначення забруднення ґрунтового шару компонентами органо-мінеральних добрив та рухомих токсичних елементів.

2. Проведено дослідження і встановлено хімічний склад компонентів фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища. За результатами еколого-гігієнічної оцінки визначено, що до складу концентрату входять такі важкі метали, як Cd, Pb, та As у кількостях, які значно менші, ніж дозволені до використання у добривах вітчизняним законодавством.

3. За результатами радіологічного дослідження виявлено, що питома ефективна активність природних радіонуклідів фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища складає 130 Бк/кг, що дозволяє застосовувати даний концентрат без обмежень.

4. Визначено основні фізико-хімічні властивості, мінеральний і фазовий склад зразків фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища, які впливають на технологічні особливості процесу капсулювання азотних добрив.

5. Розроблено лабораторні установки і методики одержання суперфосфату амонізованого з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища, гуматів лужних металів і капсулювання гранул.

Основні результати опубліковано в працях [107, 108, 109, 118, 119, 122, 124].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ОБОЛОНКИ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОГО КАПСУЛЬОВАНОГО АЗОТНОГО ДОБРИВА

3.1 Постановка задачі

Порушення збалансованого мінерального живлення рослин при застосуванні високих доз мінеральних добрив у сільськогосподарському виробництві може призвести до накопичення в ґрунті нітратів і ВМ. З іншого боку, внесення незначної кількості добрив зменшує запаси поживних речовин і гумусу в ґрунті та збільшує його кислотність. У таких випадках відбувається втрата ґрунтової родючості, що призводить до посилення деградаційних процесів.

Одним із дієвих напрямків підвищення рівня екологічної безпеки при застосуванні добрив є оптимізація азотного живлення в екосистемі ґрунт-рослина, зменшення втрат азоту і забруднення довкілля азотними сполуками. Під час капсулювання, за рахунок повільного розчинення оболонки з'являється можливість зниження швидкості розчинення азотного ядра, що забезпечує повільне надходження азоту у ґрунт. За умови нанесення фосфатної або фосфатно-калійної захисної оболонки на азотну гранулу, різна швидкість розчинення елементів дозволяє постачати поживні речовини рослинам у потрібний час вегетаційного періоду.

Залучення кальцієвмісних продуктів переробки фосфат-глауконітового концентрату, як фосфатної складової добрива, дозволяє не допустити підвищення кислотності ґрунту і, отже, зменшення рухомих форм ВМ у ґрунті й сільськогосподарській продукції. Розробка такої композиції дозволяє сформулювати вимоги до добрив, які за своїми властивостями повинні мати високу агрохімічну ефективність та бути екологічно безпечними.

Поставлене завдання вирішувалося за допомогою опрацювання запропонованої гіпотези шляхом проведення теоретичних і експериментальних досліджень з оптимізації хімічного складу оболонки, технології нанесення на гранули карбаміду та визначення пролонгуючого ефекту нового добрива.

3.2 Експериментальні дослідження отримання водорозчинного складу фосфатної оболонки

При проведенні експериментальних досліджень в лабораторних умовах за методичну основу прийнята технологія одержання амонізованого суперфосфату потоковим методом, яка є найближчим аналогом розроблюваної технології. Фізико-хімічні показники фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічні показники фосфоритового концентрату Карпівського родовища

Найменування показника і одиниця виміру	Результат аналізу
1	2
Масова частка загальних фосфатів у перерахунку на P_2O_5 заг, %	22,3
Масова частка засвоюваних фосфатів у перерахунку на P_2O_5 засв, %	21,9
Масова частка CaO, %	36,15
Масова частка F, %	2,18
Показник активності водневих іонів, pH (10 % розчину)	7,20
Масова частка CO_2 , %	5,50
Масова частка Fe_2O_3 , %	3,60

Кінець таблиці 3.1

1	2
Масова частка Al_2O_3 , %	2,00
Масова частка води, %	2,02
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг	366

Як свідчать дані таблиці 3.1, вміст P_2O_5 заг у зразку фосфоритового концентрату складає 22,3 %. Частка засвоюваних форм P_2O_5 засв, яка визначається вмістом P_2O_5 , що розчиняється в трилоні Б, досить висока – більше 98 %. Треба відмітити, що відсоток засвоюваних фосфатів від загального вмісту P_2O_5 більший, ніж у фосфоритових концентратах Північної Африки та Близького Сходу, де він декларується на рівні не менше 60 %. За результатами рентгенографічних досліджень, у Карпівському концентраті кальцій знаходиться у складі фторапатиту й доломіту. Домішки типу Fe_2O_3 і Al_2O_3 , які в ряді випадків є бракувальними показниками фосфатної сировини, містяться в даному концентраті у складі глауконіту. Відомо, що при значенні масового відношення $100 R_2O_3 : P_2O_5 < 12$ фосфатну сировину можливо застосовувати для виробництва фосфатної кислоти [119]. У представленому зразку це співвідношення складає $100 R_2O_3 : P_2O_5 \approx 33,1 > 12$, що вказує на недоцільність залучення вказаного концентрату до одержання фосфатної кислоти. Водночас, високе значення вказаного співвідношення потребує індивідуального вивчення можливості використання фосфоритового концентрату Карпівського родовища у виробництві суперфосфату.

В результаті відпрацювання тестових дослідів технології з одержання суперфосфату амонізованого визначено концентрацію сульфатної кислоти, кількість і величину дозувань фосфоритового концентрату, характер зміни температури суспензії під час розкладу. Проведено розрахунок витрати сульфатної кислоти для стадії розкладання з урахуванням умов зв'язування з сульфатним аніоном CaO мінералів фосфатної сировини. Особливістю розрахунку стехіометричної потреби в сульфатній кислоті є неповне

залучення сполук кальцію в реакції розкладання, яке складає від 90 до 95 % від усього CaO, що міститься у фосфориті [43].

Стехіометричну потребу в сульфатній кислоті для переробки 1 т фосфоритового концентрату, склад якого наведений в таблиці 3.1, розраховували за формулою:

$$G = 10 \cdot K \cdot [\text{CaO}] \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / M_{\text{CaO}} \quad (3.1)$$

$$G = 597,83 \text{ кг} - \text{у перерахунку на } 100 \% \text{ H}_2\text{SO}_4 / \text{т фосфориту,}$$

де K – ступінь залучення CaO в сульфат кальцію, $K = 0,945$;

$[\text{CaO}]$ – масова частка CaO у фосфориті, $[\text{CaO}] = 36,15 \%$;

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ і M_{CaO} – молярні маси H_2SO_4 і CaO, кг/кмоль.

Визначалась також кількість амоніачної води на амонізацію шихти і оцінені якісні показники зразка суперфосфату. Хімічний аналіз порошкоподібного суперфосфату амонізованого, що одержаний в тестовому режимі, наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати хімічного аналізу порошкоподібного суперфосфату амонізованого

Найменування показника і одиниця виміру	Результат аналізу
P_2O_5 заг, %	14,32
P_2O_5 засв, %	14,00
P_2O_5 в.р., %	7,44
P_2O_5 вільн, %	1,30
$\text{N}_{\text{амон}}$, %	0,76
H_2O , %	2,03
F, %	1,27

При проведенні комплексних лабораторних досліджень розклад фосфориту проводили в термостатованому реакторі при фіксованій температурі із застосуванням різних норм сульфатної кислоти (розділ 2, п. 2.4). Кислоту перед введенням у реактор змішували з водою і доводили її відповідно до концентрацій 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 % H_2SO_4 . Потім дискретно проводили дозування фосфоритового концентрату з перемішуванням суспензії. Суміш ставили на визрівання при температурі 80 °С. Через одну годину з ємності вивантажувалася розсипчаста шихта, яка потім розтиралася. Одержану шихту нейтралізували амоніачною водою до визначеного значення рН, оцінюючи при цьому витрату амоніачної води, а потім сушили при температурі 378 К. Сушіння вели до вологості менше 3 %. В амонізованій пульпі аналізували густину і ряд характеристик її складу. Висушений продукт розмелювали і оцінювали його головні показники: P_2O_5 заг., P_2O_5 засв., P_2O_5 в.р., P_2O_5 вільн. Отримані результати досліджень представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати хімічного аналізу готового продукту за різних норм сульфатної кислоти

Концентрація H_2SO_4 , %	Результат аналізу			
	P_2O_5 заг., %	P_2O_5 засв., %	P_2O_5 в.р., %	P_2O_5 вільн., %
65	14,67	14,52	9,10	2,60
60	15,10	15,00	8,63	1,36
55	15,71	15,08	8,58	2,21
50	16,41	15,46	7,71	1,51
45	16,43	15,58	7,16	1,21

В ході досліджень також визначали відношення значень P_2O_5 засв. і P_2O_5 заг. в готовому продукті при різних нормах сульфатної кислоти (рисунок 3.1).

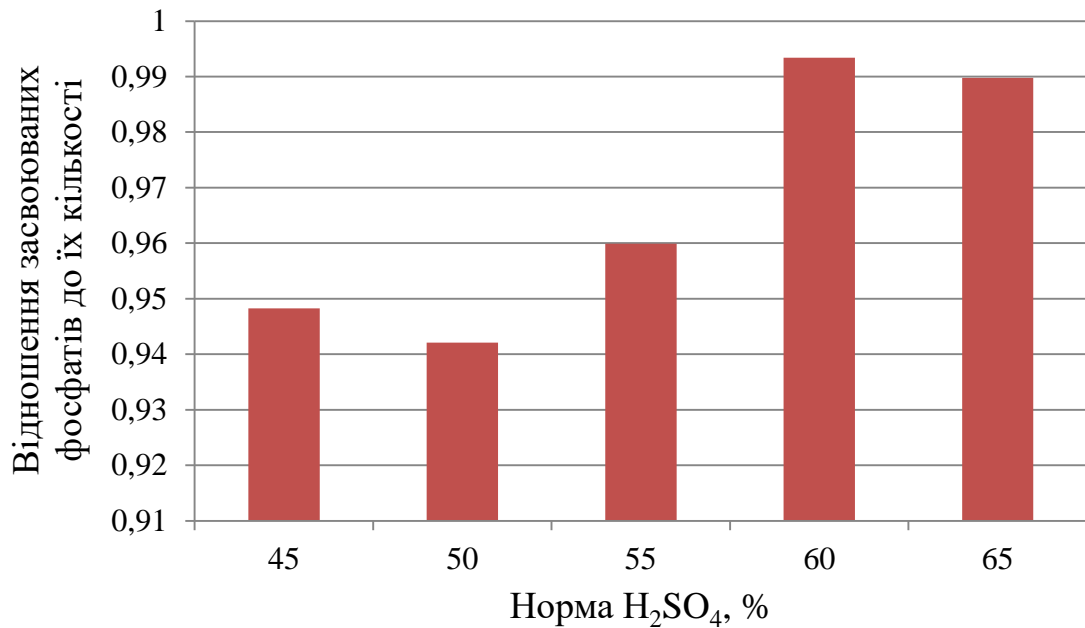


Рисунок 3.1 – Співвідношення значень P_2O_5 засв і P_2O_5 заг за різних норм сульфатної кислоти

Аналіз залежностей, які наведені на рисунку 3.1, свідчить про те, що розрахована норма сульфатної кислоти для розкладу фосфоритових концентратів підтверджується результатами лабораторних випробувань і рекомендується для одержання суперфосфату амонізованого з високим умістом P_2O_5 засв.

За результатами лабораторних досліджень напрацьована дослідна партія порошкоподібного продукту для подальших досліджень одержання капсульованих добрив. Результати хімічного аналізу порошкоподібного амонізованого суперфосфату наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати хімічного аналізу порошкоподібного амонізованого суперфосфату

Найменування показника	Результат аналізу, %	Результат аналізу у перерахунку на суху речовину, %
P_2O_5 заг	14,54	14,80
P_2O_5 засв	14,46	14,70
P_2O_5 в.р.	8,02	8,17
P_2O_5 вільн	0,59	0,60
$N_{амон}$	1,42	1,45
H_2O	1,85	-
SO_3	31,43	32,00
pH 10 %	3,3	-

Зважаючи на незначний вміст P_2O_5 заг та P_2O_5 засв у зразку амонізованого суперфосфату, пряме внесення його до ґрунту як фосфатного добрива потребує окремого обґрунтування.

3.3 Експериментальні дослідження отримання пластифікатора у вигляді гумату кальцію

Під час проведення науково-дослідних робіт був застосований низинний торф Глухівського родовища (с. Соснівка, Сумської обл.) як місцевого природного каустобіоліту. Торф характеризується такими фізико-хімічними показниками:

- масова частка гумінових кислот 33,4 %;
- pH (10 % розчину) – 6,9;
- масова частка H_2O – 70,2 %;

- масова частка в сухій речовині залишку торфу, нерозчинного в НС1 – 10,4 %;
- азот загальний – 1,95 %.

Згідно з методикою, що викладена в розділі 2.3.2, напрацьовано дослідні партії гуматів натрію, калію та кальцію у вигляді пастоподібних сумішей різної консистенції.

Отримані зразки гуматів були апробовані в ході тестових агрохімічних досліджень у вигляді самостійних стимуляторів росту, а також у вигляді органічної добавки до мінеральних добрив. Усі види гуматів показали свою агрохімічну ефективність.

У зв'язку з особливою поведінкою кальцію в активізації росту кореневої системи й вуглецевого обміну рослин [15, 17], в подальших дослідженнях застосовували гумат кальцію, як найбільш перспективний вид гуматів. Для проведення досліджень з отримання ОМД на основі низинного торфу за описаною вище методикою напрацьовані й досліджені три зразки гумата кальцію у вигляді пастоподібної маси наступного складу (таблиця 3.5).

Таблиця 3.5 – Хімічний склад гуматів кальцію

Найменування показника й одиниці вимірювання	Результат аналізу		
	1 рецептура	2 рецептура	3 рецептура
рН (10 % водний розчин)	8,6	9,0	11,2
Масова частка води, %	89,4	89,5	87,8
Масова частка гуматів (у перерахунку на суху речовину), %	11,0	16,9	21,6
Масова частка загального кальцію (в перерахунку на суху речовину), %	5,1	6,0	10,5
Масова частка водорозчинного кальцію (в перерахунку на суху речовину), %	0,2	0,3	1,4

Аналіз наведених у таблиці 3.5 показників гумату кальцію вказує на те, що на його якісний склад суттєво впливає кількість вапняного молока.

Саме наявність кальцію в гуматі, а потім і в добриві, значно підвищує екологічну цінність добрива шляхом зниження кислотності ґрунтового покриву. Водночас, в ході тестових досліджень, з урахуванням вимог щодо вмісту гумату кальцію в добриві не більше 1 %, та технологічних вимог про необхідну кількість пластифікатора (8–10) %, для агломерації порошкоподібного суперфосфату, подальші дослідження проводили зі зразком № 2, який виготовлений по 2 рецептурі. Саме кількість вологи в пластифікаторі зразка № 2 дозволяє проводити процес змішування і подальшої грануляції без розбавлення гумату кальцію, підвищує міцність фосфатовмісного покриття.

3.4 Експериментальні дослідження процесу капсулювання добрив

Раніше проведеними роботами встановлено, що добрива з покриттями у вигляді оболонок різного складу дозволяють забезпечувати охорону довкілля від хемогенного забруднення за рахунок зниження або усунення міграції мінеральних речовин з удобрюваних площ ґрунту, підвищувати якісну структуру врожаю та економити кількість мінеральних добрив при їх внесенні [58, 67].

Під час вирішення даного завдання проведені дослідження з розробки ряду рецептур мінеральних азотних добрив з оболонкою на основі українських фосфоритів [120, 121]. Основою нового виду добрив слугували гранули карбаміду, перевагою якого є високий вміст азоту і відсутність підкислюючого впливу на ґрунт. Із метою забезпечення більшої комплексної дії в якості основи оболонки були використані суперфосфат, виготовлений з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища, цеоліт і гумат кальцію.

Застосування, як пластифікатора гумату кальцію, обумовлено тим, що цій речовині властива повільна розчинність, тому введення його до складу оболонки дозволить повільно розчинятися добриву в ґрунті, а також тим, що він чинить позитивний вплив на утворення агрономічно цінної, водостійкої структури ґрунту. Кальцій також не тільки нейтралізує кислотність ґрунту, але й сприяє полімеризації і конденсації молекулярно-розчинних продуктів розпаду, уповільнює темп втрати ґрунтом органічних речовин [15]. Доцільність застосування цеоліту обумовлена його здатністю на 25–40 % сповільнювати газоподібні й інфільтраційні втрати азоту, на 20–50 % підвищувати вміст рухомого калію і на 30–58 % запаси продуктивної вологи в ґрунті [17, 20].

Дослідження з нанесення фосфатовмісної оболонки на гранули (прілли) карбаміду проводили згідно з методикою, яка викладена в розділі 2.4. Під час досліджень також визначали кількість пластифікатора, яка необхідна для формування цілісної оболонки на гранулі.

У ході експериментальних робіт досліджували і оптимізували технологічні параметри процесу капсулювання, які мають суттєвий вплив на якісні показники добрив. Ґрунтуючись на попередніх дослідженнях та зважаючи на дисперсний склад одержаного суперфосфату, оцінювали фізико-хімічні характеристики капсульованих азотних добрив у відповідності до індексу товщини покриття, яке характеризує відношення маси покриття до маси ядра гранули. Зважаючи на необхідність використання засвоюваних фосфатів в перший рік застосування добрив, в ході досліджень опрацьовували можливість збереження високого вмісту P_2O_5 засв у складі покриття. Залежність відношення засвоюваних фосфатів до загальної їх кількості від товщини покриття гранул представлена на рисунку 3.3.

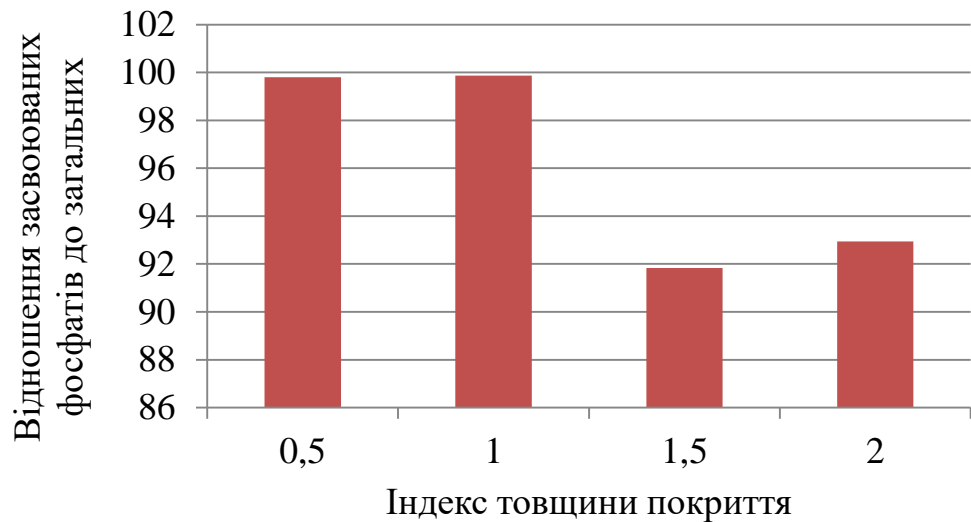


Рисунок 3.3 – Залежність відношення засвоюваних фосфатів до загальної їх кількості від індексу товщини покриття гранул добрива

Нанесення фосфатовмісної оболонки на азотні гранули потребувало також дослідження якості контакту матеріалу покриття з поверхнею гранули. З цією метою проведено дослідження міцності капсульованих гранул, яке представлено на рисунку 3.4.

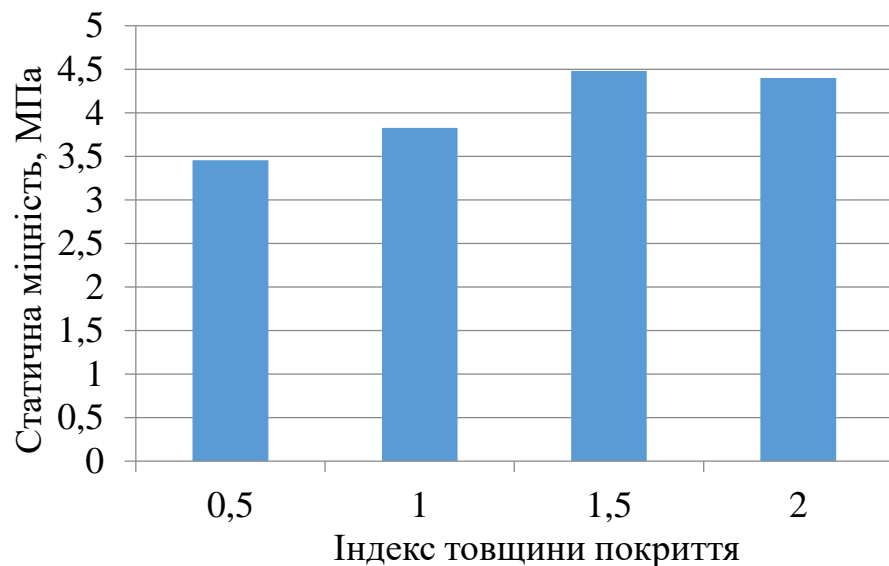


Рисунок 3.4 – Залежність статичної міцності покритих гранул від індексу товщини покриття гранул добрива

Визначальним показником процесу агломерації порошкоподібного суперфосфату для формування оболонки гомогенного складу є кількість пластифікатора, який витрачається для зволоження шихти. Результати проведених досліджень з витрати гумату кальцію на капсулювання карбаміду наведені на рисунку 3.5.

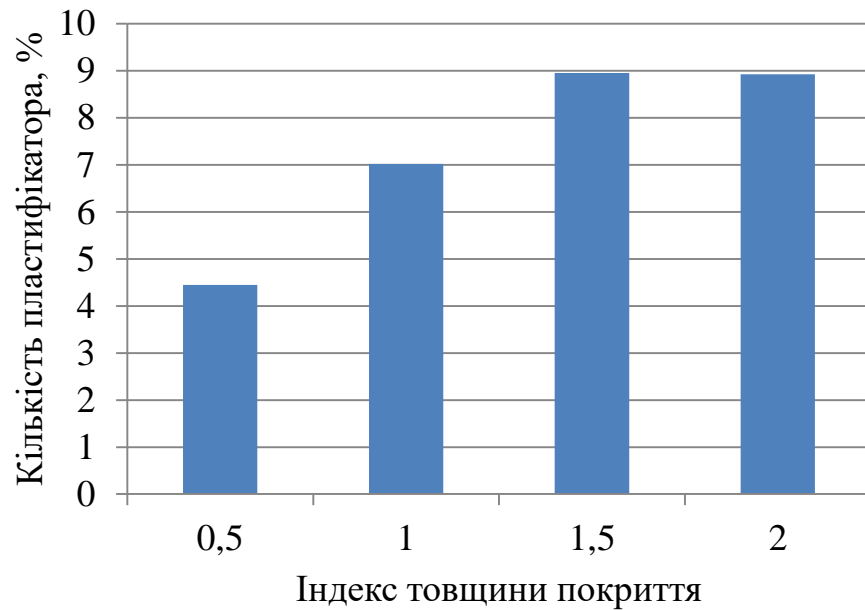


Рисунок 3.5 – Залежність кількості пластифікатора від індексу товщини покриття

Аналіз діаграм на рисунках 3.3–3.5 показує, що нанесення фосфатовмісного покриття масою, яка дорівнює масі гранули карбаміда, дозволяє одержати капсульоване органо-мінеральне добриво зі сталими фізико-хімічними властивостями.

Хімічний склад виготовлених для агрохімічних досліджень капсульованих мінеральних добрив наведено в таблиці 3.6.

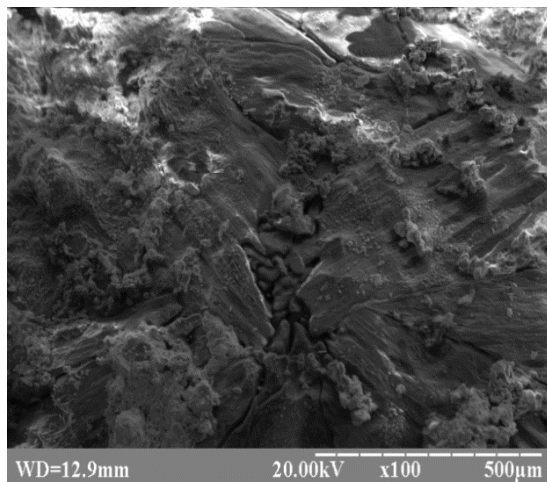
Таблиця 3.6 – Хімічний склад виготовлених добрив із органічно-мінеральним покриттям

Вид добрива		Показник					
		N _{заг}	P ₂ O ₅ заг	P ₂ O ₅ в.р.	K ₂ O	H ₂ O	pH 10 %
		%					розчину
Карбамід		46,20	-	-	-	-	-
Зразок № 1	Карбамід, покритий суперфосфатом, пластифікатор – гумат кальцію	24,10	6,80	3,90	0,12	1,97	2,4
Зразок № 2	Карбамід, покритий сумішшю суперфосфату й цеоліту, пластифікатор – гумат кальцію	21,26	5,36	2,73	0,10	3,19	3,1
Зразок № 3	Карбамід, покритий сумішшю суперфосфату й цеоліту, пластифікатор – гумат кальцію і 50 % розчин карбаміду	22,04	5,27	2,90	0,11	1,70	2,6

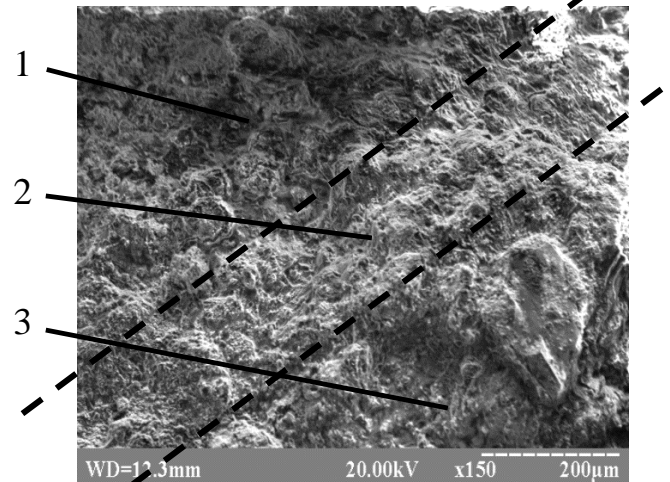
З метою визначення якості адгезії покриття до гранули карбаміду проведені мікроскопічні дослідження зразка № 2 на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі «РЭММА-102». Пробопідготовка – напилення на установці ВУП сріблом [110]. Збільшення показано на рисунках 3.6 (а, б, в).

На рисунку 3.6 а) представлено ядро гранули карбаміду, яке характеризується усадочною раковиною в середині прілли. На рисунку 3.6 б)

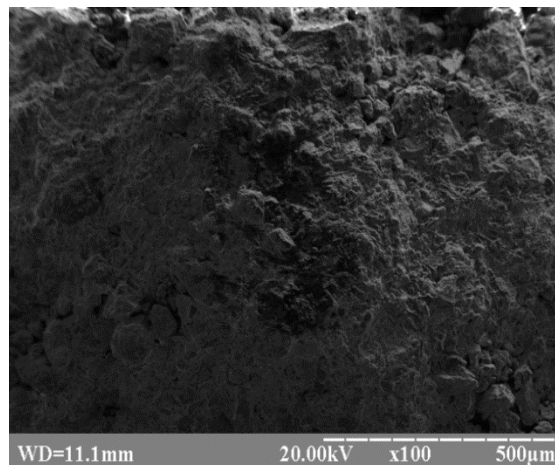
показана межа гранули карбаміду і фосфатовмісної оболонки з розмитою лінією контакту, що вказує на міцне з'єднання покриття і гранули. На рисунку 3.6 в) представлена поверхня фосфатовмісної оболонки, в якій відсутні яскраво виражені пори.



а)



б)



в)

а) ядро гранули (прілли);

б) 1 – ядро гранули; 2 – границя розділу гранули-покриття;

3 – покриття гранули;

в) зовнішня поверхня капсульованої фосфатовмісної оболонки гранули

Рисунок 3.6 – Мікроскопічні знімки зразка добрива

Ефективність використання нового виду добрив з покриттям, що було опрацьоване в ході експериментальних робіт, визначали під час лабораторно-модельних дослідів з вирощування рослин ячменю у порівнянні з контролем (без добрив).

Висновки до розділу 3

1. Визначено особливості одержання суперфосфату з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища сульфатнокислотним способом, який характеризується високим значенням засвоюваного P_2O_5 більше 99 % при витратах сульфатної кислоти 600 кг у перерахунку на 100 % H_2SO_4 на 1 т фосфориту, що обумовлює більш якісне використання фосфору добрив.

2. Відпрацьовано процес одержання баластних гуматів натрію, калію і кальцію як компонента фосфатовмісної оболонки гранул карбаміду. Обґрунтовано, що введення в склад фосфатовмісної оболонки органічно-мінерального добрива гуматів кальцію знижує перехід ВМ із фосфату добрив до ґрунту, що попереджує забруднення ними ґрунту.

3. Проведено дослідження з капсулювання гранул карбаміду фосфатовмісною оболонкою на основі суперфосфату амонізованого, фосфат-глауконітового концентрату, цеоліту, гуматів натрію, калію і кальцію при застосуванні як пластифікатору відповідного гумату і 50 % розчину карбаміду, що дозволило отримати добрива з пролонгуючими властивостями.

4. Визначено оптимальний склад фосфатовмісної оболонки на основі амонізованого суперфосфату і гумату кальцію, який комплексно знижує швидкість дифузії поживних елементів капсульованих гранул карбаміду.

Основні результати опубліковано в працях [118, 120, 121].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КАПСУЛЬОВАНИХ ДОБРИВ НА ГРУНТИ

Екологічна безпечність гранул азотних добрив, капсульованих фосфатовмісним покриттям, при внесенні їх у ґрунт обумовлена запобіганням місцевого перенасичення ґрунтового шару нітратами, важкими металами та арсеном при швидкому розчиненні добрив. При цьому фізико-хімічні властивості мінеральних добрив відіграють надзвичайно важливу роль. Висока розчинність азотовмісних добрив, з одного боку, суттєво збільшує вміст нітратного азоту в ґрунтових екосистемах, який швидко і надмірно поглинається рослинами, а з іншого, призводить до високих втрат азоту через його швидке вимивання (вилуговування), денітрифікації, іммобілізації та фіксації амонію в ґрунті, що також негативно впливає на довкілля.

Наявність у складних добривах ВМ, які містяться у фосфатній сировині при виробництві суперфосфату, може також збільшувати забрудненість ґрунтів. Уповільнення часу розчинення поживних речовин дозволяє підвищити коефіцієнт використання добрив і запобігти накопиченню в орному шарі нітратів, вилуговуванню нітратних форм азоту в ґрунтові води і передчасному вивільненню леткого азоту [20, 122, 123].

4.1 Дослідження процесу вимивання поживних речовин із капсульованих добрив

Важливою характеристикою добрив із покриттям на основі фосфат-глауконітового концентрату є уповільнення часу розчинення поживних речовин, що дозволяє підвищити коефіцієнт використання добрив і отримати

значні економічний та екологічний ефекти [124]. На швидкість розчинення ядра гранули та дифузію поживного компоненту через оболонку суттєво впливає товщина та склад оболонки.

З метою визначення пролонгуючої дії розроблених добрив, що капсульовані фосфатовмісним покриттям з різним складом оболонки, ефективність пролонгації складових добрив оцінювали за зниженням швидкості вимивання рухомих поживних речовин за профілем ґрунту та впливом компонентів покриття нових видів добрив на швидкість вимивання поживних речовин та токсикантів із орного шару ґрунту [125]. Відповідно до методики, викладеної в розділі 2.1, проведені лабораторно-модельні дослідження в ґрунтових колонках (рисунок 2.1) [126]. Для дослідів використовували чорнозем опідзолений тяжкосуглинковий, відібраний на Коротичанському дослідному полі Харківської області. Колонки заповнювали ґрунтом, зберігаючи властивий їй профіль (0–40 см).

Кількість внесених добрив, хімічний склад яких наведено в таблиці 3.7, розраховано за діючою речовиною по азоту, який взято у подвійній дозі (N_{120}).

Загальна схема досліджень.

В колонках використовували види добрив:

- 1 колонка – контроль (без добрив);
- 2 колонка – прілли карбаміду, 158 мг/колонка (зразок 1);
- 3 колонка – карбамід, покритий суперфосфатом, пластифікатор гумат кальцію, 184 мг/колонка (зразок 2);
- 4 колонка – карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію, 212 мг/колонка (зразок 3);
- 5 колонка – карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію і 50 % розчин карбаміду, 202 мг/колонка (зразок 4).

Результати аналізів промивних вод, які відбирали і аналізували на вміст азоту, фосфору (у перерахунку на P_2O_5), кальцію (у перерахунку на CaO) та заліза (у перерахунку на Fe_2O_3) у кожній промивці.

Залежність вивільнення рухомих форм азоту з орного шару ґрунту від кількості циклів промивання в ході лабораторно-модельних досліджень в ґрунтових колонках представлена на рисунку 4.1.

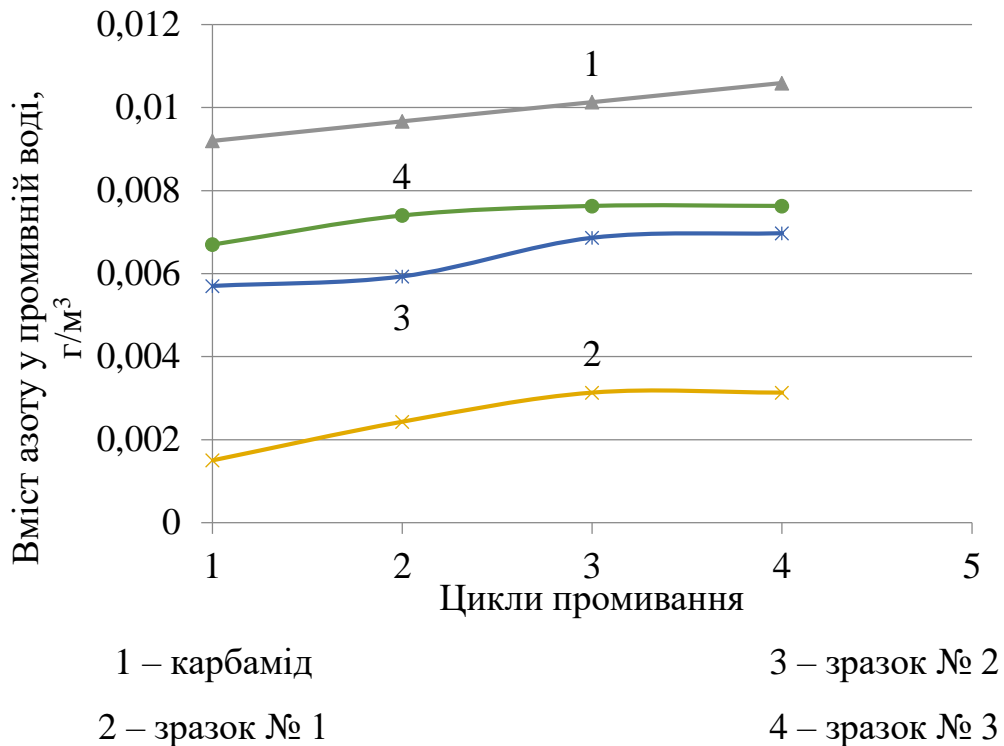


Рисунок 4.1 – Залежність вивільнення рухомих форм азоту від кількості циклів промивання

Згідно з дослідженнями, як показано на рисунку 4.1, найбільше вимивався азот із колонки, в яку внесені стандартні прілли карбаміду; менше вимивався з колонки карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію і 50 % розчин карбаміду (зразок № 3); ще менше вимився з колонки карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію (зразок № 2); і найменше – карбамід, покритий суперфосфатом, пластифікатор гумат кальцію (зразок № 1). Отже, очікування збільшення пролонгації часу розчинення ядра гранули за рахунок збільшення сорбційних властивостей цеоліту, який був введений до складу покриття, не справдились.

Найкращу пролонгуючу властивість показав зразок № 1 карбаміду, що був капсульований суперфосфатом із Карпівського фосфат-глауконітового концентрату і гуматом кальцію.

Залежність вивільнення рухомих форм P_2O_5 з орного шару ґрунту від кількості циклів промивання в ході лабораторно-модельних досліджень у ґрунтових колонках представлена на рисунку 4.2.

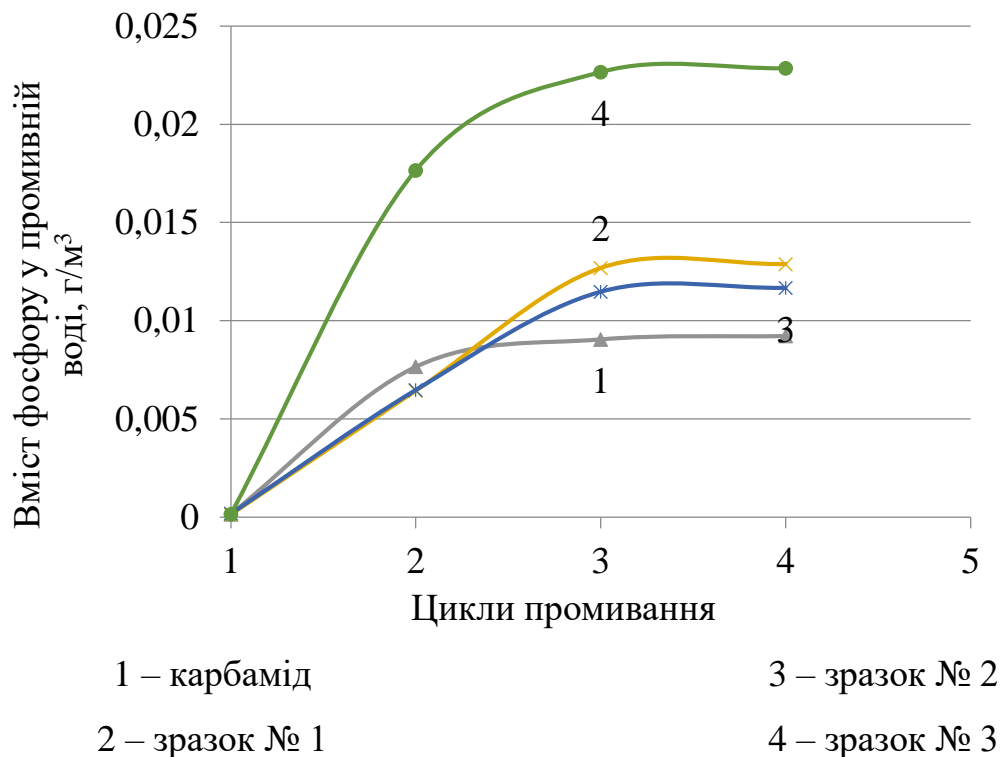


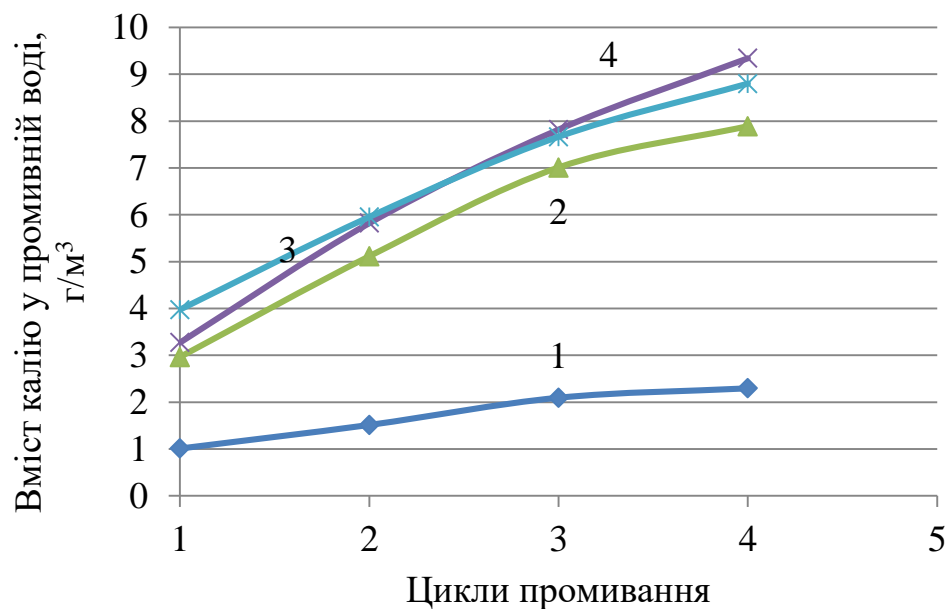
Рисунок 4.2 – Залежність вивільнення рухомих форм P_2O_5 від кількості циклів промивання

Представлена на рисунку 4.2 залежність вимивання рухомих форм P_2O_5 показує, що карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію і 50 % розчин карбаміду (зразок № 3), має найбільш швидкий час розчину фосфатовмісної оболонки гранули карбаміду, що впливає на швидке розчинення гранули карбаміду. Покриття карбаміду суперфосфатом з пластифікатором гуматом кальцію (зразок № 1) зменшує втрати рухомих форм P_2O_5 проти зразка № 3. Ще більше знижуються втрати

рухомих форм P_2O_5 при покритті гранули карбаміду сумішшю суперфосфату та цеоліту з пластифікатором гуматом кальцію (зразок № 2).

Максимальне зниження швидкості вивільнення рухомих форм P_2O_5 показав зразок № 2 покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію, що свідчить про сталу пролонгуючу дію складу фосфатовмісної оболонки.

Залежність вивільнення рухомих форм калію з орного шару ґрунту від кількості циклів промивання в ході лабораторно-модельних досліджень у ґрунтових колонках представлена на рисунку 4.3.



1 – контроль (без добрив)

3 – зразок № 2

2 – зразок № 1

4 – зразок № 3

Рисунок 4.3 – Залежність вивільнення рухомих форм калію від кількості циклів промивання

Результати досліджень з вивільнення рухомих форм калію, які представлені на рисунку 4.3, показують, що всі зразки (№ 1, № 2, № 3) капсульованих фосфатовмісними оболонками добрив дозволяють ефективно забезпечувати калієм ґрунтові розчини протягом всього експерименту.

Залежність вивільнення рухомих форм СаО з орного шару ґрунту від кількості циклів промивання під час лабораторно-модельних досліджень у ґрунтових колонках представлена на рисунку 4.4.

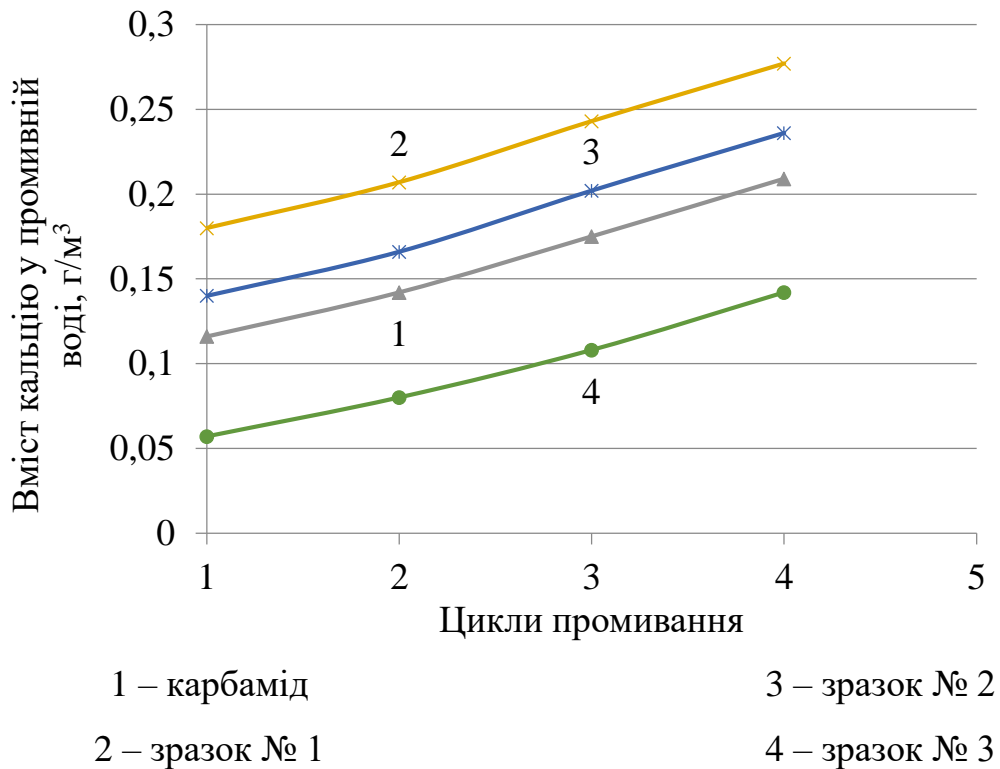


Рисунок 4.4 – Залежність вивільнення рухомих форм СаО від кількості циклів промивання

Як свідчать результати визначення кількості вимитого СаО, що представлені на рисунку 4.4., найкращі значення належать зразку № 1 карбаміду покритому суперфосфатом з пластифікатором гуматом кальцію. Це дозволяє попередньо передбачити відсутність зниження кислотності ґрунту при внесенні такого виду добрив. Менше вивільняються в ґрунтовий шар рухомі форми СаО зі зразка № 2. Найменше вивільнення рухомих форм СаО характерне для зразка № 3, оболонка якого найбільше утримує водорозчинний СаО. Визначення рН водного розчину капсульованих добрив, яке представлено в таблиці 4.1, показує, що саме для зразків добрив з максимальним значенням водорозчинного кальцію характерний високий рН.

Таблиця 4.1 – Значення рН залежно від складу фосфатовмісної оболонки

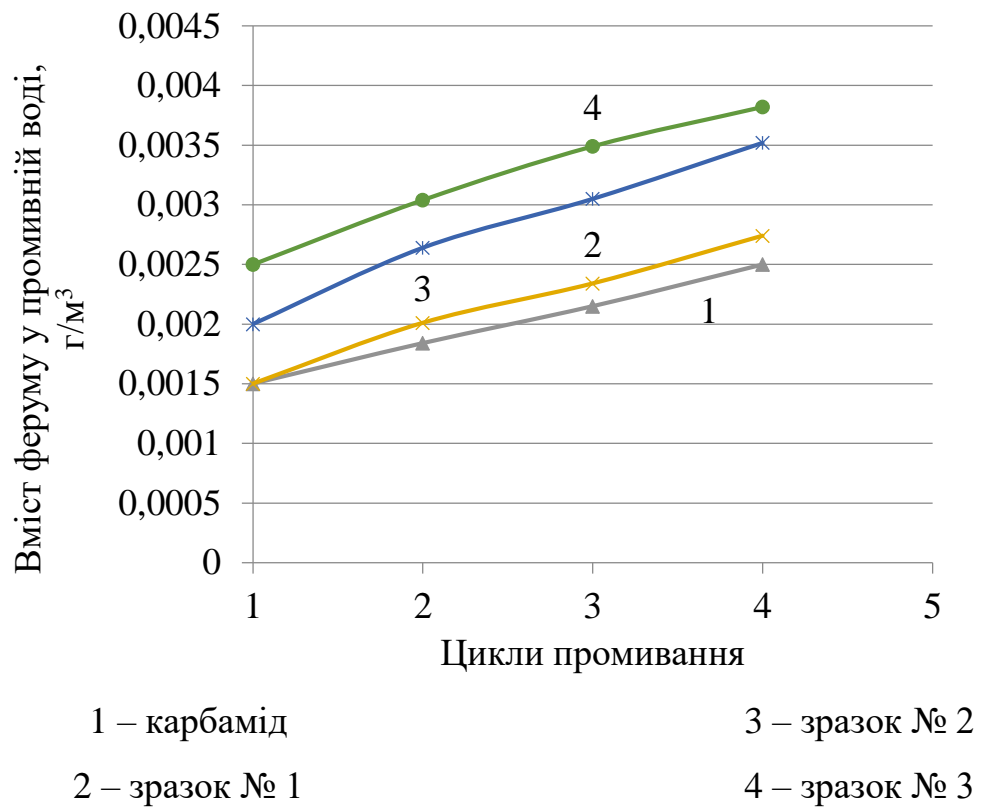
Склад фосфатовмісної оболонки	рН 10 % розчину
Контроль (без добрив)	6,63
Карбамід	6,7
Зразок № 1	6,9
Зразок № 2	6,66
Зразок № 3	6,8

Аналіз графіків на рисунку 4.4 також дозволяє зробити висновок щодо позитивної дії гумату кальцію у складі покриття з суперфосфату. Представлені результати досліджень підтверджують дані авторів [122, 123] про ефективність орґано-мінеральних композицій.

Дані рисунку 4.4 свідчать про те, що сорбційні властивості цеоліту в складі фосфатовмісної оболонки в проведених дослідах не проявилися та їх застосування в процесах капсулювання потребує додаткового експериментального обґрунтування.

Наявність в фосфатовмісному покритті добрива таких домішок, як оксиди заліза, що одночасно застосовуються в якості мікродобрив, також потребує визначення характеру втрат рухомих форм Fe_2O_3 . Залежність вивільнення рухомих форм Fe_2O_3 з орґаного шару ґрунту від кількості циклів промивання представлена на рисунку 4.5.

Аналіз залежностей, що наведені на рисунку 4.5 показує, що всі зразки капсульованих фосфатовмісними оболонками добрив дозволяють зменшити швидкість надходження оксидів заліза в ґрунти. Найбільш втрачає рухомі форми Fe_2O_3 зразок № 3, менше – зразок № 2. Найбільш ефективно (повільно) вивільнення рухомих форм Fe_2O_3 відбувається в зразку № 1, що свідчить про пролонгуючу дію досліджених зразків капсульованих добрив.



Рисунку 4.5 – Залежність вивільнення рухомих форм Fe_2O_3 від кількості циклів промивання

Дані дослідів дозволяють розглядати капсулювання гранул карбаміду фосфатовмісними орґано-мінеральними оболонками як один із варіантів зниження агрогенного навантаження на довкілля шляхом блокування шкідливих домішок у ґрунтах [125].

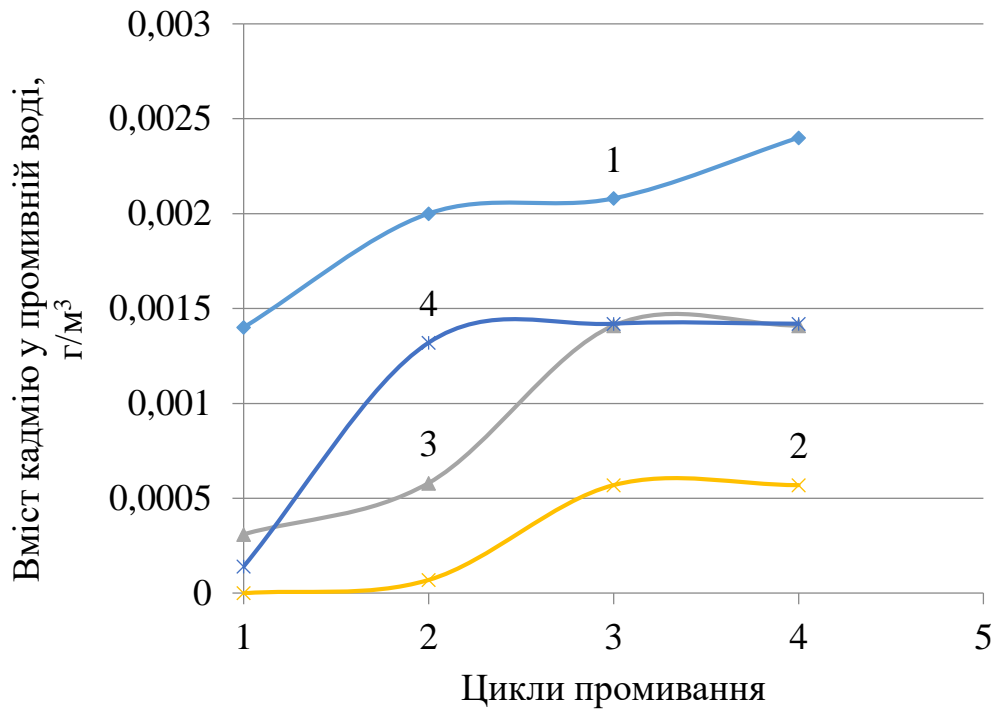
За результатами проведених досліджень доцільно зробити попередній висновок, що з усіх відпрацьованих варіантів складу орґано-мінерального покриття саме покриття на основі суперфосфату з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища та гумату кальцію слід розглядати як ефективне пролонговане екологічно безпечне добриво.

4.2 Дослідження процесу вимивання важких металів із капсульованих добрив

Оскільки до оболонки входить фосфатна складова у вигляді суперфосфату, то, відповідно, у цій оболонці міститься і певна кількість ВМ, які можуть мігрувати в ґрунтовий шар і потім у продукти харчування. Досліджувані склади фосфоровмісної оболонки передбачають (за рахунок введення сорбенту у вигляді цеоліту та органічної складової у вигляді гумату кальцію) зниження швидкості міграції Cd і Pb з гранули добрива в ґрунт, що дозволить знизити агрогенне навантаження на довкілля.

З метою визначення кінетики міграції водорозчинних форм ВМ з розроблених добрив, капсульованих фосфатовмісним покриттям із різним речовинним складом оболонки, проведені дослідження з оцінки впливу компонентів покриття добрив на швидкість міграції токсикантів із орного шару ґрунту. Згідно з методикою досліджень, яка викладена в розділі 2.6, проведені експерименти з визначення рухомих форм Cd під час промивок в залежності від складу покриття гранули. Результати дослідів наведені на рисунку 4.6.

Як показано на рисунку 4.6, найбільше вимивались рухомі форми Cd, порівняно з контролем, з гранул, що вкриті оболонкою, в якій містилася суміш суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію і 50 % розчин карбаміду (зразок № 3); менше – карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію (зразок № 2).



1 – контроль (без добрив)

2 – зразок № 1

3 – зразок № 2

4 – зразок № 3

Рисунок 4.6 – Залежність виносу водорозчинних сполук кадмію від кількості промивок

Найменше вимивались рухомі форми Cd з гранул, які були покриті оболонкою з суперфосфату, а пластифікатором був гумат кальцію (зразок №1), більш ніж в 3 рази менше, порівняно з контролем без добрив. Тільки в дослідях, де як добавка був введений до складу покриття гумат кальцію, без добавки цеоліту, досягнуто ефект значного зниження швидкості вимивання Cd зі складу добрив. І в даних дослідях очікування зниження вимивання рухомих форм Cd за рахунок сорбційних властивостей цеоліту, який був введений до складу покриття, не справилися.

Аналогічно під час лабораторно-модельних досліджень у ґрунтових колонках визначали залежність вивільнення рухомих форм Pb з орного шару ґрунту від кількості циклів промивання, яка представлена на рисунку 4.7.

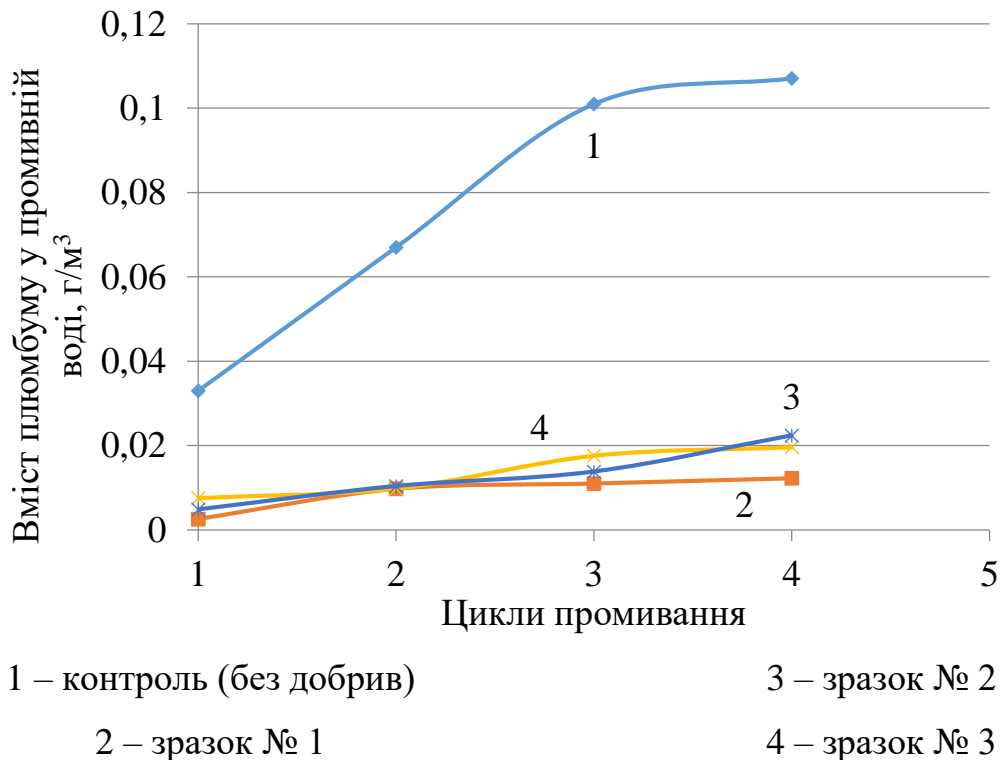


Рисунок 4.7 – Залежність виносу водорозчинних сполук плумбуму від кількості промивок

Аналіз залежностей вимивання рухомих форм Pb, які наведені на рисунку 4.7, показує, що розроблений склад всіх оболонок добрив з фосфоровмісним покриттям (зразки № 1, № 2, № 3) дозволяє зв'язувати Pb у водонерозчинні сполуки і затримувати його винесення у ґрунтові шари, більш ніж у 5 разів. Єдиним аргументом щодо цього явища слід вважати наявність у складі фосфоровмісного покриття гумату кальцію, який підвищує рН у розчині водорозчинних речовин гранули і, у таким спосіб, знижує швидкість вивільнення водорозчинних сполук Pb в ґрунт.

Результати проведених досліджень дозволяють зробити попередній висновок про те, що, з усіх вивчених варіантів складу органо-мінерального покриття, саме покриття на основі суперфосфату з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища та гумату кальцію (зразок № 1) ефективно знижує швидкість виносу ВМ із гранули до ґрунтового шару і може розглядатися як ефективне пролонговане екологічно безпечне добриво [126].

4.3 Математичне моделювання процесу вимивання діючої речовини із карбаміду, покритого фосфатовмісними оболонками

Фізичну модель міграції поживних речовин і ВМ із капсульованого добрива можна представити двома періодами [127]. Перший період характеризується проникненням вологи ґрунту через оболонку гранули, розчиненням азотного ядра й дифузією пересиченого розчину через оболонку в ґрунтовий шар. Рушійною силою процесу є різниця концентрацій розчину азоту всередині капсульованого добрива й у ґрунті. Фосфатовмісна оболонка суттєво знижує швидкість підвищення концентрації розчину азоту в ґрунтовому шарі й обмежує створення зон із високою концентрацією азоту.

Другий період починається після повного розчинення ядра гранули і закінчується повною міграцією азоту в ґрунт [128]. Одночасно в шарі ґрунту відбуваються процеси трансформації азоту – розчинення, дифузії, міграції, адсорбції, метаболізму, які змінюють хімічну складову добрив і їх розподіл у ґрунті [58].

Зважаючи на потенційну екологічну небезпеку від високих норм внесення добрив, для обґрунтування безпечності добрива, водорозчинний азот був обраний як основний компонент. Попереднім зволоженням ґрунту та кількістю циклів промивання моделювалися природні погодні умови за відпрацьованими агрохімічними методиками. Кінетику вимивання азоту з капсульованої гранули в загальному вигляді описує диференціальне рівняння масопередачі першого порядку з частинними похідними [129, 130]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = v \frac{\partial C}{\partial y} + k(C_* - C), \quad (4.1)$$

де C – концентрація азоту добрива, розчиненого у гранулі, г/м³;

t – час, с;

v – швидкість вивільнення азоту через оболонку гранули, м/с;

y – просторова координата вивільнення азоту із капсульованої гранули, яка відповідає напрямку плину промивної рідини;

k – коефіцієнт розчинення [131], що визначається експериментально, с⁻¹;

C_* – гранична концентрація азоту добрива, розчиненого у гранулі, г/м³.

Як було зазначено вище, швидкість розчинення гранул залежить від складу фосфатовмісної оболонки та її товщини. Оскільки час розчинення фосфатовмісної оболонки суттєво більший за час розчинення азоту, при розробці математичної моделі вимивання поживних речовин із капсульованої гранули введено допущення: матеріал покриття є важкорозчинним і фізичні властивості залишаються незмінними упродовж періоду розчинення азотного ядра добрива [132, 133]. Тому, кількість розчиненої діючої речовини внаслідок промивання ґрунтової колонки є основним досліджуваним об'єктом. Це дозволяє спростити рівняння (4.1) до вигляду:

$$\frac{dC(t)}{dt} = k(C_* - C(t)). \quad (4.2)$$

Виражаючи концентрацію $C = 1 - \Delta C$ через параметр ΔC вимивання азоту з ґрунтового шару колонки при розчиненні добрив, попереднє рівняння після перетворень приймає такий вигляд:

$$\frac{d\Delta C}{dt} + k\Delta C = k\Delta C_*, \quad (4.3)$$

де $\Delta C_* = 1 - C_*$ – граничне вимивання азоту із ґрунтового шару колонки в процесі розчинення добрив, г/м³.

При досягненні граничного вимивання азоту із ґрунтової колонки, тобто при $t \rightarrow \infty$ отримуємо вираз:

$$0 + k\Delta C = k\Delta C_*. \quad (4.4)$$

Отже граничне вимивання азоту із ґрунту:

$$\Delta C = \Delta C_* . \quad (4.5)$$

Після інтегрування рівняння (4.3) отримали характеристичне рівняння:

$$\lambda + k = 0; \quad (4.6)$$

$$\lambda = -k. \quad (4.7)$$

Розв'язок характеристичного рівняння:

$$\Delta C(t) = C_0 e^{-kt} + \Delta C_*, \quad (4.8)$$

де C_0 – константа інтегрування.

При початкових умовах $t = 0$, $\Delta C(0) = \Delta C_0$ рівняння перетворюється:

$$\Delta C(t) = (\Delta C_0 - \Delta C_*) e^{-kt} + \Delta C_*, \quad (4.9)$$

де $\Delta C_0 = C_0 + \Delta C_*$ – початкове вивільнення азоту з добрива, г/м³.

Отже, загальний розв'язок лінійного неоднорідного рівняння першого порядку має такий вигляд:

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 e^{-kt} + \Delta C_*(1 - e^{-kt}) \quad (4.10)$$

Фізично значення граничної концентрації полягає в тому, що концентрація $C \rightarrow C_*$ при $t \rightarrow \infty$. Слід зазначити, що рівняння (4.3) і його розв'язок (4.10) задовольняють цю вимогу.

Ввівши припущення, що процес промивання ґрунту відбувається відносно рівномірно протягом періоду удобрення, число циклів вивільнення N

може бути визначено при відповідній частоті f , s^{-1} , як: $N = f \cdot t$. У цьому випадку введення безрозмірного емпіричного коефіцієнта $\alpha = k/f$ дозволяє переписати загальне рівняння (4.10) у такій формі:

$$\Delta C(N) = \Delta C_0 e^{-\alpha N} + \Delta C_* (1 - e^{-\alpha N}). \quad (4.11)$$

Оскільки гранична концентрація значно варіює для різних гранульованих добрив [134], є необхідність перетворення математичної моделі в уніфікований вигляд. Отже, вибір початкового вивільнення $\Delta C_0=0$ і введення безрозмірної концентрації:

$$\Delta \bar{C} = \frac{\Delta C}{\Delta C_*}; \quad 0 \leq \Delta \bar{C} < 1 \quad (4.12)$$

дозволяє отримати наступну уніфіковану модель, визначену тільки в умовах безрозмірних параметрів:

$$\Delta \bar{C}(N) = 1 - e^{-\alpha N} \quad (4.13)$$

Параметр α визначається як результат регресійного аналізу з використанням ідентифікації параметрів розробленої математичної моделі за даними результатів експериментів.

$$\alpha N_i = \ln \frac{\Delta C_0 - \Delta C_*}{\Delta C_i - \Delta C_*} \quad (4.14)$$

Визначаємо функцію похибки $R(\alpha)$ для n експериментальних точок ($i = \overline{1, n}$) за методом найменших квадратів. Для цього потрібно знайти значення коефіцієнту α , при якому функція, що є сумою найменших квадратів відхилень між емпіричними й теоретичними значеннями:

$$R(\alpha) = \sum_{i=1}^n \left(\alpha N_i - \ln \frac{\Delta C_0 - \Delta C_*}{\Delta C_i - \Delta C_*} \right)^2 \rightarrow \min, \quad (4.15)$$

де i – номер експерименту;

n – загальна кількість експериментів;

$N_i, \Delta C_i$ – експериментальні значення параметрів для фізичного процесу масопереносу.

Прирівнюємо часткову похідну функції відносно невідомого параметра до нуля:

$$\frac{\partial R}{\partial \alpha} = 2 \sum_{i=1}^n \left(\alpha N_i - \ln \frac{\Delta C_0 - \Delta C_*}{\Delta C_i - \Delta C_*} \right) N_i = 0; \quad (4.16)$$

$$\alpha \sum_{i=1}^n N_i^2 = \sum_{i=1}^n N_i \ln \frac{\Delta C_0 - \Delta C_*}{\Delta C_i - \Delta C_*}. \quad (4.17)$$

Це дозволяє отримати модель квазілінійної регресії для оцінки безрозмірного коефіцієнта:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \ln \frac{\Delta C_0 - \Delta C_*}{\Delta C_i - \Delta C_*}}{\sum_{i=1}^n N_i^2} \quad (4.18)$$

Для вищезгаданої уніфікованої моделі (4.15) залежність (4.18) значно спрощується:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \ln(1 - \Delta \bar{C}_i)}{\sum_{i=1}^n N_i^2} \quad (4.19)$$

Параметр α може бути визначений безпосередньо за експериментальною кривою промивання ґрунту як тангенс початкового куту нахилу кривої « $N - \Delta C$ ». Цей факт обумовлюється наступною тотожністю в результаті аналізу рівняння:

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{d\Delta\bar{C}}{dN}. \quad (4.20)$$

Для кожного виду добрива коефіцієнт α визначається окремо, в залежності від ступеню насичення ґрунту діючою речовиною і максимальним ступенем вимивання. Це пов'язано з різними дифузійними властивостями фосфатовмісної оболонки та її складом, а тому швидкість розчинення ядра гранули й вивільнення азоту суттєво відрізняються. Окрім цього, дослідження капсульованих добрив, представлені в розділі 4.1, показують зменшення кількості рухомих форм азоту.

Залежність (4.9) дозволяє оцінити час T вивільнення азоту з ґрунту в умовах допустимого рівня вимивання $[\Delta C]$, мг/кг:

$$T = \frac{1}{k} \ln \frac{\Delta C_* - \Delta C_0}{\Delta C_* - [\Delta C]} \quad (4.21)$$

Зокрема, підставивши значення $\Delta C_0 = 0$ та $[\Delta C] = 0,95\Delta C_*$, отримаємо $T_{0,95} = 3/k$. Ця залежність дозволяє експериментально оцінити швидкість розчинення $k = 3/T_{0,95}$, де $T_{0,95}$ це час вивільнення 95 % добрив (параметр розчинення $p = 0,95$). Для довільного значення параметра p можна записати наступну залежність:

$$k = \beta/T_p, \quad (4.22)$$

де $\beta = \ln \frac{\Delta C_* - \Delta C_0}{\Delta C_* - [\Delta C]}$ – безрозмірний параметр, представлений у таблиці 4.2 та на рисунку 4.8.

Зокрема, для періоду напіврозчинення $T_{0,5}$ ($p = 0,5$), коефіцієнт розчинення $k = 0,69/T_{0,5}$.

Таблиця 4.2 – Параметр β для оцінювання швидкості розчинення

Відсотковий рівень розчинення азоту добрива, %	Параметр β	Відсотковий рівень розчинення азоту добрива, %	Параметр β
50	0,69	85	1,90
55	0,80	90	2,30
60	0,92	95	3,00
65	1,05	96	3,22
70	1,20	97	3,51
75	1,39	98	3,91
80	1,61	99	4,61

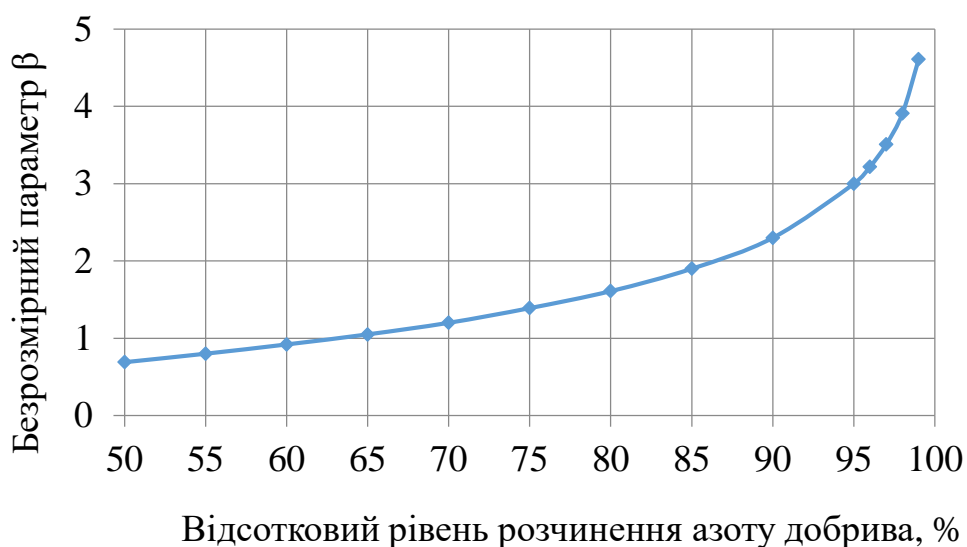


Рисунок 4.8 – Уніфікована крива для оцінювання швидкості розчинення

У випадку нульового значення вихідного вимивання азоту, результати теоретичних розрахунків за математичною моделлю, що визначені рівнянням (4.11), представлені на рисунку 4.9 для різних значень параметра α , які відповідають різним типам гранульованих добрив.

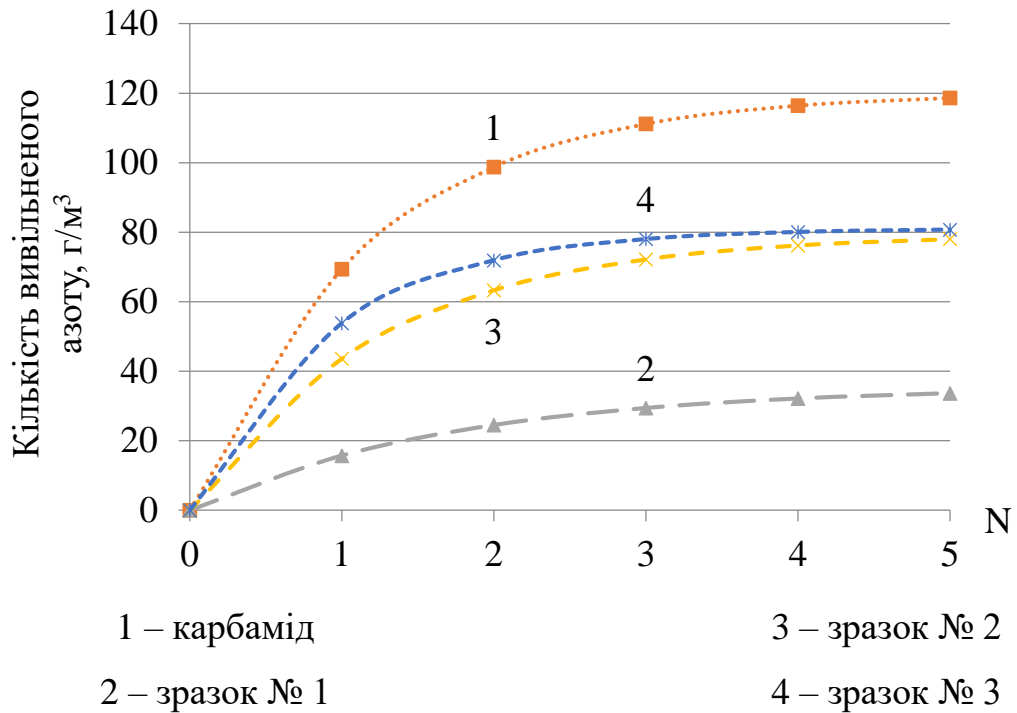


Рисунок 4.9 – Розрахована зміна вимивання азоту із ґрунтового шару колонки при розчиненні добрив

Характер розрахункових залежностей, представлених на рисунку 4.9, підтверджує найменшу швидкість вимивання азоту, що робить найбільш ефективним покриттям оболонку на основі суперфосфату й гумату кальцію.

На рисунку 4.10 представлені уніфіковані безрозмірні залежності зміни концентрації вимитого із ґрунту азоту різних видів добрив. Наведені криві визначаються за математичною моделлю (4.11).

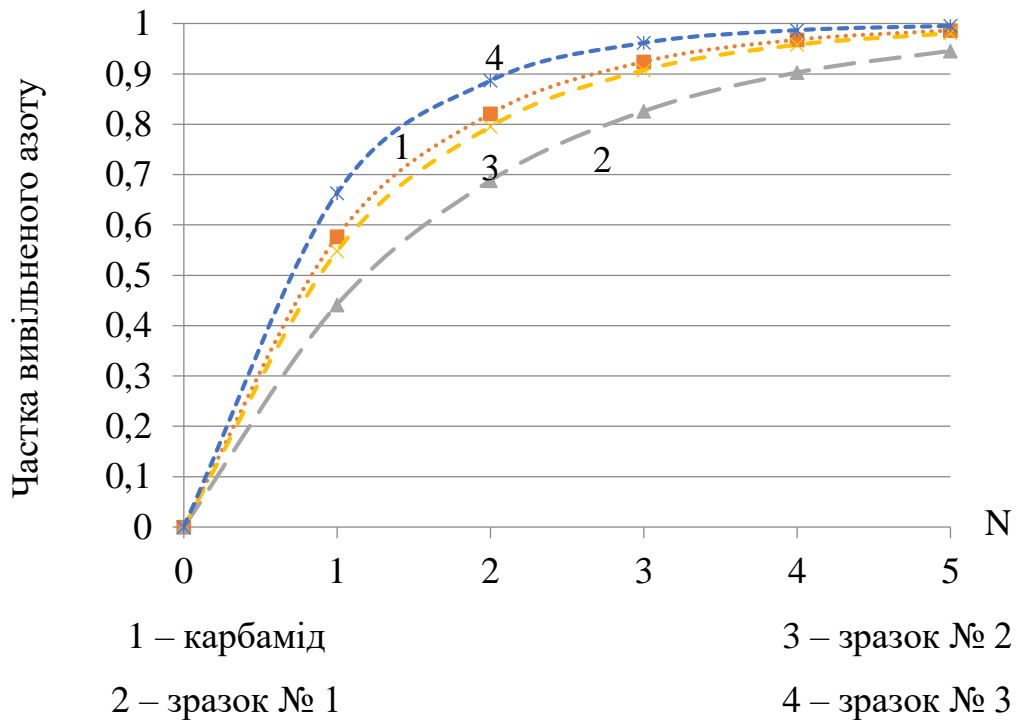
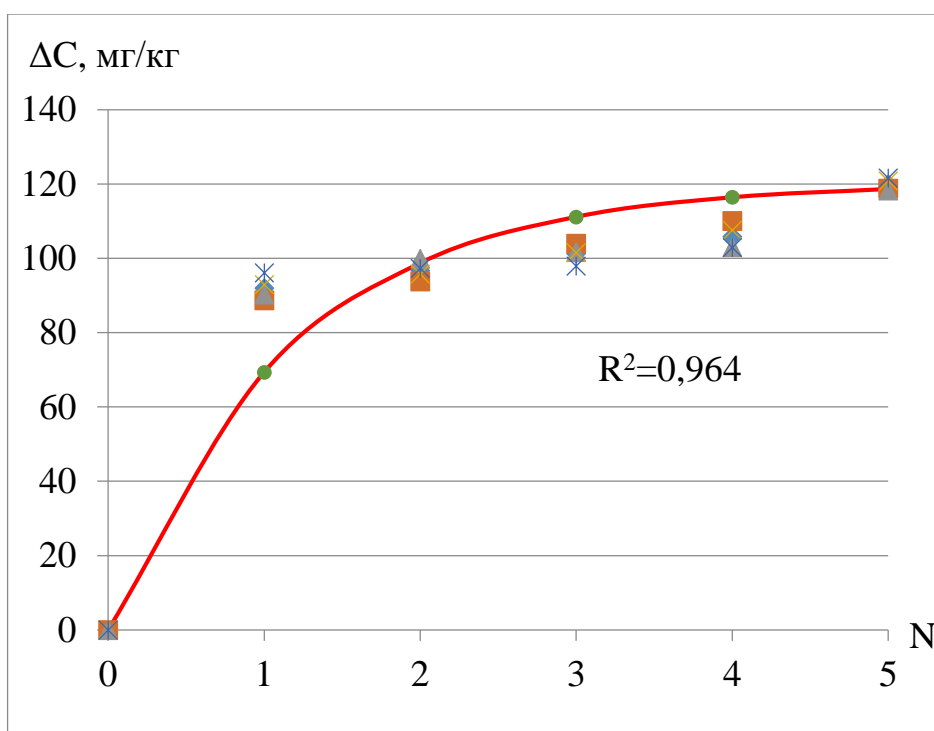


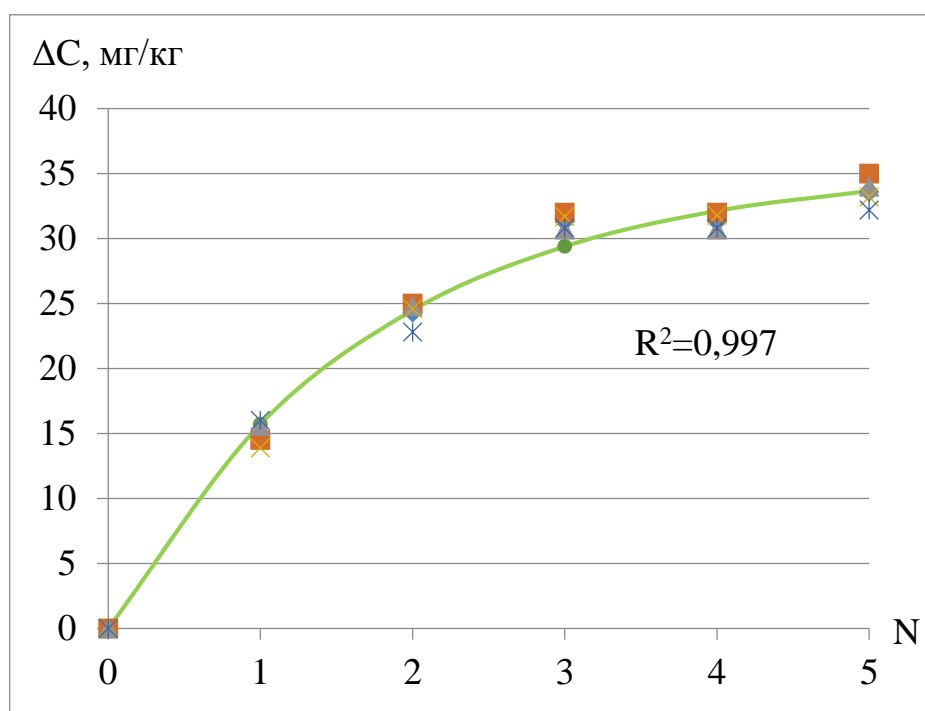
Рисунок 4.10 – Уніфікована крива вивільнення азоту із ґрунту при розчиненні добрив

Швидкість збільшення концентрації азоту у вимивному розчині відповідає більшому значенню коефіцієнту α , що на графіках (рисунок 4.10) характеризується збільшенням кривизни.

У процесі вивчення розчинення ядра гранул капсульованих добрив і втрат азоту із ґрунту внаслідок цього у ґрунтових колонках встановлено зв'язок між величинами, отриманими дослідним шляхом, і результатами розрахунку математичної моделі. Апроксимуючі криві будуються на основі фізичної моделі масообміну (рисунок 4.11: а, б, в, г).



а)



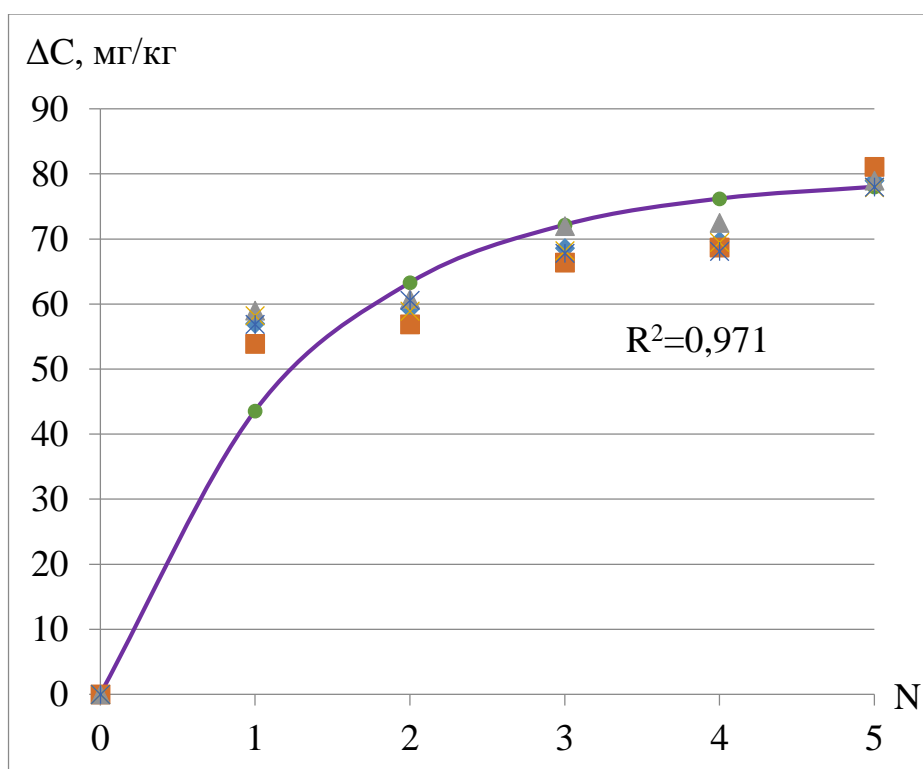
б)

□◇×Δ – експериментальні дані паралельних дослідів ;

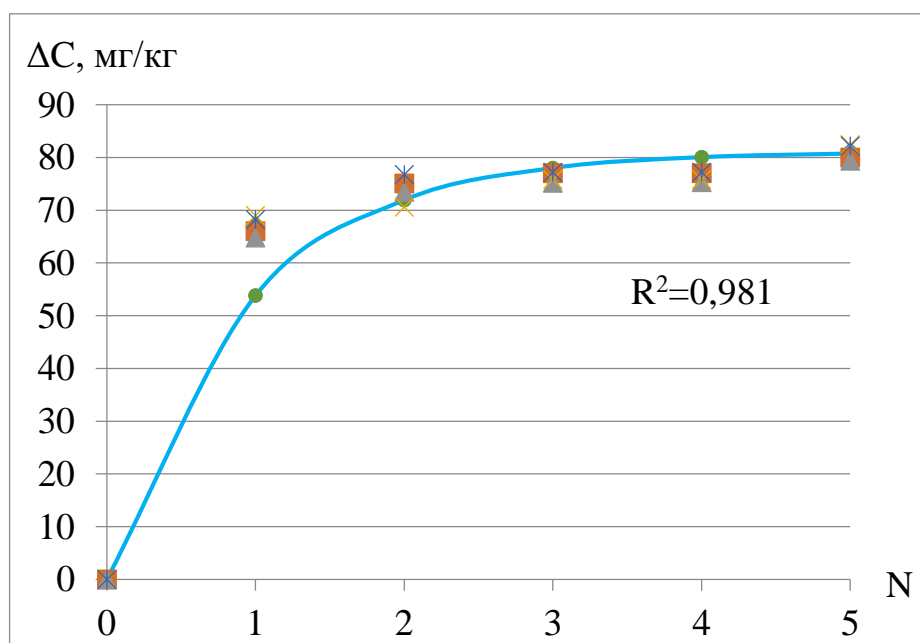
— – розрахункові дані

а) карбамід; б) зразок № 1

Рисунок 4.11 – Залежність зміни вивільнення азоту із ґрунту при розчиненні різних видів добрив



в)



г)

□◇×Δ – експериментальні дані паралельних дослідів;

— – розрахункові дані

в) зразок № 2; г) зразок № 3

Рисунок 4.11 – аркуш 2

Згідно зіставлення даних, отриманих за допомогою математичного моделювання та експериментальних досліджень, зроблений регресійно-кореляційний аналіз дає можливість стверджувати, що між змінами втрат азоту із ґрунтової колонки при розчиненні капсульованих добрив за даними розрахунку математичної моделі та експериментальними дослідженнями спостерігається тісний кореляційний зв'язок. Як результат, коефіцієнти кореляції для досліджуваних добрив склали: а) 0,964; б) 0,996; в) 0,971; г) 0,981 для випадків, представлених на рисунках 4.11.

Проведені розрахунки за розробленою математичною моделлю показують, що використання добрив з органо-мінеральними покриттями знижує непродуктивні втрати активного інгредієнта внаслідок розчинення під час природних опадів і за рахунок повільного вивільнення азоту продовжує використання рослинами поживних речовин.

При використанні карбаміду кількість вимитого азоту буде, принаймні, 118,7 мг/кг; карбаміду, покритого суперфосфатом із пластифікатором гуматом кальцію – не менше 33,7 мг/кг; карбаміду з покриттям суперфосфатом і цеолітом із пластифікатором гуматом кальцію – не менше 78 мг/кг; карбаміду, покритого суперфосфатом і цеолітом із пластифікатором розчином сечовини і гуматом кальцію – не менше 80,8 мг/кг. Отже, можна знизити втрати азоту від застосування добрив у 1,5 – 3,5 рази. Це дозволить, відповідно, скоротити використання добрив для одержання тієї ж кількості врожаю сільськогосподарських культур і, як наслідок, зменшити агрогенне навантаження на повітряний басейн, ґрунт і водне середовище, техногенне навантаження при виробництві добрив, а також звести до мінімуму перенасичення рослин азотом [82, 123].

4.4 Визначення агрохімічної ефективності застосування мінеральних добрив з фосфатовмісним покриттям

Для встановлення ефективності застосування азотовмісних добрив, капсульованих фосфатовмісною оболонкою на базі Національного наукового центру «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського» були проведені комплексні агрохімічні дослідження [126].

4.4.1 Агрохімічна ефективність застосування мінеральних добрив з покриттям в лабораторно-модельному досліді

У ході лабораторних вегетаційних досліджень опрацьовані рецептури мінеральних азотних добрив із фосфатовмісним покриттям на основі суперфосфату, що вироблений з українських фосфоритів (Додаток Л). Головною вимогою до розроблених добрив є забезпечення підвищеного коефіцієнту їх використання, досягнення пролонгованого ефекту за рахунок повільного розчинення і, відповідно, запобігання зайвих витрат і спрямованість на захист довкілля від хомогенного забруднення [135].

Основою нових видів добрив слугували гранули карбаміду з достатньо високим умістом азоту. За рахунок поступового розчинення і вивільнення у ґрунт азот проходить хімічні перетворення від амідної до засвоюваної нітратної форми, що забезпечує найкраще поглинання рослинами згідно з вегетаційним періодом і, відповідно, зменшення його втрат.

З метою забезпечення більшої комплексної дії нових видів добрив з покриттям оболонкою використано суперфосфат, виготовлений з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища, та гумат кальцію.

Зазначимо, що кальцій в гуматі не тільки нейтралізує кислотність ґрунту, але й сприяє полімеризації і конденсації молекулярно-розчинних продуктів розпаду, уповільнює темп втрат ґрунтом органічних речовин [15].

Ґрунтом слугував річковий пісок. Ефективність нових видів добрив (варіанти 4–6), що взяті в еквівалентній кількості за діючою речовиною, порівнювали з контролем без добрив та традиційними мінеральними добривами: амоніачною селітрою та суперфосфатом і карбамідом разом із суперфосфатом. Схема досліду: 1) контроль (без добрив); 2) амоніачна селітра (N_{60}) + суперфосфат (P_{20}); 3) карбамід (N_{60}) + суперфосфат (P_{20}); 4) карбамід, покритий суперфосфатом, пластифікатор гумат кальцію; 5) карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію; б) карбамід, покритий сумішшю суперфосфату та цеоліту, пластифікатор гумат кальцію и 50 % розчин карбаміду.

Добрива вносились до піску шляхом їх перемішування зі всією піщаною масою, досліди проводили у склянках з 0,7 кг піску 3 трьохкратними повторами. Як тест-культуру використовували ячмінь, сорт «Бадьорій» (рисунок 4.12).



Рисунок 4.12 – Загальний вигляд лабораторно-модельного експерименту

Результати лабораторно-модельного експерименту наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Маса проростків ячменю в лабораторно-модельному експерименті

Варіант	Маса проростків ячменю, г/посуд.	Приріст	
		г/посуд.	%
1. Контроль (без добрив)	1,10	-	-
2. Амоніачна селітра (N ₆₀) + суперфосфат (P ₂₀)	1,31	0,21	19,1
3. Карбамід (N ₆₀) + суперфосфат (P ₂₀)	1,27	0,17	15,5
4. Зразок № 1	1,43	0,33	30,0
5. Зразок № 2	1,24	0,14	12,7
6. Зразок № 3	1,33	0,23	20,9
НІР ₀₅	0,08		

Треба зазначити, що усі марки досліджених добрив з покриттям забезпечили приріст біомаси проростків ячменю порівняно з абсолютним контролем. Але за результатами лабораторно-модельного дослідження, введення до складу фосфатовмісної оболонки цеоліту не суттєво збільшує приріст урожаю, порівняно з традиційними видами добрив. Це спричиняється швидкою дифузиею азоту добрив і більшими його втратами, що не забезпечує очікуваний пролонгуючий ефект розчинення ядра гранули. Доведена краща ефективність карбаміду покритого суперфосфатом із пластифікатором гуматом кальцію порівняно з іншими видами добрив.

4.4.2 Ефективність застосування мінеральних добрив з покриттям на основі фосфат-глауконітового концентрату

Позитивні результати вегетаційних досліджень азотних добрив із фосфатовмісним покриттям дозволили провести апробацію розробленого методу зниження агрогенного забруднення ґрунтового шару шляхом капсулювання типових марок мінеральних добрив фосфатовмісними сполуками. Як об'єкт капсулювання застосовували карбамід, амоніачну селітру та складне добриво «Суперагро NPK». Матеріалом покриття слугував фосфат-глауконітовий концентрат, а пластифікатором – 50 % розчин карбаміду. Ефективність застосування такої композиції в гранулі стосовно деградаційних процесів у ґрунтовому шарі оцінювалася під час подальших агрохімічних мікропольових досліджень за можливістю зниження кількості внесення добрив для досягнення тієї ж урожайності, що й при застосуванні таких добрив без фосфатовмісної оболонки.

Досліди проводили з трьома зразками мінеральних добрив:

- 1) карбамід, покритий фосфат-глауконітовим концентратом, пластифікатор – 50 % розчин карбаміду;
- 2) «Суперагро NPK», покритий фосфат-глауконітовим концентратом, пластифікатор – 50 % розчин карбаміду;
- 3) амоніачна селітра, покрита фосфат-глауконітовим концентратом, пластифікатор – 50 % розчин карбаміду.

Пластифікатором використано розчин карбаміду, масова частка якого для всіх добрив була незмінною.

Дослідна партія азотних і азотовмісних добрив (таблиця 4.4), покритих фосфат-глауконітовим концентратом, виготовлена і випробувана на базі державного підприємства «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів» [Додаток К].

Таблиця 4.4 – Склад азотних і азотовмісних добрив, покритих фосфат глауконітовим концентратом

Складники, %	Карбамід, вкритий глауконітом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду	Амоніачна селітра, вкрита глауконітом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду	«Суперагро NPK», вкритий глауконітом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду
$N_{\text{заг}}$	23,92	17,2	8,66
$P_2O_5_{\text{заг}}$	3,44	3,8	11,3
$P_2O_5_{\text{засв}}$	2,97	3,8	11,3
$P_2O_5_{\text{в.р.}}$	-	-	5,8
$K_2O_{\text{заг}}$	0,12	0,5	6,9
H_2O	0,43	0,52	0,82
Нерозчинний залишок у H_2O	43,78	38,3	48,76

Як свідчать дані, наведені у таблиці 4.4, кожна марка досліджуваних мінеральних добрив, покритих фосфат-глауконітовим концентратом, містить різну кількість поживних речовин (NPK), що вплинуло на розрахунки доз їх внесення до ґрунту і, відповідно, на порівняння їх з традиційними добривами.

Тому булио прийняте рішення порівнювати добрива, що досліджуються, з традиційними мінеральними добривами (амоніачна селітра, суперфосфат, калійні солі), які вносилися в еквівалентній кількості відповідно до складу добрив.

Вплив азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату, на біомасу проростків ячменю на першому етапі досліджували шляхом проведення лабораторно-модельних дослідів.

Зазначений підхід до проведення досліджень регламентований тим, що в лабораторно-модельних експериментах нівелюється вплив кліматичного

фактору і значно скорочується термін проведення досліджень у порівнянні, наприклад, з польовими дослідженнями.

У цьому відношенні лабораторно-модельні дослідження, які були проведено у майже ідеальних умовах, за сталих температурою та тиском, рівномірною кількістю опадів (поливів) мали певні переваги.

Ефективність використання азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату, оцінювали за біомасою рослин ячменю у порівнянні до контролю (без добрив).

У таблиці 4.5 наведено дані щодо ефективності використання капсульованих добрив.

Таблиця 4.5 – Маса проростків ячменю у лабораторно-модельному досліді

Варіанти	Маса проростків ячменю, г/посуд.	Приріст	
		г/посуд.	%
Контроль (без добрив)	1,14	-	-
Карбамід	1,50	0,36	31,6
Карбамід, покритий фосфат-глауконітом	1,70	0,56	49,1
Амоніачна селітра	1,72	0,58	50,9
Амоніачна селітра, покрита фосфат-глауконітом	1,83	0,69	60,5
«Суперагро NPK»	1,58	0,44	38,6
«Суперагро NPK», покритий фосфат-глауконітом	1,80	0,66	57,9
НІР ₀₅	0,19		

Як свідчать дані таблиці 4.5, застосування всіх азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату, виявилось

набагато ефективнішим порівняно з традиційними добривами і, тим більше, порівняно з контролем без добрив. Збільшення врожайності ячменю при капсулюванні добрив фосфат-глауконітовим концентратом найбільш ефективно для гранул карбаміду (збільшення в 1,55 рази) та для добрива «Суперагро NPK» (збільшення у 1,5 рази).

Встановлення ефективності використання азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату, та їх вплив на зростання кукурудзи на другому етапі проведено у дрібноділянкових дослідях на чорноземі опідзоленому важкосуглинковому типовому для лісостепу України. Місцезнаходження – дослідне господарство Національного наукового центру «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського» (Коротичанське дослідне поле, Харківський район, Харківська область).

Показники ґрунту: вміст гумусу 3,7 %, рН сольовий 5,2; рН водний 5,7; лужногідролізуємий азот 20,5 мг на 100 г ґрунту; P_2O_5 в оцтовокислій витяжці – 13 мг на 100 г ґрунту.

Дрібноділянковий польовий дослід із встановлення ефективності застосування азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату, проведено за схемою:

- 1) Контроль (без добрив);
- 2) Традиційні ($N_{72}P_{10}K_{0,4}$) – амоніачна селітра, суперфосфат, калійна сіль;
- 3) Карбамід ($N_{72}P_{10}K_{0,4}$) покритий фосфат-глауконітом;
- 4) Традиційні ($N_{52}P_{11}$), амоніачна селітра, суперфосфат;
- 5) Аміачна селітра ($N_{52}P_{11}$), покрита фосфат-глауконітом;
- 6) Традиційні ($N_{26}P_{34}K_{21}$), амоніачна селітра, суперфосфат, калійна сіль;
- 7) «Суперагро NPK» ($N_{26}P_{34}K_{21}$), покритий фосфат-глауконітом.

Розмір ділянки 1 м × 1 м; відстань між варіантами і повтореннями 0,5 м.

Сільгоспкультура – кукурудза молочно-воскової стиглості (сорт Дніпровський 310 МВ).

Всі роботи на дослідній ділянці виконано вручну, без застосування агротехніки.

У дрібноділянковому польовому досліді на чорноземі опідзоленому встановлено високу ефективність застосування азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату.

Фенологічними спостереженнями протягом вегетаційного періоду (травень-друга половина серпня) зафіксовано позитивну дію використання азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату. У досліді зелену масу кукурудзи, що вирощували на ділянках із внесеними капсульованими азотними добривами, порівнювали із рослинами кукурудзи на варіантах з традиційними добривами (амоніачною селітрою, суперфосфатом, калійною сіллю), а також із контролем (без добрив).

Урожайні дані кукурудзи наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Урожай зеленої маси кукурудзи на дослідній ділянці

Варіанти	Зелена маса кукурудзи, кг/м ²	Приріст	
		кг/м ²	%
1. Контроль (без добрив)	3,04	-	-
2. Карбамід	3,53	0,49	16,1
3. Карбамід, покритий фосфат-глауконітом	6,01	2,97	97,7
4. Амоніачна селітра	3,76	0,72	23,7
5. Амоніачна селітра, покрита фосфат-глауконітом	4,86	1,82	59,9
6. «Суперагро NPK»	3,92	0,88	28,9
7. «Суперагро NPK», покритий фосфат- глауконітом	5,01	1,97	64,8
НІР ₀₅	0,25		

Як свідчать табличні дані, застосування капсульованих добрив виявилось набагато ефективнішим порівняно з традиційними добривами і, порівняно з контролем без добрив. Найбільший приріст урожаю порівняно до контролю отримано при застосуванні карбаміду покритого фосфат-глауконітом – 97,7 %. Значний позитивний вплив на урожай зеленої маси кукурудзи отримано також при застосуванні капсульованих мінеральних добрив – амоніачної селітри та «Суперагро NPK», який становить порівняно з контролем, відповідно 59,9 та 64,8 %.

Перерахунок отриманого врожаю зеленої маси кукурудзи у зернові одиниці здійснено відповідно рекомендацій наведених у [136] (таблиця 4.7).

Таблиця 4.7 – Перерахунок отриманого урожаю кукурудзи у зернові одиниці

Варіанти	Маса кукурудзи, кг/м ²	Маса кукурудзи, ц/га	Коеф. перерахунку у зернові одиниці	Отримано зернових одиниць, ц/га
Контроль (б/д)	3,04	304	0,17	51,7
Карбамід	3,53	353		60,0
Карбамід, покритий фосфат-глауконітом	6,01	601		102,2
Амоніачна селітра	3,76	376		63,9
Амоніачна селітра, покрита фосфат-глауконітом	4,86	486		82,6
«Суперагро NPK»	3,92	392		66,6
«Суперагро NPK», покритий фосфат-глауконітом	5,01	501		85,2

Простежується позитивна дія від застосування азотовмісних добрив, покритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату, на чорноземі опідзоленому важкосуглинковому. Зафіксоване збільшення врожайності кукурудзи у дрібноділянковому польовому досліді при капсулюванні добрив фосфат-глауконітовим концентратом найбільш ефективно для гранул карбаміду (збільшення в 1,7 рази), а для гранул амоніачної селітри та добрива «Суперагро NPK», збільшення у 1,29 та 1,28 рази відповідно.

За підсумками результатів модельно-лабораторних і дрібноділянкових польових дослідів можна зробити висновок щодо найбільш ефективного складу капсульованого добрива на основі карбаміду.

Такий позитивний ефект викликаний вдало підібраним компонентом оболонки гранул, який містить фосфат, глауконіт та карбамід. Елементи живлення рослин, що в них містяться, продукують ефект синергізму з безпосередньо поживними елементами самих мінеральних добрив. У такий спосіб проявляється подвійна позитивна дія досліджуваних азотних добрив, вкритих оболонкою з фосфат-глауконітового концентрату. Крім цього, у складі досліджуваних добрив присутні у достатньо значній кількості оксиди кальцію, які позитивно діють на ґрунт і рослини.

Це обумовлено тим, що традиційні добрива при внесенні розпорошуються по поверхні всієї орної маси ґрунту, а капсульовані добрива за рахунок гранул створюють у ґрунті мікрозони підвищеного «комфорту» для кореневої системи рослин. Тобто внесення мінеральних добрив, капсульованих фосфатовмісним покриттям, створює у ґрунті гетерогенні локальні мікрозони з високим вмістом основних біогенних елементів.

В локальних мікрозонах концентрація основних поживних елементів – азоту, фосфору та калію тощо значно вище, ніж при внесенні традиційних добрив врозкид.

Гетерогенність обумовлює універсалізм та комфортність поживного режиму для рослин через те, що коренева система рослин завдяки явищу

хемотропізму та власній біології сама знаходить найбільш сприятливу для свого зростання екологічну нішу в ґрунтовому середовищі.

Зазначимо, що у подальшому відмерлі кореневі рештки, результати діяльності мікроорганізмів та самі мікроорганізми стають джерелом гумусонакопичення, що є одним з основних чинників самовідтворення родючості в локальних мікрозонах. Тобто внесення азотних добрив, капсульованих фосфатовмісним покриттям, сприяє саморегуляції і самовідновленню ґрунтової родючості, яка є одним із показників поліпшення екологічного стану ґрунтів і, тим самим, призупиняє деградаційні процеси в ґрунтовому шарі.

Норми внесення нових азотних добрив, капсульованих фосфат-глауконітовим концентратом, розраховують еквівалентно нормам внесення традиційних мінеральних добрив. Норми регламентуються ґрунтовими умовами, агрохімічними вимогами вирощування сільськогосподарських культур і технологіями вирощування. Наприклад, що за технологією локального окультурення ґрунтів [123, 137, 138] норми внесення капсульованого добрива слід скоротити в 2–3 рази, що зменшить агрогенне навантаження на ґрунтовий шар.

Висновки до розділу 4

1. Проведені дослідження з розчинення ядра капсульованої гранули з врахуванням екологічних обмежень щодо зменшення кількості водорозчинного азоту і швидкості його накопичення у ґрунтовому шарі шляхом капсулювання азотних добрив дозволили створити засади зниження агрогенного забруднення ґрунтового шару.

2. За результатами експериментальних досліджень показано, що капсульовані амонізованим суперфосфатом гранули карбаміду сприяють

підвищенню в ґрунті вмісту водорозчинного кальцію, що підвищує рН ґрунтового шару і знижує рухомість ВМ.

3. Обґрунтована можливість зменшення екологічного навантаження на довкілля при застосуванні азотних добрив, котра обумовлена різними дифузійними властивостями фосфатовмісної оболонки та її складом.

4. Розроблено математичну модель процесу вимивання діючої речовини із добрива, покритого фосфатовмісною оболонкою, що дозволяє розрахувати зміну концентрації азоту, що вимивається з різних видів добрив у часі з урахуванням інтенсивності опадів.

5. Оцінено практичну значущість отриманих результатів у розроблених регресійних залежностях для визначення швидкості розчинення та часу промивання добрив за результатами експериментальних досліджень. Достовірність запропонованої математичної моделі обґрунтована відносно високими коефіцієнтами кореляції з даними експериментальних досліджень в діапазоні 0,96–0,99.

6. Досліджені марки добрив із покриттям на основі суперфосфату забезпечили встановлений приріст біомаси проростків ячменю порівняно з абсолютним контролем. Доведено ефективність карбаміду покритого суперфосфатом із пластифікатором гуматом кальцію порівняно з іншими видами добрив.

7. Результати проведених дрібноділянкових агрохімічних випробувань вказують на позитивну дію від застосування азотовмісних добрив, покритих фосфатовмісною оболонкою, на чорноземі опідзоленому важкосуглинистому. Найбільший приріст урожаю в порівнянні з контролем отримано при застосуванні карбаміду покритого фосфат-глауконітовим концентратом – 97,7 %. Значний позитивний вплив на врожай зеленої маси кукурудзи отримано і при застосуванні капсульованих мінеральних добрив амоніачної селітри і «Суперагро НРК», який становить в порівнянні з контролем, відповідно 59,9 і 64,8 %.

8. Норми внесення розроблених марок добрив, доцільно розраховувати еквівалентно нормам внесення традиційних мінеральних добрив. За технологією локального окультурення ґрунтів норми внесення капсульованих добрив слід скоротити в 2–3 рази, що дозволяє зменшити агрогенне навантаження на ґрунтовий шар.

Основні результати опубліковані в працях [125, 126, 130, 131].

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ДОБРИВ

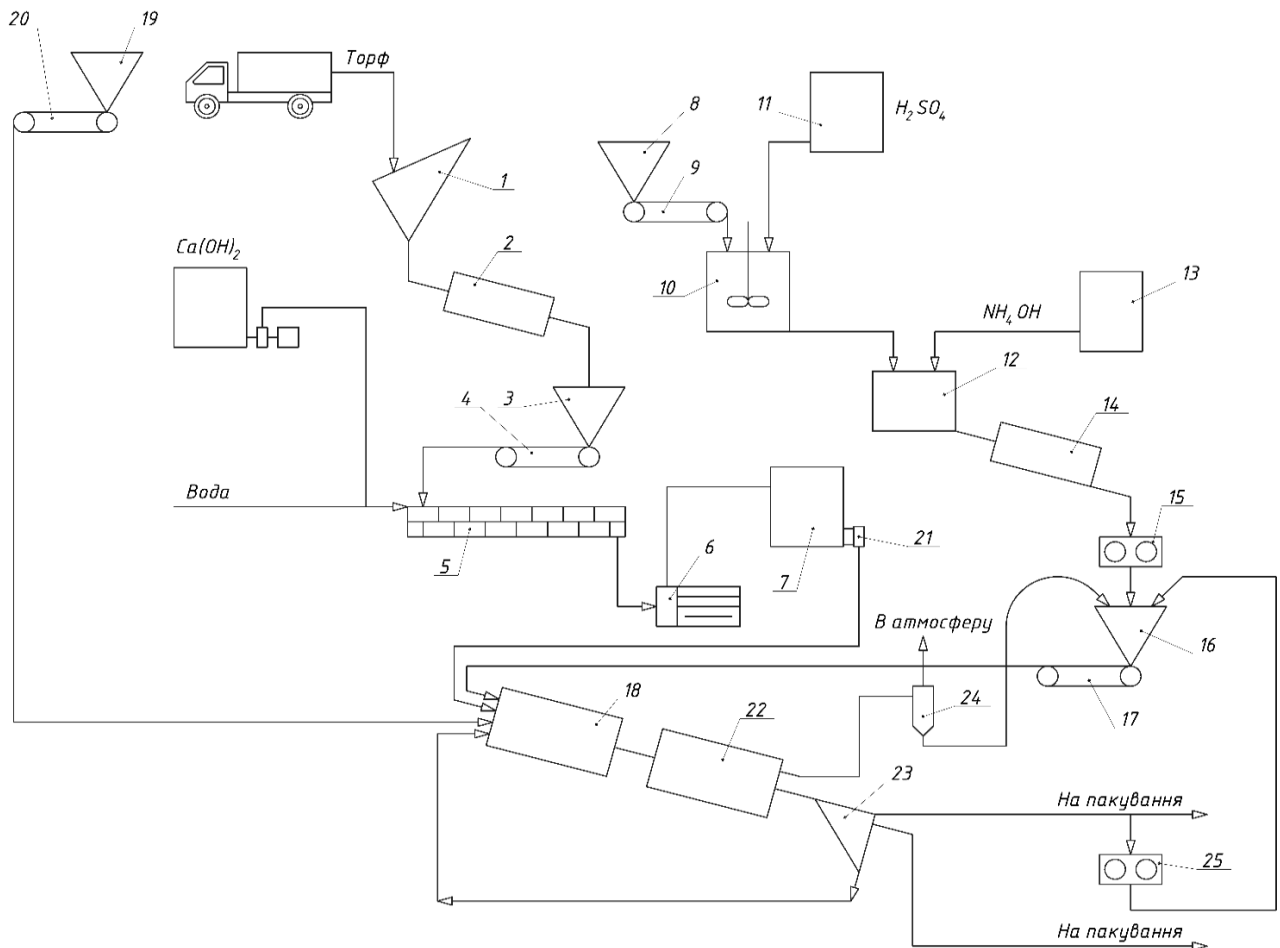
Результати досліджень процесу одержання екологічно безпечних органо-мінеральних добрив на основі гранул карбаміду і покриття на основі амонізованого суперфосфату, які представлені в розділах 2, 3 і 4, дозволяють розробити технологічну схему виробництва даного виду добрив.

5.1 Розроблення технологічної схеми виробництва екологічно безпечних органо-мінеральних добрив

Принципова технологічна схема отримання добрива складається з наступних відділень:

- відділення прийняття і складської підготовки вихідної сировини;
- відділення кислотного розкладання фосфоритового концентрату;
- відділення отримання гуматів;
- відділення нанесення покриття на гранули добрив у грануляторі;
- відділення сушіння та класифікації;
- відділення складування й пакування готової продукції.

На рисунку 5.1 представлена апаратно-технологічна схема установки капсулювання гранул мінеральних добрив фосфатовмісним покриттям.



- 1 – грохот; 2, 14 – сушарка; 3, 8, 16, 19 – бункер; 4, 20 – дозатор;
 5 – змішувач; 6 – кавітаційний диспергатор; 7, 11 – ємність;
 9, 17 – ваговий дозатор; 10, 12 – реактор; 13 – збірник; 15, 25 – дробарка;
 18 – гранулятор; 21 – насос-дозатор; 22 – сушільний барабан;
 23 – класифікатор; 24 – циклон

Рисунок 5.1 – Апаратно-технологічна схема установки капсулювання гранул мінеральних добрив фосфатовмісним покриттям

Пропонована технологія приготування комплексних ОМД реалізується в такий спосіб. Після попереднього очищення торфу (каустобіоліту) від великих включень на грохоті 1 і підсушування в сушарці 2 до вологості 25–30 %, вони подаються з бункера 3 дозатором 4 у змішувач 5, в який подаються також вода і луг $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Отримана суміш направляється в кавітаційний диспергатор 6. У процесі кавітаційного диспергування одночасно відбувається

фізико-хімічне розкладання торфу. Отримана за рахунок протікання кавітаційних процесів торфо-водна пастоподібна суспензія інтенсивно розігрівається і перемішується. Кавітаційну обробку торфо-водної суспензії проводять до повного виходу гумінових кислот, який відбувається при температурі оброблюваної суміші 90–95 °С. Потім гумати подаються для приготування суспензії відповідної концентрації для подальшого застосування в ємність 7.

Для одержання суперфосфатного порошку фосфорит із бункера 8 ваговим дозатором 9 подається на стадію розкладання в реактор 10. Одночасно з цим відбувається подача з ємності 11 сульфатної кислоти в реактор 10. При постійному перемішуванні в реакторі відбувається розкладання фосфориту. Після завершення процесу розкладання суміш перетікає в реактор 12. У цьому реакторі суміш нейтралізується амоніачною водою, яка подається зі збірника 13, а потім висушується в сушарці 14 і подрібнюється дробаркою 15. Порошкоподібний продукт направляється в бункер 16 і далі на стадію нанесення покриття через ваговий дозатор 17 в гранулятор 18. У грануляторі 18, на шар гранул карбаміду, який поданий дозатором 20 з бункера 19, розпорошується суспензія гумату кальцію, яка подається насосом-дозатором 21 з ємності 7, у певному співвідношенні з порошкоподібним амонізованим суперфосфатом від дозатора 17. На гранули карбаміду, які зволожені суспензією лугу, налипають частинки порошку амонізованого суперфосфату і, таким чином, відбувається формування покриття на поверхні гранул. Отримані гранули з покриттям направляються в сушильний барабан 22 для подальшої сушки. Із сушильного барабана 22 гранули надходять у класифікатор 23, потім товарна фракція капсульованого продукту направляється на склад. Із класифікатора 23 дрібні гранули добрива повертаються в гранулятор 16 як ретур. Запилене повітря з сушильного барабана 22 надходить в циклон 24, з якого знепилене повітря подається у систему абсорбції і викидається в атмосферу. Частинки пилу з циклону 24 направляються в бункер 16. Сформовані гранули, які мають розмір більший,

ніж товарна фракція карбаміду, направляються на склад для реалізації у вигляді капсульованих макрогранул або частково через дробарку 25 і далі в бункер 16 як ретур.

На основі експериментальних даних з розкладання фосфат-глауконітового концентрату і формування оболонки на гранулах азотних добрив виконаний розрахунок матеріального балансу на 1 т готового продукту (Додаток Н).

5.2 Екологічні аспекти виробництва капсульованих органо-мінеральних добрив

Кожне виробництво мінеральних добрив характеризується сталими пилогазовими викидами, які є хімічними забруднювачами ґрунтового шару. Тому їх ідентифікація та розробка заходів зі зниження техногенного навантаження на довкілля потребують створення засад екобезпечного виробництва.

Порівняльний аналіз технологічних схем одержання традиційних та розроблених ОМД доцільно виконати на базі технологічної схеми одержання амонізованого гранульованого суперфосфату виробництва ПАТ «Сумхімпром».

Метод виробництва: кислотне розкладання фосфатної сировини сульфатною кислотою з наступною нейтралізацією надлишкової вільної кислоти в пульпі амоніаком, гранулюванням і сушінням пульпи в сушильному грануляційному барабані.

На виробництві амонізованого суперфосфату всі джерела викидів шкідливих речовин в атмосферу обладнані очисними установками. При цьому щорічні проектні норми утворення газоподібних відходів на одиницю натурі добрива представлені в таблиці 5.1 [139].

Таблиця 5.1 Щорічні норми утворення газоподібних відходів виробництва амонізованого суперфосфату

Назва відходу. Стадія утворення	Норма утворення відходу, м ³ /т	Напрямок використання
Пил фосфориту масовою концентрацією до 50 мг/м ³ . Очищене повітря систем аспірації обладнання на стадії розвантаження і прийому фосфориту	292	В атмосферу
Пил фосфориту масовою концентрацією до 50 мг/м ³ . Очищене повітря систем пневмотранспорту на стадії транспортування фосфориту силосного складу сировини	105	
Пил фосфориту масовою концентрацією до 50 мг/м ³ . Очищене повітря систем пневмотранспорту на стадії транспортування фосфориту операційного відділення	288	
Очищені гази систем абсорбції від реакторів, апаратів СГБ, повітря з холодильників «КС», місць пересипання операційного відділення.	10000	
Пил мінерального добрива масовою концентрацією до 50 мг/м ³ . Очищене повітря систем аспірації обладнання складу готового продукту та на вузлі фасування готового продукту.	216	

Аналіз питомої кількості всіх джерел викидів виробництва амонізованого суперфосфату показує, що викиди з систем абсорбції операційного відділення складають майже 92 %.

Очищені гази систем абсорбції від реакторів, апаратів СГБ, повітря з холодильників «КС», місць пересипання цього відділення можуть містити в собі такі гази:

- амоніак із масовою концентрацією не більше 194,16 мг/м³;
- флуор та його сполуки (у перерахунку на флуор) не більше 5 мг/м³.

Також, у відповідності до звіту з інвентаризації викидів забруднюючих речовин ПАТ «Сумхімпром» [139], з операційного відділення від спалювання природного газу в топках перед апаратами СГБ викидаються в атмосферу окиси NO_x (в перерахунку на NO_2) у кількості 1,533 кг/год.

Значна кількість викидів відділення гранулювання, сушіння, класифікації та охолодження готового продукту обумовлена необхідністю висушування пульпи амонізованого суперфосфату, що подається в гранулятор СГБ, яка має вологість не менше 36 % [140]. Для оцінки зниження кількості викидів при виробництві нового виду добрив приймаємо допущення щодо залежності кількості викидів газів системи абсорбції і вологості пульпи. При виробництві азотно-фосфорного капсульованого добрива шляхом нанесення порошкоподібного суперфосфату на гранули карбаміду способом агломерації вологість шихти складає 10 %. Зменшення вологості шихти з 36 % до 10 % потребує зменшення кількості природного газу для сушіння грануляту, а, відповідно, і кількості викидів відділення гранулювання, сушіння, класифікації та охолодження готового продукту, яке можна оцінити з $10000 \text{ м}^3/\text{т}$ до $2780 \text{ м}^3/\text{т}$, пропорційно зменшенню вологості шихти на сушку, тобто майже в 4 рази.

Впровадження у виробництво капсульованих органо-мінеральних добрив шляхом нанесення борошна суперфосфату на гранули карбаміду дозволяє очікувати суттєве зменшення викидів у атмосферу газів із системи абсорбції.

5.3. Розрахунок очікуваного екологічного ефекту при застосуванні мінеральних добрив з покриттям

Відповідно до запропонованої раніше методики [146] визначено екологічний ефект зменшення викидів закису азоту при застосуванні

капсульованих мінеральних добрив. Відомо, що загальна невизначеність оцінки викидів N_2O від сільськогосподарських земель на сьогодні складає 87 %. Невизначеності у оцінках викидів N_2O від сільськогосподарських земель пов'язані з обмеженою кількістю відомостей про сільськогосподарську діяльність і коефіцієнти викидів та відсутності точних співвідношень між прямими та непрямими викидами. Водночас, кумулятивні потоки N_2O з орних ґрунтів при вирощуванні різних сільськогосподарських культур варіюються від 0,2–2,8 кг/га протягом п'яти вегетаційних сезонів в залежності від їх сорту. Наприклад, при вирощуванні рапсу викид закису азоту може досягати до 8 кг/га.

З урахуванням викладеного в роботі [147], приймаються викиди закису азоту з орних ґрунтів при вирощуванні сільськогосподарських культур $k_{\text{вик}} = 0,2$ кг/га.

Спираючись на фактичні результати агрохімічних мікропольових випробувань і лабораторних досліджень процесів вимивання азотних добрив, є можливість достовірно оцінити зниження викидів закису азоту при внесенні нових форм добрив, що буде відповідати збільшенню урожайності сільськогосподарських культур при застосуванні добрив із покриттям у порівнянні зі стандартними добривами.

Викиди закису азоту (B) в результаті внесення азотних добрив розраховуються за методикою ефективної практики їх внесення шляхом збільшення даних Держкомстату про кількість внесених азотних добрив (W^1) у ґрунт [148], скорегованих з урахуванням втрат азоту у вигляді NH_3 і NO_x ($k_{\text{кор}}$) і коефіцієнту викидів ($k_{\text{вик}}$):

$$B = W^1 \cdot k_{\text{кор}} \cdot k_{\text{вик}}. \quad (5.1)$$

$$W^1 = f(W^{11}),$$

де W^{11} – збільшення врожайності сільськогосподарських культур при застосуванні добрив з покриттям порівняно зі стандартними добривами, становить:

$$W^{11} = W_1 - W_{\text{ст.контр.}}, \quad (5.2)$$

де: W_1 – величина врожайності сільськогосподарських культур при застосуванні добрив з покриттям;

$W_{\text{ст.контр.}}$ – величина урожайності сільськогосподарських культур при застосуванні стандартних добрив.

За результатами агрохімічних випробувань карбаміду з покриттям при вирощуванні кукурудзи (таблиця 4.7) знаходимо:

$$W_1 = 102,2 \text{ ц/га}; W_{\text{ст.контр.}} = 60 \text{ ц/га.}$$

Отже:

$$W^{11} = 102,2 - 60 = 42,2 \text{ ц/га.}$$

При збільшенні врожайності у 1,5 рази умовно відбувається зниження витрати добрив у 1,5 рази, тобто не 60 кг/га, а лише 40 кг/га.

Коефіцієнт $k_{\text{кор}}$ знаходимо з таблиць [148]: $k_{\text{кор}} = 310$.

Підставляючи значення $W^1 = 20$ кг/га, $k_{\text{кор}}$ та $k_{\text{вик}}$ в формулу (5.1) отримуємо зниження викидів:

$$B = 20 \cdot 310 \cdot 0,2 = 1240 \text{ кг CO}_2/\text{га} = 1,24 \text{ т CO}_2/\text{га.}$$

Екологічний ефект зменшення викидів закису азоту з 1 га при застосуванні мінеральних добрив із покриттям [146] визначається:

$$E_{\text{еколог}}^1 = c \cdot B \quad (5.3)$$

де: c – вартість викидів 1 тонни CO_2 приймаємо рівною 20 євро або 654 грн (2018 р.) [149].

$$E_{\text{еколог}}^1 = 654 \cdot 1,24 = 810,96 \text{ грн/га,}$$

При посівних площах під ячмінь тільки в Сумській області 85 тис га екологічний ефект від впровадження нових ОМД складає:

$$E_{\text{еколог}} = E_{\text{еколог}}^1 \cdot n \quad (5.4)$$

$$E_{\text{еколог}} = 810,96 \cdot 85000 = 68,93 \text{ млн.грн.}$$

Відповідно до методики [147, 149], за допомогою коефіцієнта екологічності проведено визначення екологічної безпеки при використанні розроблених видів капсульованих добрив на посівних площах:

$$k_{\text{е.н.}} = k_{\text{ф.н.}}/k_{\text{н.н.}}, \quad (5.5)$$

де $k_{\text{е.н.}}$ – коефіцієнт екологобезпечного навантаження забруднювальних речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя (посівні площі);

$k_{\text{ф.н.}}$ – показник фактичного навантаження забруднювальних речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя (посівні площі), кг/га;

$k_{\text{н.н.}}$ – норматив навантаження забруднювальних речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя, який приймається на рівні 60 кг/га.

На основі даних, представлених у таблиці 3.6, коефіцієнт екологічності для запропонованої системи добрив становить:

$$k_e = (24,10 + 6,80 + 0,12)/60 = 0,458,$$

де в чисельнику сума натуральних речовин у розробленому добриві.

За таблицею 5.2 визначається навантаження забруднювальних речовин від внесення мінеральних добрив на ґрунт [149].

Таблиця 5.2 Визначення екологічного навантаження забруднювальних речовин

Межа значень коефіцієнта	Значення коефіцієнта екологічного навантаження			
	$k_e < 1,0$	$1,0 < k_e < 2,5$	$2,6 < k_e < 4,0$	$k_e > 4,0$
Навантаження забруднювальних речовин	Екологічно безпечне	Екологічно допустиме	Екологічно небезпечне	Критичне

Отже, навантаження мінеральних добрив на ґрунт вважається екологічно безпечним.

Зважаючи на те, що елементи ВМ добрив відносяться до першого класу небезпечності «високо небезпечні», то доцільно розрахувати коефіцієнт небезпеки елемента-забруднювача ($K_{нб}$), який визначається як співвідношення між концентрацією поллютанта та його ГДК. За нормальних умов коефіцієнт небезпеки має дорівнювати 1 або бути меншим.

$$K_{нб} = C_i / ГДК_i \leq 1, \quad (5.6)$$

де C_i – концентрація і-тої забруднювальної речовини, мг/кг;

ГДК_i – гранично допустима концентрація і-тої забруднювальної речовини, мг/кг [125].

Для сільськогосподарського виробництва найбільшу небезпеку являють рухомі форми ВМ, оскільки саме вони є легкодоступними для рослин [125].

Тому при розрахунку коефіцієнта небезпеки, за результатами експериментальних досліджень, порівнювали рухомі форми Cd і Pb по відношенню до ГДК їх рухомих форм (таблиця 5.3).

Таблиця 5.3 – Визначення коефіцієнту небезпеки, $ГДК_{Cd} = 0,7$ мг/кг;
 $ГДК_{Pb} = 6$ мг/кг

Дослід	$K_{нб}$ за Cd	$K_{нб}$ за Pb
Без добрив	0,0033	0,02
Карбамід, покритий фосфоритом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду	0,0014	0,0026
Карбамід, покритий фосфоритом і цеолітом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду	0,002	0,023
Карбамід, покритий фосфоритом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду та гумат кальцію	0,0007	0,003
Карбамід, покритий фосфоритом і цеолітом, пластифікатор 50 % розчин карбаміду та гумат кальцію	0,002	0,0036

Як свідчать дані таблиці 5.3, коефіцієнт небезпечності за Cd та Pb кожного виду капсульованого добрива значно менше 1. Цей показник свідчить про те, що даний вид добрива не є пріоритетним забруднювачем ґрунтів ВМ. Аналіз значень $K_{нб}$ для добрив з різним складом фосфатовмісної оболонки дозволяє зробити висновок про позитивний вплив гумату кальцію на зниження рухомих форм ВМ при капсулюванні азотних добрив фосфатами. В окремих випадках відбувається зниження рухомих форм Cd більше ніж в чотири рази.

Відтак, запропонована в роботі технологія виробництва та застосування нового виду капсульованого добрива пролонгованої дії дозволяє одержувати добриво, яке є екологічно безпечним при його застосуванні.

5.4. Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження нових видів органо-мінеральних добрив

Визначення очікуваного економічного ефекту застосування мінеральних добрив із покриттям на основі фосфатів у сільському господарстві проводили з урахуванням результатів агрохімічних досліджень, які показали збільшення урожайності ячменю на 30 %.

Очікуваний економічний ефект розраховували за формулою [141]:

$$E_0 = \Pi \cdot (B_6 - B_3), \quad (5.7)$$

де Π – обсяг посівних площ, га;

B_6 – змінні витрати (витрати на сировину та теплоенергетичні ресурси) в базовій технології, грн;

B_3 – змінні витрати (витрати на сировину та теплоенергетичні ресурси) у запропонованій технології, грн.

При розрахунку очікуваного економічного ефекту вводили допущення щодо зміни лише тієї частки собівартості продукції (добрив), яка використовується при вирощуванні сільськогосподарської продукції.

При розрахунку очікуваного економічного ефекту приймали однакову урожайність ячменю з метою спрощення розрахунків. Кількісні показники внесення добрив за базовим варіантом (варіант 1) взяті з агрохімічних досліджень і представлені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Витрата добрив на 1 га при застосуванні базової технології

Найменування сировини	Основна діюча речовина	Норма внесення, кг/га	Фізична маса добрива, кг	Вартість добрива грн/га
Карбамід	Азот	60	130,4	1278
Суперфосфат	Фосфор	60	375	3600
Хлорид калію	Калій	60	100	1120

Примітка: вартість карбаміду 9800 грн/т [142], суперфосфату 9600 грн/т [143]; хлориду калію 11200 грн/т [144].

Отже, загальна вартість добрив при внесенні по базовій технології становить 5998 грн/га в цінах 2018 року.

За розробленою нами новою технологією (варіант 2), основою на внесенні мінеральних добрив із покриттям з добавками гуматів кальцію, як сировину використовували карбамід і суперфосфат на основі українських фосфоритів. Кількісні показники внесення добрив за новим варіантом (варіант 2) на основі результатів агрохімічних досліджень представлені в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Витрата добрив на 1 га при застосуванні нової технології

Найменування сировини	Основна діюча речовина	Норма внесення, кг/га	Фізична маса добрива, кг	Вартість добрива грн/га
Карбамід	Азот	60	130,4	1278
Суперфосфат	Фосфор	20	142,8	1371
Хлорид калію	Калій	-	-	-

Примітка: вартість гумату кальцію не враховують через її незначущість.

Загальна вартість нового виду добрива, з урахуванням витрат на його виробництво, при внесенні за новою технологією становить 5120 грн/га в цінах 2018 року.

Необхідно відзначити, що для впровадження нової технології потрібні певні капітальні вкладення. Враховуючи це, економічний ефект вдосконаленої технології складе:

$$E_e = E_o - B_k, \quad (5.8)$$

де E_o – очікуваний економічний ефект, грн;

B_k – капітальні вкладення, грн:

– на дообладнання (за попередніми розрахунками, 96 млн грн);

– на наукові та проектні роботи (8,5 млн грн):

$$B_k = 96 + 8,5 = 104,5 \text{ млн грн.}$$

Враховуючи, що середній щорічний обсяг посівних площ ячменю ярового в Україні становить близько 3,6 млн га на 1 рік (П) [145], очікуваний економічний ефект:

$$E_o = 3600000 \cdot (5998 - 5120) = 3,16 \cdot 10^9 \text{ грн.}$$

Отже, економічний ефект при застосуванні нового виду добрив на посівних площах України складає:

$$E_e = 3,16 \cdot 10^9 - 104,5 \cdot 10^6 = 3,06 \text{ млрд грн / рік.}$$

Очікуваний економічний ефект запропонованого технічного рішення, по капсулюванню мінеральних добрив оболонкою на основі фосфатів, дозволяє вважати дану розробку економічно доцільною та перспективною.

Висновки до розділу 5

1. Розроблено технологічну схему виробництва екологічно безпечних добрив, яка була реалізована у модельній установці в ДП «Сумський державний інститут мінеральних добрив і пігментів».

2. Очікуваний екологічний ефект зменшення викидів закису азоту при застосуванні капсульованих фосфатовмісними оболонками мінеральних добрив з одного га становить 810,96 грн.

3. Розрахунок коефіцієнту екологічно безпечного навантаження забруднювальних речовин розроблених мінеральних добрив на ґрунт становить 0,458, що менше 1, тому досліджені добрива вважаються екологічно безпечними.

4. Розрахунок коефіцієнту небезпечності по Cd та Pb кожного виду розроблених капсульованих азотних добрив показує, що в даних добривах ВМ не є пріоритетними забруднювачами ґрунтів. Аналіз значень коефіцієнту небезпечності для добрив з різним складом фосфатовмісної оболонки дозволяє зробити висновок про позитивний вплив гумату кальцію на зниження рухомих форм ВМ при капсулюванні азотних добрив фосфатами та підвищення екологічної безпеки ґрунтів.

3. Очікуваний розрахунковий економічний ефект при застосуванні мінеральних добрив із покриттям на основі фосфатів у сільському господарстві тільки при застосуванні на посівних площах ячменю ярового в Україні становить близько $3,06 \cdot 10^9$ грн.

Основні результати опубліковані в працях [126, 135, 144, 145].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне завдання щодо зниження техногенного хімічного забруднення довкілля завдяки розробленню екологічно безпечних органо-мінеральних добрив із застосуванням у якості сировини українських фосфоритів і торфу. Одержано наукові результати:

1. Проведено аналіз деградаційних процесів ґрунту від техногенного навантаження на довкілля з визначенням найбільш значущих джерел забруднення ґрунтового середовища, до яких слід віднести закиснення ґрунтів, їх хімічне забруднення компонентами мінеральних добрив, і обґрунтовано нагальну необхідність розроблення екологічно безпечних добрив, що дозволяє мінімізувати екологічну небезпеку від забруднення довкілля нітратами, важкими металами та радіонуклідами.

2. Визначено особливості одержання суперфосфату з фосфат-глауконітового концентрату Карпівського родовища сульфатно-кислотним способом, що характеризується високим значенням P_2O_5 засв (більше ніж 99,3 %) за витрат сульфатної кислоти 600 кг у перерахунку на 100 % H_2SO_4 /т фосфориту, та фізико-хімічні умови формування фосфатної оболонки.

3. За результатами експериментальних досліджень кінетики розчинення діючої речовини капсульованих азотних добрив і міграції важких металів у ґрунтовий шар підтверджено можливість зменшення екологічного навантаження на довкілля під час їх застосування залежно від складу фосфатовмісної оболонки та її дифузійних властивостей. Найкращі показники має оболонка, що містить суперфосфат і гумат кальцію.

4. Удосконалено математичну модель кінетики вимивання водорозчинного азоту з капсульованої гранули для визначення зміни концентрації вимитого з ґрунту азоту різних видів добрив з часом, яка за результатами регресійно-кореляційного аналізу має коефіцієнт кореляції не

менше ніж 0,964. Це дозволило здійснити прогнозне оцінювання техногенного забруднення ґрунтів з урахуванням інтенсивності атмосферних опадів.

5. Розроблено і випробувано технологічну схему одержання екологічно безпечного органо-мінерального добрива пролонгованої дії, що реалізована у вигляді модельної установки в ДП «Сумський державний інститут мінеральних добрив і пігментів» для напрацювання дослідних партій капсульованого продукту.

6. Підтверджено агрохімічну ефективність нового комплексного органо-мінерального добрива в лабораторно-модельних агрохімічних дослідженнях. Під час вирощування ячменю, сорт «Бадьорий» із застосуванням карбаміду, капсульованого фосфатовмісною оболонкою на основі суперфосфату, збільшення врожаю становило 50 % порівняно з традиційними добривами, а в разі застосування карбаміду, амоніачної селітри, та «Супераго NPK», капсульованих фосфат-глауконітовим концентратом, збільшення врожаю ячменю становило 18,8–55 % відповідно до добрив без оболонки.

7. Проведено еколого-економічне оцінювання зниження техногенного навантаження на довкілля під час використання нових видів добрив. За результатами розрахунку зменшення викидів закису азоту з 1 га під час застосування мінеральних добрив із покриттям екологічний ефект становить 810,96 грн/га. Визначення коефіцієнту небезпечності щодо кадмію та свинцю кожного виду капсульованого добрива показує, що розроблений склад добрива не є пріоритетним забруднювачем ґрунтового шару важкими металами. Розрахунок коефіцієнта екологічності підтверджує, що розроблений вид капсульованих добрив можна віднести до екологічно безпечних добрив.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Моніторинг, шляхи покращення родючості та екологічної безпеки ґрунтів Тернопільської області : монографія / І. С. Броцак та ін. Тернопіль : Економічна думка, 2013. 160 с.
2. Оценка глобального землепользования: баланс между потреблением и устойчивым производством : доклад ООН. Давос, Швейцария, 24 01.2014. 6 с.
3. Балюк С. А. та ін. Екологічний стан ґрунтів України *Український географічний журнал*. Харків, 2012. № 2. С. 38–42.
4. Волощук М. Деградація ґрунтів – глобальна екологічна проблема. *Вісник Львівського університету*. Серія географічна. Львів, 2017. Вип. 51. С. 63–70.
5. Добровольский Г. В. Деградация почв – угроза глобального экологического кризиса. *Век глобализации : исследование современных глобальных процессов*. 2008. № 2. С. 54–66.
6. Бутовский Р. О. Деградация почвы: современное состояние проблемы. *Местное устойчивое развитие : электронный журнал*. Фонд «Устойчивое развитие», 2010. № 11. С. 1–15. URL: <http://municipal-sd.ru/sites/default/files/butovsky-1-3.pdf> (дата звернення 20.12.2011 р.)
7. Красильников П. В. Продовольственная безопасность, экономика деградации земель и устойчивое управление земельными ресурсами. *Деградация почв и продовольственная безопасность России : материалы Междунар. науч. конф. XVIII Докучаевские молодёжные чтения*. 2–5 марта 2015 р. Санкт-Петербург, 2015. С. 6–7.
8. Про збереження ґрунтів та охорону їх родючості : проект Закону України. 2013. URL: <https://minagro.gov.ua/ua/npa/proekt-zakonu-ukraini-pro-zberezhennya-gruntiv-ta-okhoronu-ikh-rodyuchosti-1> (дата звернення: 03.02.2014).

9. Красильников П. В. Обзор деградации почв и земель в Евразии. *Catalyzing an Agriculture-led Transformation for Food Security and Wealth Creation in Eurasia*, October 3–5, 2017. Dushanbe, Tajikistan – P. 21.
10. Бондаренко О. В. Опыт учёта экосистемных сервисов при оценке деградации земель (на примере УО ПЭЦ МГУ) : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. биолог. наук : 03.02.13 и 03.02.08. М., 2016. 25 с.
11. Яковенко О. В., Самчук А. І., Кураєва І. В., Манічев В. Й. Особливості забруднення кадмієм та іншими важкими металами підприємствами кольорової металургії. *Мінералогічний журнал*. 2011. Т. 33. № 2. С. 96–99.
12. Стеценко Д. О., Долін В. В. Важкі метали у ґрунтах радіоактивно забруднених лісових екосистем. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2009. № 1 (9). С. 43–47.
13. Добровольский Г. В. Деградация и охрана почв. М. : Издво МГУ, 2002. 654 с.
14. European Environmental Agency. Europe's water: an indicator-based assessment Summary. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 2003. 24 p.
15. Проведення дослідження вапняку флюсового доломітизованого виробництва ПрАТ «НОВОТРОЇЦЬКЕ РУ» щодо визначення можливості використання у сільському господарстві : звіт про науково-досл. роботу / ДП «СНДІ МІНДІП». Суми, 2017. 35 с.
16. Кисель В. И. Биологическое земледелие в Украине: проблемы и перспективы. Харьков : Штрих, 2000. 162 с.
17. Байдина Н. Л. Инактивация тяжёлых металлов гумусом и цеолитами в техногенно загрязнённой почве. *Почвоведение*. 1994. № 9. С. 121–125.
18. Використання фосфоритного борошна з родовищ України для зменшення забруднення продукції рослинництва важкими металами. *Вісник аграрної науки*. 2004. № 3. С. 55–58.

19. Мусієнко М. М. Проблеми формування сталих агроєкосистем в Україні. *Вісник аграрної науки*. 2004. № 2. С. 49 – 53.
20. Балюк С. А., Воротинцева Л. І., Ладних В. Я. Заходи з детоксикації забруднених ґрунтів та зменшення транслокації важких металів в сільськогосподарські культури. *Рекомендації*. Харків : Смуґаста типографія. 2014. 56 с.
21. Мельник А. Будуще - на продаж? *Українська технічна газета*. 17.11.2009. № 46 (98).
22. Фатеев А. И. Локальный способ внесения удобрений. Почвенно-агрохимические аспекты. Харьков : Друкарня № 13. 2002. 160 с.
23. Ангелов А. И., Левин Б. В., Черненко Ю. Д. Фосфатное сырьё : справочник. М. : Недра, 2000. 120 с.
24. Вакал С. В., Астрелін І. М., Трофименко М. О., Золотарьов О. Є. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України. Суми : Собор, 2005. 80 с.
25. Вакал С. В., Вакал В. С. Альтернативные источники фосфора и калия. *Агроиндустрия* (октябрь 2018). К., 2018. С. 38–48.
26. Брагін Ю. М. Зернисті фосфорити України. Сімферополь : Таврія, 2000. – 73 с.
27. Вещицький В. А. Ресурси українських родовищ фосфоритів в аспекті сталого розвитку в агроєкосистемах (аналітичний огляд). Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації : матеріали міжнар. науково-практ. конф. Чернігів-Харків, 2004. С. 10–20.
28. Трускавецький Р. С., Цапко Ю. Л. Технології ефективного використання вапняних матеріалів на кислих і вторинно підкислених ґрунтах. Харків, 2004. 35 с.
29. Цапко Ю. Л. Вплив алюмінію та гумусових кислот на зрушення кислотно-лужної рівноваги в дерново-підзолистому супіщаному ґрунті. *Агрохімія і ґрунтознавство* : спец. вип. до VI з'їзду УТґА. 1-3 лип. 2002 р. Умань, 2002. Кн. 2. С. 301–304.

30. Бабейова, Н. О., Главати О. Л. Экологические последствия загрязнения кадмием грунтов и почвенных вод. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2001. № 1. С. 39–48.
31. Локоть О. Ю., Гриник І. В. Шляхи раціонального використання добрив у льонарстві. *Вісник аграрної науки*. 2001. № 3. С. 21–23.
32. Шляхи підвищення родючості ґрунтів у сучасних умовах сільськогосподарського виробництва. *Науково-методичне видання*. К. : Аграрна наука. 1999. 110 с.
33. Вашкулат Н. П. Гигиенические проблемы применения минеральных и органических удобрений в Украине. *Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України на рубежі століть* : збірка тез доповідей науково – практичної конференції, присвяченої пам'яті О. М. Марзеєва. К., 1999. Вип. 2. С. 41–42.
34. Проданчук М. Г., Мудрий І. В. Актуальні питання охорони ґрунту від антропогенного забруднення важкими металами та небезпечність їх транслокації по системі ґрунт – рослина – людина. *Гігієна населених місць* : збірник. 2001. Вип. 38. Т. 1. С. 244–246.
35. Мудрий І. В. Эколого-гигиенические аспекты применения минеральных удобрений в сельском хозяйстве. *Гигиена и санитария*. 2006. № 4. С. 40–43.
36. Про забезпечення санітарного і епідемічного благополуччя населення : Закон України. *Відомості ВРУ*. 1994. № 27. Ст. 218.
37. Про основні засади і вимоги до безпечності та якості харчових продуктів : Закон України. *Відомості ВРУ*. 1998. № 19. Ст. 98.
38. Проданчук М. Г., Мудрий І. В. Поверхнево-активні речовини в агропромисловому комплексі: еколого-гігієнічні аспекти. К. : Наукова думка, 2000. 127 с.
39. Мальований М. С., Гавриляк М. Я., Недадь Хуссейн Мусалам Аль Хасанат. Можливості екологічно безпечного використання мінеральних добрив. *Екологічна безпека*. 2009. № 3. С. 31–37.

40. ТУ У 24.1-14005076.065-2003 «Фосфорити закордонні». / СДНДІ МІНДП. Суми, 2003.
41. Исследования распределения соединений мышьяка на стадиях технологического процесса получения удобрений из фосфатных смесей : звіт про науково-досл. роботу / ДП «СНДІ МІНДП». Суми, 2009. 24 с.
42. Лабораторные исследования распределения соединений мышьяка и свинца на стадиях технологического процесса получения ЭФК и аммофоса из верхнекамских фосфоритов : звіт про науково-досл. роботу / ДП «СДНДІ МІНДП». Суми, 2009. 17 с.
43. Хариков А. М. Процесс разложения алжирских фосфоритов в производстве аммонизированного суперфосфата непрерывным способом : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Национ. техн. ун-т «Харьковский политехнический институт». Харків, 2005.
44. Довгалюк А. Забруднення довкілля токсичними металами та його індикація за допомогою рослинних тестових систем. *Біологічні Студії*. 2013. Т. 7. № 1. С. 197–203.
45. ГОСТ 17.4.3.06-86. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ. [Действ. от 1987.07.01]. М., 1986. 4 с. (Охрана природы).
46. Ведення сільськогосподарського виробництва у приватному секторі в умовах посиленого антропогенного впливу на навколишнє середовище / Мислива Т. М. та ін. / за ред. Т. М. Мисливої. Житомир, 2011. 50 с.
47. Санітарні норми допустимих концентрацій (ПДК) хімічних речовин в ґрунті / затв. зам. гол. держ. саніт. лікаря СРСР 30.10.1987, № 4433-87.
48. Яструб Т. О., Кірсенко В. В., Вакал С. В., Коршун М. М. Проблема важких металів при виробництві і використанні фосфоровмісних мінеральних добрив (на прикладі кадмію, свинцю, арсену). *Медицина праці*. 2013. № 3. С. 8–11.

49. Заречений В. Г., Вакал С. В. Кадмій у фосфорвмісних мінеральних добривах. *Хімічна промисловість України*. 2003. № 6. С. 18–20.
50. ООН рекомендувала перейти на удобрення с низким содержанием тяжелых металлов. *RUPEC* : информационно-аналитический центр. URL: <http://www.rupec.ru/news/41840/> (дата звернення: 18.03.2017).
51. ТУ У 6–14005076.048–97 «Суперфосфат гранулированный из зарубежных фосфоритов» / СДНДІ МІНДІП. Суми, 1997.
52. Справочник по определению норм удобрений под планируемый урожай / под ред. Ф. Е. Мосиюка, А. П. Лисовала, Н. Е. Власенко, А. Я. Гетьманца. К. : Урожай, 1989. 512 с.
53. Мудрый И. В. Эколого-гигиенические аспекты применения минеральных удобрений в сельском хозяйстве. *Гигиена и санитария*. 2006. № 4. С. 40–43.
54. Найштейн С. Я., Меренюк Г. В., Чергинец Г. Я. Гигиена окружающей среды и применение удобрений. Кишенёв : Штиинца, 1987. 141 с.
55. Классен П. В., Гришаев И. Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. М. : Химия, 1990. 304 с.
56. Научное окружение современного человека: Техника и технологии : монография. Одесса : КУПРИЕНКО СВ, 2018. С. 147–148.
57. Попович О. Р. Механізм і кінетика десорбції цільових компонентів з адсорбентів, покритих полімерними оболонками : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.17.08. Львів, 2001. 19 с.
58. Нагурський О. А. Закономірності капсулювання речовин у стані псевдозрідження та дифузійного вивільнення : монографія. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2012. 188 с.
59. Одинцов А. В. Капсулирование гранул минеральных удобрений в композиционные оболочки: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук: 05.17.08. Иваново, 2010. 16 с.

60. Тошинський В. І., Петрівна В. С. До питання про розробку добрив пролонгованої дії. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я (MicroCAD–2011). Секція № 11 – Рішення поліваріантних задач у хімічній технології* : тези доп. 19-ї міжнар. наук.-практ. конф. 1–3 червня 2011 р. Харків : НТУ «ХП», 2011. С. 266.
61. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли. М. : Химия, 1987. 256 с.
62. Мінеральні добрива пролонгованої дії для оптимізації живлення сільськогосподарських культур / Городній М. М. та ін. *Рекомендації для сільськогосподарських підприємств України різних форм власності*. НУБіП України. 2010. 60 с.
63. Малюга Ю. Є. Екологічне обґрунтування ефективності азотомісних добрив пролонгованої дії : автореф. дис. ... д-ра с.-г. наук : 03.00.16 / Дніпропетровський держ. аграрний ун-т. Д., 2009. 42 с.
64. Мороз Т. Ю., Прольгина О. В. Новый эффективный капсулянт для минеральных удобрений. *Технология-2004* : сборник тез. докл. научной конференции. – Северодонецк, 2004. URL: <http://www.sti.tg.ua> (дата звернення: 15.05.2012).
65. Острога Р. О. Процес покриття гранул мінеральних добрив органічною суспензією: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / СумДУ. Суми, 2014. 139 с.
66. Пироговская Г. В. Медленнодействующие удобрения. Минск : Сельхознаука, 2000. 291 с.
67. Малюга Ю. Е. Эффективность применения медленнорастворимого аммофоса на эродированной почве под лесомелиоративными насаждениями. *Вісник ХНАУ імені В.В. Докучаєва*. 2005. № 1. С. 166–168.
68. Кравец Г. В. Формирование фосфатных покрытий на гранулах карбамида : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01. Ленинград, 1984. 174 с.
69. Тошинський В. І., Петрівна В. С., Печенко Т. І., Фаріга О. М. Капсулювання азотовмісних добрив модифікованими фосфатами українських родовищ. *Інформаційні технології: наука, техніка,*

- технологія, освіта, здоров'я (MicroCAD–2010). Секція № 13 – Інтегровані хімічні технології у хімічній техніці та екології : матеріали 18-ї міжнар. наук.-практ. конф. 12–14 травня 2010 р. Харків : НТУ «ХП», 2010. С. 25.
70. Бунько В. Я. Тепломасообмін процесів отримання та використання мінеральних добрив, капсульованих водною суспензією плівкоутворювача : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.17.08. Суми, 2013. 20 с.
71. Marinov I., Marinov A. M. A coupled mathematical model to predict the influence of nitrogen fertilization on crop, soil and groundwater quality. *Water Resources Management*. 2015. 28 (15). P. 5231–5246.
72. Filipovic V., Kodesova R., Petosic D. Experimental and mathematical modeling of water regime and nitrate dynamics on zero tension plate lysimeters in soil influenced by high groundwater table. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 2013. 95 (1). P. 23–42.
73. Sheng F., Wang K., Zhang R., Liu H. Modeling the heterogeneous soil water flow and solute transport by two-region-two-stage model. *Journal of Hydraulic Engineering*. 2015. 46 (4). P. 433–442.
74. Shandyba A. B. Geotechnical and environmental assessment of contaminated sites under migration of polluting components. In: *Geotechnical and Environmental Aspects of Waste Disposal Sites – Proceedings of Green4 International Symposium on Geotechnics Related to the Environment*. Wolverhampton, UK, 2004. P. 173–177.
75. Nagurski O. A., Gumnitski Ya. M. Theoretical model of compounds release from encapsulated particles and its experimental check. *Chemistry and Chemical Technology*. 2012. 6 (1). P. 101–103.
76. Gumnitski Ya. M., Luta O. V. Molecular-diffusion mass transfer of substance in soil medium. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014. 48 (4). P. 414–419.
77. C. Sean Bohun. Mathematical models for an undisturbed soil-column. *Mathematics-in-Industry Case Studies Journal*. 2010. Vol. 2. P. 1–15.

78. Binley A., Henry-Poulter S., Shaw B. Examination of solute transport in an undisturbed soil column using electrical resistance tomography. *Water resources research*. 1996. Vol. 32. No. 4. P. 763–769.
79. Вивчення ефективності нових видів добрив – гранфосу і нітрогранфоски на врожай сільськогосподарських культур в умовах Полісся України : звіт про науково-досл. роботу : УААН Поліська філія інституту ґрунтознавства и агрохімії ім. О. Н. Соколовського. Луцьк, 1999. 5 с.
80. Носко Б. С., Христенко А. О., Максимова В. П. Проблема фосфору в землеробстві України. *Вісник аграрної науки*. 1998. № 5. С. 13–16.
81. Технологія відтворення родючості ґрунтів у сучасних умовах / за ред. С. М. Рижук і В. В. Медведєва. Харків, 2003. 214 с.
82. Алексеева Т. П., Перфильева В. Д., Криницын Г. Г. Комплексные органо-минеральные удобрения пролонгированного действия на основе торфа. *Химия растительного сырья*. Барнаул, 1998. № 4. С. 53–59.
83. Генгало О. М. Вплив застосування нових видів органо-мінеральних добрив на базі бурого вугілля на продуктивність ярої пшениці в Північному Лісостепу України. *Науковий вісник НАУ*. 2001. № 37. С. 59–62.
84. Острога Р. О., Юхименко М. П., Вакал В. С., Михайловський Я. Е. Капсульовані органо-мінеральні добрива пролонгованої дії. Процес одержання. *Хімічна промисловість України : наук.-виробн. журн.* 2015. № 1. С. 40–44.
85. Шевчук М. Й. Сапропелі України: запаси якості та перспективи використання. Луцьк : Надстир'я, 1996. 384 с.
86. Городний Н. М. Технология получения органо-минеральных удобрений на основе бурого угля. *Гуминовые удобрения и их роль в повышении урожайности и охране почв : материалы Всероссийской научно-практ. конф.* Рязань, 2001. С. 45–47.

87. Рабочее совещание по разработке моделей комплексной оценки азота. *Европейская экономическая комиссия ООН*. 8–10 сентября 2008. Женева, 2008. 5 с.
88. Национальный отчет о кадастре выбросов парниковых газов и их поглощении в Украине за 1990–2004 гг. УкрНИГМИ. К., 2006. 270 с.
89. Кудеяров В. Н. Цикл азота в почве и эффективность удобрений. М. : Наука, 1989. 219 с.
90. Волкогон В. В. Методологічні аспекти визначення екологічно доцільних доз мінерального азоту в землеробстві. *Агрохімія і ґрунтознавство. Ґрунти - основа добробуту держави, турбота кожного* : міжвідомчий темат. наук. збірник. Харків, 2006. Кн. 3. С. 17–19.
91. Киотское и Копенгагенское соглашения по выбросам, комплексный проект «НитроЕвропа». *Программа «Экин-729 ЕСНТИ» проект ESF и глобальная комплексная инициатива по азоту (КИА)*. 14–17 апреля 2008 г. Женева, 2008.
92. Национальный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов в Украине за 1990-2011 гг. К. : Министерство охраны окружающей среды, 2013. 625 с.
93. ТУ У 24.1-05766356-045-2002 Удобрение сложное минеральное «Суперагро» [Чинний від 2003.05.30] / ВАТ «Сумихімпром». Суми, 2003.
94. Трускавецький Р. С., Цапко Ю. Л. Технології ефективного використання вапняних матеріалів на кислих і вторинно підкислених ґрунтах. Харків, 2004. 35 с.
95. Добрива: довідник / за ред. М. М. Мірошніченка. Х. : Харк. нац. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2011. 224 с.
96. Цапко Ю. Л. Нові підходи до встановлення потреб кислих ґрунтів у вапнуванні : *Вісник аграрної науки*. 2003. № 6. С. 14–17.
97. ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Методы определения воды. [Действ. от 1976-01-01]. М. : Издательство стандартов, 1975. 6 с. (Межгосударственный стандарт).

98. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. [Чинний від 2005-07-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2005. 10 с. (Національний стандарт України).
99. ГОСТ 29269-91. Почвы. Общие требования к проведению анализов. [Чинний від 1993-07-01]. М. : Издательство стандартов, 1992. 3 с. (Государственный стандарт союза ССР).
100. ДСТУ ISO 10390 (ISO 10390:1994, IDT). Якість ґрунту. Визначання рН. [Чинний від 2003-07-01]. К. : Держстандарт України, 2003. 8 с.
101. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М. : МГУ, 1970. 487 с.
102. Сучасні фізико-хімічні методи досліджень ґрунтів : методичні вказівки. Харків : ІГА УААН, 1999.
103. ГОСТ 30181.4-94. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Декарда). [Действ. от 1997.07.01]. Минск : Издательство стандартов, 1996. (Межгосударственный стандарт).
104. ДСТУ ГОСТ 20851.2:2009. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. [Действ. от 2009.12.01]. К. : Держстандарт України, 2009. (Державний стандарт України).
105. Методика НДІ № 61 Методика визначення масової частки Cd в знефтореному фосфаті атомно-абсорбційним методом.
106. ТУ У 65-75-008-2002 «Агрофоска». СДНДІ МІНДІП. 2002.
107. Вакал В. С., Вакал С. В. Фосфоровмісні мінеральні добрива. Вітчизняна фосфатна сировина для їх виробництва. *Хімічна промисловість України : наук.-виробн. журн.* 2013. № 1. С. 36–39.

108. Вакал В. С., Вакал С. В. Застосування вітчизняної фосфатної сировини у виробництві екологічно доцільних добрив. *2-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природо-користування»* : збірник матеріалів. 19–22 вересня 2012. Львів : ЗУКЦ, 2012. С. 145.
109. Мальований М. С., Вакал С. В., Вакал В. С. Місцева фосфатна сировина для виробництва екологічно безпечних добрив. *Проблеми екологічної безпеки* : збірник тез доповідей XV міжнародної науково-технічної конференції. 11–13 жовтень 2017 р. Кременчук : ПП Щербатих О. В., 2017. 134 с. С. 131.
110. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2-х кн. / Дж. Гоулдстейн и др. / пер с англ. Р. С. Гвоздовер и Л. Ф. Комоловой. М. : Мир, 1984. Кн. 1. 303 с.
111. Соколов В. Н. Количественный анализ микроструктуры горных пород по их изображениям в растровом электронном микроскопе. *Соросовский образовательный журнал*. 1997. № 8. С. 72–78.
112. Соколов В. Н. Микромир глинистых пород. *Соросовский образовательный журнал*. 1996. № 3. С. 56–64.
113. Электронная микроскопия в минералогии / под ред. Г. Р. Венка. М. : Мир, 1979. 311 с.
114. Носко Б. С., Христенко А. О., Юнакова Т. А., Максимова В. П. Використання фосфоритного борошна з родовищ України для зменшення забруднення продукції рослинництва важкими металами. *Вісник аграрної науки*. 2004. № 3. С. 55 – 58.
115. Наукові основи та практичні рекомендації з використання важкорозчинних форм фосфорних добрив з місцевих родовищ / за ред. д. с-г. наук, проф., акад. УААН Б. С. Носка. Х. : Типографія № 13, 2005. 109 с.
116. Регламент Європейського Парламенту та Ради ЄС щодо добрив. № 2003/2003. 13 жовтня 2003 р. 201 с.

117. СТ СЭВ 4569-84. Государственная система обеспечения единства измерений. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Методика выполнения измерений. [Действ. от 23.07.1985]. М., 1984. 13 с.
118. Повышение агроэффективности карбамида путём его поверхностного модифицирования фосфат-глауконитовым концентратом / Тошинский В. И., Петришна В. С., Карпович Э. А., Вакал С. В. VII Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» : зб. наук. статей. Харків, 2011. Т. II. С. 281–284.
119. Gurets L., Vakal V., Vakal S. Development of superphosphate based shells for the production of capsulated environmentally safe fertilizers. *Environmental problems = Екологічні проблеми* : науковий журнал / Lviv Polytechnic National University ; [editor-in-chief M. Malovanyu]. Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2018. Vol.3. No.4. P. 236–240.
120. Вакал С. В., Золотарьов О. Є., Карпович Е. О., Петрівна В. С. Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива : кор. модель 57307. № u201007730 ; заявл. 21.06.2010 ; опубл. 25.02.2011, Бюл. 4.
121. Вакал В. С.; Вакал С. В.; Карпович Е. О.; Тошинський В. І. Спосіб одержання добрива у формі гранул з оболонкою : кор. модель 82883. № u201211949 ; заявл. 17.10.2012 ; опубл. 27.08.2013, Бюл. 16.
122. Vakal V., Gurets L. Resource-saving technology for obtaining the organo-mineral fertilizers. *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange* : Book of Abstracts of the International Conference. Sumy, Ukraine, June 12–15, 2018 / V. Ivanov, O. Liaposhchenko, I. Pavlenko, O. Gusak (Eds.). Sumy : PF «Publishing House “University Book”», 2018. 128 p. P. 122.
123. Сучасні системи удобрення сільськогосподарських культур у сівозмінах з різною ротацією за основними ґрунтово-кліматичними зонами України: рекомендації / за ред. А. С. Зарішняка, М. В. Лісового. К. : Аграрна наука, 2008. 120 с.

124. Вакал В. С. Обґрунтування технології капсулювання азотовмісних добрив. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2018* (16–18 травня 2018 р.). Харків, 2018. С. 210.
125. Гурець Л. Л., Цапко Ю. Л., Мальований М. С., Вакал В. С. Експериментальні дослідження кінетики розчинення капсульованих азотних добрив. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. № 2, т. 29. С. 94–98.
126. Вакал В. С., Вакал С. В., Цапко Ю. Л. Определение эффективности экологически целесообразных удобрений. *Актуальные проблемы экологии и охраны труда : сборник статей IV Международной научно-практической конференции*. 27 апреля 2012. Курск, 2012. С. 40–44.
127. Zhao, L., Zhang, Z., Tang, Z., Feng, S. Migration characteristics of mineral nitrogen with surface runoff in dry farmland soil. *Acta Scientiae Circumstantiae*. 2010. 30(10). P. 1977–1984.
128. Adsorption and migration of heavy metals in soil / Dube A. et.al. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001. 10(1). P. 1–10.
129. Modelling of liquid's distribution and migration in the fibrous filter layer in the process of inertial-filtering separation / Sklabinskyi V. et. al. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2019. F2. P. 489–497.
130. Вакал В. С., Гурець Л. Л. Кінетика вивільнення азоту з капсульованих гранул. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем»: дев'ята міжнародна науково-практична конференція*. 14–16 травня 2019 р. Чернігів, 2019. С. 165–166.
131. Nagursky O. A., Gumnitsky Ya. M. Mass exchange of dispersed materials encapsulating in quasi-liquefaction state. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. 9(3). P. 333–336.
132. Nagursky O., Gumnitsky J., Vaschuk V. Unsteady heat transfer during encapsulation of dispersed materials in quasi-liquefied state. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. 9(4). P. 498–501.

133. Guodong Yuan. An organoclay formula for the slow release of soluble compounds. *Applied Clay Science*. 2014. 100. P. 84–87.
134. Базаров Е. И., Глинка Е. В., Мамонтова Д. А. Методика биоэнергетической оценки технологий производства продукции растениеводства. М. : ВАСХНИЛ, 1983. 44 с.
135. Гурець Л. Л., Вакал В. С., Цапко Ю. Л., Вакал С. В. Оценка экологического эффекта при применении капсулированных азотных удобрений. *Екологічна безпека*. Серія: Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування. 2018. № 1/2018 (25). С. 61–68.
136. Медведовський О. К., Іваненко П. І. Енергетичний аналіз інтенсивних технологій в сільськогосподарському виробництві. К. : Урожай, 1988. 208 с.
137. Шедей Л. О., Шевченко Н. Г. Енергопотенціал чорнозему опідзоленого за традиційної, органічної і ресурсозберезувальної систем землеробства. *Агрохімія і ґрунтознавство* : міжвідомчий тематичний збірник. Х., 2006. Кн. 3. С. 161–163.
138. Постійний технологічний регламент виробництва добрив складних у цеху гранульованого суперфосфату / затв. Лазаковичем І. В., Суми : ПАТ «Сумихімпром», 2013. № 34-2. 167 с.
139. Проект нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников ОАО «Сумыхимпром» / ОАО «Укрхимпроект». Сумы, 2000. 200 с.
140. Методика определения годового экономического эффекта от создания и внедрения новой техники, изобретений и рационализаторских предложений в химической промышленности / Мин. хим. пром. СССР. М., 1978, 117 с.
141. URL: <https://ua.all.biz/karbamid-bgg1001272/> (дата звернення: 26.05.2017).

142. URL:

https://ua.all.biz/search/goods?q=%D1%81%D1%83%D0%BF%D0%B5%D1%80%D1%84%D0%BE%D1%81%D1%84%D0%B0%D1%82&no_r=1&ignore_sm=1/ (дата звернення: 26.05.2017).

143. URL:

<https://ua.all.biz/search/goods?q=%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B9+%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D1%96%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%B9> (дата звернення: 26.05.2017).

144. Вакал В. С. Определение экологического эффекта при применении капсулированных азотных удобрений. *4-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природо-користування»* : збірник матеріалів. 21–23 вересня 2016 р. Львів : ЗУКЦ, 2016. С. 112.

145. Вакал В. С., Гурець Л. Л. Расчет ожидаемого экологического эффекта при применении азотных удобрений с покрытием. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма V Всеукр. міжвуз. науково-техн. конференції. 17–20 квітня 2018 р. / редкол. : О. Г. Гусак, І. В. Павленко. Суми : СумДУ, 2018. 326 с. С. 214.

146. Руководящие указания по эффективной практике и учету факторов неопределенности в национальных кадастрах парниковых газов. *Программа МГЭИК по национальным кадастрам парниковых газов. CORRIGENDUM (GPGAUMCorr.2001.01)*. 15 июня 2001 г.

147. Методика расчета выбросов парниковых газов. Республика Казахстан, 5 ноября 2010 г.

148. Вольчин И. А. Киотский протокол и теплоэнергетика Украины. *ЭСКО : электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы»*. 2006. № 8. URL: http://journal.esco.co.ua/2006_8/art101.htm (дата звернення: 28.07.2017).

149. Будзак О. С. Формування екологічнобезпечного землекористування на сільськогосподарських угіддях України. *Збалансоване природо-користування*. 2016. № 3. С. 180–187.

ДОДАТКИ

Додаток А

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані наукові результати дисертації:

1. Вакал В. С., Вакал С. В. Фосфоровмісні мінеральні добрива. Вітчизняна фосфатна сировина для їх виробництва. *Хімічна промисловість України* : науково-виробничий журнал. 2013. № 1. С. 36–39.

Здобувач обґрунтував ефективність і перспективність застосування вітчизняної фосфатної сировини для безкислотного одержання фосфоровмісних добрив.

2. Острога Р. О., Юхименко М. П., Вакал В. С., Михайловський Я. Е. Капсульовані органо-мінеральні добрива пролонгованої дії. Процес одержання. *Хімічна промисловість України* : науково-виробничий журнал. 2015. № 1. С. 40–44.

Здобувач брав участь у дослідженнях та визначив фізико-хімічні властивості одержаних добрив.

3. Гурець Л. Л., Вакал В. С., Цапко Ю. Л., Вакал С. В. Оценка экологического эффекта при применении капсулированных азотных удобрений. *Екологічна безпека*. Серія: Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування. 2018. № 1/2018 (25). С. 61–68.

Здобувач провів експериментальні дослідження капсульованих добрив, прийняв участь у їх узагальненні та розрахунку екологічного ефекту.

4. Gurets L., Vakal V., Vakal S. Development of superphosphate based shells for the production of capsulated environmentally safe fertilizers. *Environmental problems = Екологічні проблеми* : [науковий журнал] / Lviv Polytechnic National University ; [editor-in-chief M. Malovanyu]. Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2018, Vol.3, No.4. P. 236–240.

Здобувач провів дослідження з одержання суперфосфату з фосфориту з низьким вмістом P_2O_5 та запропонував його введення в склад оболонки в

якості компонента екологічно безпечного добрива.

5. Гурець Л. Л., Цапко Ю. Л., Мальований М. С., Вакал В. С. Експериментальні дослідження кінетики розчинення капсульованих азотних добрив. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. Т. 29. № 2. С. 94–98.

Здобувач розробив установку і провів експериментальні дослідження з кінетики вивільнення поживних речовин і важких металів із капсульованих добрив.

Наукові праці, які свідчать про апробацію матеріалів дисертації:

6. Тошинский В. И., Петривна В. С., Карпович Э. А., Вакал С. В. Повышение агроэффективности карбамида путём его поверхностного модифицирования фосфат-глауконитовым концентратом. *VII Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»* : збірник наукових статей. Харків, 2011. Том II. С. 281–284.

Здобувач виготовив і визначив хімічні показники дослідних партій добрив для подальших досліджень.

7. Вакал В. С., Вакал С. В., Цапко Ю. Л. Определение эффективности экологически целесообразных удобрений. *Актуальные проблемы экологии и охраны труда* : сборник статей IV Международной научно-практической конференции (27 апреля 2012). Курск, 2012. С. 40–44.

Здобувач запропонував і виготовив для досліджень дослідну партію капсульованого карбаміду з органо-мінеральною композицією оболонки для сільськогосподарських досліджень.

8. Тошинський В. І., Петрівна В. С., Печенко Т. І., Фаріга О. М. Капсулювання азотовмісних добрив модифікованими фосфатами українських родовищ. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я (MicroCAD–2010)* : наук. вид. : матеріали 18-ї міжнар. наук.-практ. конф. : Секція № 13 «Інтегровані хімічні технології у хімічній техніці та екології» (12–14 травня 2010 р.). Харків : НТУ «ХП»., 2010. С. 25.

9. Тошинський В. І., Петрівна В. С. До питання про розробку добрив пролонгованої дії. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я (MicroCAD–2011) : наук. вид. : тези доп. 19-ї міжнар. наук.-практ. конф.* : Секція № 11 «Рішення поліваріантних задач у хімічній технології» (1–3 червня 2011 р.). Харків : НТУ «ХП», 2011. С. 266.

10. Вакал В. С., Вакал С. В. Застосування вітчизняної фосфатної сировини у виробництві екологічно доцільних добрив. *2-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природо-користування»* : збірник матеріалів (19–22 вересня 2012). Львів : ЗУКЦ, 2012. С. 145.

11. Вакал В. С. Определение экологического эффекта при применении капсулированных азотных удобрений. *4-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природо-користування»* : збірник матеріалів (21–23 вересня 2016). Львів : ЗУКЦ, 2016. С. 112.

12. Мальований М. С., Вакал С. В., Вакал В. С. Місцева фосфатна сировина для виробництва екологічно безпечних добрив. *Проблеми екологічної безпеки* : збірник тез доповідей XV міжнародної науково-технічної конференції (11–13 жовтень 2017). Кременчук : ПП Щербатих О. В., 2017. 134 с. С. 131.

13. Вакал В. С., Гурець Л. Л. Расчет ожидаемого экологического эффекта при применении азотных удобрений с покрытием. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма V Всеукр. міжвуз. науково-техн. конференції (17–20 квітня 2018 р.) / редкол. : О. Г. Гусак, І. В. Павленко. Суми : СумДУ, 2018. 326 с. С. 214.

14. Вакал В. С. Обґрунтування технології капсулювання азотовмісних добрив. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доповідей XXVI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2018 (16–18 травня 2018 р.). Х., 2018. С. 210.

15. Vakal V., Gurets L. Resource-saving technology for obtaining the organo-mineral fertilizers. *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange : Book of Abstracts of the International Conference* (Sumy, Ukraine, June 12–15, 2018) / V. Ivanov, O. Liaposhchenko, I. Pavlenko, O. Gusak (Eds.). Sumy, PF «Publishing House “University Book”», 2018. 128 p. P. 122.

16. Вакал В. С., Гурець Л. Л. Кінетика вивільнення азоту з капсульованих гранул. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем : дев'ята міжнародна науково-практична конференція* (14–16 травня 2019 р.). Чернігів, 2019. С. 165–166.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації:**

17. Вакал В. С.; Вакал С. В.; Карпович Е. О.; Тошинський В. І. Спосіб одержання добрива у формі гранул з оболонкою: корисна модель № 82883 ; № u201211949 ; заявл. 17.10.2012 ; опубл. 27.08.2013, Бюл. 16, 5 с.

ДОДАТОК Б

Види деградації ґрунтів

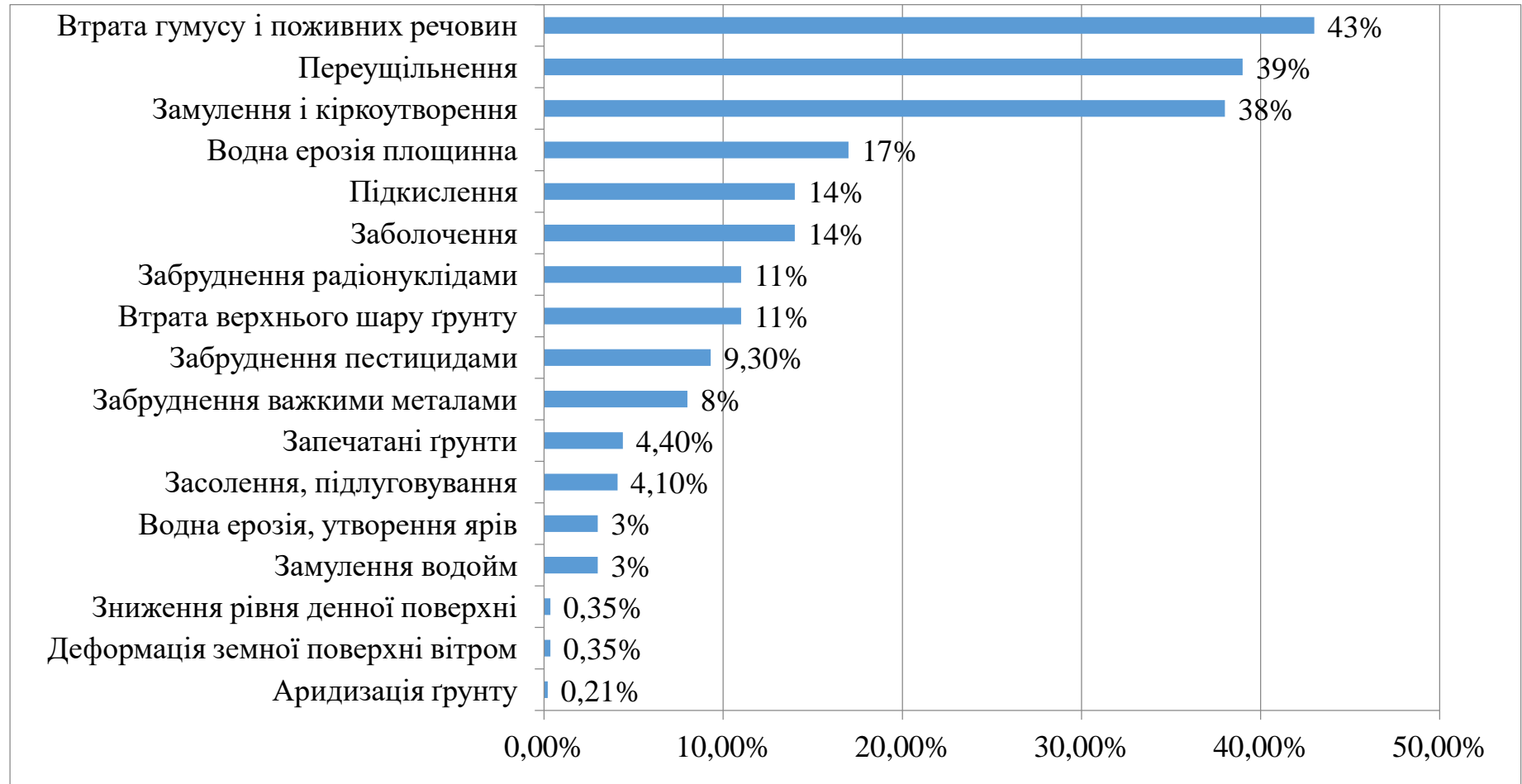


Рисунок Б.1 – Види деградації ґрунтів

ДОДАТОК В
Площі кислих ґрунтів України за ступенем кислотності

Таблиця В.1 – Площа кислих ґрунтів України

Область	Всього		Ступінь кислотності		
	%	тис. га	pH ≤ 4,5	4,5 ≤ pH ≤ 5,0	5,0 ≤ pH ≤ 5,5
Вінницька	10,23	558,5	12,2	125,4	420,9
Волинська	2,47	134,9	15,3	49,8	69,8
Житомирська	8,46	461,9	54,5	160,1	247,3
Закарпатська	5,90	321,8	179,9	89,5	52,4
Івано-Франківська	5,65	308,6	98,5	89,6	120,5
Київська	5,52	301,5	23,7	81,7	196,1
Кіровоградська	6,29	343,2	-	12,6	330,6
Львівська	6,56	358,1	88,5	106,2	163,4
Полтавська	5,95	324,8	4,7	48,2	271,9
Рівненська	4,28	233,4	35,3	74,7	123,4
Сумська	6,45	351,9	14,1	76,8	261,0
Тернопільська	4,62	252,3	8,2	71,4	172,7
Харківська	5,98	326,4	3,0	59,3	264,1
Хмельницька	5,39	294,3	20,2	99,1	175,0
Черкаська	4,04	220,4	3,8	38,5	178,1
Чернівецька	1,77	96,4	23,5	30,6	42,3
Чернігівська	10,44	569,9	50,7	158,8	360,4
Разом по Україні	100	5458,3	636,1	1372,3	3449,9

ДОДАТОК Г

Таблиця Г.1 – Винесення поживних речовин сільськогосподарськими культурами на 1 ц продукції, кг

Урожай		Культура				
		пшениця	ячмінь	кукурудза	соняшник	ріпак
Біологічний	N	2,89	2,47	2,41	4,28	6,50
	P	1,00	1,09	0,86	1,72	2,40
	K	2,07	2,26	2,24	10,43	4,20
Основна продукція	N	2,07	1,68	1,53	2,37	4,63
	P	0,74	0,74	0,59	1,04	1,73
	K	0,49	0,49	0,42	0,84	1,26
Побічна продукція	N	0,51	0,54	0,69	0,87	0,70
	P	0,16	0,19	0,21	0,31	0,25
	K	0,99	1,17	1,42	4,36	1,10
Середньозважене відношення побічної продукції до основної		1,6	1,3	1,3	2,22	2,67

Додаток Д

Таблиця Д.1 – Вміст азоту, фосфору і калію в сільськогосподарських рослинах, %, у перерахунку на суху речовину

Культура	Продукція	Вміст елементів живлення		
		N	P	K
Пшениця озима	зерно	2,80	0,85	0,50
	солома	0,45	0,20	0,90
Пшениця яра	зерно	0,40	0,85	0,60
	солома	0,67	0,20	0,75
Ячмінь	зерно	2,10	0,85	0,55
	солома	0,50	0,20	1,00
Кукурудза	зерно	1,91	0,57	0,37
	солома	0,75	0,30	1,64
Горох	зерно	4,50	1,00	0,75
	солома	1,40	0,35	1,50
Льон	насіння	4,00	1,35	1,00
	солома	0,62	0,42	0,97
Соняшник	насіння	2,61	1,39	0,96
	ціла рослина	1,56	0,76	5,25

Додаток Е

Таблиця Е.1 – Гранично допустимі концентрації ВМ у ґрунтах

Елементи	ГДК, мг/кг ґрунту з урахуванням фону	Показники шкідливості		
		транслока- ційний	водний	загально- санітарний
Водорозчинні форми				
Флуор	10,0	10,0	10,0	10,0
Рухомі форми (ацетатно-амонійний буферний розчин)				
Мідь	3,0	3,5	72,0	3,0
Нікель	4,0	6,7	14,0	4,0
Цинк	23,0	23,0	200,0	37,0
Кобальт	5,0	25,0	більше 1000	5,0
Флуор	2,8	2,8	-	-
Хром	6,0	-	-	6,0
Манган	100,0	-	-	100,0
Плюмбум	6,0	-	-	6,0
Валовий вміст				
Сурма	4,5	4,5	4,5	50,0
Манган	1500,0	3500,0	1500,0	1500,0
Ванадій	150,0	170,0	350,0	150,0
Манган+ванадій	1000,0+100,0	-	-	--
Плюмбум	30,0	35,0	260,0	30,0
Арсен	2,0	2,0	15,0	10,0
Гідраргірум*	2,1	2,1	33,3	5,0
Плюмбум+Гідраргірум	20,0+1,0	20,0+1,0	30,0+2,0	30,0+2,0
Мідь**	55,0	-	-	-
Нікель**	85,0	-	-	-
Цинк**	100,0	-	-	-

Примітка 1. * Показник шкідливості гідраргіуму міграційного в атмосфері – 2,5.

Примітка 2. ** Валовий вміст металів орієнтовний.

Додаток Ж

Таблиця Ж.1 – Фоновий вміст рухомих форм важких металів у ґрунтах України

Елементи	Ґрунти	
	високобуферні	малобуферні
Залізо	<u>500</u>	менше <u>300</u>
	2,0	2,0
Плюмбум	<u>5,0</u>	менше <u>2,0</u>
	0,5	0,5
Цинк	<u>8,0</u>	менше <u>2,0</u>
	1,0	1,0
Манган	<u>125</u>	<u>100</u>
	43	30
Мідь	<u>3,0</u>	<u>1,0</u>
	0,5	0,1
Кобальт	<u>2,0</u>	<u>0,5</u>
	0,5	0
Кадмій	<u>0,5</u>	<u>0,1</u>
	0,1	0,05
Хром	<u>2,0</u>	<u>1,0</u>
	0,1	0,1
Нікель	<u>5,0</u>	<u>1,5</u>
	1,0	0,5

Примітка 1. У чисельнику – важкі метали, що вилучаються 1 н НСІ, у знаменнику – ацетатно-амонійним буферним розчином з рН – 4,8.

Примітка 2. Високобуферні – середньо- й важкосуглинкові, глинисті ґрунти; малобуферні – піщані, супіщані та легкосуглинкові ґрунти.

Додаток И

Таблиця И.1 – Гранично-допустимі концентрації забруднювальних речовин у ґрунті – відповідно до СанПіН 42-128-4433

№	Найменування речовин	ГДК, мг/кг ґрунту
1	Кадмій	4,5
2	Свинець	32,0
3	Бенз(а)пірен	0,02
4	Бензол	0,3
5	Нітрати	130,0
6	Хлористий калій	560,0
7	Натрія хлорид	23,0

Додаток К

Акт впровадження результатів дисертаційної роботи у виробництво

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Заступник директора Державного підприємства «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів»

к.т.н. Б. О. Максименко

2018 р.



АКТ

використання результатів дисертаційної роботи Вакал В. С.

Ми, що нижче підписалися: від Сумського державного університету: здобувач Вакал Вікторія Сергіївна, доцент кафедри прикладної екології, д.т.н. Гурець Лариса Леонідівна; від Державного підприємства «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів»: начальник відділу фізико-хімічних та аналітичних методів контролю Карпенко Т. В., підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Вакал В. С. щодо теоретичних і технологічних основ капсулювання азотних добрив фосфатовмісним покриттям на основі фосфат-глауконітового концентрату передані для використання у розробці вихідних даних на проектування та техніко-комерційних пропозицій на Державному підприємстві «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів», а саме:

1. Результати дослідження та узагальнення процесу капсулювання гранул азотних добрив покриттям на основі фосфат-глауконітових концентратів;
2. Режимно-технологічні параметри процесу нанесення фосфатовмісного покриття на гранули мінеральних добрив.
3. Принципова схема дослідно-промислової установки для капсулювання азотних добрив.

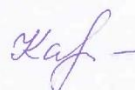
Продовження додатку К

Результати експериментів з капсулювання азотних добрив підтверджують можливість одержання екологічно безпечних добрив пролонгованої дії зі сталими фізико-хімічними властивостями.

Результати дисертаційної роботи Вакал В. С. приймаються Державним підприємством «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів» для використання їх у розробці вихідних даних на проектування та техніко-комерційних пропозицій.

Від державного підприємства «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів»

Начальник відділу фізико-хімічних та
аналітичних методів контролю



Т. В. Карпенко

Від Сумського державного університету
доцент кафедри прикладної екології
д.т.н., доцент



Л. Л. Гурець

Здобувач



В. С. Вакал

Додаток Л

Акт результатів випробувань ефективності розробленого виду добрива

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Заст. директора Національного наукового
 центру "Інститут ґрунтознавства та агрохімії"
 з наукової роботи, доктор біологічних наук
 М. М. Мірошніченко
 2012 р.



АКТ

результатів випробувань ефективності використання
 карбаміду, покритого оболонкою на основі суперфосфату

Ефективність використання карбаміду, покритого оболонкою на основі суперфосфату, на розвиток проростків ячменю та їх біомасу визначено в лабораторно-модельному досліді на чорноземі опідзоленому важкосуглинковому, що проведений у першому кварталі 2012р. Зазначений підхід до проведення досліджень регламентований тим, що в лабораторно-модельних експериментах нівелюється вплив кліматичного фактору і значно скорочується термін проведення досліджень у порівнянні з польовими дослідженнями.

Ефективність досліджуваних добрив порівнювали з контролем (без добрив) та традиційним мінеральним добривом, яке було використано в еквівалентній кількості за діючою речовиною.

Добрива вносились до ґрунту шляхом їх перемішування зі всією ґрунтовою масою.

Досліди проведено в склянках з 0,7 кг піску. Повторність трьохкратна. Тест-культура ячмінь, сорт "Бадьорій".

Ґрунт характеризується наступними показниками: вміст гумусу 3,7 %, рН сольовий 5,2; рН водний 5,7; лужногідролізуемий азот 20,5 мг на 100 г ґрунту; Р₂О₅ в оцтовокислій витяжці - 13 мг на 100 г ґрунту.

Загальні ґрунтово-агрохімічні показники визначено за методиками та посібниками з аналізу ґрунтів і рослин:

- відбір зразків ґрунту виконано згідно ДСТУ 4287:2004 Якість ґрунту.
- відбирання проб: ДСТУ 4287:2004. - [Чинний від 2005-07-01]. - К.: Держспоживстандарт України, 2005. - 10 с.
- ГОСТ 29269-91 Почвы. Общие требования к проведению анализов;
- рН ґрунтової суспензії (водний) згідно ДСТУ ISO 10390.
- Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. - М.: МГУ, 1970;
- Сучасні фізико-хімічні методи досліджень ґрунтів (методичні вказівки) // Харків, ІГА УААН, 1999 р.

Результати аналізів досліджень оброблені з використанням комп'ютерної програми "Statistica".

Дослідна партія карбаміду, покритого оболонкою на основі суперфосфату та гумату кальцію, розроблена і випробувана у Сумському

державному науково-дослідному інституті мінеральних добрив і пігментів (асп. Вакал В.С.). Зразок має наступний склад: N – 24,1 %; P₂O₅ – 6,8 %; рН – 2,4; вміст гуматів кальцію – 1,8 % .

Ефективність використання карбаміду з покриттям оцінювали за біомасою рослин ячменю у порівнянні до контролю (таблиця).

В табл. наведено дані щодо ефективності використання дослідного зразка добрив.

Таблиця – Маса проростків ячменю у лабораторно-модельному досліді

Варіанти	Маса проростків ячменю, г/посуд.	Приріст	
		г/посуд.	%
1. Контроль (б/д)	1,10	-	-
2. Карбамід(N ₆₀)+ суперфосфат (P ₂₀)	1,27	0,17	15,5
3. Карбамід, покритий суперфосфатом, пластифікатор гумат кальцію	1,43	0,33	30,0
НП ₀₅	0,08		

Висновок: за результатами досліджень визначено, що ефективність карбаміду з покриттям оболонкою на основі суперфосфату та гумату кальцію була значно вищою, ніж ефективність традиційного мінерального добрива.

Зав. лабораторії ННЦ ІГА,
докт. біол. наук



Ю.Л. Цапко

Додаток М

Впровадження результатів дисертації у навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЄ
Перший проректор
Сумського державного
університету
В. Д. Кашпуша
«05» 07/2019 р.



АКТ

Про впровадження результатів дисертаційної роботи Вакал Вікторії Сергіївни

на тему «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при застосуванні азотних добрив з фосфоровмісним покриттям»
у навчальний процес

Акт складено комісією у складі:

- Голова: Декан факультету технічних систем та енергоефективних технологій, кандидат технічних наук, професор Гусак О. Г.
- Члени комісії:
1. Завідувач кафедри прикладної екології, доктор технічних наук, професор Пляцук Л. Д.;
 2. Заступник декана факультету технічних систем та енергоефективних технологій з методичної роботи, кандидат технічних наук, доцент Савченко Є. М.

Комісія провела роботу щодо визначення фактичного впровадження результатів дисертаційного дослідження Вакал Вікторії Сергіївни «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при застосуванні азотних добрив з фосфоровмісним покриттям» у навчальний процес факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (СумДУ).

За результатами розгляду дисертаційної роботи Вакал Вікторії Сергіївни на тему «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при застосуванні азотних добрив з фосфоровмісним покриттям» комісією встановлено:

1. Розроблені в дисертаційній роботі наукові основи технології отримання екологічно безпечних добрив шляхом капсулювання азотних туків фосфатовмісними оболонками з використанням фосфоритів вітчизняних

родовищ і гуматів, які одержані з торфу, використовуються в курсі лекцій з таких дисциплін:

- «Техноекологія» за темою «Хімічна промисловість»»
 - «Основи створення екологічно безпечних технологій» за темою «Комплексна переробка гірничо-хімічної сировини»;
 - «Моделювання та прогнозування стану навколишнього середовища» за темою «Моделювання процесу вимивання діючої речовини і поллютантів з добрив пролонгованої дії».
2. При виконанні курсових робіт з дисципліни «Техноекологія» введено тематику курсової роботи «Одержання екологічно безпечних добрив».

Голова комісії



О. Г. Гусак

Члени комісії:



Л. Д. Пляцук



Є. М. Савченко

Додаток Н

Розрахунок матеріального балансу процесу капсулювання розробленого виду добрив

Таблиця Н.1 – Матеріальний баланс процесу капсулювання гранульованого карбаміду

Прихід		Витрати	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Стадія приймання і підготовки сировини			
1. Карбамід	2173,91	1. Карбамід	2158,69
в тому числі азот амідний	1000	в тому числі азот амідний	992,99
2. Суперфосфат	2173,91	2. Суперфосфат	2158,69
в тому числі P ₂ O ₅ заг.	316,08	в тому числі P ₂ O ₅ заг.	313,86
P ₂ O ₅ в.р.	174,35	P ₂ O ₅ в.р.	173,13
N _{аммон} ,	30,87	N _{аммон} ,	30,65
H ₂ O	40,21	H ₂ O	39,93
3. Гумат кальцію	282,45	3. Гумат кальцію	280,479
в тому числі гумат*	47,73	в тому числі гумат*	47,4
Ca*	16,95	Ca*	12,83
H ₂ O	252,79	H ₂ O	251,02
		<i>Складські втрати сировини</i>	
		1. Карбамід	15,22
		в тому числі азот амідний	7
		2. Суперфосфат	15,22
		в тому числі P ₂ O ₅ заг.	2,21
		P ₂ O ₅ в.р.	1,22
		N _{аммон} ,	0,21
		H ₂ O	0,28
		3. Гумат кальцію	1,98
		в тому числі гумат*	0,33
		Ca*	0,12
		H ₂ O	1,77
Разом	4630,27	Разом	4630,27
2. Стадія грануляції			
1. Карбамід	2158,69	1. Вологі агломерати	5139,6
в тому числі азот	992,99	в тому числі азот	1167,54
2. Суперфосфат	2158,69	P ₂ O ₅ заг.	354,21
в тому числі P ₂ O ₅ заг.	313,86	P ₂ O ₅ в.р.	196,33
P ₂ O ₅ в.р.	173,13	H ₂ O	301,63
N _{аммон} ,	30,65		
H ₂ O	39,93	2. Втрати при грануляції у вигляді пилу	104,359

Кінець таблиці Н.1

1	2	3	4
3.Гумат кальцію	280,479	в тому числі азот	23,7
в тому числі гумат*	47,4	P ₂ O ₅ заг.	7,19
Ca*	12,83	P ₂ O ₅ в.р..	3,98
H ₂ O	251,02	H ₂ O	6,12
3. Ретурний продукт	646,1		
в тому числі азот	155,7		
P ₂ O ₅ заг.	43,93		
P ₂ O ₅ в.р..	25,19		
H ₂ O	13,73		
Разом	5243,959	Разом	5243,959
3. Стадія сушіння і класифікації			
1. Вологі агломерати	5139,6	1.Товарний продукт	4440,9
в тому числі азот	1167,54	в тому числі азот	1070,25
P ₂ O ₅ заг.	354,21	P ₂ O ₅ заг.	301,9
P ₂ O ₅ в.р.	196,33	P ₂ O ₅ в.р.	173,19
H ₂ O	301,63	H ₂ O	87,48
		2.Ретурний продукт	646,1
		в тому числі азот	155,7
		P ₂ O ₅ заг.	43,93
		P ₂ O ₅ в.р..	25,19
		H ₂ O	13,73
		3.Парогазова суміш	1,194
		в тому числі пара	1,18
		4.Втрата добрив у вигляді пилу	51,406
		в тому числі азот	12,3
		P ₂ O ₅ заг.	3,49
		P ₂ O ₅ в.р..	2,0
		H ₂ O	1,0
Разом	5139,6	Разом	5139,6

Примітка. Масова частка гуматів та масова частка загального кальцію вказані у перерахунку на суху речовину.

Додаток П



(11) **82883**(19) **UA**(51) МПК
C05F 11/02 (2006.01)

- (21) Номер заявки: **u 2012 11949**
- (22) Дата подання заявки: **17.10.2012**
- (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **27.08.2013**
- (46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **27.08.2013, Бюл. № 16**

(72) Винахідники:
Вакал Вікторія Сергіївна, UA,
Вакал Сергій Васильович,
UA,
Карпович Едуард
Олександрович, UA,
Тошинський Володимир
Ілліч, UA

(73) Власник:
Вакал Вікторія Сергіївна,
вул. Добровільна, 29, м. Суми,
40006, UA

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДОБРИВА У ФОРМІ ГРАНУЛ З ОБОЛОНКОЮ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання добрива у формі гранул з оболонкою, яке містить ядро, що включає азотні або фосфорні, або калійні поживні речовини, або їх комбінації, і покрите оболонкою, що включає неорганічну речовину як основу оболонки та зв'язуюче, який відрізняється тим, що як неорганічну речовину оболонки використовують порошкоподібний амонізований суперфосфат з розміром часток менше 200 мкм в кількості більше 50 %, а як зв'язуюче оболонки використовують гумати кальцію, що вилучаються лужною екстракцією з гуматовмісних речовин методом кавітації, як гуматовмісну речовину використовують суспензію, одержану лужною екстракцією низинного торфу, а формування оболонки ведуть при співвідношенні неорганічної речовини покриття та гумату кальцію 1:(0,0012÷0,01).